

**HİDROJEN-BAĞLI NANOPARTİKÜLLERİN FİZİKOKİMYASI
VE KUVVETLİ ADSORBATLAR İLE ETKİLEŞİMLERİ:
METANOL NANOPARTİKÜLLERİ İLE HCl'ÜN ETKİLEŞİMİ**

Özgün BOYLU

**Yüksek Lisans Tezi
KİMYA ANABİLİM DALI
ISPARTA, 2005**

T.C
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HİDROJEN-BAĞLI NANOPARTİKÜLLERİN FİZİKOKİMYASI
VE KUVVETLİ ADSORBATLAR İLE ETKİLEŞİMLERİ:
METANOL NANOPARTİKÜLLERİ İLE HCl'ÜN ETKİLEŞİMİ

ÖZGÜN BOYLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ISPARTA, 2005

İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER.....	i
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK BİLGİSİ	3
2.1. Asit Solvasyonu	3
2.1.1. Buz Nanokristalleri İle Adsorbatların Etkileşimi	6
2.1.2. Kuvvetli Bir Adsorbat-HCl	7
2.2. Bilgisayar Metodları	12
2.2.1. Monte Carlo Simülasyon Metodu	14
2.3. Etkileşim Potansiyelleri	16
2.4. Metanol Kümeleri.....	18
2.5. Metanol-X Sistemi(X=su, stiren).....	21
2.6. Deneysel MeOH-HCl.....	22
3. MATERYAL VE YÖNTEM	24
3.1. Materyal.....	24
3.2. Yöntem.....	24
3.2.1. Kuantum Mekaniksel Hesaplamalar	24
3.2.2. Moleküller arası Potansiyel Fonksiyonunun Oluşturulması	24
3.2.3. Difüzyon Monte Carlo (DMC) Metodu	25
3.2.4. Monte Carlo (MC) Simülasyonu.....	26
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	28
4.1. Molekülerarası Potansiyel Enerji.....	28
4.1.1. Dimer ve Trimerler için Molekülerarası Potansiyel Sonuçları	30

4.2. Difüzyon Monte Carlo Sonuçları	34
4.3. Monte Carlo Simülasyon Sonuçları	37
4.3.1. Metanol Kümeleri Sonuçları - (CH ₃ OH) ₃₋₉	37
4.3.2. (MeOH) _m -HCl (m=3-9) Sonuçları	39
4.3.3. (MeOH) _m -(HCl) _n (n=1-5, m=3-9) Sonuçları	41
4.3.4. Büyük MeOH-HCl Kümeleri: (MeOH) ₄₆ -(HCl) ₂₂	43
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	47
6. KAYNAKLAR	49
ÖZGEÇMİŞ	54
EKLER	55

ÖZET**Hidrojen-Bağlı Nanopartiküllerin Fizikokimyası ve Kuvvetli Adsorbatlar ile Etkileşimleri: Metanol Nanopartikülleri ile HCl'ün Etkileşimi**

Partikül çalışmaları bilimin birçok alanı ile ilgilidir. Bunlar arasında; çözünme prosesleri, biyokimyasal ve kimyasal sistemlerdeki H-bağı kimyası, atmosferik ve biyokimyasal sistemlerdeki proton transferi, atmosferdeki buz partiküllerinin H-bağı kimyası ve uzay kimyası sayılabilir.

Metanol molekülü hidrojen bağının yapısını ve biçimini incelemek için en basit sistemlerden biridir. Bu çalışmada metanol partiküllerinin kuvvetli H-bağı yapan adsorbatlardan olan HCl ile etkileşimi incelenmiştir. Çalışmada metanol-HCl sistemi için, Sadlej vd. (2004) tarafından daha önce yapılmış olan kuantum kimyasal çalışmaların sonuçları kullanılarak polarize olmayan bir molekülerarası potansiyel fonksiyon oluşturulmuştur. Bu potansiyel daha sonra Sert Cisim Difüzyon Monte Carlo simülasyonlarında kullanılarak sonuçlar, literatürde bulunan deneysel dönme sabitleri ile kıyaslanmıştır. Bu yöntemle bazı $2\text{CH}_3\text{OH}\dots\text{HCl}$ ve $\text{CH}_3\text{OH}\dots 2\text{HCl}$ trimer konfigürasyonları için bazı temel titreşim seviyelerindeki özellikler hesaplanmıştır. Çalışmada son olarak $(\text{Metanol})_m-(\text{HCl})_n$ yapıları Monte Carlo simülasyon programı yapılarak incelenmiş ve H-bağı analizleri yapılmıştır ($m=3-9$, $n=1-5$).

