

**T.C.  
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HNO<sub>3</sub>' İN KATI SU KÜMELERİNDE VE BUZ YÜZEYİNDEKİ  
SOLVASYON VE İYONLAŞMASI, VE KLOR İÇEREN  
KUVVETLİ ASİTLERİN SOLVASYON PROSESİNE ETKİSİ**

**Fatime Mine BALCI**

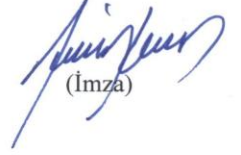
**Danışman: Doç. Dr. Nevin AYTEMİZ**

**DOKTORA TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI  
ISPARTA – 2012**

## TEZ ONAYI

Fatime Mine BALCI tarafından hazırlanan “**HNO<sub>3</sub>**’ in katı su kümelerinde ve buz yüzeyindeki solvasyon ve iyonlaşması, ve klor içeren kuvvetli asitlerin solvasyon prosesine etkisi” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Süleyman Demirel Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı’nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

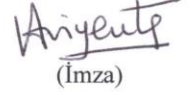
Danışman : Doç. Dr. Nevin AYTEMİZ  
Süleyman Demirel Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı



(İmza)

Jüri Üyeleri :

Prof. Dr. Viktorya AVİYENTE  
Boğaziçi Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı



(İmza)

Prof. Dr. Turgut BAŞTUĞ  
TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi Malzeme Bölümü  
ve Nanoteknoloji Mühendisliği Anabilim Dalı



(İmza)

Prof. Dr. Hayrettin TÜRK  
Anadolu Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı



(İmza)

Prof. Dr. Ayşegül UYGUN  
Süleyman Demirel Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı



(İmza)

**Prof.Dr. Mehmet Cengiz KAYACAN**

**Enstitü Müdürü**

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

## İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
İÇİNDEKİLER .....	i
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR .....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	xiii
1. GİRİŞ .....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ .....	3
2.1. Kuvvetli Asitlerin Katı Faz Solvasyon ve İyonlaşmasının Önemi .....	3
2.2. Kuvvetli Asitlerin Katı Faz Solvasyonunun Atmosferik Açından Önemi.....	4
2.3.1. Kristal buz yapısı.....	6
2.3.1.1. Hekzagonal buz yapısı .....	7
2.3.2. Farklı morfolojiye sahip kristal buz yüzeyleri .....	8
2.4. HCl, HOCl ve HNO <sub>3</sub> Moleküllerinin Su Kümeleri/Buz Yüzeyi Etkileşimleri... 11	
2.4.1. Klor içeren HCl ve HOCl asitlerin küçük su kümeleri/buz yüzeyi etkileşimleri .....	12
2.4.2. HNO <sub>3</sub> ' in küçük su kümeleri/buz yüzeyi etkileşimi .....	19
3. MATERYAL VE YÖNTEM .....	25
3.1. Ab initio Moleküler Dinamik Simülasyon Hesaplama Detayları .....	25
3.1.1. Giriş parametreleri seçimi .....	27
3.2. Ab Inito Hesaplama Detayları.....	29
3.2.1. Metot ve temel set seçimi.....	30
3.3. Enerji Hesabı.....	32
3.3.1. Bağlanma enerjisi hesabı.....	32
3.3.2. Toplanamama enerjisi hesabı .....	33
3.4. Proton Transfer Parametresi ( $\rho_{PT}$ ) Hesabı.....	34
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA .....	37
4.1. HNO <sub>3</sub> ...(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> (n=1-5) kümeleri sonuçları .....	37
4.1.1. HNO <sub>3</sub> ...(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> (n=1-5) kümelerinin tanımlanması .....	37

4.1.2. $\text{HNO}_3 \dots (\text{H}_2\text{O})_n$ n=1-5 kümelerinin enerji sonuçları .....	42
4.1.3. $\text{HNO}_3 \dots (\text{H}_2\text{O})_n$ n=1-5 kümelerinin yapısal parametre sonuçları.....	48
4.1.3.1. Statik hesaplama sonucu elde edilen $\rho_{PT}$ değerleri.....	59
4.1.3.2. Dinamik hesaplama sonucu elde edilen $\rho_{PT}$ değerleri.....	61
4.1.4. $\text{HNO}_3 \dots (\text{H}_2\text{O})_n$ n=1-5 kümelerinin infrared spektrum sonuçları .....	64
4.1.4.1. Moleküler kümelerin harmonik yaklaşımla elde edilen IR spektrum sonuçları .....	65
4.1.4.2. İyonik kümelerin harmonik yaklaşımla elde edilen IR spektrum sonuçları .	72
4.1.4.3. $(\text{HNO}_3)(\text{H}_2\text{O})_n$ n=1-5 kümelerinin ab initio moleküler dinamik simülasyonundan elde edilmiş IR spektrum sonuçları.....	80
4.2. $\text{HNO}_3 \dots \text{HCl} \dots \text{H}_2\text{O}$ Üçlü Kümelerinin Yapısal, Enerji ve Spektroskopik Sonuçları .....	82
4.2.1. $\text{HCl} \dots \text{H}_2\text{O}$ , $\text{HNO}_3 \dots \text{H}_2\text{O}$ ve $\text{HNO}_3 \dots \text{HCl}$ heterodimer yapıları etkileşim sonuçları .....	82
4.2.1.1. $\text{HCl} \dots \text{H}_2\text{O}$ dimer sonucu .....	85
4.2.1.2. $\text{HNO}_3 \dots \text{H}_2\text{O}$ dimer sonuçları.....	85
4.2.1.3. $\text{HNO}_3 \dots \text{HCl}$ dimer sonuçları .....	87
4.2.2. $\text{HNO}_3 \dots \text{HCl} \dots \text{H}_2\text{O}$ üçlü kümelerin yapısal ve enerji sonuçları .....	90
4.2.3. $\text{HNO}_3 \dots \text{HCl} \dots \text{H}_2\text{O}$ üçlü kümelerin harmonik frekans analiz sonuçları.....	100
4.3. $\text{HNO}_3 \dots \text{HOCl} \dots \text{H}_2\text{O}$ Üçlü kümelerinin Yapısal, Enerji ve Spektroskopik Sonuçları .....	103
4.3.1. $\text{HOCl} \dots \text{H}_2\text{O}$ ve $\text{HNO}_3 \dots \text{HOCl}$ heterodimer yapıları etkileşim sonuçları.....	104
4.3.1.1. $\text{HOCl} \dots \text{H}_2\text{O}$ dimer etkileşim sonucu.....	106
4.3.1.2. $\text{HNO}_3 \dots \text{HOCl}$ dimer etkileşim sonuçları .....	107
4.3.2. $\text{HNO}_3 \dots \text{HOCl} \dots \text{H}_2\text{O}$ üçlü sistemlerin yapısal ve enerji sonuçları.....	110
4.3.3. $\text{HNO}_3 \dots \text{HOCl} \dots \text{H}_2\text{O}$ üçlü kümelerin harmonik frekans analiz sonuçları.....	119
4.4. $\text{HNO}_3 \dots \text{HCl} \dots (\text{H}_2\text{O})_n$ n=1-6 Kümeleri Sonuçları .....	121
4.4.1. $\text{HNO}_3 \dots \text{HCl} \dots (\text{H}_2\text{O})_n$ n=1-6 kümelerinin tanımlanması .....	121
4.4.2. $\text{HNO}_3 \dots \text{HCl} \dots (\text{H}_2\text{O})_n$ n=1-6 kümelerinin enerji sonuçları .....	126
4.4.3. $\text{HNO}_3 \dots \text{HCl} \dots (\text{H}_2\text{O})_n$ n=1-6 kümelerinin yapısal parametre sonuçları .....	130
4.4.3.1. Statik hesaplama sonucu elde edilen $\rho_{PT}$ değerleri.....	130
4.4.3.2. Dinamik hesaplama sonucu elde edilen $\rho_{PT}$ değerleri.....	140

4.4.4. HNO <sub>3</sub> ...HCl...(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> n=1-6 kümelerinin infrared spektrum sonuçları.....	144
4.4.4.1. HNO <sub>3</sub> ...HCl...(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> n=1-6 kümelerinin harmonik yaklaşımla elde edilen spektrum sonuçları .....	144
4.4.4.2. HNO <sub>3</sub> ...HCl...(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> n=1-6 kümelerinin ab initio moleküler dinamik simülasyonundan elde edilen IR spektrum sonuçları.....	148
4.5. HNO <sub>3</sub> ...HOCl...(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> n=4 kümeleri sonuçları .....	152
4.5.1. HNO <sub>3</sub> ...HOCl...(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> kümelerinin enerji sonuçları .....	152
4.5.2. HNO <sub>3</sub> ...HOCl...(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> kümelerinin yapısal parametre sonuçları .....	154
4.5.3. HNO <sub>3</sub> ...HOCl...(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> kümelerinin IR spektrum sonuçları .....	157
4.6. HNO <sub>3</sub> ...Buz ve HNO <sub>3</sub> ...X...Buz, X=HCl, HOCl etkileşim sonuçları .....	160
4.6.1. HNO <sub>3</sub> ...Buz ve HNO <sub>3</sub> ...X...Buz, X=HCl, HOCl etkileşimlerinin yapısal parametre sonuçları .....	164
4.6.2. HNO <sub>3</sub> ...Buz ve HNO <sub>3</sub> ...X...Buz, X=HCl, HOCl etkileşimlerinin IR spektrum sonuçları .....	166
5. SONUÇ .....	169
6. KAYNAKLAR .....	174
ÖZGEÇMİŞ .....	186

## ÖZET

Doktora Tezi

### **HNO<sub>3</sub>' İN KATI SU KÜMELERİNDE VE BUZ YÜZEYİNDEKİ SOLVASYON VE İYONLAŞMASI, VE KLOR İÇEREN KUVVETLİ ASİTLERİN SOLVASYON PROSESİNE ETKİSİ**

**Fatime Mine BALCI**

**Süleyman Demirel Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı**

**Danışman: Doç. Dr. Nevin AYTEMİZ**

HCl ve HNO<sub>3</sub> gibi kuvvetli asitlerin su içinde katı faz solvasyon ve iyonlaşması atmosfer kimyasında önemli konudur. Bunun nedeni, atmosferde meydana gelen özellikle ozon deliği tükenmesinin olduğu birçok heterojen reaksiyonlar buz yüzeyinde meydana gelir. Bundan dolayı, buz yüzeyi bu reaksiyonlar için bir katalizör görevi görmektedir.

Bu çalışmanın amacı, kuvvetli bir asit olan HNO<sub>3</sub>'in düşük sıcaklıklarda küçük su kümelerinde/buz yüzeyindeki solvasyon ve oto-iyonlaşmasını incelemektir. Ayrıca, atmosferde mevcut olan klor ihtiva eden kuvvetli asitlerin, HNO<sub>3</sub> molekülünün solvasyon ve iyonlaşmasına etkisi incelenmiştir. Bu çalışmada iki temel program kullanılmıştır: Bunlardan ilki, Gaussian 03 paket programı kullanarak DFT ve MP2 seviyelerinde kuantum mekaniksel hesaplamalardır, diğeri ise kodlaması CP2K paketinde ab initio moleküler dinamik simülasyonudur.

İlk olarak, HNO<sub>3</sub>'in buz yüzeyinde solvasyon ve iyonlaşmasını anlamak için, küçük su kümelerinde oto-iyonlaşması incelenmiştir. HNO<sub>3</sub>'in su kümelerinde/buz yüzeyinde analizi su molekülleri sayısı ve HNO<sub>3</sub>'in sahip olduğu toplam hidrojen bağ sayısı olan koordinasyon sayısına göre yapılmıştır. Ayrıca, klor ihtiva eden, HCl ve HOCl gibi yardımcı adsorbatların HNO<sub>3</sub> molekülünün koordinasyonuna katkısı incelenmiştir. Bütün buz yüzeyi çalışmaları, katı faz suyun en baskın hali olan hegzagonal buzda (Ih) yapılmıştır.

Bu çalışmanın temel bulgularında biri, HNO<sub>3</sub> molekülünün buz yüzeyinde zayıf bir asit gibi davranmasıdır.

**Anahtar Kelimeler:** Nitrik asit, oto-iyonlaşma, HCl, HOCl, su kümeleri, buz yüzeyi, kuantum mekaniksel hesaplamalar, ab initio moleküler dinamik simülasyonu.

**2012, 186 sayfa**

## **ABSTRACT**

**Ph.D. Thesis**

### **SOLVATION AND IONIZATION OF HNO<sub>3</sub> ON/IN COLD WATER CLUSTERS AND ICE, AND THE EFFECT OF CHLORINE CONTAINING STRONG ACID ON THE SOLVATION PROCESS**

**Fatime Mine BALCI**

**Süleyman Demirel University  
Graduate School of Applied and Natural Sciences  
Chemistry Department**

**Supervisor:** Assoc. Prof. Dr. Nevin AYTEMİZ

The solid phase solvation and ionization of strong acids, such as HCl and HNO<sub>3</sub>, within water are important subject in the atmosphere chemistry. The reason for this is many heterogeneous reactions, especially ozone hole depletion that takes places in the atmosphere occurs on ice surface. That is, ice surface plays a role as catalyst for these reactions.

The goal of this study is to investigate the solvation and auto-ionization of one of the strong acids namely, HNO<sub>3</sub>, at low temperatures on small water clusters/ice surface. Furthermore, the effect of chlorine containing strong acids, which are also present in the atmosphere, on solvation and ionization process of HNO<sub>3</sub> molecule has also been examined. Two main programs were used in this study: The first one is quantum mechanical calculations at the DFT and MP2 levels by using the Gaussian 03 package program, the other one is ab initio molecular dynamics coded in CP2K package.

Firstly, the auto-ionization of HNO<sub>3</sub> in small water clusters was investigated to understand the solvation and ionization of HNO<sub>3</sub> on the ice surface. The analysis of the HNO<sub>3</sub> in water clusters/ice surface has been done according to the number of water molecules and the coordination number of nitric acid molecule which is total number of H-bonds that HNO<sub>3</sub> molecule gets. Furthermore, the contributions of the chlorine containing co-adsorbates namely, HCl and HOCl, to the coordination number of HNO<sub>3</sub> molecule have been examined. All ice surface studies have been done by the hexagonal ice (Ih) which is the most dominant form of the solid phase water.

One of the main findings of this study is that the HNO<sub>3</sub> molecule behaves as weak acid on the crystalline ice surface.

**Key Words:** Nitric acid, auto-ionization, HCl, HOCl, water clusters, ice surface, quantum mechanical calculations, ab initio molecular dynamics simulation.

**2012, 186 pages**



## TEŞEKKÜR

Tez alıőmamda beni yönlendiren, karőılaőtıđım zorlukları aőmamda bilgisi, tecrübesi ve sabrı ile beni destekleyen değerli Danışman Hocam Doç. Dr. Nevin AYTEMİZ'e üzerimdeki emeklerinden dolayı sonsuz teőekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Bu alıőma, 107T044 No'lu Proje ile TUBİTAK ve 2211-D-10 No'lu Proje ile Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Baőkanlıđı tarafından desteklenmiő olup, her iki kuruma da teşekkür ederim.

Araőtırmam süresince benden desteklerini hiç esirgemeyen grup arkadaőlarım Zafer MAŐLAKCI ve Mehmet Bora ÇİÇEK'e teőekkürlerimi sunarım.

Tezimin her aőamasında benden desteklerini ve sabırlarını hiç esirgemeyen eőim Ali BALCI'ya, anneme, babama ve biricik oğlum Rauf Yalım BALCI'ya teşekkür ederim.

Fatime Mine BALCI  
ISPARTA, 2012

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Kristal buz yapısı .....	9
Şekil 3.1. Örnek proton transfer parametresi ( $\rho_{PT}$ ) hesabı gösterimleri .....	36
Şekil 4.1. Etiketlenmiş HNO <sub>3</sub> molekülü .....	37
Şekil 4.2. MP2 seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti ile optimize edilmiş HNO <sub>3</sub> ...(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> , n=1-5 kümeleri. (a) HNO <sub>3</sub> ...H <sub>2</sub> O, (b) HNO <sub>3</sub> ...(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> , (c) HNO <sub>3</sub> ...(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> , (d)-(e) HNO <sub>3</sub> ...(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> , (f)-(g) HNO <sub>3</sub> ...(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> kümeleri.....	41
Şekil 4.3. N4S-8 ve N5S-2 yapılarının ortalama 130 K sıcaklıkta simülasyon süresince anlık resimleri.....	62
Şekil 4.4. Ab initio moleküler dinamik simülasyondan elde edilen Şekil 4.2’de verilen (a) N3S-2, (b) N4S-2 ve (c) N5S-7 yapıların zamana bağlı olarak (fs) nitrik asit için hesaplanmış proton transfer parametresi ( $\rho_{PT}$ ) (solda) ve ilişkili bağ uzunlukları (Å) (sağda) .....	63
Şekil 4.5. N4S ve N5S moleküler kümelerin spektrumları. Siyah düz çizgiler MP2/aug-cc-pvdz seviyesinden hesaplamaları; kırmızı kesikli çizgiler B3LYP/aug-cc-pvdz seviyesinden hesaplamaları göstermektedir. Her bir spektrumla ilişkili olan yapılar Şekil 4.2.’de verilmiştir. Bandlar Lorentzian eğrileri ile 20 cm <sup>-1</sup> yarı genlik (hwhm) ile gösterilmiştir.....	71
Şekil 4.6. N4S ve N5S iyonik kümelerin spektrumları. Siyah düz çizgi MP2/aug-cc- pvdz seviyesinden sonuçları; kırmızı kesikli çizgi B3LYP/aug-cc-pvdz seviyesinden sonuçları içermektedir. Bandlar Lorentzian eğrileri ile 20 cm <sup>-1</sup> yarı genlik (hwhm) dir .....	76
Şekil 4.7. NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> kümesinin MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde hesaplanmış spektrumları: iki yapı arasındaki fark sadece serbest hidrojenlerin pozisyonudur. Pikler Lorentzian eğrisi ile yarı genlik (hwhm) 10 cm <sup>-1</sup> olarak verilmiştir. ....	79
Şekil 4.8. Ab initio Moleküler Dinamik simülasyonundan elde edilmiş spektrumlar (a) NS3-2, (b) N4S-2 ve (c) N5S-7. Her bir spektrum Şekil 4.2’de verilmiş olan ilgili şekillere aittir. ....	81
Şekil 4.9. MP2 seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti ile optimize edilmiş HCl...H <sub>2</sub> O dimer yapısı.....	83
Şekil 4.10. MP2 seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti ile optimize olmuş HNO <sub>3</sub> ... H <sub>2</sub> O dimer yapıları; (a) global minimum ve (b-f) local minimumlar .....	83
Şekil 4.11. MP2 seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti ile optimize olmuş HNO <sub>3</sub> ... HCl dimer yapıları; (a) global minimum ve (b-e) local minimumlar .....	84
Şekil 4.12. MP2 seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti ile optimize edilmiş HNO <sub>3</sub> ...HCl...H <sub>2</sub> O üçlü yapıları: (a) global minimum, (b-o) lokal minimum. ....	92
Şekil 4.13. MP2 seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti ile optimize edilmiş HOCl... H <sub>2</sub> O dimer yapısı.....	104
Şekil 4.14. MP2 aug-cc-pvdz seviyesinde optimize olmuş HNO <sub>3</sub> ...HOCl dimer yapıları.....	105
Şekil 4.15. MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde optimize edilmiş HNO <sub>3</sub> ...HOCl... H <sub>2</sub> O kümeleri .....	111

Şekil 4.16. MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde optimize edilmiş $\text{HNO}_3 \dots \text{HCl} \dots (\text{H}_2\text{O})_2$ kümeleri.....	122
Şekil 4.17. MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde optimize edilmiş $\text{HNO}_3 \dots \text{HCl} \dots (\text{H}_2\text{O})_3$ kümeleri.....	123
Şekil 4.18. MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde optimize edilmiş $\text{HNO}_3 \dots \text{HCl} \dots (\text{H}_2\text{O})_4$ kümeleri.....	124
Şekil 4.19. MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde optimize edilmiş $\text{HNO}_3 \dots \text{HCl} \dots (\text{H}_2\text{O})_5$ kümeleri.....	125
Şekil 4.20. MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde optimize edilmiş $\text{HNO}_3 \dots \text{HCl} \dots (\text{H}_2\text{O})_6$ kümesi .....	126
Şekil 4.21. MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde optimize olmuş protonlanmış $\text{HNO}_3$ ( $\text{H}_2\text{NO}_3^+$ ) (a-b) ve protonlanmış $\text{HCl}$ ( $\text{H}_2\text{Cl}^+$ ).....	131
Şekil 4.22. NC1S-1, NC2S-5, NC3S-3, NC4S-4, NC4S-5 ve NC5S-2 yapılarında zamana bağlı olarak (fs) nitrik asit için hesaplanmış proton transfer parametresi ( $\rho_{\text{PT}}$ ) (solda) ve ilişkili bağ uzunlukları (Å) (sağda).....	141
Şekil 4.23. NC1S-1, NC2S-5, NC4S-4, NC4S-5 ve NC5S-2 yapılarında zamana bağlı olarak (fs) $\text{HCl}$ için hesaplanmış proton transfer parametresi ( $\rho_{\text{PT}}$ ) (solda) ve ilişkili bağ uzunlukları (Å) (sağda).....	143
Şekil 4.24. NC1S-1, NC2S-5, NC3S-4, NC4S-4, NC4S-5 ve NC5S-2 yapılarının MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde hesaplanmış IR spektrumları. Bandlar Lorenzian eğrisi ile yarı genlik $10 \text{ cm}^{-1}$ ile gösterilmiştir. ....	147
Şekil 4.25. NC1S-1, NC1S-3, NC2S-5, NC3S-3, NC4S-4, NC4S-5 ve NC5S-2 yapılarının dipol-dipol korelasyon fonksiyonunun Fourier Dönüşümü ile elde edilen toplam spektrumları .....	149
Şekil 4.26. NC1S-1, NC1S-3, NC2S-5, NC3S-3, NC4S-4, NC4S-5 yapılarının asidik X-H (X=O ve Cl) bağ uzunluklarının Fourier Dönüşümü sonucu elde edilen spektrumları, sağ taraf H-Cl ve sol taraf O-H bağlarına ait gerilme frekaslarıdır .....	151
Şekil 4.27. MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde optimize edilmiş $\text{HNO}_3 \dots \text{HOCl} \dots (\text{H}_2\text{O})_4$ kümeleri.....	153
Şekil 4.28. MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde optimize olmuş $\text{H}_2\text{OCl}^+$ molekülü.....	154
Şekil 4.29. Şekil 4.27a-c’de verilen $\text{HNO}_3 \dots \text{HOCl} \dots (\text{H}_2\text{O})_4$ kümelerinin $\rho_{\text{PT}}$ değerlerinin zamana bağlı değişimi. ....	157
Şekil 4.30. Şekil 4.27a-c’de verilen $\text{HNO}_3 \dots \text{HOCl} \dots (\text{H}_2\text{O})_4$ yapılarının dipol-dipol korelasyon fonksiyonunun Fourier Dönüşümü ile elde edilen toplam spektrumları.....	159
Şekil 4.31. BLYP/qzv3p seviyesinde optimize edilmiş kristal buz dilimi.....	160
Şekil 4.32. BLYP/qzv3p seviyesinde $\text{HNO}_3 \dots \text{Buz}$ (a-c), $\text{HNO}_3 \dots \text{X} \dots \text{Buz}$ (d-e) optimize edilmiş buz yapıları .....	162
Şekil 4.33. Şekil 4.32a-e’de verilen yapıların zamana bağlı olarak (fs) nitrik asit için hesaplanmış proton transfer parametresi ( $\rho_{\text{PT}}$ ) (solda) ve ilişkili bağ uzunlukları (Å) (sağda) .....	165
Şekil 4.34. Şekil 4.32e yapısının ortalama 130 K sıcaklıkta simülasyon süresince elde edilen anlık resimleri .....	166
Şekil 4.35. Şekil 4.32a-e’de verilen buz yapılarının dipol-dipol korelasyon fonksiyonunun Fourier Dönüşümü sonucu elde edilen toplam spektrumları.....	167

## ÇİZELGELER DİZİNİ

- Çizelge 3.1.  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HOCl}$  ve  $\text{H}_2\text{O}$  moleküllerinin yapısal parametreleri, uzaklıklar ( $r$ ) olarak Angstrom biriminden ve açılar derece ( $a$ ) biriminden verilmiştir. .... 31
- Çizelge 4.1.  $\text{NnS}$ -m kümeleri için sıfır nokta enerjileri ( $\Delta\text{SNE}$ ) ile düzeltilmiş enerji değerleri ve parantez içinde sıfır nokta enerjisi ile düzeltilmemiş enerji değerleri. Bütün enerji değerleri kkal/mol birimindedir ..... 42
- Çizelge 4.2.  $\text{N4S-2}$  ve  $\text{N4S-3}$  kümelerinin ( $\Delta E = E_{\text{N4S-2}} - E_{\text{N4S-3}}$ ) farklı seviyelerde ve farklı basis setler ile hesaplanmış enerji farkları. Enerjiler kkal mol<sup>-1</sup> birimindedir ve BSSE düzeltmesi uygulanmamıştır. .... 47
- Çizelge 4.3. Şekil 4.2’de verilen  $\text{NnS}$ -m yapıları için BLYP/qzv3p, B3LYP/aug-cc-pvdz ve MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde optimize edilerek hesaplanmış bağ uzunlukları (Å) ..... 49
- Çizelge 4.4.  $\text{HNO}_3 \dots (\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=1-5$ ) kümelerinin BLYP/qzv3p, B3LYP/aug-cc-pvdz ve MP2/aug-cc-pvdz seviyelerinde optimize edilerek hesaplanmış Proton Transfer Parametreleri ( $\rho_{\text{PT}}$ , Å)..... 61
- Çizelge 4.5.  $\text{HNO}_3 \dots \text{H}_2\text{O}$  dimer yapısındaki nitrik asidin farklı normal modlarının farklı metotlardaki frekans kayma miktarları. .... 65
- Çizelge 4.6. Şekil 4.2’de verilen moleküler yapıların ( $\text{N1S}$ ,  $\text{N2S}$ ,  $\text{N3S-1}$ ,  $\text{N3S-2}$ ,  $\text{N4S-1}$ ,  $\text{N4S-2}$ ,  $\text{N4S-3}$ ,  $\text{N4S-4}$ ,  $\text{N4S-5}$ ,  $\text{N4S-6}$ ,  $\text{N4S-7}$ ,  $\text{N5S-1}$  ve  $\text{N5S-6}$ ) MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde hesaplanmış titreşim frekansları ( $\text{cm}^{-1}$ ) ve pik şiddetleri (kM/mol)..... 66
- Çizelge 4.7. Şekil 4.2’de verilen iyonik yapıların ( $\text{N4S-8}$ ,  $\text{N5S-2}$ ,  $\text{N5S-3}$ ,  $\text{N5S-4}$ ,  $\text{N5S-5}$  ve  $\text{N5S-7}$ ) MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde hesaplanmış titreşim frekansları ( $\text{cm}^{-1}$ ) ve pik şiddetleri (kM/mol)..... 73
- Çizelge 4.8.  $\text{HCl} \dots \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HNO}_3 \dots \text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{HCl} \dots \text{HNO}_3$  dimer yapılarının BSSE ve  $\Delta\text{SNE}$  (sıfır nokta enerjileri) ile düzeltilmiş MP2/aug-cc-pvdz ve aug-cc-pvtz ve CCSD(T)/aug-cc-pvdz seviyelerinde hesaplanmış etkileşim enerjileri ( $E_{\text{etk}}^a$  ( $a = \text{MP2, CCSD(T)}$ )). Sıfır nokta enerjileri ( $\Delta\text{SNE}$ ), MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde hesaplanmıştır. Bütün veriler kkal/mol cinsinden verilmiştir ..... 84
- Çizelge 4.9. Şekil 4.10a-f’de verilen  $\text{HNO}_3 \dots \text{H}_2\text{O}$  dimerlerine ait uzunluklar ( $r$ , Å). Bütün değerler MP2 seviyesinde aug-cc-pvtz basis seti ile hesaplanmıştır ..... 87
- Çizelge 4.10. Şekil 4.10a-f’de verilen  $\text{HNO}_3 \dots \text{H}_2\text{O}$  dimer yapılarına ait harmonik frekans değerleri ( $\text{cm}^{-1}$ ) ve parantez içinde infrared pik şiddetleri ( $\text{kMmol}^{-1}$ ). Bütün değerler MP2 seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti ile hesaplanmıştır. Simetrik ve asimetrik gerilmeler sim ve asim olarak gösterilmiştir..... 87
- Çizelge 4.11. Şekil 4.11a-e’de verilen  $\text{HNO}_3 \dots \text{HCl}$  dimer yapılarına ait uzunluklar ( $r$ , Å). Bütün değerler MP2 seviyesinde aug-cc-pvtz basis seti ile hesaplanmıştır..... 89
- Çizelge 4.12. Şekil 4.11a-e’de verilen  $\text{HNO}_3 \dots \text{HCl}$  dimer yapılarına ait harmonik frekans değerleri ( $\text{cm}^{-1}$ ) ve infrared pik şiddetleri ( $\text{kMmol}^{-1}$ ). Bütün

- değerler MP2 seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti ile hesaplamıştır. Simetrik ve asimetrik gerilmeler sim ve asim olarak kısaltılmıştır..... 90
- Çizelge 4.13.  $\text{HNO}_3 \dots \text{HCl} \dots \text{H}_2\text{O}$  üçlü kümelerin MP2 seviyesinde aug-cc-pvdz ve aug-cc-pvtz basis setleri ve CCSD(T)/aug-cc-pvdz seviyesinde BSSE ve  $\Delta\text{SNE}$  eklenerek düzeltilmiş etkileşim enerjileri ( $E_{\text{etk}}^a$  (a= MP2, CCSD(T)). Bütün değerler kkal/mol cinsinden verilmiştir ..... 93
- Çizelge 4.14. Şekil 4.12a-o’da verilen  $\text{HNO}_3 \dots \text{HCl} \dots \text{H}_2\text{O}$  üçlü kümelerin toplanamama enerjileri  $\Delta E_{\text{toplanamama}}$  (kkal/mol), ( $E_{\text{etk}}^a$  (a= MP2, CCSD(T)) ..... 97
- Çizelge 4.15. Şekil 4.12a-o’da verilen  $\text{HNO}_3 \dots \text{HCl} \dots \text{H}_2\text{O}$  üçlü kümelerin atomlar arası uzaklıkları (r, Å) ve açıları (a, derece). Bütün değerler MP2/aug-cc-pvtz seviyesinde hesaplanmıştır ..... 99
- Çizelge 4.16. Şekil 4.12a-o’da verilen  $\text{HNO}_3 \dots \text{HCl} \dots \text{H}_2\text{O}$  üçlü sistemlerin harmonik frekansları ( $\text{cm}^{-1}$ ) ve parantez içinde infrared yoğunlukları (kM/mol). ..... 101
- Çizelge 4.17.  $\text{HOCl} \dots \text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{HNO}_3 \dots \text{HOCl}$  dimer yapılarının BSSE ve  $\Delta\text{SNE}^{\text{MP2}}$  (sıfır nokta enerjileri) ile düzeltilmiş etkileşim enerjileri ( $E_{\text{etk}}^a$  (a= MP2, CCSD(T)). Enerji değerleri MP2 seviyesinde aug-cc-pvdz ve aug-cc-pvtz basis seti ile ve CCSD(T) seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti ile hesaplanmıştır. Sıfır nokta enerjileri ( $\Delta\text{SNE}^{\text{MP2}}$ ) MP2 seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti ile hesaplanmıştır. Bütün değerler kkal/mol cinsinden verilmiştir ..... 106
- Çizelge 4.18. Şekil 4.14a-k da verilen  $\text{HNO}_3 \dots \text{HOCl}$  dimer yapılarının atomlar arası uzaklıkları (r, Å). Bütün değerler MP2 seviyesinde aug-cc-pvtz basis seti ile hesaplanmıştır. .... 109
- Çizelge 4.19.  $\text{HNO}_3 \dots \text{HOCl}$  dimer yapılarının harmonik frekans değerleri ( $\text{cm}^{-1}$ ) ve parantez içinde verilen infrared yoğunlukları ( $\text{kMmol}^{-1}$ ). Bütün değerler MP2 seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti ile hesaplanmıştır ..... 110
- Çizelge 4.20.  $\text{HNO}_3 \dots \text{HOCl} \dots \text{H}_2\text{O}$  üçlü kümelerinin BSSE ve  $\Delta\text{SNE}^{\text{MP2}}$  sıfır nokta enerjileri eklenmiş etkileşim enerjileri  $E_{\text{etk}}^a$  (a= MP2, CCSD(T)). Enerji değerleri MP2 seviyesinde aug-cc-pvdz ve aug-cc-pvtz basis seti ile ve CCSD(T) seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti ile hesaplanmıştır. Sıfır nokta enerjileri ( $\Delta\text{SNE}^{\text{MP2}}$ ) MP2 seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti ile hesaplanmıştır. Bütün değerler kkal/mol cinsinden verilmiştir. .... 112
- Çizelge 4.21. Şekil 4.15a-f’ de verilen  $\text{HNO}_3 \dots \text{HOCl} \dots \text{H}_2\text{O}$  üçlü kümelerin toplanamama enerjileri  $\Delta E_{\text{toplanamama}}$  (kkal/mol), ( $E_{\text{etk}}^a$  (a= MP2, CCSD(T)) ..... 115
- Çizelge 4.22.  $\text{HNO}_3 \dots \text{HOCl} \dots \text{H}_2\text{O}$  üçlü kümelerinin atomlar arası uzaklıkları (r, Å) ve açıları (a, derece). Bütün değerler MP2 seviyesinde aug-cc-pvtz basis seti ile hesaplanmıştır. .... 117
- Çizelge 4.23. Şekil 4.15a-f’ de verilen  $\text{HNO}_3 \dots \text{HOCl} \dots \text{H}_2\text{O}$  üçlü kümelerin harmonik frekans değerleri ( $\text{cm}^{-1}$ ) ve infrared yoğunlukları (I) (kM/mol). Bütün hesaplanmalar MP2 seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti ile yapılmıştır. .... 119

Çizelge 4.24. $\text{HNO}_3 \dots \text{HCl} \dots (\text{H}_2\text{O})_n$ n=2-6 kümelerinin her bir guruplamada elde edilen kararlı yapıların MP2 seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti ile sıfır nokta titreşim enerjileri eklenerek elde edilmiş bağlanma ( $E_{\text{bağlanma}}$ ) enerjileri (parantez içinde SNE ile düzeltilmemiş bağlanma enerjileri) ve her bir gurup içinde yapıların birbirlerine göre enerji farklılıkları. Bütün değerler kkal/mol cinsinden verilmiştir .....	127
Çizelge 4.25. The MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde $\text{HNO}_3 \dots \text{HCl} \dots (\text{H}_2\text{O})_n$ n=1-6 kümeleri için hesaplanmış önemli bağ uzunlukları (Å) .....	132
Çizelge 4.26. MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde hesaplanan $\text{HNO}_3 \dots \text{HCl} \dots (\text{H}_2\text{O})_n$ n=1-6 kümeleri için hem $\text{HNO}_3$ hem $\text{HCl}$ için hesaplanan proton transfer parametreleri $\rho_{\text{PT}}$ (Å) ve toplam koordinasyon sayıları.....	135
Çizelge 4.27. $\text{HNO}_3 \dots \text{HCl} \dots (\text{H}_2\text{O})_n$ n=1-6 kümelerinin MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde hesaplanmış önemli titreşim frekansları ( $\text{cm}^{-1}$ ) ve pik şiddetleri (kM/mol).....	145
Çizelge 4.28. $\text{HNO}_3 \dots \text{HOCl} \dots (\text{H}_2\text{O})_4$ kümelerinin sıfır nokta enerjileri ( $\Delta\text{SNE}$ ) ile düzeltilmiş enerji değerleri ve parantez içinde sıfır nokta enerjisi ile düzeltilmemiş enerji değerleri. Bütün enerji değerleri kkal/mol birimindedir .....	154
Çizelge 4.29. $\text{HNO}_3 \dots \text{HOCl} \dots (\text{H}_2\text{O})_4$ kümelerinin BLYP/qzv3p, B3LYP/aug-cc-pvdz ve MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde optimize edilerek hesaplanmış önemli bağ uzunlukları (Å) .....	155
Çizelge 4.30. $\text{HNO}_3 \dots \text{HOCl} \dots (\text{H}_2\text{O})_4$ kümelerinin BLYP/qzv3p, B3LYP/aug-cc-pvdz ve MP2/aug-cc-pvdz seviyelerinde optimize edilerek hesaplanmış nitrik asit Proton Transfer Parametreleri ( $\rho_{\text{PT}}$ , Å) .....	155
Çizelge 4.31. $\text{HNO}_3 \dots \text{HOCl} \dots (\text{H}_2\text{O})_4$ kümelerinin harmonik yaklaşımla MP2 seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti ile elde edilmiş titreşim frekansları/pik şiddetleri.....	158
Çizelge 4.32. Şekil 4.32a-e’de verilen buz yapılarının BLYP/qzv3p seviyesinde elde edilmiş proton transfer parametreleri ( $\rho_{\text{PT}}$ ).....	164

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Å	Angstrom
K	Kelvin
°C	Celcius
T	Sıcaklık
SNE	Sıfır Nokta Enerjisi
<i>E</i>	Enerji
DFT	Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi
MP2	Møller-Plesset Perturbasyon Teorisi
$\rho_{PT}$	Proton Transfer Parametresi

## 1. GİRİŞ

Kuvvetli asitlerin solvasyon ve iyonlaşması bilim dünyasının aktif çalışma konuları arasında yer almaktadır. Özellikle bu asitler çözücü olarak su içeren sistemlerde sıkça çalışılmıştır. Bu asitlerin sıvı fazda çok kolay iyonlarına ayrıştığı temel kimyanın temel konusu olduğu düşünülse de, bu proses aslında solvasyona çok bağlıdır. Asitlerin su ile meydana getirdiği kümelerde, kümedeki su sayısının mikrosolvasyon ve oto-iyonlaşma prosesinde önemli bir yer ettiği gözükmektedir. Genel olarak 1:1 oranında asit/su komplekslerin moleküler olduğu bilinmektedir ve kuvvetli asitlerin iyonlaşabilmesi için en az üç ya da daha fazla su molekülüne ihtiyaç vardır. Bilimsel açıdan bu olay ‘Asitlerin oto-iyonlaşması için kaç tane su molekülüne ihtiyaç vardır?’ sorusu ile önem kazanmaktadır (Odde et al., 2004).

Kuvvetli asitlerin içinde HCl molekülü ozon deliği oluşumunda önemli bir role sahip olduğu için, su kümelerinde ve buz yüzeyinde sıkça çalışılmıştır (Planas et al., 1996; Buch et al., 2002; Svanberg et al., 2002; Kisiel et al., 2000). HNO<sub>3</sub>'de HCl gibi kuvvetli bir asit olup, atmosferik açıdan önemli bir moleküldür. Özellikle ozon tükenmesinin meydana geldiği stratosfer tabakasında bulunan Polar Stratosferik Bulutların (PSC) bir kısmı nitrik asit ve hidratlarından oluşmaktadır (Molina et al., 1987). Bu sebepten nitrik asit ve hidratları sıkça çalışılmıştır (Ritzhaupt and Devlin, 1991; Escribano et al.; 2003). Hidrat yapılarına göre nitrik asidin küçük su kümeleri, buz veya buz yüzeyi etkileşimlerine ait çalışmalar oldukça azdır. Bunun yanında nitrik asidin sıvı faz çalışmaları nitrik asidin sıvı yüzeyinde zayıf bir asit olduğunu ve iyonlaşmadığını göstermiştir (Schnitzer et al., 1999; Shultz et al., 2000; Shamay et al., 2007; Wang et al., 2011). Ayrıca nitrik asit, HCl'e göre büyük bir moleküldür ve birçok solvasyon bölgesine sahiptir. Örneğin; HNO<sub>3</sub>...H<sub>2</sub>O dimeri için potansiyel enerji yüzeyinde MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde altı tane kararlı minimum yapı tanımlanmıştır (Balcı and Uras-Aytemiz, 2011).

Bu çalışma, kuvvetli bir asit olan nitrik asidin düşük sıcaklıklarda küçük su kümelerinde ve buz yüzeyinde solvasyon ve iyonlaşmasını ve klor ihtiva eden kuvvetli ve zayıf asitlerin (HCl ve HOCl gibi) bu prosese etkisini içerir. Bunun için



ilk olarak nitrik asidin küçük su kümelerinde oto-iyonlaşma prosesi incelenmiştir. Daha sonra buz yüzeyindeki solvasyon ve iyonlaşma mekanizması araştırılmıştır. Çalışma kapsamında iki temel paket program kullanılmıştır. Nitrik asidin küçük su kümeleri ile etkileşimlerinde oluşturulan yapıların hepsi yüksek seviyeden elektronik hesaplar ile test edilmiştir. Bu elektronik hesaplamalarda Gaussian 03 paket programı (Frisch et al., 2004) kullanılmıştır. Bunun yanında proton dinamiğini incelemek amacı ile her sistem kodlaması Quickstep paket programında (CP2K, 2000-2004; VandeVondele et al., 2005) olan ab initio moleküler dinamik simülasyonuna tabi tutulmuştur. Nitrik asidin buz yüzeyindeki solvasyon ve iyonlaşma mekanizması ve yardımcı adsorbatlar varlığında (HCl, HOCl) bu prosesin nasıl etkilendiği atmosfer kimyası çalışanlar için önemli bir bakış açısı olacaktır.

## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

### 2.1. Kuvvetli Asitlerin Katı Faz Solvasyon ve İyonlaşmasının Önemi

Bir asit, genel anlamda suya proton verme kapasitesi ile tanımlanır. Basit olarak gözüken bu proses aslında çok karmaşıktır ve solvasyona son derece bağlıdır. HCl, HBr, HNO<sub>3</sub> v.s. gibi kuvvetli asitler, sıvı fazda kolay iyonlarına ayrışmaları kimyanın temel konusunu oluştururlar. Bu asitlerin, özellikle de çözücü olarak çok kullanılan su içerisindeki solvasyon ve iyonlaşması bilim dünyasının aktif çalışma konuları arasında yer almaktadır.

Kuvvetli asitlerin katı faz solvasyonu sıvı fazdan farklıdır. Sıvı fazda, hareketli çözücü molekülleri çözünen etrafını sararlar. Oysaki katı fazda, katı çözücü moleküllerinin geometrileri ve hareketleri, kuvvetli yapısal etkileşimlerden dolayı kısıtlıdır. Sonuç olarak, katı faz solvasyonda, yapısı ve bileşimi tanımlanan katının çekirdeklenmesi ile oluşan yeni maddeler (hidratlar) oluşur.

Hidratize olmuş anyon, proton ve elektron gibi yüklü taneciklerin kimyası kimya, fizik, yaşam bilimi ve çevre bilimlerinde önemli bir konu oluşturmaktadır. Bu hidrasyon kimyasının işleyişini anlamak için hidrojenli halojenlerin su içerisindeki mikrosolvasyon ve otoiyonlaşmasının nasıl gerçekleştiğine bakmak gerekir. Asitlerin su ile meydana getirdiği kümelerde, küme boyutunun mikrosolvasyon ve otoiyonlaşma prosesinde önemli bir yer ettiği gözükmemektedir. Bilimsel açıdan bu olay ‘Asitlerin otoiyonlaşması için kaç tane su molekülüne ihtiyaç vardır?’ sorusu ile önem kazanmaktadır (Odde et al., 2004).

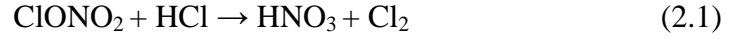
Kuvvetli asitlerin, belirli sayıda su molekülü ile iyonlaştığı bilinmektedir (Hanson and Ravishankara, 1992; Odde et al., 2004). Hidratlanmış HX (X=Cl, Br ve I) kümelerde, en az dört tane su molekülü ile iyonik halin moleküler halden daha kararlı olduğu gözlenmiştir ve asidin suya oranının 1:3 olduğu durumlarda kuvvetli asitlerin iyonik halde olmadığı, ancak oranının 1:4 olduğu zaman iyonik halin X<sup>-</sup>

$(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_3\text{O}^+$  oluştuğu gözlenmiştir. Bu durum birçok çalışma ile de desteklenmiştir (Planas et al., 1996; McCurdy et al., 2002; Odde et al., 2004).

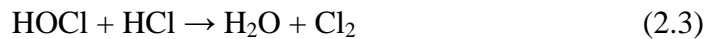
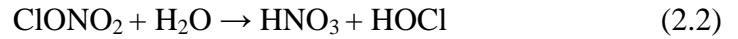
Kuvvetli asitlerin solvasyon ve iyonlaşması ve bunun çözücü sayısına bağlı olarak değişmesi önemli bir çalışma alanı yaratmaktadır. Bu olayın anlaşılması içinde ab initio hesaplamalara ihtiyaç vardır.

## 2.2. Kuvvetli Asitlerin Katı Faz Solvasyonunun Atmosferik Açıldan Önemi

Atmosferin stratosfer katmanında bulunan Polar Stratosferik Bulutlarda (PSC) meydana gelen ve ozon yıkımına sebep olan heterojen reaksiyonların çoğu, buz yüzeyinde katalizlenmektedir. Buz yüzeyi kuvvetli adsorbatların etkileşimleri için aktif bölgeler içerir ve birçok kimyasal olayın nedeni bu bölgelerdir. Ozon tükenmesine sebep olan en önemli reaksiyonlardan biri aşağıda verilmiştir.



Bu reaksiyon,  $\text{ClONO}_2$  ve  $\text{HCl}$  rezervuar türlerini,  $\text{Cl}_2$  ve  $\text{HOCl}$  aktif türlerine dönüştürür. Bu reaksiyon aynı zamanda iki basamakta da meydana gelebilir (Abbatt and Molina, 1992a, b; Hanson and Ravishankara, 1992).



Yukarıdaki reaksiyonlar gaz fazında çok yavaş ilerlerken, buz yüzeyinde çok hızlı meydana gelir. Laboratuar çalışmaları, 2.2 ve 2.3 eşitliğinde verilmiş olan heterojen reaksiyonların, 200 K sıcaklığın altında, polar stratosferik bulutların yüzeyinde etkili bir şekilde meydana geldiğini göstermiştir (Tolbert et al., 1987; Molina et al., 1987; Abbatt and Molina, 1992a,b; Oppliger et al., 1997). Öte yandan, daha yüksek sıcaklıklarda (205-230K) troposferin üst kısımlarında bulunan sirüs bulutlarında da bu reaksiyonlar gerçekteşebilmektedir (Fernandez et al., 2005). Özellikle bu sirüs bulutlarının klor aktivasyonunda rol oynadığı ilk defa Borrmann et al. (1996) daha sonra da Solomon et al. (1997) tarafından önerilmiştir.

Ozon tabakasının delinmesi gibi, özellikle atmosferik açıdan önem taşıyan proseslerde yer alan HCl, HOCl, ClONO<sub>2</sub> gibi klorlu bileşiklerin buz yüzeyinde ve su molekülleri içindeki solvasyon ve iyonlaşmaları bilim dünyasının aktif çalışma konularındandır. Hidrojen klorür, polar stratosferik bulutlar (PSC) oluşumu süresince en bol klor rezervuarı olarak bulunduğu için ClONO<sub>2</sub> ile buz yüzeyindeki reaksiyonu, klor aktivasyon reaksiyonlarının en önemlisi olarak düşünülmektedir (Molina et al., 1987). Bunun yanında, yukarıda eşitlik (3.3)'de verilen HCl ve HOCl reaksiyonu da klor aktivasyon reaksiyonuna sebep olan bir reaksiyondur.

Atmosferik olarak önemli olan kuvvetli asitlerden biri de nitrik asittir (Zondlo et al., 2000; Girardet et al., 2001). Polar stratosferik bulutlar (PSC) ve stratosferin üst kısmında yer alan sirüs bulutlarında, buz parçacıklarının yanında, HNO<sub>3</sub> de çeşitli formlarda bulunmaktadır (Zondlo et al., 2000). Örneğin PSC'in yapısı için bir kısmının nitrik asit ve hidratlarından oluştuğu bilinmektedir (Girardet et al., 2001). Nitrik asit için termodinamik olarak kararlı olan üç hidrat yapısı önerilmiştir: Nitrik asit monohidrat (NAM), nitrik asit dihidrat (NAD), nitrik asit trihidrat (NAT) (Ritzhaupt and Devlin, 1991; Tolbert and Middlebrook, 1990; Barton et al., 1993; Escribano et al., 2003; Fernandez-Torre et al., 2004; Wagner et al., 2005).

HNO<sub>3</sub> aynı zamanda NO<sub>2</sub>'nin oksidasyonu ile oluşur ve yeryüzüne ıslak bir küme halinde ulaşabilir. Bu durum, genellikle, asit yağmurları olarak bilinir. Bu asit yağmurlarının içinde HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve diğer bazı asitler bulunmaktadır (Seinfeld and Pandis, 1998).

### **2.3. Buzun Yapısı ve Özellikleri**

Yeryüzünün yapısı su miktarına bağlı olarak şekillenir ve sıcaklığa bağlı olarak su, buz, sıvı ve buhar fazlarında önemli miktarlarda bulunur. Gezegenimizin yaklaşık %70 i sularla kaplıdır ve %10 luk kara parçası ise birbirinden farklı kilometrelerce derinlikte buzla çevrilidir. Geçen yıllara bağlı olarak, bazı okyanusların yüzey alanının %5'i kutup bölgelerinde buzla kaplıdır. İnsanlık soyunun devamı, çok önemli iki dengeye bağlıdır. Bunlardan ilki, güneşten gelen ışıma ile yeryüzünden

yansıyan ışıma arasındaki dengedir. Bu durumdan meydana gelen ortalama küresel sıcaklık, yüksek derecede kar, buz ve bulut örtüsüne bağlıdır. Diğer denge ise okyanuslardan buharlaşan su ile ilişkilidir. Bu, kutup bölgelerindeki kar yağışı miktarına ve daha sonra okyanusların içine tekrar buz katmanlarının akışına öncülük eder (Petrenko and Whitworth, 1999).

Su molekülü kimyada bilinen en basit moleküllerden biridir ve sıvı hali birçok özelliği ile hem çevre hem de hayatımızda önemli bir yere sahiptir. Bu özellikler, hidrojen bağlarının oluşumuna dayandırılır, ama tam anlamıyla anlaşılmış olduğu anlamına gelmez. Bu yüzden su üzerine birçok deneysel ve teorik çalışma yapılmıştır.

Buz, anlaşılması en kolay materyaldir. Çünkü moleküller düzenli bir kafes üzerinde düzenlenmiştir. Farklı basınç ve sıcaklık koşulları altında kristalin fazların içinden en aşına olunan buz hekzagonal buz yapısıdır. Hekzagonal buzun ve diğer buz fazlarının kristal yapıları farklıdır. Çünkü, moleküller düzenli bir kafes üzerinde yerleşmiş olmalarına rağmen yönlendirmeleri düzensizdir. Bu durum farklı özelliklerin ortaya çıkmasına sebep olur. Bunların içinde en önemlileri elektriksel polarizasyon ve iletkenliktir. Buz yarı iletken olarak tanımlanabilir. Bu elektriksel özellikler çok iyi bir şekilde açıklanmıştır ve bu durum hidrojen bağlı karmaşık olan biyolojik sistemlerde meydana gelen proton transferleri ile son derece yakından ilgilidir (Petrenko and Whitworth, 1999).

### **2.3.1. Kristal buz yapısı**

Suyun farklı birçok katı (buz) halleri bulunmaktadır. Bu formların onaltı tanesi kristal halde iken, üç tane kristal olmayan (amorphous) halleri vardır. Buzun bütün kristal yapıları içinde, dört tane komşu su molekülüne hidrojen bağlı olan su molekülleri bulunur. Başka bir deyişle, kristal buz yapıları içerisinde, her oksijen atomu dört tane koordinasyona sahip olup, bunlardan ikisi kovalent bağlı hidrojenler ile, iki tanesi de hidrojen bağlı hidrojen atomları ile olur. Kristal buz yapısında, oksijen atomları düzenli bir halde olup, protonlar düzensizdir. Bu terahedral düzenlenme ilk olarak Bernal & Fowler tarafından önerilmiş olup, halen "Bernal ve

Fowler buz kuralı” olarak isimlendirilir (Petrenko and Whitworth, 1999; Hobbs, 1974).

Hidrojen atomlarının düzensiz hali buzun entropisine ekstra bir katkı sağlamaktadır. Dolayısıyla buz artık bir entropi değerine sahiptir. Bu durum ilk defa, Pauling tarafından belirtilmiştir. Su molekülünde her bir oksijen atomu iki tane hidrojen atomuna bağlıdır. Ancak su donarken tetragonal bir yapı alır ve her bir oksijen atomu komşu su moleküllerinden dolayı dört tane komşu hidrojene sahip olur. Hidrojen atomları oksijen atomları arasında durur ve oksijen atomları iki tane hidrojen atomuna sahip olduğu sürede serbestlik derecesine sahip olurlar. Ancak bu durum çok fazla su molekülünün aynı konfigürasyonda yer almasıyla değişir. Hidrojen atomları olası birçok konfigürasyona sahip olur. Bu durum mutlak sıfıra inerken oluşur. Bu çoklu konfigürasyonların var oluşu ile beraber entropi kavramı oluşur ve dolayısıyla mutlak sıfır noktasında ya da yakın bir noktada bu çoklu konfigürasyona sahip sistemler için artık bir entropi kavramı ortaya çıkar.

Benzer bir örnek çok küçük bir dipol momente sahip olan karbon monoksit molekülü içinde verilebilir. Karbon monoksit kristali mutlak sıfır noktasına kadar soğutulunca, birkaç tane karbon monoksit molekülünün mükemmel kristal oluşturmak için dizilmeye zamanı olur. Bu da entropinin sıfırdan farklı bir değer almasına sebep olur.

### **2.3.1.1. Hekzagonal buz yapısı**

Uygun koşullar altında hekzagonal buz (Ih), katı faz suyun en dominant halidir. Hekzagonal buz (Ih), atmosfer basıncında suyun donarak ya da  $-100^{\circ}\text{C}$ ' nin üzerinde su buharının direk olarak yoğunlaşması ile oluşur. Hekzagonal buz, yarı kararlı kübik buz yapısından farklıdır. Hekzagonal buz, tetrahedral hidrojen bağ ilişkisi açısından neredeyse mükemmeldir. Yapı, hekzagonal ikili katmanların, kendi içinde etkileşimlerinin birleşimi olarak görülebilir. Oksijen atomları kafes bölgelerine yerleşmişlerdir. Her bir O...H...O bağında bir proton asimetrik olarak yerleşmiştir. Her bir oksijen atomu 2 tane protona sahiptir, böylece su molekülleri bozulmadan kalmaktadır.

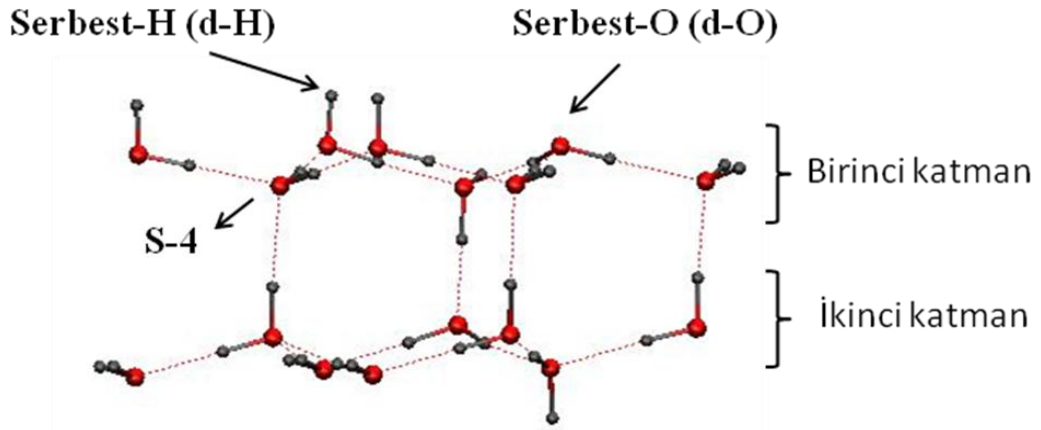
Kübik buz yapısı, hekzagonal buz yapısının yarı kararlı halidir. Hekzagonal buz yapısından farklı olarak 130-150 K sıcaklık arasında oluşur ve 130 K sıcaklığın altında kristal olmayan bir halde bulunur. Yaklaşık 200 K sıcaklıkta kübik buz, hekzagonal buza geçiş yapabilir, ama bu geçiş belirgin değildir. Ne var ki hekzagonal buz asla soğutularak kübik buza dönüştürülemez. Kübik buz yarı kararlı bir hal olduğu için, hekzagonal buza dönüşümü tamamı ile moleküllerin tekrar düzenlenmesi ile oluşan bir süreçtir. Hekzagonal buz da olduğu gibi, kübik buz yapısında da her bir oksijen atomunun etrafındaki koordinasyon tetrahedraldir, her bir molekül, hekzagonal buz yapısında olduğu gibi komşusuyla 4 hidrojen bağı oluşturur ve her bir tabaka hekzagonal durumdaki gibidir. Ancak bu tabakalar hekzagonal halkalarının yarıçapının yarısı kadarlık bir kaymadan oluşur. Bu yüzden kübik buz yapısında oksijen atomları, hekzagonal buz yapısında hekzagonal tabakalardaki yerleşiminden ziyade, elmas kübik buz yapısında ki karbon atomları gibi aynı konfigürasyonlara sahiptirler. Hekzagonal ve kübik buz yapılarının yoğunlukları neredeyse birbirleri ile aynıdır. Bunun da ötesinde, her iki fazın infrared spektrumları da aynıdır (Petrenko and Whitworth, 1999; Hobbs, 1974).

### **2.3.2. Farklı morfolojiye sahip kristal buz yüzeyleri**

Bir katının yüzeyi yığın (bulk) sistemlerden farklı özelliklere sahip olması ile beraber vakumla, buharla, bir sıvıyla ya da diğer başka bir katı ile bir ara yüzeydir. Bu farklılığın temel kaynağı, atom ve moleküllerin serbest bir yüzeyde olmalarından dolayı bir uçtan diğer moleküller ile bağlanma kuvvetlerinin olmasıdır. Benzer durum diğer ara yüzeylerde de aynıdır. Atomların kendi normal alanlarından yer değiştirmesi, enerji ve kuvvet sabitlerin değişmesine ve bununda alt tabakaları etkilemesine neden olur.

Yüzey bilimi açısından en çok ilgi gören katı buz olmuştur. Çünkü buz 0°C'nin altında kolayca kartopuna dönüşür. Uygun koşullar altında hekzagonal buz, katı faz suyun en dominant halidir. Hekzagonal buz yüzeyi atmosferde meydana gelen birçok kimyasal reaksiyonların gerçekleştiği yerdir ve ozon deliği oluşumuna eşlik eden bir dizi reaksiyon bunların en önemlisidir. Buzun moleküller, iyonlar ve elektronlar ile etkileşimi buz yüzeyinin solvasyon özelliklerinden etkilenir. Buz yüzeyine ait bu

özellikler doğrudan yüzeyin yapısı ve hidrojen bağ dinamiği ile ilgili bir durumdur. Buz yüzeyinde, ilk katmanda (first layer) tetrahedral düzenlenme yüzey olma nedeni ile farklıdır. Yüzeyde koordinasyonu eksik su molekülleri eğer hidrojen ucundan ise, serbest hidrojen (dangling-H, d-H), oksijen tarafından ise serbest oksijen (dangling-O, d-O) olarak adlandırılmaktadır. Ayrıca, ikinci katmanda S-4 olarak adlandırılan, dört koordinasyonunu tamamlayan su molekülleri bulunmaktadır ve bu moleküller yüzeyde buldukları için, adsorbatlar ile etkileşimleri olmaktadır. Bu adlandırmalar Şekil 2.1.'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Kristal buz yapısı

Buz yüzeyi, normal şartlar altında proton düzensiz bir hale sahiptir. Buzun farklı yönelmelerle dizilişi benzer enerjiye karşılık gelir. Çünkü yüksek kinetik bariyerlerinden dolayı yönelme düzeni aslında soğuma ile oluşmaz. Özel şartlar hariç normal şartlar altında hacimsel buz kararlı olduğu tüm sıcaklık aralıklarında yönelme açısından düzensizdir (Buch et al., 2008).

Buz yüzeyi ile ilgili deneysel çalışmaların birçoğu yüzeydeki serbest oksijen ve hidrojenlerin dağılımı üzerine olmuştur. Dinamik düşük-enerji elektron yayılımı (LEED) ile 90 K de enerji hesaplamaların birleşimi ile ve moleküler dinamik simülasyonlarını kullanarak Materer et al. (1995; 1997) platin yüzeyinde buz oluşturmuştur. Sonuçta yeniden düzenleme olmadan hegzagonal buzun dıştaki ikili katmanında oksijenlerin düzenli olduğunu önermişlerdir. Ancak bu teknik artan



titreşim genlikleri yüzünden en dıştaki su moleküllerin ayırt edilmesi açısından yetersizdir. Helyum (He) atomunun saçılmasına dayanan teknik (HAS) saf ve adsorbatlar ile çevrilmiş kristal buz yüzeylerini platin yüzeyinde oluşturarak kullanılmıştır (Braun et al., 1998; Glebov et al., 2000; Graham et al., 2003). Bu teknik yüzeyin en dıştaki molekülleri daha hassaslıkla derinlemesine araştırılmasına imkan vermektedir. Onlarca Kelvin sıcaklıklarda, yüksek çözünürlüklü He saçılım örnekleri buzun temel düzleminde incelenmiştir. Burada düşük enerjili He atomları baskın bir şekilde yüzeydeki oksijen atomları ile etkileşime girmektedir. HAS tekniği, tek ve yüzey hassaslığını tahrir etmemesinden dolayı tercih edilmiştir. Nötral olmasından dolayı He atomları ne yüzeyin yükünü değiştirmekte ne de yüzeydeki yüklenmeden dolayı etkilenmektedir. Dolayısıyla yüzeyler için bir yalıtkan araç gibi düşünülebilir. Sonuçta bu teknik kullanılarak, düşük sıcaklıklarda (125 K) platin yüzeyinde iki boyutlu buz ikili katmanları (bilayer) ve üç boyutlu buz filmleri oluşturulmuştur. Platin tabakasında büyüyen gerçekleşmesi mümkün düzenli ikili tabakalar ve üç boyutlu buz filmlerinin bilinen hacimsel hegzagonal buz hücre birimleri ile benzer olduğunu göstermiştir. Ayrıca, bu çalışmaların birinde (Glebov et al., 2000) He atomlarının saçılması neticesinde elde edilen piklere bağlı olarak iki farklı buz fazının oluştuğu önerilmiştir. Bunlardan biri tamamen düzensiz yönelmenin olduğu bir buz fazı, diğeri ise hidrojenlerin tamamen düzenli olduğu buz fazıdır. Ancak bir moleküler model üzerinde ayrıntılı durulmamıştır.

Metaller üzerinde çok ince buz katmanları oluşması ihtimali dışında bütün serbest hidrojen atomlarının fiziksel olarak düzeni mümkün değildir (Buch et al., 2008). Su et al. (1998), yaptıkları çalışmada platin yüzeyinde buz katmanları oluşturmuşlardır. Ferroelektrik düzenlenmenin platin tabakasında depolanan buzda indüklendiğini öneren bu çalışma, buz film kalınlığı ile beraber hidrojen bağlı O-H geriliminde toplam frekans titreşim spektroskopisinde (SFG) artan sinyallere dayandırılmıştır. Ancak bu çalışmada buz film kalınlığı 30 tabaka ile ilişkili iken, Glebov et al. (2000) tarafından yapılan HAS çalışmasında buz 250 ikili katman içermektedir. Daha sonra yapılan bir çalışmada böyle bir ferroelektrik düzenlemenin iş-fonksiyon ölçümlerine dayanarak ince katmanlar ile olamayacağını göstermiştir (Iedema et al., 1998).

Oksijenlerin düzenli olduğu buz yüzeyinin düşük sıcaklıklarda yeniden düzenlemeye giderek d-H ve d-O alternatif sıra oluşturacağı Fletcher (1992) tarafından önerilmiştir. Fletcher buz diliminde buz yüzeyi, bir sıra d-O'ler bir sıra d-H'lerden meydana gelmektedir.

Buz yüzeyindeki d-H ve d-O'ler, adsorbatlar için hidrojen bağı ve elektrostatik bağlanma için uygun alan sağlarlar. Buch et al. (2008), buz yüzeyinde bulunan bu atomların dizilişi üzerine teorik bir çalışma yapmıştır. Fletcher buz yüzeyinin de bulunduğu farklı kristal buz yüzeylerini farklı sıcaklıklarda çalışmışlardır. Yüzeydeki bu atomların birbirleri ile ilişkilerinin nasıl olduğunu, bunların yüzeydeki dağılımlarının sisteme nasıl bir etki yaptığı sorularına cevap aramaya çalışmışlardır. Simülasyon sonuçlarına göre kullandıkları Fletcher buz yüzeyinin serbest enerjisini minimum bulmuşlardır. Tamamen düzensiz buz yapısını en yüksek enerjili ve kullandıkları diğer bal peteği buz yapısının ise düzensiz buz yapısına göre daha minimum, Fletcher buz yapısına göre daha yüksek enerjili bulmuşlardır. Simülasyon sonuçlarına göre buz ana yüzeyi, oksijenlerin düzenli olduğu bir sıcaklık aralığında ( $\leq 180$  K), serbest atomların dizilişinin çizgilenmiş olduğu düzenli bir durumu tercih etmektedir (Buch, 2008).

Yüzey özelliklerini araştırmak için kullanılan bir teknikte SFG (toplam frekans üretim spektroskopisi) dir. Bu teknik ile hidrojen bağı bir sisteme ait örneğin sıvı su ve buz gibi yapıların hidrojen bağı bölgeleri analiz edilebilir. Buz yüzeyini analiz edebilmek için bu teknik kullanılmıştır (Groenzin et al., 2007; Buch et al., 2007a). Yapılan çalışmalarda buz yüzeyinin uzun menzilli kooperatif hareketlerin birleşimi olduğu ve bu hareketlerin büyüklüğünün azalan sıcaklık ile arttığı belirtilmiştir. Sıcaklık düşürüldüğünde yüzeyin periodik hale gelmesinde bir artış gözlenmiştir. Bu durumun öncelikle yüzeydeki serbest OH bağları gibi serbest OH yoğunluklarının azlığından kaynaklandığı belirtilmiştir.

#### **2.4. HCl, HOCl ve HNO<sub>3</sub> Moleküllerinin Su Kümeleri/Buz Yüzeyi Etkileşimleri**

Kuvvetli asitlerin solvasyon ve iyonlaşması atmosferik açıdan büyük önem taşıdığı için HNO<sub>3</sub> ve özellikle HCl gibi kuvvetli asitlerin su kümeleri, buz ve buz yüzeyi ile

olan etkileşimleri, hem deneysel hem de teorik olarak sıkça çalışılmıştır. Bu çalışmalara ait bilgiler aşağıda ilgili başlıklar altında incelenmiştir.

#### **2.4.1. Klor içeren HCl ve HOCl asitlerin küçük su kümeleri/buz yüzeyi etkileşimleri**

Hidrojen klorür, polar stratosferik bulutların (PSC) oluşumu süresince en bol klor rezervuarı olarak bulunduğu için,  $\text{ClONO}_2$  ile buz yüzeyindeki reaksiyonu, klor aktivasyon reaksiyonlarının en önemlisi olarak düşünülmektedir (Molina et al., 1987). Bunun yanında, eşitlik (3.3)'de verilen HCl ve HOCl reaksiyonu da klor aktivasyon reaksiyonuna sebep olan bir reaksiyondur ve bu iki asidin su kümelerinde ve buz yüzeyindeki adsorpsiyonuna ilişkin çalışmalar literatürde mevcut olup aşağıda tartışılmıştır.

HCl...H<sub>2</sub>O dimeri, BLYP, B3LYP ve MP2 seviyelerinde bir çok farklı temel (basis) setler ile teorik ve de deneysel olarak çalışılmıştır. HCl...H<sub>2</sub>O dimer bağlanma enerjisinin yaklaşık 5 ile 7 kkal/mol arasında değiştiği gözlenmiştir (Re et al., 1998; Cabeleiro-Lago et al., 2002; Packerö and Clary, 1995; Buch et al., 2002; Chaban et al., 2001; Amirand and Maillard, 1988; Weimann et al., 2002; Masia et al., 2007). Genel olarak, HCl...H<sub>2</sub>O monohidrat yapısında asidin hidrojeni ile suyun oksijeni arasında doğrusal bir hidrojen bağı oluşur. O...H hidrojen bağ uzaklığı da yaklaşık olarak 1,9 Å civarındadır ve monomer aside göre kovalent bağ uzaklığı asidin protonu için çok az değişir. Titreşim gerilme frekansı asidik proton için spektrumda kırmızıya kayma gösterir. HCl...H<sub>2</sub>O gibi birçok asidin monohidrat yapıları HCl...H<sub>2</sub>O dimer yapısına benzer özelliklere sahip olduğu için kısaca hidrojen bağlı sistemler olarak tanımlanır (Leopold, 2011).

HCl' molekülünün birden fazla su içeren küçük su kümeleri etkileşimleri üzerine birçok teorik çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmaların temelini 'kuvvetli asitlerin ot-iyonlaşması için kaç tane su molekülüne ihtiyaç vardır' sorusu oluşturmaktadır. Bu sorunun cevabı ilk defa Amirand and Maillard, (1988) tarafından cevaplanmıştır. Yaptıkları argon-matriks çalışmasında HCl'in H<sub>2</sub>O oranının 1:3 olduğu zaman iyonik olmadığını ve normal bir hidrojen bağı meydana getirdiği bulunmuştur. Daha sonraki

teorik çalışmalarda bu durumu desteklemiştir. Packer and Clary, (1995) HCl...(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n=1-3) kümelerini teorik olarak hidrojen bağı sıklık yapılar olduğunu göstermiştir. Teorik çalışmalar daha sonra H-Cl bağı uzunluğunun artan n (su sayısı) ile arttığını, HCl' in dört ve daha fazla su içeren kümelerde iyonlaştığını göstermiştir (Amirand and Maillard, 1988; Packer and Clary, 1995; Lee et al., 1996; Re et al., 1998; Bacelo et al., 1999; Svanberg et al., 2000; Kisiel et al., 2000, Milet et al., 2001). HCl' in dört tane su ile oluşturduğu tetramer yapısında, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> ve Cl<sup>-</sup> iyonları oluşur.

(HCl)<sub>n</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> ve (HCl)<sub>m</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>m</sub> karışık kümeleri için anharmonik titreşim hesaplamaları iyonlaşmanın n=2 ve m=4 olduğu zaman gerçekleştiğini göstermiştir (Chaban et al., 2001). HCl'in su kümeleri içerisindeki iyonlaşma prosesi HCl'in üç koordinasyonlu olduğu zaman gerçekleşmektedir. Bu koordinasyonlardan biri HCl'in H ucu, diğer iki koordinasyonda Cl<sup>-</sup> ucundandır (Devlin et al., 2002; Buch et al., 2002).

HCl...(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> n=1-6 kümeleri, ab initio moleküler dinamik simülasyonu ile incelenmiştir. Bu çalışma HCl'in mikrosolvasyonunu inceler. Solvasyon boyutuna göre HCl'in oto-iyonlaşması değişmektedir. Artan su molekülü sayısına göre her bir kümenin enerji, yapısal ve spektroskopik özellikleri incelenmiştir. Sonuçta her bir küme kendine has hidrojen bağları düzenlemelerinden dolayı karakterize edilmiştir. Kullanılan ab initio moleküler dinamik simülasyon tekniği ile IR spektrumlarının analizi, iyonlaşan ve moleküler halde kalan kümelerin hidrojen bağı özelliklerin tanımlanmasına olanak sağlamıştır (Masia et al., 2007).

Termodinamik olarak HCl'in n=4 moleküler yapısı, entropi faktöründen dolayı yüksek sıcaklıklarda kararlı olmaktadır. Dolayısıyla, HCl'in otoiyonlaşma proses limiti daha büyük kümelere kaymaktadır (Smith et al., 1999). Ancak n=4 moleküler kümesi için yapılan CCSD(T) seviyesinden bir hesaplamada, otoiyonlaşma senaryosunun üç ara ve iki tane oldukça büyük enerji bariyerlerinin (3,92 ve 7,78 kkal/mol) olduğunu göstermiştir. Aynı çalışmada, n=5 moleküler kümesinin ise bariyer olmadan gerçekleşen bir proses olduğu aynı seviyeden bulunmuştur.

CCSD(T) seviyesindeki hesaplamalar  $n=5$  kümesinin izomerizasyon prosesinin sadece iki bariyeri yenmesi ile mümkün olduğunu göstermiştir. Bu enerji bariyerlerinden en büyüğü de sadece yaklaşık 0,7 kkal/mol kadardır (Milet et al., 2001).

HCl' in küçük su kümelerindeki solvasyonuna ait başka bir çalışmada  $(\text{HCl})_m(\text{H}_2\text{O})_n$  kümeleri için bir HCl iki su molekülü ve iki HCl bir su moleküllerinin oluşturduğu yapılar,  $3680\text{-}3820\text{ cm}^{-1}$  spektral bölgesindeki serbest OH gerilmelerine göre analiz edilmiştir. Spektrumların analizi  $\text{HCl}(\text{H}_2\text{O})_2$  ve  $\text{HCl}(\text{H}_2\text{O})_3$  kümelerinin Helyum damlacıklarında (droplet) siklik yapılar oluşturduğu ve ab initio hesaplamaları (MP2 seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti) ile uyum içinde olduğunu göstermiştir. Ayrıca daha büyük kümelerin  $3700\text{-}3740\text{ cm}^{-1}$  spektral bölgelerindeki pik yoğunluğu üçden fazla su içeren kümelerin analizini de zorlaştırdığı belirtilmiştir (Skvortsov et al., 2009). Daha sonra yapılan başka bir çalışmada yine He damlacıkları kullanılarak  $(\text{HCl})_m(\text{H}_2\text{O})_n$  kümelerinin HCl gerilim bölgesindeki spektrumları ölçülmüştür. Kümeler m:n oranının 1:1, 2:1, 2:2 ve 3:1 göre oluşturulmuştur ve bantlar sırasıyla; 2715, 2774, 2670 ve  $2705\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. Ayrıca 2:1 yapısının siklik ve 2:2 yapısının da alternatifi olmayan bir siklik yapı olduğu ifade edilmiştir (Morrison et al., 2010).

HCl'in su kümelerindeki solvasyonu yarı deneysel moleküler dinamik simülasyonu ile PM3-MAIS modeli kullanılarak çalışılmıştır. Kullanılan teknik ile  $\text{HCl}(\text{H}_2\text{O})_n$   $n=6, 7, 8, 10, 12, 15, 19, 20, 21$  kümeleri ve  $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_{10}$  ve  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{10}$  ve 21 yapıları uzun süreli simülasyonlara tabi tutulmuştur. Böylece iyonik hidrasyon proseslerinin başlangıç reaksiyonlarından itibaren detaylı analizi yapılmıştır. Ayrıca, hesaplamada yarı deneysel metotlar kullanıldığı için hesaplama zamanı açısından avantaj yaratmıştır ve diğer teorik hesaplamaları içeren teknikler ile uyum içinde olduğu gözlenmiştir (Flores and Bernal-Uruchurtu, 2010).