ANAHTAR KELİMELEER: Metanol, HCl-Metanol, Hidrojen Bağı, Difüzyon Monte Carlo (DMC), Monte Carlo Simülasyonu

ABSTRACT**Physical Chemistry of Hydrogen-Bonded Nanoparticles and
Interaction with Strong Adsorbates: Interaction of Methanol
Nanoparticles with HCl**

Particle studies are pertinent to several areas of science, including: solvation processes, H-bond chemistry in chemical and biochemical systems, proton transfer in atmospheric and biochemical systems, H-bond chemistry of ice particles in the atmosphere and space chemistry.

Methanol is one of the simplest systems to examine the structure and pattern of hydrogen bonding. In this study, interaction of methanol particles with HCl adsorbate that has an ability to form strong hydrogen bond is investigated. Intermolecular non-polarizable pair potential function for methanol-HCl system is derived by using quantum chemical calculation results which were recently done by Sadlej et al. (2004). This potential is then used in Rigid Body Monte Carlo simulations and the results are compared with the calculated experimental rotational constants at the literature. By this method, some of the ground vibrational state properties of mixed trimer configurations $2\text{CH}_3\text{OH}\dots\text{HCl}$ and $\text{CH}_3\text{OH}\dots 2\text{HCl}$ are calculated. In this study, finally $(\text{methanol})_m\text{-(HCl)}_n$ structures are investigated by using Monte Carlo simulation program for $m=3-9$, $n=1-5$ and some of the H-bond analysis are examined.

KEYWORDS: Methanol, HCl-Methanol, Hydrogen Bond, Diffusion Monte Carlo (DMC), Monte Carlo Simulation

TEŞEKKÜR

Öncelikle, bu alışmada beni yönlendiren, desteğini ve yardımlarını hiç esirgemeyen sayın hocam Nevin Aytemiz'e teőekkürlerimi sunarım.

Yaptıkları alışmaları kullanmamıza izin verdikleri için Prof. Sadlej'e, desteklerinden dolayı eőim Kadir'e, kardeőim Seçil'e ve anneme teşekkür ederim.

Özgün Boylu

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Buzun yapısı	4
Şekil 2.2. Buz nanokristalinin 138 K'deki birbirini takip eden ısıtma periyotları için FT-IR fark spektrumu	5
Şekil 2.3. HCl'ün H ₂ O ve D ₂ O nanopartiküllerine adsorplandığı durumdaki fark spektrumları	8
Şekil 2.4. ab-initio çalışmaları sonucundaki tek ve çift koordinasyon yapmış HCl	9
Şekil 2.5. Döteryumlu (DCl ve D ₂ O) sistemde 60 K, 80 K ve 90 K'deki spektrumlar	10
Şekil 2.6. ab initio hesaplamaları sonucundaki üç koordinasyon yapmış HCl11	
Şekil 2.7. Kendi kendine çözünme	11
Şekil 2.8. Lennard-Jones potansiyel eğrisi	18
Şekil 4.1. Metanol-HCl için minimum enerji konfigürasyonu.....	28
Şekil 4.2. Oluşturmuş ve ab-initio enerjilerinin potansiyel enerjileri ve konfigürasyonları	31
Şekil 4.3. Molekülerarası etkileşimler.....	32
Şekil 4.4. (MeOH) ₂ -HCl trimerlerinin konfigürasyonları.....	33
Şekil 4.5. MeOH-(HCl) ₂ trimerlerinin konfigürasyonları.....	33
Şekil 4.6. (MeOH) ₂ -HCl minimum trimer yapısının bağ açısı ve uzaklıkları .	36
Şekil 4.7. MeOH-(HCl) ₂ minimum trimer yapısının bağ açısı ve uzaklıkları .	36
Şekil 4.8. Simülasyon sonucunda metanol kümelerinin yapıları	38
Şekil 4.9. (MeOH) _m -HCl (m=3-9) yapıları	39
Şekil 4.10. (MeOH) _m -HCl kümelerinde HCl'ün enerjisi	40
Şekil 4.11. (MeOH) _m kümelerinde metanol moleküllerinin enerjisi.....	40
Şekil 4.12. 6MeOH-HCl a)hareketli metanol (HM) b)sabit metanol (SM)..	41
Şekil 4.13. 7MeOH-HCl a)hareketli metanol (HM) b)sabit metanol (SM)...	41
Şekil 4.14. (MeOH) _m -(HCl) _n kümelerinin yapıları: m=3; n=2,4	42
Şekil 4.15. (MeOH) _m -(HCl) _n kümelerinin yapıları: m=4-6; n=2,5.....	42
Şekil 4.16. (MeOH) ₄₆ kümesinin HCl eklenmemiş yapısı	43