HOCl' in küçük su kümelerindeki etkileşimine ait çalışmalar literatürde çok azdır. Dibble and Francisco (1995), MP2 seviyesinde 6-311++G(d,p) basis seti ile HOCl...H<sub>2</sub>O dimerinin yapısal ve harmonik frekanslarını hesaplamışlardır. Bunun

yanında MP4 seviyesinde 6-311++G(3df,3pd) basis seti enerjileri tek nokta hesaplaması ile tanımlanmışlardır. İki tane hidrojen bağı farklı dimer konformasyonu bulmuşlardır. Her iki dimer yapısında da HOCl suya proton verici olarak davranmaktadır. Bağlanma enerjileri sıfır nokta titreşim enerjileri eklenmiş halde 5,6 kkal/mol ve 5,9 kkal/mol olarak hesaplanmışlardır. Bu iki dimer yapısının arasındaki fark, su molekülünün yönlenmesinden dolayı syn ve anti olarak adlandırılmıştır. MP4 seviyesindeki bağlanma enerjilerine göre syn konformasyonu 0,3 kkal/mol daha enerjili olarak elde edilmiştir.

Robinson-Brown and Doren (1997), HOCl molekülünü dört tane su molekülü ve 26 tane su molekülü içeren bir su kümesinde yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT: density functional theory) ile incelemişlerdir. HOCl'nin proton verici olarak davrandığını ve bağlanma enerjisinin 10,28 ile 12,44 kkal/mol aralığında bulmuşlardır.

HOCl yine dört tane su molekülü ile MP2 seviyesinde 6-311++G(d,p) basis seti ile incelenmiştir. Yapılan çalışma stratosferik açıdan önemli olan HOCl molekülünün, hegzagonal buz yüzeyindeki mevcut olan adsorpsiyon bölgeleri ile etkileşimini açıklamak içindir. Dört tane su molekülü hegzagonal buz modelinden üretilmiştir. Bağlanma enerjisi BSSE (basis set superposition error) eklenmiş halde yaklaşık 8,85 kkal/mol olarak hesaplanmıştır (Geiger et al., 1998).

HOCl(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> n=1-4 kümeleri yapısal ve spektroskopik açıdan MP2 seviyesinde 6-311++G(d,p) incelenmiştir. Her bir küme yaklaşık olarak düzlemsel halka iskeletinde bulunmuştur. Her bir molekül birbirine hidrojen bağı ile bağlanmıştır. Dimer yapısı için diğer çalışmalara benzer şekilde syn ve anti konformasyonları olarak gözlenmiştir. Üç ve dört tane su içeren kümeler için iki tane kararlı yapı gözlenmiştir. Buna göre birinci yapı HOCl'nin hidrojeninin halkaya katılması ile diğer yapı HOCl'nin Cl atomunun halkaya katılması ile gözlenmiştir. Enerji açısından kıyaslandığı zaman H atomunun halka içinde olduğu yapılar daha kararlı olarak hesaplanmıştır (Ortiz-Repiso et al., 2000).

HOCl ve HCl atmosferik açıdan önemli moleküller olduğu için ve ozon deliği oluşumunda meydana gelen reaksiyonlarda aktif rol aldıkları için bu iki molekülün beraber olduğu çalışmalar vardır. HOCl'nin HCl ile beraber su molekülleri içindeki etkileşimleri MP2//HF/6-31G(d) seviyesinde incelenmiştir. Hidrojen bağı ve kooperatif etkinin HOCl'in HCl ile beraber su kümelerindeki reaksiyonunda oldukça önemli olduğu gözlenmiştir. Bu yapılardan HOCl ve HCl'in 2 ya da 3 tane su kümelerinden oluşan halka ile etkileşimleri daha detaylı incelenmiştir. Bunun sebebi HOCl ve HCl buz yüzeyinde etkileşimlerine ait mekanizmaları anlamak amacıyla. Her iki molekül buz yüzeyinde heterojen reaksiyon (2.1)' i kataliz etmektedir. Bu reaksiyon düşük sıcaklıklarda oldukça hızlı meydana gelmektedir (Xu, 1999).

HCl molekülünün buz yüzeyindeki etkileşimlerine ait deneysel ve teorik çalışmalar çok mevcuttur. HOCl için yapılan çalışmalar yukarıda açıklandığı gibi küçük su kümelerinde sınırlı kalmış olup, buz modellerinden oluşturulan su kümeleri ile ab initio hesaplamaları yapılmıştır. HCl'in buz yüzeyindeki mekanizmasının anlaşılması ozon deliğine yol açan reaksiyonların başında gelen klorin aktivasyonunun anlaşılması açısından büyük önem taşımaktadır. Buz yüzeyindeki adsorpsiyon bölgelerine bağlı olarak moleküler ve iyonik haldeki HCl'in buz yüzeyindeki bağlanma enerjileri hesaplanmıştır. Kroes and Clary (1992), kristal buz yüzeyinde HCl ve HOCl' nin adsorpsiyon enerjilerini moleküler dinamik simülasyon tekniği ile 190 K sıcaklıkta hesaplamışlardır. Kullanılan teknikte deneysel potansiyeller kullanılmıştır. Hem HOCl hem de HCl'in moleküler halde kristal buz yüzeyindeki bağlanma enerjileri hesaplanmıştır. HOCl için oldukça büyük adsorbsiyon enerjisi (~14,35 kkal/mol) bulmuşlardır. Bu yüksek bağlanma enerjisinin amorf buz kullanılan deneysel veriler ile uyum içinde olduğu gözlenmiştir. Ancak benzer durum HCl için gözlenmemiştir. Oldukça büyük buz dilimi kullanılarak HCl'in buz dilimi ile bağlanma enerjisi deneysel verilere göre daha küçük (~4,54 kkal/mol) elde edilmiştir. HCl'in buz ile tek bir hidrojen bağı yaptığı belirtilmiştir. Gertner and Hynes (1996), moleküler dinamik simülasyon tekniği ile 190 K sıcaklıkta HCl için asit iyonlaşma modeli önermiştir. Bu teorik çalışma, buz yüzeyinin dinamik doğası ile HCl' in bir solvasyon kabuğu oluşturmasına izin vermesinden dolayı HCl' in iyonlaşabildiğini göstermiştir. Asit iyonlaşma mekanizmasının ilk basamağı için

farklı olası başlangıç şartlarına bağlı olarak serbest enerji değişim aralığı -5,8 ile -6,7 kkal/mol olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar, asit iyonlaşmasının termodinamik olarak uygun olduğunu ve ozon deliği oluşumuna sebep olan reaksiyonlar için çok önemli bir proses olduğu belirtilmiştir. Daha sonra bu asit mekanizmasını destekleyen bir teorik çalışma yapılmıştır. Karışık quantum-klasik metot kullanılarak (deneysel potansiyeller içeren) buz yüzeyindeki kusurların etkisiyle bağlanma enerjisinin farklılaşabileceğini göstermiştir. Buz yüzeyindeki kusurlar yüzeyden su molekülleri silinerek oluşturulmuştur ve buz yüzeyinde moleküler olarak adsorblanan HCl için adsorpsiyon enerjisinin buz yüzeyinde kusur oluşturulması ile beraber arttığı gözlenmiştir. Yüzeyde oluşturulan bu kusurlar ile HCl'in su molekülleri tarafından sarılarak solvasyon ve iyonlaşmasına olanak sağladığı önerilmiştir (Clary and Wang, 1997).

HCl'in neredeyse bir enerji bariyeri olmadan iyonlaştığı kristal bir buz yüzeyi ile etkileşimi QM/MM moleküler dinamik simülasyon tekniği ile incelenmiştir. Kullanılan teknikte PM3 yarı-deneysel moleküler orbital tasarımı kullanılmıştır. HCl'in iyonlaşmasının, kullanılan buz modelindeki mevcut olan bir tane serbest oksijen (d-O) ve iki tane serbest hidrojen (d-H) adsorbat bölgelerine bağlı olduğu bulunmuştur. Bu prosesin bu bağlanma bölgelerinin diğer buz yüzeyinde mevcut olan ama çok etkin olmayan bölgelerde meydana geldiği gözlenmiştir. Aynı zamanda 180 K sıcaklıkta buz yüzeyi simülasyonun da yüzeyin tekrardan düzenlemeye gittiğini göstermiştir.  $HCl+(H_2O)_8$  kümesi simülasyonda 100 ps zaman aralığında, HCl'in serbest hidrojenler mevcut olmasa bile hemen iyonlaştığı bulunmuştur. Bu durum HCl'in buz yüzeyinde kolayca iyonlaşmaya uğradığını ve iyonlaşmanın olabilmesi için HCl' in su molekülleri tarafından sarılmasına gerek olmadığını göstermiştir. Dolayısıyla, iyonlaşmanın olabilmesi için özel bir buz yapısı olmasına gerek olmadığı, benzer durumun amorf buzda veya sıvı suda da olabileceği öngörülmüştür (Svanberg et al., 2000). Daha sonra yapılan iki çalışmada CPMD (Car Parinello Molecular Dynamics) moleküler dinamik simülasyonu ile HCl'in hegzagonal buz yüzeyindeki etkileşimleri incelenmiştir. Farklı sayıda su molekülü (16,24,32) içeren buz modelleri oluşturularak moleküler ve iyonik haldeki HCl molekülü incelenmiştir. Bu çalışmalardan birinde 165-200 K sıcaklık aralığında



moleküler bağlanma enerjisi az miktarda HCl için yaklaşık -5,50 ve -5,98 kkal/mol olarak tahmin edilmiştir. HCl miktarı arttırılınca bu enerji değerleri -4,78 ve -5,26 kkal/mol'e azaldığı görülmüştür. Bu tahminlerin hepsi, buz yüzeyindeki serbest OH guruplarının düşük yoğunluğuna dayandırılarak yapılmıştır. Diğer çalışmada 150-230 K sıcaklık aralığında çalışılarak HCl'in serbest hidrojenlerden (d-H) zengin olan bir buz yüzeyinde herhangi bir enerji bariyeri olmadan iyonlaştığı gözlenmiştir. İyonik olarak elde edilen HCl'in buz yüzeyindeki bağlanma enerjisinin moleküler olarak elde edilen bağlanma enerjisinden yaklaşık 5,02 kkal/mol kadar daha kararlı olduğu bulunmuştur. Aynı zamanda düşük yoğunlukta serbest OH guruplarına sahip buz yüzeyinde iyonlaşmanın olabilmesi için büyüklüğü tam olarak bilinmeyen bir enerji bariyerinin olduğu gözlenmiş olup, düzensiz buz yapısının iyonlaşmanın altında var olduğunu ancak benzer durumun moleküler HCl için gözlenmediği açıklanmıştır (Mantz et al., 2001a, b).

Daha sonra yapılan iki çalışma HCl'in buz partikülleri yüzeyindeki solvasyon ve iyonlaşması üzerinedir. Bu çalışmada, hem deney hem de teorik veriler bir arada bulunmaktadır. HCl'in solvasyon ve iyonlaşma basamakları FTIR spektroskopisi, Monte Carlo simülasyonu ve ab initio hesaplamaları ile incelenmiştir. Elde edilen verilere göre, 50-60 K sıcaklık aralığında ve düşük asit miktarlarında, HCl'in buz yüzeyinde moleküler olarak adsorbe olduğu bulunmuştur. İki farklı adsorbe olmuş HCl elde edilmiştir. Bunlardan birinde HCl buzun yüzeyindeki serbest (dangling-O) oksijene tek koordinasyonlu bağlanırken, diğerinde ise HCl iki koordinasyonludur (H- ucu oksijene bağlı (d-O), Cl- ucu yüzeydeki serbest hidrojene (d-H) bağlı). H-Cl bağının oldukça gerilmiş bir halde olduğu gözlenmiştir. Sıcaklığın yükselmesine bağlı olarak yaklaşık 90 K sıcaklıkta iyonlaşma basamağının ilk ürünü olan kontak iyon çiftinin oluştuğu ve sonrasında buzda proton transferinin başladığı gözlenmiştir. Buzdaki proton transferi, FTIR spektroskopisinde  $H_2O_5^+$  (Zundel katyonu) iyonunun neden olduğu geniş, özelliği olmayan bir spektrumdan karakterize edilmiştir. İyonlaşmanın olabilmesi için, HCl'in üç koordinasyona sahip olması gerektiği ve bunlardan biri -H ucundan diğer ikisinin de -Cl ucundan olması gerektiği sonucuna varılmıştır. Ayrıca Cl- ucundan bağlanmanın bir tanesinin ekstra bir HCl molekülü ile olduğunda iyonlaşmanın yine gerçekleştiği gözlenmiş olup, bu durum kendi

kendine iyonlaşma (self solvation of HCl) olarak tanımlanmıştır (Buch et al., 2002; Devlin et al., 2002).

Kütle spektroskopisi kullanılarak deneysel olarak HCl'in buz yüzeyindeki etkileşimi 243-186 K aralığında incelenmiştir. Stratosferik sıcaklıklarda buz yüzeyinde HCl'in tespit edilen miktarları ile düzensiz bir buz yüzeyi bölgesinin oluştuğu gösterilmiştir. Aynı zamanda yüzeyin düzensiz hal almasının hem HCl'in klorin nitrat ile ( $\text{ClONO}_2$ ) klorin aktivasyon reaksiyonunu hem de asetik asit ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) adsorpsiyonunu arttırdığı tespit edilmiştir. Aynı grupta HCl'ün buz yüzeyindeki etkileşiminin yüzeyin tanecik boyutu, pürüzlüğü ve düzensizlik faktörlerine önemli derecede bağlı olduğunu belirtmiştir. Deneysel olarak stratosferik sıcaklıklar altında HCl'in polikristalin buz filminde adsorpsiyonu için iki farklı pik gözlenmiştir. Bir tanesi belirtilen zaman aralığında güçlü bir pik olması itibarıyla tersinir olmayan bir adsorpsiyona karşılık geldiği, diğeri ise göreceli olarak zayıf bir bağlanma modu olduğu için tersinir bir adsorpsiyona karşılık geldiği belirtilmiştir. Direk olarak deneysel veriler içermeyen bu sonuçlara göre, bu iki adsorpsiyon modunun kristal yüzeyindeki bağlanma bölgelerine ve tanecik boyutlarına bağlı olduğu belirtilmiştir. Ancak hangi adsorpsiyon modunun hangi bağlanma bölgesine karşılık geldiğine dair yeterli bilgiye ulaşılamamıştır. Öte yandan HCl'in buz ile etkileşerek düzensiz buz yapısını oluşturduğu da gözlenmiştir (McNeill et al., 2007).

#### **2.4.2. $\text{HNO}_3$ ' in küçük su kümeleri/buz yüzeyi etkileşimi**

$\text{HNO}_3$ , HCl gibi kuvvetli bir asit olup, atmosfer kimyası açısından önemli bir moleküldür. Nitrik asit ve hidratları ozon deliğinin meydana geldiği stratosferik bulutların önemli bir parçasıdır (Molina et al., 1987; Solomon et al., 1987; Lowe and MacKenzie, 2008). Hidrat yapılarına göre nitrik asidin küçük su kümeleri veya buz ve buz yüzeyi etkileşimlerine ait çalışmalar oldukça azdır. Nitrik asit büyük bir moleküldür ve HCl molekülüne göre olası birçok solvasyon bölgesine sahiptir. Nitrik asit verebileceği bir tane protona sahiptir ve altı tane proton alma bölgesi vardır. Dolayısıyla, nitrik asidin küçük su molekülleri ile olası solvasyon bölgelerini düşünerek potansiyel enerji yüzeyini tarayabilmek oldukça karmaşık bir işidir.

Nitrik asit ile yapılan çalışmaların çoğu sıvı fazdadır ve yapılan çalışmaların ortak noktası nitrik asidin sıvı yüzeyinde moleküler olarak kaldığı ve iyonlaşmaya uğramadığıdır. Deneysel ve teorik olarak bu çalışmalar kısaca özetlenecek olursa: Deneysel olarak  $H_2O/HNO_3$  çözeltisinin yüzeyi ve sıvı nitrik asidin O-H titreşimleri SFG (Sum Frequency Generation) tekniği ile incelenmiştir (Schnitzer et al., 1999; Shultz et al., 2000; Schnitzer et al., 2000). Sonuçta su yüzeyindeki hidrojen bağı ağının yığın nitrik asit konsantrasyonunun artması ile dağıldığını ve bu durumun moleküler nitrik asidin yüzeye yaklaşması ile meydana geldiğini ifade etmişlerdir. Yine aynı teknik ile  $HNO_3-H_2O$  etkileşimi  $CCl_4$  (karbon tetraklorür) ara yüzeyinde incelenmiştir (Kuo et al., 2007). Nitrik asidin moleküler olarak yüzeyde bulunduğu belirtilmiştir. Başka bir çalışmada nitrik asidin sıvı çözelti yüzeyi buhar/asit çözeltisi ara yüzeyinde yüzey-hassas titreşim spektroskopisi ile incelenmiştir. Uygun nitrik asit konsantrasyonu altında nitrik asidin N-O gerileme modunun tespiti ile moleküler nitrik asidin sıvı yüzeyinde var olduğu gösterilmiştir. (Kido Soule et al., 2007). Yine İnfrared spektroskopisi kullanılarak oda sıcaklığında  $HNO_3-H_2O$  ikili ve  $HNO_3-H_2SO_4-H_2O$  üçlü çözeltileri incelenmiştir (Yang et al., 2001). Nitrik asidin yüzeyde veya yüzeye yakın yerlerde moleküler olarak elde edildiği belirtilmiştir. Bianco et al. (2007) tarafından teorik olarak yapılan bir çalışmada sıvı yüzeyde nitrik asidin solvasyonu incelenmiştir. Bu proses için, reaksiyon serbest enerji hesabı yapılmıştır. Metodolojik olarak sistem kuantum mekaniksel olarak bir  $HNO_3...(H_2O)_3$  iç reaksiyon sistemini içermektedir. Bu sistem klasik olarak simüle edilen artan su molekülü sayısı ile oluşan kümeye eklenmiştir. Polarize olan su molekülleri iç yapıda sabit tutulmuştur. Sonuçta solvasyon derecesi dikkate alınmadığında nitrik asidin sıvı yüzeyde iyonik yerine moleküler halde kalmak istediği gözlenmiştir.

Nitrik asidin su/hava ara yüzeyinde ab initio moleküler dinamik simülasyonu yığın nitrik asit gibi hesaplanmıştır. Simülasyon sonuçlarına göre nitrik asit yığın çözelti içinde denge periyodundan hemen sonra iyonlaştığı gözlenmiş olup, bu durumun yüksek asitlik derecesi ile alakalı olduğu belirtilmiştir. İyonlaşmadan önce, oksijenlerin  $NO_2$  kısmını kaplamasıyla beraber iki tane kuvvetli hidrojen bağı oluşmaktadır. Bunun aksine, bir tane nitrik asit molekülünün yüzeye yakın bir su dilimi üzerine yerleştirildiğinde 25 ps'lık simülasyon süresince iyonlaşmadığı

gözlenmiştir. Bir tane kuvvetli hidrojen bağının su fazına doğru protonun yönlendiği ile genellikle ikinci kuvvetli hidrojen bağının da NO ile oluştuğu gözlenmiştir (Shamay et al., 2007). Başka bir çalışmada HCl ve HNO<sub>3</sub>'ün su/hava ara yüzeyinde iyonlaşması moleküler dinamik simülasyonu ile incelenmiştir. Metodolojik olarak yaklaşık 20-30 su molekülü asit hesaplamasının QM (kuantum mekanik) kısmını ve geriye kalan yaklaşık 170-180 su molekülü de MM (moleküler mekanik) kısmını oluşturmaktadır. Benzer sonuçlar bu çalışmada da gözlenmiş olup, asit iyonlaşmasının yığın içinde hemen gerçekleşirken, su yüzeyinde veya su yüzeyine yakın yerlerde iyonlaşmanın olabilmesi iki tane su molekülünün katılımı ile çözelti için gerekli olan 'kritik küme' oluştuğu anda meydana geldiği belirtilmiştir (Ardura and Donaldson, 2009).

Nitrik asidin iyonlaşma prosesi ayrıntılı olarak sıvı fazında Wang et al. (2009) tarafından CPMD (Car Parinello Moleküler Dinamik) ile yaklaşık 240 K sıcaklıkta çalışılmıştır. İyonlaşmanın sıvı yüzeyinin üstünde ilk katmanda meydana gelmediği belirtilirken, nitrik asit eğer üçüncü katmana yerleştirilirse (yığın) iyonlaşmanın meydana geldiği gözlenmiştir. Eğer nitrik asit, birinci ve ikinci yüzey katmanı arasına yerleştirilirse iyonlaşmanın genellikle oluştuğu, ancak asidin ve solvasyonun yönlendiğine bağlı olduğu belirtilmiştir. Eğer NO<sub>3</sub> kısmı veya proton alan su molekülü yeteri kadar hidratize olmazsa iyonlaşmanın meydana gelmediği belirtilmiştir. Bu durumun sıvı su derinliğine ve yönleneceğine bağlı olduğu gözlenmiştir. Detaylı simülasyon sonuçlarına göre, çözücü hareketlerine bağlı olarak nitrik asidin solvasyon basamakları için şartlar elde edilmiştir. Örneğin; NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> kontak iyon çiftinin (CIP; contact ion pair) oluşumu için asit ve su molekülü arasında yeteri kadar küçük O-O uzaklığı altında bir hidrojen bağının meydana gelmesi, hidratize olmuş su molekülü koordinasyon sayısı veya NO<sub>3</sub> kısmının yeteri kadar hidratize olması gerektiği gibi sonuçlara varılmıştır. Bu şartların tersine dönmesi ile hızlıca HNO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O moleküler çiftine dönülebileceği gibi, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.H<sub>2</sub>O.H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> solvent-ayrılmış iyon çiftine (SSP; solvent-separated ion pair) kararlı kontak iyon çifti oluşmadan geçilebileceği belirtilmiştir. Bu şartlar proton transfer yapısal parametre analizi ile yapılmıştır. Bu şartların göreceli olarak önemi yığın içinde yüzey bölgelerine göre farklılık göstermektedir. Ayrıca kontak iyon çiftinde Eigen katyon

( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) oluşumunun Zundel katyon ( $\text{H}_5\text{O}_2^+$ ) oluşumuna göre daha baskın olduğu gözlenmiştir. Ancak bu baskın durumun solvent-ayrılmış iyon çiftinde azaldığı gözlenmiştir.

$\text{HNO}_3$ 'in artan su molekülleri ile beraber oluşan küçük kümeleri için literatürde çok fazla çalışma yoktur. Ayrıca  $\text{HNO}_3$  molekülünün iyonlaşma mekanizması hakkında herhangi bir detaylı bir bilgide mevcut değildir. Deneysel olarak elde edilen bir sonuca göre nitrik asidin iyonlaşabilmesi için en az üç tane su molekülüne ihtiyacı olduğu belirtilmiştir (Ritzhaupt and Devlin, 1991). Kuantum mekaniksel olarak elde edilen bazı verilere göre de iyonlaşmanın olabilmesi için en az dört tane su molekülüne ihtiyaç olduğu bulunmuştur (McCurdy et al., 2002; Scott and Wright, 2004). Dolayısıyla, nitrik asidin iyonlaşma olayının incelenmesi mikrosolvasyon boyutu açısından olayın incelenmesi anlamına gelmektedir.

$\text{HNO}_3 \dots \text{H}_2\text{O}$  dimer yapısı için en kararlı halin nitrik asidin suya proton verici olarak davrandığı moleküler yapı olarak belirtilmiş olup, bağlanma enerjisi farklı seviyeden ve basis setler ile 7-10 kkal/mol aralığında değişmektedir. (Tao et al., 1996; Canagaratna et al., 1998; Staikova and Donaldson, 2001; McCurdy et al., 2002; Escribano et al., 2003; Scott and Wright, 2004; Dimitrova, 2004; Balcı and Uras-Aytemiz, 2011).

Yakın zamanda yapılan bir çalışmada,  $\text{HNO}_3 \dots \text{H}_2\text{O}$  dimer yapılarının potansiyel enerji yüzeyi taranmıştır ve MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde altı tane olası minimum yapı elde edilmiştir (Balcı and Uras-Aytemiz, 2011). Global minimum olarak elde edilen yapı için etkileşim enerjisi sıfır nokta titreşim enerjisi eklenmiş olarak -7,1 kkal/mol olarak elde edilirken, lokal minimum olarak elde edilen beş yapı için enerji aralığı -1,09 ile -0,71 kkal/mol aralığında değiştiği gözlenmiştir.

Nitrik asidin su sayısının en fazla dört olduğu ( $\text{HNO}_3$ )...( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>n</sub> etkileşimleri için birkaç çalışmadan bahsedilebilir. McCurdy et al. (2002) tarafından yapılan çalışmada ( $\text{HNO}_3$ )( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>n</sub> n=1-4 kümeleri MP2 seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti kullanılarak yapısal ve spektroskopik analiz sonuçları verilmiştir. Gaz fazında  $\text{NO}_3^- \cdot \text{H}_3\text{O}^+$  iyon

çiftinin  $n=4$  olduğu zaman gözlenebildiği sonucuna varılmıştır. Moleküler olarak elde edilen  $(\text{HNO}_3)(\text{H}_2\text{O})_4$  kümesi siklik ve homodromik bir yapıdır. Bu yapının 0,4 kkal/mol enerji farkı ile iyonik yapıdan daha kararlı olduğu gözlenmiştir. Ayrıca sıfır nokta enerjileri hesaba katıldığı zaman bu fark 1,5 kkal/mol olarak hesaplanmıştır.  $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}:\text{Ar}$  matriks sonuçları ile kuantum mekaniksel olarak elde edilen spektrum sonuçlarının da benzer olduğu gözlenmiştir (McCurdy et al., 2002).

Nitrik asidin su kümeleri ile solvasyonunu inceleyen başka bir kuantum mekaniksel çalışmada, nitrik asidin kararlı iyon çifti barındırabilmesi için en az dört tane su molekülüne ihtiyacı olduğu belirtilmiştir. Farklı başlangıç konfigürasyonuna sahip iki tane moleküler, bir tane iyonik  $(\text{HNO}_3)(\text{H}_2\text{O})_4$  kümesi elde edilmiştir. Moleküler olarak elde edilen iki küme hem siklik hem de homodromik bir yapıya sahiptir. Bu yapılardan moleküler olan yapılardan biri ile iyonik olan yapı daha önceden çalışılmamıştır (McCurdy et al., 2002). Moleküler olarak tespit edilen iki kümenin bağlanma enerjileri arasındaki fark B3LYP ve MP2 seviyesinde 6-311++G(2d,p) basis seti ile sıfır nokta enerjileri eklenmiş olarak sırasıyla; 0,4 ve 0,3 kkal/mol olarak hesaplanmıştır. Enerji açısından daha kararlı olan moleküler yapının bağlanma enerjisinin iyonik yapıdan, sıfır nokta enerjisi eklenmiş olarak B3LYP/6-311++G(2d,p) ve MP2/6-311++G(2d,p) seviyesinde sırasıyla; 3,5 ve 2,5 kkal/mol daha kararlı olduğu gözlenmiştir (Scott and Wright, 2004).

Yukarıda açıklanan her iki çalışmada da moleküler yapının iyonik yapıdan daha kararlı olduğu bulunmuştur (McCurdy et al., 2002; Scott and Wright, 2004). Bu durum  $\text{HCl}\dots(\text{H}_2\text{O})_4$  kümesinde tam tersidir ve iyonik yapı moleküler yapıdan daha minimum enerjiye sahiptir (Devlin et al., 2002; Buch et al., 2002). Ayrıca,  $(\text{HNO}_3)(\text{H}_2\text{O})_4$  kümelerinin potansiyel enerji yüzeyinin çok sığ olması iyonik olarak elde edilen yapının başlangıç halinin nitrat, hidronyum ve sudan oluşması nedeniyle diğer minimumların da olabileceği belirtilmiştir (Scott and Wright, 2004).

$\text{HNO}_3\dots\text{H}_2\text{O}$  dimer yapıları için altı tane minimum yapının elde edilmesi (Balcı and Uras-Aytemiz, 2011) artan su molekülleri ile potansiyel enerji yüzeyinde olası minimum sayısının daha fazla olduğunu göstermektedir. Bu yüzden nitrik asidin

otoiyonlaşma olayı su moleküllerin sayısı ve asidin su molekülleri ile beraber oluşturduğu hidrojen bağları (koordinasyon sayısı) sayısının bir fonksiyonu olarak tanımlanabilir.

HNO<sub>3</sub>'in buz ve buz yüzeyi ile etkileşimine ait deneysel sadece birkaç çalışma vardır. Bu çalışmalardan birinde buz nanoparçacıkları bir tabaka olacak miktarda HNO<sub>3</sub> gazına maruz bırakılmıştır. Yüzeyde iyonlaşmış asidin yanında, moleküler olarak adsorb olmuş HNO<sub>3</sub> olduğu önerilmiştir (Devlin et al., 1999). Diğer çalışma da ise direkt olarak H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> iyonun spektrumuna ait pik esas alınır, nitrik asidin kristal buz yüzeyinde iyonlaşması 130-150 K sıcaklık aralığında FTIR spektroskopisi ile incelenmiştir (Pursell et al., 2002). Yapılan her iki deneysel çalışmada moleküler seviyede HNO<sub>3</sub>'ün solvasyonuna ait bir açıklama bulunmamaktadır.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

Çalışma kapsamında iki farklı metot kullanılmıştır. Bu metotlardan ilki tamamen elektronik hesaplamalara dayalı olan kuantum mekaniksel hesaplamaları içerirken; diğeri yeni ve güçlü bir teknik olan ab initio moleküler dinamik simülasyonudur. Kuantum mekaniksel hesaplamalarda Gaussian 03 paket programı (Gaussian 03, Revision C.1, Frisch et al., Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2004); ab initio moleküler dinamik simülasyonunda Quickstep paket programı (<http://cp2k.berlios.de>, 2000-2004, Krack et al., 2005) kullanılmıştır.

Her iki yönteminde kendi alanında avantaj ve dezavantajları mevcuttur. Her iki yöntem için detaylı bilgi ve çalışma kapsamında nasıl uygulandıkları aşağıda ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

#### 3.1. Ab initio Moleküler Dinamik Simülasyon Hesaplama Detayları

Çalışma kapsamında, CP2K paket programının bir parçası olan ve Quickstep elektronik yapı kodunda tanımlanmış olan Ab Initio Moleküler Dinamik Simülasyonu kullanılmıştır (CP2K, 2000-2004; VandeVondele et al., 2005). Yeni ve alanında güçlü olan bu teknik sistemi hem elektronik hem de dinamik olarak inceleme fırsatı sunar. Böylece potansiyel enerji yüzeyi elektronik hesaplamalar ile incelenirken, sistem aynı zamanda klasik olarak tanımlanır.

Kodlamada, DFT (Yoğunluk Fonksiyon Teorisi) metodu uygulanmıştır. Genel olarak uygulama alanı oldukça geniş olan DFT güçlü bir tekniktir. Özellikle büyük ve kompleks sistemlerin hesaplanmasına izin verir. Elektronik sistem tamamen tek bir skalar fonksiyon olan elektron yoğunluğu ile tanımlandığı için hesaplama olarak oldukça ucuzdur. Toplam enerji, kuvvet, bağ uzunlukları, titreşim frekansları, elektron yoğunluğu gibi bir çok özellik DFT ile hesaplandığı için bu tekniğin avantajları olarak sayılabilir iken; uyarılmış enerji halleri, dalga fonksiyonu, süper iletkenlik gibi özellikler DFT ile hesaplanamadığı için dezavantajları olarak sayılabilir.



Kodlama, DFT'nin Kohn-Sham eşitliği ile Gaussian düzlem dalga metodu (plane wave method) ile beraber uygulanmıştır (Goedecker et al., 1996). Kohn-Sham eşitliği ile exchange correlation fonksiyonu modellenmiştir. Kohn-Sham orbitalleri atom merkezli Gaussian tipi orbital fonksiyonlarının lineer kombinasyonu kullanılarak genişletilmiştir. Kohn-Sham eşitliği tıpkı kuantum kimyasındaki Schrödinger eşitliğine uydurularak oluşturulmuştur. Tıpkı herhangi bir sistemde etkileşim halinde olan partiküller gibi bu eşitlik, etkileşim halinde olmayan partiküller için aynı elektron yoğunluğu türetilerek oluşturulmuştur. Kohn-Sham eşitliği aynı zamanda etkileşmeyen partiküllerin hareketinde uydurma bir yerel dış potansiyel ile tanımlanmıştır. Kısaca  $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  olarak gösterilen bu terim Kohn-Sham potansiyeli olarak adlandırılmaktadır. Kohn-Sham dalga fonksiyonu tek bir Slater determinant olup, bir dizi orbital setlerinden oluşturulmuştur.

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (3.1)$$

Eşitlik (3.1), Kohn-Sham eşitliğinin eigendeğer eşitliği ile gösterimidir. Burada  $\varepsilon_i$ , Kohn-Sham orbitali ile ilişkili orbital enerjisidir.  $\phi_i$ , ve  $N$ -partiküllü bir sistem için yoğunluk ise aşağıdaki eşitlik ile gösterilmiştir.

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (3.2)$$

Her bir Moleküler Dinamik basamağı için Born-Oppenheimer yüzeyinde olan örnekler için Moleküler Dinamik Simülasyon hesabı yapılmıştır. Ab initio Moleküler Dinamik Simülasyonuna tabi tutulan bütün yapılar için 1 fs'lık zaman aralığı uygulanmıştır. Genellikle simülasyon koştuşmaları 4-6 ps veya sisteme bağlı olarak daha uzun koştuşmaları içermektedir. Ayrıca, sabit enerji (NVE) simülasyonu yapılmıştır. Yani, sistem mol sayısı, hacim ve enerji değişiminden izole haldedir. Isı değişiminin olmadığı adyabatik bir sistem ile ilişkilendirilebilir. Bu çalışma genel olarak hidrojen bağlı sistemleri içerdęi için bağ oluşumu ve bağ kırılması gibi

olaylar mevcut olduğu için NVE örnek türü sistemi açıklamak için uygundur. Literatürde, bu metot farklı sistemlerde de denenmiştir (Siuda et al., 2008; Uras-Aytemiz et al., 2006).

### 3.1.1. Giriş parametreleri seçimi

Sistem için öncelikle uygun bir fonksiyon ve basis (temel) set seçimi yapılmıştır. Bir dizi fonksiyon ve temel set seçimi için test hesaplamaları yapılmıştır. Quickstep paket programında kodlama atomik orbitaller üzerinden değil düzlem dalgaları üzerinedir (plane waves). Atomik orbitaller ile düzlem dalgaları arasındaki fark kısaca şöyle özetlenebilir: Atomik orbitaller genellikle küçük temel setler kullanıldığında daha iyi sonuç verirler. Vakum bölgelerinin tanımlanması çok kolaydır. Bunun dışında temel fonksiyonlar nükleer pozisyonlara atak ederler ve dolayısıyla temel set pozisyon hatası meydana gelir (BSSE; basis set superposition error). Ayrıca atomik orbitaller ortogonal değildir. Öte yandan düzlem dalgalarının periyodik sistemlere özellikle katı sistemlere uygulanması çok kolaydır. Düzlem dalgaları, ortogondur ve Fourier Dönüşümü ve matris elementlerin hesabında çok pratiktirler. Bunun dışında BSSE hesabından serbesttirler. Dezavantajları ise, lokalize olmadıkları için polarizasyon için etkili değildirler. Ayrıca atomik dalga fonksiyonları oldukça fazla düzlem dalgasını ihtiyaç kılar. Kısaca, ab initio moleküler dinamik simülasyon hesaplamaların tamamı elektronik yük yoğunluğunu tanımlayan düzlem dalga hesabına dayanmaktadır.

Test hesaplamaları yapılırken aşağıda detaylı anlatılacağı üzere ab initio hesaplamalarında kullanılan MP2/aug-cc-pvdz hesaplamalarına göre yapılmıştır. Bu test hesaplamalarının önemli sebebi HCl için küçük su kümelerinde yapılan çalışmalarda DFT/B3LYP seviyesinin HCl molekülünün iyonlaşmasını teşvik ettiği bilinmesinden kaynaklanmaktadır (Buch et al., 2002). BLYP, PADE ve PBE fonksiyonları ile beraber polarize valans çiftli zeta Gaussian temel seti (DZVP) ile polarizasyon fonksiyonunun üç temel seti ile türetilmiş bir kuadrapol zeta gaussian valans temel seti (qzv3p) denenmiştir. Bunun için en basit olarak HNO<sub>3</sub>...H<sub>2</sub>O dimer yapısı için dimerleşme enerjileri hesap edilmiştir. BLYP/DZVP seviyesinde

dimerleşme enerjisi -9,17 kkal/mol olarak hesaplanıp, tartışma bölümünde anlatılacağı üzere literatür verileri içersinde uygun bir değer olduğu gözlenmiştir. Ancak birden fazla su içeren kümeler için moleküler dinamik koşturması yapıldığında BLYP/DZVP seviyesi nitrik asidin iyonlaşmasını olduğundan fazla gösterdiği için qzv3p temel set için test hesaplamaları yapılmıştır. Özellikle PBE fonksiyonu ile beraber qzv3p temel seti kullanıldığında  $\text{HNO}_3 \dots \text{H}_2\text{O}$  dimerleşme enerjisi -10,75 kkal/mol olarak hesaplanırken daha büyük sistemler için iyonlaşmayı teşvik ettiği gözlenmiştir. PADE/qzv3p seviyesinde dimerleşme enerjisi -19,72 kkal/mol olarak hesaplanıp, olduğundan daha büyük bir dimerleşme enerji değeri vermiştir. BLYP/qzv3p seviyesinde ise dimerleşme enerjisi -8,73 kkal/mol olarak hesaplanmıştır. Aynı zamanda büyük sistemler için test edildiğinde BLYP/dzvp veya PBE/qzv3p gibi iyonlaşmayı olduğundan fazla göstermediği tespit edilmiştir. Dolayısıyla, çalışma kapsamında BLYP fonksiyonu (Becke, 1998; Lee et al., 1988) ile beraber qzv3p temel seti kullanılmıştır.

Ayrıca DFT hesabı bütün elektronların hesaba katılması durumunda çok pahalı olacağı için, sahte potansiyellere ihtiyaç doğmuştur. Kodlamada iç elektronlar için sözde potansiyel tanımlanmış olup çalışma kapsamında Goedecker et al. (1996)'in uydurma potansiyeli kullanılmıştır.

Hesaplama yapılırken kullanılan düzlem dalga sayısı çok önemlidir. Sonsuz sayıda düzlem dalgası kullanılması olanaksız olduğu için düzlem dalga sayısını ifade eden limit (cutoff) terimi test hesaplamasına tabi tutulmuştur. Bu limit enerjisi bütün hesaplamalar süresince 300 Ry (1 Ry= 0,5 atomik birim enerji) alınmıştır. Kullanılan düzlem dalga sayısı özellikle sistemin enerjisi üzerine çok etkilidir. Bu terim ne kadar büyük alınırsa sistemdeki hata miktarıda o kadar elimine edilmiş olur. Örneğin, enerji olarak  $\text{HNO}_3 \dots \text{H}_2\text{O}$  dimer yapısında düzlem dalga limitinin 280 veya 300 Ry alınması arasında oldukça büyük enerji farkı vardır. Bu fark yaklaşık 6 kkal/mol kadardır. 400 Ry kullanıldığı zaman ise enerji açısından önemli bir farklılık gözlenmediği için hesaplama performansının etkilenmemesi açısından 300 Ry kullanılmıştır.

Bütün hesaplamalarda süperhücre kübik kutudur. Genel olarak bu kutu boyutu kümenin sahip olduğu en uzun uzaklığın iki katına alınması ile tanımlanır. Ancak çalışma kapsamında bu kutu boyutunun özellikle enerji üzerinde çok farklı değişmelere sebep olduğu gözlenmiştir. Örneğin,  $\text{HNO}_3$  ve  $\text{H}_2\text{O}$  monomer enerjileri kutu boyutundan çok etkilenmez iken,  $\text{HCl}$ 'in monomer enerjisi kutu boyutuna oldukça bağlıdır. Kutu boyutu 5 yerine 18,5 Å kullanılması enerjide 38 kkal/mol değerinde bir farka sebep olmaktadır. Kutu boyutunun biraz daha arttırılması enerjide çok fazla değişiklik yapmamıştır. Kutu boyutu  $\text{HNO}_3 \dots (\text{H}_2\text{O})_n$   $n=1-5$  sistemlerinde küme boyutunun en uzun uzaklığının iki katı alınarak hesaba katılmıştır ve uzunluğu 10 Å ile 18 Å arasında değişmektedir. Diğer taraftan sisteme  $\text{HCl}$  ilave edilmesi ile oluşan  $\text{HNO}_3 \dots \text{HCl} \dots (\text{H}_2\text{O})_n$   $n=1-6$  kümelerinde kutu boyutu bütün kümelerde küçükdalga terimi (wavelet) de kullanılarak 18,5 Å olarak alınmıştır. Buz yapılarında kutu boyutu kullanılan kristal buz yapısının birim hücrelerine göre alınmış olup detaylı bilgi Araştırma Bulguları ve Tartışma kısmında açıklanmıştır.

Son olarak sıcaklık parametresinden bahsedilecek olursa; genel olarak düşük sıcaklıklarda sistem simüle edilmiştir. Ortalama 130 K sıcaklıkta çalışılmıştır. Diğer taraftan düşük sıcaklıkta çalışmak ile sistemi daha durağan inceleme fırsatı bulunabildiğinden dolayı olası mekanizmaları analiz edebilme imkanı sağlar. Ancak, önemli yapılar için farklı sıcaklıklar proton dinamiği açısından analiz edilmiştir.

### 3.2. Ab Initio Hesaplama Detayları

AIMD (ab initio moleküler dinamik simülasyon) hesaplamada ucuz olan DFT metodunu seçtiği için  $\text{HNO}_3 \dots (\text{H}_2\text{O})_n$   $n=1-5$  ve  $\text{HNO}_3 \dots \text{X} \dots (\text{H}_2\text{O})_n$   $n=1-6$  ( $\text{X}=\text{HCl}$ ,  $\text{HOCl}$ ) küçük kümelerin testi için daha yüksek seviyeden tamamen elektronik hesaplamalara dayanan Gaussian 03 paket programı ile bütün yapılar optimizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Yapıların gerçek bir minimuma karşılık geldiği, Harmonik yaklaşımdan elde edilen tüm frekans değerlerinin tümünün pozitif olmasıyla kontrol edilmiştir. Yapısal parametreler (bağ uzunluğu) yanında Harmonik yaklaşımdan normal mod analizleri de hesaplanmıştır. Ab initio hesaplamaları tamamen statik hesaplamalara dayandığı için sonuçlar direk olarak gaz fazı değerleri olarak

değerlendirilebilir. Bu yöntemin dezavantajı özellikle çalışma kapsamında önemli olan hidrojen bağlı sistemlerdeki proton dinamiği hakkında bilgi edinilememesidir.

### 3.2.1. Metot ve temel set seçimi

Ab initio hesaplamaları çalışma kapsamında  $\text{HNO}_3 \dots (\text{H}_2\text{O})_n$   $n=1-5$ ,  $\text{HNO}_3 \dots \text{X} \dots (\text{H}_2\text{O})_n$   $n=1-6$  ( $\text{X}=\text{HCl}$ ,  $\text{HOCl}$ ) ve  $\text{HNO}_3 \dots \text{X} \dots \text{H}_2\text{O}$   $\text{X}=\text{HCl}$ ,  $\text{HOCl}$  üçlü sistemlerini içermektedir. Her bir yapı Quickstep ile optimize edildikten sonra B3LYP ve ikinci dereceden Møller-Plesset perturbasyon teorisi (MP2) ile optimizasyona tabi tutulmuştur. Daha yüksek seviyeden CCSD(T) hesaplamalar sadece  $\text{HNO}_3 \dots \text{X} \dots \text{H}_2\text{O}$   $\text{X}=\text{HCl}$ ,  $\text{HOCl}$  üçlü sistemleri için yapılmıştır.

$\text{HNO}_3 \dots \text{X} \dots \text{H}_2\text{O}$   $\text{X}=\text{HCl}$ ,  $\text{HOCl}$  üçlü sistemleri dışında ki  $\text{HNO}_3 \dots (\text{H}_2\text{O})_n$   $n=1-5$  ve  $\text{HNO}_3 \dots \text{X} \dots (\text{H}_2\text{O})_n$   $n=1-6$  ( $\text{X}=\text{HCl}$ ,  $\text{HOCl}$ ) büyük kümelerin analizinde her bir yapı tamamen Dunning'in aug-cc-pvdz temel seti ile optimize edilmiştir. Bu temel setin özellikle hidrojen bağlı sistemlerin açıklanmasında çok iyi olduğu bilinmektedir (Scheiner, 1997). Ayrıca literatürde küçük su kümelerinde  $\text{HNO}_3$  ve  $\text{HCl}$  molekülleri için MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde hesaplamalar yapılmış olup deneysel veriler ile bu metot ve temel setin uyum içinde olduğu gözlenmiştir (McCurdy et al., 2002; Sedo et al., 2009; Buch et al., 2002).

Aşağıda Çizelge 3.1'de  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HOCl}$  ve  $\text{H}_2\text{O}$  moleküllerine ait yapısal parametreler deneysel veriler ile karşılaştırılmalı olarak verilmiştir.

Çizelge 3.1. HNO<sub>3</sub>, HCl, HOCl ve H<sub>2</sub>O moleküllerinin yapısal parametreleri, uzaklıklar (r) olarak Angstrom biriminden ve açılar derece (a) biriminden verilmiştir.

Yapısal parametreler	MP2/aug-cc-pvdz	MP2/aug-cc-pvtz	Deneysel
HNO <sub>3</sub>			<sup>1</sup>
r(O-H)	0,977	0,973	0,964
r(N-O)	1,416	1,406	1,406
r(N-O2)	1,222	1,212	1,211
r(N-O3)	1,211	1,201	1,199
HCl			<sup>2</sup>
r(H-Cl)	1,287	1,274	1,274
HOCl			<sup>3</sup>
r(O-H)	0,974	0,968	0,967
r(Cl-O)	1,732	1,697	1,690
a(H-O-Cl)	101,9	102,4	102,4
H <sub>2</sub> O			<sup>4</sup>
r(O-H)	0,965	0,961	0,958
a(HOH)	103,8	104,1	104,5

<sup>1</sup> Cox and Riveros, (1965).

<sup>2</sup> Amirand and Maillard, (1988).

<sup>3</sup> Dibble and Francisco, (1995).

<sup>4</sup> Benedict et al. (1956).

Çizelge 3.1'e bakıldığında her bir moleküle ait yapısal parametrelerinin MP2/aug-cc-pvtz seviyesinde deneysel veriler ile uyum içinde olduğu gözlenmiştir. Ancak büyük sistemlerin minimizasyonunda aug-cc-pvtz basis seti bilgisayar kaynakları açısından çok zor olduğu için HNO<sub>3</sub>...(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> n=1-5 ve HNO<sub>3</sub>...X...(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> n=1-6 (X=HCl, HOCl) büyük kümelerin analizinde temel set seçimi aug-cc-pvdz olmuştur. Diğer taraftan HNO<sub>3</sub>...X...H<sub>2</sub>O X=HCl, HOCl üçlü sistemlerin analizinde hem aug-cc-pvdz hem de aug-cc-pvtz temel setleri kullanılmıştır. MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde yapılan optimizasyon sonrasında her bir üçlü yapı MP2/aug-cc-pvtz seviyesinde hesaplamaya tabi tutulmuştur. Ancak harmonik frekans analizi yine bilgisayar kaynakları açısından yapılmamıştır. MP2/aug-cc-pvtz seviyesinde optimize edilen yapılar ayrıca CCSD(T) seviyesinde aug-cc-pvdz temel seti ile de tek bir nokta enerji hesabına tabi tutulmuştur. Hem MP2/aug-cc-pvtz hem de CCSD(T)/aug-cc-pvdz seviyesinde elde edilen enerji değerleri, MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde sıfır nokta titreşim enerjileri eklenerek düzeltilmiştir.

### 3.3. Enerji Hesabı

#### 3.3.1. Bağlanma enerjisi hesabı

Çalışma kapsamında incelenen sistemlerin bağlanma enerjisi her iki metot ile gerekli sistemler için hesaplanmıştır. Bağlanma enerjisi kümenin optimizasyon sonucunda elde edilen enerji değerinden kümede mevcut olan monomer yapıların serbest haldeki enerji değerlerinin toplamından çıkarılması sonucu elde edilir. Genel olarak deneysel veriler ile karşılaştırma yapabilmek için bağlanma enerjilerinin BBSE hesabı ile düzeltilmesi gerektiği bilinmektedir (Peterson et al., 1995; Van Mourik and Dunning, 1997; Woon et al., 1996). Düzlem dalga metodu BSSE hesabından bağımsız olduğu için atomik orbitaller üzerinden hesaplanan enerji değerlerinde bu hata çıkmaktadır. Denk metodu (Counterpoise Method) ile bu BSSE kaynaklı hata elimine edilir. (Boys and Bernardi, 1970). Düzeltilmemiş enerji değerleri ile tahmin edilen lokal minimumların BSSE hatasının düzeltilmesi ile sırasının değiştiği bilinmektedir. Ancak  $\text{HNO}_3 \dots (\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=1-5$ ),  $\text{HNO}_3 \dots \text{X} \dots (\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=1-6$ )  $\text{X}=\text{HCl}$ ,  $\text{HOCl}$  ve buz sistemleri incelenirken herhangi bir potansiyel enerji yüzeyi taraması amaçlanmadığı için bu sistemlere ayrıca BSSE (basis set superposition error) hesabı yapılmamıştır. Ayrıca literatürde nitrik asit su kompleksleri üzerine yapılan çalışmalarda BSSE etkisinin kümede çok az olduğu görülmüş olup (2-3%), çoğu çalışmada bu etki göz ardı edilmiştir (Staikova and Donaldson, 2001; Frisch et al., 1986). Ancak BSSE hesabının kullanılan metot ve temel set seçimine çok bağlı olduğu gözlenmiş olup, detaylı bilgi Tartışma kısmında anlatılmıştır.

Bağlanma enerji hesabı örneğin;  $\text{HNO}_3 \dots (\text{H}_2\text{O})_3$  kümesi için aşağıdaki eşitlik ile hesaplanabilir.

$$E_{bağ} = E_{\text{HNO}_3 \dots (\text{H}_2\text{O})_3} - (nE_{\text{H}_2\text{O}} + E_{\text{HNO}_3}) \quad (3.3)$$

Yukarıda verilen Eşitlik (3.3) benzer şekilde örneğin;  $\text{HNO}_3 \dots \text{HCl} \dots (\text{H}_2\text{O})_3$  kümesi içinde hesaplanabilir.

$$E_{bağ} = E_{HNO_3...HCl...(H_2O)_3} - (nE_{H_2O} + E_{HNO_3} + E_{HCl}) \quad (3.4)$$

Buz yüzeyinde incelenen HNO<sub>3</sub> için ise enerji hesabı ise;

$$E_{bağ} = E_{Buz...HNO_3} - (E_{Buz} + E_{HNO_3}) \quad (3.5)$$

şeklinde hesaplanabilir.

### 3.3.2. Toplanamama enerjisi hesabı

Toplanamama enerjisi hesabı çalışma kapsamında incelenen HNO<sub>3</sub>...X...H<sub>2</sub>O X=HCl, HOCl üçlü sistemleri için yapılmıştır. Bu üçlü sistemler hidrojen bağlı sistemler olup, hidrojen bağının ölçüsünde direk olarak kümenin kooperatif etkisi ile açıklanabilir. Kooperatif etki genel olarak ikiden fazla molekül içeren kümelerde bir faktördür. Bu faktör örneğin; HNO<sub>3</sub>...HCl...H<sub>2</sub>O düzenindeki bir hidrojen bağlı bir sistemde, proton alıcı olan HCl molekülünün HNO<sub>3</sub>'den proton alıp aynı zamanda H<sub>2</sub>O'ya proton verici olduğu zaman, HNO<sub>3</sub>...HCl ve HCl...H<sub>2</sub>O arasındaki hidrojen bağı daha da kuvvetlenir. Bu yüzden kooperatif etki böyle bir kümede pozitif bir etki yapmış olur. Sonuçta toplam etkileşim enerjisi, molekül çiftlerinin toplam etkileşim enerjisinden daha büyük olur. Bu hidrojen bağlı sistemlerdeki kümenin dipol momentini ve titreşim frekanslarını değiştirir.

Kooperatif etki kümeye pozitif katkı dışında negatif katkıda da bulunabilir. Böyle bir durum örneğin; HNO<sub>3</sub> ve HCl'in aynı anda suya proton verici olması ile olabilir. Dolayısıyla, kooperatif etki sisteme negatif katkıda bulunduğu için bu durum anti kooperatif etki olarak tanımlanır. Bu negatif katkı ile sistemin toplam etkileşim enerjisi molekül çiftlerinin toplama enerjisinden daha az olur ve tıpkı kooperatif etki de olduğu gibi kümenin dipol momentini ve titreşim frekansları değişir (Weimann et al., 2006).



Yukarıda bahsedilen hem kooperatif hem de anti kooperatif etki moleküler kümelerin toplanamama özellikleri olarak tanımlanır. Üçlü kümeler için önemli olan bu toplanamama özelliği enerji olarak aşağıdaki eşitlik ile hesaplanabilir.

$$\Delta E_{\text{toplanamama}} = \Delta E_{ETK,ABC} - \Delta E_{ETK,AB} - \Delta E_{ETK,AC} - \Delta E_{ETK,BC} \quad (3.6)$$

Yukarıdaki eşitlikte gösterilen A...B...C üçlü sisteminde  $\Delta E_{ETK,AB}$ ,  $\Delta E_{ETK,AC}$  ve  $\Delta E_{ETK,BC}$  küme içersindeki dimer yapıların etkileşim enerjilerini ifade etmektedir. Ayrıca eşitlikte verilen etkileşim enerjileri BSSE hesabına tabi tutulan enerji değerleridir.  $\text{HNO}_3 \dots \text{X} \dots \text{H}_2\text{O}$  X=HCl, HOCl üçlü sistemleri için etkileşim enerjileri Boys and Bernardi, (1970) tanımlanması kullanılarak BSSE hesabı ile düzeltilmiştir. BSSE hesabı, Boys and Bernardi, (1970) tanımlanmasına göre optimize olmuş son yapı alınarak uygulanmaktadır.  $\text{HNO}_3 \dots \text{HCl} \dots \text{H}_2\text{O}$  üçlü sistemleri üzerine yapılan bir çalışmada, denk metodu (Counterpoise Method) ile moleküller arası uzaklıkların standart gradyan optimizasyonu ile elde edilen değerden çok az uzun olduğu görülmüş olup, bu farklılık B3LYP/aug-cc-pvqz seviyesinde sadece 0,003 Å olduğu gözlenmiştir (Gomez et al., 2009). Ayrıca su dimeri üzerine yapılan bir çalışmada da bu farklılığın daha büyük bir temel set kullanımı ile daha da küçüldüğü belirtilmiştir (Hobza et al., 1999).

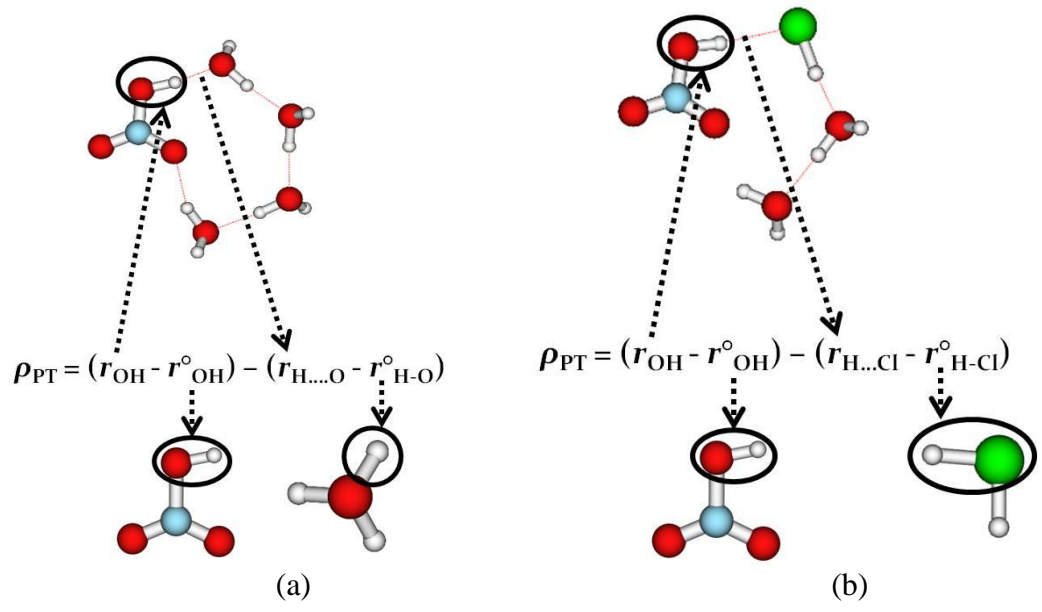
### 3.4. Proton Transfer Parametresi ( $\rho_{PT}$ ) Hesabı

Proton transfer parametresi, çalışma kapsamında incelenen sistemlerde proton hareketinin hem statik hem de dinamik olarak nasıl değiştiği hakkında detaylı bilgi alabilmek için hesaplanmıştır. İncelenen sistem için geometrik parametreler (bağ uzunlukları) üzerinden hesaplanan bu parametre ile nümerik olarak bir değer elde edilir. Proton transfer parametresi, çalışma kapsamında incelenmesi amaçlanan  $\text{HNO}_3$ 'in küçük su kümeleri veya buz yüzeyindeki iyonlaşma derecesi hakkında bilgi edinebilmek adına çok önemli bir analiz yöntemi olarak kullanılmıştır. Tartışma kısmında analiz edilen sistemlerde bu parametrenin yapısal, enerji ve spektroskopik açıdan ilişkisi detaylı olarak incelenmiştir.

Proton transfer parametresi ( $\rho_{PT}$ )  $\text{HNO}_3$  için küçük su kümelerinde veya buz sisteminde aşağıdaki eşitlik ile hesaplanabilir (Kurnig and Scheiner, 1987).

$$\rho_{PT} = (r_{OH} - r^{\circ}_{OH}) - (r_{H\dots O} - r^{\circ}_{H-O}) \quad (3.7)$$

Örnek  $\rho_{PT}$  gösterimleri Şekil 3.1’ de verilmiştir. Yukarıda verilen eşitlik (3.7)’nin sağ tarafındaki  $r_{OH}$  ve  $r^{\circ}_{OH}$  değerleri sırasıyla;  $\text{HNO}_3$ ’in etkileşim halinde olduğu komplekslerdeki O-H bağ uzunluğu ve izole haldeki monomer O-H bağ uzunluğudur. Diğer taraftan eşitliğin sol tarafındaki  $r_{H\dots O}$  ve  $r^{\circ}_{H\dots O}$  uzaklıkları ise sırasıyla;  $\text{HNO}_3$ ’in etkileşim halinde olduğu su molekülü ile arasındaki H...O hidrojen bağ uzaklığı ve  $\text{H}_3\text{O}^+$  iyonunun izole haldeki H-O uzunluğudur. Örneğin;  $\text{HNO}_3\dots(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=1-5$ ) kümelerinde, eğer ilk terim ( $r_{OH} - r^{\circ}_{OH}$ ) yaklaşık olarak sıfır ise o zaman  $\rho_{PT}$  negatif değerli olur ve kümenin moleküler yani iyonik olmadığını gösterir. Eğer  $\rho_{PT} > 0$  ise o zaman ikinci terim ( $r_{H\dots O} - r^{\circ}_{H-O}$ ) yaklaşık sıfırdır ve komplekste iyon çifti mevcuttur. Proton transfer parametresinin ( $\rho_{PT}$ ) yaklaşık sıfıra yakın olması ise protonun, nitrik asit ve su molekülü arasında paylaşım halinde olduğunu gösterir. Diğer taraftan örneğin,  $\text{HNO}_3\dots\text{HCl}\dots(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=1-6$ ) kümelerinde  $\text{HNO}_3$ ’in HCl’e proton verici olduğu yapılarda  $\rho_{PT}$  değeri için eşitlik (3.7)’de verilen ikinci terimde  $r_{H\dots O}$  ve  $r^{\circ}_{H-O}$  uzaklıkları sırasıyla;  $r_{H\dots Cl}$  ve  $r^{\circ}_{H-Cl}$  olarak değişir. Proton transfer parametresinin benzer ve farklı sistemlerde uygulamaları literatürde mevcuttur (Canagaratna et al., 1998; Craddock et al., 2008; Wang et al., 2009; Sedo et al., 2009).



Şekil 3.1. Örnek proton transfer parametresi ( $\rho_{PT}$ ) hesabı gösterimleri

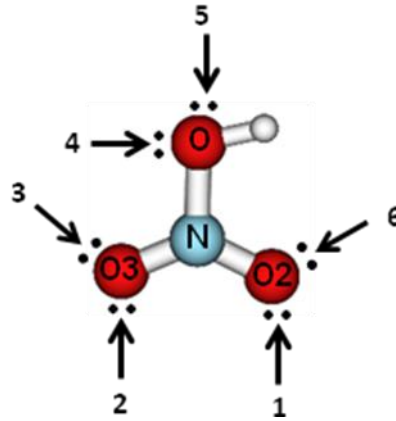
## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

### 4.1. $\text{HNO}_3 \dots (\text{H}_2\text{O})_n$ (n=1-5) kümeleri sonuçları

$\text{HNO}_3$ 'ün su içinde oto-iyonlaşma olayını inceleyebilmek için monomer  $\text{HNO}_3$  yapısına birer birer su eklenerek  $(\text{HNO}_3)(\text{H}_2\text{O})_n$  n=1-5 kümeleri oluşturulmuştur. Bu kümelerinin enerji, yapısal ve spektroskopik sonuçları ab initio moleküler dinamik simülasyonu ve kuantum mekaniksel hesaplamalar ile ilgili başlıklar altında aşağıda tartışılmıştır.

#### 4.1.1. $\text{HNO}_3 \dots (\text{H}_2\text{O})_n$ (n=1-5) kümelerinin tanımlanması

$\text{HNO}_3$ 'ün oto-iyonlaşma olayını inceleyebilmek için verilen su sayısı ve  $\text{HNO}_3$ 'ün sahip olduğu koordinasyon sayısına göre bütün yapılar adlandırılmıştır.  $\text{HNO}_3$  molekülü bir tane protona ve su moleküllerinin protonlarının etkileşebileceği altı tane proton alma bölgesine sahiptir. Şekil 4.1'de etiketlenmiş  $\text{HNO}_3$  monomer yapısı verilmiştir. Çalışma kapsamında incelenen bütün  $\text{HNO}_3 \dots (\text{H}_2\text{O})_n$  (n=1-5) kümeleri  $\text{HNO}_3$  monomer yapısına göre etiketlenmiştir. Her bir yapıda  $\text{HNO}_3$  protonunu su molekülünün oksijenine vermektedir. Dolayısıyla, koordinasyon sayısı  $\text{HNO}_3$  molekülünün sahip olduğu hidrojen bağları toplamı ile belirtilmiştir.

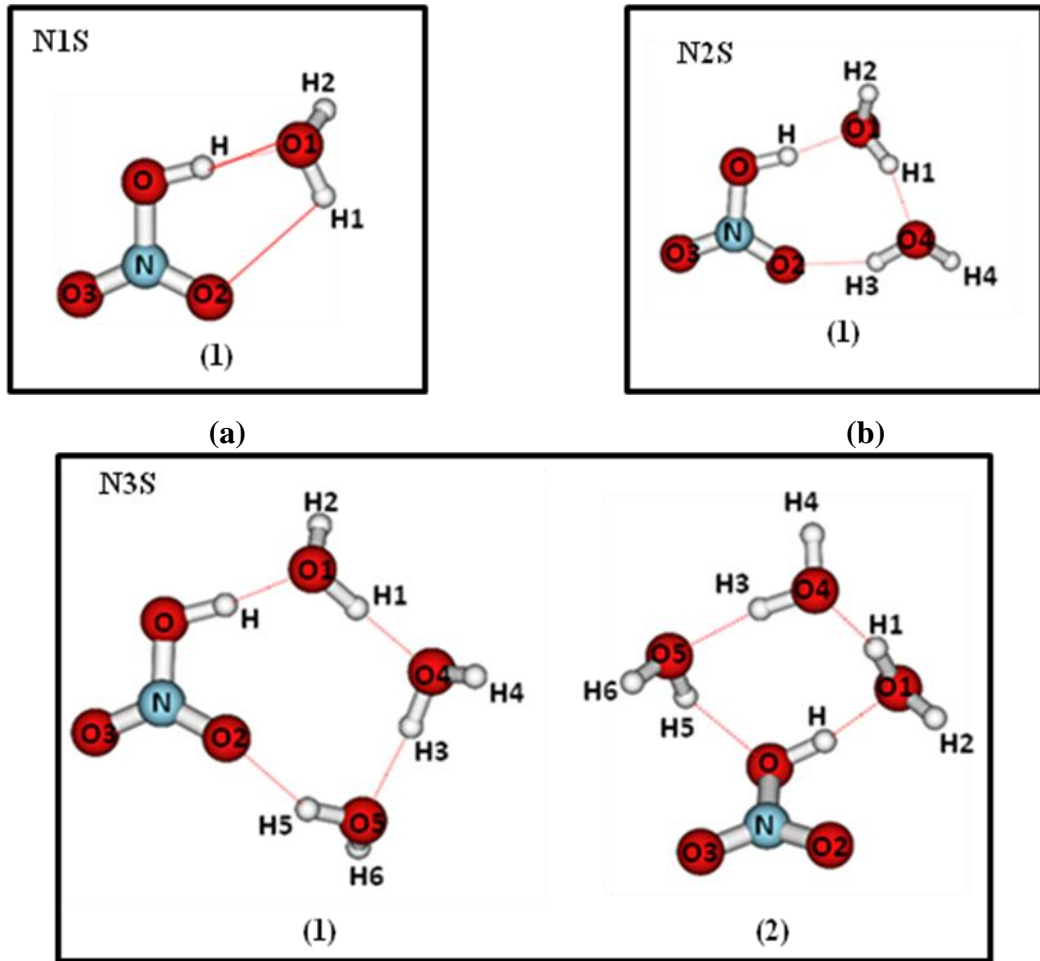


Şekil 4.1. Etiketlenmiş  $\text{HNO}_3$  molekülü

$\text{HNO}_3 \dots (\text{H}_2\text{O})_n$  (n=1-5) kümeleri önce BLYP/qzv3p seviyesinde optimize edilmiştir. Elde edilen yapılar B3LYP/aug-cc-pvdz ve yüksek seviyeden MP2/aug-cc-pvdz

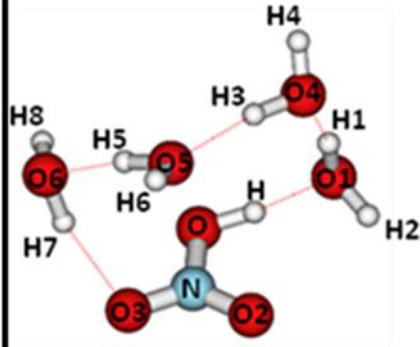
seviyesinde enerji minimizasyonuna tabi tutulmuştur. MP2 optimizasyonu süresince bazı yapılarda yapısal olarak değişiklikler meydana gelmiştir.

Şekil 4.2’de MP2 seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti ile optimize olmuş  $\text{HNO}_3 \dots (\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=1-5$ ) kümeleri verilmiştir. Her bir yapıda notasyon nitrik asit ve suyun baş harflerine göre (örneğin; NS) yapılmıştır ve  $\text{N}_n\text{S}-m$  şeklinde ifade edilmiştir. Burada  $n$  su molekülü sayısını,  $m$  de ilgili kümelerdeki durumu belirtmektedir. Örneğin;  $\text{N}_4\text{S}-3$ ,  $\text{HNO}_3 \dots (\text{H}_2\text{O})_4$  kümelerindeki üçüncü yapı anlamına gelmektedir. Her bir yapı su moleköl sayısı ve koordinasyon sayısına göre gruplanmıştır. Şekil 4.2’de su moleköl sayısının 4 ve 5 olduğu durumlarda koordinasyon sayısının iki ve üç olduğu kümeler ayrılmıştır. Her bir gruptaki yapılar artan enerjilere göre dizilmiştir. Ayrıca,  $\text{N}_4\text{S}-8$  ve  $\text{N}_5\text{S}-2$  dışındaki tüm yapılarda optimizasyon basamağı moleküler  $\text{HNO}_3$  ile başlamıştır.

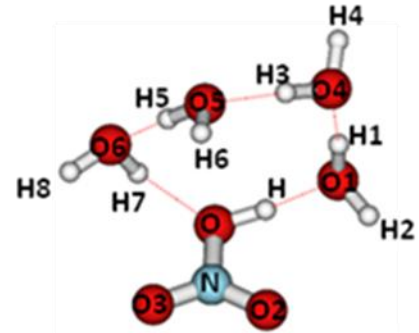


(c)

N4S  
Koordinasyon sayısı=2



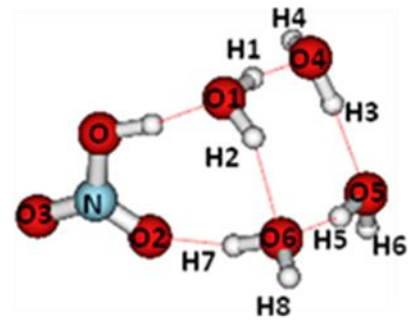
(1)



(2)



(3)

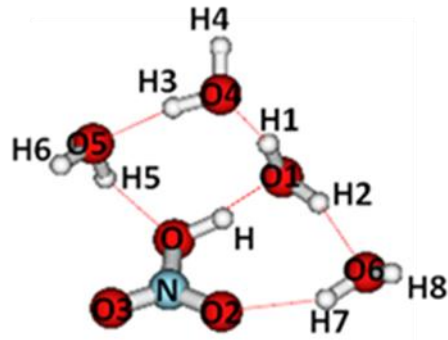


(4)

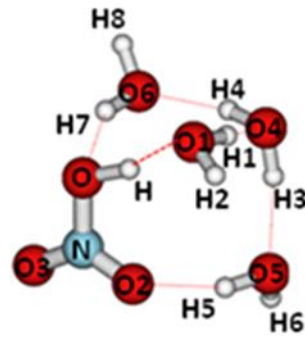
(d)

N4S

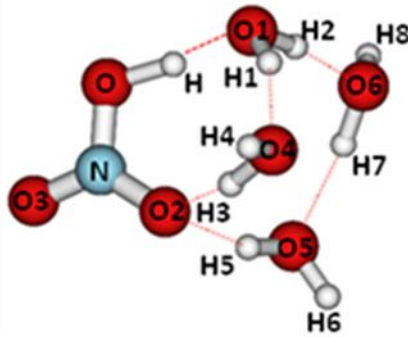
Koordinasyon sayısı=3



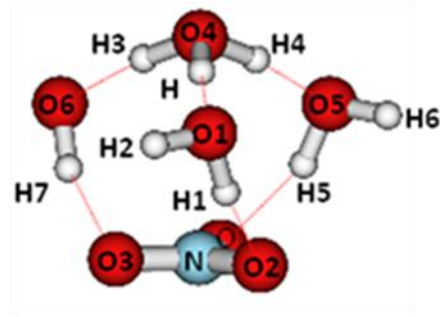
(5)



(6)



(7)

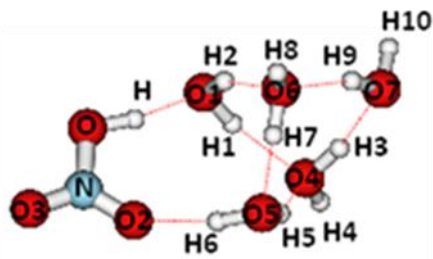


(8)

(e)

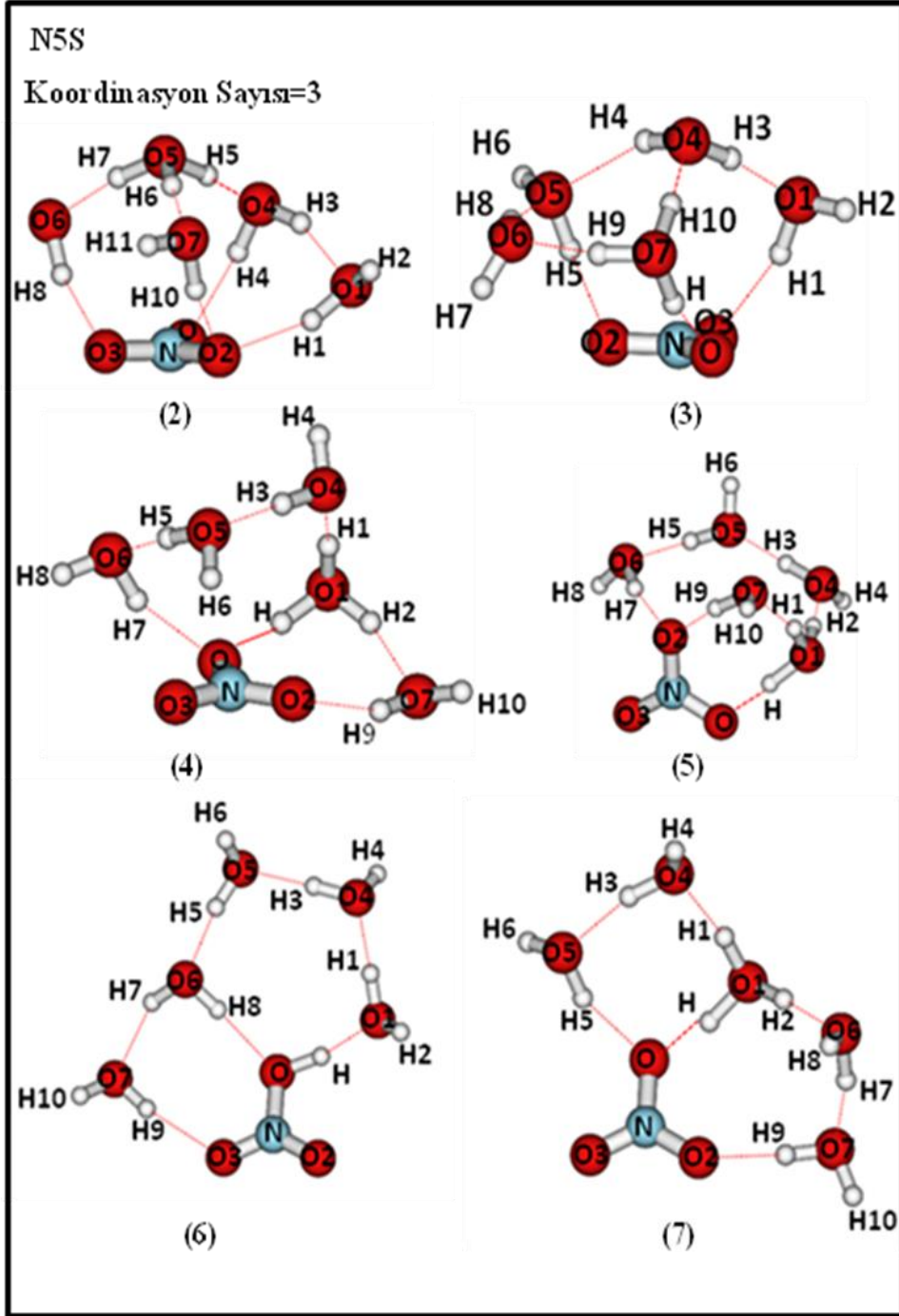
N5S

Koordinasyon sayısı=2



(1)

(f)



(g)

Şekil 4.2. MP2 seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti ile optimize edilmiş  $\text{HNO}_3 \dots (\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n=1-5$  kümeleri. (a)  $\text{HNO}_3 \dots \text{H}_2\text{O}$ , (b)  $\text{HNO}_3 \dots (\text{H}_2\text{O})_2$ , (c)  $\text{HNO}_3 \dots (\text{H}_2\text{O})_3$ , (d)-(e)  $\text{HNO}_3 \dots (\text{H}_2\text{O})_4$ , (f)-(g)  $\text{HNO}_3 \dots (\text{H}_2\text{O})_5$  kümeleri



#### 4.1.2. HNO<sub>3</sub>...(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> n=1-5 kümelerinin enerji sonuçları

Şekil 4.2’de verilen HNO<sub>3</sub>...(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n=1-5) kümelerinin hepsi HNO<sub>3</sub>’in su içindeki oto-iyonlaşma olayını inceleyebilmek için oluşturulmuştur. Burada herhangi bir potansiyel enerji yüzeyi taraması yapılamamış olup, artan su molekül sayısı ve HNO<sub>3</sub>’in yapmış olduğu koordinasyon sayısı baz alınarak su içindeki solvasyon ve iyonlaşması araştırılmaya çalışılmıştır. Şekil 4.2’de verilen yapıların ayrılmış parçalarına göre hesaplanmış bağlanma enerjileri BLYP/qzv3p, B3LYP/aug-cc-pvdz ve MP/aug-cc-pvdz seviyesinde Çizelge 4.1’de verilmiştir. Çizelgede karşılaştırma yapma amacıyla önceden rapor edilmiş kuantum mekaniksel hesaplama sonuçları da vardır.