Şekil 4.17. (MeOH) ₄₆ -(HCl) ₂₂ kümesinin yapısı.....	43
Şekil 4.18. Moleküler HCl enerjisi dağılımı: HCl enerjisine karşı HCl sayısı	44
Şekil 4.19. O...H-Cl bağ uzunluğuna karşılık gelen molekül sayıları	45
Şekil 4.20. O...H-OMe uzunluğuna karşılık gelen molekül sayıları	45
Şekil 4.21. Cl...H-OMe uzunluğuna karşılık gelen molekül sayıları	46
Şekil 4.22. Cl...Me-OH uzunluğuna karşılık gelen molekül sayıları	46

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. Lennard-Jones Parametreleri.....	30
Çizelge 4.2. ab-initio, deneysel ve hesaplanmış dönme sabitleri.....	35
Çizelge 4.3. (MeOH) ₂ -HCl için DMC ve ab-initio uzaklık ve açı sonuçları	36
Çizelge 4.4. MeOH-(HCl) ₂ için DMC ve ab-initio uzaklık ve açı sonuçları	36

1. GİRİŞ

Su, dünya yüzeyinde en bol bulunan kimyasal türdür ve varlığı biyolojiden çevreye ve atmosferik bilimlerden korozyon ve kataliz üzerine teknolojik araştırmalara kadar uzanan bütün bilimsel alanlarda çok önemli bir rol oynamaktadır. Suyun özellikleri 30 yıl önce Eisenberg ve Kauzmanm (1985) tarafından yazılan etkileyici kitapta geniş kapsamlı olarak ele alınmıştır. Bernal (1964) ve Pauling (1959)'in Buz I yapısındaki hidrojen atomlarının olası yerleşimi hakkındaki öncülük eden çalışmaları ve buz polimorflarının keşfetmesinden bu yana buzun yapısı artık nispeten iyi bilinmektedir.

Buz; atmosfer kimyası, uzay kimyası, jeofizik ve elektriksel fırtınalar gibi çok çeşitli doğa olaylarında önemli bir rol oynamaktadır. Son zamanlarda ozon deliği oluşumunda buz yüzeyinin kritik rolünün keşfiyle buz-adsorbat etkileşimleri ile ilgili deneysel ve teorik çalışmalara büyük ilgi vardır. Atmosferin dünya yüzeyinden yaklaşık 10 ile 50 km arasında yer alan stratosferdeki ozon (O_3), güneşten gelen ultraviyole ışınlarını absorbe ederek koruyucu bir görev üstlenmektedir. Üst atmosferde oluşan buz kristalleri bulutlarına “polar stratosferik bulutlar” (PSC) denir. Bu kristaller ozona zararsız olan klor içeren molekülleri (HCl gibi) , ozona zarar veren daha aktif formlarına dönüştüren kimyasal reaksiyona ortam oluşturur. Ozonun tükenmesinin genel olarak kimyası çözülebildiği halde, bu prosesteki mekanizma hala belirsizdir.