Çizelge 4.1. NnS-m kümeleri için sıfır nokta enerjileri (ΔSNE) ile düzeltilmiş enerji değerleri ve parantez içinde sıfır nokta enerjisi ile düzeltilmemiş enerji değerleri. Bütün enerji değerleri kkal/mol birimindedir

Sistem	BLYP (qvz3p)	B3LYP (aug-cc-pvdz)	MP2 (aug-cc-pvdz)	B3LYP 6-311++G(2d,p) <sup>2</sup>	MP2 6-311++G(2d,p) <sup>2</sup>	B3LYP (aug-cc-pvtz) <sup>3</sup>	MP2 6-311++G(2d,p) <sup>4</sup>	B3LYP 6-311++G(3df,3dp) <sup>5</sup>	MP2 6-311++G(2df,2pd) <sup>6</sup>
N1S	-8,73	-7,56 (-9,56)	-8,14 <sup>1</sup> (-10,31)	-10,2 (-10,2)	-8,5 (-10,6)	-7,00 (-9,07)	-7,2 (-9,5)	-7,5	
N2S	-20,14	-14,98 (-19,26)	-16,18 <sup>1</sup> (-20,59)	-18,2 (-20,5)	-17,0 (-21,6)	-14,00 (-18,38)			
N3S-1	-29,22	-21,87 (-28,28)	-23,86 <sup>1</sup> (-30,60)	-25,2 (-29,7)	-24,6 (-31,6)	-20,45 (-27,00)			-24,0 (-31,1)
N3S-2	-28,77	-18,88 (-25,29)	-20,55 (-27,32)	-25,0 (-29,6)	-25,0 (-32,0)				-23,68 (-30,72)
N4S-1	-37,18	-28,05 (-36,63)	-31,97 (-41,04)	-32,8 (-39,7)	-33,4 (-42,7)				
N4S-2	-38,71	-28,75 (-37,16)	-31,87 (-40,88)						
N4S-3	-37,80	-28,94 (-37,63)	-31,45 <sup>1</sup> (-40,53)	-32,4 (-39,2)	-33,1 (-42,4)				
N4S-5	-35,93	-27,57 (-35,57)	-31,17 (-39,68)						
N4S-6	-35,42	-26,10 (-34,28)	-30,72 (-39,37)						
N4S-7	-36,57	-27,39 (-35,51)	-30,70 (-39,31)						
N4S-4	-37,18	-28,53 (-36,62)	-30,58 (-39,91)						
N4S-8	-34,78	-25,05 (-34,60)	-29,94 <sup>1</sup> (-40,15)	-28,9 (-36,8)	-30,6 (-41,0)				

Çizelge 4.1. NnS-m kümeleri için sıfır nokta enerjileri ( $\Delta$ SNE) ile düzeltilmiş enerji değerleri ve parantez içinde sıfır nokta enerjisi ile düzeltilmemiş enerji değerleri. Bütün enerji değerleri kkal/mol birimindedir (devamı)

N5S-2	-46,11	-33,59 (-45,29)	-39,82 (-52,21)						
N5S-1	-45,17	-34,45 (-46,85)	-39,80 (-52,26)						
N5S-3	-45,41	-32,71 (-44,61)	-39,02 (-51,59)						
N5S-4	-46,46	-34,82 (-45,63)	-38,54 (-50,09)						
N5S-5	-47,21	-34,57 (-45,65)	-38,14 (-49,66)						
N5S-6	-43,25	-34,59 (-45,22)	-37,89 (-49,09)						
N5S-7	-45,06	-33,53 (-44,61)	-37,80 (-48,99)						

<sup>1</sup> McCurdy et al. (2002)

<sup>2</sup> Scott and Wright, (2004)

<sup>3</sup> Escribano et al. (2003)

<sup>4</sup> Tao et al. (1996)

<sup>5</sup> Staikova and Donaldson, (2001)

<sup>6</sup> Sedo et al. (2009)

Çizelge 4.1’de verilen enerji sonuçlarına göre yapılar kendi aralarında tartışılabilir.  $\text{HNO}_3 \dots (\text{H}_2\text{O})_n$   $n=1-3$  kümeleri farklı seviyeden ve deneysel olarak literatürde çalışılmıştır (Tao et al., 1996; Canagaratna et al., 1998; Staikova and Donaldson, 2001; McCurdy et al., 2002; Escribano et al., 2003; Scott and Wright, 2004; Dimitrova, 2004). Bu çalışmada  $\text{HNO}_3 \dots (\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=1-3$ ) kümeleri farklı bir teknik ile (ab initio moleküler dinamik simülasyon) incelenmiştir ve aşağıda tartışılmıştır.

$\text{HNO}_3$ ’e bir su ilave edilmesi ile elde edilen dimer yapısı (N1S) Şekil 4.2’de verilmiştir.  $\text{HNO}_3 \dots \text{H}_2\text{O}$  dimerine ilişkin en düşük enerjili yapı dairesel “homodromik” olarak isimlendirilen yapıdır (McCurdy et al., 2002). Homodromik yapı, yarı düzlemsel halka etrafında aynı yönde birbirini takip eden hidrojen bağlarının yapısını tanımlar. MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde hesaplanan bağlanma enerjisi -10,31 kkal/mol olup,  $\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_2\text{O}$  dimerinin bağlanma enerjisinden yaklaşık olarak iki kat daha büyüktür ve bu değer oldukça kuvvetli hidrojen bağı özelliğine karşı gelmektedir. N1S yapısı için bağlanma enerjisi B3LYP ve MP2 seviyesinde farklı basis setler ile hesaplanmış olup bu değerler Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Enerjiler için BSSE hesabı yapılmamıştır. BSSE, kullanılan seviye ve basis sete bağlıdır. Örneğin; N1S yapısı için MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde BSSE 0,9 kkal/mol iken B3LYP/6-311++G(2d,p) ve MP2/6-311++G(2d,p) seviyesinde sırasıyla 0,9 ve 2,0 kkal/mol dür (Scott and Wright, 2004). Düzlem dalga ile BLYP/qzv3p seviyesinde hesaplanan enerji ise BSSE den serbesttir. Dimerleşme enerjisinin SNE (sıfır nokta enerji) eklenmiş olarak 7-10 kkal/mol aralığında değiştiği gözlenmiştir. Aynı zamanda N1S, BLYP seviyesinde qzv3p ile optimize edildiğinde benzer yapı elde edilmiş olup enerjisi -8,73 kkal/mol olarak hesaplanmıştır. Bu değer yüksek seviyeden (MP2/aug-cc-pvdz) BSSE yapılarak elde edilen ab inito enerji sonuçlarına çok yakın olduğu gözlenmiştir.

Sistem bir tane su ilave edildiğinde elde edilen yapı Şekil 4.2’de verilmiştir. N2S yapısına ait çalışmalar literatürde mevcuttur (McCurdy et al., 2002; Escribano et al., 2003; Scott and Wright, 2004). Sisteme ilave edilen bir su molekülü ile N2S yapısında nitrik asit ve su molekülleri arasında 8-üyelik siklik bir yapı oluşmuştur. MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde bağlanma enerjisi N2S yapısı için sıfır nokta enerjisi eklenmiş olarak -16,18 kkal/mol olarak elde edilmiştir.

N2S yapısına bir su molekülü ilave edilmesi ile N3S-1 ve N3S-2 yapıları oluşturulmuştur. Her iki yapıda molekülerdir ve nitrik asit iki koordinasyonludur. N3S-1 yapısında nitrik asit iki farklı oksijen atomları ile 10 halkalı siklik bir yapı meydana getirmektedir. N3S-2 yapısında su molekülleri ile etkileşim sadece nitrik asidin asidik oksijeni (-O) ile olup, 8 halkalı siklik bir yapı meydana gelmektedir. Bu iki yapı arasındaki enerji farkı sıfır nokta enerjisi eklenmiş olarak MP2 seviyesinde 3,31 kkal/mol kadardır. Bu yapılar trimer yapılar ile kıyaslandığında tetramer yapılarında eklenen bir su molekülü sayısı ile kooperatif etki artmıştır. Bu yapıların literatürde enerji farkları belirtilmiştir. Escribano et al. (2003), N3S-1 yapısını B3LYP/aug-cc-pvdz basis seti kullanarak global minimum olarak bulmuş ve bu iki yapı arasındaki enerji farkını 0,8 kkal/mol olarak hesaplamışlardır. Scott and Wright, (2004), B3LYP/6-311++G(2d,P) seviyesinde N3S-1’i 0,1 kkal/mol’lük bir enerji farkıyla global minimum olarak bulmuştur. Ancak yine aynı basis seti kullanıp MP2

seviyesinde optimize ettiklerinde N3S-2 yapısını 0,4 kkal/mol lük bir enerji farkıyla daha kararlı bir yapı olarak bulmuşlardır.

HNO<sub>3</sub>'in dört tane su molekülü ile oluşturabileceği olası bir çok yapı vardır ve bunların bir çoğu denenmiş olup Şekil 4.2'de verilmiştir. N4S-m (m=1-8) olarak etiketlenmiş yapılarda N4S-8 yapısı dışındakilerde proton transferi yoktur. Ayrıca bütün yapıların optimizasyonların da HNO<sub>3</sub> moleküler olarak başlatılmış iken; daha önceden çalışılmış olan N4S-8 yapısı (McCurdy et al., 2002; Scott and Wright, 2004) iyonik olarak başlatılmıştır. N4S-1, N4S-3 ve N4S-8 yapıları dışındaki yapılar daha önceden çalışılmamıştır. Su molekülü sayısı arttıkça potansiyel enerji yüzeyinde olası minimum sayısı artmaktadır ve dolayısıyla yapılar arasındaki enerji bariyerleri de çok sığ bir hale gelmektedir. Çizelge 4.1'deki enerji değerlerine bakıldığında sıfır nokta enerjileri, yapılar arasındaki enerji dizilimini değiştirmektedir. Dolayısıyla, sıfır nokta enerji ve BSSE hesabı yapmadan N4S-m m=1-8 yapılarını potansiyel enerji yüzeyinde iyi tanımlanmış bir minimum olarak belirtmek uygun değildir.

MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde enerji sırasına göre dizilmiş olan N4S-m (m=1-8) yapılarının ilk üçünde HNO<sub>3</sub> iki koordinasyonludur. En düşük enerjili N4S-1 yapısı ile N4S-3 on iki halkalı siklik bir yapıya sahip iken N4S-2 yapısı on halkalı siklik bir yapıya sahiptir. Bu enerji sırası DFT/B3LYP ve DFT/qzv3p seviyesinde farklıdır. Ancak bütün enerji seviyelerinde ki hesaplamalarda enerji farklılıkları bir kkal/mol den azdır. Scott and Wright, (2004), N4S-1 ve N4S-3 yapılarını kuantum mekaniksel olarak incelemişlerdir. Sıfır nokta enerjisi eklenmiş olarak MP2/6-311++G(2d,p) seviyesinde N4S-1 yapısını, 0,3 kkal/mol ve B3LYP/6-311++G(2d,p) seviyesinde 0,4 kkal/mol daha kararlı bulmuşlardır.

HNO<sub>3</sub>' in üç koordinasyonlu olduğu N4S-5, N4S-6 ve N4S-7 yapılar düşük enerjili izomer olarak elde edilen N4S-1 den MP2 seviyesinde yaklaşık 0,8, 1,25 ve 1,27 kkal/mol daha kararsızdır. Enerji sırası DFT/B3LYP ve DFT/qzv3p seviyesinde aynı değildir. N4S-5 ve N4S-6 yapılarında, su molekülleri HNO<sub>3</sub>'in iki farklı oksijenine proton verirken, N4S-7 aynı oksijen iki tane proton kabul etmektedir.

Enerji sırasına göre incelenecek olan diğer yapı  $\text{HNO}_3$ ' in iki koordinasyonlu olduğu N4S-4 yapısıdır ve N4S-1 yapısından 1,39 kkal/mol daha kararsızdır. İki koordinasyonlu yapılara ek olarak bu yapının tekrar seçilmesinin nedeni su moleküllerinin birbirleri ile olan etkileşim farklılıklarındandır. N4S-1, N4S-2 ve N4S-3 yapıları homodromik özelliğe sahip iken N4S-4 yapısında bu özellik yoktur. Ayrıca N4S-1, 2, 3 yapılarında su molekülleri arasında üç hidrojen bağı oluşurken, N4S-4 yapısında dört hidrojen bağı oluşmaktadır. Ancak, hidrojen bağı sayısının fazla olması N4S-4 yapısının bağlanma enerjisine ekstra bir katkı yapmamıştır.

N4S-m m=1-8 yapılarında iyonik halde olan tek yapı N4S-8'dir ve literatürde daha önceden çalışılmıştır (McCurdy et al., 2002; Scott and Wright, 2004). Optimizasyon basamağı  $\text{HNO}_3$ 'in iyonik hali ile başlatılmıştır. Bütün seviyeden yapılan hesaplamalar bu yapının  $\text{HNO}_3$ 'in moleküler olarak elde edilen yapılarından daha kararsız olduğunu göstermiştir. Moleküler  $\text{HNO}_3$  içeren minimum ile  $\text{NO}_3^-$  ve  $\text{H}_3\text{O}^+$  iyonlarını içeren diğer minimum arasındaki enerji farkı MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde 0,4 kkal/mol (sıfır nokta enerjisi eklenmiş olarak 1,5 kkal/mol) (McCurdy et al., 2002) ve MP2/6-311++G(2d,p) seviyesinde 1,5 kkal/mol olarak hesaplanmıştır (Scott and Wright, 2004).

İzomerleşme enerjilerini bulmak için en yaygın yaklaşım tek bir nokta enerji hesabı yapmaktır (örneğin; iki izomer arasındaki enerji farkı). Bunu yaparak BSSE enerjilerinin her iki yapı içinde benzer olduğu düşünülür. Ancak bu durum bazı  $\text{HNO}_3 \dots (\text{H}_2\text{O})_n$  kümeler için doğru olmayabilir. Örneğin; Scott and Wright, (2004), N4S-3 izomeri için BSSE enerjisini MP2/6-311++G(2d,p) seviyesinde 9,0 kkal/mol (B3LYP/6-311++G(2d,p) seviyesinde 8,9 kkal/mol) olarak hesaplamışlardır. Diğer taraftan, N4S-8 yapısı için BSSE enerjisini aynı basis set ile MP2 seviyesinde 14,3 ve B3LYP seviyesinde 4,6 kkal/mol olarak hesaplamışlardır. N4S-3 ve N4S-8 yapıları için enerji farkları MP2 seviyesinde BSSE hesabı yapılmadan -1,4 kkal/mol (B3LYP seviyesinde -2,4 kkal/mol) iken, bu fark BSSE hesabı ile MP2 seviyesinde -6,7 kkal/mol'dür (B3LYP seviyesinde 1,9 kkal/mol). Benzer şekilde, N4S-1 ve N4S-3 yapıları benzer durum göstermektedir ve BSSE değerleri MP2/6-311++G(2d,p) seviyesinde sırasıyla; 9,0 kkal/mol ve 8,5 kkal/mol olarak hesaplanmıştır (B3LYP/6-

311++G(2d,p) seviyesinde 8,9 kkal/mol ve 8,5 kkal/mol'dür) (Scott and Wright, 2004). Bundan dolayı; N4S-2 ve N4S-3 izomerleri için enerji farkları, farklı basis set ve metotlarla Çizelge 4.2'de verilmiştir. BLYP seviyesinde cc-pvxx (x=v,t,q setler) basis setler ile yapılan hesaplar MP2 seviyesinde benzer sonuçlar verirken; aug-cc-pvxx (x=v,t,q) serileri için yapılan hesaplamalarda MP2 değerlerinden farklılaştığı gözlenmiştir. Aynı zamanda, N4S-3 izomerinin N4S-2 izomerinden, B3LYP seviyesinde farklı birçok basis set ile yapılan hesaplamalar sonucunda daha kararlı olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 4.2. N4S-2 ve N4S-3 kümelerinin ( $\Delta E = E_{N4S-2} - E_{N4S-3}$ ) farklı seviyelerde ve farklı basis setler ile hesaplanmış enerji farkları. Enerjiler kkal mol<sup>-1</sup> birimindedir ve BSSE düzeltmesi uygulanmamıştır.

Basis Set	BLYP	B3LYP	MP2
cc-pvdz	-0,55	0,06	-0,42
cc-pvtz	-0,46	0,15	-0,42
cc-pvqz	-0,11	0,45	-0,12
aug-cc-pvdz	0,29	0,48	-0,34
aug-cc-pvtz	0,32	0,51	-0,06
aug-cc-pvqz	0,38	0,55	-

HNO<sub>3</sub>...(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub> kümelerinde en düşük enerjili izomer NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ve H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> iyonlarını içeren ve nötr su molekülleri ile ayrılmış N5S-2 yapısıdır. Bu yapı N4S-8 yapısına bir tane su molekülü eklenerek enerji dizilimini görmek amacı ile oluşturulmuştur. Enerji sırasına göre sonra gelen HNO<sub>3</sub>'in iki koordinasyonlu olduğu N5S-1 yapısı sıfır nokta enerjisi eklenmiş olarak N5S-2 yapısından 0,02 kkal/mol daha kararsız iken, sıfır nokta enerjisi eklenmemiş halde 0,05 kkal/mol daha kararlıdır. Enerji dizilimi DFT/B3LYP ve DFT/qzv3p seviyesinde aynı değildir. HNO<sub>3</sub>'in beş tane su içeren kümeler ile oluşturabileceği iki koordinasyonlu birçok yapı denenmiş olup bunların içinden en düşük enerjili olanlar seçilmiştir. N5S-1 yapısı dışında iki koordinasyonlu olup da iyonlaşabilen hiçbir yapıya rastlanmamıştır. Ayrıca HNO<sub>3</sub>...(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> n=5 kümeleri daha önceden çalışılmamış olup HNO<sub>3</sub>'in oto-iyonlaşma olayının anlaşılması konusunda bu kümeler oldukça önemli olmuştur.

N5S-2 yapısından sonra gelen beş yapı da HNO<sub>3</sub> üç koordinasyonludur. Bütün yapılar, N5S-3, N5S-4, N5S-5 ve N5S-7, kontak iyon çiftine sahip iken N5S-6

yapısında  $\text{HNO}_3$  moleküler haldedir. Bunun sebebi asitten proton alan su molekülünün hidrojenlerinin solvatize olmamasından kaynaklanmaktadır (Buch et al., 2002; Wang et al., 2011). N5S-3, N5S-4, N5S-5 ve N5S-7 kümelerinde  $\text{HNO}_3$  molekülü farklı koordinasyon bölgelerinden proton almaktadır. N5S-3 yapısında  $\text{HNO}_3$  molekülü üç koordinasyonundan birini proton vererek ve O2 ve O3 bölgelerinden proton alarak sağlamaktadır. Öte yandan N5S-4 ve N5S-7 yapılarında ise üç koordinasyondan ikisi asidik oksijenden ve üçüncü koordinasyon ise O2 atomundan olmaktadır. N5S-4 ve N5S-7 yapıları N4S-5 yapısının tamamlayıcısı olarak düşünülebilir, çünkü N4S-5 yapısına bir tane daha su molekülü ilave edilerek oluşturulmuş yapılarıdır. Ayrıca N4S-7 yapısına da bir su eklenince yine benzer şekilde solvasyona uğramış N5S-5 yapısı elde edilmiştir.

#### **4.1.3. $\text{HNO}_3 \dots (\text{H}_2\text{O})_n$ n=1-5 kümelerinin yapısal parametre sonuçları**

$\text{HNO}_3 \dots (\text{H}_2\text{O})_n$  n=1-5 kümelerine ait yapısal parametreler proton transfer parametresi ( $\rho_{\text{PT}}$ ) ile analiz edilmiştir. Bu hesaplamaların amacı  $\text{HNO}_3$ 'in artan su molekülleri sayısı ve  $\text{HNO}_3$ 'in sahip olduğu farklı koordinasyon sayısı ile iyonlaşma derecesini sayısal olarak ifade edebilmektir.  $\rho_{\text{PT}}$  değerleri Şekil 4.2'de verilen yapılar için tartışılmıştır. Bu yapılar ait bağ uzunlukları Çizelge 4.3'de verilmiştir. Hesaplamalar hem statik kuantum mekanik hem de ab initio moleküler dinamik simülasyon sonuçlarına göre iki farklı başlık altında aşağıda tartışılmıştır.

Çizelge 4.3. Şekil 4.2’de verilen NnS-m yapıları için BLYP/qzv3p, B3LYP/aug-cc-pvdz ve MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde optimize edilerek hesaplanmış bağ uzunlukları (Å)

Sistem	Metot	Bağ uzunluğu HNO <sub>3</sub> (Å)	Bağ uzunluğu H <sub>2</sub> O (Å)	Bağ uzunluğu H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (Å)	Bağ uzunluğu NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (Å)
Monomer HNO <sub>3</sub>	BLYP	0,984 O-H 1,480 N-O 1,225 N-O2 1,210 N-O3	-	-	-
	B3LYP	0,974 O-H 1,409 N-O 1,214 N-O2 1,199 N-O3	-	-	-
	MP2	0,977 O-H 1,416 N-O 1,222 N-O2 1,211 N-O3	-	-	-
Monomer H <sub>2</sub> O	BLYP	-	0,974 O-H	-	-
	B3LYP	-	0,964 O-H	-	-
	MP2	-	0,965 O-H	-	-
Monomer H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	BLYP	-	-	0,985 O-H	-
	B3LYP	-	-	0,982 O-H	-
	MP2	-	-	0,982 O-H	-
Monomer NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	BLYP	-	-	-	1,28 N-O
	B3LYP	-	-	-	1,26 N-O
	MP2	-	-	-	1,27 N-O
N1S	BLYP	1,014 O-H 1,430 N-O 1,237 N-O2 1,219 N-O3	0,977 O1-H1 0,975 O1-H2	-	-
	B3LYP	1,000 O-H 1,378 N-O 1,225 N-O2 1,204 N-O3	0,968 O1-H1 0,965 O1-H2	-	-
	MP2	0,998 O-H 1,384 N-O 1,231 N-O2 1,216 N-O3	0,970 O1-H1 0,966 O1-H2	-	-
N2S	BLYP	1,032 O-H 1,410 N-O 1,245 N-O2 1,218 N-O3	0,998 O1-H1 0,974 O1-H2 0,981 O4-H3 0,974 O4-H4	-	-
	B3LYP	1,015 O-H 1,362 N-O 1,230 N-O2 1,205 N-O3	0,985 O1-H1 0,964 O1-H2 0,971 O4-H3 0,964 O4-H4	-	-
	MP2	1,010 O-H 1,368 N-O 1,233 N-O2 1,217 N-O3	0,982 O1-H1 0,965 O1-H2 0,970 O4-H3 0,965 O4-H4	-	-



Çizelge 4.3. Şekil 4.2’de verilen NnS-m yapıları için BLYP/qzv3p, B3LYP/aug-cc-pvdz ve MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde optimize edilerek hesaplanmış bağ uzunlukları (Å) (devamı)

N3S-1	BLYP	1,042 O-H 1,399 N-O 1,246 N-O2 1,220 N-O3	1,007 O1-H1 0,974 O1-H2 0,996 O4-H3 0,973 O4-H4 0,981 O5-H5 0,973 O5-H6	-	-
	B3LYP	1,024 O-H 1,355 N-O 1,231 N-O2 1,207 N-O3	0,992 O1-H1 0,963 O1-H2 0,983 O4-H3 0,964 O4-H4 0,971 O5-H5 0,964 O5-H6	-	-
	MP2	1,019 O-H 1,361 N-O 1,235 N-O2 1,218 N-O3	0,989 O1-H1 0,965 O1-H2 0,981 O4-H3 0,965 O4-H4 0,971 O5-H5 0,965 O5-H6	-	-
N3S-2	BLYP	1,041 O-H 1,442 N-O 1,229 N-O2 1,219 N-O3	1,003 O1-H1 0,973 O1-H2 0,996 O4-H3 0,973 O4-H4 0,985 O5-H5 0,974 O5-H6	-	-
	B3LYP	1,027 O-H 1,381 N-O 1,217 N-O2 1,209 N-O3	0,990 O1-H1 0,964 O1-H2 0,982 O4-H3 0,964 O4-H4 0,972 O5-H5 0,964 O5-H6	-	-
	MP2	1,025 O-H 1,385 N-O 1,225 N-O2 1,221 N-O3	0,988 O1-H1 0,967 O1-H2 0,982 O4-H3 0,965 O4-H4 0,972 O5-H5 0,965 O5-H6	-	-
N4S-1	BLYP	1,047 O-H 1,400 N-O 1,227 N-O2 1,239 N-O3	1,010 O1-H1 0,974 O1-H2 1,003 O4-H3 0,973 O4-H4 0,995 O5-H5 0,973 O5-H6 0,984 O6-H7 0,973 O6-H8 1,553 O1...H	-	-

Çizelge 4.3. Şekil 4.2’de verilen NnS-m yapıları için BLYP/qzv3p, B3LYP/aug-cc-pvdz ve MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde optimize edilerek hesaplanmış bağ uzunlukları (Å) (devamı)

	B3LYP	1,027 O-H 1,357 N-O 1,213 N-O2 1,224 N-O3	0,994 O1-H1 0,963 O1-H2 0,989 O4-H3 0,963 O4-H4 0,984 O5-H5 0,963 O5-H6 0,974 O6-H7 0,963 O6-H8 1,546 O1...H	-	-
	MP2	1,027 O-H 1,364 N-O 1,224 N-O2 1,229 N-O3	0,990 O1-H1 0,967 O1-H2 0,984 O4-H3 0,964 O4-H4 0,982 O5-H5 0,964 O5-H6 0,975 O6-H7 0,966 O6-H8 1,552 O1...H	-	-
N4S-2	BLYP	1,055 O-H 1,430 N-O 1,230 N-O2 1,223 N-O3	1,011 O1-H1 0,974 O1-H2 1,003 O4-H3 0,973 O4-H4 0,996 O5-H5 0,973 O5-H6 0,985 O6-H7 0,973 O6-H8 1,521 O1...H	-	-
	B3LYP	1,038 O-H 1,375 N-O 1,218 N-O2 1,211 N-O3	0,995 O1-H1 0,964 O1-H2 0,988 O4-H3 0,963 O4-H4 0,983 O5-H5 0,963 O5-H6 0,973 O6-H7 0,963 O6-H8 1,506 O1...H	-	-
	MP2	1,034 O-H 1,380 N-O 1,226 N-O2 1,222 N-O3	0,992 O1-H1 0,967 O1-H2 0,986 O4-H3 0,964 O4-H4 0,982 O5-H5 0,964 O5-H6 0,973 O6-H7 0,965 O6-H8 1,523 O1...H	-	-
N4S-3	BLYP	1,049 O-H 1,392 N-O 1,250 N-O2 1,221 N-O3	1,010 O1-H1 0,973 O1-H2 1,002 O4-H3 0,973 O4-H4 0,997 O5-H5 0,973 O5-H6 0,986 O6-H7 0,973 O6-H8 1,546 O1...H	-	-

Çizelge 4.3. Şekil 4.2’de verilen NnS-m yapıları için BLYP/qzv3p, B3LYP/aug-cc-pvdz ve MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde optimize edilerek hesaplanmış bağ uzunlukları (Å) (devamı)

	B3LYP	1,031 O-H 1,349 N-O 1,234 N-O2 1,208 N-O3	0,995 O1-H1 0,963 O1-H2 0,988 O4-H3 0,963 O4-H4 0,984 O5-H5 0,963 O5-H6 0,975 O6-H7 0,963 O6-H8 1,529 O1...H	-	-
	MP2	1,025 O-H 1,354 N-O 1,238 N-O2 1,220 N-O3	0,992 O1-H1 0,965 O1-H2 0,985 O4-H3 0,965 O4-H4 0,982 O5-H5 0,965 O5-H6 0,975 O6-H7 0,965 O6-H8 1,552 O1...H	-	-
N4S-4	BLYP	1,058 O-H 1,391 N-O 1,253 N-O2 1,220 N-O3	1,004 O1-H1 0,981 O1-H2 0,997 O4-H3 0,973 O4-H4 0,989 O5-H5 0,973 O5-H6 0,988 O6-H7 0,974 O6-H8 1,520 O1...H	-	-
	B3LYP	1,040 O-H 1,347 N-O 1,237 N-O2 1,206 N-O3	0,988 O1-H1 0,971 O1-H2 0,982 O4-H3 0,963 O4-H4 0,977 O5-H5 0,963 O5-H6 0,976 O6-H7 0,964 O6-H8 1,506 O1...H	-	-
	MP2	1,032 O-H 1,353 N-O 1,240 N-O2 1,218 N-O3	0,986 O1-H1 0,972 O1-H2 0,981 O4-H3 0,964 O4-H4 0,977 O5-H5 0,965 O5-H6 0,976 O6-H7 0,965 O6-H8 1,528 O1...H	-	-

Çizelge 4.3. Şekil 4.2’de verilen NnS-m yapıları için BLYP/qzv3p, B3LYP/aug-cc-pvdz ve MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde optimize edilerek hesaplanmış bağ uzunlukları (Å) (devamı)

N4S-5	BLYP	1,098 O-H 1,405 N-O 1,243 N-O2 1,221 N-O3	1,001 O1-H1 0,994 O1-H2 0,995 O4-H3 0,973 O4-H4 0,985 O5-H5 0,973 O5-H6 0,981 O6-H7 0,974 O6-H8 1,418 O1...H	-	-
	B3LYP	1,072 O-H 1,357 N-O 1,227 N-O2 1,210 N-O3	0,987 O1-H1 0,980 O1-H2 0,974 O4-H3 1,075 O4-H4 0,976 O5-H5 0,964 O5-H6 0,970 O6-H7 0,963 O6-H8 1,421 O1...H	-	-
	MP2	1,057 O-H 1,364 N-O 1,231 N-O2 1,223 N-O3	0,985 O1-H1 0,980 O1-H2 0,981 O4-H3 0,965 O4-H4 0,972 O5-H5 0,965 O5-H6 0,970 O6-H7 0,965 O6-H8 1,457 O1...H	-	-
N4S-6	BLYP	1,066 O-H 1,413 N-O 1,244 N-O2 1,219 N-O3	1,022 O1-H1 0,974 O1-H2 0,989 O4-H3 0,988 O4-H4 0,981 O5-H5 0,974 O5-H6 0,980 O6-H7 0,973 O6-H8 1,499 O1...H	-	-
	B3LYP	1,046 O-H 1,348 N-O 1,230 N-O2 1,216 N-O3	1,001 O1-H1 0,964 O1-H2 0,975 O4-H3 0,976 O4-H4 0,971 O5-H5 0,963 O5-H6 0,968 O6-H7 0,964 O6-H8 1,496 O1...H	-	-
	MP2	1,038 O-H 1,367 N-O 1,233 N-O2 1,220 N-O3	1,000 O1-H1 0,966 O1-H2 0,977 O4-H3 0,975 O4-H4 0,971 O5-H5 0,965 O5-H6 0,970 O6-H7 0,965 O6-H8 1,516 O1...H	-	-

Çizelge 4.3. Şekil 4.2’de verilen NnS-m yapıları için BLYP/qzv3p, B3LYP/aug-cc-pvdz ve MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde optimize edilerek hesaplanmış bağ uzunlukları (Å) (devamı)

N4S-7	BLYP	1,119 O-H 1,364 N-O 1,271 N-O2 1,221 N-O3	0,993 O1-H1 1,005 O1-H2 0,982 O4-H3 0,974 O4-H4 0,984 O5-H5 0,974 O5-H6 0,995 O6-H7 0,973 O6-H8 1,380 O1...H	-	-
	B3LYP	1,077 O-H 1,332 N-O 1,249 N-O2 1,206 N-O3	0,979 O1-H1 0,989 O1-H2 0,971 O4-H3 0,964 O4-H4 0,972 O5-H5 0,964 O5-H6 0,982 O6-H7 0,963 O6-H8 1,408 O1...H	-	-
	MP2	1,058 O-H 1,340 N-O 1,249 N-O2 1,219 N-O3	0,978 O1-H1 0,989 O1-H2 0,971 O4-H3 0,964 O4-H4 0,972 O5-H5 0,964 O5-H6 0,982 O6-H7 0,963 O6-H8 1,409 O1...H	-	-
N4S-8	BLYP	-	1,008 O1-H1 0,974 O1-H2 1,008 O5-H6 0,974 O5-H7 1,006 O6-H8 0,974 O6-H9	1,046 O4-H 1,046 O4-H3 1,054 O4-H4	1,279 N-O 1,282 N-O2 1,281 N-O3 1,711O2...H1 1,719 O...H5 1,748O3...H7
	B3LYP	-	0,992 O1-H1 0,965 O1-H2 0,992 O5-H6 0,964 O5-H7 0,992 O6-H8 0,965 O6-H9	1,030 O4-H 1,030 O4-H3 1,031 O4-H4	1,260 N-O 1,260 N-O2 1,259 N-O3 1,740 O2...H1 1,735 O...H5 1,741 O3...H7
	MP2	-	0,991 O1-H1 0,966 O1-H2 0,990 O5-H6 0,966 O5-H7 0,990 O6-H8 0,966 O6-H9	1,028 O4-H 1,027 O4-H3 1,027 O4-H4	1,265 N-O 1,265 N-O2 1,265 N-O3 1,725O2...H1 1,728 O...H5 1,729O3...H7

Çizelge 4.3. Şekil 4.2’de verilen NnS-m yapıları için BLYP/qzv3p, B3LYP/aug-cc-pvdz ve MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde optimize edilerek hesaplanmış bağ uzunlukları (Å) (devamı)

N5S-1	BLYP	1,040 O-H 1,404 N-O 1,244 N-O2 1,220 N-O3	0,986 O1-H1 0,989 O1-H2 1,012 O4-H3 0,973 O4-H4 0,987 O5-H5 0,980 O5-H6 1,003 O6-H7 0,973 O6-H8 0,994 O7-H9 0,973 O7-H10 1,577 O1...H	-	-
	B3LYP	1,020 O-H 1,363 N-O 1,235 N-O2 1,218 N-O3	0,976 O1-H1 0,976 O1-H2 0,994 O4-H3 0,965 O4-H4 0,976 O5-H5 0,970 O5-H6 0,986 O6-H7 0,965 O6-H8 0,980 O7-H9 0,965 O7-H10 1,579 O1...H	-	-
	MP2	1,020 O-H 1,363 N-O 1,235 N-O2 1,218 N-O3	0,976 O1-H1 0,976 O1-H2 0,994 O4-H3 0,965 O4-H4 0,976 O5-H5 0,970 O5-H6 0,986 O6-H7 0,965 O6-H8 0,980 O7-H9 0,965 O7-H10 1,579 O1...H	-	-
N5S-2	BLYP	-	0,992 O1-H1 0,973 O1-H2 1,004 O4-H3 0,992 O4-H4 1,002 O6-H8 0,974 O6-H9 1,002 O7-H10 0,974 O7-H11	1,098 O5-H5 1,032 O5-H6 1,034 O5-H7	1,268 N-O 1,300 N-O2 1,275 N-O3 1,725O2...H1 1,728 O...H4 1,729O3...H8
	B3LYP	-	0,980 O1-H1 0,963 O1-H2 0,988 O4-H3 0,979 O4-H4 0,989 O6-H8 0,964 O6-H9 0,988 O7-H10 0,964 O7-H11	1,065 O5-H5 1,018 O5-H6 1,019 O5-H7	1,248 N-O 1,274 N-O2 1,256 N-O3 1,924 O...H4 1,872 O2...H1 1,759 O3...H8

Çizelge 4.3. Şekil 4.2’de verilen NnS-m yapıları için BLYP/qzv3p, B3LYP/aug-cc-pvdz ve MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde optimize edilerek hesaplanmış bağ uzunlukları (Å) (devamı)

	MP2	-	0,979 O1-H1 0,964 O1-H2 0,985 O4-H3 0,981 O4-H4 0,988 O6-H8 0,966 O6-H9 0,988 O7-H10 0,966 O7-H11	1,058 O5-H5 1,018 O5-H6 1,018 O5-H7	1,258 N-O 1,277 N-O2 1,263 N-O3 1,868 O...H4 1,864 O2...H1 1,767O3...H8
N5S-3	BLYP	-	0,992 O1-H1 0,974 O1-H2 1,005 O4-H3 0,985 O4-H4 1,000 O5-H5 0,974 O5-H6 0,974 O6-H7 0,993 O6-H8	1,057 O7-H 1,025 O7-H9 1,066 O7-H10	1,260 N-O 1,302 N-O2 1,279 N-O3 1,871 O2...H1 1,508 O...H 1,758 O3...H5
	B3LYP	-	0,979 O1-H1 0,964 O1-H2 0,990 O4-H3 0,974 O4-H4 0,986 O5-H5 0,964 O5-H6 0,965 O6-H7 0,981 O6-H8	1,038 O7-H 1,010 O7-H9 1,045 O7-H10	1,241 N-O 1,276 N-O2 1,259 N-O3 1,876 O2...H1 1,513 O...H 1,758 O3...H5
	MP2	-	0,980 O1-H1 0,966 O1-H2 0,991 O4-H3 0,976 O4-H4 0,986 O5-H5 0,965 O5-H6 0,967 O6-H7 0,980 O6-H8	1,027 O7-H 1,010 O7-H9 1,049 O7-H10	1,253 N-O 1,279 N-O2 1,267N-O3 1,856 O2...H1 1,503 O...H 1,741 O3...H5
N5S-4	BLYP	-	1,014 O4-H3 0,974 O4-H4 1,004 O5-H5 0,973 O5-H6 0,994 O6-H7 0,973 O6-H8 0,995 O7-H9 0,974 O7-H10	1,096 O1-H 1,038 O1-H1 1,021 O1-H2	1,343 N-O 1,267 N-O2 1,236 N-O3 1,400 O...H
	B3LYP	-	0,998 O4-H3 0,964 O4-H4 0,991 O5-H5 0,963 O5-H6 0,980 O6-H7 0,963 O6-H8 0,982 O7-H9 0,964 O7-H10	1,072 O1-H 1,022 O1-H1 1,006 O1-H2	1,309N-O 1,248 N-O2 1,223 N-O3 1,405 O...H

Çizelge 4.3. Şekil 4.2’de verilen NnS-m yapıları için BLYP/qzv3p, B3LYP/aug-cc-pvdz ve MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde optimize edilerek hesaplanmış bağ uzunlukları (Å) (devamı)

	MP2	-	0,997 O4-H3 0,965 O4-H4 0,985 O5-H5 0,967 O5-H6 0,979 O6-H7 0,966 O6-H8 0,979 O7-H9 0,965 O7-H10	1,072 O1-H 1,022 O1-H1 1,002 O1-H2	1,309 N-O 1,254 N-O2 1,237 N-O3 1,407 O...H
N5S-5	BLYP	-	1,013 O4-H3 0,973 O4-H4 1,004 O5-H5 0,973 O5-H6 0,994 O6-H7 0,974 O6-H8 0,995 O7-H9 0,974 O7-H10	1,087 O1-H 1,020 O1-H1 1,045 O1-H2	1,307 N-O 1,302 N-O2 1,236 N-O3 1,428 O...H 1,824 O2...H9 1,815 O2...H7
	B3LYP	-	0,998 O4-H3 0,963 O4-H4 0,991 O5-H5 0,963 O5-H6 0,981 O6-H7 0,964 O6-H8 0,985 O7-H9 0,964 O7-H10	1,061 O1-H 1,008 O1-H1 1,028 O1-H2	1,280 N-O 1,279 N-O2 1,220 N-O3 1,431 O...H 1,793 O2...H9 1,823 O2...H7
	MP2	-	0,995 O4-H3 0,965 O4-H4 0,989 O5-H5 0,965 O5-H6 0,980 O6-H7 0,966 O6-H8 0,981 O7-H9 0,980 O7-H10	1,073 O1-H 1,001 O1-H1 1,021 O1-H2	1,286 N-O 1,277 N-O2 1,234 N-O3 1,400 O...H 1,828 O2...H9 1,832 O2...H7
N5S-6	BLYP	1,061 O-H 1,415 N-O 1,227 N-O2 1,233 N-O3	1,015 O1-H1 0,974 O1-H2 1,008 O4-H3 0,973 O4-H4 1,002 O5-H5 0,973 O5-H6 0,980 O6-H7 0,987 O6-H8 0,981 O7-H9 0,974 O7-H10 1,504 O1...H 1,972 O...H8 2,136 O3...H9	-	-



Çizelge 4.3. Şekil 4.2’de verilen NnS-m yapıları için BLYP/qzv3p, B3LYP/aug-cc-pvdz ve MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde optimize edilerek hesaplanmış bağ uzunlukları (Å) (devamı)

	B3LYP	1,038 O-H 1,350 N-O 1,217 N-O2 1,225 N-O3	0,997 O1-H1 0,964 O1-H2 0,989 O4-H3 0,964 O4-H4 0,987 O5-H5 0,962 O5-H6 0,984 O6-H7 0,963 O6-H8 0,975 O7-H9 0,963 O7-H10 1,502 O1...H 1,941 O3...H9	-	-
	MP2	1,029 O-H 1,368 N-O 1,223 N-O2 1,228 N-O3	0,994 O1-H1 0,965 O1-H2 0,989 O4-H3 0,965 O4-H4 0,987 O5-H5 0,964 O5-H6 0,967 O6-H7 0,980 O6-H8 0,973 O7-H9 0,965 O7-H10 1,530 O1...H 2,373 O...H8 2,011 O3...H9	-	-
N5S-7	BLYP	-	1,007 O4-H3 0,973 O4-H4 0,995 O5-H5 0,973 O5-H6 1,008 O6-H7 0,974 O6-H8 0,992 O7-H9 0,973 O7-H10	1,085 O1-H 1,029 O1-H1 1,034 O1-H2	1,341 N-O 1,269 N-O2 1,235 N-O3 1,432 O...H
	B3LYP	-	0,992 O4-H3 0,963 O4-H4 0,982 O5-H5 0,963 O5-H6 0,992 O6-H7 0,964 O6-H8 0,981 O7-H9 0,963 O7-H10	1,064 O1-H 1,011 O1-H1 1,017 O1-H2	1,308 N-O 1,251 N-O2 1,220 N-O3 1,424 O...H
	MP2	-	0,989 O4-H3 0,965 O4-H4 0,981 O5-H5 0,964 O5-H6 0,987 O6-H7 0,966 O6-H8 0,978 O7-H9 0,964 O7-H10	1,076 O1-H 1,007 O1-H1 1,012 O1-H2	1,313 N-O 1,257 N-O2 1,230 N-O3 1,396 O...H

#### 4.1.3.1. Statik hesaplama sonucu elde edilen $\rho_{PT}$ değerleri

BLYP/qzv3p, B3LYP/aug-cc-pvdz ve MP2/aug-cc-pvdz seviyelerinde hesaplanmış  $\rho_{PT}$  değerleri Çizelge 4.4’de verilmiştir. Proton transfer parametre değerlerinin birkaç yapı dışında uygulanan teorik metodun seviyesine bağlı olmadığı bulunmuştur ve aşağıda açıklanmıştır.

İlk olarak Şekil 4.2’de verilen  $\text{HNO}_3 \dots (\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=1-3$ ) kümeleri tartışılacaktır. N1S yapısı için BLYP, B3LYP ve MP2 seviyelerinde hesaplanmış proton transfer parametre ( $\rho_{PT}$ ) değerleri  $-0,67 \text{ \AA}$ ,  $-0,70 \text{ \AA}$  ve  $-0,71 \text{ \AA}$  dur. Eklenen bir su molekülü ile N2S yapısı için  $\rho_{PT}$  değeri, MP2 seviyesinde dimer yapısına göre yaklaşık  $0,10 \text{ \AA}$  artmıştır (BLYP seviyesinde  $0,12 \text{ \AA}$  ve B3LYP seviyesinde  $0,09 \text{ \AA}$ ).  $\text{HNO}_3 \dots \text{H}_2\text{O}$  dimer yapısı için  $\rho_{PT}$  değeri deneysel bağ uzunlukları kullanılarak  $-0,78 \text{ \AA}$  olarak hesaplanmış ve ikinci bir su molekülü eklenmesi ile  $\rho_{PT}$  değerinin  $0,14 \text{ \AA}$  arttığı gözlenmiştir (Canagaratna et al., 1998; Craddock et al., 2008; Sedo et al., 2009). Deneysel verilerin elde edilen sonuçlar ile uyum içinde olduğu gözlenmiştir.

N3S-1 için  $\rho_{PT}$  değeri MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde  $-0,55 \text{ \AA}$  (BLYP ve B3LYP seviyelerinde  $-0,51 \text{ \AA}$ ) ve Sedo et al. (2004), MP2/6-311++G(2df,2pd) seviyesinde N3S-1 yapısı için  $\rho_{PT}$  değerini  $-0,54 \text{ \AA}$  olarak hesaplamıştır.

$\text{HNO}_3 \dots (\text{H}_2\text{O})_4$  kümeleri için  $\rho_{PT}$  değerleri kümelerde  $\text{HNO}_3$  molekülünün iki veya üç koordinasyonlu olmasına göre farklılık göstermektedir.  $\text{HNO}_3$  molekülünün iki koordinasyonlu olduğu yapılarda (örneğin; N4S-1, N4S-2, N4S-3, N4S-4)  $\rho_{PT}$  değerleri negatif değerlidir ve MP2 seviyesinde  $-0,52$  ile  $-0,48 \text{ \AA}$  aralığında değişmektedir. Diğer taraftan  $\text{HNO}_3$  molekülünün üç koordinasyonlu olduğu N4S-5, N4S-7 yapılarında  $\rho_{PT}$  değerleri daha da artmıştır ve her iki yapı içinde MP2 seviyesinde  $-0,39 \text{ \AA}$  olarak hesaplanmıştır. BLYP seviyesinde  $\rho_{PT}$  değeri MP2 veya B3LYP seviyesinden hesaplanan değerlere göre N4S-7 yapısı için olduğundan fazla bir değer göstermektedir. Ancak, N4S-6 yapısında  $\text{HNO}_3$  molekülü üç koordinasyonlu olmasına rağmen  $\rho_{PT}$  değeri  $\text{HNO}_3$ ’in iki koordinasyonlu olduğu yapılardaki  $\rho_{PT}$  değerlerine benzerdir. Bu durum oksijen atomu ‘O1’ olarak

simgeleşmiş olan ve nitrik asitten proton alan su molekülünün hidrojenlerinden birinin solvatize olmamasından kaynaklanmaktadır.

Şekil 4.2’de verilen  $\text{HNO}_3 \dots (\text{H}_2\text{O})_5$  kümeleri için negatif  $\rho_{\text{PT}}$  değeri sadece N5S-1 ( $\rho_{\text{PT}} = -0,55 \text{ \AA}$  MP2 seviyesinde) ve N5S-6 ( $\rho_{\text{PT}} = -0,49 \text{ \AA}$  MP2 seviyesinde) yapılarında gözlenmiştir. Bu durum N5S-6 yapısında N4S-6 yapısında da ifade edildiği gibi asitten proton alan su molekülünün yeteri kadar solvatize olmamasından kaynaklanmaktadır. N5S-1 ve N5S-6 yapısı dışındaki bütün yapılar kontak iyon çiftine sahiptir ve pozitif  $\rho_{\text{PT}}$  değerlerine sahiptirler. N5S-3, N5S-4, N5S-5 ve N5S-7 yapıları için  $\rho_{\text{PT}}$  değerleri MP2 seviyesinde sırasıyla 0,48, 0,34, 0,32 ve 0,32  $\text{ \AA}$  olarak hesaplanmıştır. En büyük proton transfer parametresine sahip olan N5S-3 izomerinde  $\text{HNO}_3$  molekülü OH, O2 ve O3 bölgelerinden solvasyona uğramıştır.

Yukarıda açıklanan hesaplamalardan elde edilen bir sonuç; proton ister  $\text{HNO}_3$ , isterse de  $\text{H}_2\text{O}$  molekülünde olsun  $\rho_{\text{PT}}$  değerleri sıfıra çok yakın değildir. Benzer durum Hynes ve arkadaşlar tarafından da önerilmiştir (Wang et al., 2011). İkinci olarak  $\text{HNO}_3$ ’in sadece üç koordinasyonlu ve su sayısının en az beş olduğu yapılarda proton transfer parametresinin sıfırdan büyük olduğu gözlenmiştir. Aynı zamanda iki koordinasyon  $\text{HNO}_3$ ’in proton alma bölgelerinden herhangi ikisi ile sağlanabilmektedir. Örneğin;  $\text{HNO}_3$ , N5S-3 yapısında ‘O2’ ve ‘O3’, N5S-4 yapısında ‘O’ ve ‘O2’ ve N5S-5 yapısında da ‘O2’ atomlarından iki proton almaktadır. Bundan dolayı,  $\text{HNO}_3$ ’in proton kabul eden bütün oksijenleri oto-iyonlaşma prosesinde aynı role sahiptir. Son olarak, asitten proton kabul eden su molekülü de iyonlaşma prosesinde önemli bir role sahiptir. Eğer su molekülünün hidrojenleri iyi solvatize olmazsa proton asla su molekülüne transfer olmamaktadır. Örneğin; HCl’in küçük su kümeleri ile etkileşiminin incelendiği bir çalışmada benzer durum gözlenmiştir (Buch et al., 2002).  $\text{HNO}_3$  ile yapılan sıvı fazlı bir çalışmada iyonlaşmanın olabilmesi için hem suyun hem de nitrik asidin nitrat kısmının iyi solvatize olması gerektiği önerilmiştir. Ancak bu çalışmada su için üç koordinasyonlu olma şartı belirlenmiş iken nitrik asit için böyle bir genel şart belirlenmemiştir. Sıvı fazda yaklaşık 300 K sıcaklıkta teorik olarak yapılan bu

çalışmada HNO<sub>3</sub>'ün yığın içinde hemen iyonlaşırken su yüzeyinde moleküler kaldığı gözlenmiştir (Wang et al., 2009).

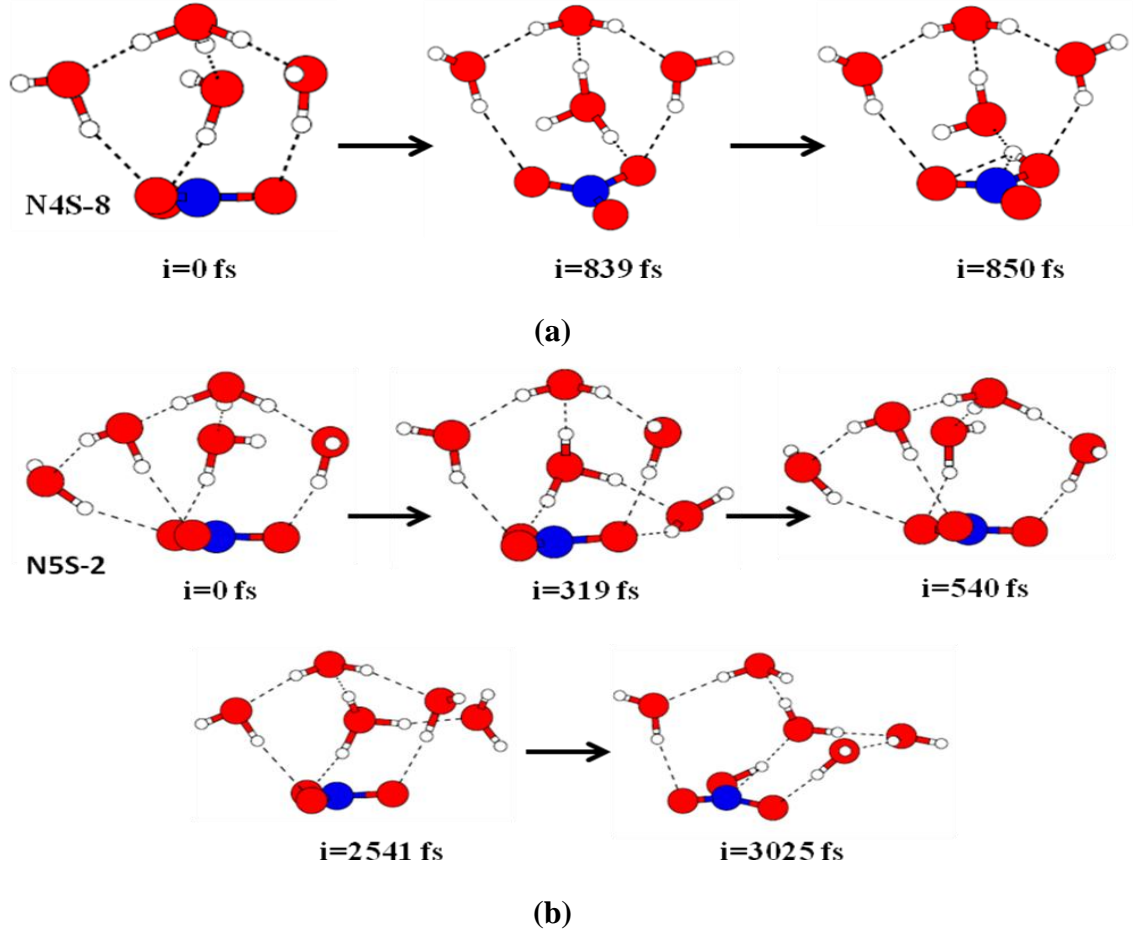
Çizelge 4.4. HNO<sub>3</sub>...(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n=1-5) kümelerinin BLYP/qzv3p, B3LYP/aug-cc-pvdz ve MP2/aug-cc-pvdz seviyelerinde optimize edilerek hesaplanmış Proton Transfer Parametreleri ( $\rho_{PT}$ , Å)

Sistem	HNO <sub>3</sub> 'ün koordinasyon sayısı	HNO <sub>3</sub> 'ün koordinasyon bölgeleri	Proton Transfer Parametresi ( $\rho_{PT}$ )		
			BLYP/qzv3p	B3LYP/aug-cc-pvdz	MP2/aug-cc-pvdz
N1S	2	H, O2	-0,70	-0,67	-0,71
N2S	2	H, O2	-0,58	-0,58	-0,61
N3S-1	2	H, O2	-0,51	-0,51	-0,55
N3S-2	2	H, O	-0,54	-0,51	-0,53
N4S-1	2	H, O3	-0,51	-0,51	-0,52
N4S-2	2	H, O	-0,46	-0,46	-0,48
N4S-3	2	H, O2	-0,49	-0,49	-0,52
N4S-4	2	H, O2	-0,45	-0,46	-0,49
N4S-5	3	H, O, O2	-0,34	-0,34	-0,39
N4S-6	3	H, O, O2	-0,43	-0,44	-0,47
N4S-7	3	H, O2, O2	-0,24	-0,32	-0,39
N4S-8	3	-	-	-	-
N5S-1	2	H, O2	-0,53	-0,53	-0,55
N5S-2	3	-	-	-	-
N5S-3	3	H, O2, O3	0,45	0,48	0,48
N5S-4	3	H, O, O2	0,30	0,34	0,34
N5S-5	3	H, O2, O2	0,34	0,38	0,32
N5S-6	3	H, O2, O3	-0,44	-0,45	-0,49
N5S-7	3	H, O, O2	0,35	0,37	0,32

#### 4.1.3.2. Dinamik hesaplama sonucu elde edilen $\rho_{PT}$ değerleri

Şekil 4.2'de verilen her bir yapı ortalama 130 K sıcaklıkta 5 ps zaman aralığında ab initio moleküler dinamik simülasyonuna tabi tutulmuştur. Verilen her bir yapıdaki proton hareketini incelemek için dinamik hesaplama yapılmıştır ve  $\rho_{PT}$  değerleri proton hareketine bağlı olarak hesaplanmıştır. Çizelge 4.4, BLYP/qzv3p seviyesinde optimize edilerek elde edilen  $\rho_{PT}$  değerlerinin yüksek seviyeden (MP2 gibi) hesaplama ile elde edilen  $\rho_{PT}$  değerleri ile uyum içinde olduğunu göstermektedir.

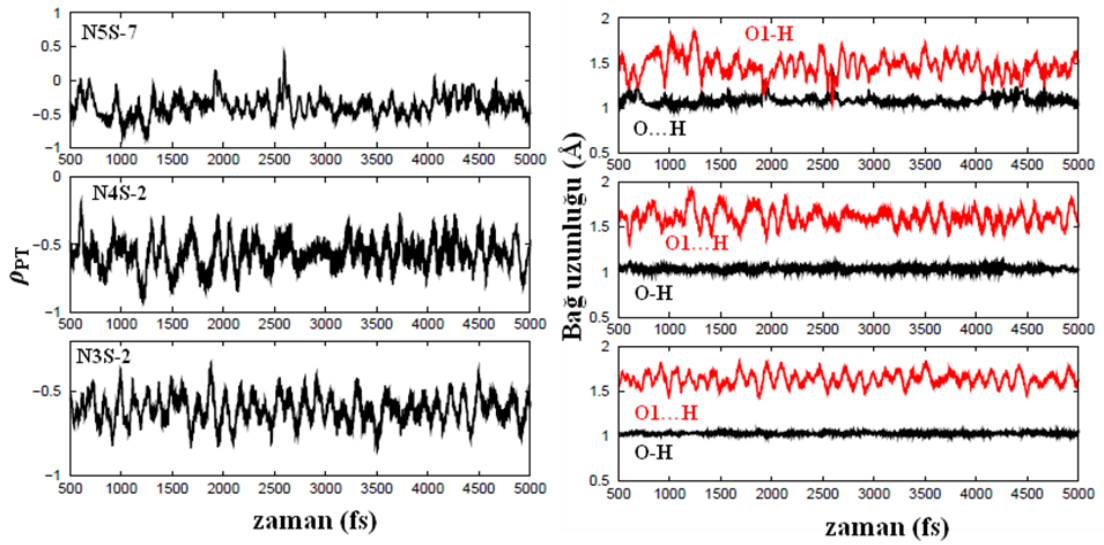
Potansiyel enerji yüzeyinin HNO<sub>3</sub>...(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> kümelerinde oldukça sığ olması dinamik olarak izlenen yolun oldukça ilginç olduğunu göstermiştir. Burada önemli bir nokta N4S-8 ve N5S-2 yapıları dışındaki hiçbir yapıda proton su molekülleri arasında transfer olmamaktadır. Aşağıda, Şekil 4.3'de N4S-8 ve N5S-2 yapılarının simülasyon süresince elde edilmiş anlık resimleri verilmiştir.



Şekil 4.3. N4S-8 ve N5S-2 yapılarının ortalama 130 K sıcaklıkta simülasyon süresince anlık resimleri

Şekil 4.3’de verilen ortalama 130 K sıcaklıkta simüle edilen N4S-8 ve N5S-2 yapılarının proton dinamiği incelendiğinde simülasyon yollarının ilginç olduğu gözlenmiştir. Her iki yapısında simülasyon öncesi başlangıç yapılarında iyon bulunmaktadır. Ab initio Moleküler Dinamik simülasyonuna tabi tutulduklarında  $\text{H}_3\text{O}^+$  iyonunda bulunan protonun  $\text{NO}_3^-$  iyonuna göç ettiği gözlenmiştir. Özellikle proton göçü her iki yapıda zaman açısından oldukça farklıdır. N4S-8 yapısında bu olay simülasyonun ilk 850 fs lık zaman aralığında gerçekleşirken, N5S-2 yapısında bu süre daha fazladır. Literatürde, protonun  $\text{NO}_3^-$  iyonu ile beraber su kümeleri içerisinde yeniden birleşimi ab initio Moleküler Dinamik simülasyonu ile incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre iyonların ömrü 1,2 ps (1200 fs) dan daha az bulunmuştur ve yeniden birleşme basamağının her zaman  $\text{H}_3\text{O}^+$  içerdiği belirtilmiştir (Miller and Gerber, 2008).

Şekil 4.2’de verilen yapılarda  $\text{HNO}_3$  ya moleküler ya da kontak iyon halindedir. N4S-8 ve N5S-2 yapıları haricinde 130 K sıcaklıkta 5000 fs zaman süresince proton ya  $\text{H}_3\text{O}^+$  gurubunda lokalize halde ya da  $\text{NO}_3^-$  ve  $\text{H}_3\text{O}^+$  çiftlerinde paylaşım içindedir. Simülasyona bağlı olarak proton transfer parametresinin nasıl değiştiğini gözlemlemek amacı ile örnek yapılar seçilmiştir. Şekil 4.3’de N3S-2, N4S-2 ve N5S-7 yapılarının dinamik hesaplama sonucu elde edilen proton transfer parametrelerinin zamana (fs) bağlı olarak nasıl değiştiği ve proton transfer parametresinin ilişkili olduğu bağ uzunluklarının zamana bağlı olarak değişimleri verilmiştir.



Şekil 4.4. Ab initio moleküler dinamik simülasyondan elde edilen Şekil 4.2’de verilen (a) N3S-2, (b) N4S-2 ve (c) N5S-7 yapıların zamana bağlı olarak (fs) nitrik asit için hesaplanmış proton transfer parametresi ( $\rho_{PT}$ ) (solda) ve ilişkili bağ uzunlukları (Å) (sağda)

Yukarıdaki grafiğin (Şekil 4.4) sol tarafında verilen  $\rho_{PT}$  değerlerinin zamana bağlı olarak nasıl değiştiğine bakılacak olursa; N3S-2 ve N4S-2 yapılarında  $\text{HNO}_3$  moleküler haldedir ve simülasyon süresince  $\rho_{PT}$  negatif bölgede dalgalanmaktadır. Şekil 4.4’ün sağ tarafında verilen bağ uzunluklarında her iki yapının O-H ve O1...H uzaklıklarından herhangi bir proton transferinin meydana gelmediği söylenebilir. Öte yandan, N5S-7 yapısında ise  $\rho_{PT}$  hem pozitif hem de negatif bölgelerde dalgalanmaktadır. Dolayısıyla bu yapı geniş genlikte dalgalanmalardan dolayı proton paylaşımı içinde olan bir yapı olarak kolayca tanımlanabilir. Simülasyonun belli anlarda meydana gelen proton paylaşımı O...H ve O1-H uzaklıklarına bakıldığında

gözlenmektedir. N3S-2, N4S-2 ve N5S-7 yapılarına ait ortalama  $\rho_{PT}$  değerleri standart sapmaları ile beraber sırasıyla -0,60 Å (Standart Sapma SS=0,29), -0,56 Å (SS=0,33) ve -0,32 Å (SS=0,51) olarak hesaplanmıştır. Ortalama  $\rho_{PT}$  değerlerinin N3S-2 ve N4S-2 yapılarında hemen hemen aynıdır. Ancak N5S-7 yapısında geniş bir proton hareketi olduğu söylenebilir.

#### 4.1.4. HNO<sub>3</sub>...(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> n=1-5 kümelerinin infrared spektrum sonuçları

Hidrojen bağlı sistemleri incelemede IR spektrumu güçlü bir tekniktir. Hidrojen bağlı Şekil 4.2'de verilen HNO<sub>3</sub>...(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> n=1-5 kümelerinin spektrum sonuçları statik ve dinamik olmak üzere iki farklı kaynaktan analiz edilerek yorumlanmıştır. 1) B3LYP ve MP2 seviyesinde harmonik yaklaşımdan; 2) Quickstep paket programında olan, Buch et al. (2007a) tarafından kodlanan, BLYP seviyesinde dipol-dipol korelasyon fonksiyonunun Fourier dönüşümünden yararlanılarak hesaplanmıştır. Moleküler nitrik asit ve su içeren kümelerin spektrumlarının iyon içeren (örneğin, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ve H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) kümelerin spektrumlarından farklı olduğu için harmonik yaklaşımdan elde edilen sonuçlar iki farklı başlık altında aşağıda tartışılmıştır.

Monomer yapıların (HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) titreşim frekansları ve infrared yoğunluklarında ki değişim hidrojen bağlı sistemlerin HNO<sub>3</sub>...(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> n=1-5 incelenmesinde kullanılmıştır. Ayrıca HNO<sub>3</sub> molekülü ile NO<sub>3</sub><sup>-</sup> iyon bandlarının moleküler ve iyonik kümelerde yorumları  $\rho_{PT}$  değerleri ile analiz edilmiştir.

Çizelge 4.5'de HNO<sub>3</sub>...H<sub>2</sub>O dimer yapısında nitrik asidin farklı modlarının izole haldeki nitrik asit yapısına göre statik hesaplamadan (B3LYP ve MP2 seviyesinde), dinamik hesaplamadan (BLYP seviyesinde) ve Ar matriksinde ki frekans kayma miktarlarından yararlanılarak düzenlenmiştir. Çizelge 4.5, aynı zamanda önceden rapor edilmiş bazı değerleri de içermektedir. Her bir frekans kayma miktarları deneysel verilere göre farklı metotlarda farklı eğilimler göstermektedir. Örneğin, B3LYP/aug-cc-pvdz seviyesinde O-H gerilmesi için kırmızıya kayma deneysel verilerle (505 vs. 496 cm<sup>-1</sup>) uyum içindedir, ama nitrik asidin bükülme modu bu seviyede olduğundan fazla bir değer (150 vs. 108 cm<sup>-1</sup>) almaktadır. Frekans kaymalarındaki bu eğilim MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde hesaplanan nitrik asidin  $\nu_4$

(NO<sub>2</sub> simetrik gerilme) modu haricinde benzer bir eğilim göstermektedir. HNO<sub>3</sub>...H<sub>2</sub>O dimerin de bu pik MP2 seviyesinde hesaplanan değer dışında kırmızıya kaymıştır.

Dipol-dipol korelasyon fonksiyonunun Fourier dönüşümü sonucu elde edilen spektrumlardan elde edilen frekans kaymalarının aynı zamanda deneysel veriler ile de uyum içinde olduğu gözlenmiştir. O-H bağı gerilmesinin frekans kayması olduğundan az bir değer göstermektedir. Ancak, sıcaklık etkisi (Ar matrisinde ki sonuçlar 12 K de incelenmiştir ve dinamik simülasyonlar ortalama 130 K civarında çalıştırılmıştır) ve sistemin dinamikliği göz önüne alınırsa bu bandın kaymasındaki farklılık anlaşılabilir.

Çizelge 4.5. HNO<sub>3</sub>...H<sub>2</sub>O dimer yapısındaki nitrik asidin farklı normal modlarının farklı metotlardaki frekans kayma miktarları.

metot/mod	$\Delta v_1$ HNO <sub>3</sub> 'in O-H gerilmesi	$\Delta v_2$ NO <sub>2</sub> asimetrik gerilme	$\Delta v_3$ NOH bükülme	$\Delta v_4$ NO <sub>2</sub> simetrik gerilme	$\Delta v_5$ N-O gerilme
Deneysel(Argon matriks) (McCurdy et al., 2002)	-496	-5	108	-13	34
dipol-dipol BLYP/qzv3p	-430	-19	103	-5	25
Harmonik B3LYP/aug-cc-pvdz	-505	-13	150	-13	47
Harmonik MP2/aug-cc-pvdz	-418	-31	155	14	62
Harmonik B3LYP aug-cc-pvtz (Escribano et al., 2003)	-487	-9	153	-17	43
Harmonik MP2 6-31G (d,p) (Dimitrova, 2004)	-297	-26	164	-6	52

#### 4.1.4.1. Moleküler kümelerin harmonik yaklaşımla elde edilen IR spektrum sonuçları

Şekil 4.2'de verilen moleküler kümelerin harmonik yaklaşımla B3LYP ve MP2 seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti ile elde edilmiş titreşim frekansları ve pik şiddetleri Çizelge 4.6'de verilmiştir.



Çizelge 4.6. Şekil 4.2’de verilen moleküler yapıların (N1S, N2S, N3S-1, N3S-2, N4S-1, N4S-2, N4S-3, N4S-4, N4S-5, N4S-6, N4S-7, N5S-1 ve N5S-6) MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde hesaplanmış titreşim frekansları ( $\text{cm}^{-1}$ ) ve pik şiddetleri ( $\text{kM/mol}$ )

Sistem	Metot	Frekans/Şiddet
Monomer $\text{HNO}_3$	B3LYP	898/179 N-O 1325/44 NOH bükülme 1352/304 $\text{NO}_2$ simetrik 1761/400 $\text{NO}_2$ asimetric 3711/93 O-H
	MP2	878/207 N-O 1320/196 $\text{NO}_2$ simetrik 1348/107 NOH bükülme 1861/258 $\text{NO}_2$ asimetric 3704/90 O-H
Monomer $\text{H}_2\text{O}$	B3LYP	1618/71 $\text{H}_2\text{O}$ bükülme 3795/4 $\text{H}_2\text{O}$ simetrik 3905/60 $\text{H}_2\text{O}$ asimetric
	MP2	1622/67 $\text{H}_2\text{O}$ bükülme 3803/4 $\text{H}_2\text{O}$ simetrik 3937/64 $\text{H}_2\text{O}$ asimetric
N1S	B3LYP	945/145 N-O 1339/239 $\text{NO}_2$ simetrik 1475/205 NOH bükülme 1748/293 $\text{NO}_2$ asimetric 3206/1120 O-H 3762/26 O1-H1 3878/115 O1-H2
	MP2	940/160 N-O 1334/263 $\text{NO}_2$ simetrik 1503/99 NOH bükülme 1830/246 $\text{NO}_2$ asimetric 3286/994 O-H 3770/21 O1-H1 3906/118 O1-H2
N2S	B3LYP	977/126 N-O 1342/309 $\text{NO}_2$ simetrik 1470/316 NOH bükülme 1728/228 $\text{NO}_2$ asimetric 2933/1612 O-H 3438/655 O1-H1 3858/90 O1-H2
	MP2	974/132 N-O 1347/331 $\text{NO}_2$ simetrik 1507/170 NOH bükülme 1809/240 $\text{NO}_2$ asimetric 3051/1446 O-H 3516/552 O1-H1 3876/109 O1-H2
N3S-1	B3LYP	987/104 N-O 1345/335 $\text{NO}_2$ simetrik 1505/382 NOH bükülme 1734/196 $\text{NO}_2$ asimetric 2784/1877 O-H 3302/1038 O1-H1 3859/73 O1-H2

Çizelge 4.6. Şekil 4.2’de verilen moleküler yapıların (N1S, N2S, N3S-1, N3S-2, N4S-1, N4S-2, N4S-3, N4S-4, N4S-5, N4S-6, N4S-7, N5S-1 ve N5S-6) MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde hesaplanmış titreşim frekansları ( $\text{cm}^{-1}$ ) ve pik şiddetleri ( $\text{kM/mol}$ ) (devamı)

	MP2	985/107 N-O 1355/348 NO <sub>2</sub> simetrik 1556/168 NOH bükülme 1812/240 NO <sub>2</sub> asimetric 2890/1671 O-H 3389/908 O1-H1 3874/87 O1-H2
N3S-2	B3LYP	942/152 N-O 1340/356 NO <sub>2</sub> simetrik 1511/277 NOH bükülme 1739/219 NO <sub>2</sub> asimetric 2722/1812 O-H 3340/832 O1-H1 3851/86 O1-H2
	MP2	938/150 N-O 1325/291 NO <sub>2</sub> simetrik 1548/107 NOH bükülme 1830/200 NO <sub>2</sub> asimetric 2790/1635 O-H 3409/727 O1-H1 3855/97 O1-H2
N4S-1	B3LYP	989/68 N-O 1334/579 NO <sub>2</sub> simetrik 1462/216 NOH bükülme 1694/350 NO <sub>2</sub> asimetric 2742/1858 O-H 3249/1221 O1-H1 3861/81 O1-H2
	MP2	979/114 N-O 1346/341 NO <sub>2</sub> simetrik 1548/139 NOH bükülme 1815/212 NO <sub>2</sub> asimetric 2744/1801 O-H 3372/836 O1-H1 3853/90 O1-H2
N4S-2	B3LYP	950/211 N-O 1338/383 NO <sub>2</sub> simetrik 1523/271 NOH bükülme 1737/174 NO <sub>2</sub> asimetric 2546/2246 O-H 3237/1169 O1-H1 3849/79 O1-H2
	MP2	949/135 N-O 1327/318 NO <sub>2</sub> simetrik 1560/125 NOH bükülme 1827/177 NO <sub>2</sub> asimetric 2632/2059 O-H 3323/985 O1-H1 3852/90 O1-H2

Çizelge 4.6. Şekil 4.2’de verilen moleküler yapıların (N1S, N2S, N3S-1, N3S-2, N4S-1, N4S-2, N4S-3, N4S-4, N4S-5, N4S-6, N4S-7, N5S-1 ve N5S-6) MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde hesaplanmış titreşim frekansları ( $\text{cm}^{-1}$ ) ve pik şiddetleri ( $\text{kM/mol}$ ) (devamı)

N4S-3	B3LYP	999/96 N-O 1345/394 NO <sub>2</sub> simetrik 1504/380 NOH bükülme 1733/150 NO <sub>2</sub> asimetric 2669/2106 O-H 3242/1347 O1-H1 3862/76 O1-H2
	MP2	998/101 N-O 1360/414 NO <sub>2</sub> simetrik 1551/170 NOH bükülme 1804/212 NO <sub>2</sub> asimetric 2788/1904 O-H 3333/1178 O1-H1 3875/89 O1-H2
N4S-4	B3LYP	1004/96 N-O 1331/388 NO <sub>2</sub> simetrik 1482/458 NOH bükülme 1722/37 NO <sub>2</sub> asimetric 2535/2287 O-H 3383/632 O1-H1 3718/359 O1-H2
	MP2	1003/98 N-O 1349/416 NO <sub>2</sub> simetrik 1515/260 NOH bükülme 1780/202 NO <sub>2</sub> asimetric 2669/2099 O-H 3442/572 O1-H1 3755/351 O1-H2
N4S-5	B3LYP	988/118 N-O 1317/617 NO <sub>2</sub> simetrik 1521/542 NOH bükülme 1708/96 NO <sub>2</sub> asimetric 2102/2115 O-H 3394/643 O1-H1 3862/697 O4-H4
	MP2	983/113 N-O 1331/439 NO <sub>2</sub> simetrik 1553/197 NOH bükülme 1798/163 NO <sub>2</sub> asimetric 2282/2194 O-H 3458/472 O1-H1 3594/697 O1-H2
N4S-6	B3LYP	972/124 N-O 1329/390 NO <sub>2</sub> simetrik 1478/370 NOH bükülme 1715/153 NO <sub>2</sub> asimetric 2440/1989 O-H 3104/1125 O1-H2 3852/72 O1-H1

Çizelge 4.6. Şekil 4.2’de verilen moleküler yapıların (N1S, N2S, N3S-1, N3S-2, N4S-1, N4S-2, N4S-3, N4S-4, N4S-5, N4S-6, N4S-7, N5S-1 ve N5S-6) MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde hesaplanmış titreşim frekansları ( $\text{cm}^{-1}$ ) ve pik şiddetleri ( $\text{kM/mol}$ ) (devamı)

	MP2	968/130 N-O 1336/355 NO <sub>2</sub> simetrik 1532/154 NOH bükülme 1805/186 NO <sub>2</sub> asimetric 2559/1786 O-H 3207/1031 O1-H2 3861/85 O1-H1
N4S-7	B3LYP	1021/58 N-O 1284/568 NO <sub>2</sub> simetrik 1471/654 NOH bükülme 1703/18 NO <sub>2</sub> asimetric 2013/2355 O-H 3349/820 O1-H2 3566/568 O1-H1
	MP2	1023/62 N-O 1337/549 NO <sub>2</sub> simetrik 1522/338 NOH bükülme 1754/122 NO <sub>2</sub> asimetric 2233/2336 O-H 3426/691 O1-H1 3629/549 O1-H2
N5S-1	B3LYP	965/116 N-O 1308/341 NO <sub>2</sub> simetrik 1444/195 NOH bükülme 1709/235 NO <sub>2</sub> asimetric 2839/1838 O-H 3246/682 O4-H3 3840/85 O4-H4
	MP2	981/116 N-O 1346/341 NO <sub>2</sub> simetrik 1503/195 NOH bükülme 1798/235 NO <sub>2</sub> asimetric 2880/1838 O-H 3282/682 O4-H3 3875/85 O4-H4
N5S-6	B3LYP	998/84 N-O 1345/476 NO <sub>2</sub> simetrik 1522/343 NOH bükülme 1721/208 NO <sub>2</sub> asimetric 2559/2396 O-H 3206/1220 O1-H1 3857/79 O1-H2
	MP2	971/164 N-O 1338/425 NO <sub>2</sub> simetrik 1548/249 NOH bükülme 1814/228 NO <sub>2</sub> asimetric 2726/2170 O-H 3277/1026 O1-H1 3878/86 O1-H2

$\text{HNO}_3 \dots (\text{H}_2\text{O})_n$   $n=1-3$  moleküler kümeleri literatürde önceden analiz edilmiştir (McCurdy et al., 2002; Escribano et al., 2003). N1S, N2S, N3S-1 ve N3S-2 kümelerinde moleküler nitrik asidin O-H gerilmesi en yoğun pik olarak gözlenmiştir ve bu pik IR spektrumunda kırmızıya kaymıştır. Literatürde mevcut çalışmalarda bu sonucu desteklemektedir (Yang et al., 2001; Bianco et al., 2007). Monomer nitrik asidin  $\nu_1$  (O-H gerilme) modu B3LYP ve MP2 seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti ile sırasıyla;  $3711 \text{ cm}^{-1}$  ve  $3704 \text{ cm}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır ve Çizelge 4.6'de verilmiştir. N1S kümesi için O-H gerilmesi için kırmızıya kayma MP2 seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti ile  $994 \text{ kM/mol}$  pik şiddeti ile  $418 \text{ cm}^{-1}$  (B3LYP/aug-cc-pvdz seviyesinde  $1120 \text{ kM/mol}$  pik şiddeti ile  $-505 \text{ cm}^{-1}$ ) olarak hesaplanmıştır. Bu gerilmeye ait kayma miktarı N1S sistemine bir ve iki su molekülü eklenmesi ile giderek arttığı gözlenmiştir (Bkz. Çizelge 4.6).

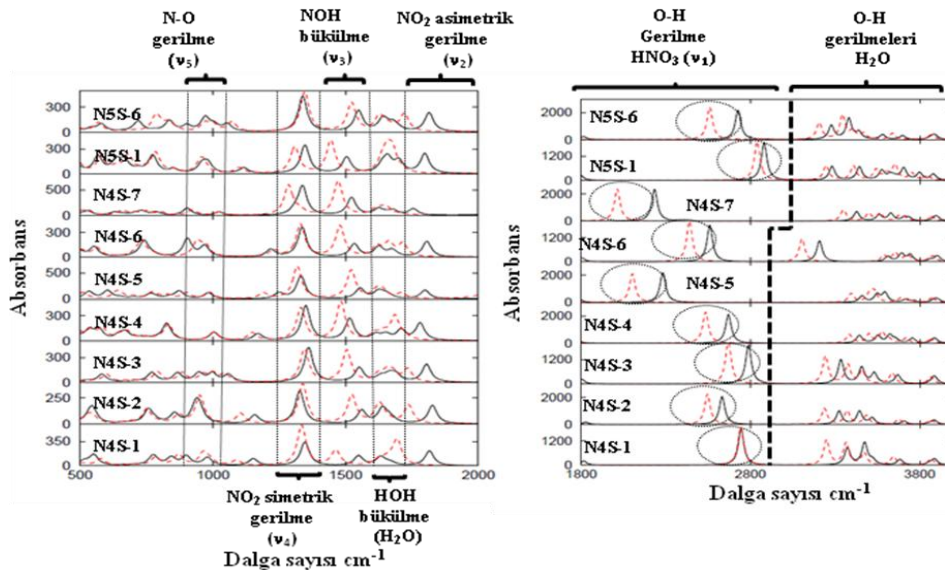
$\text{HNO}_3 \dots (\text{H}_2\text{O})_n$   $n=1-3$  kümelerindeki O-H gerilmelerinin Çizelge 4.4'de verilen proton transfer parametreleri ile uyum içinde olduğu gözlenmiştir. Sisteme eklenen su molekülü sayısı ile  $\rho_{\text{PT}}$  değerleri daha az negatif olmaktadır.

Nitrik asidin nitrat kısmına ait harmonik frekanslarını tartışacak olursak; Şekil 4.2'de verilmiş olan bütün  $\text{HNO}_3 \dots (\text{H}_2\text{O})_n$   $n=1-5$  kümelerinde  $\nu_3$  (N-O-H bükülme) ve  $\nu_5$  (N-O gerilme) modları IR spektrumunda maviye kaymıştır.  $\Delta\nu_3$  değeri,  $\Delta\nu_5$  değeri ile kıyaslandığında daha büyük bir değere sahip olduğu gözlenmiştir. Örneğin, N-O-H bükülme kayması ve N-O gerilme kayması N2S kümesi için MP2 seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti ile sırasıyla;  $+159 \text{ cm}^{-1}$  ve  $+96 \text{ cm}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. Bu modlardaki kayma miktarı büyük olduğu için deneysel olarak yapılan çalışmalarda da bu piklerin kayma miktarı büyüklükleri hesaplanmıştır (Mielke et al., 1999; Wierzejewska et al., 1998).

Şekil 4.5'de N4S ve N5S moleküler kümelerin spektrumları verilmiştir. Bütün spektrumlar pikleri daha iyi görebilmek için ikiye bölünmüştür. Bütün N4S ve N5S moleküler kümelerindeki O-H gerilmesi monomer değerine göre IR spektrumunda kırmızıya kaymıştır (Şekil 4.5'in sağ tarafı). O-H gerilmesinin kırmızıya kayma değerleri N4S ve N5S moleküler kümeleri için proton transfer parametre değerleri ile

karşılaştırılabilir. Bu kümeler Çizelge 4.4’de verildiği gibi negatif  $\rho_{PT}$  değerlerine sahiptirler. Maksimum kırmızıya kayma miktarı MP2/aug-cc-pvdz basis seti ile nitrik asit ve solvatize olmuş su molekülünün üç koordinasyonlu olduğu N4S-5 ( $1422 \text{ cm}^{-1}/2194 \text{ kM/mol}$ ) ve N4S-7 ( $1471 \text{ cm}^{-1}/2336 \text{ kM/mol}$ ) kümelerinde büyük pik şiddeti ile beraber gözlenmiştir (Bkz. Çizelge 4.6). N4S-6 ve N5S-6 yapılarında da nitrik asit üç koordinasyonludur. Ancak, nitrik asitten proton alan su molekülünün hidrojenlerinden birinin solvatize olmamasından dolayı bu yapılara ait O-H bağı gerilmesine ait kırmızıya kayma değerleri (sırasıyla;  $1145 \text{ cm}^{-1}$  ve  $978 \text{ cm}^{-1}$ ) N4S-5 ve N4S-7 den daha küçüktür. Benzer durum B3LYP seviyesinde elde edilen sonuçlar ile benzerdir. Geriye kalan N4S ve N5S kümelerinden N4S-1, N4S-2, N4S-3, N4S-4 ve N5S-1 yapılarında nitrik asit iki koordinasyonludur ve kırmızıya kayma miktarları O-H gerilmesi için  $916 \text{ cm}^{-1}$  ile  $1072 \text{ cm}^{-1}$  aralığında değişmektedir.

$\text{HNO}_3 \dots \text{H}_2\text{O}$  dimer yapısına eklenen su molekülü sayısı ile  $\text{HNO}_3 \dots (\text{H}_2\text{O})_n$   $n=1-3$  kümelerinde O-H bağının daha fazla kırmızıya kaydığı yukarıda bahsedilmiştir. Benzer durum dört ya da beş su molekülü eklendiğinde gözlenmedi. Örneğin, O-H bağı gerilmesinin kırmızıya kayması N3S-1 ve N5S-1 yapılarında MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde sırasıyla;  $814 \text{ cm}^{-1}$  ve  $824 \text{ cm}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.5. N4S ve N5S moleküler kümelerin spektrumları. Siyah düz çizgiler MP2/aug-cc-pvdz seviyesinden hesaplamaları; kırmızı kesikli çizgiler B3LYP/aug-cc-pvdz seviyesinden hesaplamaları göstermektedir. Her bir spektrumla ilişkili olan yapılar Şekil 4.2.’ de verilmiştir. Bandlar Lorentzian eğrileri ile  $20 \text{ cm}^{-1}$  yarı genlik (hwhm) ile gösterilmiştir.

N4S ve N5S moleküler kümelerinin nitrik asidin nitrat kısmına ait pikler Şekil 4.5’de spektrumların sol tarafında gösterilmiştir. En büyük maviye kayma nitrik asidin  $\nu_3$  (N-O-H bükülme) modu için gözlenmiştir. Nitrik asidin  $\nu_3$  (N-O-H bükülme) modu için kayma büyüklüğü MP2 seviyesinde  $+155 \text{ cm}^{-1}$  den  $212 \text{ cm}^{-1}$ e kadar değişmektedir. İkinci en büyük maviye kayma nitrik asidin  $\nu_5$  (N-O gerilme) modu için gözlenmiştir. Bu kayma miktarı MP2 seviyesinde N4S ve N5S moleküler kümelerinin içinde en büyük N4S-7 ( $+147 \text{ cm}^{-1}$ ) ve en küçük N4S-2 ( $+71 \text{ cm}^{-1}$ ) kümeleri için gözlenmiştir. Bu durum B3LYP seviyesinde de aynıdır. Nitrik asidin asimetric gerilmesi bütün kümelere hem MP2 hem de B3LYP seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti ile IR spektrumunda kırmızıya kaymıştır. Ancak, simetric gerilme MP2 seviyesinde maviye kayarken, B3LYP seviyesinde kırmızıya kaymıştır. Nitrik asidin  $\nu_4$  (simetric) ve  $\nu_2$  (asimetric) pikleri spektrumda MP2 seviyesinde sırasıyla; N4S ve N5S moleküler kümelerinde  $1327-1360 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1754-1827 \text{ cm}^{-1}$  bölgeleri aralığındadır. Kayma miktarları nitrik asidin diğer modları (N-O-H bükülme ( $\nu_3$ ) veya N-O gerilme ( $\nu_5$ )) kadar büyük değildir.

Su moleküllerinin O-H bağ gerilmeleri Şekil 4.5’de verilen spektrumun sağ tarafında ve  $3000-3900 \text{ cm}^{-1}$  bölgelerinde gözlenmiştir. Bağ yapımına katılan O-H bağları spektrumda daha fazla kırmızıya kaymıştır.

$\text{HNO}_3 \dots (\text{H}_2\text{O})_n$   $n=1-5$  moleküler kümelerin spektrumlarından elde edilen önemli bir sonuçta  $\text{HNO}_3$ ’in normal modlarının N-O gerilme ( $\nu_5$ ), N-O-H bükülme ( $\nu_3$ ),  $\text{NO}_2$  simetric ( $\nu_4$ ) ve asimetric ( $\nu_2$ ) gerilmelerinin O-H pik şiddetleri ile kıyaslandığında çok şiddetli pikler olmadığı gözlenmiştir. Ayrıca, nitrik asidin bu modlarının kümelere ait proton transfer parametreleri ile herhangi bir ilişkisi bulunmamaktadır.

#### **4.1.4.2. İyonik kümelerin harmonik yaklaşımla elde edilen IR spektrum sonuçları**

Şekil 4.2’de verilen altı tane iyonik yapıların hepsinde  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  ve  $\text{H}_2\text{O}$  türleri bulunmaktadır. İzole halde  $\text{NO}_3^-$  ve  $\text{H}_3\text{O}^+$  çiftlerinin gaz fazında IR spektrumunda altı tane normal modları vardır.  $\text{NO}_3^-$  iyonunun düzlem içi asimetric gerilme bandı ile

$H_3O^+$  iyonunun asimetric gerilme modu çift dejeneredir. Altı tane iyonik yapıdan dördü (N5S-3,-4,-5,-7) kontak iyon çifti içerirken; geriye kalan iki yapı (N4S-8 ve N5S-2) ayrılmış iyon çifti içermektedir. İyonik yapılara ait titreşim frekansları ve şiddetleri (kM/mol) Çizelge 4.7’da ve spektrumlar Şekil 4.6’da verilmiştir. Piklerin detaylı analizi için spektrumlar ikiye ayrılmıştır.

Çizelge 4.7. Şekil 4.2’de verilen iyonik yapıların (N4S-8, N5S-2, N5S-3, N5S-4, N5S-5 ve N5S-7) MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde hesaplanmış titreşim frekansları ( $cm^{-1}$ ) ve pik şiddetleri (kM/mol)

Sistem	Metot	Frekans/Şiddet
Monomer $NO_3^-$	B3LYP	696/0 bükülme 833/7 düzlem dışı 1070/0 simetrik 1388/566 asimetric
	MP2	706/0 bükülme 830/3 düzlem dışı 1066/0 simetrik 1486/595 asimetric
Monomer $H_3O^+$	B3LYP	793/443 şemsiye 1642/100 bükülme 3544/30 simetrik 3652/468 asimetric
	MP2	905/416 şemsiye 1669/94 bükülme 3550/34 simetrik 3678/459 asimetric
Monomer $H_2O$	B3LYP	1618/71 $H_2O$ bükülme 3795/4 $H_2O$ simetrik 3905/60 $H_2O$ asimetric
	MP2	1622/67 $H_2O$ bükülme 3803/4 $H_2O$ simetrik 3937/64 $H_2O$ asimetric
N4S-8	B3LYP	1080/0 $NO_2$ simetrik 1392/357 $H_3O^+$ şemsiye 1402/330 $NO_2$ asimetric 1404/330 $NO_2$ asimetric 2555/1814 $H_3O^+$ asimetric 2560/1809 $H_3O^+$ asimetric 2810/724 $H_3O^+$ simetrik 3338/1314 O1-H1 3847/24 O1-H2
	MP2	1072/0 $NO_2$ simetrik 1397/348 $H_3O^+$ şemsiye 1499/290 $NO_2$ asimetric 2623/1805 $H_3O^+$ asimetric 2823/691 $H_3O^+$ simetrik 3403/1027 O1-H1 3850/138 O1-H2

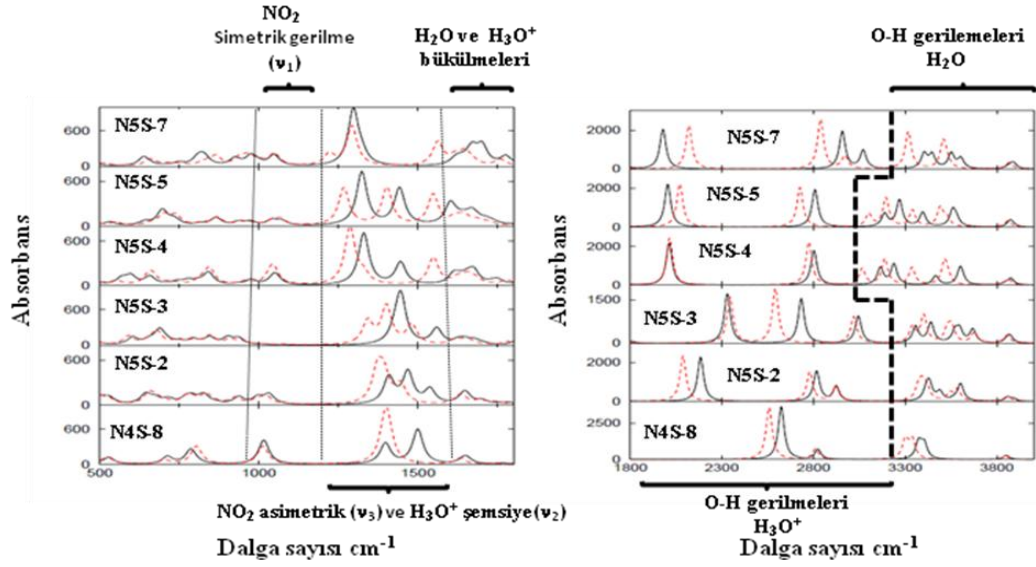


Çizelge 4.7. Şekil 4.2’de verilen iyonik yapıların (N4S-8, N5S-2, N5S-3, N5S-4, N5S-5 ve N5S-7) MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde hesaplanmış titreşim frekansları ( $\text{cm}^{-1}$ ) ve pik şiddetleri ( $\text{kM/mol}$ ) (devamı)

N5S-2	B3LYP	1078/6 $\text{NO}_2$ simetrik 1372/429 $\text{NO}_2$ asimetric 1393/356 $\text{H}_3\text{O}^+$ şemsiye 1445/244 $\text{NO}_2$ asimetric 2779/1519 $\text{H}_3\text{O}^+$ asimetric 2921/778 $\text{H}_3\text{O}^+$ simetrik 2087/2329 O5-H5 3542/395 O1-H1 3870/96 O1-H2
	MP2	1074/3 $\text{NO}_2$ simetrik 1408/358 $\text{H}_3\text{O}^+$ şemsiye 1468/423 $\text{NO}_2$ asimetric 1537/193 $\text{NO}_2$ asimetric 2816/1553 $\text{H}_3\text{O}^+$ asimetric 2923/768 $\text{H}_3\text{O}^+$ simetrik 2183/2264 O5-H5 3601/893 O1-H1 3889/127 O1-H2
N5S-3	B3LYP	1077/17 $\text{NO}_2$ simetrik 1341/384 $\text{NO}_2$ asimetric 1400/635 $\text{H}_3\text{O}^+$ şemsiye 1480/327 $\text{NO}_2$ asimetric+ $\text{H}_3\text{O}^+$ şemsiye 2344/1577 O7-H10 2591/1876 O7-H 3019/909 O7-H9 3553/540 O1-H1 3860/79 O1-H2
	MP2	1075/5 $\text{NO}_2$ simetrik 1427/157 $\text{H}_3\text{O}^+$ şemsiye 1445/824 $\text{H}_3\text{O}^+$ şemsiye 1558/267 $\text{NO}_2$ asimetric 2329/1694 O7-H10 2732/1553 O7-H 3044/929 O7-H9 3356/564 O4-H3
N5S-4	B3LYP	1045/219 $\text{NO}_2$ simetrik 1286/768 $\text{NO}_2$ asimetric 1329/122 $\text{H}_3\text{O}^+$ şemsiye 1548/364 $\text{NO}_2$ asimetric 2014/2429 O1-H 2774/2220 O1-H1 3064/834 O1-H2 3514/1144 O6-H7 3860/118 O6-H8
	MP2	1048/132 $\text{NO}_2$ simetrik 1329/697 $\text{NO}_2$ asimetric 1445/299 $\text{H}_3\text{O}^+$ şemsiye 2012/2158 O1-H 2802/1780 O1-H1 3164/877 O1-H2 3600/822 O6-H7 3879/104 O6-H8

Çizelge 4.7. Şekil 4.2’de verilen iyonik yapıların (N4S-8, N5S-2, N5S-3, N5S-4, N5S-5 ve N5S-7) MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde hesaplanmış titreşim frekansları ( $\text{cm}^{-1}$ ) ve pik şiddetleri ( $\text{kM/mol}$ ) (devamı)

N5S-5	B3LYP	1067/82 NO <sub>2</sub> simetrik 1266/502 NO <sub>2</sub> asimetric 1402/503 H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> şemsiye 2070/2223 O1-H 2725/2031 O1-H2 3101/656 O1-H1 3194/14814 O4-H3 3860/86 O4-H4
	MP2	1071/55 NO <sub>2</sub> simetrik 1323/715 NO <sub>2</sub> asimetric 1442/494 H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> şemsiye 2004/2206 O1-H 2807/1922 O1-H2 3188/660 O1-H1 3268/1374 O4-H3 3872/91 O4-H4
N5S-7	B3LYP	1048/200 NO <sub>2</sub> simetrik 1221/191 H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> şemsiye 1292/669 NO <sub>2</sub> asimetric 1562/392 NO <sub>2</sub> asimetric 2119/2238 O1-H 2838/2551 O1-H2 2971/648 O1-H1 3309/58 O6-H7 3854/72 O6-H8
	MP2	1047/178 NO <sub>2</sub> simetrik 1296/935 NO <sub>2</sub> asimetric 1323/131 H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> şemsiye 1978/2040 O1-H 2956/1923 O1-H2 3070/934 O1-H1 3403/754 O6-H7 3877/96 O6-H8



Şekil 4.6. N4S ve N5S iyonik kümelerin spektrumları. Siyah düz çizgi MP2/aug-cc-pvdz seviyesinden sonuçları; kırmızı kesikli çizgi B3LYP/aug-cc-pvdz seviyesinden sonuçları içermektedir. Bandlar Lorentzian eğrileri ile  $20 \text{ cm}^{-1}$  yarı genlik (hwhm) dir

Şekil 4.6'da verilen spektrumların sol tarafında nitrat iyonuna ait pikler analiz edilmiştir. Nitrat iyonunun N=O simetrik gerilmesi ( $\nu_1$ ) MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde spektrumda  $1047\text{-}1075 \text{ cm}^{-1}$  bölgesinde oldukça düşük pik şiddeti ile tespit edilmiştir (B3LYP/aug-cc-pvdz seviyesinde  $1045\text{-}1080 \text{ cm}^{-1}$  bölgesinde) ve literatür verileri ile uyum içindedir (Xu et al., 2008; Pathak, et al., 2008). Nitrik asit dihidrat yapısı oluşum türleri açısından sisteme çok benzemektedir. Her iki sistemde de  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  ve  $\text{H}_2\text{O}$  molekülleri vardır. Ritzhaupt and Devlin, (1991), nitratın N=O simetrik gerilmesini ( $\nu_1$ ) dihidrat yapısı için yaklaşık  $1040 \text{ cm}^{-1}$  de tespit etmiştir ve elde edilen sonuçlara benzerdir.

İyonik yapıların N=O simetrik gerilme frekansları nitrat monomer değerine göre çok fazla değişmemiştir. Monomer  $\text{NO}_3^-$  iyonuna ait simetrik gerilme (Bkz. Çizelge 4.7) MP2 seviyesinde  $1066 \text{ cm}^{-1}$  ve B3LYP seviyesinde  $1070 \text{ cm}^{-1}$  dir. N=O simetrik gerilme ( $\nu_1$ ) MP2 seviyesinde N4S-8, N5S-2, N5S-3 ve N5S-5 kümelerinde  $+5$  ve  $+9 \text{ cm}^{-1}$  aralığında maviye kayarken, N5S-4 ve N5S-7 yapılarında  $18$  ve  $19 \text{ cm}^{-1}$  aralığında kırmızıya kaymıştır. B3LYP/aug-cc-pvdz seviyesinde hesaplanan sonuçlar N5S-5 yapısı dışında MP2 seviyesinden elde edilen veriler ile uyum içindedir. N5S-5 yapısında N=O simetrik gerilme ( $\nu_1$ ) kırmızıya kaymıştır.

Nitrat iyonunun maviye kayması N=O bağının çift bağ karakteri ile ilişkilendirilebilir. Yularıda da açıklandığı gibi MP2 seviyesinde N5S-4 ve N5S-7 kümeleri dışındaki yapılarda bu pik maviye kaymıştır. N5S-4 ve N5S-7 kümelerinin ortak özelliği yapısal anlamda  $H_3O^+$  iyonunun protonunu verdiği nitrat iyonunun oksijeninin koordinasyon sayısıdır. Bu iki kümede (N5S-4 ve N5S-7), nitrat iyonunun bu oksijen atomu iki koordinasyonludur. Bu koordinasyonlardan biri hidronyum iyonunun hidrojeninden diğeri de su molekülünün hidrojen ucundandır. Sonuç olarak bu çift koordinasyon N=O çift bağ karakterini azaltıyor olabilir (Bianco et al., 2008). Diğer taraftan aynı zayıflık  $H_2O$  molekülü ile çift koordinasyon sağlandığı zaman meydana gelmemektedir. Örneğin; N5S-5 kümesinde 'O2' atomu  $H_2O$  molekülünün hidrojenleri ile iki koordinasyon sağlamaktadır.

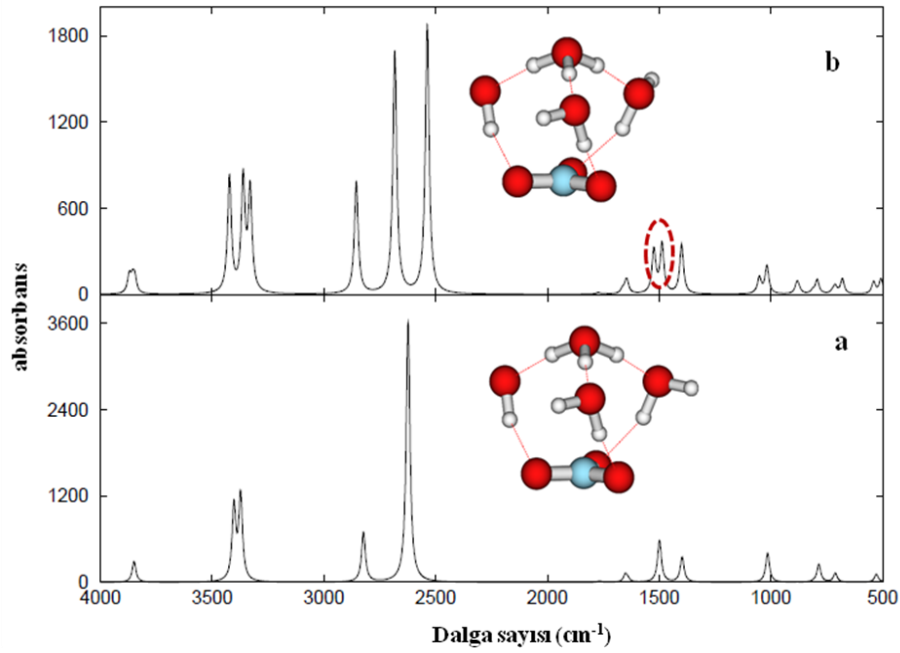
Nitrat iyonunun simetrik gerilme frekans kayma yönelmesi  $\rho_{PT}$  değerlerine bağlı olmadığı gözlenmiştir. Örneğin;  $\rho_{PT}$  değerleri N5S-4, N5S-5 ve N5S-7 yapıları için yaklaşık 0,32 Å civarındadır, ama nitrat iyonunun simetrik gerilmesi N5S-5 yapısı için maviye kayarken; N5S-4 ve N5S-7 yapıları için kırmızıya kaymıştır. Bununda ötesinde, en büyük  $\rho_{PT}$  değeri (+0,48 Å) N5S-3 kümesinde gözlenmiştir ve frekans kayması  $+9\text{ cm}^{-1}$  dir. İyonik yapılar arasında  $NO_3^-$  iyonunun nötr su kümeleri ile çevrelendiği N4S-8, N5S-2 kümelerinde frekans kayması,  $NO_3^-$  iyonunun bir oksijeninin  $H_3O^+$  iyonu ile etkileşim halinde olduğu N5S-5 kümesi ile de aynı aralıkta olduğu tespit edilmiştir.

Nitrat iyonunun N=O asimetric gerilmesine ( $\nu_3$ ) ait titreşim piki oldukça geniştir ve bu titreşimin dejeneresi polar ortamlarda kayar.  $NO_3^-$  iyonunun N=O asimetric gerilmesi ( $\nu_3$ ) ve  $H_3O^+$  iyonunun şemsiye modu ( $\nu_2$ ) MP2 seviyesinde yapılan hesaplamalarda  $1296\text{-}1558\text{ cm}^{-1}$  spektral bölgede tespit edilmiştir. Bu iki pikin şiddeti Şekil 4.6'da verilen IR spektrumunda hem MP2 hem de DFT seviyesinde nitratın N=O simetrik gerilmesinden daha ( $\nu_1$ ) fazladır. Monomer  $NO_3^-$  iyonun N=O asimetric gerilmesi ve monomer  $H_3O^+$  iyonunun şemsiye modu MP2 level seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti ile sırasıyla;  $1486$  ve  $905\text{ cm}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır (Bkz. Çizelge 4.7). DFT seviyesinden yapılan hesaplamalarda bazı

yapılarda su ve hidronyum moleküllerinin bükülme modları üst üste çakışmaktadır ve pik analizleri bu seviyede incelenmemiştir.

Nitratin asimetrik gerilme piki N5S-2 yapısında MP2/aug-cc-pvdz seti ile iki pike yarılmıştır (1468 ve 1537  $\text{cm}^{-1}$ ) (Bkz. Çizelge 4.7). Diğer iyonik yapılar için böyle bir yarıma gözlenmemiştir. N5S-3, N5S-4, N5S-5 ve N5S-7 yapılarında  $\text{NO}_3^-$  iyonu  $\text{H}_3\text{O}^+$  iyonu ile kontak halindedir.  $\text{NO}_3^-$  iyonunun asimetrik gerilme piki ya  $\text{H}_3\text{O}^+$  iyonunun O-H bağlar gerilmeleri ile ya da şemsiye modu ile çakışmaktadır. Bu sebepten dolayı N=O asimetrik gerilme sadece N5S-2 yapısında ikiye ayrılmıştır. N4S-8 yapısı da N5S-2 yapısına benzerdir. Her iki yapıda da hem  $\text{NO}_3^-$  hem de  $\text{H}_3\text{O}^+$  iyonları nötür su molekülleri ile çevrenmiştir. Ancak, N4S-8 yapısında nitratin asimetrik gerilmesi, N5S-2 yapısındaki gibi çok fazla bir bozulmaya uğramamıştır. Bundan dolayı, N4S-8 yapısına ait nitratin  $\nu_3$  modunda bir yarıma gözlenmemiştir. Bu durum sistemin simetri durumu düşünülerek daha iyi anlaşılabilir. N4S-8 yapısı için iki farklı yapı oluşturulup ab initio hesaplamasına tabi tutulup kontrol edilmiştir. Bu yapılardan birinde su moleküllerinin serbest hidrojenleri simetrik olarak oluşturulmuş iken; diğer yapıda asimetrik olarak oluşturulmuştur. Her iki yapısında MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde hesaplanmış şekilleri ve normal mod analizlerinden elde edilen spektrumları Şekil 4.7’de verilmiştir. McCurdy et al. (2002), bu sistemi aynı seviyeden çalışmış ve  $\text{NO}_3^-$  iyonunun  $\nu_3$  modunu yarılmış bir band olarak 1398 ve 1499  $\text{cm}^{-1}$  de tespit etmiştir. Bu yarıma nitrat için dört su molekülü ile 101  $\text{cm}^{-1}$ , beş su molekülü ile 62  $\text{cm}^{-1}$  olarak tespit edilmiştir. Ancak yapılan ab initio hesaplamaları 1400  $\text{cm}^{-1}$  civarındaki bandın  $\text{H}_3\text{O}^+$  iyonunun şemsiye modunu, daha sonra gelen bandın nitratin asimetrik gerilme bandı olduğunu göstermiştir. Dolayısıyla yarıma olabilmesi için sistemde simetrinin bozulması gerektiği sonucuna varılmıştır. Şekil 4.7’nin üstteki spektrumu N4S-8 yapısının simetrisinin bozulmuş haline aittir. Nitratin asimetrik gerilmesine ait pikin yarıması 1487-1524  $\text{cm}^{-1}$  aralığındadır. Şekil 4.7’nin alttaki spektrumunda N4S-8 yapısının hidrojenlerinin simetrik olduğu yapıdır ve 1397  $\text{cm}^{-1}$  de görülen pik  $\text{H}_3\text{O}^+$  iyonunun şemsiye modu olarak tespit edilmiştir. Ritzhaupt et al. argon matriksinde  $\text{NO}_3^-$  anyonunun  $\nu_3$  modununa ait yarıma büyüklüğünün artan su molekülü konsantrasyonu ile azaldığını gözlemlemiştir (Ritzhaupt and Devlin, (1977)). Bu teori Ramazan et al. (2006) ve

McCurdy et al. (2002) tarafından yapılan çalışmalarda da kabul edilmiştir.  $\text{NO}_3^-$  iyonuna ait asimetrik gerilmedeki  $93 \text{ cm}^{-1}$ 'lik yarıma nitratın beş su molekülü ile etkileştiği durum için gözlenmiştir (Ramazan et al., 2006). Ancak, bu çalışmada Şekil 4.7'nin üst spektrumunda verilen nitratın dört su molekülü ile etkileştiği yapı için yarıma  $37 \text{ cm}^{-1}$ , N5S-2 yapısı için  $69 \text{ cm}^{-1}$  olarak tespit edilmiştir. Ayrıca bu durum yedi tane su molekülü içeren yapı içinde denenmiş olup, nitratın asimetrik gerilmesine ait yarıma  $48 \text{ cm}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.7.  $\text{NO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_3\text{H}_3\text{O}^+$  kümesinin MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde hesaplanmış spektrumları: iki yapı arasındaki fark sadece serbest hidrojenlerin pozisyonudur. Pikler Lorentzian eğrisi ile yarı genlik (hwhm)  $10 \text{ cm}^{-1}$  olarak verilmiştir.

Şekil 4.7'de verilen her iki spektrumda da  $\text{H}_3\text{O}^+$  iyonunun ( $\nu_2$ ) şemsiye modu nitratın asimetrik gerilme pikinden önce geldiği gözlenmiştir. Bu pik nitratın asimetrik gerilmesi kadar yoğun bir piktir. Bu pik Şekil 4.6'da verilen N4S-8, N5S-2 ve N5S-3 kümelerin spektrumlarına (sol taraf) bakıldığında nitratın asimetrik gerilme pikinden önce gelmektedir. Bu yapıların ortak özelliği nitratın üç oksijeni üç koordinasyon yapmasıdır. Diğer taraftan geriye kalan iyonik yapılarda (N5S-4, N5S-5 ve N5S-7) nitratın tüm oksijenleri solvate değildir. Yani, nitrat iyonu iki koordinasyonludur ve  $\text{H}_3\text{O}^+$  un şemsiye modu nitratın asimetrik gerilmesinden sonra gelmektedir.  $\text{H}_3\text{O}^+$  un şemsiye modu MP2 seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti ile N4S-8, N5S-2, N5S-3,

N5S-4, N5S-5 ve N5S-7 kümelerinde sırasıyla; 1397, 1408, 1427-1445, 1445, 1442 ve 1323  $\text{cm}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır (Bkz. Çizelge 4.7). DFT seviyesinde elde edilen sonuçlarda bu pik 1221 ve 1402  $\text{cm}^{-1}$  bölgeleri arasındadır. Bu pik 1135  $\text{cm}^{-1}$  de NAM (nitrik asit monohidrat) ve NAD (nitrik asit dihidrat) için, 1110  $\text{cm}^{-1}$  de NAT (nitrik asit trihidrat) için tespit edilmiştir (Molina et al., 1987; Ritzhaupt and Devlin, 1991).

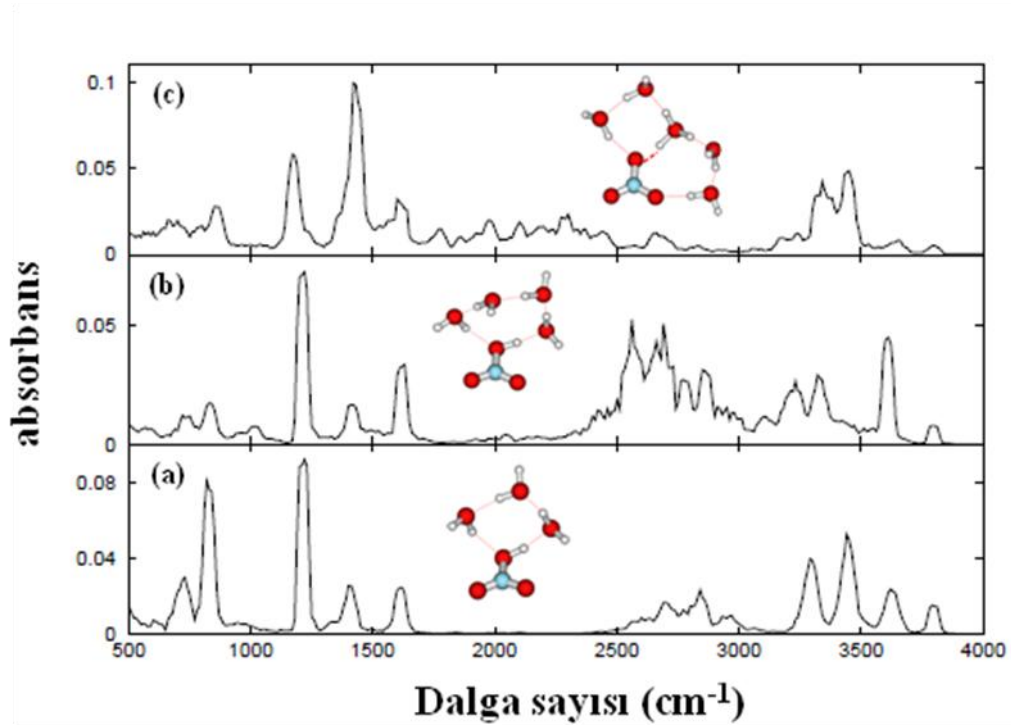
Şekil 4.6'da 1600-1700  $\text{cm}^{-1}$  bölgesi  $\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{H}_3\text{O}^+$  çiftlerinin bükülme modlarıdır. N4S-8 ve N5S-2 yapıları solvatize olmuş iyon çiftleridir.  $\text{H}_3\text{O}^+$  un simetrik ve asimetrik gerilmeleri sadece bu yapılarda yaklaşık 2600-2900  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde gözlenmiştir.  $\text{H}_2\text{O}$  moleküllerine ait O-H gerilmeleri ise yaklaşık 3000-3900  $\text{cm}^{-1}$  bölgeleri arasındadır. Örneğin; N4S-1 yapısı için asitten proton alan su molekülünün bağ yapımına katılan O1-H1 bağının MP2 seviyesinde titreşim frekansı 3372  $\text{cm}^{-1}$ , bağ yapımına katılmayan O1-H2 bağının titreşim frekansıda 3853  $\text{cm}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır (Bkz. Çizelge 4.7).

N1S, N2S, N3S, N4S ve N5S moleküler ve iyonik kümelerinin harmonik yaklaşımdan elde edilen sonuçları kısaca şöyle özetlenebilir: Literatürde  $\text{HNO}_3 \dots (\text{H}_2\text{O})_n$   $n=1-4$  kümelerinin spektroskopik analizlerine ait detaylı bir çalışma mevcut değildir.  $\text{HNO}_3 \dots (\text{H}_2\text{O})_5$  kümeleri ilk defa bu çalışmada analiz edilmiştir. Statik hesaplamadan elde edilen sonuçlar aynı zamanda literatür verileri ile uyum içindedir. En önemli sonuçlardan biride harmonik yaklaşımla spektroskopik olarak elde edilen veriler deneysel olarak nitrik asidin farklı ortamlarda analizini yapabilmeye imkan sağlayabilir.

#### **4.1.4.3. $(\text{HNO}_3)(\text{H}_2\text{O})_n$ $n=1-5$ kümelerinin ab initio moleküler dinamik simülasyonundan elde edilmiş IR spektrum sonuçları**

Bu kısımda N3S-1, N4S-2 ve N5S-7 kümelerinin dinamik hesaplamadan elde edilen spektrumları tartışılacaktır. Her bir yapı dinamik olarak ortalama 130 K sıcaklıkta 5 ps çalıştırılmıştır. Kümelerin spektrumları BLYP seviyesinde qzv3p basis seti ile dipol-dipol korelasyon fonksiyonunun Fourier dönüşümü ile hesaplanmıştır (Buch et

al., 2007b). Şekil 4.8, N3S-2, N4S-2 ve N5S-7 kümelerinin ab initio Moleküler Dinamik Simülasyonundan elde edilmiş spektrumları göstermektedir.



Şekil 4.8. Ab initio Moleküler Dinamik simülasyonundan elde edilmiş spektrumlar (a) N3S-2, (b) N4S-2 ve (c) N5S-7. Her bir spektrum Şekil 4.2’de verilmiş olan ilgili şekillere aittir

Nitrik asidin O-H gerilme pikleri N3S-2 ve N4S-2 moleküler kümelerinde 2500-3200  $\text{cm}^{-1}$  bölgesi civarı N3S-2 için, 2000-3000  $\text{cm}^{-1}$  bölgesi civarı da N4S-2 için gözlenmiştir. Monomer O-H gerilme frekansı yaklaşık 3618  $\text{cm}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. Bu kümelerde O-H bağına ait gerilme spektrumunda kırmızıya kaymıştır. N5S-7 yapısı kontak iyon çiftidir ve simülasyon süresince proton nitrat ve hidronyum arasında paylaşılmaktadır. Şekil 4.8c spektrumunda 1600 ve 3000  $\text{cm}^{-1}$  bölgelerinde sürekli bir absorpsiyon söz konusudur.

N3S-2, N4S-2 ve N5S-7 kümelerinde nitrat pikleri spektrumun 1200 ile 1650  $\text{cm}^{-1}$  bölgeleri arasında gözlenmiştir. Kümeler arasında tartışma yapmadan önce monomer nitrik asidin nitrat modlarını verecek olursak; simetrik ve asimetrik gerilmeler sırasıyla; 1244  $\text{cm}^{-1}$  ve 1633  $\text{cm}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. N-O bağı titreşim frekansı 810  $\text{cm}^{-1}$  ve N-O-H bükülme modu 1260  $\text{cm}^{-1}$  dir. Şekil 4.8’de verilen spektrumlarda



nitratın simetrik ve asimetrik gerilmeleri kırmızıya kaymıştır, ama kayma büyüklüğü çok büyük değildir. N3S-2, N4S-2 ve N5S-7 kümeleri için hesaplanmış nitrat simetrik ve asimetrik gerilme kayma miktarları sırasıyla;  $-27 \text{ cm}^{-1}$ ,  $-25 \text{ cm}^{-1}$ ,  $-30 \text{ cm}^{-1}$  ve  $-24 \text{ cm}^{-1}$ ,  $-23 \text{ cm}^{-1}$ ,  $-59 \text{ cm}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. N-O gerilmesi ve nitratın bükülme modu N3S-2, N4S-2 ve N5S-7 kümelerinde maviye kaymıştır. En büyük maviye kayma miktarı N-O-H bükülme modunda gözlenmiştir. N3S-2 yapısı için hesaplanmış kayma miktarı  $+141 \text{ cm}^{-1}$  N4S-2 için  $+153 \text{ cm}^{-1}$  ve N5S-7 için  $+161 \text{ cm}^{-1}$  dir.

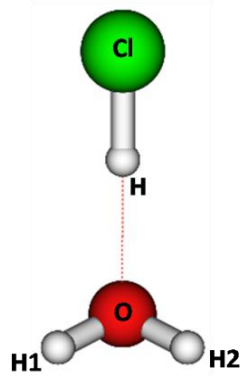
Sonuç olarak, dinamik hesaplamadan elde edilen IR spektrumların statik hesaplamadan elde edilen veriler ile uyum içinde olduğu gözlenmiştir.

## **4.2. HNO<sub>3</sub>...HCl...H<sub>2</sub>O Üçlü Kümelerinin Yapısal, Enerji ve Spektroskopik Sonuçları**

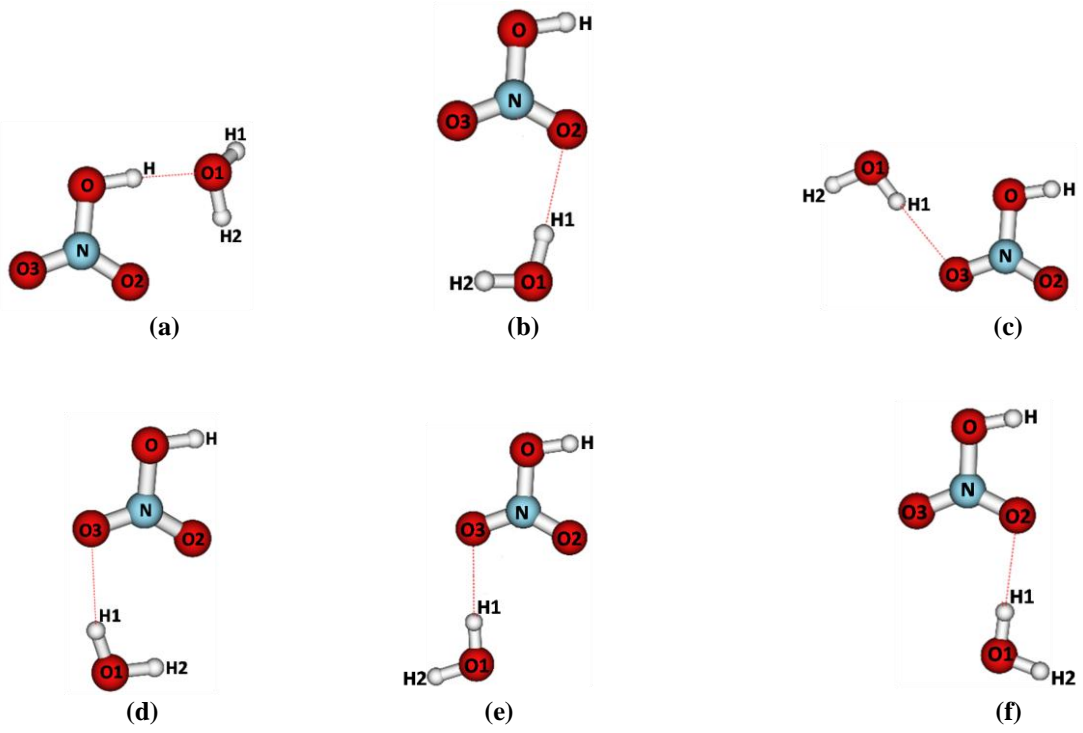
Çalışmanın bu kısmında kuvvetli asit olan HNO<sub>3</sub> ve HCl'in bir tane su molekülü ile oluşturacağı üçlü sistemlerin hidrojen bağ kuvvetleri incelenmiştir. Hangi asit daha proton vermeye ya da almaya istekli gibi temel sorulara cevap aranmıştır. HNO<sub>3</sub>...HCl...H<sub>2</sub>O kümelerinin yapısal, enerji ve spektroskopik sonuçları kuantum mekaniksel hesaplama sonuçlarına dayanmaktadır. Hidrojen bağ kuvvetinin bir ölçüsü olan toplanamama özelliği ile HNO<sub>3</sub>, HCl ve H<sub>2</sub>O'dan oluşan üçlü sistemler analiz edilmiştir. Ayrıca, üçlü sistemlerin hidrojen bağ özelliklerinin anlaşılabilmesi için HCl...H<sub>2</sub>O, HNO<sub>3</sub>...H<sub>2</sub>O ve HNO<sub>3</sub>...HCl heterodimer yapıların moleküler arası potansiyel enerji yüzeyi incelenmiştir (Balcı and Uras-Aytemiz, 2011). Sonuçlar, ilgili başlıklar altında aşağıda tartışılmıştır.

### **4.2.1. HCl...H<sub>2</sub>O, HNO<sub>3</sub>...H<sub>2</sub>O ve HNO<sub>3</sub>...HCl heterodimer yapıları etkileşim sonuçları**

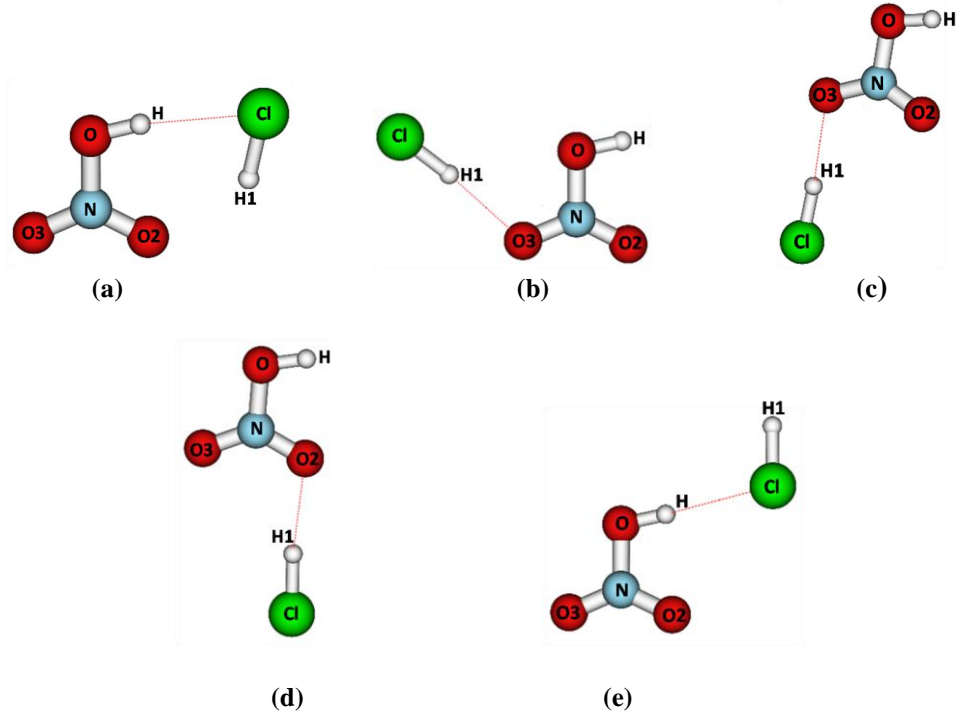
Optimize olmuş HCl...H<sub>2</sub>O, HNO<sub>3</sub>...H<sub>2</sub>O ve HNO<sub>3</sub>...HCl dimer yapıları sırasıyla Şekil 4.9, Şekil 4.10 ve Şekil 4.11'de ve bu yapılara ait etkileşim enerjileri Çizelge 4.8'de verilmiştir. Sonuçlar her bir dimer yapısı için ayrı ayrı aşağıda tartışılmıştır.



Şekil 4.9. MP2 seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti ile optimize edilmiş HCl...H<sub>2</sub>O dimer yapısı



Şekil 4.10. MP2 seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti ile optimize olmuş HNO<sub>3</sub>...H<sub>2</sub>O dimer yapıları; (a) global minimum ve (b-f) local minimumlar



Şekil 4.11. MP2 seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti ile optimize olmuş  $\text{HNO}_3 \dots \text{HCl}$  dimer yapıları; (a) global minimum ve (b-e) local minimumlar

Çizelge 4.8.  $\text{HCl} \dots \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HNO}_3 \dots \text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{HCl} \dots \text{HNO}_3$  dimer yapılarının BSSE ve  $\Delta\text{SNE}$  (sıfır nokta enerjileri) ile düzeltilmiş MP2/aug-cc-pvdz ve aug-cc-pvtz ve CCSD(T)/aug-cc-pvdz seviyelerinde hesaplanmış etkileşim enerjileri ( $E_{\text{etk}}^a$  (a= MP2, CCSD(T))). Sıfır nokta enerjileri ( $\Delta\text{SNE}$ ), MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde hesaplanmıştır. Bütün veriler kkal/mol cinsinden verilmiştir

	$E_{\text{etk}}^{\text{MP2}}$ (aug-cc-pvdz)	$E_{\text{etk}}^{\text{MP2}}$ (aug-cc-pvtz)	$E_{\text{etk}}^{\text{CCSD(T)}}$	$\Delta\text{SNE}^{\text{MP2}}$
$\text{HCl} \dots \text{H}_2\text{O}$	-4,11	-4,31	-3,40	1,19
$\text{HNO}_3 \dots \text{H}_2\text{O}$ (a)	-7,19	-7,94	-7,22	2,16
$\text{HNO}_3 \dots \text{H}_2\text{O}$ (b)	-1,09	-1,28	-1,21	1,20
$\text{HNO}_3 \dots \text{H}_2\text{O}$ (c)	-1,08	-1,27	-1,21	1,15
$\text{HNO}_3 \dots \text{H}_2\text{O}$ (d)	-1,00	-1,17	-1,11	1,28
$\text{HNO}_3 \dots \text{H}_2\text{O}$ (e)	-0,85	-1,02	-0,92	1,22
$\text{HNO}_3 \dots \text{H}_2\text{O}$ (f)	-0,71	-0,73	-0,84	1,13
$\text{HCl} \dots \text{HNO}_3$ (a)	-2,66	-3,35	-2,30	1,14
$\text{HCl} \dots \text{HNO}_3$ (b)	-1,71	-2,21	-1,46	0,86
$\text{HCl} \dots \text{HNO}_3$ (c)	-1,78	-1,91	-1,45	1,10
$\text{HCl} \dots \text{HNO}_3$ (d)	-1,55	-1,70	-1,32	1,12
$\text{HCl} \dots \text{HNO}_3$ (e)	-1,60	-1,72	-1,30	1,15

#### 4.2.1.1. HCl...H<sub>2</sub>O dimer sonucu

HCl...H<sub>2</sub>O dimeri farklı seviyelerde teorik olarak çalışılmıştır (Re et al., 1998; Buch et al., 2002; Packerö and Clary, 1995). Global minimum yapısı HCl...H<sub>2</sub>O dimeri için Şekil 4.9'da verilmiştir. HCl, su molekülüne göre daha asidik bir moleküldür. Bu yüzden global minimum yapısı HCl...H<sub>2</sub>O dimeri için HCl molekülünün suya proton verici olarak davrandığı hali için bulunmuştur. Çizelge 4.8'de bu dimer yapısına ait farklı seviyeden etkileşim enerjileri verilmiştir. MP2 seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti ile HCl...H<sub>2</sub>O etkileşim enerjisi -5,30 kkal/mol olarak hesaplanmıştır (sıfır nokta enerjisi eklendiği zaman -4,11 kkal/mol) (Buch et al., 2002). Basis setin genişletilmesiyle, etkileşim enerjisi, MP2 seviyesinde aug-cc-pvtz basis seti ile 0,20 kkal/mol enerji farkıyla daha kararlıdır. Diğer taraftan, etkileşim enerjisi CCSD(T) seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti ile -4,50 kkal/mol (sıfır nokta enerjisi eklendiğinde -3,40 kkal/mol) olarak hesaplanmıştır. HCl...H<sub>2</sub>O dimer yapısı için, hidrojen bağ uzaklığı MP2/aug-cc-pvtz seviyesinde 1,86 Å olarak hesaplanmıştır. Geometrik parametreleri bu dimer için HNO<sub>3</sub>...HCl...H<sub>2</sub>O üçlü sistemleri tartışılırken kullanılacaktır.

#### 4.2.1.2. HNO<sub>3</sub>...H<sub>2</sub>O dimer sonuçları

Potansiyel enerji yüzeyinde altı tane olası HNO<sub>3</sub>...H<sub>2</sub>O dimer yapısı bulunmuştur ve Şekil 4.10'da verilmiştir. Global minimum yapısı HNO<sub>3</sub>...H<sub>2</sub>O dimeri için Şekil 4.10a'da verilmiştir ve literatürde sıkça çalışılmıştır (Dimitrova, 2004; Tao et al., 1996; Scott and Wright, 2004; McCurdy et al., 2002; Canagaratna et al., 1998; Escribano et al., 2003; Staikova and Donaldson, 2001).

McCurdy et al. (2002), HNO<sub>3</sub>...H<sub>2</sub>O dimeri için kuvvetli hidrojen bağının nitrik asidin asidik hidrojeni ile suyun oksijeni arasında olduğunu önermiştir. Etkileşim enerjisini, MP2 seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti ile -9,35 kkal/mol (sıfır nokta enerjisi eklendiğinde -7,19 kkal/mol) olarak hesaplamışlardır. Bu enerji değeri, HCl...H<sub>2</sub>O dimer enerji değerinin yaklaşık iki katı kadardır. Scott and Wright, (2004), aynı basis set ile farklı iki seviyeden Şekil 4.10a'da verilen HNO<sub>3</sub>...H<sub>2</sub>O dimeri için etkileşim enerjisini hesaplamışlardır. B3LYP/6-311++G(2d,p)

seviyesinde sıfır nokta enerjisi eklenerek -10,2 kkal/mol ve sıfır nokta enerjisi eklenerek MP2/6-311++G(2d,p) seviyesinde -8,5 kkal/mol olarak hesaplanmıştır. Diğer taraftan MP2 seviyesinde basis setin arttırılması ile (aug-cc-pvtZ basis seti ile) bu dimerin etkileşim enerjisi 0,75 kkal/mol ve CCSD(T)/aug-cc-pvdz seviyesinde 0,03 kkal/mol daha enerjili olduğu gözlenmiştir.

Şekil 4.10a'da verilen yapının aksine, Şekil 4.10b-f'de verilen yapıların hiç birinde nitrik asidin asidik hidrojeninin hidrojen bağına katılmamıştır. İzomerlerin hepsinde su molekülünün hidrojenleri nitrik asidin hidrojeni olmayan oksijenlerden biri ile etkileşime girmektedir. Şekil 4.10b-f'de verilen yapıların sıfır nokta enerjisi ile düzeltilmiş etkileşim enerjileri CCSD(T)/aug-cc-pvdz seviyesinde sırasıyla; -1,21 kkal/mol, -1,21 kkal/mol, -1,11 kkal/mol, -0,92 kkal/mol ve -0,84 kkal/mol olarak hesaplanmıştır. Global minimum yapısına ek olarak, Şekil 4.10b yapısı, McCurdy et al. (2002) tarafından yapılan çalışmada bulunmuştur. Staikova and Donaldson, (2001), HNO<sub>3</sub>...H<sub>2</sub>O dimer yapıları için B3LYP/6-311++G(3df,3dp) seviyesinde üç tane gerçek minimum yapı elde etmişlerdir. Bu yapılardan Şekil 4.10'da gösterilmiş olan b ve d yapıları potansiyel enerji yüzeyinde bir minimum olarak tanımlanmış iken, Şekil 4.10f yapısı geçiş yapısı (geçiş hali) olarak elde edilmiştir. Ancak, Balcı and Uras-Aytemiz, (2011), Şekil 4.10f yapısını IPES (moleküller arası potansiyel enerji yüzeyi) de bir minimum olarak elde etmişlerdir.

Şekil 4.10a-f yapılarının önemli yapısal parametreleri ve harmonik frekansları Çizelge 4.9 ve Çizelge 4.10'da verilmiştir. Nitrik asidin O-H bağ uzunluğu Şekil 4.10a için, MP2 seviyesinde aug-cc-pvtz basis seti ile 0,995 Å olarak hesaplanmıştır. Bu değer, monomer nitrik asidin O-H bağına (0,973 Å) göre daha uzun olduğu gözlenmiştir. Diğer taraftan Şekil 4.10b-f'de verilen yapılarda, nitrik asidin hidrojeni herhangi bir etkileşime katılmadığı için O-H bağlarında herhangi bir değişme olmamıştır. Benzer durum bu dimerlerin O-H gerilmeleri içinde geçerlidir. Monomer nitrik asidin O-H frekansı MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde 3704 cm<sup>-1</sup> dir ve Şekil 4.10a için hesaplanan kırmızıya kayma büyük pik şiddeti değeri ile (998 kM/mol) 421 cm<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır. O-H gerilmesi diğer minimum yapılar için çok az bir kayma

meydana getirmiştir. Bu değerler Şekil 4.10b-f için sırasıyla;  $8 \text{ cm}^{-1}$ ,  $8 \text{ cm}^{-1}$ ,  $6 \text{ cm}^{-1}$ ,  $8 \text{ cm}^{-1}$  ve  $4 \text{ cm}^{-1}$  dir.

Çizelge 4.9. Şekil 4.10a-f’de verilen  $\text{HNO}_3 \dots \text{H}_2\text{O}$  dimerlerine ait uzunluklar (r, Å). Bütün değerler MP2 seviyesinde aug-cc-pvtz basis seti ile hesaplamıştır

Uzunluk	a	b	c	d	e	f
r(O-H)	0,99	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97
r(N-O)	1,37	1,39	1,39	1,40	1,38	1,38
r(N-O2)	1,22	1,28	1,21	1,21	1,21	1,22
r(N-O3)	1,21	1,20	1,20	1,21	1,21	1,20
r(O1-H1)	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96
r(O1-H2)	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96
r(O1...H)	1,70	-	-	-	-	-
r(H1...O3)	-	-	2,22	2,16	-	2,15
r(H1...O2)	2,34	2,17	-	-	2,14	-
r(H2...O3)	-	3,20	-	-	-	-
r(H2...O2)	-	-	2,92	-	-	-

Çizelge 4.10. Şekil 4.10a-f’de verilen  $\text{HNO}_3 \dots \text{H}_2\text{O}$  dimer yapılarına ait harmonik frekans değerleri ( $\text{cm}^{-1}$ ) ve parantez içinde infrared pik şiddetleri ( $\text{kMmol}^{-1}$ ). Bütün değerler MP2 seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti ile hesaplamıştır. Simetrik ve asimetric gerilmeler sim ve asim olarak gösterilmiştir

Frekans	a	b	c	d	e	f
$\nu(\text{N-O})$	940 (160)	901 (215)	896 (205)	898 (175)	896 (203)	900 (217)
$\nu(\text{NO}_2)$ sim	1334 (263)	1329 (254)	1328 (270)	1327 (220)	1325 (218)	1328 (287)
$\delta(\text{NOH})$	1503 (100)	1356 (107)	1357 (74)	1352 (67)	1353 (122)	1357 (82)
$\delta(\text{HOH})$	1615 (116)	1632 (52)	1633 (41)	1635 (52)	1632 (41)	1635 (87)
$\nu(\text{NO}_2)$ asim	1830 (247)	1851 (246)	1857 (246)	1856 (302)	1849 (262)	1852 (226)
$\nu(\text{O-H})$	3283 (999)	3696 (106)	3696 (106)	3698 (105)	3700 (158)	3696 (104)
$\nu(\text{O-H})$ bağlı (su)	3769 (22)	3787 (73)	3780 (86)	3783 (81)	3781 (84)	3791 (51)
$\nu(\text{O-H})$ serbest (su)	3905 (118)	3916 (115)	3918 (159)	3919 (159)	3919 (158)	3914 (80)

#### 4.2.1.3. $\text{HNO}_3 \dots \text{HCl}$ dimer sonuçları

Sıvı fazda hem  $\text{HNO}_3$  hem de  $\text{HCl}$  kolayca iyonlaşır. pKa değerleri  $\text{HNO}_3$  ve  $\text{HCl}$  için yaklaşık -2 ve -7, ve deneysel gaz fazı proton alma kapasiteleri sırasıyla -179,5

kkal/mol ve 137,5 kkal/mol dür (Kazazic et al., 2001; Gıllı et al., 2009).  $\text{HNO}_3$  ve  $\text{HCl}$  dimeri için farklı bir çok konfigürasyonlar oluşturulmuştur. Oluşturulan yapılar, B3LYP ve MP2 seviyesinde aug-cc-pvdz ve aug-cc-pvtz basis setleri ile ve CCSD(T)/aug-cc-pvdz seviyesinde tek nokta enerjileri hesaplanmıştır. Şekil 4.11a-e’de verilmiş olan bütün minimumlar CCSD(T)/aug-cc-pvdz seviyesinde düzeltilmiş enerji sıralamasına göre dizilmiştir (CCSD(T) seviyesinde düzeltilmiş enerji sıralaması MP2 seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti ile yapılmıştır). Şekil 4.11a ve Şekil 4.11c’de verilen yapılar BLYP/6-311++G(d,p) seviyesinde Mantz et al. (2002) tarafından incelenmiştir. Ama bu çalışmada, sadece parametreler rapor edilmiştir. Şekil 4.11b,d,e yapıları, ilk olarak Balcı and Uras-Aytemiz, (2011) tarafından önerilmiştir. En kuvvetli hidrojen bağı, Şekil 4.11a’da verilen  $\text{HNO}_3 \dots \text{HCl}$  dimerinin global minimum yapısıdır ve  $\text{HNO}_3$  molekülü proton vericidir. Bu dimer yapısına ait etkileşim enerjisi CCSD(T) seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti ile -2,30 kkal/mol olarak hesaplanmıştır. Bu değer, global minimum olarak elde edilen  $\text{HNO}_3 \dots \text{H}_2\text{O}$  dimeri (Şekil 4.10a) ile  $\text{HCl} \dots \text{H}_2\text{O}$  (Şekil 4.9) dimerinden daha az enerjilidir.

Potansiyel enerji yüzeyi taraması sonucu elde edilen dört tane lokal minimum yapısı Şekil 4.11b-e’ de verilmiştir. Şekil 4.11a ile Şekil 4.11b arasındaki enerji farkı  $\text{HCl}$  molekülünün hidrojen atomu pozisyonundan kaynaklanmaktadır. Şekil 4.11b’de  $\text{HNO}_3$  molekülünün hidrojen atomu, hidrojen bağı oluşumuna katkıda bulunmamaktadır.  $\text{HCl}$  molekülünün hidrojen atomu Şekil 4.11a yapısında  $\text{HNO}_3$ ’in ‘O2’ atomu ile ekstra bir etkileşim içindedir ve CCSD(T)/aug-cc-pvdz seviyesinde 0,84 kkal/mol ekstra kararlılık sağlamaktadır. Şekil 4.11c-e yapılarında nitrik asidin hidrojeni herhangi bir etkileşime katılmamaktadır.  $\text{HCl}$  molekülü, protonunu nitrik asidin ya O2 ya da O3 atomuna vermektedir. Şekil 4.11c yapısının başlangıç geometrisi,  $\text{HCl}$  molekülünün hidrojeni ile nitrik asidin asidik oksijeni arasında oluşturulmuştur. Ancak, optimizasyon sonrası bu yapı Şekil 4.11c yapısına dönmüştür. Bu durum,  $\text{HCl}$  molekülünün nitrik asidin asidik oksijeni ile etkileşime girmek istemediğini göstermektedir. Şekil 4.11c-e yapılarının CCSD(T) seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti ile etkileşim enerjileri sırasıyla; -1,45 kkal/mol, -1,32 kkal/mol ve -1,30 kkal/mol olarak hesaplanmıştır.

HNO<sub>3</sub>...HCl dimer yapılarına ait yapısal parametreler, Çizelge 4.11’de verilmiştir. Monomer H-Cl uzunluğu MP2/aug-cc-pvtz seviyesinde 1,27 Å olarak hesaplanmıştır. H-Cl uzaklıkları, Şekil 4.11’de verilen bütün HNO<sub>3</sub>...HCl dimer yapılarında sadece 0,01 Å kadar uzamıştır.

HNO<sub>3</sub>’in O2 atomu ile HCl’in H atomu ile oluşan zayıf hidrojen bağı Şekil 4.11a yapısında ki HNO<sub>3</sub>’ in O-H bağına neredeyse herhangi bir etkide bulunmamıştır. Çünkü, Şekil 4.11a ve b yapılarının her ikisinde de O-H bağ uzunluğu 0,98 Å dur. Geriye kalan izomer yapılarda (Şekil 4.11c-e) HNO<sub>3</sub>’in protonu herhangi bir etkileşime girmemektedir. Dolayısıyla, Şekil 4.11c-e yapılarındaki O-H bağ uzunluğu aynıdır ve MP2/aug-cc-pvtz seviyesinde 0,97 Å olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.11. Şekil 4.11a-e’de verilen HNO<sub>3</sub>...HCl dimer yapılarına ait uzunluklar (r, Å). Bütün değerler MP2 seviyesinde aug-cc-pvtz basis seti ile hesaplanmıştır

Uzunluk	a	b	c	d	e
r(O-H)	0,98	0,98	0,97	0,97	0,97
r(N-O)	1,39	1,40	1,40	1,39	1,39
r(N-O2)	1,22	1,21	1,21	1,22	1,21
r(N-O3)	1,20	1,20	1,21	1,20	1,28
r(H1-Cl)	1,28	1,28	1,28	1,28	1,28
r(H1...O3)	-	-	2,09	-	2,08
r(H...Cl)	2,31	2,33	-	-	-
r(O2...H1)	2,22	-	-	2,07	-

Şekil 4.11a-e de verilen yapıların önemli titreşim frekansları Çizelge 4.12’de verilmiştir. Maksimum O-H bağı gerilmesine ait kırmızıya kayma değerleri Şekil 4.11a’da -109 cm<sup>-1</sup> ve Şekil 4.11b’de 90 cm<sup>-1</sup> olarak gözlenmiştir. Şekil 4.11c-e’de verilen diğer üç yapı için ise bu kayma miktarı çok azdır (9 cm<sup>-1</sup>, 8 cm<sup>-1</sup> ve 10 cm<sup>-1</sup>).

HCl, nitrik asidin oksijeni ile Şekil 4.11a ve Şekil 4.11c-e’de gösterilen yapılarda, etkileşmektedir. Bu yapılar için hesaplanmış H-Cl bağı gerilme frekansında kırmızıya kayma 69 cm<sup>-1</sup> ile 89 cm<sup>-1</sup> aralığında değişmektedir. Diğer taraftan Şekil 4.11b’de HCl’ in hidrojen atomu herhangi bir etkileşime girmediği için en düşük H-Cl titreşim gerilmesine sahiptir (3003 cm<sup>-1</sup>).



Çizelge 4.12. Şekil 4.11a-e’de verilen  $\text{HNO}_3\cdots\text{HCl}$  dimer yapılarına ait harmonik frekans değerleri ( $\text{cm}^{-1}$ ) ve infrared pik şiddetleri ( $\text{kMmol}^{-1}$ ). Bütün değerler MP2 seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti ile hesaplanmıştır. Simetrik ve asimetrik gerilmeler sim ve asim olarak kısaltılmıştır.

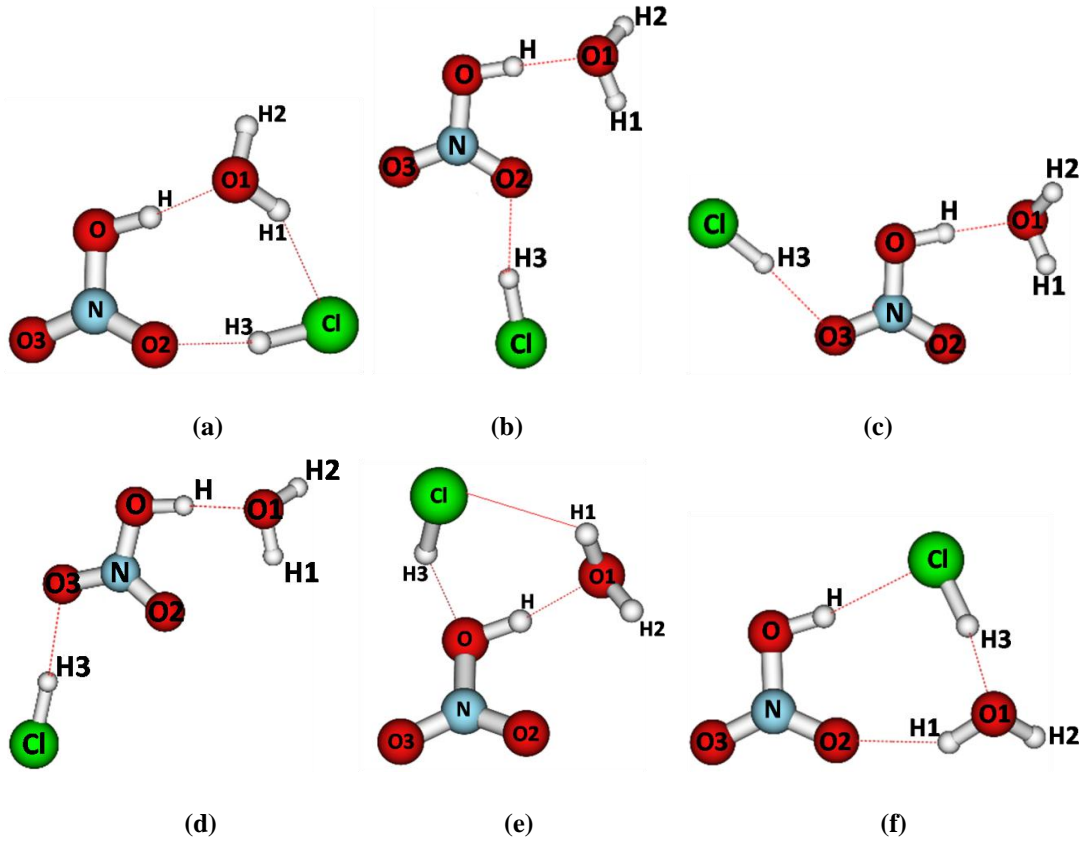
Frekans	a	b	c	d	e
$\nu(\text{N-O})$	909 (173)	893 (203)	896 (179)	903 (215)	903 (218)
$\nu(\text{NO}_2)\text{sim}$	1326 (199)	1323 (234)	1324 (222)	1327 (253)	1330 (319)
$\delta(\text{NOH})$	1390 (74)	1386 (86)	1352 (57)	1356 (126)	1359 (66)
$\nu(\text{NO}_2)\text{asim}$	1839 (303)	1852 (260)	1857 (338)	1845 (267)	1852 (242)
$\nu(\text{H1-Cl})$	2954 (112)	3003 (60)	2940 (364)	2937 (105)	2934 (373)
$\nu(\text{O-H})$	3595 (409)	3614 (427)	3695 (106)	3696 (105)	3694 (108)

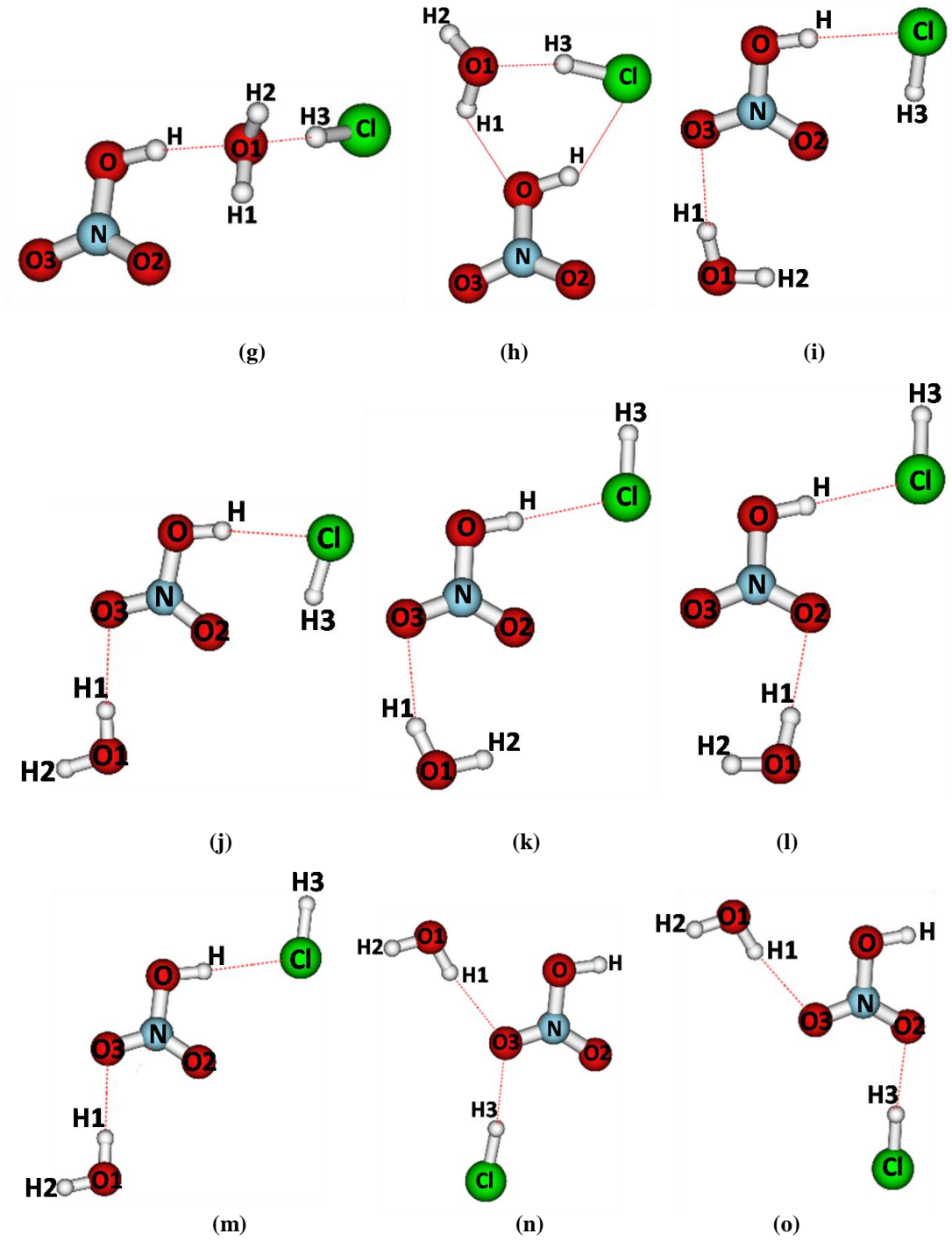
#### 4.2.2. $\text{HNO}_3\cdots\text{HCl}\cdots\text{H}_2\text{O}$ üçlü kümelerin yapısal ve enerji sonuçları

Farklı başlangıç konfigürasyonlarında oluşturulan  $\text{HNO}_3\cdots\text{HCl}\cdots\text{H}_2\text{O}$  üçlü kümelerin optimizasyonu sonucu kararlı onbeş yapı elde edilmiştir. Bu yapıların hepsi MP2 seviyesinde aug-cc-pvdz ve aug-cc-pvtz basis setleri ile hesaplamaya tabi tutulmuşlardır. Yapıların hepsi potansiyel enerji yüzeyinde bir minimuma karşılık gelmektedir. Elde edilen minimum yapılar için potansiyel enerji yüzeyi taranırken, sezgi-güdümlü proses (intuition-guided process) uygulanmıştır. Ancak, potansiyel enerji yüzeyinin bulunmasında başka tekniklerde mevcuttur. Örneğin, karbonik asidin dimer yapılarının potansiyel enerji yüzeyi taramasında optimizasyon işlemi sıcaklıkla simüle edilerek yapılmıştır (simulated annealing optimization) (Murillo et al., 2010). Yine su kümelerinin trimer, tetramer ve pentamer yapılarının potansiyel enerji yüzeyi, diyagram teorisi ile taranmıştır (Miyake et al., 2003). Bunun dışında literatürde kayma metodu (shift method), genetik algoritma metodu (genetic algorithm method), Monte Carlo odaklı metotlar ve daha birçok teknik mevcuttur. Bu metotlar etkileşen sistemler büyük olduğu zaman sezgi güdümlü procesten üstündürler. Diğer taraftan bu çalışmada mevcut olan  $\text{HNO}_3\cdots\text{HCl}\cdots\text{H}_2\text{O}$  gibi küçük sistemler için sezgi güdümlü proses geometrilerin potansiyel enerji yüzeyi taranmasına çok pratiktir ve farklı yapıların kolayca incelenmesine olanak sağlar. Bundan dolayı, sistematik bir sezgi güdümlü proses ile yaklaşık 40 tane farklı konfigürasyona sahip  $\text{HNO}_3\cdots\text{HCl}\cdots\text{H}_2\text{O}$  kümesi oluşturulmuştur ve bunlardan Şekil 4.12a-o ‘da verilen 15 tane minimum yapı elde edilmiştir. PES taramasında, su

molekülerinin serbest hidrojen atomlarının pozisyonları dikkate alınmamış olup sadece ağır atomların (O, Cl) pozisyonları dikkate alınmıştır. Ayrıca üç tane hidrojen bağı içermesi gereken üçlü sistemler ve toplamda 12 tane dimer konfigürasyonu ( $\text{HCl}\dots\text{H}_2\text{O}$  için 1 tane,  $\text{HNO}_3\dots\text{H}_2\text{O}$  için 6 tane ve  $\text{HNO}_3\dots\text{HCl}$  için 5 tane) dikkate alınırsa potansiyel enerji yüzeyinde olası birçok farklı düzenlenmelere sahip yapılar elde edilebilir. Dolayısıyla, çalışma kapsamında elde edilen yapılar haricinde diğer minimum yapılar olabilir, ancak olabilecek yapıların enerjileri, bu çalışmada bulunanlar arasında olacağı düşünülmektedir.