Vömel vd.'in, polar stratosferik bulutların oluşumu ile Antarktika'daki kış boyunca başlayan ozon tükenmesinin ilişkili olduğunu gözlemlediği bilinmektedir (Petrenko ve Whitworth, 1999). Ayrıca bu konu Solomon (1990) ve bu çalışmasıyla Nobel ödülü almış olan Molina (1996) tarafından çalışılmıştır. Daha sonraki çalışmalarda buz yüzeyinin HCl ve NH_3 gibi

kuvvetli adsorbatlar ile etkileşimleri deneysel ve teorik olarak incelenmiştir (Uras vd., 2000; Rzepkowska vd., 2002; Devlin vd., 2002; Buch vd., 2002).

Oldukça geniş kapsamlı çalışılmış olan su molekülünden başka, **metanol** molekülü de hidrojen bağının yapısını ve biçimini incelemek için en basit sistemlerden biridir. Metanol molekülü suya en çok benzeyen, en basit alkollerden olan ve hidrojen bağı yapabilme özelliğine sahip olan bir moleküldür. Bu molekülü seçmenin bir nedeni de, moleküler arası ve moleküler içi potansiyel fonksiyonlarının literatürde bulunabiliyor olmasıdır.

Son zamanlarda, moleküler kümelerin yapısı ve dinamiği ile ilgili önemli birçok çalışma yapılmaktadır. Bu alandaki gelişmelere özellikle spektroskopik metodlardaki büyük ilerlemeler çok katkıda bulunmuştur. Bu tekniklerden en çok gelecek vaadedenlerin arasında mikrodalga ve infrared spektroskopisi bulunmaktadır. Ancak, gözlemlenen spektrumların analizi oldukça zor olabilmektedir. Bu nedenle teorik çalışmalar küçük sistemlerin aydınlatılmasında önemli bir rol oynamaktadırlar. Zaten çeşitli bilgisayar simülasyonları, küme spektrumlarını yorumlamak için artık alışlagelmiş bir araç olarak kullanılmaktadır.

Moleküler simülasyon, moleküler düzeydeki olayları anlamada önemli bir araç olarak kullanılmaktadır. İlk molekül simülasyonu yaklaşık 40 yıl önce Metropolis vd. (1953) tarafından Monte Carlo (MC) metodu ile yapılmıştır. Kısa bir süre sonra, sert küreler ve Lennard-Jones partikülleri de MC ve Moleküler Dinamik (MD) ile de çalışılmıştır. Yıllar geçtikçe, simülasyon teknikleri, daha kompleks sistemlerin üstesinden gelmek için yavaş da olsa gelişim göstermiştir. Moleküler simülasyon, basit sistemlerden (soygazlar, küçük organik moleküller...) daha kompleks sistemlerin detaylı çalışmalarına olanak vermektedir.

2. KAYNAK BİLGİSİ

2.1. Asit Solvasyonu

Katı fazdaki asit solvasyonu temel ve atmosferik kimyanın temel ilgi alanlarından birisidir. Devlin vd. (2002) ve Buch vd. (2002) yaptıkları çalışmalarda HX (HCl ve HBr) moleküllerinin buz nanokristalleri üzerinde/içinde nasıl çözüldüğünü araştırmışlardır.

Su, diğer bilinen bütün maddelerden daha fazla katı faz formları olan bir maddedir. Toplam en az dokuz farklı yapısal buz formu bulunmaktadır. Su, normal atmosferik koşullarda ve 273 K'den düşük sıcaklıklarda donarsa, su molekülleri hegzagonal simetriye sahip bir katı oluşturur. Bu faza normal buz veya hegzagonal buz denir. En genel bilinen kristal yapısı hegzagonal buz (buz Ih), kübik buz formuna çok benzer. Kübik buz formu (buz Ic), 180 K' den düşük sıcaklıklarda oluşur ve oksijen atomları kübik bir yapıda yerleşmiştir.