$\text{HNO}_3\dots\text{HCl}\dots\text{H}_2\text{O}$  üçlü sistemleri için elde edilen 15 farklı izomer CCSD(T)/aug-cc-pvdz seviyesinde tek bir nokta enerji hesabında tabi tutulmuştur. Şekil 4.12a-o' da verilen yapılar CCSD(T) seviyesinde sıfır nokta enerjisi eklenerek düzeltilmiş enerji sıralamasına göre dizilmiştir. Farklı seviyede aug-cc-pvdz ve aug-cc-pvtz seviyesinde elde edilen enerji değerleri Çizelge 4.13'de verilmiştir.





Şekil 4.12. MP2 seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti ile optimize edilmiş  $\text{HNO}_3 \dots \text{HCl} \dots \text{H}_2\text{O}$  üçlü yapıları: (a) global minimum, (b-o) lokal minimum

Çizelge 4.13. HNO<sub>3</sub>...HCl...H<sub>2</sub>O üçlü kümelerin MP2 seviyesinde aug-cc-pvdz ve aug-cc-pvtz basis setleri ve CCSD(T)/aug-cc-pvdz seviyesinde BSSE ve ΔSNE eklenerek düzeltilmiş etkileşim enerjileri ( $E_{etk}^a$  (a= MP2, CCSD(T))). Bütün değerler kkal/mol cinsinden verilmiştir

	$E_{ETK}^{MP2}$ (aug-cc-pvdz)	$E_{ETK}^{MP2}$ (aug-cc-pvtz)	$E_{ETK}^{CCSD(T)}$ (aug-cc-pvdz)	$\Delta SNE^{MP2}$ (aug-cc-pvdz)
a	-10,96	-12,45	-10,30	3,43
b	-10,08	-11,02	-9,70	3,31
c	-10,08	-10,97	-9,64	3,28
d	-10,02	-10,91	-9,58	3,34
e	-9,43	-10,58	-8,79	3,33
f	-9,73	-11,13	-8,35	3,39
g	-8,67	-9,51	-8,29	3,66
h	-7,94	-8,95	-6,43	3,22
i	-3,84	-4,74	-3,63	2,24
j	-3,72	-4,59	-3,44	2,39
k	-3,15	-3,90	-3,02	2,08
l	-3,15	-3,91	-3,01	2,15
m	-2,82	-3,55	-2,64	2,13
n	-2,50	-2,79	-2,34	2,31
o	-2,34	-2,65	-2,22	2,32

Hem HNO<sub>3</sub> hem de HCl kuvvetli asittir. Bundan dolayı, her iki asitte suya proton verici olarak davranmak ister. Ancak, her iki asitte su ile beraber aynı kümede yer aldığı en kararlı yapıların HNO<sub>3</sub>'in H<sub>2</sub>O'ya proton verici olarak davrandığı yapılar olduğu gözlenmiştir. Bağlanma enerjileri Çizelge 4.13'de gösterildiği gibi MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde (Bkz. Şekil 4.12a-e ve g) -14,39 ile -12,33 kkal/mol aralığındadır (-10,96 ve -8,67 kkal/mol sıfır nokta enerjileri eklenmiş hali).

Diğer taraftan Şekil 4.12f ve h yapılarında, HNO<sub>3</sub> protonunu HCl molekülüne verip H<sub>2</sub>O molekülünden proton almaktadır. Bu iki yapıda, yukarıda açıklanan yapılar gibi oldukça büyük etkileşim enerjisine sahiptirler. MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde sıfır nokta enerjisi eklenmemiş olarak Şekil 4.12f ve g yapıları için etkileşim enerjileri sırasıyla; -13,12 kkal/mol ve -11,16 kkal/mol ve sıfır nokta enerjileri eklenmiş olarak -9,73 kkal/mol ve -7,94 kkal/mol dür (Bkz. Çizelge 4.13). Bu durum aşağıda

açıklanacağı üzere üçlü sistemlerin siklik bir düzenlenme içersinde olmasından kaynaklanmaktadır.

Geriye kalan yedi yapıda (Şekil 4.12i-o), H<sub>2</sub>O molekülü, protonunu HNO<sub>3</sub> molekülünün ya O2 ya da O3 atomuna vermektedir. Şekil 4.12n ve o yapıları haricinde, potansiyel enerji yüzeyinde HNO<sub>3</sub>'in protonunu HCl molekülüne verdiği benzer konfigürasyona sahip beş minimum yapı Şekil 4.12i-m'de gösterilmiştir. Şekil 4.12k-m yapılarında, HCl'in protonu HNO<sub>3</sub>'in herhangi bir oksijeni ile etkileşime girmemektedir. Diğer taraftan Şekil 4.12i ve j yapılarında HCl, HNO<sub>3</sub>' in O2 atomu ile ekstra bir koordinasyon yapmıştır. Bu etkileşim zayıf olmasına rağmen, Şekil 4.12k-m yapılarına kıyasla, bağlanma enerjisine yaklaşık 1 kkal/mol ekstra bir katkı sağlamıştır. Şekil 4.12i-m yapıları için hesaplanmış etkileşim enerjileri MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde (SNE eklenmemiş olarak) sırasıyla; -6,08 kkal/mol, -6,11 kkal/mol, -5,23 kkal/mol, -5,30 kkal/mol, -4,95 kkal/mol olarak hesaplanmıştır.

Şekil 4.12n ve o yapılarında HNO<sub>3</sub>'in protonu ne HCl ile ne de H<sub>2</sub>O ile etkileşime girmemektedir. Bu iki yapı için bağlanma enerjileri, MP2/ aug-cc-pvdz seviyesinde (SNE eklenmemiş olarak) Şekil 4.12n için -4,81 kkal/mol ve Şekil 4.12o için -4,66 kkal/mol'dür. Bu etkileşim enerjileri Şekil 4.12a-h de verilen yapılar için hesaplanan etkileşim enerjilerine göre çok daha küçüktür.

Şekil 4.12a ve f yapılarına ait etkileşim enerjileri Şekil 4.2'de verilen N2S kümesi ile karşılaştırılabilir. HNO<sub>3</sub>...(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> sistemi MP2 seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti ile incelenmiştir (McCurdy et al., 2002) ve Şekil 4.12a ve f yapılarına benzer trimer yapı bulunmuştur. Şekil 4.12a ve f yapıları N2S kümesinde bir tane su molekülünün HCl ile yerdeğiştirmesi sonucu elde edilen yapılardır. N2S kümesi için hesaplanmış etkileşim enerjisi -16,18 kkal/mol (SNE eklenmiş olarak) Şekil 4.12a yapısından 1,81 kkal/mol ve Şekil 4.12f yapısından 3,08 kkal/mol daha kararlıdır. Benzer şekilde Şekil 4.12a ve f yapıları HCl...(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> kümesi ile de karşılaştırılabilir. Bağlanma enerjisi HCl...(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> kümesi için MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde -13,27 kkal/mol olarak elde edilmiştir (Buch et al., 2002). Bu trimer yapısı Şekil 4.12a yapısından yaklaşık 1,1 kkal/mol daha kararlı iken Şekil 4.12f yapısından sadece 0,1 kkal/mol daha kararsızdır.

Etkileşime enerjilerine (BSSE hesabı yapılarak) sıfır nokta enerjileri eklenerek düzeltilmiş enerji sırasına göre dizilmiş olan Şekil 4.12a-o'da verilen yapılar daha geniş bir basis set kullanımı ile değişme göstermektedir. Örneğin; MP2 seviyesinde aug-cc-pvtz basis seti ile Şekil 4.12f yapısı -14,52 kkal/mol enerji ile (SNE eklenmemiş) ikinci en kararlı izomer olarak elde edilmiştir. Burada not düşülmesi gereken önemli bir hususta, daha geniş bir basis setin kullanımı ile yapısal parametrelerde çok büyük bir değişiklik meydana gelmemesidir. Daha yüksek seviyeden hesaplama yapıldığında (CCSD(T)) yapıların enerji sırası, sıfır nokta enerjileri eklenmesine bağlı olarak değişmektedir. Şekil 4.12e ve f, i ve j, k ve l de verilen yapıların bağlanma enerji sırası CCSD(T) seviyesinde kendi arasında yer değiştirmektedir. CCSD(T) seviyesinde hesaplanan etkileşim enerji değerleri diğer MP2 seviyesinde hesaplanan enerji değerlerine göre daha azdır. Benzer durum farklı kompleksler için yapılan çalışmalarda da gözlenmiştir (Karthikeyan et al., 2008; Andrzejewska and Sadlej, 2004; Balci et al., 2007). CCSD(T) seviyesinde hesaplanan enerji değerleri, MP2 seviyesinde hesaplanan enerji değerleri ile karşılaştırıldığında, hesaplanan enerji değerlerinin, aynı basis set kullanıldığında (örneğin; aug-cc-pvdz) benzer değerlere sahip olduğu gözlenmiştir. Basis set eğilimi Çizelde 4.7'de verilen dimer yapıları (HCl...H<sub>2</sub>O, HNO<sub>3</sub>...H<sub>2</sub>O, HNO<sub>3</sub>...HCl) içinde gözlenmiş olup, ayrıca literatürde benzer eğilim gösteren farklı sistemler içinde rapor edilmiştir (Karthikeyan et al., 2008; Hashimoto et al., 2002; Murillo et al., 2010; Andrzejewska and Sadlej, 2004; Balci et al., 2007).

HNO<sub>3</sub>...HCl...H<sub>2</sub>O üçlü kümeleri için B3LYP seviyesinde aug-cc-pvqz basis seti ile potansiyel enerji yüzeyinde on beş tane minimum yapı bulunmuştur (Gomez et al., 2009; 2010). Ancak farklı seviyeden metot (MP2 ve CCSD(T)) ve basis setler ile (aug-cc-pvdz ve aug-cc-pvtz) beraber her bir optimizasyon basamağında sıkı optimizasyon ölçütü (tight converging criteria) kullanımı ile Balci and Uras-Aytemiz, (2011) dört tane daha farklı yapı (Şekil 4.12e, k, m ve n) tanımlamışlardır. Bu yapılar B3LYP/aug-cc-pvqz seviyesinde gözlenmemiştir. Gomez et al. (2009), Şekil 4.12a yapısını Balci and Uras-Aytemiz, (2011)'in yaptığı çalışmadaki gibi global minimum olarak tanımlamıştır. Diğer taraftan, Gomez et al. (2009), bazı seçilmiş yapılar için Gibbs serbest enerji değişimini sıcaklık ile beraber

hesaplamışlardır ve bütün yapıların çok düşük sıcaklıklarda tahmin edilen hatalarla ile beraber oluşabileceği sonucuna varmışlardır.

Çizelge 4.14'de  $\text{HNO}_3 \dots \text{HCl} \dots \text{H}_2\text{O}$  üçlü komplekslerin içinde enerji katkısı olan her bir dimer çiftinin ayrışma etkileşim enerji sonuçları ile üçlü sistemlere ait toplanamama enerjileri verilmiştir. Farklı seviyede kullanılan metot ve basis set sonuçları da Çizelge 4.14'de sunulmuştur. Çizelge 4.14'e bakıldığında, her bir dimer çiftinin enerjilerinin, birbirlerini etkileyen sistemin doğasına ve konformasyonlara bağlı olarak değiştiği görülmektedir.

Çizelge 4.14. Şekil 4.12a-o’da verilen HNO<sub>3</sub>...HCl...H<sub>2</sub>O üçlü kümelerin toplanamama enerjileri  $\Delta E_{\text{toplanamama}}$  (kkal/mol), ( $E_{\text{etk}}^a$  (a=MP2, CCSD(T))

	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m	n	o
HNO <sub>3</sub> ...H <sub>2</sub> O $E_{\text{etk}}^{\text{MP2/aug-cc-pVDZ}}$	-8,94	-9,25	-9,09	-9,57	-8,36	-2,04	-9,10	-2,42	-2,34	-2,09	-2,27	-2,34	-2,10	-2,40	-2,30
HNO <sub>3</sub> ...H <sub>2</sub> O $E_{\text{etk}}^{\text{MP2/aug-cc-pVTZ}}$	-9,84	-10,34	-10,28	-10,36	-9,11	-2,31	-9,75	-2,65	-2,53	-2,30	-2,49	-2,55	-2,29	-2,57	-2,47
HNO <sub>3</sub> ...H <sub>2</sub> O $E_{\text{etk}}^{\text{CCSD(T)/aug-cc-pVDZ}}$	-9,04	-9,62	-9,49	-9,55	-8,32	-2,05	-9,16	-2,39	-2,45	-2,18	-2,41	-2,46	-2,18	-2,52	-2,40
H <sub>2</sub> O...HCl $E_{\text{etk}}^{\text{MP2/aug-cc-pVDZ}}$	-1,37	-0,07	-0,20	-0,18	-1,81	-4,76	-5,29	-4,92	0,25	-0,14	-0,10	-0,08	-0,02	0,40	0,10
H <sub>2</sub> O...HCl $E_{\text{etk}}^{\text{MP2/aug-cc-pVTZ}}$	-1,57	-0,05	-0,19	-0,17	-1,94	-5,09	-5,39	-5,24	0,24	-0,10	-0,10	-0,08	-0,03	0,40	0,09
H <sub>2</sub> O...HCl $E_{\text{etk}}^{\text{CCSD(T)/aug-cc-pVDZ}}$	-0,90	-0,05	-0,19	-0,17	-1,66	-3,51	-4,75	-4,00	0,24	-0,10	-0,09	-0,08	-0,02	0,39	0,09
HCl...HNO <sub>3</sub> $E_{\text{etk}}^{\text{MP2/aug-cc-pVDZ}}$	-2,04	-2,88	-3,00	-2,93	-1,24	-3,34	1,07	-1,91	-3,87	-3,85	-2,61	-2,61	-2,60	-2,89	-2,71
HCl...HNO <sub>3</sub> $E_{\text{etk}}^{\text{MP2/aug-cc-pVTZ}}$	-2,29	-3,06	-3,17	-3,08	-1,54	-3,96	1,02	-2,37	-4,55	-4,53	-3,13	-3,14	-3,12	-2,99	-2,84
HCl...HNO <sub>3</sub> $E_{\text{etk}}^{\text{CCSD(T)/aug-cc-pVDZ}}$	-1,63	-2,56	-2,60	-2,54	-0,88	-3,02	1,02	-1,45	-3,53	-3,50	-2,33	-2,33	-2,32	-2,60	-2,48
$\Delta E_{\text{toplanamama}}^{\text{MP2/aug-cc-pVDZ}}$	-2,02	-1,18	-1,05	-0,67	-1,33	-2,97	0,98	-1,89	-0,12	-0,01	-0,23	-0,26	-0,21	0,08	0,25
$\frac{\Delta E_{\text{toplanamama}}^{\text{MP2/aug-cc-pVDZ}}}{E_{\text{etk}}^{\text{MP2/aug-cc-pVDZ}}} (\%)$	14,07	8,85	7,89	5,02	10,46	22,70	-7,98	16,98	2,12	0,23	4,50	4,92	4,43	-1,70	-5,36
$\Delta E_{\text{toplanamama}}^{\text{MP2/aug-cc-pVTZ}}$	-2,16	-0,77	-0,60	-0,63	-1,31	-3,14	0,96	-1,90	-0,13	-0,03	-0,25	-0,28	-0,23	0,06	0,25
$\frac{\Delta E_{\text{toplanamama}}^{\text{MP2/aug-cc-pVTZ}}}{E_{\text{etk}}^{\text{MP2/aug-cc-pVTZ}}} (\%)$	13,65	5,41	4,25	4,47	9,42	21,64	-7,29	15,65	1,95	0,51	4,18	4,61	4,17	-1,24	-5,05
$\Delta E_{\text{toplanamama}}^{\text{CCSD(T)/aug-cc-pVDZ}}$	-2,14	-0,76	-0,63	-0,65	-1,24	-3,15	0,94	-1,80	-0,13	-0,03	-0,25	-0,27	-0,24	0,07	0,25
$\frac{\Delta E_{\text{toplanamama}}^{\text{CCSD(T)/aug-cc-pVDZ}}}{E_{\text{etk}}^{\text{CCSD(T)/aug-cc-pVDZ}}} (\%)$	15,62	5,91	4,88	5,08	10,29	26,83	-7,91	18,69	2,27	0,62	4,94	5,39	5,07	1,71	-5,53



Şekil 4.12’de verilen  $\text{HNO}_3 \dots \text{HCl} \dots \text{H}_2\text{O}$  üçlü sistemler için toplanamama etkisinin toplam etkileşim enerjisinde artma eğilim sırası Şekil 4.12a-f ve h-m yapıları için MP2 seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti ile 16,98-0,23 % aralığındadır (Bkz. Çizelge 4.14). Net bir bağlanma enerji kazanımı bütün trimer yapıları için yukarıda ifade edildiği gibi trimer yapıların oluşumdan etkilenmektedir. Özellikle bu etki Şekil 4.12a, f ve h yapıları için önemlidir.

Daha geniş bir basis set kullanımı veya yüksek seviyeden metot kullanımı bu sonucu değiştirmemektedir. Diğer taraftan toplanamama etkisi, Şekil 4.12g, n ve o yapılarını sırasıyla;  $\sim 8$ ,  $\sim 2$  ve  $\sim 5$  % ile kararsız yapmıştır.

Şekil 4.12’de verilen yapılar arasında en kararlı yapı Şekil 4.12a yapısı olmasına rağmen bağlanma enerjisinin bir parçası olan koopeartif etki Şekil 4.12f yapısında en büyük olarak elde edilmiştir. Şekil 4.12a ve f yapılarının her ikisinde koopeartif etkinin çok etkin olabileceği sekiz halkalı siklik bir yapıya sahiptir.

Toplanamama enerjisi MP2 seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti ile Şekil 4.12a yapısı için -2,02 kkal/mol iken; Şekil 4.12f yapısı için -2,97 kkal/mol dür. CCSD(T)/aug-cc-pvdz seviyesinde ise Şekil 4.12a ve f için sırasıyla; -2,14 ve -3,15 kkal/mol olarak hesaplanmıştır. Kooperatif etkinin, altı halkalı siklik yapılar olan Şekil 4.12e ve h trimerlerinde de oldukça büyük bir kararlılık etkisi vardır. Toplanamama enerjisi Şekil 4.12e ve Şekil 4.12h yapıları için -1,33 kkal/mol ve -1,89 kkal/mol’dür.

Kooperatif etkinin, yapısal (uzunluk, açı gibi) parametrelere etkisi Çizelge 4.15’de, Şekil 4.12a-o da verilen her bir minimum yapı için önemli geometrik parametreleri verilmiştir. Kooperatif etkinin üçlü sistemler üzerindeki etkisinin daha iyi anlaşılabilmesi için, tartışma her bir üçlü sistemdeki dimer yapılarına ait sonuçlar ile karşılaştırılarak yapılmıştır.

Çizelge 4.15. Şekil 4.12a-o’da verilen HNO<sub>3</sub>...HCl...H<sub>2</sub>O üçlü kümelerin atomlar arası uzaklıkları (r, Å) ve açıları (a, derece). Bütün değerler MP2/aug-cc-pvtz seviyesinde hesaplanmıştır

Uzunluklar	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m	n	o
r(O-H)	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,99	0,99	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	0,97	0,97
r(N-O)	1,36	1,36	1,37	1,36	1,39	1,37	1,38	1,41	1,38	1,38	1,38	1,38	1,39	1,38	1,38
r(N-O2)	1,22	1,23	1,22	1,22	1,28	1,22	1,22	1,21	1,22	1,22	1,21	1,22	1,21	1,21	1,22
r(N-O3)	1,20	1,20	1,21	1,21	1,20	1,20	1,20	1,20	1,21	1,21	1,21	1,20	1,21	1,21	1,20
r(H3-Cl)	1,29	1,28	1,28	1,28	1,28	1,32	1,28	1,31	1,28	1,28	1,28	1,28	1,28	1,28	1,28
r(O1-H1)	0,97	0,96	0,96	0,96	0,97	0,97	0,97	0,97	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96
r(O1-H2)	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96
r(H...Cl)	-	-	-	-	-	2,19	-	2,30	2,28	2,28	2,30	2,29	2,30	-	-
r(O1...H3)	-	-	-	-	-	1,67	1,97	1,76	-	-	-	-	-	-	-
r(O...H1)	-	-	-	-	-	-	-	2,17	-	-	-	-	-	-	-
r(O1...H)	1,66	1,66	1,66	1,67	1,65	-	1,78	-	-	-	-	-	-	-	-
r(O3...H3)	-	-	2,03	2,02	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,10	-
r(O...H3)	-	-	-	-	2,10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
r(Cl...H1)	2,35	-	-	-	2,68	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
r(O2...H3)	1,95	1,99	-	-	-	-	-	-	2,37	2,34	-	-	-	-	2,10
r(O2...H1)	-	2,48	2,50	2,47	-	2,04	2,17	-	-	-	-	2,14	-	-	-
r(O3...H1)	-	-	-	-	-	-	-	-	2,18	2,14	2,20	-	2,13	2,10	2,18
r(O2...H2)	-	-	-	-	-	-	-	-	3,06	-	2,86	-	-	-	-
<b>Açılar</b>															
a(O,H,Cl)	-	-	-	-	-	170	-	142	175	174	178	178	178	-	-
a(O2,H1,O1)	-	-	-	-	-	148	-	-	-	-	-	175	-	-	-
a(Cl,H3,O1)	-	-	-	-	-	171	178	165	-	-	-	-	-	-	-
a(O,H,O1)	172	176	176	176	168	-	170	-	-	-	-	-	-	-	-
a(Cl,H3,O2)	164	169	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	177
a(O1,H1,Cl)	157	-	-	-	130	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
a(Cl,H3,O)	-	-	-	-	148	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
a(Cl,H3,O3)	-	-	174	176	-	-	-	-	-	-	-	-	-	176	-
a(O1,H1,O)	-	-	-	-	-	-	-	132	-	-	-	-	-	-	-
a(H2,O1,H1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
a(O1,H1,O3)	-	-	-	-	-	-	-	-	169	177	162	-	178	172	171
a(N,O,H)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Global minimum olarak elde edilen HNO<sub>3</sub>...H<sub>2</sub>O dimerine (Bkz. Şekil 4.10a) bir tane HCl molekülünün ilave edilmesi ile HNO<sub>3</sub>'in O-H bağ uzunluğu Şekil 4.12a-e yapılarında uzamasına sebep olmuştur. O-H bağ uzunluğu MP2/aug-cc-pvtz seviyesinde sadece 0,01 Å kadar uzamıştır. Şekil 4.10a’da verilen HNO<sub>3</sub>...H<sub>2</sub>O dimer hidrojen bağ uzaklığı 1,70 Å iken, bu uzaklık kooperatif etkiden dolayı HCl molekülünün eklenmesi ile Şekil 4.12a-c yapılarında 1,66 Å, Şekil 4.12d yapısında 1,67 Å ve Şekil 4.12e yapısında 1,65 Å’ a değişmiştir. Öte yandan, Şekil 4.12g yapısında, bu hidrojen bağı uzaklığı anti kooperatif etkiden dolayı 1,78 Å’a çıkmıştır.

HNO<sub>3</sub>'in HCl’e proton verip, H<sub>2</sub>O’dan proton aldığı Şekil 4.12f ve h-m yapılarında O-H bağ uzunluğu sadece Şekil 4.12f yapısında 0,01 Å kadar uzarken, Şekil 4.12h-m yapılarında herhangi bir değişiklik meydana gelmemiştir. Şekil 4.12n ve o yapılarında HNO<sub>3</sub>'in protonu herhangi bir etkileşime girmemektedir. Dolayısıyla, O-

H uzaklıkları Şekil 4.10d'de verilen  $\text{HNO}_3 \dots \text{H}_2\text{O}$  dimer veya Şekil 4.11d-e'de verilen  $\text{HNO}_3 \dots \text{HCl}$  dimer yapılarındaki uzaklık ile aynıdır.

HCl sadece Şekil 4.12f-h yapılarında su ile etkileşmektedir. Bu yüzden uzunluklar bu dimer yapısı için tartışılacaktır.  $\text{HCl} \dots \text{H}_2\text{O}$  dimer yapısında H-Cl bağ uzunluğu MP2/aug-cc-pvtz seviyesinde 1,29 Å olarak hesaplanmıştır. H-Cl bağ uzunluğu Şekil 4.12f ve h yapıları için sırasıyla; 0,03 Å ve 0,02 Å kadar uzamıştır. Şekil 4.12g yapısında HCl, su ile etkileşiyor olmasına rağmen H-Cl bağ uzunluğu bu yapıda 0,01 Å kısalmıştır. Bu durum su molekülüne ait hidrojen atomunun pozisyonundan kaynaklanmaktadır. HCl,  $\text{HNO}_3$ 'e proton verdiği H-Cl bağ uzunluğu Şekil 4.12a yapısında sadece 0,01 Å kadar uzamıştır. Geriye kalan Şekil 4.12b-e ve i-o yapılarında H-Cl bağ uzunluğu aynıdır ve Şekil 4.11b-d de verilen  $\text{HNO}_3 \dots \text{HCl}$  dimer yapılarındaki H-Cl bağ uzunlukları ile aynıdır.

#### **4.2.3. $\text{HNO}_3 \dots \text{HCl} \dots \text{H}_2\text{O}$ üçlü kümelerin harmonik frekans analiz sonuçları**

Şekil 4.12a-o'da verilen yapılar için harmonik frekanslar MP2 seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti ile hesaplanmıştır ve sonuçlar Çizelge 4.16'de verilmiştir. Her bir trimer yapısındaki önemli frekans kaymaları ve göreceli pik yoğunlukları izole haldeki monomer değerlerine göre verilmiştir.

Çizelge 4.16. Şekil 4.12a-o’da verilen HNO<sub>3</sub>...HCl...H<sub>2</sub>O üçlü sistemlerin harmonik frekansları (cm<sup>-1</sup>) ve parantez içinde infrared yoğunlukları (kM/mol).

Sistem	Frekans	$\nu_k$	$I_k$	$\Delta\nu=\nu_k-\nu_m$	$I_k/I_m$
HNO <sub>3</sub>	$\delta(\text{NOH})$	1349	107		
	$\nu(\text{OH})$	3704	90		
HCl	$\nu(\text{HCl})$	3023	43		
HNO <sub>3</sub> - HCl-H <sub>2</sub> O-a	$\delta(\text{NOH})$	1500	172	151	1,60
	$\nu(\text{HCl})$	2865	433	-158	10,1
	$\nu(\text{OH})$	3195	1215	-509	13,4
HNO <sub>3</sub> - HCl-H <sub>2</sub> O-b	$\delta(\text{NOH})$	1515	109	166	1,0
	$\nu(\text{HCl})$	2890	542	-133	12,7
	$\nu(\text{OH})$	3212	1164	-492	12,8
HNO <sub>3</sub> - HCl-H <sub>2</sub> O-c	$\delta(\text{NOH})$	1516	100	167	0,9
	$\nu(\text{HCl})$	2903	514	-120	12,0
	$\nu(\text{OH})$	3211	1234	-493	13,6
HNO <sub>3</sub> - HCl-H <sub>2</sub> O-d	$\delta(\text{NOH})$	1519	112	170	1,0
	$\nu(\text{HCl})$	2892	534	-131	12,5
	$\nu(\text{OH})$	3214	1186	-583	13,1
HNO <sub>3</sub> - HCl-H <sub>2</sub> O-e	$\delta(\text{NOH})$	1508	119	159	1,1
	$\nu(\text{HCl})$	2879	265	-144	6,2
	$\nu(\text{OH})$	3139	1110	-565	12,2
HNO <sub>3</sub> - HCl-H <sub>2</sub> O-f	$\delta(\text{NOH})$	1403	110	54	1,0
	$\nu(\text{HCl})$	2435	1345	-588	31,5
	$\nu(\text{OH})$	3473	726	-231	8,0
HNO <sub>3</sub> - HCl-H <sub>2</sub> O-g	$\delta(\text{NOH})$	1478	95	129	0,8
	$\nu(\text{HCl})$	2869	536	-154	12,5
	$\nu(\text{OH})$	3402	737	-302	8,1
HNO <sub>3</sub> - HCl-H <sub>2</sub> O-h	$\delta(\text{NOH})$	1359	128	10	1,2
	$\nu(\text{HCl})$	2570	965	-453	22,6
	$\nu(\text{OH})$	3562	385	-142	4,2
HNO <sub>3</sub> - HCl-H <sub>2</sub> O-i	$\delta(\text{NOH})$	1402	70	53	0,6
	$\nu(\text{HCl})$	2976	72	-47	1,6
	$\nu(\text{OH})$	3565	303	-139	3,3
HNO <sub>3</sub> - HCl-H <sub>2</sub> O-j	$\delta(\text{NOH})$	1403	65	54	0,6
	$\nu(\text{HCl})$	2970	81	-53	1,9
	$\nu(\text{OH})$	3568	491	-136	5,4
HNO <sub>3</sub> - HCl-H <sub>2</sub> O-k	$\delta(\text{NOH})$	1398	81	49	0,7
	$\nu(\text{HCl})$	3000	65	-23	1,5
	$\nu(\text{OH})$	3588	505	-116	5,5
HNO <sub>3</sub> - HCl-H <sub>2</sub> O-l	$\delta(\text{NOH})$	1398	87	49	0,8
	$\nu(\text{HCl})$	3001	64	-22	1,5
	$\nu(\text{OH})$	3586	511	-118	5,6
HNO <sub>3</sub> - HCl-H <sub>2</sub> O-m	$\delta(\text{NOH})$	1399	76	50	0,7
	$\nu(\text{HCl})$	3001	63	-22	1,4
	$\nu(\text{OH})$	3592	505	-112	5,5
HNO <sub>3</sub> - HCl-H <sub>2</sub> O-n	$\delta(\text{NOH})$	1363	29	14	0,2
	$\nu(\text{HCl})$	2947	354	-76	8,2
	$\nu(\text{OH})$	3688	122	-16	1,3
HNO <sub>3</sub> - HCl-H <sub>2</sub> O-o	$\delta(\text{NOH})$	1358	73	9	0,6
	$\nu(\text{HCl})$	2949	341	-74	7,9
	$\nu(\text{OH})$	3690	118	-14	1,3

İlk önce HNO<sub>3</sub>'ün O-H bağ gerilmesi tartışılacak olursa; Şekil 4.12a-o'da verilen yapılarda HCl veya H<sub>2</sub>O HNO<sub>3</sub>'den proton almaktadır. Şekil 4.12a-e ve g yapılarında nitrik asit suya bir proton vermektedir ve O-H titreşim frekansı 509, 492, 493, 583, 565 ve 302 cm<sup>-1</sup>'lik değerler ile kırmızıya kaymıştır. Şekil 4.12a yapısı B3LYP seviyesinde aug-cc-pvqz basis seti ile monomer değerine göre 573 cm<sup>-1</sup> kırmızıya kaydığı bulunurken (Gomez et al., 2010); McCurdy et al. (2002), HNO<sub>3</sub>'ün O-H gerilmesini HNO<sub>3</sub>...(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> kümesinde MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde 654 cm<sup>-1</sup> olarak bulmuştur. Diğer taraftan Şekil 4.12f ve h-m yapılarında HCl, HNO<sub>3</sub>'den bir proton almaktadır. Bu yapılarda O-H titreşim frekansı kırmızıya kayma miktarları sırasıyla; 231, 142, 139, 136, 116, 118 ve 112 cm<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır. Kırmızıya kayma değerleri bu trimer yapılarında yukarıda açıklanan Şekil 4.12a-e ve g yapılarına göre daha küçüktür. Bu durum HNO<sub>3</sub>...H<sub>2</sub>O dimer etkileşiminin HNO<sub>3</sub>...HCl dimer etkileşiminden daha kuvvetli olmasından kaynaklanmaktadır.

HNO<sub>3</sub>'ün hidrojeni Şekil 4.12n ve o yapılarında herhangi bir etkileşime girmediği için bu yapılarda O-H frekans kayması çok daha küçüktür (Şekil 4.12n için 16 cm<sup>-1</sup> ve Şekil 4.12o için 14 cm<sup>-1</sup>).

Üçlü komplekslerin H-Cl frekans değerlerini tartışacak olursak; Şekil 4.12k-m yapıları haricinde ki tüm trimer komplekslerinde HCl, HNO<sub>3</sub> veya H<sub>2</sub>O molekülüne proton verici olarak davranmaktadır. Bundan dolayı H-Cl gerilme frekansı monomer değerine göre değişmektedir. Şekil 4.12a-e, i-j ve n-o yapıları için H-Cl bağ gerilimine ait kırmızıya kayma 47 ile 158 cm<sup>-1</sup> aralığındadır. Şekil 4.12k-m yapıları için H-Cl gerilmesi çok küçük kayma değerine sahiptir (~22 cm<sup>-1</sup>). Çünkü HCl herhangi bir etkileşime girmemektedir. Güçlü bir kooperatif etkinin bulunduğu Şekil 4.12f yapısında en büyük kırmızıya kayma değeri oldukça büyük göreceli pik yoğunluğu ile (31 kM/mol) 588 cm<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır. Gomez et al. (2010), Şekil 4.12f yapısı için B3LYP/aug-cc-pvqz seviyesinde H-Cl bağ gerilmesi için en büyük kırmızıya kayma değerini (661 cm<sup>-1</sup>) hesaplamıştır. Ayrıca Şekil 4.12f yapısından sonra en büyük kooperatif etkinin gözlemlendiği Şekil 4.12h yapısı içinde hesaplanan kırmızıya kayma değeri 453 cm<sup>-1</sup> dir.

Şekil 4.12f ve h yapılarında H<sub>2</sub>O molekülü HCl'den bir tane proton almaktadır. Bu trimer yapıları HNO<sub>3</sub>'ün bir tane su molekülü ile yerdeğiştirmesi sonucu elde edilen HCl...(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> kümesi ile karşılaştırılabilir. H-Cl bağ gerilmesine ait kırmızıya kayma değeri HCl...(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> kümesinde büyük bir pik şiddeti (1212 kM/mol) ile MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde 545 cm<sup>-1</sup> olarak hesaplamıştır (Buch et al. 2002). Dolayısıyla, HCl...(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> kümesi için elde edilen H-Cl bağına ait frekans kayma değerinin Şekil 4.12f ve h yapılarındakine benzer olduğu görülmektedir.

HNO<sub>3</sub> ve nitrat modları tartışılacak olursa; HNO<sub>3</sub>'ün N-O-H bükülme modu Şekil 4.12'de verilen bütün trimer yapılarında spektrumda maviye kaymıştır. Ayrıca bu moda ait kayma miktar büyüklüğü HNO<sub>3</sub>'ün suya ya da HCl'e proton verici olması ile değişme göstermektedir. Şekil 4.12a,b,c,d,e ve g yapılarında N-O-H bükülme moduna ait maviye kayma büyüklüğü +129 ile +170 cm<sup>-1</sup> arasında değişmektedir (Bkz. Çizelge 4.16). Diğer taraftan HCl'in nitrik asitten proton aldığı Şekil 4.12f,h,i,j,k,l ve m yapılarında N-O-H bükülme modu maviye kayma miktarı azalmakta ve 10-54 cm<sup>-1</sup> aralığında değişmektedir. Nitrata ait diğer modlar için böyle bir uyum gözlenmediğinden tartışılmamıştır.

### **4.3. HNO<sub>3</sub>...HOCl...H<sub>2</sub>O Üçlü kümelerinin Yapısal, Enerji ve Spektroskopik Sonuçları**

Çalışmanın bu kısmı HNO<sub>3</sub>...HOCl...H<sub>2</sub>O kümelerinin yapısal, enerji ve spektroskopik olarak kuantum mekaniksel hesaplama sonuçlarını içermektedir. Bu çalışma, biri kuvvetli biri zayıf asit olan HNO<sub>3</sub> ve HOCl'in bir tane su molekülü ile oluşturduğu üçlü sistemlerin hidrojen bağı özelliklerini incelemeyi amaçlar. Böylece buz yüzeyinde HNO<sub>3</sub>'ün solvasyonuna HOCl molekülü nasıl katkıda bulunur, sorusuna cevap aranır.

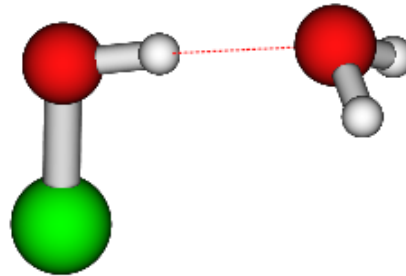
HNO<sub>3</sub>...HOCl...H<sub>2</sub>O üçlü kümelerinin toplanamama özelliği ile HNO<sub>3</sub>...HCl...H<sub>2</sub>O üçlü kümelerinin toplanamama özelliği karşılaştırılmıştır. HNO<sub>3</sub>...HOCl...H<sub>2</sub>O üçlü kümeleri Şekil 4.12'de verilmiş olan HNO<sub>3</sub>...HCl...H<sub>2</sub>O üçlü kümelerinden belli başlı kuvvetli hidrojen bağı yapan yapılardan seçilmiş olup, HCl yerine HOCl

konularak elde edilmiştir. Böylece,  $\text{HNO}_3 \dots \text{H}_2\text{O}$  dimerine HCl yerine HOCl konulduğunda hidrojen bağı özelliklerinin nasıl değiştiği araştırılmıştır. Aynı zamanda  $\text{HNO}_3 \dots \text{HCl}$  etkileşimi ile  $\text{HNO}_3 \dots \text{HOCl}$  etkileşimi arasındaki fark hidrojen bağı kuvveti açısından ifade edilmiştir. Sonuçlar aşağıda ilgili başlıklar altında incelenip, tartışılmıştır.

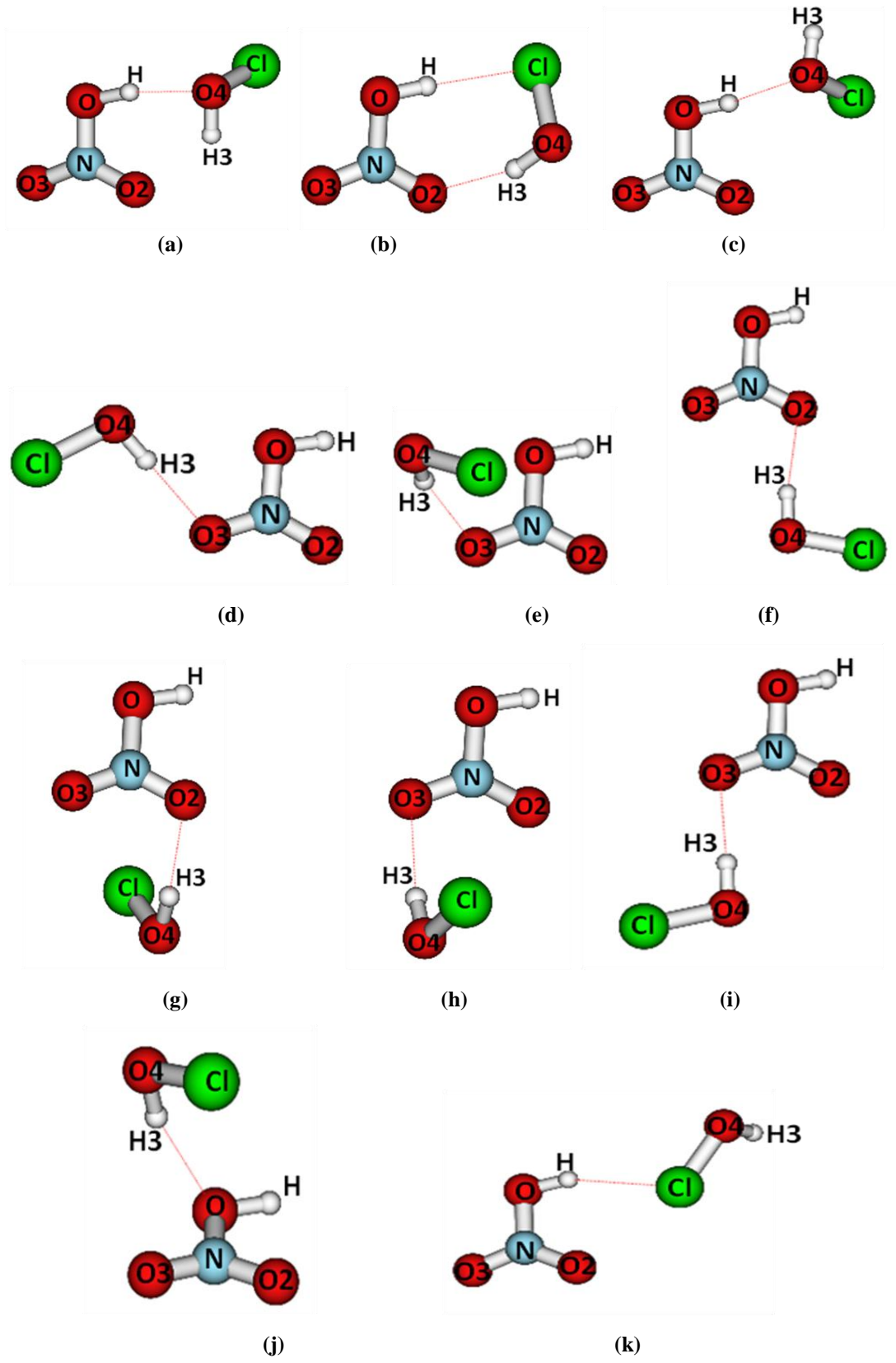
#### 4.3.1. $\text{HOCl} \dots \text{H}_2\text{O}$ ve $\text{HNO}_3 \dots \text{HOCl}$ heterodimer yapıları etkileşim sonuçları

$\text{HNO}_3 \dots \text{HOCl} \dots \text{H}_2\text{O}$  üçlü kümelerinde toplanamama etkisinin anlaşılabilmesi için önce  $\text{HNO}_3 \dots \text{HOCl}$  ve  $\text{HOCl} \dots \text{H}_2\text{O}$  heterodimer yapıları hakkında kısaca bilgi verilecektir.

$\text{HNO}_3 \dots \text{H}_2\text{O}$  dimer sonuçları Bölüm 4.2.1’de verilmiştir. Potansiyel enerji yüzeyi taraması sonucu altı tane  $\text{HNO}_3 \dots \text{H}_2\text{O}$  dimer yapısı elde edilmiştir. Bu yapılar içinde enerji olarak en kararlı yapı nitrik asidin suya proton verici olarak davrandığı yapı olarak bulunmuştur. Optimize olmuş  $\text{HOCl} \dots \text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{HNO}_3 \dots \text{HOCl}$  dimer yapıları sırasıyla; Şekil 4.13, ve Şekil 4.14’de ve bu yapılara ait etkileşim enerjileri Çizelge 4.17’de verilmiştir. Sonuçlar her bir dimer yapısı için ayrı ayrı aşağıda tartışılmıştır.



Şekil 4.13. MP2 seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti ile optimize edilmiş  $\text{HOCl} \dots \text{H}_2\text{O}$  dimer yapısı



Şekil 4.14. MP2 aug-cc-pvdz seviyesinde optimize olmuş  $\text{HNO}_3 \dots \text{HOCl}$  dimer yapıları



Çizelge 4.17. HOCl...H<sub>2</sub>O ve HNO<sub>3</sub>...HOCl dimer yapılarının BSSE ve  $\Delta SNE^{MP2}$  (sıfır nokta enerjileri) ile düzeltilmiş etkileşim enerjileri ( $E_{etk}^a$  (a= MP2, CCSD(T)).

Enerji değerleri MP2 seviyesinde aug-cc-pvdz ve aug-cc-pvtz basis seti ile ve CCSD(T) seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti ile hesaplanmıştır. Sıfır nokta enerjileri ( $\Delta SNE^{MP2}$ ) MP2 seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti ile hesaplanmıştır. Bütün değerler kkal/mol cinsinden verilmiştir

Sistem	$E_{etk}^{MP2}$ (aug-cc-pvdz)	$E_{etk}^{MP2}$ (aug-cc-pvtz)	$E_{etk}^{CCSD(T)}$ (aug-cc-pvdz)	$\Delta SNE^{MP2}$ (aug-cc-pvdz)
HOCl...H <sub>2</sub> O	-4,75	-5,38	-4,66	2,11
HNO <sub>3</sub> ...HOCl-a	-5,43	-6,00	-5,27	1,68
HNO <sub>3</sub> ...HOCl-b	-3,77	-5,02	-4,00	1,35
HNO <sub>3</sub> ...HOCl-c	-3,76	-4,19	-3,48	1,30
HNO <sub>3</sub> ...HOCl-d	-2,58	-2,89	-2,58	1,07
HNO <sub>3</sub> ...HOCl-e	-2,59	-3,23	-2,54	1,10
HNO <sub>3</sub> ...HOCl-f	-2,40	-2,78	-2,54	1,09
HNO <sub>3</sub> ...HOCl-g	-2,49	-3,12	-2,49	1,12
HNO <sub>3</sub> ...HOCl-h	-2,54	-3,12	-2,46	1,17
HNO <sub>3</sub> ...HOCl-i	-2,40	-2,73	-2,46	1,11
HNO <sub>3</sub> ...HOCl-j	-2,66	-3,18	-2,17	0,96
HNO <sub>3</sub> ...HOCl-k	-2,22	-2,88	-1,92	0,83

#### 4.3.1.1. HOCl...H<sub>2</sub>O dimer etkileşim sonucu

Şekil 4.13'de verilmiş olan HOCl...H<sub>2</sub>O dimeri, su molekülünün hidrojenlerinin farklı yönelmesine bağlı olarak syn konformasyonu oluşturmaktadır (Dibble et al., 1995). Etkileşim enerjisi MP2/aug-cc-pvdz, MP2/aug-cc-pvtz ve CCSD(T)/aug-cc-pvdz seviyesinde sıfır nokta enerjileri eklenmiş olarak sırasıyla; -4,75, -5,38 ve -4,66 kkal/mol olarak hesaplanmıştır. HOCl...H<sub>2</sub>O dimeri için etkileşim enerjisi HCl...H<sub>2</sub>O dimer yapına göre CCSD(T)/aug-cc-pvdz seviyesinde yaklaşık 1,26 kkal/mol daha karardır. Diğer taraftan HNO<sub>3</sub>...H<sub>2</sub>O dimerine göre ise yaklaşık 2,56

kkal/mol daha kararsızdır. H<sub>2</sub>O molekülünün HOCl'ye proton verici olarak davrandığı farklı başlangıç konfigürasyonlarına sahip yapılarda denenmiştir. Ancak optimizasyon sonunda Şekil 4.13'de verilen yapıya dönmüşlerdir.

Şekil 4.13'de verilen HOCl...H<sub>2</sub>O dimer yapısında HOCl molekülüne ait O-H ve O-Cl bağ uzunlukları MP2/aug-cc-pvtz seviyesinde 0,982 Å ve 1,691 Å olarak hesaplanmıştır. O-H bağı monomer değerine göre yaklaşık 0,01 Å daha uzundur. Diğer taraftan O-Cl bağının da monomer değerine göre 0,001 Å kısaldığı gözlenmiştir. Harmonik titreşim frekansları HOCl'nin O-H ve O-Cl bağ gerilimleri için MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde 3490 cm<sup>-1</sup> (infrared yoğunluk 712,7 kJ/mol) ve 749 cm<sup>-1</sup> (infrared yoğunluk 7,7 kJ/mol) olarak elde edilmiştir.

#### 4.3.1.2. HNO<sub>3</sub>...HOCl dimer etkileşim sonuçları

Potansiyel enerji yüzeyinde bir minimuma karşılık gelen on bir tane HNO<sub>3</sub>...HOCl dimer yapıları elde edilmiştir. Her bir minimum, HNO<sub>3</sub>...HCl...H<sub>2</sub>O üçlü sistemlerinde olduğu gibi sezgi-güdümlü proses ile bulunmuştur. Şekil 4.14'de optimize olmuş HNO<sub>3</sub>...HOCl dimer yapıları verilmiştir. Bütün dimer yapıları CCSD(T) seviyesinde azalan enerji sıralamasına göre dizilmiştir. Global minimum olarak elde edilen yapı Şekil 4.14a'da verilmiştir. Etkileşim enerjisi CCSD(T) seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti ile sıfır nokta titreşim enerjisi eklenmiş olarak -5,27 kkal/mol olarak hesaplanmıştır. Global minimum yapısında HNO<sub>3</sub> protonunu HOCl'nin 'O' atomuna vermektedir. HNO<sub>3</sub>...HCl...H<sub>2</sub>O üçlü sistemlerinde açıklandığı gibi HNO<sub>3</sub>'in protonunun oksijen atomu ile etkileştiği yapılar enerji açısından daha kararlı bulunmuştur (Balci and Uras-Aytemiz, 2011). Benzer şekilde HOCl molekülünün hem oksijenden hem de klor atomunda proton alma bölgeleri mevcuttur. Dolayısıyla, HNO<sub>3</sub>...HOCl dimer yapılarında da HNO<sub>3</sub>'in HOCl'nin oksijen atomuna proton verdiği yapılar enerji açısından daha kararlı bulunmuştur. Şekil 4.13c yapısında da HNO<sub>3</sub> protonunu HOCl'nin oksijen atomuna vermektedir. Ancak HOCl'nin protonu, nitrik asitle herhangi bir etkileşime girmemektedir. Bu iki yapı arasındaki enerji farkı, Çizelge 4.17'de verildiği gibi, CCSD(T)/aug-cc-pvdz seviyesinde 1,79 kkal/mol dür. Şekil 4.14b yapısında HNO<sub>3</sub>, HOCl' nin Cl atomuna proton verip, aynı zamanda da HOCl' den proton aldığı siklik bir yapıdır. Siklik

yapıların, moleküler kümelerin kooperatif etkisini arttırdığı için enerji sıralaması açısından bu yapı ikinci sırada yer almıştır. Bu yapının enerjisi, Şekil 4.14a yapısından CCSD(T) seviyesinde 1,27 kkal/mol daha kararsızdır. Aynı zamanda siklik bir yapı oluşturması sebebi ile Şekil 4.13c yapısına göre 0,52 kkal/mol daha kararlı olarak elde edilmiştir. Şekil 4.13k yapısı Şekil 4.13b yapısından farklı olarak HOCl'nin sadece Cl atomu HNO<sub>3</sub> ile etkileşmektedir. Enerji açısından diğer yapılara göre en kararsız olarak elde edilen bu yapı, yukarıda da bahsedildiği gibi HNO<sub>3</sub>'in 'O' atomu ile etkileşiminin 'Cl' atomu ile etkileşimine göre daha istekli olmasından kaynaklanmaktadır. Global minimum yapısı (Şekil 4.14a) ile arasında 3,35 kkal/mol enerji farkı vardır (Bkz. Çizelge 4.17). Geriye kalan bütün dimer yapılarında (Şekil 4.14d-j), nitrik asidin 'O2' veya 'O3' atomu HOCl' den proton almaktadır ve protonu herhangi bir etkileşime katılmamaktadır. Şekil 4.14d-j'de gösterilen yapıların etkileşim enerjileri sıfır nokta titreşim enerjileri eklenmiş olarak CCSD(T)/aug-cc-pvdz seviyesinde -2,58 ile -2,17 kkal/mol arasında değişmektedir.

Şekil 4.14a-k'da verilen dimer yapılarının bağ uzunlukları Çizelge 4.18'de verilmiştir. Monomer HOCl için O-H ve O-Cl bağ uzunlukları MP2 seviyesinde aug-cc-pvtz basis seti ile sırasıyla; 0,97 Å ve 1,69 Å olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.14a-k da verilen dimer yapılarında O4-H3 ve O4-Cl bağ uzunlukları monomer değerlerine göre çok fazla değişmemiştir. En büyük O4-H3 bağı uzaması, siklik yapıların olduğu Şekil 4.14a ve b yapılarında yaklaşık 0,01 Å olarak elde edilmiştir. Diğer yapılarda (Şekil 4.14c-k) herhangi bir uzama meydana gelmemiştir. O4-Cl bağları ise Şekil 4.14a, c ve k yapılarında çok az uzarken (0,01 Å) diğer dimer yapılarında O4-Cl bağ uzunlukları monomer değerleri ile aynıdır.

Nitrik asidin monomer O-H bağ uzunluğu değeri MP2/aug-cc-pvtz seviyesinde 0,97 Å dur. O-H bağı uzaması sadece HNO<sub>3</sub>'in protonunun etkileşime girdiği yapılarda gözlenmiştir. Şekil 4.14a yapısında O-H bağı yaklaşık 0,02 Å uzarken; Şekil 4.14b, c ve k yapılarında sadece 0,01 Å uzamıştır. Nitrik asidin protonunun etkileşime girmediği yapılarda (Şekil 4.14d-j) O-H bağı hemen hemen monomer yapısında ki kadardır.

Çizelge 4.18. Şekil 4.14a-k da verilen HNO<sub>3</sub>...HOCl dimer yapılarının atomlar arası uzaklıkları (r, Å). Bütün değerler MP2 seviyesinde aug-cc-pvtz basis seti ile hesaplanmıştır.

Uzaklık	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k
r(O-H)	0,99	0,98	0,98	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97	0,98
r(N-O)	1,38	1,38	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,43	1,39
r(N-O2)	1,22	1,22	1,21	1,21	1,21	1,22	1,22	1,21	1,21	1,21	1,22
r(N-O3)	1,20	1,20	1,20	1,21	1,21	1,20	1,20	1,21	1,21	1,20	1,20
r(O4-H3)	0,98	0,98	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97
r(O4-Cl)	1,70	1,69	1,70	1,69	1,69	1,69	1,69	1,69	1,69	1,69	1,70
r(O4...H)	1,78	-	1,82	-	-	-	-	-	-	-	-
r(O2...H3)	2,07	1,91	-	-	-	1,96	1,99	-	1,99	-	-
r(H...Cl)	-	2,25	-	-	-	-	-	-	-	-	2,31
r(O3...H3)	-	-	-	1,97	2,02	-	-	1,99	-	-	-
r(O...H3)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,03	-

Şekil 4.14a-k'da verilen dimer yapıları için önemli frekans ve infrared yoğunluk değerleri Çizelge 4.19'de verilmiştir. Monomer HOCl için O-H bağı gerilmesi, MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde 3742 cm<sup>-1</sup> bulunmuştur. O4-H3 bağı gerilmeleri bütün dimer yapılarında kırmızıya kaymıştır. En büyük kayma, Şekil 4.14a ve b yapılarında -107 cm<sup>-1</sup> ve -108 cm<sup>-1</sup> olarak gözlenmiştir. Her iki yapıda da HOCl'nin protonu etkileşime girmekte ve nitrik asit ile beraber siklik bir yapı oluşturmaktadır. Şekil 4.14c ve k yapılarında HOCl'nin protonu hidrojen bağı oluşumuna katkıda bulunmadığı için, bu yapılarda O4-H3 bağı gerilmesine ait kırmızıya kayma değerleri sırasıyla; 20 cm<sup>-1</sup> ve 7 cm<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır. Geriye kalan Şekil 4.14d-j yapılarında O4-H3 bağı için kırmızıya kayma miktarları 49 ile 86 cm<sup>-1</sup> aralığındadır.

Nitrik aside ait O-H bağı gerilmeleri de bütün dimer yapılarında kırmızıya kaymıştır. En büyük kırmızıya kayma değeri nitrik asidin protonunu HOCl'nin oksijenine verip siklik bir yapı oluşturan Şekil 4.14a yapısında gözlenmiştir. Global minimum olarak elde edilen Şekil 4.14a yapısı için O-H bağı gerilmesine ait kırmızıya kayma değeri MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde büyük infrared yoğunluğu (752 kM/mol) ile 335 cm<sup>-1</sup> olarak elde edilmiştir. Benzer durum HNO<sub>3</sub>...H<sub>2</sub>O dimer yapılarında da gözlenmiştir. Global minimum olarak elde edilen Şekil 4.10a yapısında nitrik aside ait O-H bağı

gerilmesi infrared spektrumunda 998 kM/mol infrared yoğunluğu ile 421 cm<sup>-1</sup> kırmızıya kaymıştı. Şekil 4.14c yapısında da nitrik asit HOCl'nin oksijenine proton verici olarak davranmaktadır. Ancak HOCl'nin protonu herhangi bir etkileşime girmediği için Şekil 4.14a yapısına göre O-H bağı frekans kayması daha azdır (229 cm<sup>-1</sup>). Nitrik asidin HOCl'nin Cl atomu ile etkileştiği Şekil 4.14b ve k yapılarında ise O-H bağı titreşim frekansı monomer değerine göre spektrumda sırasıyla; 147 cm<sup>-1</sup> ve -94 cm<sup>-1</sup> kırmızıya kaymıştır. Şekil 4.14b yapısı siklik bir yapı oluşturduğu için kırmızıya kayma miktarı Şekil 4.14k yapısından daha fazladır. Geriye kalan yapılarda (Şekil 4.14d-j) nitrik asidin protonu herhangi bir etkileşime katılmadığı için O-H bağ gerilmeleri kırmızıya kayma miktarları Şekil 4.14a, b, c ve k yapılarına göre daha az olup, 8 cm<sup>-1</sup> ile 51 cm<sup>-1</sup> aralığındadır.

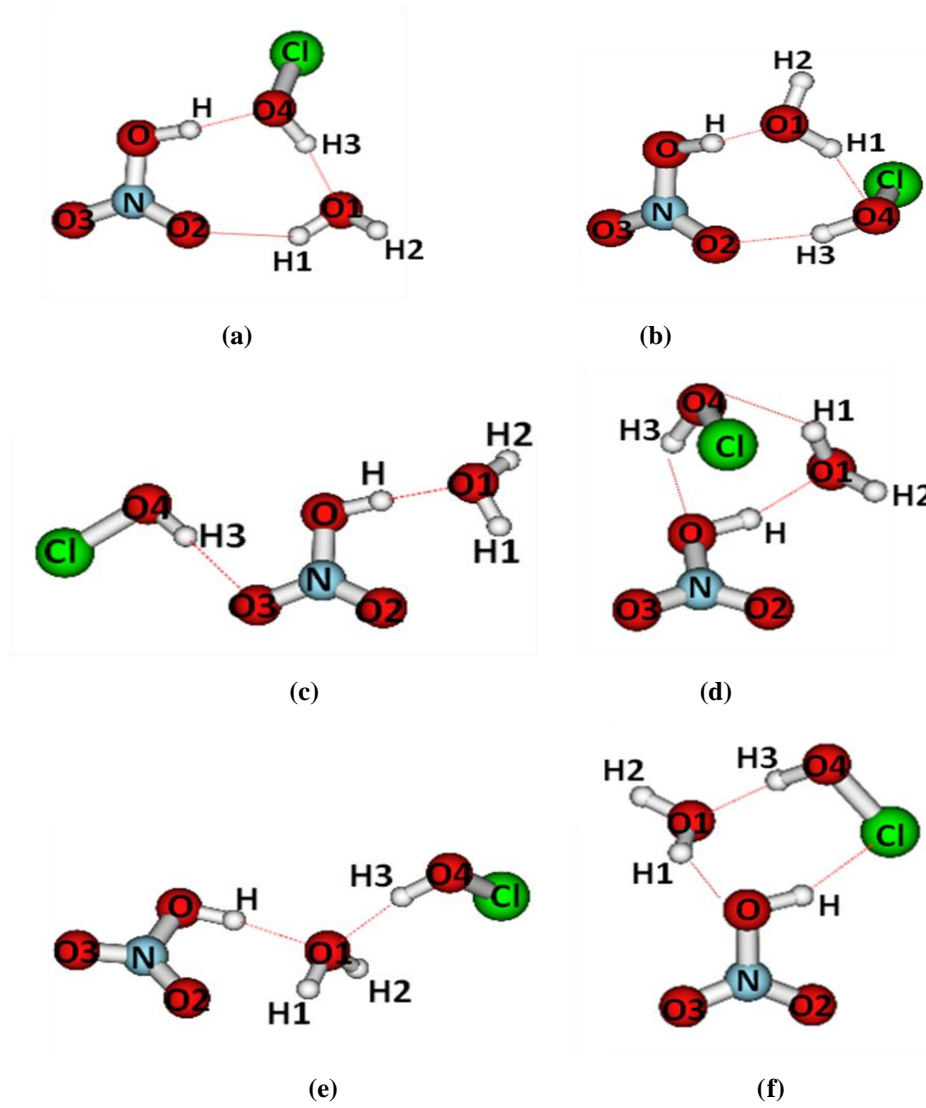
Çizelge 4.19. HNO<sub>3</sub>...HOCl dimer yapılarının harmonik frekans değerleri (cm<sup>-1</sup>) ve parantez içinde verilen infrared yoğunlukları (kMmol<sup>-1</sup>). Bütün değerler MP2 seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti ile hesaplanmıştır

Frekans	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k
v(O4-Cl)	740 (12)	749 (8)	737 (10)	744 (8)	744 (7)	744 (9)	744 (7)	744 (7)	744 (9)	741 (6)	736 (16)
v(N-O)	933 (157)	922 (159)	906 (186)	896 (170)	901 (177)	909 (205)	908 (190)	908 (195)	909 (217)	838 (218)	899 (178)
δ(O4ClH3)	1290 (48)	1319 (187)	1242 (43)	1308 (63)	1312 (74)	1316 (84)	1311 (184)	1315 (210)	1313 (157)	1299 (161)	1257 (49)
v(NO <sub>2</sub> )sim	1330 (221)	1337 (62)	1325 (247)	1337 (261)	1329 (220)	1336 (177)	1338 (83)	1339 (140)	1341 (196)	1321 (16)	1323 (186)
δ(NOH)	1479 (100)	1396 (83)	1436 (107)	1356 (3)	1354 (46)	1358 (126)	1357 (128)	1362 (53)	1362 (54)	1330 (119)	1392 (60)
v(NO <sub>2</sub> )asim	1828 (285)	1830 (309)	1846 (250)	1858 (335)	1858 (259)	1843 (281)	1843 (228)	1853 (212)	1850 (250)	1885 (213)	1845 (337)
v(O-H)	3369 (752)	3557 (319)	3475 (726)	3695 (93)	3694 (105)	3694 (98)	3696 (97)	3653 (296)	3692 (84)	3691 (95)	3610 (382)
v(O4-H3)	3635 (260)	3634 (488)	3722 (92)	3663 (506)	3661 (237)	3657 (483)	3657 (277)	3693 (98)	3656 (521)	3659 (239)	3735 (82)

#### 4.3.2. HNO<sub>3</sub>...HOCl...H<sub>2</sub>O üçlü sistemlerin yapısal ve enerji sonuçları

HNO<sub>3</sub>...HOCl...H<sub>2</sub>O üçlü kümeleri için altı farklı yapı elde edilmiş olup, bu yapıların hepsi Şekil 4.15a-f de verilmiştir. HNO<sub>3</sub>...HOCl...H<sub>2</sub>O üçlü sistemleri için

elde edilen yedi farklı izomer CCSD(T)/aug-cc-pvdz seviyesinde tek bir nokta enerji hesabına tabi tutulmuştur ve Şekil 4.15a-f’de verilen yapılar CCSD(T) seviyesinde sıfır nokta enerjisi eklenerek düzeltilmiş enerji sıralamasına göre dizilmiştir. Ayrıca farklı seviyede aug-cc-pvdz ve aug-cc-pvtz seviyesinde elde edilen enerji değerleri Çizelge 4.20’de verilmiştir.



Şekil 4.15. MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde optimize edilmiş  $\text{HNO}_3 \dots \text{HOCl} \dots \text{H}_2\text{O}$  kümeleri

Çizelge 4.20. HNO<sub>3</sub>...HOCl...H<sub>2</sub>O üçlü kümelerinin BSSE ve  $\Delta SNE^{MP2}$  sıfır nokta enerjileri eklenmiş etkileşim enerjileri  $E_{etk}^a$  (a= MP2, CCSD(T)). Enerji değerleri MP2 seviyesinde aug-cc-pvdz ve aug-cc-pvtz basis seti ile ve CCSD(T) seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti ile hesaplanmıştır. Sıfır nokta enerjileri ( $\Delta SNE^{MP2}$ ) MP2 seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti ile hesaplanmıştır. Bütün değerler kkal/mol cinsinden verilmiştir.

	$E_{etk}^{MP2}$ (aug-cc-pvdz)	$E_{etk}^{MP2}$ (aug-cc-pvtz)	$E_{etk}^{CCSD(T)}$ (aug-cc-pvdz)	$\Delta SNE^{MP2}$ (aug-cc-pvdz)
a	-14,44	-16,05	-13,87	3,74
b	-13,89	-15,63	-13,63	3,96
c	-11,13	-12,31	-11,17	3,24
d	-11,21	-12,49	-10,59	3,51
e	-10,04	-11,30	-10,12	3,73
f	-9,31	-10,92	-8,81	3,23

HOCl molekülü HCl'den farklı olarak üç tane atomdan oluşmaktadır ve olası solvasyon bölgeleri daha fazladır. Bir tane proton verme ve beş tane proton alma bölgesi vardır. HNO<sub>3</sub> kuvvetli HOCl zayıf bir asittir. Bu iki asitte suya proton verici olarak davranmak ister. Şekil 4.15f yapısı hariç diğer yapılarda HNO<sub>3</sub>, suyun oksijen veya HOCl'nin oksijen atomlarına proton verici olarak davranmaktadır. Bağlanma enerjileri Çizelge 4.20'de gösterildiği gibi MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde (Bkz. Şekil 4.15a-e) -14,44 ile -10,04 kkal/mol dür (sıfır nokta enerjileri eklenmiş hali). En kararlı yapı Şekil 4.15a yapısı olarak elde edilmiştir. Şekil 4.12a ve b yapıları diğer yapılardan farklı olarak sekiz halkalı siklik bir yapı oluşturmaktadır. Bu iki yapı arasındaki tek fark HNO<sub>3</sub>'in Şekil 4.15a yapısında HOCl' nin oksijen atomuna proton verici iken, Şekil 4.15b yapısında H<sub>2</sub>O'ya proton verici olarak davranmasıdır. Her iki yapıda da HNO<sub>3</sub> protonunu oksijen atomuna vermektedir ve etkileşim enerjileri arasında çok az fark vardır. Bu iki yapı arasındaki enerji farkı MP2/aug-cc-pvdz, MP2/aug-cc-pvtz ve CCSD(T)/aug-cc-pvdz seviyesinde sırasıyla; 0,54 kkal/mol, 0,42 kkal/mol ve 0,24 kkal/mol olarak hesaplanmıştır. Aynı zamanda bu iki yapı HNO<sub>3</sub>...HCl...H<sub>2</sub>O üçlü kümelerinde elde edilen Şekil 4.12a ve Şekil 4.12f yapıları ile karşılaştırılabilir. Şekil 4.12a yapısında HNO<sub>3</sub> suya proton verip, HCl'den proton alıp sekiz halkalı siklik bir yapı oluşturmaktaydı. Bu yapı, Şekil 4.15a ve b

yapılarından CCSD(T)/aug-cc-pvdz seviyesinde sırasıyla; 3,57 ve 3,33 kkal/mol (sıfır nokta titreşim enerjisi eklenmiş) daha kararsızdır. Benzer şekilde Şekil 4.12f yapısında  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ 'e proton verip  $\text{H}_2\text{O}$ 'dan proton almaktadır.  $\text{HNO}_3 \dots \text{HOCl}$  dimer etkileşimi  $\text{HNO}_3 \dots \text{HCl}$  etkileşiminden CCSD(T)/aug-cc-pvdz seviyesinde yaklaşık 2,97 kkal/mol (sıfır nokta titreşim enerjisi eklenmiş) daha kararlıdır. Şekil 4.12f yapısında CCSD(T)/aug-cc-pvdz seviyesinde sıfır nokta titreşim enerjisi eklenmiş olarak Şekil 4.15a yapısından 5,52 kkal/mol, Şekil 4.15b yapısından 5,28 kkal/mol daha kararsızdır.

Diğer taraftan Şekil 4.15d yapısının Şekil 4.15c yapısından farkı  $\text{HNO}_3$ 'in suya proton verip  $\text{HOCl}$ 'den proton alıp altı halkalı siklik bir yapı meydana getirmesidir. Şekil 4.15c yapısında  $\text{HOCl}$  su molekülü ile herhangi bir etkileşime girmemektedir. Şekil 4.15c yapısı, MP2 seviyesinde sıfır nokta titreşim enerjisi eklenmiş olarak aug-cc-pvdz ve aug-cc-pvtz basis setleri ile Şekil 4.15d yapısından sırasıyla; 0,08 kkal/mol ve 0,18 kkal/mol daha kararsız iken; CCSD(T) seviyesinde 0,58 kkal/mol daha kararlı bulunmuştur. Şekil 4.15c ve d yapılarında  $\text{HOCl}$ ,  $\text{HCl}$  ile yer değiştirdiği zaman elde edilen ve Şekil 4.12'de verilen c ve e yapıları ile etkileşim enerjileri kıyaslanabilir. CCSD(T)/aug-cc-pvdz seviyesinde sıfır nokta titreşim enerjileri eklenmiş olarak Şekil 4.15c yapısının Şekil 4.12c yapısından 1,53 kkal/mol ve Şekil 4.15d yapısında Şekil 4.12e yapısından 1,80 kkal/mol daha kararlı olduğu görülmüştür. Şekil 4.12e yapısının Şekil 4.15d yapısından bir farkı su molekülü Şekil 4.15d yapısında  $\text{HOCl}$ 'nin  $\text{Cl}$  atomuna değil  $\text{O}$  atomuna proton verici olarak davranmaktadır.

$\text{HNO}_3 \dots \text{HCl} \dots \text{H}_2\text{O}$  üçlü kümelerinde elde edilmiş olan Şekil 4.12g yapısına benzer bir yapı Şekil 4.15e'de verilmiştir. Her iki yapı içinde su molekülü iki asitten proton kabul etmektedir. Suyun  $\text{HOCl}$  den proton kabul ettiği Şekil 4.15e yapısı CCSD(T)/aug-cc-pvdz seviyesinde Şekil 4.12g yapısından 1,53 kkal/mol daha kararlı olduğu gözlenmiştir.

$\text{HNO}_3$ 'in protonunun  $\text{HOCl}$ 'nin  $\text{Cl}$  atomu ile etkileşip, sudan proton kabul ettiği Şekil 4.15f yapısı enerji açısından yukarıda tartışılan yapılar içinde enerji açısından en kararsız yapı olarak elde edilmiştir. Yedi halkalı siklik bir düzenlenmeye sahip



olan bu yapı HOCl'nin HCl ile yerdeğiştirmesi sonucu elde edilen yapıdan (Şekil 4.12h) CCSD(T) seviyesinde 2,38 kkal/mol daha kararlı olduğu gözlenmiştir. HNO<sub>3</sub>...HCl...H<sub>2</sub>O üçlü kümelerinde de gözlendiği gibi HNO<sub>3</sub>'in protonunun Cl atomu yerine 'O' atomu ile etkileştiği yapılar enerji açısından daha kararlı bulunmuştur (Balcı and Uras-Aytemiz, 2011). Benzer şekilde HNO<sub>3</sub>...HOCl...H<sub>2</sub>O üçlü kümeleri içinde HNO<sub>3</sub>'in suyun ya da HOCl'nin oksijeni ile etkileştiği yapıların daha istekli olduğu gözlenmiştir. Benzer sonuç HOCl...(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> n=1-4 kümelerinde de gözlenmiştir. MP2 seviyesinde 6-311++G(d,p) basis seti ile yapılan çalışmada HOCl'nin dört tane su içeren kümeler ile oluşturduğu halkalı yapılarda Cl atomunun halkaya dahil olduğu yapıların OH gurubunun dahil olduğu yapılara göre daha kararsız bulunmuştur (Ortiz-Repiso et al., 2000).