Buzun bu yapısından dolayı H-atomunun birçok farklı yerleşimi olabilir. Bu yerleşimler “buz kuralları” denilen duruma uymak zorundadır. Her O-atomu 2 H-atomuna kimyasal bağlanarak su molekülünü oluşturur ve komşularından gelen 2 H-atomuyla da hidrojen bağı yapar.

Buz kümeleri ve nanokristalleri; kristal bir “iç kısım” ve düzensiz bir “yüzey” ile karakterize edilmektedir ve bu iki bölgeyi birbirine bağlayan yarı-kristal olan “yüzey altı” bulunmaktadır.

İç Kısım: Buz kristalinin iç kısmında, her su molekülü etrafındaki 4 H-bağıyla tetrahedral bir yapı oluşturarak dört koordinatlı durumdadır. Bu H-bağlarının ikisi H atomlarıyla, diğer ikisi ise O atomlarıyla bağ yapmıştır.

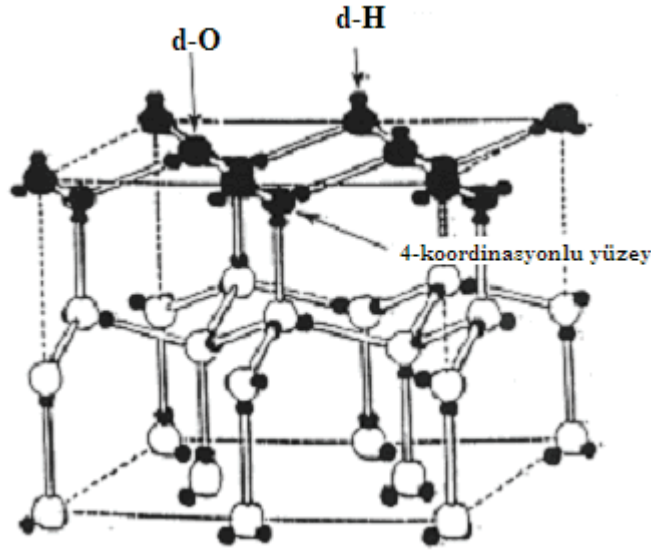
Yüzey Altı: Yüzey altında su moleküllerinin çoğu 4 koordinatlıdır fakat bu bölgede tetrahedral yapı bozulmuştur. Yüzey altı oldukça düzensiz yapıdaki *yüzeyi*, kristal yapıdaki *iç kısma* bağlayan bir geçiş bölümü oluşturmaktadır.

Yüzey:

Buz nanokristallerinin yüzeyi oldukça düzensiz bir yapıdadır. Burada 3 çeşit yüzey su molekülleri bulunur:

- *Asılı Hidrojen (d-H):* Su molekülünün en az bir hidrojeni diğer bir su molekülüyle bağlı değilse asılı hidrojen (d-H) olarak isimlendirilir.
- *Asılı Oksijen (d-O):* Su molekülünün oksijeninin en az bir koordinasyonu eksikse asılı oksijen (d-O) olarak isimlendirilir.
- *4 koordinasyonlu moleküller (s-4):* Yüzeyde bulunan ve tetrahedral yapısı bozulmuş 4 koordinasyonlu yüzey su molekülleri s-4 olarak isimlendirilir.

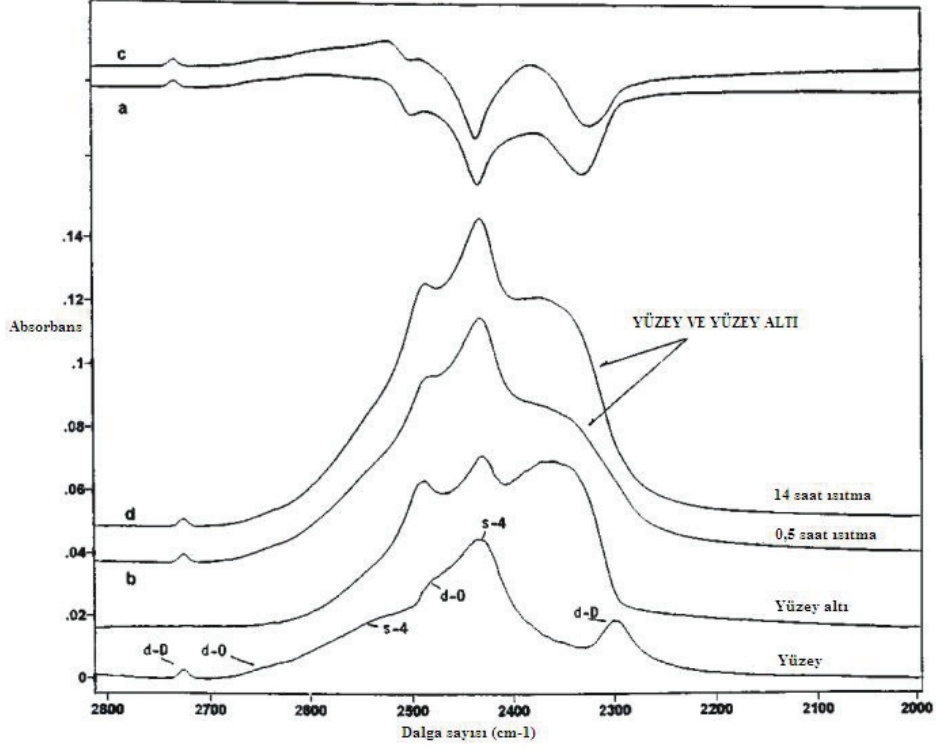
Yüzeydeki d-H ve d-O noktaları adsorbatlarla etkileşim için aktif bölgelerdir.



Şekil 2.1. Buzun yapısı (Buch ve Devlin, 2002)

Buz nanokristallerinin yapısı ile ilgili bilgiler FTIR spektroskopisi ile çalışılmış ve genellikle “fark spektrumu”yla açıklanmıştır. Fark spektrumunun temeli, yüzeyin ve ara yüzeyin salınma zamanlarının farklı olmasına dayanmaktadır. Büyük nanokristallerinin spektrumundan, küçük

nanokristallerin spektrumları çıkarılarak elde edilen fark spektrumu yüzey ve yüzey altı spektrumlarını ayrı ayrı verir.



Şekil 2.2. Buz nanokristalinin 138 K'deki birbirini takip eden ısıtma periyotları için FT-IR fark spektrumu (Buch ve Devlin 2002)

(a) ve (c) 0.5 ve 14 saat için ısıtmadan önceki ve sonraki karşılaştırma, (b) ve (d) iç kısım buz absorbanısı çıkarıldıktan sonraki spektrumlar.

Yüzey moleküllerinin titreşim mod'ları şu şekildedir;

- d-H Faz-dışı gerilimi: 2725 cm^{-1}
Faz-içi gerilimi: 2300 cm^{-1}
Eğilme mod'ları: 1215 cm^{-1}
- d-O Faz-dışı gerilimi: 2640 cm^{-1}
Faz-içi gerilimi: 2480 cm^{-1}
Eğilme mod'ları: 1235 cm^{-1}
- s-4 Eğilme mod'ları: 2580 cm^{-1}

2.1.1. Buz Nanokristalleri İle Adsorbatların Etkileşimi

Adsorbatlar; buz yüzeyine, yüzey altına ve iç kısma etkilerine göre 3 kısımda incelenebilirler.

1) Zayıf Adsorbatlar:

CF_4 , H_2 , Ar, N_2 , O_2 , CH_4 , NO, CO, O_3 ve etilen zayıf adsorbatlara örnek olarak verilebilir. Bu tür adsorbatlar sadece buz yüzeyini etkileyebilirler ve yüzey mod'larını $10-70 \text{ cm}^{-1}$ kaydırırlar. Yüzey altı ve iç kısım buz spektrumunu etkilemezler. Bu adsorbatlar kuvvetli H-bağları yapamazlar. Bu özelliklerinden dolayı 100 K 'in altında kolayca desorbe olurlar.