Şekil 4.15a ve b yapılarına ait etkileşim enerjileri MP2 seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti ile hesaplanmış Şekil 4.2'de verilen HNO<sub>3</sub>...(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> kümesi ile karşılaştırılabilir. N2S kümesi Şekil 4.15a ve b yapılarına benzer bir trimer yapıdır. Şekil 4.15a ve b yapıları N2S kümesinde bir tane su molekülünün HOCl ile yerdeğiştirmesi sonucu elde edilen yapılardır. N2S kümesi için hesaplanmış etkileşim enerjisi -16,18 kkal/mol (SNE eklenmiş olarak) dır. Bu yapı, Şekil 4.15a yapısından 1,74 kkal/mol ve Şekil 4.15b yapısından 2,29 kkal/mol daha kararlıdır.

Düzeltilmiş enerji sırasına göre dizilmiş olan Şekil 4.15a-f' de verilen yapılar yüksek seviyeden bir metot kullanıldığında Şekil 4.15c ve d yapıları haricinde herhangi bir değişme göstermemektedir. Şekil 4.15c yapısı MP2 seviyesinde aug-cc-pvdz ve aug-cc-pvtz basis setleri ile Şekil 4.15d yapısından daha kararsız iken CCSD(T)/aug-cc-pvdz seviyesinde daha kararlı olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 4.21'de HNO<sub>3</sub>...HOCl...H<sub>2</sub>O üçlü komplekslerin içinde enerji katkısı olan her bir dimer çiftinin ayrışma etkileşim enerji sonuçları ile üçlü sistemlere ait toplanamama enerjileri verilmiştir. Farklı seviyede kullanılan metot ve basis set sonuçları da Çizelge 4.21'de sunulmuştur. Çizelge 4.21'ye bakıldığında her bir dimer çiftinin enerjilerinin etkin bir şekilde birbirlerini etkileyen sistemin doğasına ve konformasyonlara bağlı olarak değiştiği görülmektedir.

Çizelge 4.21. Şekil 4.15a-f’ de verilen HNO<sub>3</sub>...HOCl...H<sub>2</sub>O üçlü kümelerin toplanamama enerjileri  $\Delta E_{\text{toplanamama}}$  (kkal/mol), ( $E_{\text{etk}}^a$  (a= MP2, CCSD(T))

	a	b	c	d	e	f
HNO <sub>3</sub> ...H <sub>2</sub> O $E_{\text{etk}}^{\text{MP2}/\text{aug-cc-pVDZ}}$	-2,42	-9,18	-9,48	-7,66	-9,13	-2,31
HNO <sub>3</sub> ...H <sub>2</sub> O $E_{\text{etk}}^{\text{MP2}/\text{aug-cc-pVTZ}}$	-2,65	-10,09	-10,29	-8,47	-9,78	-2,51
HNO <sub>3</sub> ...H <sub>2</sub> O $E_{\text{etk}}^{\text{CCSD(T)}/\text{aug-cc-pVDZ}}$	-2,40	-9,20	-9,47	-7,76	-9,19	-2,22
H <sub>2</sub> O...HOCl $E_{\text{etk}}^{\text{MP2}/\text{aug-cc-pVDZ}}$	5,95	-2,21	-0,29	-2,76	-6,68	-6,31
H <sub>2</sub> O...HOCl $E_{\text{etk}}^{\text{MP2}/\text{aug-cc-pVTZ}}$	6,46	-2,56	-0,29	-2,88	-7,27	-7,13
H <sub>2</sub> O...HOCl $E_{\text{etk}}^{\text{CCSD(T)}/\text{aug-cc-pVDZ}}$	-5,37	-2,02	-0,29	-2,66	-6,64	-6,28
HOCl... HNO <sub>3</sub> $E_{\text{etk}}^{\text{MP2}/\text{aug-cc-pVDZ}}$	6,56	-3,36	-3,75	-2,52	1,16	-2,32
HOCl... HNO <sub>3</sub> $E_{\text{etk}}^{\text{MP2}/\text{aug-cc-pVTZ}}$	7,11	-3,74	-4,14	-2,93	1,15	-2,75
HOCl... HNO <sub>3</sub> $E_{\text{etk}}^{\text{CCSD(T)}/\text{aug-cc-pVDZ}}$	-6,29	-3,21	-3,72	-2,11	1,15	-1,86
$\Delta E_{\text{toplanamama}}^{\text{MP2}/\text{aug-cc-pVDZ}}$	-3,23	-3,08	-0,84	-1,76	0,87	-1,59
$\frac{\Delta E_{\text{toplanamama}}^{\text{MP2}/\text{aug-cc-pVDZ}}}{E_{\text{etk}}^{\text{MP2}/\text{aug-cc-pVDZ}}} (\%)$	17,79	17,28	5,86	11,96	6,35	12,71
$\Delta E_{\text{toplanamama}}^{\text{MP2}/\text{aug-cc-pVTZ}}$	-3,56	-3,19	-0,83	-1,71	0,86	-1,74
$\frac{\Delta E_{\text{toplanamama}}^{\text{MP2}/\text{aug-cc-pVTZ}}}{E_{\text{etk}}^{\text{MP2}/\text{aug-cc-pVTZ}}} (\%)$	18,01	16,29	5,32	10,72	5,77	12,35
$\Delta E_{\text{toplanamama}}^{\text{CCSD(T)}/\text{aug-cc-pVDZ}}$	-3,53	-3,14	-0,86	-1,56	0,84	-1,67
$\frac{\Delta E_{\text{toplanamama}}^{\text{CCSD(T)}/\text{aug-cc-pVDZ}}}{E_{\text{etk}}^{\text{CCSD(T)}/\text{aug-cc-pVDZ}}} (\%)$	20,04	17,88	6,01	11,08	6,08	13,87

Şekil 4.15’de verilen  $\text{HNO}_3 \dots \text{HOCl} \dots \text{H}_2\text{O}$  üçlü sistemler için toplanamama etkisinin toplam etkileşim enerjisinde artma eğilim sırası Şekil 4.15a-f yapıları için MP2 seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti ile sırasıyla; 17,79, 17,28, 5,86, 11,96, 6,35, 12,71 % şeklindedir (Bkz. Çizelge 4.21). Net bir bağlanma enerji kazanımı bütün trimer yapıları için yukarıda ifade edildiği gibi trimer yapıların oluşumdan etkilenmektedir. Özellikle bu etki Şekil 4.15a, b, d ve f yapıları için önemlidir. Daha geniş bir basis set kullanım veya yüksek seviyeden metot kullanımı bu sonucu değiştirmemektedir. Diğer taraftan toplanamama etkisi Şekil 4.15e yapısını ~6 % ile kararsız yapmıştır.

Şekil 4.15’de verilen yapılar arasında en kararlı yapı Şekil 4.15a yapısıdır. Bağlanma enerjisinin bir parçası olan kooperative etki bu yapıda en büyük olarak elde edilmiştir. Şekil 4.15a ve b yapılarının her ikisinde kooperative etkinin çok etkin olabileceği sekiz halkalı siklik bir yapıya sahiptir. Örneğin; toplanamama enerjisi MP2 seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti ile Şekil 4.15a yapısı için -3,23 kkal/mol iken; Şekil 4.15b yapısı için -3,08 kkal/mol’dür. CCSD(T)/aug-cc-pvdz seviyesinde ise Şekil 4.15a ve b için sırasıyla; -3,53 ve -3,14 kkal/mol olarak hesaplanmıştır. Kooperatif etkinin, altı ve yedi halkalı siklik yapılar olan Şekil 4.15d ve f trimerlerinde de oldukça büyük bir kararlılık etkisi vardır. Toplanamama enerjisi bu iki trimer yapısı için -1,76 kkal/mol Şekil 4.15d ve -1,59 kkal/mol Şekil 4.15f yapısı için bulunmuştur. Bu iki yapıdan Şekil 4.15f yapısı hem yedi halkalı siklik bir yapı oluşturması hem de  $\text{HNO}_3$ ’in protonunu HOCl’nin Cl atomuna verip, hem de HOCl’nin suya proton verici olarak davranması sebebi ile kooperatif etki bu yapı için daha fazla bulunmuştur. Benzer durum  $\text{HNO}_3 \dots \text{HCl} \dots \text{H}_2\text{O}$  kümelerinde de gözlenmiştir. Şekil 4.15a yapısı için HOCl yerine HCl konmasıyla toplanamama etkisinin kümeye katkısı CCSD(T) seviyesinde ~22,70 % olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.15c yapısında  $\text{HNO}_3$  suya proton verici davranıp HOCl den proton almaktadır. Ama HOCl ile  $\text{H}_2\text{O}$  molekülleri birbirleri ile etkileşime girmediği için toplanamama enerjisi bu küme için MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde sadece -0,84 kkal/mol’dür. Şekil 4.15b yapısına benzer olarak nitrik asidin suya proton verip, HCl’den proton alarak oluşan sekiz halkalı siklik yapıda (Bkz. Şekil 4.12a) ise kooperatif etki MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde ~14,07 % kadardır.

Çizelge 4.22’de Şekil 4.15a-f de verilen her bir minimum yapı için önemli geometrik parametreler verilmiştir. Kooperatif etkinin üçlü sistemler üzerindeki etkisinin daha iyi anlaşılabilmesi için tartışma her bir üçlü sistemdeki dimer yapılarına ait sonuçlar ile karşılaştırılarak yapılmıştır.

Çizelge 4.22. HNO<sub>3</sub>...HOCl...H<sub>2</sub>O üçlü kümelerinin atomlar arası uzaklıkları (r, Å) ve açıları (a, derece). Bütün değerler MP2 seviyesinde aug-cc-pvtz basis seti ile hesaplanmıştır.

Uzunluklar	a	b	c	d	e	f
r(O-H)	0,99	1,00	1,00	1,00	0,99	0,98
r(N-O)	1,36	1,36	1,36	1,39	1,38	1,41
r(N-O2)	1,22	1,23	1,22	1,21	1,22	1,21
r(N-O3)	1,20	1,20	1,21	1,20	1,20	1,20
r(O4-Cl)	1,69	1,69	1,69	1,69	1,69	1,69
r(O4-H3)	0,99	0,98	0,97	0,98	0,98	0,99
r(O1-H1)	0,97	0,97	0,96	0,97	0,97	0,97
r(O1-H2)	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96
r(O4...H)	1,68	-	-	-	-	-
r(O1...H3)	1,65	-	-	-	1,89	1,73
r(O2...H1)	2,07	-	-	-	-	-
r(O1...H)	-	1,63	1,66	1,67	1,77	-
r(Cl...H)	-	-	-	-	-	2,24
r(O...H1)	-	-	-	-	-	2,08
r(O4...H1)	-	1,88	-	2,24	-	2,24
r(O...H3)	-	-	-	2,04	-	-
r(Cl...H1)	-	-	-	2,91	-	-
r(O2...H3)	-	1,82	-	-	-	-
r(O3...H3)	-	-	1,93	-	-	-
<b>Açılar</b>						
a(O,H,O4)	174,8	-	-	-	-	-
a(O4,H3,O1)	167,6	-	-	-	159,3	170,9
a(O1,H1,O2)	141,3	-	-	-	-	-
a(O,H,O1)	-	173,1	176,4	162,4	169,9	-
a(O,H,Cl)	-	-	-	-	-	153,4
a(O1,H1,O)	-	-	-	-	-	137,9
a(O1,H1,O4)	-	152,5	-	132,7	-	-
a(O4,H3,O)	-	-	-	140,9	-	-
a(O4,H3,O2)	-	164,1	-	-	-	-
a(O4,H3,O3)	-	-	175,3	-	-	-

Global minimum olarak elde edilen  $\text{HNO}_3\cdots\text{H}_2\text{O}$  dimerine (Bkz. Şekil 4.10a) bir tane  $\text{HOCl}$  molekülünün ilave edilmesi ile  $\text{HNO}_3$ 'in O-H bağ uzunluğu Şekil 4.15b, c, d yapılarında MP2/aug-cc-pvtz seviyesinde sadece 0,01 Å kadar uzamıştır. Şekil 4.15e yapısında da ise  $\text{HNO}_3\cdots\text{H}_2\text{O}$  etkileşimi olmasına rağmen  $\text{HOCl}$  ile  $\text{HNO}_3$  arasında herhangi bir hidrojen bağı oluşumu olmadığı için, O-H bağ uzunluğu  $\text{HNO}_3\cdots\text{H}_2\text{O}$  dimer yapısında elde edilen uzunluk ile aynıdır. Şekil 4.10a'da verilen  $\text{HNO}_3\cdots\text{H}_2\text{O}$  dimer hidrojen bağı uzaklığı 1,70 Å iken, bu uzaklık kooperatif etkiden dolayı  $\text{HOCl}$  molekülünün eklenmesi ile Şekil 4.15b-d yapılarında sırasıyla; 1,63 Å, 1,66 Å ve 1,67 Å olmuştur. Şekil 4.15e yapısında anti kooperatif etkiden dolayı yapıyı kararsız hale getirdiği için  $\text{HNO}_3$  ile  $\text{H}_2\text{O}$  arasındaki hidrojen bağı uzaklığı 1,77 Å'a çıkmıştır.

$\text{HNO}_3$ 'in  $\text{HOCl}$ 'ye proton verip,  $\text{H}_2\text{O}$ 'dan proton aldığı Şekil 4.15a ve f yapılarında nitrik asitin protonu Şekil 4.15a yapısında  $\text{HOCl}$ 'nin oksijen atomu ile etkileşirken; Şekil 4.15f yapısında Cl atomu ile etkileşmektedir. O-H bağ uzunluğu Şekil 4.15a yapısı için aynı kalırken; Şekil 4.15f yapısı için sadece 0,01 Å kısaldığı gözlenmiştir. Şekil 4.14'de verilen  $\text{HNO}_3\cdots\text{HOCl}$  dimer yapısında nitrik asidin  $\text{HOCl}$ 'nin oksijen atomu ile etkileştiği hidrojen bağı uzaklığı 1,78 Å iken; Şekil 4.15a yapısında sisteme bir tane su molekülü ilavesi kooperatif etkiden dolayı bu uzaklık 1,68 Å olmuştur. Benzer şekilde Şekil 4.14k yapısındaki  $\text{HNO}_3\cdots\text{HOCl}$  dimer yapısında nitrik asidin protonu  $\text{HOCl}$ 'nin Cl atomu ile etkileşmektedir. Bu dimer yapısına eklenen su molekülü ile oluşan yedi halkalı siklik yapıda (Şekil 4.15f) H...Cl uzaklığı kooperatif etkiden dolayı 0,07 Å kısalmıştır.

$\text{HOCl}$  sadece Şekil 4.15a, e ve f yapılarında su ile etkileşmektedir.  $\text{HOCl}\cdots\text{H}_2\text{O}$  dimer yapısında O-H bağ uzunluğu MP2/aug-cc-pvtz seviyesinde 0,98 Å olarak hesaplanmıştır. O-H bağ uzunluğu Şekil 4.15a ve f yapılarında sadece 0,01 Å uzarken; Şekil 4.15e yapısında herhangi bir uzama meydana gelmemiştir.  $\text{HOCl}\cdots\text{H}_2\text{O}$  dimer yapısında ki hidrojen bağı uzaklığı 1,78 Å dur. Bu dimer yapısına eklenen  $\text{HNO}_3$  ile Şekil 4.15a, ve f yapılarında H3...O1 uzaklıkları kooperatif etkiden dolayı sırasıyla; 1,65, ve 1,73 Å'a değişirken; Şekil 4.15e yapısında anti kooperatif etkiden dolayı 1,89 Å'a uzamıştır. Diğer taraftan Şekil 4.15b, c, ve d

yapılarında HOCl, nitrik asidin ‘O’, ‘O2’ veya ‘O3’ atomlarından herhangi birine proton verici olarak davranmaktadır. Şekil 4.14d-j de verilen HNO<sub>3</sub>...HOCl dimer yapılarında HOCl’nin O-H bağ uzunluğu 0,97 Å olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.15c yapısında HOCl’nin O-H bağ uzunluğunda herhangi bir değişiklik meydana gelmez iken; Şekil 4.15b ve d yapılarında O-H bağ uzunluğu sadece 0,01 Å uzamıştır.

HOCl’nin O-Cl bağ uzunluğu Şekil 4.15a-f de verilen bütün yapılarda HOCl’nin proton verici ya da proton alıcı olarak davranmasına bağlı olmaksızın herhangi bir değişiklik meydana gelmemiştir.

#### 4.3.3. HNO<sub>3</sub>...HOCl...H<sub>2</sub>O üçlü kümelerin harmonik frekans analiz sonuçları

Şekil 4.15a-f’de verilen yapılar için harmonik frekanslar MP2 seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti ile hesaplanmıştır ve sonuçlar Çizelge 4.23’de verilmiştir. Her bir trimer yapısındaki önemli bağ uzunluklarına ait frekans kaymaları ve göreceli pik yoğunlukları izole haldeki monomer değerlerine göre verilmiştir.

Çizelge 4.23. Şekil 4.15a-f’ de verilen HNO<sub>3</sub>...HOCl...H<sub>2</sub>O üçlü kümelerin harmonik frekans değerleri (cm<sup>-1</sup>) ve infrared yoğunlukları (I) (kM/mol). Bütün hesaplamalar MP2 seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti ile yapılmıştır.

Sistem	Frekans	$\nu_k$	$I_k$	$\Delta\nu=\nu_k-\nu_m$	$I_k/I_m$
HNO <sub>3</sub>	$\nu(\text{O-H})$	3704	90		
HOCl	$\nu(\text{O-H})$	3742	71		
HNO <sub>3</sub> - HOCl-H <sub>2</sub> O-a	$\nu(\text{O-H})_{\text{HNO}_3}$	3155	1100	-549	12,2
	$\nu(\text{O-H})_{\text{HOCl}}$	3265	1302	-477	18,3
HNO <sub>3</sub> - HOCl-H <sub>2</sub> O-b	$\nu(\text{O-H})_{\text{HNO}_3}$	3089	1215	-615	13,5
	$\nu(\text{O-H})_{\text{HOCl}}$	3538	501	-204	7,0
HNO <sub>3</sub> - HOCl-H <sub>2</sub> O-c	$\nu(\text{O-H})_{\text{HNO}_3}$	3193	1378	-511	15,3
	$\nu(\text{O-H})_{\text{HOCl}}$	3631	566	-111	7,9
HNO <sub>3</sub> - HOCl-H <sub>2</sub> O-d	$\nu(\text{O-H})_{\text{HNO}_3}$	3136	986	-568	10,9
	$\nu(\text{O-H})_{\text{HOCl}}$	3605	234	-137	3,3
HNO <sub>3</sub> - HOCl-H <sub>2</sub> O-e	$\nu(\text{O-H})_{\text{HNO}_3}$	3393	925	-311	10,2
	$\nu(\text{O-H})_{\text{HOCl}}$	3584	431	-158	6,0
HNO <sub>3</sub> - HOCl-H <sub>2</sub> O-f	$\nu(\text{O-H})_{\text{HNO}_3}$	3548	497	-156	5,5
	$\nu(\text{O-H})_{\text{HOCl}}$	3390	653	-352	9,2

HNO<sub>3</sub>'in O-H bağ gerilmesi Şekil 4.15a-f'de verilen yapılar için tartışılacak olursa; HNO<sub>3</sub> Şekil 4.15b-e yapılarında H<sub>2</sub>O' ya proton verirken; Şekil 4.15a ve f yapılarında HOCl'ye proton vermektedir. O-H titreşim frekansı Şekil 4.15b-e yapıları için sırasıyla; 615, 511, 568, ve 311 cm<sup>-1</sup> lik değerler ile kırmızıya kaymıştır. Şekil 4.15b yapısı için O-H gerilmesi, Şekil 4.2'de verilen HNO<sub>3</sub>... (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> kümesi (N2S) ile ve HNO<sub>3</sub>...HCl...H<sub>2</sub>O üçlü kümesi için bulunan Şekil 4.12a yapılarına ait O-H gerilmeleri ile karşılaştırılabilir. MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde O-H gerilemesine ait kırmızıya kayma N2S için 654 cm<sup>-1</sup> olarak bulmuştur. Diğer taraftan HNO<sub>3</sub>'in H<sub>2</sub>O'ya proton verip HCl'den proton aldığı Şekil 4.12a yapısında O-H frekansına ait kırmızıya kayma 509 cm<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır (Balcı and Uras-Aytemiz, 2011). Şekil 4.15b yapısının Şekil 4.12a yapısından farkı suyun HOCl'nin klor atomu ile değil oksijen atomu ile etkileşmesidir. Şekil 4.15b yapısı için kayma miktarının Şekil 4.12a yapısından fazla olmasının güçlü bir koopeartif etkiye sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Diğer taraftan Şekil 4.15a ve f yapıları için O-H bağ gerilmesi sırasıyla; 549 ve 156 cm<sup>-1</sup> değerleri ile kırmızıya kaymıştır. Bu iki yapı arasındaki kırmızıya kayma değerleri arasındaki fark kooperatif etkiden kaynaklanmaktadır. Şekil 4.15a yapısında HNO<sub>3</sub>'in protonu HOCl'nin oksijeni ile etkileşirken; Şekil 4.15f yapısında Cl ile etkileşmektedir.

Üçlü komplekslerin HOCl molekülüne ait O-H frekans değerleri tartışılacak olursa; Şekil 4.15a, e ve f yapılarında HOCl suya proton verici olarak davranırken; geriye kalan yapılarda (Şekil 4.15b-d) HNO<sub>3</sub>'e proton verici olarak davranmaktadır. En büyük kırmızıya kayma değeri Şekil 4.15a yapısı için göreceli pik yoğunluğu ile (1302 kM/mol) 477 cm<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Şekil 4.15e yapısında anti koopeatif etkiden dolayı kayma miktarı fazla değildir (158 cm<sup>-1</sup>). Şekil 4.15f yapısında da kooperatif etki sistemi kararlı yaptığı için kayma miktarı O-H bağı için kırmızıya kayma değeri 352 cm<sup>-1</sup> dir. Şekil 4.15b-d yapılarında O-H bağ frekansları sırasıyla 204 cm<sup>-1</sup>, 111 cm<sup>-1</sup> ve 137 cm<sup>-1</sup> kırmızıya kaymıştır. Kırmızıya kayma değerleri Şekil 4.15a ve f yapılarından oldukça küçüktür. Bu durum, HOCl'nin H<sub>2</sub>O'ya proton verdiği yapılardaki dimer etkileşimlerinin HNO<sub>3</sub>'e proton verdiği yapılardaki dimer etkileşimlerinde daha kuvvetli olmasından kaynaklanmaktadır.

#### 4.4. HNO<sub>3</sub>...HCl...(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> n=1-6 Kümeleri Sonuçları

HNO<sub>3</sub>'in su içinde oto-iyonlaşma olayı Bölüm 4.1'de incelenmişti. Bu kısımda su moleküllerinden birinin HCl ile yerdeğiştirilmesi sonucu elde edilen HNO<sub>3</sub>...HCl...(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> n=1-6 kümeleri incelenmiştir. Her bir yapı genel olarak HNO<sub>3</sub>'in su kümeleri ile oluşturduğu yapılara ve oto-iyonlaşma şartlarına göre oluşturulmuştur. HNO<sub>3</sub>...(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> n=1-5 kümeleri gibi bu yapılar içinde herhangi bir potansiyel enerji yüzeyi araştırılması yapılmamıştır. Temel mantık "HNO<sub>3</sub>'in oto-iyonlaşma prosesi için gerekli olan üç koordinasyonun bir tanesinin kuvvetli bir asit olan HCl sağlandığında iyonlaşma olurmu?" sorusuna cevap aramaktır.

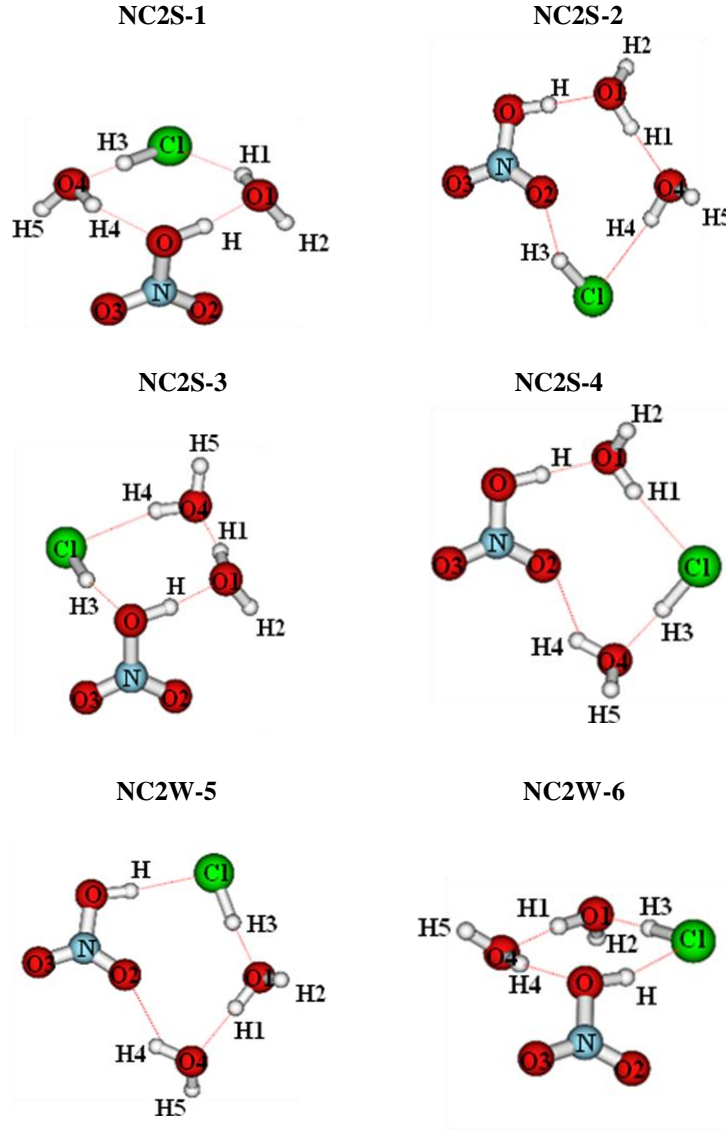
HNO<sub>3</sub>...HCl...(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> n=1-6 kümelerinin kuantum mekaniksel hesaplama sonuçları Balcı et al., 2011 yayınında mevcut olup, sonuçlar bu makale dahilinde tartışılmıştır. Ayrıca, HNO<sub>3</sub>...HCl...(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> n=1-16 kümeleri için seçilmiş önemli yapıların proton dinamiğini incelemek amacı ile yapısal parametrelerinden elde edilen proton transfer parametreleri ( $\rho_{PT}$ ) ve spektroskopik sonuçları ab initio moleküler dinamik simülasyonu ile ilgili başlıklar altında aşağıda tartışılmıştır.

##### 4.4.1. HNO<sub>3</sub>...HCl...(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> n=1-6 kümelerinin tanımlanması

HNO<sub>3</sub>...(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> n=1-5 kümeleri için yapılan adlandırma benzer şekilde HNO<sub>3</sub>...HCl...(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> n=1-6 kümeleri içinde yapılmıştır. Adlandırma için NCnS-m dizaynı kullanılmıştır. Burada N, C ve S nitrik asit, hidrojen klorür ve su moleküllerini göstermektedir. Kümedeki su molekülü sayısı n ile ifade edilmiştir. Su molekülü sayısına göre ayrılmış olan yapılar içinde m, o kümenin içinde kaçınıcı yapı olduğunu ifade etmektedir. Örneğin; NC3S-4 yapısı üç tane su içeren HNO<sub>3</sub>...HCl...(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> kümelerde dördüncü yapı olduğunu göstermektedir. MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde HNO<sub>3</sub>...HCl...H<sub>2</sub>O kümelerinde tartışılmış olan Şekil 4.12a, e, f ve h yapıları bu kısımda sistemi bir bütün olarak incelemek amacı ile NCnS-m dizaynı ile tartışılmıştır. Şekil 4.12a yapısı NC1S-1, Şekil 4.12e yapısı NC1S-2, Şekil 4.12f yapısı NC1S-3 ve Şekil 4.12h yapısı da NC1S-4 olarak adlandırılarak, incelenmiştir. MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde optimize edilmiş HNO<sub>3</sub>...HCl...(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> kümeleri Şekil 4.16'da, HNO<sub>3</sub>...HCl...(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> kümeleri Şekil 4.17'de,

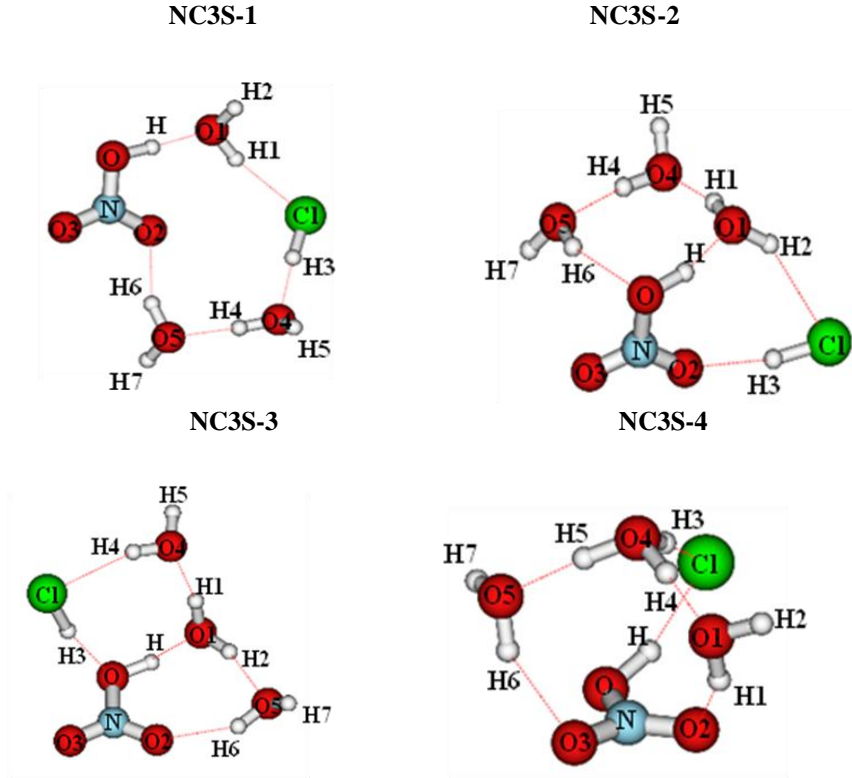


$\text{HNO}_3 \dots \text{HCl} \dots (\text{H}_2\text{O})_4$  kümeleri Şekil 4.18’de,  $\text{HNO}_3 \dots \text{HCl} \dots (\text{H}_2\text{O})_5$  kümeleri Şekil 4.19’da ve  $\text{HNO}_3 \dots \text{HCl} \dots (\text{H}_2\text{O})_6$  kümesinde Şekil 4.20’de verilmiştir.



Şekil 4.16. MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde optimize edilmiş  $\text{HNO}_3 \dots \text{HCl} \dots (\text{H}_2\text{O})_2$  kümeleri

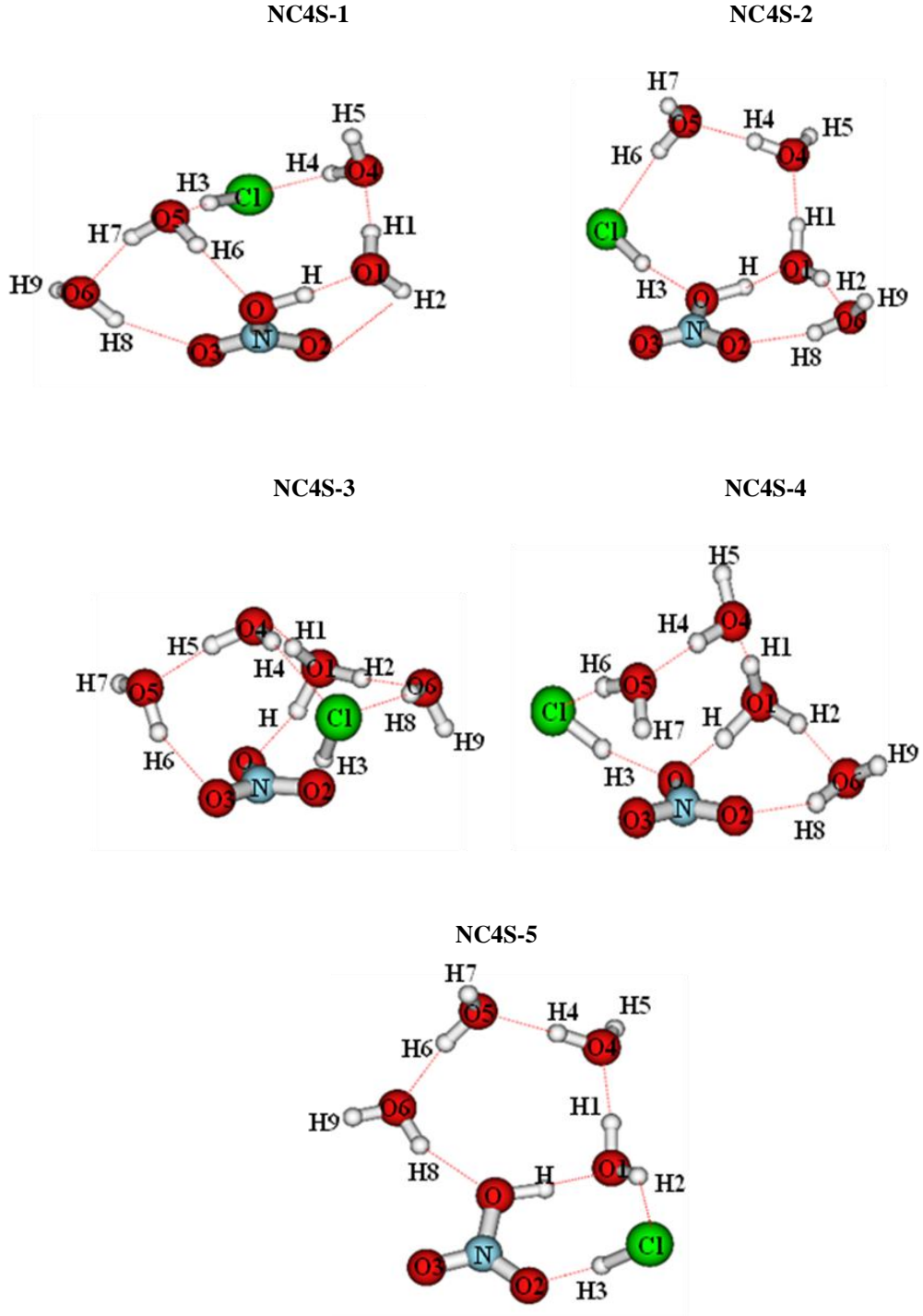
Şekil 4.16’da verilmiş olan  $\text{HNO}_3 \dots \text{HCl} \dots (\text{H}_2\text{O})_2$  kümeleri genel olarak düzlemsel bir yönlenmeye sahiptirler. Bütün yapılar dört tane hidrojen bağı ile birbirlerine bağlanmaktadır. Bu yapılardan  $m=1, 3$  ve  $6$  olarak gösterilmiş yapılar sekiz halkalı siklik bir düzenlenmeye sahip iken; diğer üç yapı on halkalı siklik bir düzenlenmeye sahiptir. Ayrıca; NC2S- $m$   $m=1-6$  da verilen bütün yapılarda hem  $\text{HNO}_3$  hem de  $\text{HCl}$  iki koordinasyonlu olup moleküler haldedir.



Şekil 4.17. MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde optimize edilmiş  $\text{HNO}_3 \dots \text{HCl} \dots (\text{H}_2\text{O})_3$  kümeleri

NC3S-2 yapısında su molekülleri ve  $\text{HNO}_3$ 'in O-H atomu bir halka oluşturmakta olup, HCl nitrik asidin O2 atomu ile etkileşmektedir. Bu yüzden iki halka oluşmuştur. NC3S-2 yapısı, NC3S-2 ve 4 yapılarındaki gibi üç koordinasyonlu nitrik asit molekülüne sahiptir. Sadece NC3S-1 yapısında nitric asit iki koordinasyonludur. NC3S-4 yapısı, HCl'in iyonlaşıp protonunun suya transfer olup hidronyum iyonu oluşan ilk yapıdır.

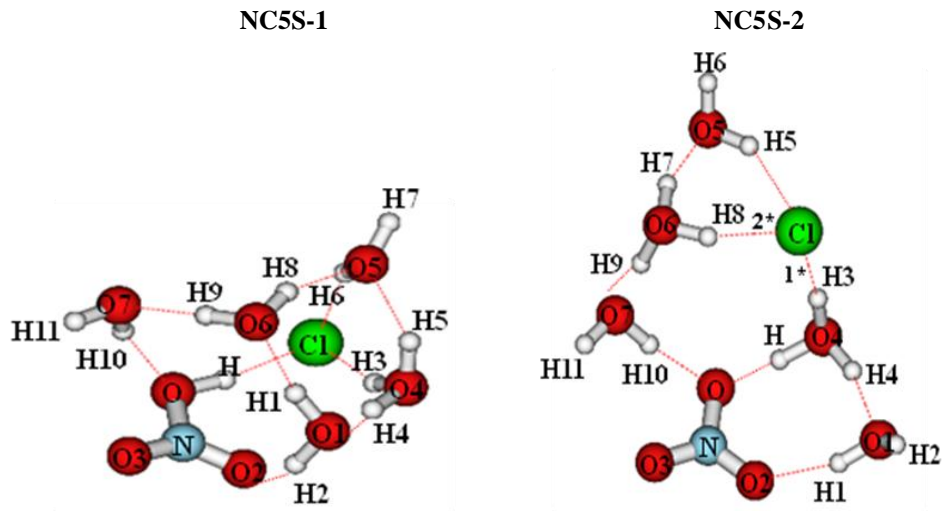
NC3S-m m=1-4 yapılarında ortak özellik  $\text{HNO}_3$ 'in moleküler halde kalmasıdır.  $\text{HNO}_3 \dots (\text{H}_2\text{O})_4$  kümelerinde tartışıldığı gibi  $\text{HNO}_3$ 'in oto-iyonlaşma prosesi için en az beş tane su molekülüne ihtiyaç vardı.  $\text{HNO}_3 \dots (\text{H}_2\text{O})_4$  kümeleri için elde edilmiş olan yapılardan bir su molekülünün HCl ile yer değiştirmesi sonucu elde edilen NC3S-m kümelerinde de  $\text{HNO}_3$ 'in iyonlaşmayıp, moleküler halde kaldığı gözlenmiştir.



Şekil 4.18. MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde optimize edilmiş  $\text{HNO}_3 \dots \text{HCl} \dots (\text{H}_2\text{O})_4$  kümeleri

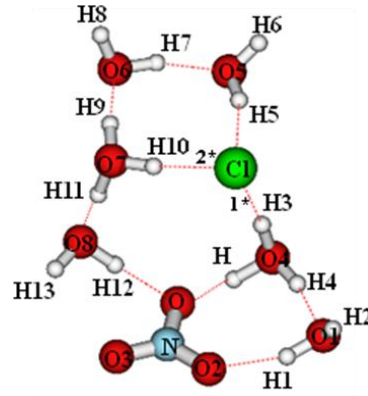
NC4S-m kümesi içinde birçok farklı yapı elde edilmiştir. Bunlardan en ilginç olanları Şekil 4.18’de gösterilmiştir. NC4S-3 ve NC4S-4 kümelerinde nitrik asit suya proton verip iyonlaşmıştır. Şekil 4.18’de verilen yapıların içinde sadece NC4S-4

yapısı iyonik halde oluşturulup, optimize edilmiştir. NC4S-2 yapısına çok benzemekte olan bu yapı sadece moleküllerin yönelmeleri açısından farklıdır. Burada ilginç olan bir durumda NC4S-2 yapısında nitrik asit iyonlaşmamıştır. Benzer şekilde NC4S-5 yapısında da nitrik asit üç koordinasyonunu tamamlamış olmasına rağmen iyonlaşmamıştır. Şekil 4.2’de verilmiş olan  $\text{HNO}_3 \dots (\text{H}_2\text{O})_5$  kümelerinden N5S-4 ve 7 yapılarında nitrik asit iyonik haldedir. NC4S-5 ve NC4S-2 yapılarında  $\text{HNO}_3 \dots (\text{H}_2\text{O})_5$  kümelerine benzer şekilde oluşturulmuş olup, sadece bir tane su molekülü HCl ile yer değiştirmiştir.



Şekil 4.19. MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde optimize edilmiş  $\text{HNO}_3 \dots \text{HCl} \dots (\text{H}_2\text{O})_5$  kümeleri

Şekil 4.19’da verilmiş olan iki tane NC5S-1 ve NC5S-2 yapılarında Cl atomu iyonik haldedir. Aynı zamanda NC5S-2 yapısında nitrik asitte iyonik haldedir. Bu yapı  $\text{NO}_3$ ,  $\text{Cl}^-$  ve iki tane  $\text{H}_3\text{O}^+$  türlerinin beraber bulunduğu ilk yapıdır. NC5S-2 yapısında hem  $\text{HNO}_3$  hem de HCl iyonlaşmaları için gereken üç koordinasyonlarını su moleküllerinden tamamlamıştır. Ayrıca  $\text{Cl}^-$  iyonu iki taraftan  $\text{H}_3\text{O}^+$  ile etkileştiği için 1 ve 2 şeklinde numaralandırma yapılmıştır. Bu numaralar, kümelere ait proton transfer parametreleri tartışılırken kullanılacaktır. Diğer taraftan NC5S-1 yapısında nitrik asit üç koordinasyonlu olmasına rağmen  $\text{Cl}^-$  iyonuna protonu transfer olmayıp, moleküler halde kalmıştır.



Şekil 4.20. MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde optimize edilmiş  $\text{HNO}_3\text{...HCl...}(\text{H}_2\text{O})_6$  kümesi

Son olarak NC6S yapısı NC5S-2 yapısından yola çıkarak sisteme ilave edilen bir tane su molekülü ile oluşturulmuştur ve hem  $\text{HNO}_3$  hem  $\text{HCl}$  iyonlaşmıştır.

NC4S, NC5S ve NC6S kümelerinde nitrik asit hep üç koordinasyonludur ve diğer türler ile beraber yapıda iki halka oluşturmaktadır.  $\text{HCl}$  tamamen iyonlaştığı NC5S-1, 2 ve NC6S yapıları ve NC4S-3 yapısı dışında diğer bütün yapılarda iki koordinasyonludur.

#### 4.4.2. $\text{HNO}_3\text{...HCl...}(\text{H}_2\text{O})_n$ $n=1-6$ kümelerinin enerji sonuçları

NC1S-m  $m=1-4$  ve Şekil 4.16, Şekil 4.17, Şekil 4.18, Şekil 4.19 ve Şekil 4.20'de verilen NC2S, NC3S, NC4S, NC5S ve NC6S kümelerindeki komplekslerin ayrılmış parçalarına göre hesaplanmış bağlanma enerjileri azalan enerji sıralamasına göre MP/aug-cc-pvdz seviyesinde Çizelge 4.24'de verilmiştir.  $\text{HNO}_3\text{...}(\text{H}_2\text{O})_n$   $n=1-5$  kümelerine ait enerjiler Çizelge 4.1'de verilmişti. Bu çizelge yapıların BLYP, B3LYP ve MP2 seviyesinde hesaplanan enerji değerlerini içermektedir. Ancak bu kümelere ilave edilen  $\text{HCl}$  molekülü ile farklı seviyeden optimizasyon sonuçlarında farklı yapılar elde edilmiştir. Örneğin; BLYP/qzv3p seviyesinde yapılan hesaplamalarda NC4S-2 yapısında nitrik asit iyonik olarak elde edilirken, DFT/aug-cc-pvdz ve MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde moleküler halde kalmıştır. NC4S-3 yapısında da BLYP seviyesinde yapı, MP2 seviyesinde elde edilen yapıdan çok farklı bir düzenlenmede olup, nitrik asit moleküler halde kalmıştır. Benzer şekilde NC4S-5

yapısında da nitrik asit DFT seviyesinde iyonik olarak elde edilirken, NC5S-1 yapısında BLYP, B3LYP seviyesinde yapılan optimizasyonlar sonucu elde edilen yapı MP2 seviyesinde elde edilen yapıdan moleküllerin dizilişi açısından farklıdır. Ayrıca, HCl'in farklı sistemlerdeki solvasyon ve iyonlaşmasına ait çalışmalar DFT seviyesi (B3LYP) ile MP2 seviyesinde yapılan hesaplamalar ile kıyaslandığında B3LYP seviyesinde HCl'in H-Cl bağının daha da gerildiğini ve bazen iyonlaşmayı teşvik ettiğini göstermiştir. (Uras-Aytemiz et al., 2006; Buch et al., 2002).

Çizelge 4.24.  $\text{HNO}_3 \dots \text{HCl} \dots (\text{H}_2\text{O})_n$   $n=2-6$  kümelerinin her bir guruplamada elde edilen kararlı yapıların MP2 seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti ile sıfır nokta titreşim enerjileri eklenerek elde edilmiş bağlanma ( $E_{\text{bağlanma}}$ ) enerjileri (parantez içinde SNE ile düzeltilmemiş bağlanma enerjileri) ve her bir gurup içinde yapıların birbirlerine göre enerji farklılıkları. Bütün değerler kkal/mol cinsinden verilmiştir

sistem	$E_{\text{bağlanma}}$	$\Delta E/\text{Kkal/mol}$
NC1S-1	-12,79 (-16,23)	0
NC1S-2	-11,89 (-15,22)	0,90
NC1S-3	-11,61 (-15,01)	1,18
NC1S-4	-10,22 (-13,44)	2,57
<b>NC2S</b>		
NC2S-1	-21,21 (-27,08)	0
NC2S-2	-21,18 (-26,99)	0,03
NC2S-3	-21,00 (-26,70)	0,21
NC2S-4	-20,99 (-26,83)	0,22
NC2S-5	-19,59 (-25,33)	1,62
NC2S-6	-19,37 (-25,07)	1,84
<b>NC3S</b>		
NC3S-1	-28,65 (-36,72)	0
NC3S-2	-28,46 (-36,33)	0,19
NC3S-3	-28,44 (-35,87)	0,21
NC3S-4	-27,89 (-37,06)	0,76

Çizelge 4.24.  $\text{HNO}_3 \dots \text{HCl} \dots (\text{H}_2\text{O})_n$   $n=2-6$  kümelerinin her bir guruplamada elde edilen kararlı yapıların MP2 seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti ile sıfır nokta titreşim enerjileri eklenerek elde edilmiş bağlanma ( $E_{\text{bağlanma}}$ ) enerjileri (parantez içinde SNE ile düzeltilmemiş bağlanma enerjileri) ve her bir gurup içinde yapıların birbirlerine göre enerji farklılıkları. Bütün değerler kkal/mol cinsinden verilmiştir (devamı)

NC4S-1	-37,37 (-47,56)	0
NC4S-2	-37,22 (-46,63)	0,15
NC4S-3	-36,94 (-47,76)	0,43
NC4S-4	-36,44 (-47,14)	0,93
NC4S-5	-36,10 (-46,02)	1,27
NC5S-1	-47,05 (-61,76)	0
NC5S-2	-44,85 (-59,48)	2,2
NC6S	-56,18 (-73,13)	-

Çizelge 4.24’de verilmiş olan enerji değerlerine bakıldığında her bir gurubun içindeki yapılar arasında enerji farkının çok az olduğu gözlenmektedir. Bu enerjiler arasındaki farklılığın çok az olması potansiyel enerji yüzeyinde olası birçok farklı konfigürasyona sahip yapıların olabileceğini göstermektedir.

NC1S-m  $m=1-4$  kümeleri,  $\text{HNO}_3 \dots \text{HCl} \dots \text{H}_2\text{O}$  üçlü sistemlerinde enerji açısından değerlendirilmiştir. Bu yapılara ait etkileşim enerjileri Çizelge 4.13’de verilmiştir. Bağlanma enerjileri kıyaslandığında nitrik asidin suya proton verici olarak davrandığı yapıların (örneğin; NC1S-1) daha kararlı olduğu gözlenmiştir.

NC2S-m  $m=1-6$  kümelerinde de NC2S-1 kümesi enerji olarak daha karardır. NC2S-2,3,4 yapıları arasındaki enerji farkı oldukça az olup sırasıyla; 0,03, 0,21, 0,22 kkal/mol kadardır. NC2S-3 yapısının bağlanma enerjisi NC2S-4 yapısından SNE eklenmemiş olarak 0,13 kkal/mol daha kararlı iken, SNE eklendiğinde sadece 0,01 kkal/mol kararsız olmaktadır. Diğer taraftan HCl’in nitrik asitten proton aldığı

yapılar (NC2S-5 ve NC2S-6) ile NC2S-1 arasındaki enerji farkı diğer yapılara göre biraz daha fazla olup, NC2S-1 yapısı NC2S-5 den 1,62 kkal/mol ve NC2S-6 dan 1,84 kkal/mol daha enerjilidir.

NC3S-m m=1-4 yapılarında da benzer durum gözlenmiştir. NC3S-1 yapısı enerji açısından en kararlı yapı olarak bulunmuştur ve diğer yapılardan farklı olarak nitrik asit iki koordinasyonludur. NC3S-2 ve NC3S-3 yapılarında nitrik asit üç koordinasyonludur. İki yapı arasında ki enerji farkı sadece 0,02 kkal/mol kadardır. Moleküllerin düzenlenmeleri açısından tek fark bu iki yapı için HCl'in nitrik asidin farklı oksijenlerine proton verici olarak davranmasından kaynaklanmaktadır. NC3S-4 yapısı diğer yapılardan farklı olarak Cl<sup>-</sup> iyonu içermektedir. Bağlanma enerjisi SNE eklenmeden (-37,06 kkal/mol) grup içerisinde en kararlı yapı olarak elde edilirken, sıfır nokta titreşim enerjisi eklendiğinde NC3S-1 yapısından 0,76 kkal/mol daha kararsız olmaktadır. HNO<sub>3</sub>...(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> n=1-6 kümeleri için bağlanma enerjileri analiz edildiğinde, nitrik asidin moleküler halde kaldığı yapıların enerji açısından iyonik olarak elde edilen yapılara göre daha kararlı olduğu gözlenmiştir. Ancak, HCl...(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> n=1-4 kümelerinde bu durumun tam tersi söz konusudur. HCl'in kararlı iyon çiftlerine sahip olduğu yapıların moleküler halde kaldığı yapılara göre daha enerjili olduğu bulunmuştur (Masia et al., 2007; Odde et al., 2004).

NC4S-1 kümesi, NC4S kümelerinde enerji açısından en kararlı yapıdır ve NC4S-2 kümesinden sadece 0,15 kkal/mol daha kararlıdır. Enerji sıralamasında sonra gelen NC4S-3 ve NC4S-4 kümelerinde nitrik asit iyonik haldedir. Bu iki yapı arasında da enerji açısından sadece 0,5 kkal/mol enerji farkı vardır. NC4S-3 yapısı sıfır nokta titreşim enerjisi eklenmeden hesaplanan bağlanma enerjisi ile enerji sıralamasında birinci olurken, düzeltilmiş bağlanma enerjisi ile üçüncü sırada yer almaktadır. Benzer şekilde de NC4S-4 yapısı da düzeltilmemiş bağlanma enerjisi ile üçüncü sırada iken, düzeltilmiş enerji değeri ile grupta dördüncü sırada yer almaktadır. NC4S-5 yapısında ise her iki asitte moleküler haldedir ve enerji olarak NC4S-1 yapısından 1,27 kkal/mol daha kararsızdır.



NC5S-1 ve NC5S-2 kümelerinde HCl her iki yapıda da iyonik halde iken, nitrik asit sadece NC5S-1 yapısında moleküler haldedir. Bu iki yapı arasındaki enerji farkı 2,2 kkal/mol dır. Her iki asitinde iyonik halde olması sistemi daha kararsız yapmıştır.

NC6S kümesinde NC5S-2 kümesinde eklenen bir su molekülü ile elde edilmiş bir yapı olup, bu küme için hesaplanan bağlanma enerjisinde sıfır nokta titreşim enerjisi eklenmiş olarak -73,13 kkal/mol olarak hesaplanmıştır.

#### **4.4.3. HNO<sub>3</sub>...HCl...(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> n=1-6 kümelerinin yapısal parametre sonuçları**

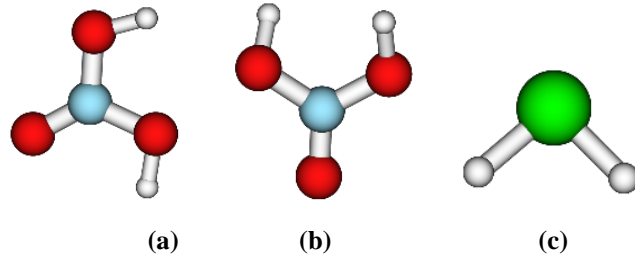
HNO<sub>3</sub>...HCl...(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> n=1-6 kümelerine ait yapısal parametreler proton transfer parametresi ( $\rho_{PT}$ ) ile analiz edilmiştir. Bu parametre, Bölüm 4.1.3'de HNO<sub>3</sub> ve su molekülleri arasındaki proton transferinin büyüklüğünü HNO<sub>3</sub>'in artan su molekülleri sayısı ve HNO<sub>3</sub>'in sahip olduğu farklı koordinasyon sayısı açısından değerlendirilmiştir. Benzer durum bu bölümde de değerlendirilmiştir.  $\rho_{PT}$  değerleri sistemde iki tane asit olduğu için her iki asit açısından da incelenmiştir. HNO<sub>3</sub>...HCl...(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> n=1-6 için elde edilen yapılarda her iki asit içinde farklı düzenlenmeler vardır. Örneğin; HNO<sub>3</sub>'in HCl varlığında suya proton verdiği veya su molekülleri varlığında HCl'e proton verdiği ya da HCl'in HNO<sub>3</sub> varlığında suya proton verici veya HNO<sub>3</sub>'e proton verici olduğu yapılar için  $\rho_{PT}$  değerleri hesaplanmıştır. Şekil 4.12a ,e ,f ve h, Şekil 4.16, Şekil 4.17, Şekil 4.18, Şekil 4.19 ve Şekil 4.20'de verilen HNO<sub>3</sub>...HCl...(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> n=1-6 kümeler için  $\rho_{PT}$  değerleri kuantum mekaniksel hesaplama ile statik olarak ve dinamik olarak ab initio moleküler dinamik simülasyonu ile incelenmiştir. Her iki yöntem ile elde edilen sonuçlar aşağıda ilgili başlıklar altında incelenip, tartışılmıştır.

##### **4.4.3.1. Statik hesaplama sonucu elde edilen $\rho_{PT}$ değerleri**

Şekil 4.12a, e ,f ve h, Şekil 4.16, Şekil 4.17, Şekil 4.18, Şekil 4.19 ve Şekil 4.20'de verilen HNO<sub>3</sub>...HCl...(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> n=1-6 kümeler için MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde hesaplanmış bağ uzunlukları Çizelge 4.25'de verilmiştir. Ayrıca bazı yapılar için  $\rho_{PT}$  değerlerin hesaplanabilmesi için bazı türlerin yapısal parametrelerine ihtiyaç vardır.

Örneğin;  $\text{HNO}_3$ 'in  $\text{HCl}$ 'e proton verici olarak davrandığı yapılarda protonlanmış  $\text{H}_2\text{Cl}^+$  veya tam tersi olarak  $\text{HCl}$ 'in  $\text{HNO}_3$ 'e proton verdiği yapılarda protonlanmış nitrik asit  $\text{H}_2\text{NO}_3^+$  gibi. Bu iyonik türlerin için MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde optimize edilmiş halleri Şekil 4.21'de verilmiş olup, bu iyonik türlere ait yapısal parametrelerde Çizelge 4.25'e eklenmiştir.

$\text{HNO}_3 \dots \text{HCl} \dots (\text{H}_2\text{O})_n$   $n=1-6$  kümelerine ait enerji değerlerinde bahsedildiği gibi BLYP, B3LYP ve MP2 seviyelerinde optimize olmuş yapılar arasında farklılıklar olduğu için  $\rho_{\text{PT}}$  değerleri sadece MP2 seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti ile tartışılmıştır ve Çizelge 4.26'de verilmiştir.



Şekil 4.21. MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde optimize olmuş protonlanmış  $\text{HNO}_3$  ( $\text{H}_2\text{NO}_3^+$ ) (a-b) ve protonlanmış  $\text{HCl}$  ( $\text{H}_2\text{Cl}^+$ ).

$\text{HNO}_3$  ve  $\text{HCl}$  için protonlanmış türler literatürde farklı seviyeden ve basis setler ile çalışılmıştır (D'Auria et al., 2004; Sannigrabi et al., 1994). Şekil 4.21c'de verilen  $\text{H}_2\text{Cl}^+$  iyonik yapı,  $\text{HCl}$ 'in nitrik asidin asidik olmayan oksijenlerine proton verdiği örneğin; Şekil 4.16'da verilen NC2S-1, NC2S-2 ve Şekil 4.17'de verilen NC3S-2 yapıları için  $\rho_{\text{PT}}$  değeri  $\text{HCl}$  için hesaplanırken kullanılmıştır. Diğer taraftan  $\text{HCl}$ 'in nitrik asidin asidik oksijenine proton verici olarak davrandığı yapılarda (örneğin; Bkz. NC3S-3)  $\rho_{\text{PT}}$  değeri hesaplanmamıştır. Nitrik asidin asidik oksijeninden iki proton aldığı yapı D'Auria et al. (2004), tarafından B3LYP seviyesinde 6-311++G(d,p) basis seti ile optimize edildiğinde  $\text{NO}_2^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$  şeklinde elde edilmiş olup, MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde optimize edilen yapı ile benzer bulunmuştur.

Çizelge 4.25. The MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde  $\text{HNO}_3\text{...HCl...}(\text{H}_2\text{O})_n$   $n=1-6$  kümeleri için hesaplanmış önemli bağ uzunlukları (Å)

Sistem	Bağ uzunluğu $\text{HNO}_3$ (Å)	Bağ uzunluğu $\text{H}_2\text{O}$ (Å)	Bağ uzunluğu $\text{HCl}$ (Å)	Bağ uzunluğu $\text{H}_3\text{O}^+$ (Å)	Bağ uzunluğu $\text{H}_2\text{Cl}^+$ (Å)	Bağ uzunluğu $\text{H}_2\text{NO}_3^+$ (O-H)
Monomer $\text{HNO}_3$	0,98 O-H 1,42 N-O 1,22 N-O2 1,21 N-O3	-	-	-	-	-
Monomer $\text{HCl}$	-	-	1,29	-	-	-
Monomer $\text{H}_2\text{O}$	-	0,96 O-H	-	-	-	-
Monomer $\text{H}_3\text{O}^+$	-	-	-	0,98 O-H	-	-
$\text{H}_2\text{Cl}^+$	-	-	-	-	1,32	-
$\text{H}_2\text{NO}_3^+$ (a) (b)	- -	- -	- -	- -	- -	0,99 0,98
NC1S-1	1,00 O-H 1,37 N-O 1,23 N-O2 1,21 N-O3 1,94 O2...H3	0,97 O1-H1 0,97 O1-H2 1,68 O1...H	1,30 H3-Cl	-	-	-
NC1S-2	1,00 O-H 1,40 N-O 1,22 N-O2 1,21 N-O3	0,97 O1-H1 0,97 O1-H2 1,67 O1...H	1,30 H3-Cl	-	-	-
NC1S-3	0,99 O-H 1,38 N-O 1,23 N-O2 1,21 N-O3	0,97 O1-H1 0,97 O1-H2 1,68 O1...H3	1,33 H3-Cl 2,23 H...Cl	-	-	-
NC1S-4	0,98 O-H 1,42 N-O 1,22 N-O2 1,21 N-O3	0,97 O1-H1 0,97 O1-H2 1,75 O1...H3	1,32 H3-Cl 2,38 H...Cl	-	-	-
NC2S-1	1,01 O-H 1,40 N-O 1,22 N-O2 1,22 N-O3	0,97 O1-H1 0,97 O1-H2 0,97 O4-H4 0,97 O4-H5 1,60 O1...H 1,66 O4...H3	1,34 H3-Cl	-	-	-
NC2S-2	1,02 O-H 1,36 N-O 1,24 N-O2 1,22 N-O3	0,98 O1-H1 0,96 O1-H2 0,97 O4-H4 0,97 O4-H5 1,58 O1...H 1,87 O2...H3	1,30 H3-Cl	-	-	-
NC2S-3	1,02 O-H 1,40 N-O 1,22 N-O2 1,22 N-O3	0,98 O1-H1 0,97 O1-H2 0,97 O4-H4 0,97 O4-H5 1,57 O1...H	1,31 H3-Cl	-	-	-
NC2S-4	1,01 O-H 1,36 N-O 1,24 N-O2 1,22 N-O3	0,97 O1-H1 0,97 O1-H2 0,97 O4-H3 0,97 O4-H4 1,62 O1...H 1,67 O4...H3	1,33 H3-Cl	-	-	-

Çizelge 4.25. The MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde HNO<sub>3</sub>...HCl...(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> n=1-6 kümeleri için hesaplanmış önemli bağ uzunlukları (Å) (devamı)

NC2S-5	0,99 O-H 1,38 N-O 1,23 N-O2 1,21 N-O3	0,98 O1-H1 0,97 O1-H2 0,97 O4-H3 0,96 O4-H4 1,57 O1...H3	1,35 H3-Cl 2,16 H...Cl	-	-	-
NC2S-6	0,99 O-H 1,42 N-O 1,22 N-O2 1,21 N-O3	0,99 O1-H1 0,97 O1-H2 0,97 O4-H3 0,96 O4-H4 1,57 O1...H3	1,35 H3-Cl 2,18 H...Cl	-	-	-
NC3S-1	1,01 O-H 1,36 N-O 1,24 N-O2 1,22 N-O3	0,97 O1-H1 0,98 O1-H2 0,99 O4-H4 0,97 O4-H5 0,97 O5-H6 0,96 O5-H7 1,60 O1...H 1,57 O4...H3	1,35 H3-Cl	-	-	-
NC3S-2	1,04 O-H 1,37 N-O 1,23 N-O2 1,22 N-O3 1,98 O2...H3	0,99 O1-H1 0,97 O1-H2 0,98 O4-H4 0,96 O4-H5 0,97 O5-H6 0,97 O5-H7 1,51 O1...H	1,30 H3-Cl	-	-	-
NC3S-3	1,05 O-H 1,38 N-O 1,23 N-O2 1,22 N-O3	0,98 O1-H1 0,98 O1-H2 0,97 O4-H4 0,97 O4-H5 0,97 O5-H6 0,96 O5-H7 1,47 O1...H	1,30 H3-Cl	-	-	-
NC3S-4	1,04 O-H 1,35 N-O 1,23 N-O2 1,23 N-O3	0,97 O1-H1 0,97 O1-H2 0,97 O5-H6 0,97 O5-H7	1,74 H3...Cl 1,87 H...Cl	1,07 O4-H3 1,00 O4-H4 1,01 O4-H5	-	-
NC4S-1	1,03 O-H 1,38 N-O 1,22 N-O2 1,22 N-O3	0,99 O1-H1 0,97 O1-H2 0,97 O4-H4 0,96 O4-H5 0,97 O5-H6 0,98 O5-H7 0,97 O6-H8 0,97 O6-H9 1,52 O1...H 1,52 O5...H3	1,37 H3-Cl	-	-	-
NC4S-2	1,09 O-H 1,36 N-O 1,23 N-O2 1,23 N-O3	0,99 O1-H1 0,98 O1-H2 0,98 O4-H4 0,96 O4-H5 0,97 O5-H6 0,97 O5-H7 0,97 O6-H8 0,97 O6-H9 1,37 O1...H	1,30 H3-Cl	-	-	-

Çizelge 4.25. The MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde  $\text{HNO}_3 \dots \text{HCl} \dots (\text{H}_2\text{O})_n$   $n=1-6$  kümeleri için hesaplanmış önemli bağ uzunlukları (Å) (devamı)

NC4S-3	1,60 O...H 1,27 N-O 1,28 N-O2 1,24 N-O3 1,48 O2...H3	0,97 O4-H4 0,99 O4-H5 0,98 O5-H6 0,97 O5-H7 0,98 O6-H8 0,97 O6-H9	1,38 H3-Cl	1,01 O1-H 1,05 O1-H1 1,01 O1-H2	-	-
NC4S-4	1,39 O...H 1,32 N-O 1,25 N-O2 1,23 N-O3 1,76 O...H3	0,99 O4-H4 0,96 O4-H5 0,97 O5-H6 0,97 O5-H7 0,98 O6-H8 0,97 O6-H9	1,32 H3-Cl	1,09 O1-H 1,02 O1-H1 1,00 O1-H2	-	-
NC4S-5	1,05 O-H 1,36 N-O 1,23 N-O2 1,22 N-O3 1,94 O2...H3	0,99 O1-H1 0,97 O1-H2 0,99 O4-H4 0,96 O4-H5 0,98 O5-H6 0,97 O5-H7 0,97 O6-H8 0,96 O6-H9 1,48 O1...H	1,30 H3-Cl	-	-	-
NC5S-1	1,03 O-H 1,37 N-O 1,23 N-O2 1,22 N-O3	1,00 O1-H1 0,97 O1-H2 0,99 O5-H6 0,97 O5-H7 0,97 O6-H8 0,98 O6-H9 0,97 O7-H10 0,97 O7-H11	1,93 H3...Cl 1,90 H...Cl	1,02 O4-H3 1,08 O4-H4 0,99 O4-H5	-	-
NC5S-2	1,48 O...H 1,31 N-O 1,24 N-O2 1,23 N-O3	0,98 O1-H1 0,96 O1-H2 0,98 O5-H5 0,96 O5-H6 0,99 O7-H10 0,97 O7-H11	1,92 H3...Cl 1,95 H8...Cl	1,04 O4-H 1,02 O4-H3 1,01 O4-H4 1,01 O6-H7 1,02 O6-H8 1,05 O6-H9	-	-
NC6S	1,43 O...H 1,32 N-O 1,25 N-O2 1,24 N-O3	0,98 O1-H1 0,97 O1-H2 0,98 O5-H5 0,96 O5-H6 0,99 O6-H7 0,96 O6-H8 0,99 O8-H12 0,97 O8-H13	1,92 H3...Cl 1,93 H10...Cl	1,06 O4-H 1,01 O4-H3 1,00 O4-H4 1,02 O7-H9 1,01 O7-H10 1,04 O7-H11	-	-

Çizelge 4.26’de  $\text{HNO}_3 \dots \text{HCl} \dots (\text{H}_2\text{O})_n$   $n=1-6$  kümeleri için hesaplanan proton transfer parametresi  $\rho_{\text{PT}}$  değerleri yanında hem  $\text{HNO}_3$ ’in hem de  $\text{HCl}$ ’in yapmış olduğu koordinasyon sayısında verilmiştir.

Çizelge 4.26. MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde hesaplanan  $\text{HNO}_3 \dots \text{HCl} \dots (\text{H}_2\text{O})_n$   $n=1-6$  kümeleri için hem  $\text{HNO}_3$  hem HCl için hesaplanan proton transfer parametreleri  $\rho_{\text{PT}}$  (Å) ve toplam koordinasyon sayıları

Sistem	$\rho_{\text{PT}}$	Koordinasyon Sayısı $\text{HNO}_3$	$\rho_{\text{PT}}$	Koordinasyon Sayısı HCl
NC1S-1	-0,66	2	-0,94	2
NC1S-2	-0,65	2	-	2
NC1S-3	-0,90	2	-0,65	2
NC1S-4	-1,04	2	-0,73	2
NC2S-1	-0,58	2	-0,63	2
NC2S-2	-0,56	2	-0,86	2
NC2S-3	-0,54	2	-	2
NC2S-4	-0,60	2	-0,64	2
NC2S-5	-0,83	2	-0,52	2
NC2S-6	-0,85	2	-0,52	2
NC3S-1	-0,58	2	-0,52	2
NC3S-2	-0,47	3	-0,98	2
NC3S-3	-0,41	3	-	2
NC3S-4	-0,51	3	0,36	2
NC4S-1	-0,48	3	-0,44	2
NC4S-2	-0,27	3	-	2
NC4S-3	0,60	3	-0,40	3
NC4S-4	0,30	3	-0,75	2
NC4S-5	-0,42	3	-0,95	2
NC5S-1	-0,57	3	0,60	3
NC5S-2	0,44	3	(1) 0,60 (2) 0,62	3
NC6S	0,37	3	(1) 0,60 (2) 0,61	3

Çizelge 4.26’de gösterildiği gibi  $\text{HNO}_3$  için  $\rho_{\text{PT}}$  değeri NC4S-3, NC4S-4, NC5S-2 ve NC6S yapıları dışında negatiftir ve moleküler haldedir. HCl sadece NC3S-4, NC5S-1, NC5S-2 ve NC6S yapılarında iyoniktir ve pozitif  $\rho_{\text{PT}}$  değerine sahiptir. Bundan dolayı, NC5S-2 ve NC6S yapılarında her iki asitte iyonik olduğu için  $\rho_{\text{PT}}$  değerleri pozitifdir.

Proton transferinin olup olmayacağı konusunda en önemli etki kümedeki su molekülü sayısıdır. Genel olarak hidrasyon sayısının artması ile proton transferinin iyonik olmayan sistemlerde arttığı bilinmektedir (Knochenmuss et al., 1988; Cheshnovsky and Leutwyler, 1988). Su molekülleri ve bir asitten oluşan sistemler

içinde kararlı iyon çiftlerinin oluşumu asit molekülleri için su sayısına oldukça bağlıdır. Örneğin; HCl'in iyonlaşabilmesi için en az dört tane su molekülüne ihtiyaç vardır (Buch et al., 2002). Benzer şekilde HNO<sub>3</sub> içinde Bölüm 4.1 başlığı altında yapılan analizler sonucunda en az beş tane su molekülüne ihtiyacı olduğu bulunmuştur.

Proton transfer parametresi  $\rho_{PT}$ , hem HNO<sub>3</sub> hem de HCl için proton verici olarak davrandıkları hallere göre tartışılabilir. Örneğin; 'HNO<sub>3</sub> ve HCl'in  $\rho_{PT}$  değerleri su molekülü veya birbirlerine proton verici olarak davrandıkları zaman nasıl değişiyor' sorusu gerçekten önemlidir. Şekil 4.12a, e, f ve h, Şekil 4.16-20'de verilen ve nitrik asidin moleküler halde olduğu yapılarda nitrik asidin HCl yerine suya proton verici olarak davrandığı yapılarda  $\rho_{PT}$  değeri daha büyük elde edilmiştir. NC1S-m m=1-4 kümelerinde HNO<sub>3</sub>'in suya proton verici olduğu yapılarda  $\rho_{PT}$  değeri HNO<sub>3</sub> için -0,66 ile -0,65 Å arasında değişirken, HCl'e proton verici olarak davrandığı yapılarda  $\rho_{PT}$  değerleri -0,90 ile -1,04 Å arasında değişmektedir. NC1S-m kümelerinde verilen NC1S-1 ve NC1S-3 yapıları Şekil 4.2'de verilen N2S kümesinin  $\rho_{PT}$  değeri ile karşılaştırılabilir. N2S için  $\rho_{PT}$  değeri MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde -0,61 Å olarak hesaplanmıştır. Bu değer NC1S-1 için hesaplanan  $\rho_{PT}$  değerine (-0,66 Å) çok yakın iken, NC1S-3 yapısı için hesaplanan  $\rho_{PT}$  değerinden (-0,90 Å) daha büyüktür. Diğer taraftan sekiz halkalı siklik bir yapı içeren HNO<sub>3</sub>...(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> kümesi (N2S) için  $\rho_{PT}$  değeri deneysel bağ uzunlukları kullanılarak -0,64 Å hesaplanmıştır ve NC1S-1 kümesi için elde edilen  $\rho_{PT}$  değerine çok yakındır.

NC1S kümeleri için HCl  $\rho_{PT}$  değerlerine bakıldığında HCl'in küme içersinde suya proton verici olarak davrandığı yapıların  $\rho_{PT}$  değerlerinin daha sıfıra yakın olduğu bulunmuştur. Örneğini; NC1S-1 yapısı için HCl  $\rho_{PT}$  değeri -0,94 Å iken; NC1S-3 ve NC1S-4 yapılarında  $\rho_{PT}$  değerleri sırasıyla; -0,65 ve -0,73 Å olarak hesaplanmıştır.

NC2S-m m=1-4 kümelerinde hem HNO<sub>3</sub> hem de HCl iki koordinasyonlu olup, moleküler haldedir. En büyük  $\rho_{PT}$  değeri (-0,54 Å) HNO<sub>3</sub> için NC2S-3 yapısı için elde edilmiştir. Bu yapıda nitrik asit suya proton verici olarak davranırken, diğer taraftan HCl'de nitrik asidin asidik oksijenine proton verici olarak davranmaktadır. Ayrıca, NC1S-2 yapısına bir tane su molekülü eklenerek elde edilen NC2S-3

yapısının  $\text{HNO}_3$   $\rho_{\text{PT}}$  değerinin ilave edilen bir tane su molekülü ile arttığı gözlenmiştir.  $\text{HNO}_3$  için hesaplanan  $\rho_{\text{PT}}$  değerleri NC2S-5 ve NC2S-6 için kümedeki diğer yapılara göre daha negatif değerli olup, sırasıyla; -0,83 ve -0,85 Å olarak hesaplanmıştır. NC2S-m m=1-6 kümelerinin  $\text{HNO}_3$   $\rho_{\text{PT}}$  değerleri Şekil 4.2’de verilen N3S-1 ve N3S-2 yapıları ile karşılaştırılabilir. N3S-1 yapısı on halkalı siklik bir yapı olup  $\rho_{\text{PT}}$  değeri MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde (Bkz. Çizelge 4.4) -0,55 Å olarak hesaplanmıştır ve NC2S-2,4 ve 5 yapılarının  $\rho_{\text{PT}}$  değerleri ile karşılaştırıldığında NC2S-2 ve 4 yapıların  $\rho_{\text{PT}}$  değerlerine (sırasıyla; -0,56 ve -0,60 Å) yakındır. Diğer taraftan NC2S-5 yapısının  $\rho_{\text{PT}}$  değerinden (-0,83 Å) de oldukça büyüktür.

HCl için  $\rho_{\text{PT}}$  değeri NC2S-1,2,4,5 ve 6 yapıları için sırasıyla; -0,63 Å, -0,86 Å, -0,64 Å, -0,52 Å ve -0,52 Å olarak hesaplanmıştır. En büyük  $\rho_{\text{PT}}$  değerlerine sahip olan NC2S-5 ve 6 yapılarında HCl suya proton verici olarak davranırken; nitrik asitten de proton kabul etmektedir. NC1S-3 ve 4 yapılarında da benzer durum gözlenmiştir. Bu yapılara birer su molekülü ilave edilerek elde edilen NC2S-5 ve 6 yapıların HCl  $\rho_{\text{PT}}$  değerleri artmıştır.

NC3S-m m=1-4 kümelerinde  $\text{HNO}_3$ , NC3S-1 yapısı dışında üç koordinasyonludur. En büyük  $\rho_{\text{PT}}$  değeri  $\text{HNO}_3$  için NC3S-3 yapısında gözlenmiştir. Bu yapıda nitrik asit suya proton verici olması yanında, O2 atomu sudan bir proton almakta ve HCl asidik oksijenine proton verici olarak davranmaktadır.  $\rho_{\text{PT}}$  değeri MP2 seviyesinde -0,41 Å olarak hesaplanmıştır. Diğer taraftan, NC3S-4 yapısında HCl iyonik haldedir ve  $\text{HNO}_3$  üç koordinasyonlu olup,  $\text{Cl}^-$  iyonuna proton verici olarak davranmaktadır. Yukarıda da bahsedildiği gibi HCl’in iyonlaşması için minimum dört tane su molekülüne ihtiyaç vardır. Ayrıca bunun yanında HCl’in tıpkı  $\text{HNO}_3$  gibi üç tane koordinasyona sahip olması da gerekmektedir. NC3S-4 yapısında HCl üç koordinasyonunu tamamlamıştır ve üç koordinasyonundan birini  $\text{HNO}_3$  ile sağlamıştır. Nitrik asit gerekli olan çözücü molekülü sayısını tamamlayamadığı için tıpkı  $\text{HNO}_3 \dots (\text{H}_2\text{O})_4$  kümelerinde olduğu gibi moleküler halde kalmıştır.  $\rho_{\text{PT}}$  değeri NC3S-4 yapısı için -0,51 Å olarak hesaplanmıştır ve  $\text{HNO}_3$ ’in iki koordinasyonlu olduğu NC3S-1 yapısından daha büyük bir  $\rho_{\text{PT}}$  değerine sahiptir. Ancak, bu yapı üç koordinasyonlu olan NC3S-2 ve 3 yapılarından daha negative  $\rho_{\text{PT}}$  değerine sahiptir.