2) Orta Dereceli Adsorbatlar:

H_2S , SO_2 , HCN ve asetilen orta dereceli adsorbatlara örnek olarak verilebilir. Bu adsorbatlar, buz yapısındaki kuvvetli H-bağlarını kıramazlar fakat daha zayıf ve gerilmiş H-bağlarını koparabilirler. Böylece zayıf H-bağlarının yerini adsorbatlarla yapılan H-bağları alır. Buz yüzeyindeki aktif H-bağı bölgelerinde (d-H, d-O) oluşan H-bağlarının da etkisiyle yüzey su moleküllerindeki H-bağı sayısı artarak yüzeydeki moleküller yeniden düzenlenmiş olur.

Bu adsorbatların buz yüzeyinde yarattığı bu düzenlenme prosesinin sonucunda bir kısım yüzey altı molekülleri, iç kısım buzuna dönüşmeye başlar. Bu yüzey altı dönüşümü, iç kısım bölgesinin spektrumunu etkiler.

3) Kuvvetli Adsorbatlar:

Bu moleküller, buzla reaksiyona girerek düşük sıcaklıklarda hidrat oluştururlar. Örnek olarak etilen oksit, HCl, HBr, HNO_3 , ve NH_3 verilebilir. Bu adsorbatlar, düşük sıcaklıklarda buz nanokristalleri ile reaksiyona girip kristal hidratları oluşturarak, buz spektrumunun bütün bölümlerine etki ederler. Düşük sıcaklıklarda ($T < 140 \text{ K}$) desorbe olmazlar.

Bu adsorbatlar, su ile H_2O---H_2O bağı kadar veya daha kuvvetli H-bağları yapabilmektedirler. Diğer yandan, adsorbatların birbirleri arasındaki etkileşimler zayıftır (kuvvetli proton verici veya alıcılar birbirleriyle kuvvetli etkileşemediklerinden dolayı).

Adsorbat-yüzey etkileşimi adsorbat gönderilme miktarına bağlıdır. Buz nanokristalinin sadece yüzeyi kaplanacak kadar adsorbat gönderildiğinde, adsorbat buzun yüzeyindeki d-H ve d-O 'lerle kuvvetli bağlar yapar. Daha büyük miktarlardaki kaplamalarda, uygun kuvvetli bağ yapılacak bölgeler dolduğundan, kuvvetli adsorbatlar yüzeye etki eder ve H_2O---H_2O bağlarını kırarak hidrat oluştururlar.

2.1.2. Kuvvetli Bir Adsorbat-HCl

HCl, Antarktika üzerindeki stratosferdeki mevsimsel ozon delinmesi kimyasal olaylarında önemli bir rol oynamaktadır. Bu nedenle bu olay birçok deneysel ve teorik çalışmalara konu olmaktadır. HCl'in buz yüzeyinde nasıl adsorplandığı (örneğin moleküler mi yoksa iyonik mi), buz ile nasıl reaksiyona girip, bunu HCl hidratlarına dönüştürdüğü araştırmaların temel konusudur.