Çünkü Cl<sup>-</sup> iyonuna proton verici olarak davranmaktadır. Şekil 4.2’de verilen N4S-3 yapısı ile NC3S-1 yapısı karşılaştırıldığında N4S-3 yapısının  $\rho_{PT}$  değeri daha büyüktür ve -0,52 Å olarak hesaplanmıştır. Benzer şekilde N4S-5 yapısında bir tane su molekülünün HCl ile yerdeğiştirmesi sonucu elde edilen NC3S-2 ve 3 yapıların  $\rho_{PT}$  değerleride N4S-5 yapısı ile karşılaştırılabilir. Bu yapı için  $\rho_{PT}$  değeri -0,39 Å olarak hesaplanmış ve NC3S-2 ve 3 yapıların  $\rho_{PT}$  değerlerinden daha büyüktür.

HCl için  $\rho_{PT}$  değerlerine bakıldığında moleküler halde bulunduğu NC3S-1 ve NC3S-2 yapılarında sırasıyla; -0,52 ve -0,98 Å olarak hesaplanmıştır. NC3S-2 yapısında HCl nitrik asidin O2 atomuna proton verici olarak davrandığı için  $\rho_{PT}$  değeri NC3S-1 yapısından daha negatif değerlidir. Diğer taraftan NC3S-4 yapısında HCl için  $\rho_{PT}$  değeri pozitif değerlidir ve 0,36 Å olarak hesaplanmıştır.

NC4S kümelerinde NC4S-3 ve NC4S-4 yapıları dışında HNO<sub>3</sub> moleküler halde ve  $\rho_{PT}$  değerleri NC4S-1, NC4S-2 ve NC4S-5 yapılarında sırasıyla; -0,48 Å, -0,27 Å ve -0,42 Å olarak hesaplanmıştır. En büyük  $\rho_{PT}$  değeri tıpkı yukarıda diğer kümeler içinde bahsedildiği gibi NC4S-2 yapısında gözlenmiştir. HCl, bu yapıda nitrik asidin asidik oksijenine proton verici olarak davranmaktadır. HNO<sub>3</sub>’in en az beş tane su molekülü ile iyonlaştığı şartı göz önüne alındığında NC4S-1, NC4S-2 ve NC4S-5 kümelerinde HNO<sub>3</sub> üç koordinasyonlu olmasına rağmen moleküler halde kalmıştır. NC4S-1 yapısında asitin proton verici olarak davrandığı su molekülünün bir hidrojeni hidratize değildir ve bu yapının iyonlaşması beklenemez. Bu durum  $\rho_{PT}$  değerine bakıldığında diğer iki yapının (NC4S-2 ve NC4S-5)  $\rho_{PT}$  değerlerinden daha negatif bir değere sahip olması ile gözükmemektedir. Diğer taraftan NC4S-1 yapısı Şekil 4.2’de verilen N5S-6 kümesinde bir su molekülünün HCl ile yerdeğiştirmesi sonucu elde edilen bir yapıdır. N5S-6 kümesinin  $\rho_{PT}$  değeri, NC4S-1 yapısının  $\rho_{PT}$  değerine çok yakındır ve -0,49 Å olarak hesaplanmıştır. Benzer şekilde Şekil 4.2’de verilen N5S-4 yapısı, NC4S-2 ve NC4S-5 yapılarına benzerdir. Ancak HNO<sub>3</sub> için  $\rho_{PT}$  değeri N5S-4 yapısı için pozitifdir. NC4S-4 yapısı iyonik olarak başlatılıp optimize edilen bir yapı olup, NC4S-2 yapısına çok benzemektedir. Optimizasyon sonunda nitrik asit moleküler hale geçmemiştir. Ancak, NC4S-2 ve NC4S-4 yapıları arasında su moleküllerinin düzenlenmesi açısından farklılık vardır. Dolayısıyla, NC4S-4

yapısında su moleküllerinin biraz daha üç boyutlu düzenlenmesi ile HNO<sub>3</sub> için  $\rho_{PT}$  değeri (0,30 Å) pozitif elde edilmiştir. Benzer durum NC4S-3 yapısında da gözlenmiştir. Hem NC4S-3 hem de NC4S-4 yapılarında nitrik asit üç koordinasyonundan birini HCl ile sağlayarak iyonlaşmıştır. Ayrıca, NC4S-3 yapısının  $\rho_{PT}$  değeri NC4S-4 yapısından daha pozitifdir. Bunun bir sebebi nitratin bütün oksijenlerinin hidratize olmasından kaynaklanmaktadır. Şekil 4.2’de verilen N5S-3 yapısında da nitratin bütün oksijenleri hidratize haldedir ve  $\rho_{PT}$  değeri 0,48 Å olarak hesaplanmıştır. NC4S-3 yapısı ile N5S-3 yapısı birbirine benzerdir ve nitratin oksijenlerinden birinin HCl ile hidratize olması  $\rho_{PT}$  değerini daha pozitif yaptığı NC4S-3 yapısında gözlenmiştir.

HCl, NC4S kümelerinin hiçbirinde iyonik olarak elde edilmemiştir. En küçük  $\rho_{PT}$  değeri (-0,95 Å) HCl için HNO<sub>3</sub>’in O2 oksijenine proton verici olarak davrandığı NC4S-5 kümesinde gözlenmiştir. Diğer taraftan en büyük  $\rho_{PT}$  değeri HCl’in üç koordinasyonlu olup nitrata proton verici olarak davrandığı NC4S-3 yapısında -0,40 Å olarak hesaplanmıştır. Ayrıca önemli olan diğer bir noktada HCl, NC4S-1 ve NC4S-4 yapılarında iki koordinasyonludur, ama NC4S-1 yapısında suya, NC4S-4 yapısında nitrata proton verici olarak davranmaktadır. Bu iki yapının  $\rho_{PT}$  değerleri sırasıyla; -0,44 Å ve -0,75 Å olarak hesaplanmıştır ve suya proton verici olarak davrandığı yapıda  $\rho_{PT}$  değerinin daha büyük olduğu bulunmuştur.

N5S-1 ve N5S-2 kümelerinde HNO<sub>3</sub> sadece N5S-1 yapısında moleküler haldedir ve  $\rho_{PT}$  değeri -0,57 Å dur. HNO<sub>3</sub>’in Cl<sup>-</sup> iyonuna proton verici olarak davrandığı bu yapıda Cl<sup>-</sup> iyonu HNO<sub>3</sub>’den proton alıp moleküler hale geçmek istememektedir. N5S-2 yapısında üç koordinasyonunu da su moleküllerinden sağlayıp iyonik olarak elde edilen nitrik asit için  $\rho_{PT}$  değeri 0,44 Å olarak hesaplanmıştır. NC6S yapısında N5S-2 yapısına ilave edilen bir su molekülü ile oluşturulmuştur ve  $\rho_{PT}$  değeri HNO<sub>3</sub> için 0,37 Å dur.

Diğer taraftan HCl için  $\rho_{PT}$  değerlerine bakılacak olursa; HCl, N5S-1 yapısında üç koordinasyonundan birini nitrik asit ile sağlayıp, iyonlaşmıştır. N5S-2 ve NC6S yapılarında Cl<sup>-</sup> iyonu iki taraftan H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> ile etkileşim halindedir. Her iki yapı için iki

tane  $\rho_{PT}$  değeri hesaplanmıştır ve Çizelge 4.26'da verilmiştir. HCl için  $\rho_{PT}$  değerleri N5S-1,2 ve NC6S için 0,60 ile 0,62 Å aralığında değişmektedir. Dolayısıyla, Cl<sup>-</sup> iyonunun nitrik asit ya da su ile hidratize olması  $\rho_{PT}$  değerlerinde çok büyük bir değişikliğe sebep olmamaktadır.

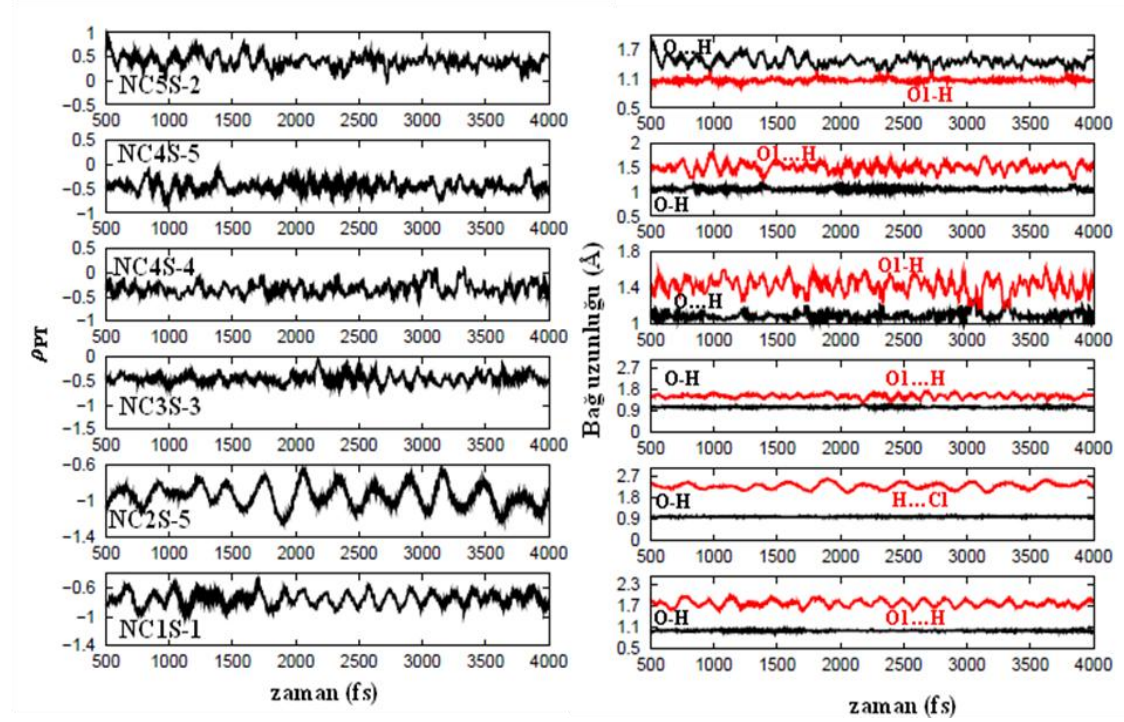
#### 4.4.3.2. Dinamik hesaplama sonucu elde edilen $\rho_{PT}$ değerleri

Şekil 4.12a, e, f, h ve Şekil 4.16-20'de verilen HNO<sub>3</sub>...HCl...(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> n=1-6 kümeleri için NC4S-2, NC4S-3 ve NC5S-1 yapıları dışında her bir yapı ortalama 130 K sıcaklıkta 4ps zaman aralığında ab initio moleküler dinamik simülasyonuna tabi tutulmuştur. Verilen her bir yapıdaki hem HNO<sub>3</sub> hem de HCl için proton hareketini incelemek için dinamik hesaplama yapılmıştır ve  $\rho_{PT}$  değerleri proton hareketine bağlı olarak hesaplanmıştır.

Potansiyel enerji yüzeyinin tıpkı HNO<sub>3</sub>...(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> kümelerinde olduğu gibi HNO<sub>3</sub>...HCl...(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> kümelerinde de sığ olması dinamik olarak izlenen yolun oldukça ilginç olduğunu göstermiştir. Şekil 4.19'da verilen NC4S-3 ve NC4S-4 ve Şekil 4.19 ve Şekil 4.20'de verilen NC5S-2 ve NC6S yapıları dışında HNO<sub>3</sub> moleküler haldedir. Benzer şekilde Şekil 4.17'de verilen NC3S-4 ve Şekil 4.19 ve Şekil 4.20'de verilen NC5S-1, NC5S-2 ve NC6S yapıları dışında HCl moleküler haldedir. Simülasyona bağlı olarak proton transfer parametresinin nasıl değiştiğini gözlemlemek amacı ile örnek yapılar seçilmiştir. Bu yapılar seçilirken yukarıda enerjileri tartışılırken açıklandığı gibi hem MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde hem de BLYP/QZV3P seviyesinde optimize olmuş yapıların aynı olması dikkate alınmıştır. Örneğin; NC4S-2, NC4S-3 ve NC5S-1 yapılarının BLYP ve MP2 seviyelerinde optimizasyon sonuçları farklıdır. İkincil olarak da simülasyon süresince sisteme kinetik enerji aktarımı olduğu için kümelerde yapısal değişiklikler (örneğin; bağ kırılması ve oluşumu gibi) olduğu için bu yapıların analizi yapılmamıştır. Örneğin; NC3S-4 yapısı simülasyonun hemen başında (0-500 fs zaman aralığında) yapısal değişikliğe uğramaktadır.

Dinamik hesaplama sonucu elde edilen proton transfer parametrelerinin zamana (fs) bağlı olarak nasıl değiştiği farklı konfigürasyonlara sahip NC1S-1, NC2S-5, NC3S-3, NC4S-4, NC4S-5 ve NC5S-2 yapılar için analiz edilmiştir.

Şekil 4.22’de NC1S-1, NC2S-5, NC3S-3, NC4S-4, NC4S-5 ve NC5S-2 yapılarında nitrik asit için hesaplanmış proton transfer parametreleri ve ilişkili bağ uzunlukları zamana bağlı olarak verilmiştir.



Şekil 4.22. NC1S-1, NC2S-5, NC3S-3, NC4S-4, NC4S-5 ve NC5S-2 yapılarında zamana bağlı olarak (fs) nitrik asit için hesaplanmış proton transfer parametresi ( $\rho_{PT}$ ) (solda) ve ilişkili bağ uzunlukları (Å) (sağda)

Nitrik asit NC1S-1 ve NC2S-5 yapılarında iki koordinasyolu olup, NC3S-3, NC4S-4, NC4S-5 ve NC5S-2 yapılarında üç koordinasyonludur. NC1S-1 yapısında nitrik asit suya proton verici olarak davranmaktadır. Bu yapının simülasyon süresince ortalama  $\rho_{PT}$  değeri 0,305 lik standart sapma ile -0,75 Å dur. NC2S-5 yapısında nitrik asit HCl’e proton verici olarak davranmaktadır. Ortalama  $\rho_{PT}$  değeri ise -0,94 Å (standart sapma=0,349) dur. Bu iki yapının statik olarak elde edilen  $\rho_{PT}$  değerlerinde anlatıldığı gibi HNO<sub>3</sub>’in su ile etkileştiği yapılarda  $\rho_{PT}$  değerlerinin daha sifıra yakın olduğu gözlenmiştir. Her iki yapıda da simülasyon süresince bazı zaman aralıklarında moleküller arası etkileşimlere bağlı olarak proton transfer

parametrelerinde dalgalanmalar gözlenmiştir. Ortalama O-H bağ uzunlukları simülasyon süresince NC1S ve NC2S-5 için sırasıyla; 1,01 (SS=0,122) ve 1,00 (SS=0,111) olarak hesaplanmıştır.

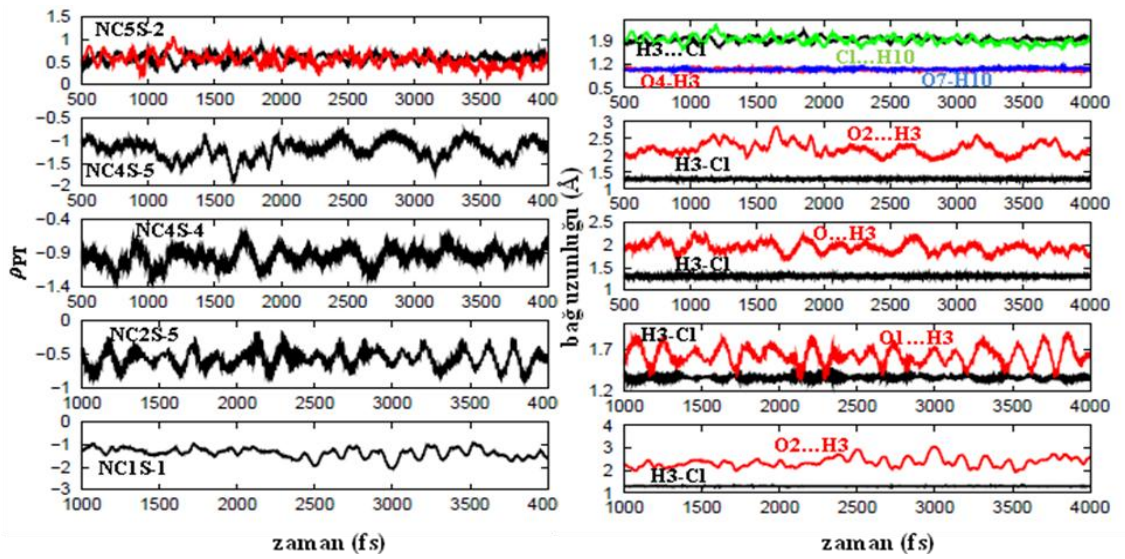
NC3S-3 yapısında nitrik asit üç koordinasyonludur ve ortalama  $\rho_{PT}$  değeri simülasyon süresince -0,44 Å (SS=0,325) olup, NC1S-1 ve NC2S-5 yapılarının  $\rho_{PT}$  değerlerinden daha büyüktür. Simülasyon süresince nitrik asidin protonu için anlık dalgalanmalar gözlenmiştir. Örneğin; O-H ve O1...H uzaklıklarına bakıldığında yaklaşık 2200 ile 2500 fs lık zaman aralığında nitrik asit ve etkileşim halinde olduğu su molekülü arasında anlık proton paylaşımları gözlenmiştir. Ama bu dalgalanmalar çok kısa ömürlüdür.

NC4S-4 yapısında nitrik asit iyonik haldedir ve simülasyonun hemen başında (0-500 fs zaman aralığında) moleküler hale geçmektedir. Ortalama  $\rho_{PT}$  değeri -0,32 Å (SS=0,355) dur ve Şekil 4.2'de verilen N5S-7 yapısının dinamik hesaplama sonucu elde edilen  $\rho_{PT}$  değerine çok yakındır. Proton hem negatif hem de pozitif bölgede dalgalanmaktadır. Örneğin; 3012-3015, 3035-3066, 3088-3091 ve 3105-3115 fs zaman aralıklarında  $\rho_{PT}$  değerleri pozitif olup yaklaşık 0 ile 0,1 Å aralığındadır. Ama proton zamanın çoğunu nitrat iyonu üzerinde geçirmektedir.

NC4S-5 yapısında nitrik asit tıpkı NC4S-4 yapısında olduğu gibi üç koordinasyonludur. Bu iki yapı arasındaki tek fark HCl'in nitrik asidin farklı oksijenleri ile olan etkileşimidir. NC4S-5 yapısı için ortalama  $\rho_{PT}$  değeri simülasyon süresince -0,44 Å (SS=0,352) olup, NC4S-4 yapısından daha negatif değerlidir. MP2 seviyesinde elde edilen  $\rho_{PT}$  değerleri sonuçlarına bakıldığında HCl'in nitrik asidin asidik oksijeni ile olan etkileşimlerinde daha büyük  $\rho_{PT}$  değerleri elde edildiği gözlenmişti. Benzer durum NC4S-4 ve NC4S-5 yapıların dinamik olarak elde edilen  $\rho_{PT}$  değerleri içinde geçerlidir. HCl, NC4S-5 yapısında nitrik asidin asidik olmayan oksijeni ile etkileşmektedir. Simülasyon süresince bu yapı için  $\rho_{PT}$  değerinin pozitif olduğu bir an gözlenmemiş olup, sadece  $\rho_{PT}$  değerinin sıfıra çok yakın olduğu anlar gözlenmiştir. Örneğin; 1300 ile 1400 ve 3800-3850 fs zaman aralıklarında  $\rho_{PT}$  değerleri -0 ile -0,1 Å arasında değişmektedir.

NC5S-2 yapısında nitrik asit iyonik haldedir ve nitratin iyonunun çevresi su molekülleri ile çevrilidir. Bu yapı için hesaplanmış ortalama  $\rho_{PT}$  değeri 0,40 Å (SS=0,377) dur. Simülasyon süresince proton büyük bir çoğunlukta pozitif bölgede dalgalanmaktadır. Zaman zaman protonun nitrat ile hidronyum iyonu arasında paylaşım halinde olduğu anlar gözlenmiştir. Örneğin; 2719-2725 fs zaman aralığında  $\rho_{PT}$  değeri sıfıra çok yakındır.

NC3S-3 yapısı dışında NC1S-1, NC2S-5, NC4S-4, NC4S-5 ve NC5S-2 yapılarında ab initio moleküler dinamik simülasyonu ile HCl için hesaplanmış proton transfer parametreleri ve ilişkili bağ uzunlukları zamana karşı Şekil 4.23’de verilmiştir. HCl’in nitrik asidin asidik oksijeni ile etkileştiği yapılar için  $\rho_{PT}$  değerleri hesaplanmamıştır. Çünkü statik hesaplamalardan elde edilen  $\rho_{PT}$  değerlerinde açıklandığı gibi HCl’in nitrik asidin “O” atomu ile etkileştiği  $H_2NO_3^+$  türü,  $NO_2^+ \cdot H_2O$  şeklindedir.



Şekil 4.23. NC1S-1, NC2S-5, NC4S-4, NC4S-5 ve NC5S-2 yapılarında zamana bağlı olarak (fs) HCl için hesaplanmış proton transfer parametresi ( $\rho_{PT}$ ) (solda) ve ilişkili bağ uzunlukları (Å) (sağda)

Şekil 4.23’de verilen (sol taraf) HCl için hesaplanmış  $\rho_{PT}$  değerlerinin simülasyon süresince NC5S-2 yapısı dışında negatif bölgede dalgalandığı gözlenmiştir. NC1S, NC2S-5, NC4S-4 ve NC4S-5 yapıları için hesaplanmış ortalama  $\rho_{PT}$  değerleri sırasıyla; -1,4 Å (SS=0,596), -0,55 Å (SS=0,374), -0,94 Å (SS=0,360) ve -1,2 Å (SS=0,445) dur. HCl, bu yapıların hepsinde iki koordinasyonludur. En büyük  $\rho_{PT}$

değerinin HCl'in suya proton verici olarak davrandığı NC2S-5 yapısında gözlenmiş olup, MP2 seviyesinden elde edilen veriler ile uyum içinde olduğu gözlenmiştir. Proton transfer parametrelerin sayısal olarak daha negatif olduğu NC1S ve NC4S-5 yapılarında HCl, nitrik asidin asidik olmayan "O2" atomu ile etkileşmektedir. Bu iki yapıda simülasyon süresince su molekülünün HCl ile etkileşiminin zayıfladığı anlarda  $\rho_{PT}$  değerlerinin daha negatif değerlere ulaştığı gözlenmiştir. NC4S-4 yapısında HCl nitrat iyonu ile etkileşmektedir. Ama simülasyonun hemen başında nitrik asit moleküler hale geçmiştir ve simülasyonun büyük çoğunluğunda moleküler halde kalmıştır. Şekil 4.23'de NC2S-5 yapısına ait H3-Cl ve O1...H3 uzaklıkların simülasyon süresince dalgalandıkları gözlenmiştir. Bu durum DFT'nin proton transferini teşvik etmesi ile açıklanabilir.

NC5S-2 yapısında HCl iyonik haldedir ve iki taraftan hidronyum iyonu ile kontak halinde olup, diğer tarafta su molekülü ile etkileşim halindedir. Simülasyon süresince proton hep pozitif bölgede dalgalanmaktadır. Şekil 4.19'da NC5S-2 yapısında 1 ve 2 olarak etiketlenmiş haller için hesaplanmış ortalama  $\rho_{PT}$  değerleri sırasıyla; 0,59 Å (SS=0,299) ve 0,55 Å (0,382) dur.

#### **4.4.4. HNO<sub>3</sub>...HCl...(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> n=1-6 kümelerinin infrared spektrum sonuçları**

Hidrojen bağlı HNO<sub>3</sub>...HCl...(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> n=1-6 kümelerinin spektrum sonuçları statik ve dinamik olmak üzere iki farklı kaynaktan analiz edilerek yorumlanmıştır. 1) MP2 seviyesinde harmonik yaklaşımdan; 2) BLYP seviyesinde dipol-dipol korelasyon fonksiyonunun Fourier dönüşümünden yararlanılarak hesaplanmıştır (Buch et al., 2007b).

##### **4.4.4.1. HNO<sub>3</sub>...HCl...(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> n=1-6 kümelerinin harmonik yaklaşımla elde edilen spektrum sonuçları**

HNO<sub>3</sub>...HCl...(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> n=1-6 kümeleri için hesaplanan IR spektrumları, hem proton transfer parametreleri hem de hidrojen bağ özellikleri açısından çok ilişkilidir. Genel olarak spektrumlarda HNO<sub>3</sub>'in O-H ve HCl'in H-Cl bağ titreşimleri çok kuvvetlidir. Çizelge 4.27'de NC2S, NC3S, NC4S, NC5S ve NC6S yapılarına ait HNO<sub>3</sub> ve HCl

moleküllerinin frekansları ve pik şiddetleri verilmiştir. NC1S-m m=1-4 kümeleri için önemli frekans değerleri Çizelge 4.16’da verilmiştir.

Çizelge 4.27. HNO<sub>3</sub>...HCl...(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> n=1-6 kümelerinin MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde hesaplanmış önemli titreşim frekansları (cm<sup>-1</sup>) ve pik şiddetleri (kM/mol)

System	Frekans	I	$\Delta v=v_c-v_m$
Monomer HNO <sub>3</sub>	1349 $\delta$ (NOH)	107	-
	3704 $\nu$ (OH)	90	
Monomer HCl	3023 $\nu$ (HCl)	42	
NC2C-1	1527 $\delta$ (NOH)	1511	178
	2367 $\nu$ (HCl)	1360	-656
	2952 $\nu$ (OH)	1509	-752
NC2C-2	1557 $\delta$ (NOH)	1707	208
	2788 $\nu$ (HCl)	596	-235
	2910 $\nu$ (OH)	1690	-794
NC2C-3	1549 $\delta$ (NOH)	1610	200
	2725 $\nu$ (HCl)	782	-298
	2852 $\nu$ (OH)	1591	-852
NC2C-4	1542 $\delta$ (NOH)	1453	193
	2407 $\nu$ (HCl)	1448	-616
	3406 $\nu$ (OH)	1451	-298
NC2C-5	1435 $\delta$ (NOH)	2309	86
	2122 $\nu$ (HCl)	2307	-901
	3378 $\nu$ (OH)	775	-326
NC2C-6	1377 $\delta$ (NOH)	2120	28
	2125 $\nu$ (HCl)	2118	-898
	3409 $\nu$ (OH)	482	-295
NC3C-1	1542 $\delta$ (NOH)	2327	193
	2125 $\nu$ (HCl)	2324	-898
	2978 $\nu$ (OH)	1625	-726
NC3C-2	1518 $\delta$ (NOH)	1701	169
	2598 $\nu$ (OH)	1698	-1106
	2900 $\nu$ (HCl)	546	-123
NC3C-3	1564 $\delta$ (NOH)	2155	215
	2367 $\nu$ (OH)	2152	-1337
	2754 $\nu$ (HCl)	759	-269
NC3C-4	1473 $\delta$ (NOH)	2517	124
	2582 $\nu$ (OH)	2425	-1122
NC4C-1	1550 $\delta$ (NOH)	2043	201
	1715 $\nu$ (HCl)	1605	-1308
	2662 $\nu$ (OH)	2040	-1042
NC4C-2	1582 $\delta$ (NOH)	2259	179
	1874 $\nu$ (OH)	2249	-1830
	2781 $\nu$ (HCl)	558	-242
NC4C-3	1847 $\nu$ (HCl)	1415	-1176
NC4C-4	2510 $\nu$ (HCl)	1126	-513
NC4C-5	1546 $\delta$ (NOH)	2105	197
	2457 $\nu$ (OH)	2101	-1247
	2846 $\nu$ (HCl)	634	-177
NC5C-1	1449 $\delta$ (NOH)	2312	100
	2752 $\nu$ (OH)	2265	-952
NC5C-2	-	-	-
NC6C	-	-	-



Her bir kümedeki karakteristik X-H (X=O veya Cl) asidik modlarına göre titreşim frekansları Çizelge 4.27’de, verilen yapılara ait frekans değerleri açısından tartışılabilir.

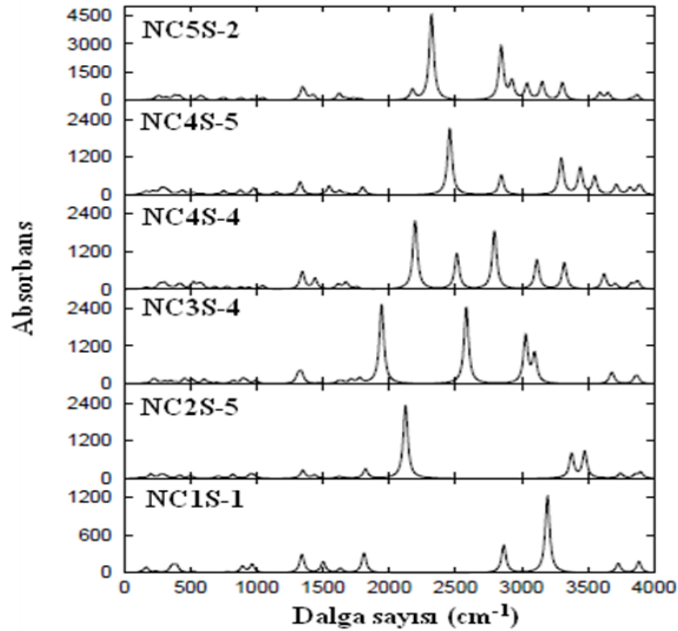
Asidik türlerin (HNO<sub>3</sub> ve HCl) su ile kuvvetli hidrojen bağı oluşturdukları yapılarda (örneğin; NC1S-1, NC2S5, NC3S-2, NC4S-1, NC4S-5) X-H bağı titreşimleri oldukça kuvvetli bir şekilde izole haldeki monomer değerine göre spektrumda kırmızıya kaymıştır. En büyük kayma değerleri O-H bağı gerilmesi için HCl’in nitrik asidin asidik oksijeni ile etkileştiği ve proton transfer parametrelerin en büyük olduğu yapılarda gözlenmiştir. Kayma miktarları asitlerin koordinasyon sayılarına göre değişmektedir. Örneğin; NC2S-3 yapısında nitrik asit iki koordinasyonludur ve kırmızıya kayma miktarı O-H bağı için 852 cm<sup>-1</sup> dir. Sisteme eklenen bir su molekülü ile elde edilen NC3S-3 yapısında bu kayma 1337 cm<sup>-1</sup> ve yine sistem eklenen bir su molekülü ile elde edilen NC4S-2 yapısında 1830 cm<sup>-1</sup>’e çımıştır. Benzer durum HCl içinde gözlenmiştir. HCl’in suya proton verici olup, nitrik asitten proton aldığı yapılarda proton transfer parametreleri daha büyüktür NC1S-3 ve NC1S-4 yapılarında H-Cl bağına ait kırmızıya kayma miktarları sırasıyla; 678 ve 453 cm<sup>-1</sup> iken sisteme ilave edilen bir su molekülü ile elde edilen NC2S-5 ve NC2S-6 yapılarında bu kayma miktarı artmıştır (Bkz. Çizelge 4.27). Proton transfer parametreleri her iki asitinde su ile etkileştiği yapılarda -0,5 ile -0,7 Å arasında değişmektedir.

HNO<sub>3</sub> ya da HCl’in proton verici ya da alıcı olarak davrandığı ve zayıf hidrojen bağı oluşturdukları yapılarda (NO<sub>3</sub>H...ClH veya ClH...ONO<sub>2</sub>H) O-H ve H-Cl bağı gerilmelerine ait titreşim frekansları zayıf veya orta pik şiddetlerine sahiptirler. Monomer değerlerine göre bu gerilmeler spektrumda küçük miktarda kırmızıya kaymıştır. Örneğin NC2S-5 yapısında O-H bağına ait kırmızıya kayma 326 cm<sup>-1</sup> iken, NC4S-5 yapısında H-Cl bağı için kırmızıya kayma 177 cm<sup>-1</sup> dir. Bu yapılar için hesaplanmış  $\rho_{PT}$  değerleri -0,8 ile -1,0 Å arasında değişmektedir.

X-H modları dışında Çizelge 4.27’de nitrik asidin N-O-H bükülme modlarında verilmiştir. Bütün yapılarda nitrik asidin N-O-H bükülme modu spektrumda maviye

kaymıştır. Kayma miktarı nitrik asidin suya ya da HCl'e proton verici olması durumunda değişiklik göstermektedir. Nitrik asidin suya proton verici olarak davrandığı NC1S kümesinden NC1S-1 ve NC1S-2 (Bkz.Çizelge 4.16), NC2S-1,2,3,4, NC3S-1,2,3 ve NC4S-1,2,5 yapılarında nitrik asidin N-O-H bükülme moduna ait kayma miktarları spektrumda 151 ile 215  $\text{cm}^{-1}$  aralığında değişmektedir. Bu moda ait kayma miktarı nitrik asidin HCl'e proton verici olduğu yapılarda daha da azaldığı gözlenmiştir. NC1S-3 (Bkz.Çizelge 4.16), NC1S-4 (Bkz.Çizelge 4.16), NC2S-5, NC2S-6, NC3S-4 ve NC5S-1 yapılarında N-O-H bükülme modlarına ait kayma miktarı 10-124  $\text{cm}^{-1}$  aralığındadır. Ayrıca, N-O-H bükülme moduda dahil olmak üzere nitrik asidin diğer modları için ( $\text{NO}_2$  simetrik veya  $\text{NO}_2$  asimetrik gerilmeleri) yapılar arasında proton transfer parametreleri açısından herhangi bir uyum gözlenmemiştir. Benzer durum  $\text{HNO}_3 \dots (\text{H}_2\text{O})_n$   $n=1-5$  ve  $\text{HNO}_3 \dots \text{X} \dots \text{H}_2\text{O}$   $\text{X}=\text{HCl}$ ,  $\text{HOCl}$  kümelerinde de aynıdır. Genel olarak bu modlar oldukça düşük pik şiddetlerine sahiptirler.

Şekil 4.24'de örnek olarak seçilmiş NC1S, NC2S-5, NC3S-4, NC4S-4, NC4S-5 ve NC5S-2 yapılarına ait spektrumlar verilmiştir.



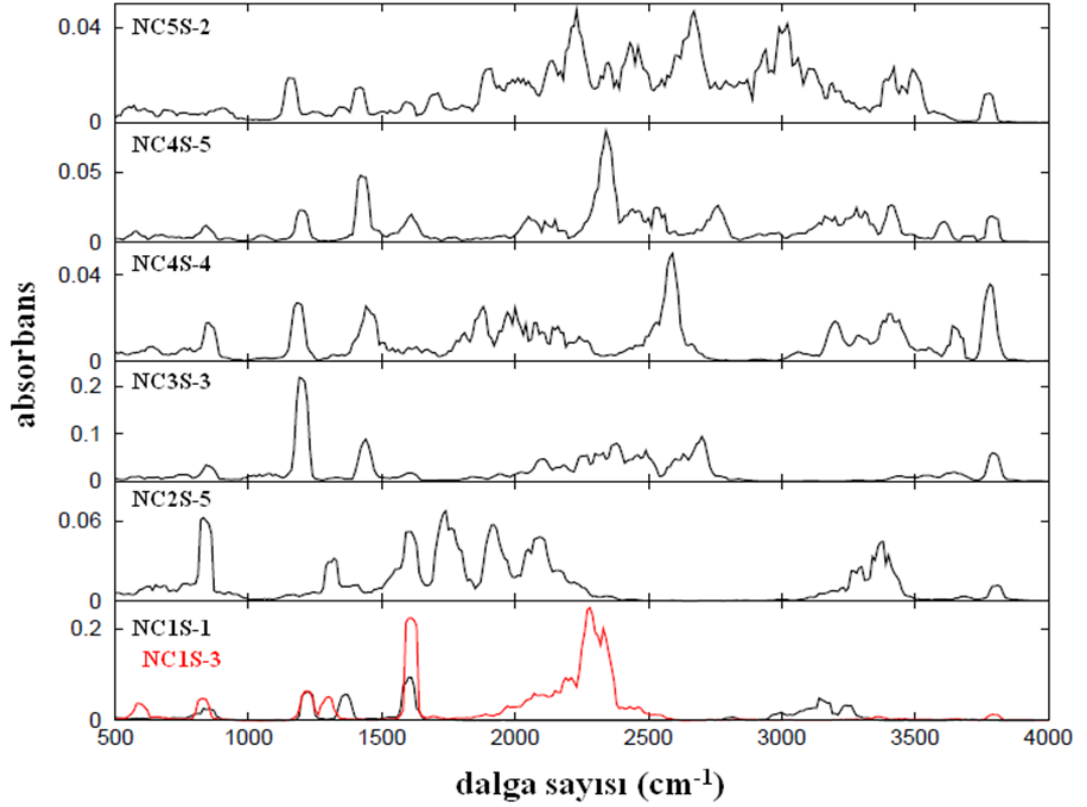
Şekil 4.24. NC1S-1, NC2S-5, NC3S-4, NC4S-4, NC4S-5 ve NC5S-2 yapılarının MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde hesaplanmış IR spektrumları. Bandlar Lorenzian eğrisi ile yarı genlik 10  $\text{cm}^{-1}$  ile gösterilmiştir.

Şekil 4.24’de verilen spektrumda NC1S-1 yapısı için O-H bağ gerilmesi çok kuvvetlidir. Çünkü HNO<sub>3</sub> suya proton verici olarak davranmaktadır. Ancak HCl nitrik aside proton verici olarak davrandığı için pik şiddeti düşüktür ve monomer değerine göre spektrumda 158 cm<sup>-1</sup> kırmızıya kaymıştır. Bu durumun tam tersi NC2S-5 yapısında gözlenmiştir. O-H ve H-Cl bağ titreşimleri spektrumda sırasıyla; 326 ve 901 cm<sup>-1</sup> kırmızıya kaymıştır. HCl, su ile etkileştiği için NC1S-1 yapısında H-Cl bağı daha çok gerilmiştir. NC3S-4 yapısı diğer yapılardan farklıdır. Nitrik asit üç koordinasyonludur ve Cl iyonuna proton verici olarak davranmaktadır ve oldukça büyük pik şiddeti ile (2425) spektrumda 1122 cm<sup>-1</sup> kırmızıya kaymıştır. NC4S-4 yapısında da NC3S-4 yapısına benzer bir durum gözlenmiştir. HCl, nitrat iyonu ile etkileşim halindedir ve moleküler nitrik asit ile etkileştiği yapıların aksine bu yapı oldukça büyük pik şiddeti ve frekans değerine sahiptir (Bkz. Çizelge 4.27). NC5S-2 yapısında her iki asitte iyonik haldedir ve hidronyum iyonuna ait O-H bağ modları etkindir (2300 cm<sup>-1</sup>).

#### **4.4.4.2. HNO<sub>3</sub>...HCl...(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> n=1-6 kümelerinin ab initio moleküler dinamik simülasyonundan elde edilen IR spektrum sonuçları**

Bu kısımda HNO<sub>3</sub>...HCl...(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> n=1-6 kümelerinin dinamik hesaplamadan elde edilen spektrumları tartışılacaktır. Her bir yapı dinamik olarak ortalama 130 K sıcaklıkta 4 ps çalıştırılmıştır. Kümelerin spektrumları BLYP seviyesinde QZV3P basis seti ile dipol-dipol korelasyon fonksiyonunun Fourier dönüşümü ile hesaplanmıştır (Buch et al., 2007b). HNO<sub>3</sub>...HCl...(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> n=1-6 kümelerine ait proton transfer parametrelerinin statik hesaplamadan elde edilen asidik X-H gerilmeler (X=O veya Cl) ile uyum içinde olduğu tartışılmıştır. Ayrıca bu modların spektrumda oldukça büyük pik şiddetlerine sahip olduğu ve hidrojen bağlı sistemler olduğu için spektrumda kırmızıya kaydığı açıklanmıştır.

Simülasyon süresince dipol-dipol korelasyon fonksiyonunun Fourier dönüşümü ile elde edilen toplam spektrumlar Şekil 4.12’de verilen a ve e, Şekil 4.16-20’de verilen NC2S-5, NC3S-3, NC4S-4, NC4S-5 ve NC5S-2 örnek yapılar için Şekil 4.24’de verilmiştir.



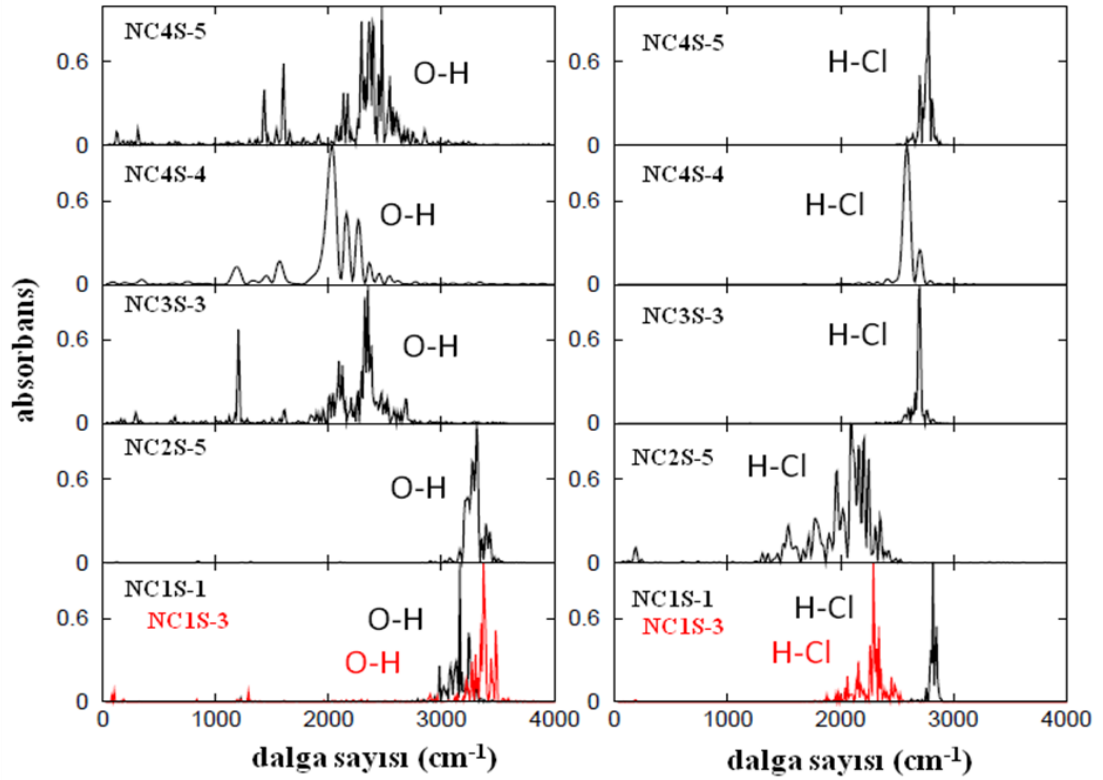
Şekil 4.25. NC1S-1, NC1S-3, NC2S-5, NC3S-3, NC4S-4, NC4S-5 ve NC5S-2 yapılarının dipol-dipol korelasyon fonksiyonunun Fourier Dönüşümü ile elde edilen toplam spektrumları

Şekil 4.25’de verilen toplam spektrumlarına bakıldığında NC5S-2 yapısında tamamen bir proton transferi olduğu gözlenmiştir. Bu yapıya ait spektrumda pikler x eksenine kadar tam inmemektedir ve sürekli bir absorpsiyon söz konusudur. Hem  $\text{Cl}^-$  hem de  $\text{NO}_3^-$  iyonu  $\text{H}_3\text{O}^+$  iyonları ile kontak halindedir. Diğer taraftan NC2S-5 ve NC3S-3 yapılarına ait optimizasyon sonuçlarında hem HCl hem de  $\text{HNO}_3$  moleküler haldedir. Her iki yapıda da simülasyon süresince anlık proton dalgalanmaları gözlenmiştir. HCl, NC2S-5 yapısında simülasyonun belli aralıklarında su ile proton paylaşımı yapmaktadır. Dolayısıyla spektrumda 1600 ile 2500  $\text{cm}^{-1}$  aralığında bu dalgalanma gözlenmiş olup  $\text{H}_3\text{O}^+$  iyonuna ait modlar ve H-Cl bağına ait gerilmeler çakışmaktadır. Benzer durum NC3S-3 yapısı içinde gözlenmiştir.  $\text{HNO}_3$  zaman zaman su molekülü ile proton paylaşımı içindedir. Her iki yapı içinde bu dalgalanmalar çok kısa süreli olup, simülasyon süresince her iki asitte çoğunlukla moleküler haldedir. Bu durum daha önceden de belirtildiği gibi DFT/BLYP

seviyesinin proton hareketini olduğundan fazla teşvik etmesi ile açıklanabilir. NC4S-4 ve NC4S-5 yapılarında nitrik asit üç koordinasyonludur ve optimizasyon sonunda NC4S-4 yapısında nitrik asit iyonik olarak elde edilmiştir. NC4S-4 yapısında nitrik asit simülasyonunun hemen başında moleküler hale geçmiştir ve simülasyon süresince su molekülü ile proton paylaşımı içindedir. NC4S-5 yapısında da benzer durum gözlenmiş olup, her iki yapıya ait spektrumda proton paylaşımı 1600 ile 2500  $\text{cm}^{-1}$  bölge aralığında gözlenmektedir.

Şekil 4.25’de verilen yapılara ait spektrumlarda nitrik asit ve nitrat türüne ait modlar yaklaşık 900  $\text{cm}^{-1}$  ile 1600  $\text{cm}^{-1}$  aralığındadır. Her bir yapıya ait  $\text{NO}_2$  simetrik gerilme yaklaşık 1100 ile 1220  $\text{cm}^{-1}$  aralığında iken,  $\text{NO}_2$  asimetrik gerilme 1400 ile 1600  $\text{cm}^{-1}$  aralığındadır. Moleküler nitrik aside ait N-O-H bükülme modu ise 1280 ile 1400  $\text{cm}^{-1}$  aralığında gözlenmiştir. Herhangi bir proton paylaşımının olmadığı NC1S-1 ve NC1S-3 yapılarında  $\text{NO}_2$  simetrik ve asimetrik gerilme pikleri üst üste çakışırken, N-O-H bükülme modu NC1S-1 yapısında daha fazla maviye kaymıştır. Monomer nitrik asit için hesaplanmış N-O-H bükülme modu 1259  $\text{cm}^{-1}$  dir. NC1S-1 ve NC1S-3 yapıları için N-O-H bükülme modları sırasıyla spektrumda 1360  $\text{cm}^{-1}$  ve 1288  $\text{cm}^{-1}$  dir. Benzer durum statik (Harmonik yaklaşımla) hesaplama sonucu elde edilen frekans sonuçları ile benzerdir.

Şekil 4.25’de verilen örnek yapılara (NC1S-1, NC1S-3, NC2S-5, NC3S-3, NC4S-4, NC4S-5) ait X-H modlarının her iki asidin yapmış olduğu koordinasyon sayısı ve küme içersindeki konfigürasyonlarına ( $\text{HNO}_3\cdots\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HNO}_3\cdots\text{HCl}$ ,  $\text{HCl}\cdots\text{H}_2\text{O}$  veya  $\text{HCl}\cdots\text{HNO}_3$ ) göre ayrıca analiz edilmiştir. Şekil 4.26’de X-H bağlarının Fourier Dönüşümü sonucu elde edilen pikleri verilmiştir. Simülasyon süresince sisteme verilen kinetik enerji, proton dalgalanmasının olduğu NC2S-5 ve NC3S-3 yapıları ile beraber proton paylaşımının olduğu NC4S-4 ve NC4S-5 yapılarının belli simülasyon aralıkları alınarak X-H modları analiz edilmiştir.



Şekil 4.26. NC1S-1, NC1S-3, NC2S-5, NC3S-3, NC4S-4, NC4S-5 yapılarının asidik X-H (X=O ve Cl) bağ uzunluklarının Fourier Dönüşümü sonucu elde edilen spektrumları, sağ taraf H-Cl ve sol taraf O-H bağlarına ait gerilme frekaslarıdır

Şekil 4.26'nın sol tarafında NC1S-1, NC1S-3, NC2S-5, NC3S-3, NC4S-4, NC4S-5 yapılarının nitrik aside ait O-H bağ gerilmeleri verilmiştir. Monomer nitrik aside ait O-H bağ frekansı yaklaşık  $3618 \text{ cm}^{-1}$  dir. NC1S-1, NC1S-3 ve NC2S-5 yapılarında hem nitrik asit hem de HCl iki koordinasyonludur ve nitrik asidin suya proton verici olarak davrandığı NC1S-1 yapısında O-H bağı spektrumda daha fazla kırmızıya kaymıştır. Bu yapıya ait proton transfer parametresi daha büyüktür. Geriye kalan NC3S-3, NC4S-4 ve NC4S-5 yapılarında nitrik asit üç koordinasyonludur. O-H bağları spektrumda daha fazla kırmızıya kaymıştır.

Şekil 4.26'nın sağ tarafı H-Cl gerilmelerine aittir. HCl, NC1S-1, NC1S-3, NC2S-5, NC3S-3, NC4S-4, NC4S-5 yapılarının hepsinde iki koordinasyonludur ve sadece NC1S-3 ve NC2S-5 yapılarında nitrik asitten proton almaktadır. Bu iki yapının H-Cl bağ gerilmeleri diğer yapılara göre spektrumda daha fazla kırmızıya kaymıştır. Bu durum statik hesaplamadan elde edilen sonuçlar ile benzerdir.

#### 4.5. HNO<sub>3</sub>...HOCl...(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> n=4 kümeleri sonuçları

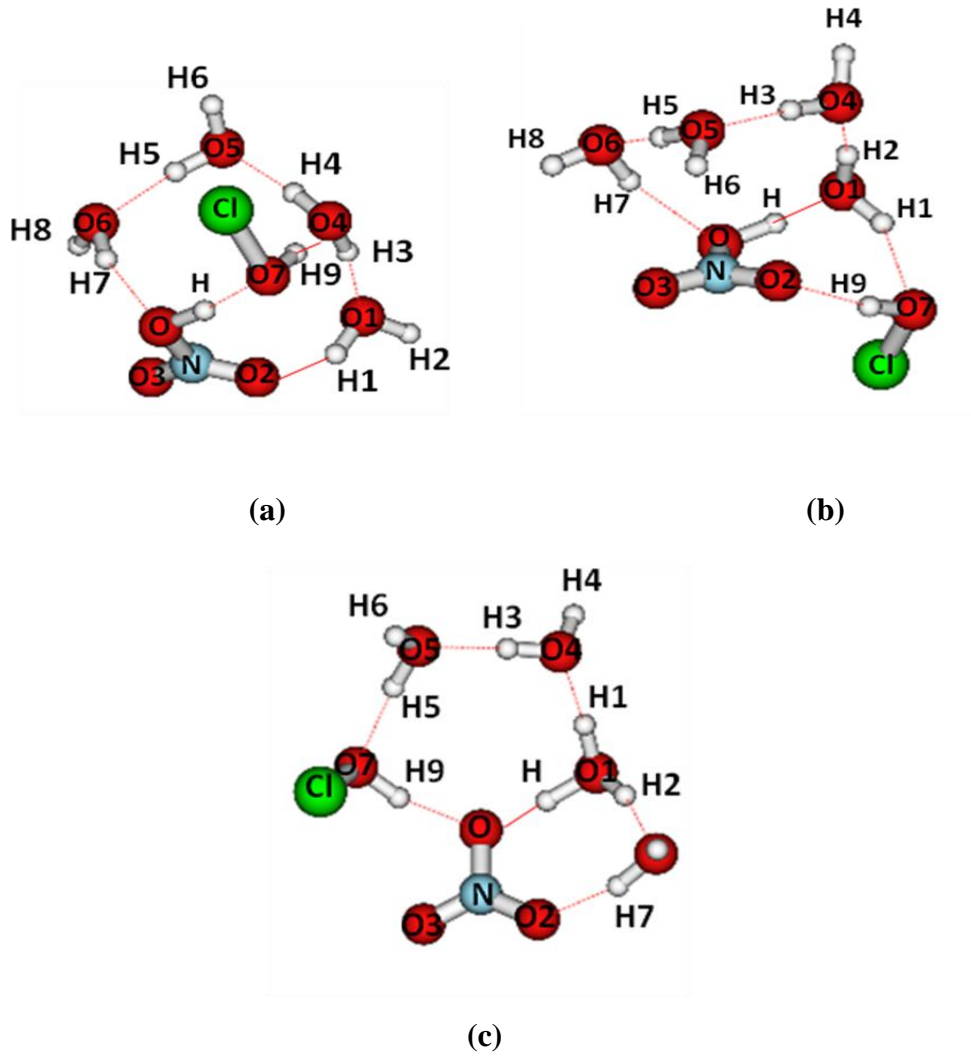
Çalışmanın bu kısmında, HCl gibi klor ihtiva eden HOCl molekülünün HNO<sub>3</sub>'in solvasyon ve iyonlaşma olayına etkisi incelenmiştir. HNO<sub>3</sub>'in oto-iyonlaşma şartları bilindiği için bu kısımda sadece HNO<sub>3</sub>...HOCl...(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> kümeleri incelenmiştir. Burada birinci amaç, beş tane su molekülü ve HNO<sub>3</sub> içeren bir sistemde su moleküllerinden birinin yerine farklı bir klor içerikli bileşik olan HOCl ilave edildiğinde HNO<sub>3</sub>'in oto-iyonlaşma prosesinin nasıl değiştiğini araştırmaktır. İkincil olarak da iki farklı klor içeren asitlerin (HCl, HOCl) oto-iyonlaşma prosesine farklı etkisi olup olmadığını araştırmaktır.

HNO<sub>3</sub>...HOCl...(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> kümeleri için üç farklı yapı oluşturulmuştur. Her bir yapı HNO<sub>3</sub>...HCl...(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> kümelerine benzer olarak oluşturulmuştur. Dolayısıyla, "HNO<sub>3</sub>'in oto iyonlaşma prosesi için gerekli olan üç koordinasyonun bir tanesinin zayıf bir asit olan HOCl ile sağlandığında iyonlaşma olurmu?" sorusuna cevap aranmaya çalışılmıştır.

HNO<sub>3</sub>...HOCl...(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> kümeleri hem kuantum mekaniksel olarak hem de ab initio moleküler dinamik simülasyonu ile incelenmiştir. Sonuçlar ilgili başlıklar altında aşağıda tartışılmıştır.

##### 4.5.1. HNO<sub>3</sub>...HOCl...(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> kümelerinin enerji sonuçları

HNO<sub>3</sub>...HOCl...(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> kümeleri BLYP/qzv3p seviyesinde optimize edildikten sonra her bir yapı DFT/B3LYP ve MP2 seviyelerinde aug-cc-pvdz basis seti ile yüksek seviyeden kuantum mekaniksel hesaplamalara tabi tutulmuştur. MP2 seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti ile optimize edilmiş HNO<sub>3</sub>...HOCl...(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> yapıları Şekil 4.27'de verilmiştir. Her bir yapının bağlanma enerji farklı seviyelerde Çizelge 4.28'de verilmiştir.



Şekil 4.27. MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde optimize edilmiş  $\text{HNO}_3 \dots \text{HOCl} \dots (\text{H}_2\text{O})_4$  kümeleri

Şekil 4.27a-c’de verilen yapılarda  $\text{HNO}_3$  üç koordinasyonludur. Bu yapılardan b ve c yapılarında  $\text{HNO}_3$  suya proton verici olarak davranırken, bunlardan farklı olarak a yapısında  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HOCl}$ ’ye proton verici olarak davranmaktadır.  $\text{HNO}_3$  sadece Şekil 4.27c yapısında iyonik haldedir. Şekil 4.27b ve c yapıları kıyaslandığında  $\text{HOCl}$  molekülü Şekil 4.27b yapısında nitrik asidin ‘O2’ atomuna proton verici olarak davranırken; Şekil 4.27c yapısında nitrik asidin asidik oksijenine proton verici olarak davranmaktadır.  $\text{HNO}_3 \dots \text{HCl} \dots (\text{H}_2\text{O})_n$   $n=1-6$  kümelerinde de  $\text{HCl}$ ’in nitrik asidin asidik oksijenine proton verici olarak davrandığı yapıda nitrik asit iyonik olarak elde edilirken, ‘O2’ atomu ile etkileştiği yapıda moleküler olarak elde edilmiştir.



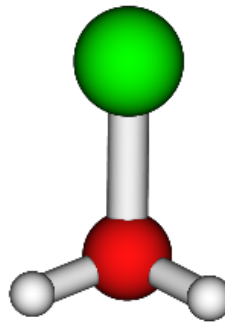
Çizelge 4.28.  $\text{HNO}_3 \dots \text{HOCl} \dots (\text{H}_2\text{O})_4$  kümelerinin sıfır nokta enerjileri ( $\Delta\text{SNE}$ ) ile düzeltilmiş enerji değerleri ve parantez içinde sıfır nokta enerjisi ile düzeltilmemiş enerji değerleri. Bütün enerji değerleri kkal/mol birimindedir

Sistem $\text{HNO}_3 \dots \text{HOCl} \dots (\text{H}_2\text{O})_4$	BLYP/qzv3p	B3LYP/aug-cc-pvdz	MP2/aug-cc-pvdz
a	-34,66	-28,85 (-37,52)	-41,53 (-51,63)
b	-40,71	-34,71 (-44,06)	-40,13 (-50,29)
c	-38,27	-31,80 (-41,08)	-39,37 (-49,65)

Enerji olarak Şekil 4.27a yapısı MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde sıfır nokta titreşim enerjisi eklenmiş olarak Şekil 4.32b ve Şekil 4.32c yapısından sırasıyla; 1,40 kkal/mol ve 2,16 kkal/mol daha kararlı elde edilmiştir. BLYP/qzv3p ve B3LYP/aug-cc-pvdz seviyesinde Şekil 4.32b yapısı diğer iki yapıya göre daha kararlı elde edilirken, Şekil 4.32a yapısı enerji açısından en kararsız yapı olarak gözlenmiştir.

#### 4.5.2. $\text{HNO}_3 \dots \text{HOCl} \dots (\text{H}_2\text{O})_4$ kümelerinin yapısal parametre sonuçları

$\text{HNO}_3 \dots \text{HOCl} \dots (\text{H}_2\text{O})_4$  kümelerine ait yapısal parametreler proton transfer parametresi ( $\rho_{\text{PT}}$ ) ile analiz edilmiştir. Bu parametre, hem statik hem de dinamik olarak Şekil 4.27'de verilen yapılar için incelenmiştir. Şekil 4.27a'da verilen yapıda nitrik asit HOCl molekülüne proton verici olarak davranmaktadır. Bu yapıda nitrik asit için  $\rho_{\text{PT}}$  analizini yapabilmek için protonlanmış HOCl molekülünün yapısal parametrelerine ihtiyaç vardır. Şekil 4.28'de MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde protonlanmış  $\text{H}_2\text{OCl}^+$  molekülü verilmiştir.



Şekil 4.28. MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde optimize olmuş  $\text{H}_2\text{OCl}^+$  molekülü

HNO<sub>3</sub>...HOCl...(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> kümelerinin statik hesaplamalar sonucu BLYP/qzv3p, B3LYP/aug-cc-pvdz ve MP2/aug-cc-pvdz seviyelerinde optimize edilerek elde edilmiş önemli bağ uzunlukları Çizelge 4.29’da verilmiştir.

Çizelge 4.29. HNO<sub>3</sub>...HOCl...(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> kümelerinin BLYP/qzv3p, B3LYP/aug-cc-pvdz ve MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde optimize edilerek hesaplanmış önemli bağ uzunlukları (Å)

Sistem	Metot	Bağ uzunluğu HNO <sub>3</sub> (Å)	Bağ uzunluğu HOCl (Å)	Bağ uzunluğu H <sub>2</sub> OCl <sup>+</sup> (Å)	Bağ uzunluğu H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (Å)
HOCl	BLYP	-	0,981 O-H 1,743 O-Cl	-	-
	B3LYP	-	0,971 O-H 1,731 O-Cl	-	-
	MP2	-	0,974 O-H 1,732 O-Cl	-	-
H <sub>2</sub> OCl <sup>+</sup>	BLYP	-	-	0,998 O-H	-
	B3LYP	-	-	0,987 O-H	-
	MP2	-	-	0,990 O-H	-
HNO <sub>3</sub> ...HOCl...(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> -a	BLYP	1,022 O-H 1,673 O7...H	1,037 O7-H9 1,738 O7-Cl	-	-
	B3LYP	1,010 O-H 1,629 O7...H	1,018 O7-H9 1,726 O7-Cl	-	-
	MP2	1,032 O-H 1,542 O7...H	1,041 O7-H9 1,731 O7-Cl	-	-
HNO <sub>3</sub> ...HOCl...(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> -b	BLYP	1,129 O-H 1,352 O1...H	0,995 O7-H9 1,741 O7-Cl	-	-
	B3LYP	1,088 O-H 1,378 O1...H	0,981 O7-H9 1,728 O7-Cl	-	-
	MP2	1,069 O-H 1,423 O1...H	0,984 O7-H9 1,733 O7-Cl	-	-
HNO <sub>3</sub> ...HOCl...(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> -c	BLYP	1,378 O...H	1,006 O7-H9 1,730 O7-Cl	-	1,112 O1-H
	B3LYP	1,390 O-H	0,993 O7-H9 1,722 O7-Cl	-	1,078 O1-H
	MP2	1,380 O-H	1,001 O7-H9 1,730 O7-Cl	-	1,082 O1-H

Şekil 4.27a-c’de verilen yapılarda nitrik asit için proton transfer parametreleri farklı seviyelerde hesaplanmış olup, Çizelge 4.30’da verilmiştir.

Çizelge 4.30. HNO<sub>3</sub>...HOCl...(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> kümelerinin BLYP/qzv3p, B3LYP/aug-cc-pvdz ve MP2/aug-cc-pvdz seviyelerinde optimize edilerek hesaplanmış nitrik asit Proton Transfer Parametreleri ( $\rho_{PT}$ , Å)

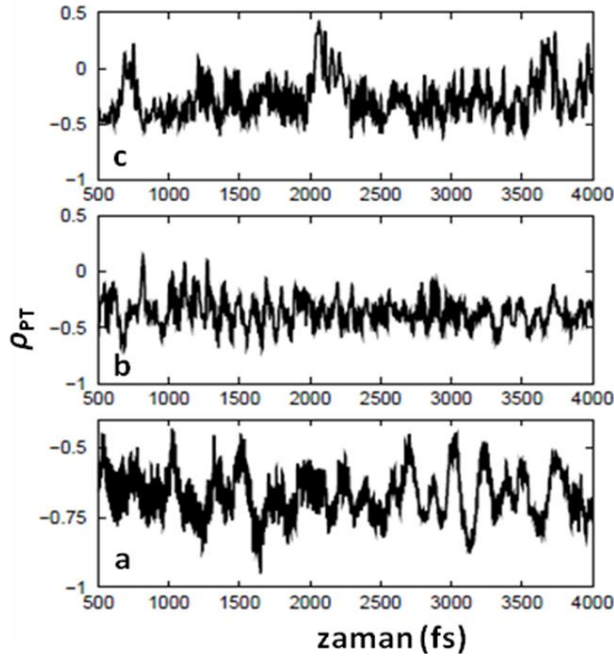
Sistem	Proton Transfer Parametresi ( $\rho_{PT}$ )		
	BLYP/qzv3p	B3LYP/aug-cc-pvdz	MP2/aug-cc-pvdz
HNO <sub>3</sub> ...HOCl...(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> -a	-0,64	-0,61	-0,49
HNO <sub>3</sub> ...HOCl...(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> -b	-0,22	-0,28	-0,33
HNO <sub>3</sub> ...HOCl...(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> -c	0,27	0,32	0,29

Çizelge 4.30'da verilen  $\text{HNO}_3\text{...HOCl...}(\text{H}_2\text{O})_4$  kümelerinin proton transferlerine bakıldığında Şekil 4.27c yapısı pozitif  $\rho_{\text{PT}}$  değerine sahip iken, a ve b yapıları negatif  $\rho_{\text{PT}}$  değerine sahiptir. Negatif proton transfer parametresine sahip olan Şekil 4.27a ve b yapıları kıyaslandığında, b yapısındaki  $\rho_{\text{PT}}$  değerinin daha sıfıra yakın olduğu bir değer olduğu gözlenmiştir. Her üç yapıda da nitrik asit üç koordinasyonlu olmasına rağmen, nitrik asit Şekil 4.27a yapısında HOCl molekülünün oksijeni ile etkileşirken, b yapısında suyun oksijeni ile etkileşmektedir.  $\text{HNO}_3\text{...H}_2\text{O}$  dimer etkileşimi  $\text{HNO}_3\text{...HOCl}$  dimer etkileşimine göre daha istekli olduğu için Şekil 4.27b yapısının  $\rho_{\text{PT}}$  değeri daha sıfıra yakın bir değer olarak elde edilmiştir. MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde  $\rho_{\text{PT}}$  değerleri Şekil 4.27a ve b yapıları için sırasıyla; -0,498 Å ve -0,326 Å olarak hesaplanmıştır. Benzer durum  $\text{HNO}_3\text{...HCl...}(\text{H}_2\text{O})_4$  kümelerinde de gözlenmişti. Şekil 4.27b yapısının  $\rho_{\text{PT}}$  değeri bu yapıya benzer bir yapı olan ve Şekil 4.18'de verilen NC4S-5 kümesinin  $\rho_{\text{PT}}$  değeri ile karşılaştırılabilir. NC4S-5 kümesinin  $\rho_{\text{PT}}$  değeri MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde -0,42 Å olarak hesaplanmış olup, daha negatif bir proton transfer parametre değerine sahiptir. Benzer şekilde, Şekil 4.27c yapısı ile de NC4S-4 kümesi (Bkz. Şekil 4.28) karşılaştırılabilir. MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde NC4S-4 yapısı Şekil 4.27c yapısından sadece 0,01 Å daha pozitif bir  $\rho_{\text{PT}}$  değerine sahiptir.

Şekil 4.27a-c'de verilen yapıların hepsi BLYP/qzv3p seviyesinde optimize edildikten sonra ortalama 130 K sıcaklıkta 4 ps zaman aralığında ab initio moleküler dinamik simülasyonuna tabi tutulmuşlardır. Simülasyon süresince proton hareketi dinamik olarak hesaplanmış olup, her bir yapının zamana bağlı olarak proton transfer parametrelerinin nasıl değiştiği Şekil 4.29'da verilmiştir.

Şekil 4.29'da verilen grafiğe bakıldığında sadece Şekil 4.27a yapısının  $\rho_{\text{PT}}$  değeri negatif bölgede dalgalanmaktadır. Simülasyon süresince  $\rho_{\text{PT}}$  değeri 0,29 standart sapma (SS) ile -0,67 Å elde edilmiştir. Diğer taraftan optimize edilmiş Şekil 4.27b yapısında nitrik asit moleküler haldedir. Sisteme ilave edilen kinetik enerji ile protonun zamana bağlı olarak hem negatif hem de pozitif bölgede dalgalandığı gözlenmiştir. Benzer durum Şekil 4.27c yapısı içinde gözlenmiştir. Optimize olmuş Şekil 4.27c yapısında iyonik olan nitrik asit simülasyon süresince etkileşim halinde

olduğu su molekülü ile proton paylaşımı içinde olduğu gözlenmiştir. Şekil 4.27b ve c yapılarının  $\rho_{PT}$  değerleri simülasyon süresince sırasıyla; -0,34 (SS=0,39) ve -0,28 (SS=0,43) olarak elde edilmiştir. Her iki yapıda da  $\rho_{PT}$  negatif bölgede daha fazla dalgalandığı için ortalama  $\rho_{PT}$  değerleri negatiftir. Ancak Şekil 4.27a yapısına göre daha sıfıra yakın değerlerdir.



Şekil 4.29. Şekil 4.27a-c’de verilen  $\text{HNO}_3\text{...HOCl...}(\text{H}_2\text{O})_4$  kümelerinin  $\rho_{PT}$  değerlerinin zamana bağlı değişimi.

#### 4.5.3. $\text{HNO}_3\text{...HOCl...}(\text{H}_2\text{O})_4$ kümelerinin IR spektrum sonuçları

Şekil 4.27a-c’de verilen  $\text{HNO}_3\text{...HOCl...}(\text{H}_2\text{O})_4$  kümelerinin harmonik yaklaşımla MP2 seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti ile elde edilmiş titreşim frekansları/pik şiddetleri Çizelge 4.31’de verilmiştir.

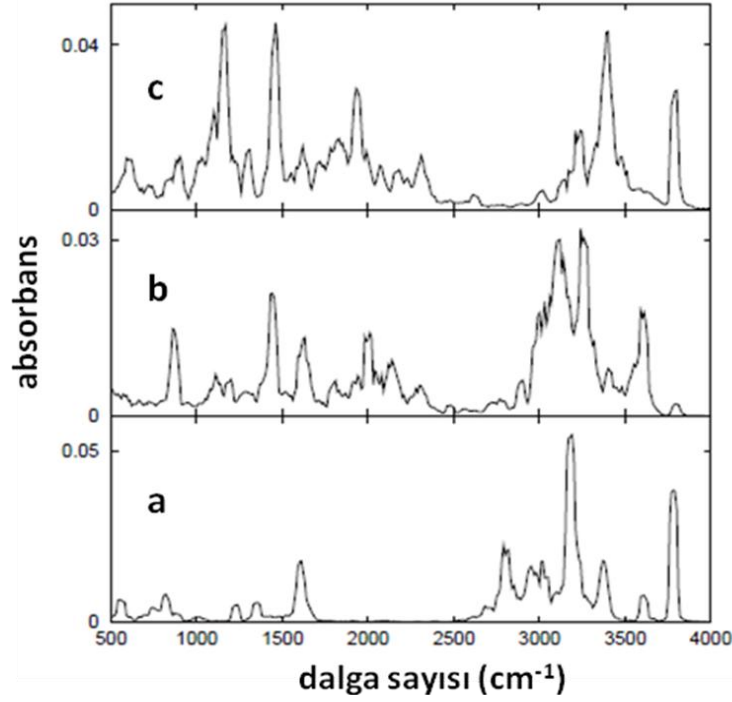
Çizelge 4.31.  $\text{HNO}_3\text{...HOCl...}(\text{H}_2\text{O})_4$  kümelerinin harmonik yaklaşımla MP2 seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti ile elde edilmiş titreşim frekansları/pik şiddetleri

Sistem	Metot	Frekans/Şiddet
$\text{HNO}_3\text{...HOCl...}(\text{H}_2\text{O})_{4\text{-a}}$	MP2/aug-cc-pvdz	2454/1711 O-H+O7-H9 2739/2305 O-H+O7-H9
$\text{HNO}_3\text{...HOCl...}(\text{H}_2\text{O})_{4\text{-b}}$	MP2/aug-cc-pvdz	2101/2173 O-H 3549/563 O7-H9
$\text{HNO}_3\text{...HOCl...}(\text{H}_2\text{O})_{4\text{-c}}$	MP2/aug-cc-pvdz	3218/1297 O7-H9

Şekil 4.27a-c’de verilen yapılar nitrik asidin O-H bağ gerilmesi ve HOCl molekülünün O-H bağ gerilmesi açısından tartışılacaktır. Monomer nitrik asit ve HOCl moleküllerinin O-H bağ gerilmeleri MP2/aug-cc-pvdz seviyesinde sırasıyla;  $3704\text{ cm}^{-1}$  ve  $3742\text{ cm}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. Bütün yapılarda O-H bağ gerilmeleri spektrumda kırmızıya kaymıştır. Nitrik aside ait O-H bağ gerilmesi için en büyük kırmızıya kayma Şekil 4.27b yapısında  $2173\text{ kM/mol}$  pik şiddeti ile  $1603\text{ cm}^{-1}$  olarak elde edilmiştir. Bu yapıda nitrik asit su molekülüne proton verici olarak davranmaktadır. Nitrik asidin moleküler halde kaldığı Şekil 4.27a yapısında O-H bağ gerilmesi, HOCl molekülünün O-H bağ gerilmesi ile çakışmaktadır. Her iki pikte spektrumda  $2454$  ve  $2739\text{ cm}^{-1}$  de pik vermektedir. Proton tranfer parametreleri açısından değerlendirildiğinde Şekil 4.27a ve b yapıları negatif  $\rho_{\text{PT}}$  değerlerine sahiptirler. Ancak, Şekil 4.27b yapısında nitrik asit su molekülüne proton verici olarak davrandığı için O-H bağ gerilmesi Şekil 4.27a yapısına göre daha fazladır. Benzer durum  $\text{HNO}_3\text{...HCl...}(\text{H}_2\text{O})_n$   $n=1-6$  kümelerinde de gözlenmiştir.

HOCl molekülüne ait O-H bağ gerilmesi için en büyük kırmızıya kayma Şekil 4.27a yapısında gözlenmiştir. Bu yapıda HOCl molekülü nitrik asitten proton alıp, suya proton vermektedir. O-H bağ gerilmesi, nitrik asidin O-H gerilmesi ile çakışmaktadır. Kırmızıya kayma miktarları  $1288$  ve  $1003\text{ cm}^{-1}$ ’dir. Diğer taraftan HOCl’nin nitrat iyonu ile etkileştiği Şekil 4.27c yapısında O-H bağı  $524\text{ cm}^{-1}$  kırmızıya kayarken; Şekil 4.27b yapısında  $193\text{ cm}^{-1}$  kırmızıya kaymıştır. Şekil 4.27a ve b yapıları karşılaştırıldığında HOCl molekülünün suya proton verici olarak davrandığı Şekil 4.27a yapısında kırmızıya kayma miktarı en fazladır. Benzer durum H-Cl bağı için  $\text{HNO}_3\text{...HCl...}(\text{H}_2\text{O})_n$   $n=1-6$  kümelerinde de gözlenmiştir.

Şekil 4.27’de verilen üç yapıda ortalama 130 K sıcaklıkta 4 ps zaman aralığında BLYP/qzv3p seviyesinde moleküler dinamik simülasyona tabi tutulmuşlardır. Simülasyon süresince toplam spektrum dipol-dipol korelasyon fonksiyonunun Fourier Dönüşümü ile elde edilmiştir (Buch et al., 2007b). Yapılara ait spektrumlar Şekil 4.30’da verilmiştir.



Şekil 4.30. Şekil 4.27a-c’de verilen  $\text{HNO}_3 \dots \text{HOCl} \dots (\text{H}_2\text{O})_4$  yapılarının dipol-dipol korelasyon fonksiyonunun Fourier Dönüşümü ile elde edilen toplam spektrumları

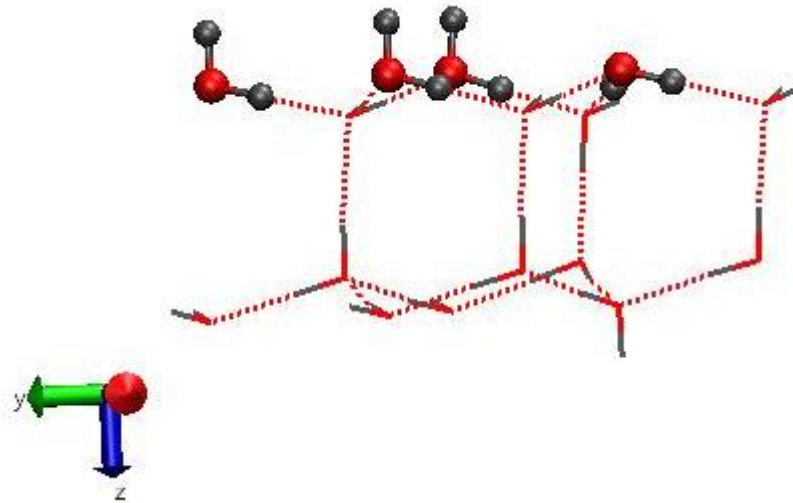
Şekil 4.27a-c’de verilen yapılara ait toplam spektrumlara bakıldığında a yapısı haricinde diğer iki yapıda simülasyon süresince sürekli bir absorpsiyon söz konusudur. Optimizasyon sonunda Şekil 4.27b yapısında moleküler olarak elde edilen nitrik asit sisteme ilave edilen kinetik enerji ile simülasyon süresince su molekülü ile proton paylaşımı içindedir. Şekil 4.27b ve c yapılarında 1600 ile 2500  $\text{cm}^{-1}$  aralığında sürekli absorpsiyon olduğu gözlenmiştir. Bu durum, her iki yapıya ait spektrumların altında gözlemlenen sürekliliktir (Zundel, 2000). Diğer taraftan Şekil 4.27a yapısında nitrik asit simülasyon süresince moleküler halde kalmıştır. Hem nitrik asidin hem de HOCl molekülünün O-H bağ gerilmeleri spektrumda 2500 ile 3500  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde gözlenmiştir. Spektrumun 3500 ile 3900  $\text{cm}^{-1}$  bölge aralığı ise su

moleküllerine ait O-H bağ gerilmelerine aittir. Diğer taraftan nitrik asidin nitrat kısmına ait NO<sub>2</sub> simetrik, N-O-H bükülme ve NO<sub>2</sub> asimetrik gerilmeleri düşük pik şiddetleri ile yaklaşık 1000 ile 1600 cm<sup>-1</sup> aralığında gözlenmiştir.

#### 4.6. HNO<sub>3</sub>...Buz ve HNO<sub>3</sub>...X...Buz, X=HCl, HOCl etkileşim sonuçları

Çalışmanın son kısmında nitrik asidin 16 tane su molekülünden oluşan kristal bir buz diliminde ki solvasyon ve iyonlaşma mekanizması araştırılmıştır. Şimdiye kadar verilen sonuçların hepsinde nitrik asit küçük su kümelerinde incelenmişti. Kümeler ile çalışmak, yoğun fazın özelliklerini anlamak için de oldukça faydalıdır. İncelenen moleküllerden oluşan kümeler, büyük hacim fazlı sistemlerin izole edilmiş türleri arasındadır. Bu nedenle yoğun fazın bazı özelliklerinin kümelerde var olduğu kabul edilir. HNO<sub>3</sub>'ün farklı sayıda su içeren ve farklı sistemler ile etkileşim sonuçları göz önüne alınarak bu kısımda gerçeğe yakın bir buz modeli oluşturularak HNO<sub>3</sub>'ün solvasyon ve iyonlaşması incelenmiştir.

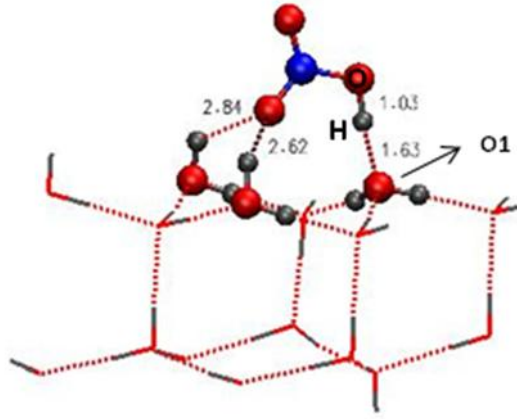
HNO<sub>3</sub>...Buz ve HNO<sub>3</sub>...X...Buz, X=HCl, HOCl asit etkileşimleri için, 16 tane su molekülünden oluşan kristal hegzagonal buz dilimi modeli kullanılmıştır. Bu buz dilimi modeli literatürde yapılmış bir çalışmadan alınmıştır (Mantz et al., 2001b) ve aşağıda Şekil 4.31'de gösterilmiştir.



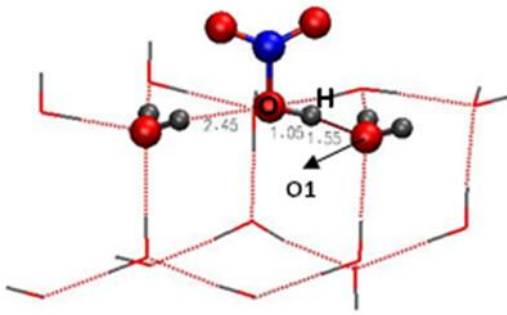
Şekil 4.31. BLYP/qzv3p seviyesinde optimize edilmiş kristal buz dilimi

Kullanılan buz diliminin birim hücre değeri  $a=9,046 \text{ \AA}$ ,  $b=9,046 \text{ \AA}$  ve  $c=7,367 \text{ \AA}$ 'dur. Şekil 4.31'de verilen ve 16 tane su molekülünden oluşan buz dilimi iki tabakalı olup, her tabakada ikili katmandan (bilayer) oluşmaktadır. Buz yüzeyi oluşturabilmek Şekil 4.31'de verilen buz dilimi, x ve y eksenlerinde periodik sınır şartları kullanılarak uzatılmıştır. Bunun yanında z ekseninden de vakuma karşı bırakılmıştır. Bunun için c kutu boyutu iki katına çıkartılarak ( $c=14,734 \text{ \AA}$ ) vakum oluşturulmuştur. Daha sonra Quickstep ile BLYP/qzv3p seviyesinde optimize edilmiştir. Buz yüzeyi yüzeyin bir özelliği olan serbest oksijen ve hidrojen atomlarından oluşmaktadır. Şekil 4.31'de gösterildiği gibi yüzeyde 3 tane serbest hidrojen ve bir tane serbest oksijen atomu mevcuttur. Buz yüzeyi bu bağlanma bölgeleri açısından adsorbatlar için etkin bir alan oluşturmaktadır. Şekil 4.32'de buz yüzeyine yerleştirilerek optimize edilen farklı buz yapıları verilmiştir. Yapıların hepsi nitrik asidin küçük su kümeleri analizinden elde edilen verilere göre oluşturulmuştur. Nitrik asidin oto-iyonlaşma şartları için en az beş su molekülüne ihtiyacı olduğu belirtilmişti. Bunun yanında nitrik asidin su molekülleri ile beraber üç koordinasyon yapması gerekmektedir. Şekil 4.32a-e yapılarına bakıldığında nitrik asit e yapısı haricinde hiçbir yapıda iyonik halde değildir.

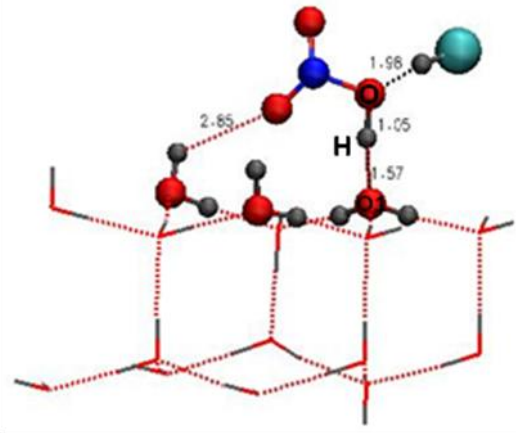




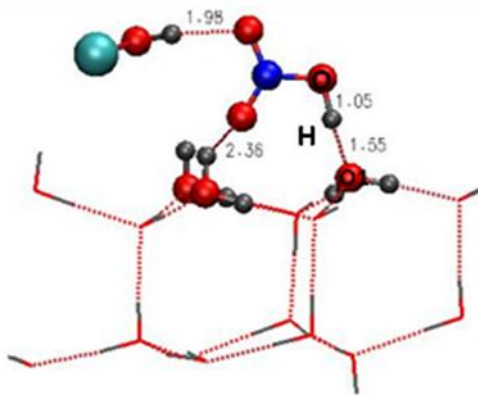
(a)



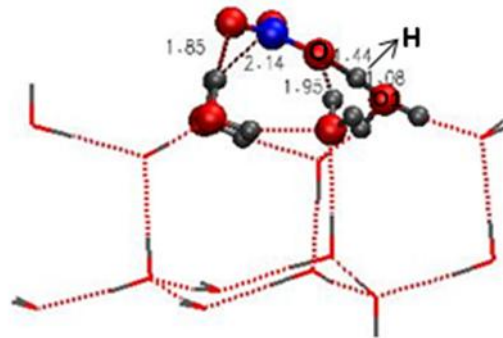
(b)



(c)



(d)



(e)

Şekil 4.32. BLYP/qzv3p seviyesinde  $\text{HNO}_3 \dots \text{Buz}$  (a-c),  $\text{HNO}_3 \dots \text{X} \dots \text{Buz}$  (d-e) optimize edilmiş buz yapıları

Nitrik asit ile yapılan çalışmaların çoğu sıvı fazdadır ve yapılan çalışmaların ortak noktası nitrik asidin sıvı yüzeyinde moleküler olarak kaldığı ve iyonlaşmaya uğramadığıdır (Schnitzer et al., 1999; Shultz et al., 2000; Schnitzer et al., 2000; Kuo et al., 2007; Kido Soule et al., 2007; Bianco et al., 2007; Yang et al., 2001; Shamay et al., 2007; Ardura and Donaldson, 2009; Wang et al., 2009; 2011). Şekil 4.32'de verilen yapıların içinde a, c, d yapılarında nitrik asit yüzeyde üç koordinasyonludur. Şekil 4.32c ve d yapıları haricindeki yapılarda nitrik asit koordinasyonlarını su molekülleri ile yapmaktadır. Şekil 4.32d ve e yapılarında nitrik asit üç koordinasyonundan birini HCl veya HOCl ile yapmaktadır. Bunun dışında Şekil 4.32b yapısında nitrik asit yüzeyde iki ve Şekil 4.32e yapısında dört koordinasyonludur. Çalışmada kullanılan buz modeli kristal bir yapıdır. Ancak deneysel bazı çalışmalar buzun kristal yapıda olmayan buz fazında bulunduğunu göstermiştir (Glebov et al., 2000). Bunun yanında nitrik asidin atmosferde polar stratosferik bulutlarda hidrat türlerinin olduğu bilinmektedir (Ritzhaupt and Devlin, 1991). Bu sebepten dolayı buz yüzeyinde farklı bölgelerde kusurlar oluşturulmuştur. Şekil 4.32b yapısında nitrik asit yüzeydeki bir tane su molekülü ile yer değiştirilerek oluşturulmuştur. Ancak optimizasyon sonunda yüzeyde iki koordinasyonlu olup, moleküler halde kalmıştır. İyonik olarak elde edilen Şekil 4.32e yapısı oluşturulurken yüzeyde su molekülleri arasındaki bir tane hidrojen bağı kırılıp, o bölgeye nitrik asit yerleştirilmiştir. Şekil 4.32e yapısı Şekil 4.32a yapısından sadece 0,04 kkal/mol enerji farkı ile daha kararlıdır. Dolayısıyla, kırılan bir hidrojen bağı yerine ilave edilen nitrik asit gerekli olan enerjiyi karşılamaktadır. Şekil 4.32c ve d yapılarının bağlanma enerjileri ise sırasıyla; -12,81 ve -13,67 kkal/mol olarak hesaplanmıştır.

Çalışma kapsamında nitrik asit buz yüzeyine farklı konfigürasyonlar içerecek şekilde de yerleştirilmiştir. Örneğin; buz yüzeyine paralel yani oksijen atomları yüzeydeki serbest hidrojen atomları ile etkileşecek şekilde konulmuştur. Ancak bu yapıların optimizasyonu sonunda, nitrik asidin etkileştiği su molekülünün oksijen atomu ile lineer bir hidrojen bağı yapmak istemesi sebebiyle yüzeye dik hale dönmüştür.

#### 4.6.1. HNO<sub>3</sub>...Buz ve HNO<sub>3</sub>...X...Buz, X=HCl, HOCl etkileşimlerinin yapısal parametre sonuçları

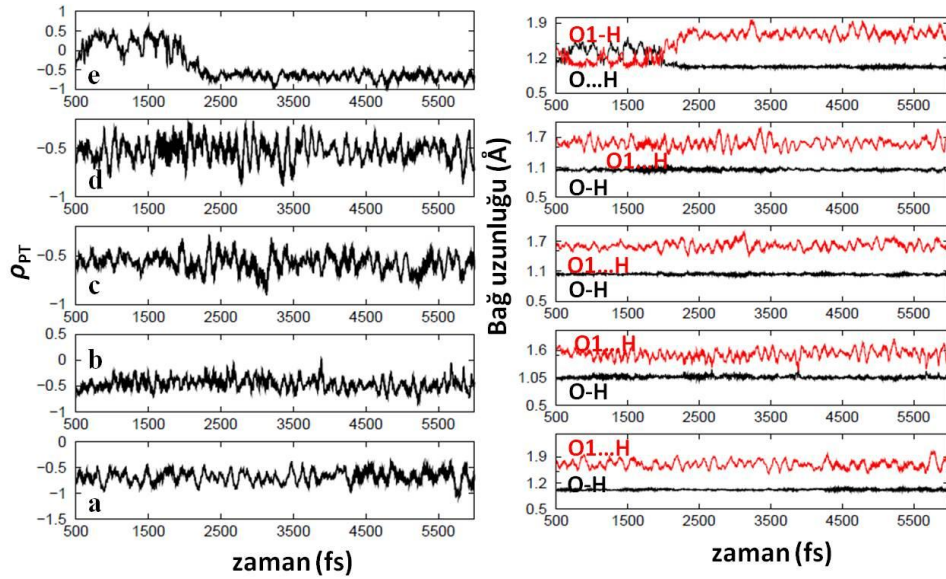
Şekil 4.32a-e’de verilen optimize olmuş buz yapılarının yapısal parametre değerlerinden elde edilen proton transfer parametreleri ( $\rho_{PT}$ ) hem statik hem de dinamik olarak analiz edilmiştir. Statik hesaplamalardan elde edilen  $\rho_{PT}$  değerleri Çizelge 4.32’de verilmiştir. Şekil 4.32’de verilen buz yapılarının önemli bağ uzunlukları resim üzerinde gösterilmiştir. Moleküler halde kalan nitrik asidin O-H bağ uzunluğu Şekil 4.32a-d yapılarında 1,03 Å-1,05 Å aralığındadır. Nitrik asidin etkileşim halinde olduğu su molekülü ile hidrojen bağ uzaklığı ise Şekil 4.32a-d yapılarında 1,55 ile 1,63 Å arasında değiştiği gözlenmiştir.

Çizelge 4.32. Şekil 4.32a-e’de verilen buz yapılarının BLYP/qzv3p seviyesinde elde edilmiş proton transfer parametreleri ( $\rho_{PT}$ )

Sistem	Proton transfer parametresi ( $\rho_{PT}$ )
Şekil 4.32a	-0,59
Şekil 4.32b	-0,49
Şekil 4.32c	-0,52
Şekil 4.32d	-0,49
Şekil 4.32e	0,36

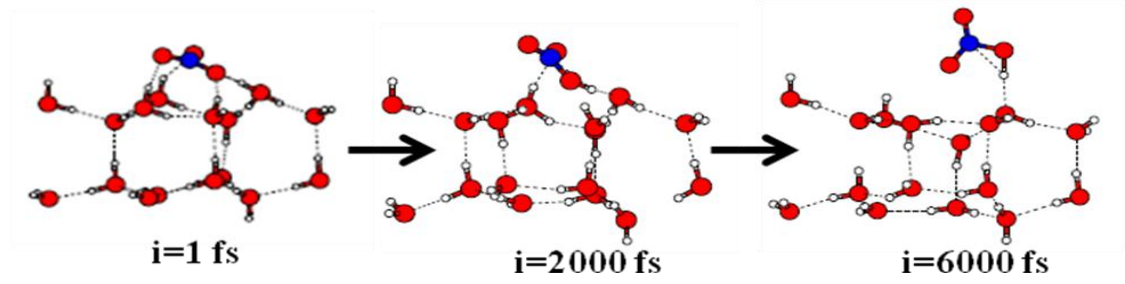
Çizelge 4.32’e bakıldığında Şekil 4.32a-d yapıları negatif proton transfer parametre değerlerine sahiptirler. Bu dört yapının içinde Şekil 4.32b yapısı hariç diğer yapılarda nitrik asit buz yüzeyinde üç koordinasyonludur. Proton transfer parametreleri Şekil 4.32a-d yapıları için -0,49 ile -0,59 Å aralığında değiştiği gözlenmiştir. Bu değerler küçük su kümelerindeki  $\rho_{PT}$  değerleri ile karşılaştırılabilir. Şekil 4.32a yapısı nitrik asidin üç koordinasyonlu olup moleküler olarak kaldığı N4S-5 yapısı ile kıyaslanabilir. N4S-5 yapısı için  $\rho_{PT}$  değeri BLYP/qzv3p seviyesinde -0,34 Å olarak elde edilmişti. Şekil 4.32a yapısı için bu değer daha negatif değerlidir. Benzer şekilde Şekil 4.32d yapısı, Şekil 4.27c yapısı ile kıyaslandığında proton transfer parametresi Şekil 4.27c yapısında daha sıfıra yakın bir değer (-0,22 Å) olarak elde edilmiştir. Pozitif proton transfer parametre değerine sahip olan tek yapı Şekil 4.32e’de verilen yapıdır. Proton transfer parametresi BLYP/qzv3p seviyesinde 0,36 Å olarak elde edilmiştir.

Şekil 4.32a-e’de verilen yapıların proton transfer parametreleri ayrıca dinamik olarak da analiz edilmiştir. Sisteme ilave edilen kinetik enerji ile proton hareketi gözlenmiştir. BLYP/qzv3p seviyesinde optimize edilen her bir yapı ortalama 130 K sıcaklıkta 6 ps moleküler dinamik simülasyon koşturmasına tabi tutulmuşlardır. Simülasyon süresince ortalama bağ uzunluklarından elde edilen  $\rho_{PT}$  değerleri zamana bağlı olarak Şekil 4.33’de verilmiştir.



Şekil 4.33. Şekil 4.32a-e’de verilen yapıların zamana bağlı olarak (fs) nitrik asit için hesaplanmış proton transfer parametresi ( $\rho_{PT}$ ) (solda) ve ilişkili bağ uzunlukları (Å) (sağda)

Şekil 4.32a-e’de verilen yapıların dinamik olarak elde edilmiş  $\rho_{PT}$  değerlerine bakıldığında e yapısı hariç diğer yapıların proton dalgalanması sadece negatif bölgede olduğu gözlenmiştir. Simülasyon süresince ortalama  $\rho_{PT}$  değerleri Şekil 4.32a-d yapıları için sırasıyla;  $-0,66 \text{ \AA}$  (Standart Sapma=0,34),  $-0,46 \text{ \AA}$  (SS=0,34),  $-0,57 \text{ \AA}$  (SS=0,29),  $-0,52 \text{ \AA}$  (SS=0,32) olarak elde edilmiştir. Şekil 4.32e yapısında ise sıcaklığın etkisi ile simülasyonunu ilk 2000 fs’lık zaman aralığında nitrat molekülü etkileştiği su molekülü ile proton paylaşımı içindedir. Bu zaman aralığından sonra nitrik asit moleküler hale geçmiştir. Proton transfer parametresinin zamana bağlı olarak değişimine bakıldığında (Bkz. Şekil 4.33) hem negatif hem de pozitif bölgede dalgalandığı gözlenmiştir. Ortalama  $\rho_{PT}$  değeri simülasyon süresince  $-0,38 \text{ \AA}$  (SS=0,64) olarak elde edilmiştir. Simülasyon süresince Şekil 4.32e yapısının anlık resimleri Şekil 4.34’de verilmiştir.

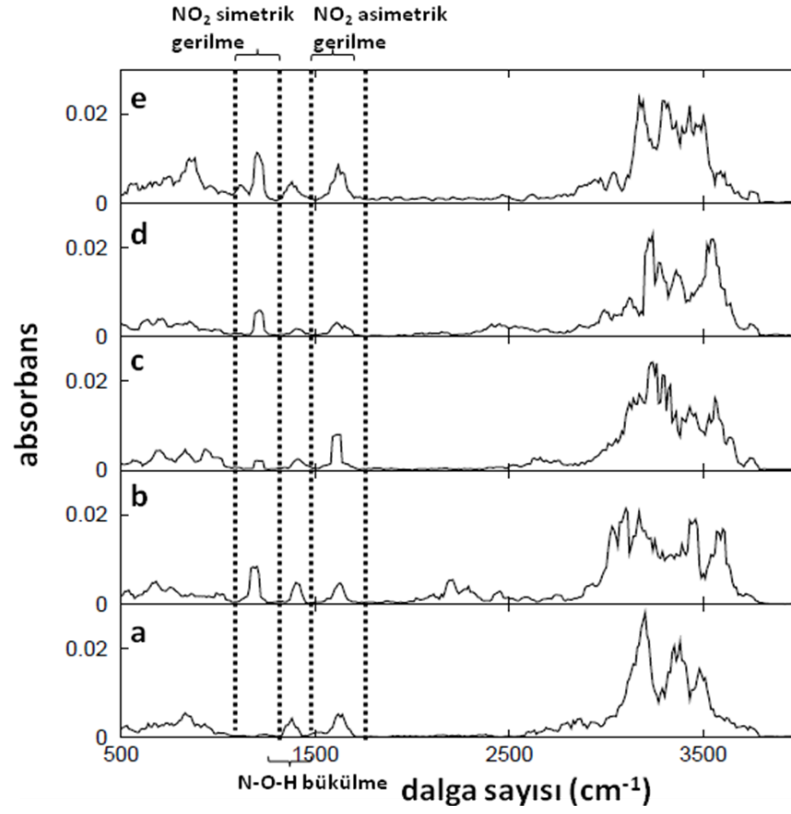


Şekil 4.34. Şekil 4.32e yapısının ortalama 130 K sıcaklıkta simülasyon süresince elde edilen anlık resimleri

Nitrik asidin iyonlaşma prosesi ayrıntılı olarak sıvı fazında Wang et al. (2009) tarafından CPMD (Car Parinello Moleküler Dinamik) ile yaklaşık 240 K sıcaklıkta çalışılmıştır. İyonlaşmanın sıvı yüzeyinin üstünde ilk su katmanında meydana gelmediği belirtilirken, nitrik asit eğer üçüncü katmana yerleştirilirse (yığın) iyonlaşmanın meydana geldiği gözlenmiştir. Eğer nitrik asit, birinci ve ikinci yüzey katmanı arasına yerleştirilirse iyonlaşmanın genellikle oluştuğu, ancak asidin ve solvasyonun yönlenmesine bağlı olduğu belirtilmiştir. Eğer  $\text{NO}_3$  kısmı veya proton alan su molekülü yeteri kadar hidratize olmazsa iyonlaşmanın meydana gelmediği belirtilmiştir. Bu durumun sıvı su derinliğine ve yönlenmeye bağlı olduğu gözlenmiştir.

#### 4.6.2. $\text{HNO}_3$ ...Buz ve $\text{HNO}_3$ ...X...Buz, X=HCl, HOCl etkileşimlerinin IR spektrum sonuçları

Şekil 4.32a-e’de verilen buz yapıları ortalama 130 K sıcaklıkta 6 ps zaman aralığında moleküler dinamik simülasyona tabi tutulmuşlardır. Simülasyon süresince toplam spektrumları dipol-dipol korelasyon fonksiyonunun Fourier Dönüşümü ile elde edilmiştir (Buch et al., 2007b) ve Şekil 4.35’de verilmiştir.



Şekil 4.35. Şekil 4.32a-e’de verilen buz yapılarının dipol-dipol korelasyon fonksiyonunun Fourier Dönüşümü sonucu elde edilen toplam spektrumları

Şekil 4.35’de verilen buz yapılarına ait spektrumlara bakıldığında nitrik aside ait O-H bağ gerilmelerinin yaklaşık  $2000 \text{ cm}^{-1}$  ile  $3500 \text{ cm}^{-1}$  aralığında geniş bir absorpsiyona sahip olduğu gözlenmiştir. Monomer nitrik asidin O-H gerilme frekansı yaklaşık  $3618 \text{ cm}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır ve O-H bağına ait gerilmeler spektrumlarda kırmızıya kaymıştır. Şekil 4.32e yapısı diğer yapıların içinde optimizasyon sonucu iyonik olarak elde edilen tek yapıdır. Ancak, sistem sıcaklığın etkisi ile simülasyon süresince farklı dinamik yolları izlemiştir. Simülasyonun yaklaşık 2 ps zaman aralığında proton, nitrat iyonu ile su molekülü arasında paylaşım halindedir. Bu zaman aralığından sonra nitrik asit moleküler hale geçmiştir. Şekil 4.35e’de verilen spektruma bakıldığında  $1600$  ile  $2500 \text{ cm}^{-1}$  aralığında sürekli absorpsiyon olduğu gözlenmiştir. Proton paylaşımı olan sistemlerin bir karakteristiği de, spektrumların altında gözlemlenen sürekliliktir (Zundel, 2000). Proton paylaşımı olmadığı sistemlerde spektrumdaki pikler x eksene kadar inerken, proton paylaşımının olduğu sistemlerde x ekseninin üstünde kalır. Şekil 4.32b yapısında da simülasyonun belli anlarında anlık proton dalgalanmaları gözlenmiştir.

Nitrik asidin nitrat kısmına ait önemli modlarından  $\text{NO}_2$  simetrik ve  $\text{NO}_2$  asimetric gerilmeler ile beraber N-OH bükülme modları Şekil 4.35’de verilen beş spektrumda da yaklaşık 1000 ile 1600  $\text{cm}^{-1}$  aralığındadır. Monomer nitrik asidin nitrat modları verilecek olursa; simetrik ve asimetric gerilmeler sırasıyla; 1244  $\text{cm}^{-1}$  ve 1633  $\text{cm}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. N-O-H bükülme modu 1260  $\text{cm}^{-1}$  dir. Şekil 4.35a-e’de verilen spektrumlarda nitrik asidin nitrat kısmının simetrik ve asimetric gerilmeleri kırmızıya kaymıştır, ama kayma büyüklüğü çok büyük değildir. N-O-H bükülme modlarında spektrumda maviye kaymıştır. Şekil 4.32c yapısında nitrik aside proton verici olarak davranan HCl molekülünün H-Cl gerilme piki 2500 ile 2800  $\text{cm}^{-1}$  aralığında gözlenmiştir. Bunun yanında su moleküllerine ait O-H gerilmeleri 3500 ile 3900  $\text{cm}^{-1}$  aralığındadır. Şekil 4.32d yapısında ki HOCl molekülünün O-H gerilme piki de bu bölge aralığında gözlenmiştir.

## 5. SONUÇ

Bu çalışma,  $\text{HNO}_3$ 'in katı su kümeleri ve buz yüzeyindeki solvasyon ve iyonlaşması ve klor içeren  $\text{HCl}$  ve  $\text{HOCl}$  gibi asitlerin solvasyon prosesine etkisini içermektedir. Çalışma kapsamında iki temel metot kullanılmıştır. Bunlardan ilki tamamen elektronik hesaplamalara dayanan ab initio hesapları, diğeri ise sistemi dinamik olarak inceleme fırsatı sunan ab initio moleküler dinamik simülasyonudur. Kuantum mekaniksel hesapların hepsi Gaussian 03 paket programı (Frisch et al., 2004) ile yapılırken, dinamik hesaplamalar Quickstep paket programı (CP2K, 2000-2004) ile yapılmıştır. Quickstep paket programı kodlamada ucuz olan DFT yöntemini içerdiği için küçük sistemler yüksek seviyeden (MP2) elektronik hesaplama tabii tutulup, test edilmiştir. Çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar kısaca şöyle özetlenebilir: Nitrik asitin buz yüzeyindeki solvasyon ve iyonlaşma mekanizmasının anlaşılabilmesi için ilk önce küçük su kümelerindeki oto-iyonlaşma prosesi incelenmiştir. Literatürde nitrik asidin küçük su kümeleri ile ilgili çok fazla çalışma bulunmamaktadır. Yapılan çalışmalar en fazla dört tane su molekülü içeren yapılar üzerinedir (McCurdy et al., 2002). Bu çalışmada farklı konfigürasyonlara sahip  $\text{HNO}_3 \dots (\text{H}_2\text{O})_4$  kümelerinde ve ilk defa  $\text{HNO}_3 \dots (\text{H}_2\text{O})_5$  kümelerinde nitrik asidin mikrosolvasyonu incelenmiştir. Bunun için farklı başlangıç konfigürasyonlarına sahip  $\text{HNO}_3 \dots (\text{H}_2\text{O})_n$   $n=1-5$  kümeleri oluşturulmuştur. Bütün kümeler B3LYP ve MP2 seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti ile kuantum mekaniksel olarak aynı zamanda BLYP/qzv3p seviyesinde ab initio moleküler dinamik simülasyonuna tabii tutulmuşlardır. Farklı seviyelerden elde edilen enerji sonuçlarına göre aynı su molekülüne sahip yapıların potansiyel enerji yüzeylerinin oldukça sığ olduğu gözlenmiştir. Asit iyonlaşma derecesi yapısal parametrelerden elde edilen proton transfer parametresi ( $\rho_{\text{PT}}$ ) ile hem statik hem de dinamik olarak analiz edilmiştir. Bu parametre ile  $\text{HNO}_3$ 'in iyonlaşma derecesinin farklı konfigürasyonlarda su molekülü sayısı ve nitrik asidin su molekülleri ile yaptığı koordinasyon sayısına göre değişiklik gösterdiği gözlenmiştir. Proton transfer parametresi ile  $\text{HNO}_3$ 'in iyonlaşma şartları üç madde halinde belirlenmiştir. Bunlardan birincisi su molekülü sayısıdır. Bu çalışmada incelenen yapılara bağlı olarak nitrik asidin oto-iyonlaşma prosesi için en az beş tane su molekülüne ihtiyacı olduğu bulunmuştur. İkinci olarak oto-iyonlaşma prosesi için önemli olan nitrik asidin koordinasyon sayısıdır. İncelenen bütün



$\text{HNO}_3 \dots (\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=1-5$ ) kümeleri nitrik asidin koordinasyon sayısını üçe tamamladığı zaman iyonlaştığını göstermiştir (örneğin; Şekil 4.2’de N5S-3,4,5,7 yapıları). Buna göre nitrik asit bir koordinasyonunu  $-\text{H}$  ucundan, diğer iki koordinasyonunuda nitrat kısmına ait herhangi oksijen atomları ile yapabileceğini göstermiştir. Son şart nitrik asidin proton verici olarak davrandığı su molekülünün koordinasyon sayısıdır. İncelenen bütün sistemlerde bu su molekülüne ait hidrojenlerin hidratize olması gerektiği bulunmuştur. Benzer sonuç farklı sistemlerde de belirlenmiştir (Buch et al., 2002; Wang and Bianco, 2011).

Nitrik asidin oto-iyonlaşma prosesi klor içeren yardımcı adsorbatlar varlığında  $\text{HNO}_3 \dots \text{X} \dots (\text{H}_2\text{O})_n$   $n=1-6$   $\text{X}=\text{HCl}$ ,  $\text{HOCl}$  küçük kümelerde de incelenmiştir. Atmosferde buz yüzeyinde meydana özellikle ozon tükenmesine neden olan birtakım heterojen reaksiyonların içinde  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  ve  $\text{HOCl}$  gibi moleküller bizzat bulunmaktadır. Dolayısıyla  $\text{HNO}_3$ ’in buz yüzeyindeki solvasyonunda  $\text{HCl}$  veya  $\text{HOCl}$  gibi moleküllerin etkisi olduğu düşünülmektedir. Çalışma kapsamında su moleküllerinin yerine ilave edilen  $\text{HCl}$  veya  $\text{HOCl}$  gibi moleküllerin nitrik asidin iyonlaşma prosesine etkisi araştırılmıştır. İlk önce en küçük sistemde  $\text{HNO}_3 \dots \text{X} \dots \text{H}_2\text{O}$   $\text{X}=\text{HCl}$ ,  $\text{HOCl}$  üçlü kümelerin hidrojen bağ özellikleri sistemin toplanamama özelliği açısından incelenmiştir.  $\text{HNO}_3 \dots \text{HCl} \dots \text{H}_2\text{O}$  üçlü kümelerinin etkileşim sonuçları Balcı and Uras-Aytemiz (2011) çalışmasında mevcuttur. Bu çalışmada incelenen üçlü sistemlerin hiçbirinde ne  $\text{HNO}_3$  ne de  $\text{HCl}$  iyonik halde bulunmamıştır.  $\text{HNO}_3 \dots \text{H}_2\text{O}$  dimer etkileşim enerjisi  $\text{HNO}_3 \dots \text{HCl}$  dimer etkileşim enerjisinden daha büyük olduğu için  $\text{HNO}_3$ ’in suya proton verici olarak davrandığı yapılar enerji açısından daha kararlı bulunmuştur (Bkz. Şekil 4.12a; Bkz. Çizelge 4.13). Ancak, en büyük toplanamama etkisi  $\text{HNO}_3$ ’in  $\text{HCl}$ ’e proton verici olarak davrandığı siklik yapıda bulunmuştur (Bkz. Şekil 4.12f). Toplanamama etkisi siklik yapıları daha kararlı hale getirmektedir. Örneğin; Şekil 4.12a ve f yapıları için toplanamama etkisinin toplam enerjiye katkısı sırasıyla; 14% ve 22% olarak hesaplanmıştır.  $\text{HNO}_3 \dots \text{HOCl} \dots \text{H}_2\text{O}$  üçlü sistemleri içinde benzer sonuçlar elde edilmiştir.  $\text{HOCl} \dots \text{H}_2\text{O}$  dimeri için etkileşim enerjisi  $\text{HCl} \dots \text{H}_2\text{O}$  dimer yapısına göre CCSD(T)/aug-cc-pvdz seviyesinde yaklaşık 1,26 kkal/mol daha karardır. Diğer taraftan  $\text{HNO}_3 \dots \text{H}_2\text{O}$  dimerine göre ise yaklaşık 2,56 kkal/mol daha kararsızdır.

HNO<sub>3</sub>...HOCl dimer etkileşimi ise HNO<sub>3</sub>...HCl etkileşiminden CCSD(T) seviyesinde yaklaşık 3 kkal/mol daha karalı elde edilmiştir. Nitrik asidin HOCl molekülünün oksijeni ile etkileştiği yapılar enerji açısından daha kararlı elde edilirken, HOCl'nin Cl atomu ile etkileştiği yapılar daha kararsız elde edilmiştir. HNO<sub>3</sub>...HOCl...H<sub>2</sub>O üçlü sistemlerinde enerji olarak en kararlı yapı Şekil 4.15a'da verilen yapıdır. Bu yapı, HNO<sub>3</sub>'in HOCl'nin oksijeni ile etkileşip, sudan proton aldığı siklik bir yapıdır. Toplanamama etkisinin kümeye katkısı bu yapı için yaklaşık 22 % olarak elde edilmiştir. Bu katkının benzer bir yapı olarak elde edilen Şekil 4.12f'de verilen HNO<sub>3</sub>...HCl...H<sub>2</sub>O yapısından daha fazla olduğu gözlenmiştir.

HNO<sub>3</sub>...X...(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> n=1-6, X=HCl, HOCl küçük kümeleri HNO<sub>3</sub>...(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> n=1-5 kümelerinden elde edilen yapılara benzer olarak bir tane su molekülü yerine HCl ya da HOCl ilave edilmesi ile oluşturulmuştur. Her iki sistemde HCl ve HOCl moleküllerinin nitrik asidin farklı solvasyon bölgeleri ile etkileştiği yapılar elde edilmiştir. HNO<sub>3</sub>...HCl...(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> n=1-6 kümelerine ait etkileşim sonuçları Balcı et al. (2011) çalışmasında mevcuttur. Bu çalışmada nitrik asidin solvasyon ve iyonlaşması su molekülü sayısı ve nitrik asidin koordinasyon sayısına göre analiz edilmiştir. Proton transfer parametreleri hem HNO<sub>3</sub> hem de HCl için hesaplanmıştır. Elde edilen yapılar arasında enerji olarak çok fark olmadığı gözlenmiştir. Bu durum HNO<sub>3</sub>'in altı tane proton alma bölgesine sahip olduğu için potansiyel enerji yüzeyinde olası birçok yapının olabileceğini göstermiştir. Nitrik asit HNO<sub>3</sub>...HCl...(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> n=1-3 kümelerinde moleküler olarak kalmıştır. Yukarıda nitrik asidin en az beş tane su molekülü ile iyonlaştığı belirtilmişti. Nitrik asidin üç koordinasyonlu olup, suya proton verdiği ve HCl'den proton aldığı HNO<sub>3</sub>...HCl...(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> kümeler içinde nitrik asidin hem iyonik hem de moleküler olarak kaldığı yapılar elde edilmiştir. Yapıların üç boyutlu yönlendirilmesine bağlı olarak bu farklılık gözlenmiştir. Nitrik asidin moleküler olarak kaldığı yapılarda statik hesaplamalar sonucu elde edilen proton transfer parametrelerinde  $\rho_{PT}$  değerinin HCl'in asidik oksijeni ile etkileştiği yapılarda daha sıfıra yakın değerler elde edilmiştir (örneğin; Şekil 4.18'de verilen NC4S-2 yapısı). Benzer durum HCl için hesaplanan  $\rho_{PT}$  değerinde de gözlenmiştir. Moleküler olarak kalan HCl'in proton transfer parametresi HNO<sub>3</sub>'den proton aldığı yapılarda (Şekil 4.16'da verilen NC2S-

5 ve 6 yapıları) daha sifira yakın değerler olarak elde edilmiştir. Literatürde HCl'in üç koordinasyonlu olduğu en az dört tane su molekülü içeren sistemlerde iyonlaştığı belirtilmiştir (Buch et al., 2002). Her iki asidinde su molekülleri ile üç koordinasyonunu sağladığı  $\text{HNO}_3 \dots \text{HCl} \dots (\text{H}_2\text{O})_n$   $n=5-6$  kümelerinde iyonlaştığı gözlenmiştir. Bu yapılarla ait  $\rho_{\text{PT}}$  değerleri hem statik hem de dinamik olarak pozitif elde edilmiştir.  $\text{HNO}_3 \dots \text{HOCl} \dots (\text{H}_2\text{O})_4$  kümeleri içinde  $\text{HNO}_3 \dots \text{HCl} \dots (\text{H}_2\text{O})_4$  kümelerine benzer sonuçlar elde edilmiştir. HOCl'nin nitrik asidin asidik oksijeni ile etkileştiği yapı iyonik olarak elde edilmiştir. Şekil 4.27c yapısı için  $\rho_{\text{PT}}$  değeri pozitif elde edilmiştir. Ancak sisteme verilen kinetik enerji ile protonun nitrat ve su molekülü arasında simülasyon süresince paylaşıldığı gözlenmiştir. Ortalama  $\rho_{\text{PT}}$  değerinde tıpkı  $\text{HNO}_3 \dots \text{HCl} \dots (\text{H}_2\text{O})_4$  ve  $\text{HNO}_3 \dots (\text{H}_2\text{O})_5$  kümelerinde de gözlendiği gibi negatif bir değer elde edilmiştir.

Son olarak nitrik asidin küçük su kümelerindeki sonuçlarına bağlı olarak solvasyon ve iyonlaşma prosesi buz yüzeyinde incelenmiştir. Buz çalışmalarının hepsi Quickstep paket programı ile yapılmıştır. Suyun katı faz hali için en dominant hal hegzagonal buzdur. Bu yüzden buz çalışmalarının hepsi hegzagonal buzda gerçekleştirilmiştir. Gerçeğe yakın bir buz modeli Mantz et al. (2001b) alışmasından alınmıştır. Çalışmada kullanılan buz modeli 16 tane su molekülünden oluşan kristal hegzagonal buzdur. Buz yüzeyi, yüzeyin bir özelliği olan serbest hidrojen ve oksijen atomlarından oluşmaktadır.  $\text{HNO}_3 \dots \text{Buz}$  ve yardımcı adsorbat varlığında  $\text{HNO}_3 \dots \text{X} \dots \text{Buz}$   $\text{X}=\text{HCl}$ ,  $\text{HOCl}$  yapıları buz yüzeyinde mevcut olan bu bölgelerde oluşturulmuştur. BLYP/qzv3p seviyesinde elde edilen optimizasyon sonuçlarında  $\text{HNO}_3$ 'in yüzeyde moleküler olarak kaldığı gözlenmiştir. Çalışmada kullanılan buz moldeli kristal bir yapıdır. Ancak deneysel bazı çalışmalar buzun kristal yapıda olmayan buz fazında bulunduğunu göstermiştir (Glebov et al., 2000). Bunun yanında nitrik asidin atmosferde polar stratosferik bulutlarda hidrat türlerinin olduğu bilinmektedir (Ritzhaupt and Devlin, 1991). Bu sebepten dolayı buz yüzeyinde farklı bölgelerde kusurlar oluşturulmuştur. Şekil 4.32b yapısında nitrik asit yüzeydeki bir tane su molekülü ile yerdeğiştirilerek oluşturulmuştur. Ancak optimizasyon sonunda yüzeyde iki koordinasyonlu olup, moleküler halde kalmıştır. İyonik olarak elde edilen Şekil 4.32e yapısı oluşturulurken yüzeyde su molekülleri

arasındaki bir tane hidrojen bağı kırılıp, o bölgeye nitrik asit yerleştirilmiştir. Buz yüzeyinde moleküler olarak kalan nitrik aside ait proton transfer parametreleri analiz edildiğinde statik olarak  $\rho_{PT}$  değerlerinin -0,49 ile -0,59 Å arasında değiştiği gözlenmiştir. Optimizasyon sonunda iyonik olarak elde edilen buz yapısı (Şekil 4.32e) pozitif  $\rho_{PT}$  değerine sahip iken ab initio moleküler dinamik simülasyonuna tabi tutulduğunda simülasyonun 2 ps zaman aralığından sonra yüzeyde moleküler halde kaldığı gözlenmiştir. Literatürde nitrik asidin sıvı faz çalışmaları da sıvı yüzeyinde nitrik asidin moleküler halde kaldığını, ancak yığın içinde hemen iyonlaştığını göstermiştir (Schnitzer et al., 1999; Shultz et al., 2000; Schnitzer et al., 2000; Kuo et al., 2007; Kido Soule et al., 2007; Bianco et al., 2007; Yang et al., 2001; Shamay et al., 2007; Ardura and Donaldson, 2009; Wang et al., 2009; 2011). Dolayısıyla; buz çalışmalarına ait sonuçlar neticesinde nitrik asidin buz yüzeyinde moleküler halde kaldığı ve yardımcı adsorbatlar varlığında da herhangi bir iyonlaşma prosesinin meydana gelmediği gözlenmiştir. Ancak bu çalışmanın bir ötesi farklı buz yapıları kullanılarak yapılabilir. Bu çalışmada kullanılan buz modeli nötr bir sistemdir. İyonik bir buz yüzeyi oluşturularak  $\text{HNO}_3$ 'ün solvasyon ve iyonlaşması incelenebilir. Literatürde buz yüzeyinin asidik mi yoksa bazik mi olduğuna dair bir kavramdan bahsedilmektedir (Buch et al., 2007c; Cwiklik et al.; 2009). Dolayısıyla, iyonik sistemlerde asitlerin solvasyon ve iyonlaşma prosesi ilginç bir konu olabilir. Bunun yanında buz yüzeyinde kusurlar oluşturularak yardımcı adsorbatlar varlığında (HCl, HOCl gibi) yine  $\text{HNO}_3$ 'ün solvasyon ve iyonlaşması incelenebilir.

## 6. KAYNAKLAR

- Abbatt, J. P. P., Molina, M. J., 1992a. Heterogeneous interactions of nitryl hypochlorite and hydrogen chloride on nitric acid trihydrate at 202 K. *Journal of Physical Chemistry*, 96 (19), 7674-7679.
- Abbatt, J. P. P., Molina, M. J., 1992b. The heterogeneous reaction of HOCl + HCl - Cl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O on ice and nitric acid trihydrate - Reaction probabilities and stratospheric implications. *Geophysical Research Letters*, 19 (5), 461-464.
- Amirand, C., Maillard, D., 1988. Spectrum and structure of water-rich water-hydracid complexes from matrix isolation spectroscopy: evidence for proton transfer. *Journal of Molecular Structure*, 176 (1-2), 181-201.
- Andrzejewska, A., Sadlej, J., 2004. Ab initio on mixed methanol-hydrogen chloride dimer and trimer. *Chemical Physics Letters*, 393 (1-3), 228-235.
- Ardura, D., Donaldson, D. J., 2009. Where does acid hydrolysis take place? *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11 (5), 857-863.
- Bacelo, D. E., Binning, R. C., Ishikawa, Y., 1999. Ab initio Monte Carlo simulated annealing study of HCl(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n=3,4) clusters. *Journal of Physical Chemistry A*, 103 (24), 4631-4640.
- Balci, M., Boylu, O., Uras-Aytemiz, N., 2007. Nonadditive effects in the mixed trimers of HCl and methanethiol. *Journal of Chemical Physics*, 126 (24), 244308-244315.
- Balci, F. M., Uras-Aytemiz, N., 2011. Interaction in the ternary complexes of HNO<sub>3</sub>···HCl···H<sub>2</sub>O: a theoretical study on energetics, structure, and spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry A*, 115 (23), 5943-5954.
- Balci, F. M., Uras-Aytemiz, N., Gomez, P. C., Escribano, R., 2011. Proton transfer and autoionization in HNO<sub>3</sub>.HCl.(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> particles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13 (40), 18145-18153.
- Barton, N., Rowland, B., Devlin, J. P., 1993. Infrared spectra of large acid hydrate clusters: formation conditions of submicron particles of nitric acid dihydrate and nitric acid trihydrate. *Journal of Physical Chemistry*, 97 (22), 5848-5851.
- Becke, A. D., 1988. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, 38 (6), 3098-3100.
- Benedict, W. S., Gailar, N., Plyler, E. K., 1956. Rotation-vibration spectra of deuterated water vapor. *Journal of Chemical Physics*, 1956, 24 (6), 1139-1165.

- Bianco, R., Wang, S. Z., Hynes, J. T., 2007. Theoretical study of the dissociation of nitric acid at a model aqueous surface. *Journal of Physical Chemistry A*, 111 (43), 11033-11042.
- Bianco, R., Wang, S., Hynes, J. T., 2008. Infrared signatures of HNO<sub>3</sub> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> at a model aqueous surface. A Theoretical Study. *Journal of Physical Chemistry A*, 112 (39), 9467-9476.
- Borrmann, S., Solomon, S., Dye, J. E., Luo, B. P., 1996. The potential of cirrus clouds for heterogeneous chlorine activation. *Geophysical Research Letters*, 23 (16), 2133-2136.
- Boys, S. F., Bernardi, F., 1970. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. *Molecular Physics*, 19 (4), 553-566.
- Braun, J., Glebov, A., Graham, A. P., Menzel, A., Toennies, J. P., 1998. Structure and phonons of the ice surface. *Physical Review Letters*, 80 (12), 2638-2641.
- Buch, V., Grozein, H., Li, I., Shultz, M. J., Tosatti, E., 2008. Proton order in the ice crystal surface. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105 (16), 5969-5974.
- Buch, V., Sadlej, J., Aytemiz-Uras, N., Devlin, J. P., 2002. Solvation and ionization of stages of HCl on ice nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry A*, 106 (41), 9374-9389.
- Buch, V., Tarbuck, T., Richmond, G. L., Groezin, H., Li, I., Shultz, M. J., 2007a. Sum frequency generation surface spectra of ice, water, and acid solution investigated by an exciton model. *Journal of Chemical Physics*, 127 (20), 204710-20424.
- Buch, V., Mohamed, F., Parrinello, M., Devlin, J. P., 2007b. A new glance at HCl-monohydrate spectroscopy, using on-the-fly dynamics. *Journal of Chemical Physics*, 126 (2), 021102-021104.
- Buch, V., Milet, A., Vacha, R., Jungwirth, P., Devlin, J. P. 2007c. Water surface is acidic. *PNAS*, 104 (18), 7342-7347.
- Cabaleiro-Lago, E. M., Hermida-Ramon, J. M., Rodriguez-Otero, J., 2002. Computational study of the dissociation of H-X acids (X=F, Cl, Br, I) in water clusters. *Journal of Chemical Physics*, 117 (7), 3160-3168.
- Canagaratna, M., Phillips, J. A., Ott, M. E., Leopold, K. R., 1998. The nitric acid-water complex: Microwave Spectrum, Structure, and Tunneling. *Journal of Physical Chemistry A*, 102 (9), 1489-1497.

- Chaban, G. M., Gerber, R. B., Janda, K. C., 2001. Transition from hydrogen bonding to ionization in  $(\text{HCl})_n(\text{NH}_3)_n$  and  $(\text{HCl})_n(\text{H}_2\text{O})_n$  clusters: Consequences for Anharmonic Vibrational Spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry A*, 105 (36), 8323-8332.
- Cheshnovsky, O., Leutwyler, S., *Journal of Chemical Physics*, 1988. Proton transfer in neutral gas-phase clusters:  $\alpha$ -Naphthol. $(\text{NH}_3)_n$  88 (7), 4127-4138.
- Clary, D. C., Wang, L., 1997. Influence of surface defects on the adsorption of HCl on ice. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 93(16), 2763-2767.
- Cox, A. P., Riveros, J. M., 1965. Microwave spectrum and structure of nitric acid. *Journal of Chemical Physics*, 42 (9), 3106-3112.
- CP2K, <http://cp2k.berlios.de>, 2000-2004.
- Craddock, M. B., Brauer, C. S., Leopold, K. R., 2008. Microwave spectrum, structure, and internal dynamics of the nitric acid dihydrate complex. *Journal of Physical Chemistry A*, 112 (3), 488-496.
- Cwiklik, L., Devlin, J. P., Buch, V. 2009. Hydroxide impurity in ice. *Journal of Physical Chemistry A*, 113 (26), 7482-7490.
- D'Auria, R., Turco, R. P., Houk, K. N., 2004. Effects of hydration on the properties of protonated-water-nitric acid clusters. *Journal of Physical Chemistry A*, 108 (17), 3756-3765.
- Devlin, J. P., Uras, N., Rahman, M., Buch, V., 1999. Covalent and ionic states of strong acids at the ice surface. *Israel Journal of Chemistry*, 39 (3-4), 261-272.
- Devlin, J. P., Uras, N., Sadlej, J., Buch, V., 2002. Discrete stages in the solvation and ionization of hydrogen chloride adsorbed on ice particles. *Nature*, 417 (6886), 269-271.
- Dibble, T. S., Francisco, J. S., 1995. Ab-initio study of the structure, binding-energy, and vibrations of the HOCl-H<sub>2</sub>O complex. *Journal of Physical Chemistry*, 99 (7), 1919-1922.
- Dimitrova, Y., 2004. Structure, stability and vibrational spectrum of the hydrogen-bonded complex between HNO<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O-ab initio and DFT studies. *Specrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 60 (1), 1-8.
- Escribano, R., Couceiro, M., Gomez, P. C., Carrasco, E., Moreno, M. A., Herrero, V. J., 2003. The nitric acid hydrates: ab initio molecular study, and RAIR Spectra of the Solids. *Journal of Physical Chemistry A*, 107 (5), 651-661.

- Fernandez, M. A., Hynes, R. G., Cox, R. A., 2005. Kinetics of ClONO<sub>2</sub> reactive uptake on ice surfaces at temperatures of the upper troposphere. *Journal of Physical Chemistry A*, 109 (44), 9986-9996.
- Fernandez-Torre, D., Escribano, R., Archer, T., Pruneda, J. M., Artacho, E., 2004. First-Principles infrared spectrum of nitric acid and nitric acid monohydrate crystals. *Journal of Physical Chemistry A*, 108 (47), 10535-10541.
- Fletcher, N. H., 1992. Reconstruction of ice crystal surfaces at low temperatures. *Philosophical Magazine B*, 66 (1), 109-115.
- Flores, O. I. A., Bernal-Uruchurtu, M. I., 2010. Charge separation process in water clusters containing HCl. Molecular dynamics study using semiempirical hamiltonians. *Journal of Physical Chemistry A*, 114 (34), 8975-8983.
- Frisch, M. J., Delbene, J. E., Binkley, J. S., Schaefer, H. F., 1986. Extensive theoretical studies of the hydrogen-bonded complexes (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>H<sup>+</sup>, (HF)<sub>2</sub>, (HF)<sub>2</sub>H<sup>+</sup>, F<sub>2</sub>H<sup>-</sup>, and (NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. *Journal of Chemical Physics*, 84 (4), 2279-2289.
- Gaussian 03, Revision C.02, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; and Pople, J. A.; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- Geiger, F. M., Hicks, J. M., De Dios, A. C., 1998. Ab initio study of HOCl, HCl, H<sub>2</sub>O, and Cl<sub>2</sub> interacting with four water molecules. *Journal of Physical Chemistry A*, 102 (9), 1514-1522.
- Gertner, B. J., Hynes, J. T., 1996. Molecular dynamics simulation of hydrochloric acid ionization at the surface of stratospheric ice. *Science*, 271 (5255), 1563-1566.



- Gilli, P., Pretto, L., Bertolasi, V., Gilli, G., 2009. Predicting hydrogen-bond strengths from acid–base molecular properties. The  $pK_a$  slide rule: toward the solution of a long-lasting problem. *Accounts of chemical research*, 42 (1), 33-44.
- Girardet, C., Toubin, C., 2001. Molecular atmospheric pollutant adsorption on ice: a theoretical survey. *Surface Science Reports*, 44 (7-8), 159-238.
- Glebov, A., Graham, A. P., Menzel, A., Toennies, J. P., Senet, P., 2000. A helium atom scattering study of the structure and phonon dynamics of the ice surface. *Journal of Chemical Physics*, 112 (24), 11011-11022.
- Goedecker, S., Teter, M., Hutter, J., 1996. Separable dual-space Gaussian pseudopotentials. *Physical Review B*, 54 (3), 1703-1710.
- Gomez, P. C., Galvez, O., Escribano, R., 2009. Theoretical study of atmospheric clusters:  $\text{HNO}_3\text{-HCl-H}_2\text{O}$ . *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11 (42), 9710-9719.
- Gomez, P. C., Galvez, O., Mosteo, R. G., Puzzarini, C., Escribano, R., 2010. Clusters of atmospheric relevance:  $\text{H}_2\text{O/HCl/HNO}_3$ . Prediction of IR & MW spectra. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12 (18), 4617-4624.
- Graham, A. P., Toennies, J. P., 2003. The adsorption of xenon on crystalline ice surfaces grown on Pt(111) studied with helium atom scattering. *Journal of Chemical Physics*, 118 (6) 2879-2885.
- Groenzin, H., Li, I., Buch, V., Shultz, M. J., 2007. The single-crystal, basal face of ice  $I_h$  investigated with sum frequency generation. *Journal of Chemical Physics*, 127 (21), 214502-214509.
- Hanson, D. R., Ravishankara, A. R., 1992. Investigation of the reactive and nonreactive processes involving nitryl hypochlorite and hydrogen chloride on water and nitric acid doped ice. *Journal of Physical Chemistry*, 96 (6), 2682-2691.
- Hashimoto, T., Iwata, S., 2002. Theoretical study on the weakly-bound complexes in the reactions of hydroxyl radical with saturated hydrocarbons (methane, ethane, and propane). *Journal of Physical Chemistry A*, 106 (11), 2652-2658.
- Hobbs, V., 1974. *Ice Physics*. United States, Oxford University Press Inc., 837, New York.
- Hobza, P., Bludsky, P., Suhai, S., 1999. Reliable theoretical treatment of molecular clusters: Counterpoise-corrected potential energy surface and anharmonic vibrational frequencies of the water dimer. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1 (13), 3073-3078.

- Iedema, M. J., Dresser, M. J., Doering, D. L., Rowland, J. B., Hess, W. P., Tsekouras, A. A., Cowin, J. P., 1998. Ferroelectricity in water ice. *Journal of Physical Chemistry B*, 102 (46), 9203-9214.
- Karthikeyan, S., Park, M., Shin, I., Kim, K. S., 2008. Structure, stability, thermodynamic properties, and infrared spectra of the protonated water octamer  $H^+(H_2O)_8$ . *Journal of Physical Chemistry A*, 112 (41), 10120-10124.
- Kazazic, S., Kazazic, S., Klasinc, L., McGlynn, S. P., Pryor, W. A., 2001. On the proton affinity of peroxyxynitrite and peroxyxynitrous acid. *Croatica Chemica Acta*, 74 (2), 271-275.
- Kido Soule, M. C., Blower, P. G., Richmond, G. L., 2007. Nonlinear vibrational spectroscopic studies of the adsorption and speciation of nitric acid at the vapor/acid solution interface. *Journal of Physical Chemistry A*, 111 (17), 3349-3357.
- Kisiel, Z., Bialkowska-Jaworska, E., Pszczolkowski, L., Milet, A., Struniewicz, C., Moszynski, R., Sadlej, J., 2000. Structure and properties of the weakly bound trimer  $(H_2O)_2HCl$  observed by rotational spectroscopy. *Journal of Chemical Physics*, 112 (13), 5767-5776.
- Knochenmuss, R., Cheshnovsky, O., Leutwyler, S., 1988. Proton transfer reactions in neutral gas-phase clusters: 1-Naphthol with  $H_2O$ ,  $D_2O$ ,  $CH_3OH$ ,  $NH_3$  and piperidine. *Chemical Physics Letters*, 144 (4), 317-323.
- Krack, M., Mohamed, F., Parinello, M., VandeVondele, J., Chassaing, T., Hutter, J., 2005. QUICKSTEP: Fast and accurate density functional calculations using a mixed Gaussian and plane waves approach. *Computer Physics Communications*, 167 (2), 103-128.
- Kroes, G. J., Clary, D. C., 1992. Sticking of HCl and ClOH to Ice: A computational study. *Journal of Physical Chemistry*, 96 (17), 7079-7088.
- Kuo, M. H., David, A., Kamelamela, N., White, M., Shultz, M. J., 2007. Nitric acid-water interaction probed via isolation in carbon tetrachloride. *Journal of Physical Chemistry C*, 111 (25), 8827-8831.
- Kurnig, I. J., Scheiner, S., 1987. Ab Initio Investigation of the structures of hydrogen halide-amin complexes in the gas phase and in a polarizable medium. *International Journal of Quantum Chemistry: Quantum Biology Symposium*, 14, 47-56.
- Lee, C. T., Yang, W. T., Parr, R. G., 1988. Development of the Colle-Salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 37 (2), 785-789.

- Lee, C., Sosa, C., Planas M., Novoa, J. J., 1996. A theoretical study of the ionic dissociation of HF, HCl and H<sub>2</sub>S in water clusters. *Journal of Chemical Physics*, 104 (18), 7081-7085.
- Leopold, K. R., 2011. Hydrated acid clusters. *Annual Review of Physical Chemistry*, 62 (1), 327-349.
- Lowe, D., MacKenzie, A. R., 2008. Review of polar stratospheric cloud microphysics and chemistry. *Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics*, 70 (1), 13-40.
- Mantz, Y. A., Geiger, F. M., Molina, L. T., Molina, M. J., Trout, B. L., 2001a. The interaction of HCl with the (0001) face of hexagonal ice studied theoretically via Car-Parrinello molecular dynamics. *Chemical Physics Letters*, 348 (3-4), 285-292.
- Mantz, Y. A., Geiger, F. M., Molina, L. T., Molina, M. J., Trout, B. L., 2001b. First-principles theoretical study of molecular HCl adsorption on a hexagonal ice (0001) surface. *Journal of Physical Chemistry A*, 105 (29), 7037-7046.
- Mantz, Y. A., Geiger, F. M., Molina, L. T., Molina, M. J., Trout, B. L., 2002. A theoretical study of the interaction of HCl with crystalline NAT. *Journal of Physical Chemistry A*, 106 (30), 6972-6981.
- Masia, M., Forbert, H., Marx, D., 2007. Connecting structure to infrared spectra of molecular and autodissociated HCl-water aggregates. *Journal of Physical Chemistry A*, 111 (49), 12181-12191.
- Materer, N., Starke, U., Barbieri, A., Van Hove, M. A., Somorjai, G. A., Kroes, G. J., Minot, C., 1995. Molecular surface structure of a low-temperature ice Ih(0001) crystal. *Journal of Physical Chemistry*, 99 (17), 6267-6269.
- Materer, N., Starke, U., Barbieri, A., Van Hove, M. A., Somorjai, G. A., Kroes, G. J., Minot, C., 1997. Molecular surface structure of ice(0001): dynamical low-energy electron diffraction, total-energy calculations and molecular dynamics simulations. *Surface Science*, 381 (2-3), 190-210.
- McCurdy, P. R., Hess, W. P., Xantheas, S. S., 2002. Nitric acid-water complexes: Theoretical calculations and comparison to experiment. *Journal of Physical Chemistry A*, 106 (33), 7628-7635.
- McNeill, V. F., Geiger, F. M., Loerting, T., Trout, B. L., Molina, L. T., Molina, M. J., 2007. Interaction of hydrogen chloride with ice surfaces: The effects of grain size, surface roughness, and surface disorder. *Journal of Physical Chemistry A*, 111 (28), 6274-6284.

- Mielke, Z., Tokhadze, K. G., Hulkiewicz, M., Schriver-Mazzuoli, L., Schriver, A., Roux, F., 1999. Infrared matrix-isolation studies of methane nitric-acid system. *Journal of Physical Chemistry*, 99 (26), 10498-10505.
- Milet, A., Struniewicz, C., Moszynski, R., Wormer, P. E. S., 2001. Theoretical study of the protolytic dissociation of HCl in water clusters. *Journal of Chemical Physics*, 115 (1), 349-356.
- Miller, Y., Gerber, R. B., 2008. Dynamics of proton recombination with  $\text{NO}_3^-$  anion in water clusters. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10 (8), 1091-1093.
- Miyake, T., Aida, M., 2003. Hydrogen bonding patterns in water clusters: trimer, tetramer and pentamer. *Internet Electronic Journal of Molecular Design*, 2 (1), 24-32.
- Molina, M. J., Tso, T. -L., Molina, L. T., Wang, F. C. -Y., 1987. Antarctic stratospheric chemistry of chlorine nitrate, hydrogen chloride, and ice: release of active chlorine. *Science*, 238 (4831), 1253-1257.
- Morrison, A. M., Flynn, S. D., Liang, T., Douberly, G. E., 2010. Infrared spectroscopy of  $(\text{HCl})_m(\text{H}_2\text{O})_n$  clusters in helium nanodroplets: definitive assignments in the HCl stretch region. *Journal of Physical Chemistry A*, 114 (31), 8090-8098.
- Murillo, J., David, J., Restrepo, A., 2010. Insights into the structure and stability of the carbonic acid dimer. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12 (36), 10963-10970.
- Odde, S., Mhin, B. J., Lee, S., Lee, H. M., Kim, K. S., 2004. Dissociation chemistry of hydrogen halides in water. *Journal of Chemical Physics*, 120 (20), 9524-9535.
- Oppliger, R., Allanic, A., Rossi, M. J., 1997. Real-time kinetics of the uptake of  $\text{ClONO}_2$  on ice and in the presence of HCl in the temperature range  $160 \text{ K} \leq T \leq 200 \text{ K}$ . *Journal of Physical Chemistry A*, 101 (10), 1903-1911.
- Ortiz-Repiso, M., Escribano, R., Gomez, P. C., 2000. Structure and spectra of  $\text{HOCl}(\text{H}_2\text{O})_n$  clusters,  $n = 1-4$ : a theoretical calculation. *Journal of Physical Chemistry A*, 104 (3), 600-609.
- Packerö, M. J., Clary, D. C., 1995. Interaction of HCl with water clusters:  $(\text{H}_2\text{O})_n \text{HCl}$ ,  $n = 1-3$ . *Journal of Physical Chemistry*, 99 (39), 14323-14333.
- Pathak, A. K., Mukherjee, T., Maity, D. K., 2008. Microhydration of  $\text{NO}_3^-$ : a theoretical study on structure, stability and IR spectra. *Journal of Physical Chemistry A*, 112 (15), 3399-3408.

- Peterson, K. A., Dunning, T. H., 1995. Benchmark calculations with correlated molecular wave functions. VII. Binding energy and structure of the HF dimer. *Journal of Chemical Physics*, 1995, 102 (5), 2032-2041.
- Petrenko, V. F., Whitworth, R. W., 1999. *Physics of ice*. United States, Oxford University Press Inc., 373, New York.
- Planas, M., Lee, C., Novoa, J. J., 1996. Kinetics of the proton transfer in  $X \cdots (H_2O)_4$  clusters ( $X = H_2O, NH_3, H_2S,$  and  $HCl$ ): evidence of a concerted mechanism. *Journal of Physical Chemistry*, 100 (41), 16495-16501.
- Pursell, C. J., Everest, M. A., Falgout, M. E., Sanchez, D. D. 2002. Ionization of nitric acid on Ice. *Journal of Physical Chemistry A*, 106 (34), 7764-7768.
- Ramazan, K. A., Wingen, L. M., Miller, Y., Chaban, G. M., Gerber, R. B., Xantheas, S. S., Finlayson-Pitts, B. J., 2006. New experimental and theoretical approach to the heterogeneous hydrolysis of  $NO_2$ : key role of molecular nitric acid and its complexes. *Journal of Physical Chemistry A*, 110 (21), 6886-6897.
- Re, S., Osamura, Y., Suzuki Y., Schaefer III, H. F., 1998. Structures and stability of hydrated clusters of hydrogen chloride,  $HCl(H_2O)_n$ ,  $n=1-5$ . *Journal of Chemical Physics*, 109 (3), 973-977.
- Ritzhaupt, G., Devlin, J. P., 1977. Ionic vs. molecular nature of monomeric ammonium and hydronium nitrate. Infrared spectra of hydronium nitrate ( $H_3O^+NO_3^-$ ) and ammonium nitrate ( $NH_4^+NO_3^-$ ) solvated in argon matrices. *Journal of Physical Chemistry*, 81 (6), 521-525.
- Ritzhaupt, G., Devlin, J. P., 1991. Infrared spectra of nitric and hydrochloric acid hydrate thin films. *Journal of Physical Chemistry*, 95 (1), 90-95.
- Robinson-Brown, A., Doren, D. J., 1997. HOCl Adsorption on ice surfaces. *Journal of Physical Chemistry B*, 101 (32), 6308-6312.
- Sannigrabi, A. B., Nandi, P. K., Schleyer, P. v. R., 1994. Ab initio study of cation-dipole interactions. Proton, lithium, and sodium affinities of hydrogen and alkali halides and natural orbital study of bonding. *Journal of the American Chemical Society*, 116 (16), 7225-7232.
- Scheiner, S., Ed., *Molecular Interactions. From van der waals to strongly bound complexes*. Wiley Press, 1997.
- Schnitzer, C., Baldelli, S., Campbell, D. J., Shultz, M. J., 1999. Sum frequency generation of O-H vibrations on the surface of  $H_2O/HNO_3$  solutions and liquid  $HNO_3$ . *Journal of Physical Chemistry A*, 103 (32), 6383-6386.

- Schnitzer, C., Baldelli, S., Shultz, M. J., 2000. Sum frequency generation of water on NaCl, NaNO<sub>3</sub>, KHSO<sub>4</sub>, HCl, HNO<sub>3</sub>, and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aqueous solutions. *Journal of Physical Chemistry B*, 104 (3), 585-590.
- Scott, J. B., Wright, J., 2004. Computational investigation of the solvation of nitric acid: formation of the NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> ion pair. *Journal of Physical Chemistry A*, 108 (47), 10578-10585.
- Sedo, G., Doran, J. L., Leopold, K. R., 2009. Partial proton transfer in the nitric acid trihydrate complex. *Journal of Physical Chemistry A*, 113 (42), 11301-11310.
- Seinfeld, J. H., Pandis, S. N., 1998. *Atmospheric chemistry and physics*. New York, Wiley, 1326.
- Shamay, E. S., Buch, V., Parrinello, M., Richmond, G. L., 2007. At the water's edge: nitric acid as a weak acid. *Journal of the American Chemical Society*, 129 (43), 12910-12911.
- Shultz, M. J., Schnitzer, C., Simonelli, D., Baldelli, S., 2000. Sum frequency generation spectroscopy of the aqueous interface: Ionic and soluble molecular solutions. *International Reviews in Physical Chemistry*, 19 (1), 123-153.
- Siuda, P., Uras-Aytemiz, N., Sadlej, J., 2008. Microsolvation of HCl within the cold NH<sub>3</sub> clusters. *Journal of Physical Chemistry A*, 112 (45), 11423-11430.
- Skvortsov, D., Lee, S. J., Choi, M. Y., Vilesov, A. F., 2009. Hydrated HCl clusters, HCl(H<sub>2</sub>O)(1-3), in helium nanodroplets: studies of free OH vibrational stretching modes. *Journal of Physical Chemistry A*, 113 (26), 7360-7365.
- Smith, A., Vincent, M. A., Hillier, I. H., 1999. Mechanism of acid dissociation in water clusters: electronic structure studies of (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>HX (*n* = 4, 7; X = OH, F, HS, HSO<sub>3</sub>, OOSO<sub>2</sub>H, OOH.SO<sub>2</sub>). *Journal of Physical Chemistry A*, 103 (8), 1132-1139.
- Solomon, S., Borrmann, S., Garcia, R. R., Portmann, R., Thomason, L., Poole, L. R., Winker, D., McCormick, M. P., 1997. Heterogeneous chlorine chemistry in the tropopause region. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 102 (17), 21411-21429.
- Solomon, S., Garcia, R. R., Rowland, F. S., Wuebbles, D. J., 1986. On the depletion of Antarctic ozone. *Nature*, 321 (6072), 755-758.
- Staikova, S., Donaldson, D. J. 2001. Ab initio investigation of water complexes of some atmospherically important acids: HONO, HNO<sub>3</sub> and HO<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3 (11), 1999-2006.
- Su, X. C., Lianos, L., Shen, Y. R., Somorjai, G. A. 1998. Surface-induced ferroelectric ice on Pt(111). *Physical Review Letters*, 80 (7), 1533-1536.

- Svanberg, M., Pettersson J. B. C., Bolton, K., 2000. Coupled QM/MM molecular dynamics simulations of HCl interacting with ice surfaces and water clusters - evidence of rapid ionization. *Journal of Physical Chemistry A*, 104 (24), 5787-5798.
- Tao, F. -M., Higgins, K., Klemperer, W., Nelson, D. D., 1996. Structure, binding energy, and equilibrium constant of the nitric acid-Water complex. *Geophysical Research Letters*, 23 (14), 1797-1800.
- Tolbert, M. A., Middlebrook, A. M., 1990. Fourier Transform infrared studies of model polar stratospheric cloud surfaces: growth and evaporation of ice and nitric acid/ice. *Journal of Geophysical Research*, 95 (13), 22423-22431.
- Tolbert, M. A., Rossi, M. J., Malhotra, R., Golden, D. M., 1987. Reaction of chlorine nitrate with hydrogen chloride and water at antarctic stratospheric temperatures. *Science*, 238 (4831), 1258-1260.
- Uras-Aytemiz, N., Sadlej, J., Devlin, J. P., Buch, V., 2006. HCl Solvation at the surface and within methanol clusters/nanoparticles II: evidence for molecular wires. *Journal of Physical Chemistry B*, 110 (43), 21751-21763.
- VandeVondele, J., Krack, M., Mohamed, F., Parrinello, M., Chassaing, T., Hutter, J., 2005. QUICKSTEP: Fast and accurate density functional calculations using a mixed Gaussian and plane waves approach. *Computer Physics Communications*, 167 (2), 103-128.
- Van Mourik, T., Dunning, T. H., 1997. Ab initio characterization of the structure and energetics of the ArHF complex. *Journal of Chemical Physics*, 107 (7), 2451-2462.
- Wagner, R., Möhler, O., Saathoff, H., Stetzer, O., Schurath, U., 2005. Infrared spectrum of nitric acid dihydrate: influence of particle shape. *Journal of Physical Chemistry A*, 109 (11), 2572-2581.
- Wang, S., Bianco, R., Hynes, J. T., 2009. Depth-dependent dissociation of nitric acid at an aqueous surface: Car-Parrinello molecular dynamics. *Journal of Physical Chemistry A*, 113 (7), 1295-1307.
- Wang, S., Bianco, R., Hynes, J. T., 2011. An atmospherically relevant acid: HNO<sub>3</sub>. *Computational and Theoretical Chemistry*, 965 (2-3), 340-345.
- Weimann, M., Farnik, M., Suhm, M. A., Alikhani, M. E., Sadlej, J., 2006. Cooperative and anticooperative mixed trimers of HCl and methanol. *Journal of Molecular Structure*, 790 (1-3), 18-26.
- Weimann, M., Farnik, M., Suhm, M.A., 2002. A first glimpse at the acidic proton vibrations in HCl-water clusters *via* supersonic jet FTIR spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4 (16), 3933-3937.

- Wierzejewska, M., Mielke, Z., Wieczorek, R., Latajka, Z., 1998. Infrared matrix isolation and theoretical studies of SO<sub>2</sub>-HNO<sub>3</sub> and SO<sub>2</sub>-HONO systems. *Chemical Physics*, 228 (1-3), 17–29.
- Woon, D. E., Dunning, T. H. Jr., Peterson, K. A., 1996. An *ab initio* investigation of the N<sub>2</sub>-HF complex: Accurate structure and energetic. *Journal of Chemical Physics*, 104 (15), 5883-5891.
- Xu, S. C., 1999. Hydrogen bond and cooperative effect in the reactions of HOCl with HCl on water clusters. *Journal of Chemical Physics*, 111 (5), 2242-2254.
- Xu, M., Larentzos, J. P., Roshdy, M., Criscenti, L. J., Allen, H. C., 2008. Aqueous divalent metal–nitrate interactions: hydration versus ion pairing. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10 (32), 4793-4801.
- Yang, H., Finlayson-Pitts, B. J., 2001. Infrared spectroscopic studies of binary solutions of nitric acid and water and ternary solutions of nitric acid, sulfuric acid, and water at room temperature: evidence for molecular nitric acid at the surface. *Journal of Physical Chemistry A*, 105 (10), 1890-1896.
- Zondlo, M. A., Hudson, P. K., Prenni, A. J., Tolbert, M. A., 2000. Chemistry and microphysics of polar stratospheric clouds and cirrus clouds. *Annual Review of Physical Chemistry*, 51 (1), 473-499.
- Zundel, G., 2000. Hydrogen bonds with large proton polarizability and proton transfer processes in electrochemistry and biology. *Advances in Chemical Physics*, 111, 1-217.



## ÖZGEÇMİŞ



Adı Soyadı : Fatime Mine BALCI

Doğum Yeri ve Yılı : Isparta, 1981

Medeni Hali : Evli

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Isparta Anadolu Lisesi, 1999

Lisans : Gazi Üniversitesi Gazi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği, 2004.

Yüksek Lisans : Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya, 2007.

Çalıştığı Kurum : Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü (Araştırma Görevlisi) 2008-devam ediyor

Yayınları (SCI ve diğer makaleler)

- 1- Balcı, M., Boylu, O., Uras-Aytemiz, N., 2007. Nonadditive effects in the mixed trimers of HCl and methanethiol. *Journal of Chemical Physics*, 126 (24), 244308-244315.
- 2- Balcı, F. M., Uras-Aytemiz, N., 2011. Interaction in the ternary complexes of  $\text{HNO}_3 \cdots \text{HCl} \cdots \text{H}_2\text{O}$ : A theoretical study on energetics, structure, and spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry A*, 115 (23), 5943-5954.
- 3- Balcı, F. M., Uras-Aytemiz, N., Gomez, P. C., Escribano, R., 2011. Proton transfer and autoionization in  $\text{HNO}_3 \cdot \text{HCl} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$  particles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13 (40), 18145-18153.