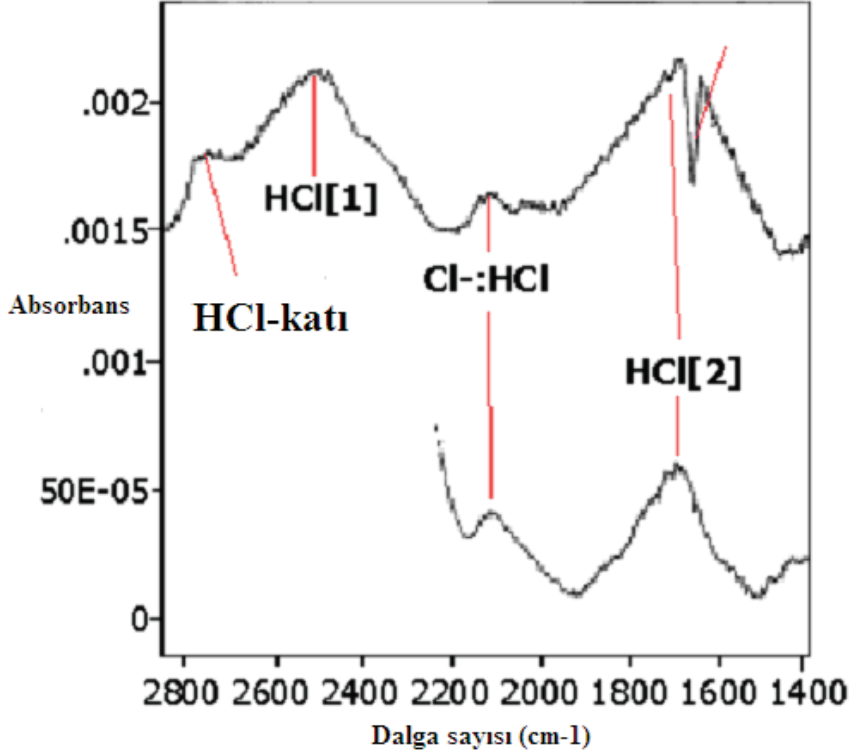
Devlin vd. (2002) ve Buch vd. (2002)'nin yaptıkları çalışmalar; spektroskopik yöntemler, bir buz partikül modelindeki HCl adsorbatının Monte Carlo (MC) simülasyonları ve asit-su kümelerindeki HCl'in çözünme ve iyonlaşma ab initio çalışmalarından oluşmaktadır.

Buz partikülleri üzerine adsorplanmış HCl'ün iyonlaşma ve solvasyon basamakları

1) ADSORPSİYON BASAMAĞI

Şekil 2.3'de HCl'ün H_2O ve D_2O nanopartiküllerine adsorplandığı durumdaki fark spektrumları verilmiştir. Bu spektrumlar 50 K' de elde edilmiştir ve HCl'ün gerilme moduna ait iki farklı bant gözlemlenmiştir. Bunlardan birincisi 2500 cm^{-1} civarında, diğeri 1710 cm^{-1} ve bant genişlikleri

150 cm^{-1} 'dir. Bu değerlere karşılık gelen frekans kaymaları gaz fazına göre – 385 ve –1175 cm^{-1} 'dir. Bu durum HCl bağının kovalent olduğunu ama H-bağıyla bağlandığını göstermektedir.



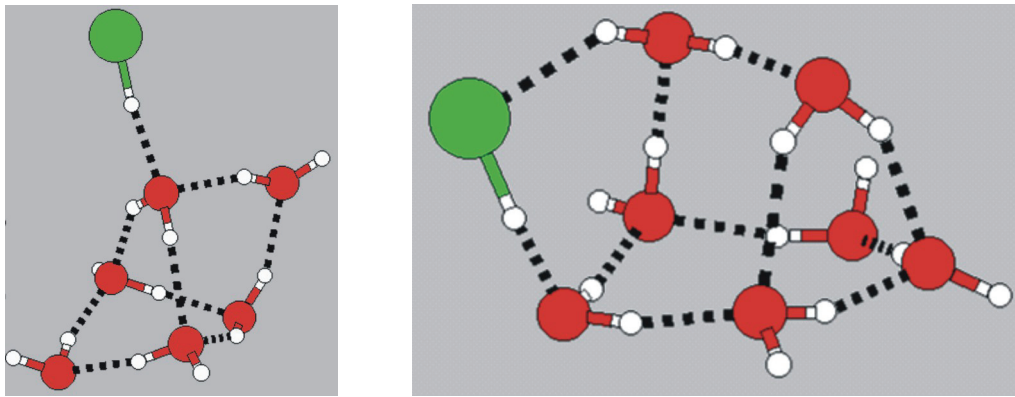
Şekil 2.3. HCl'ün H_2O ve D_2O nanopartiküllerine adsorplandığı durumdaki fark spektrumları (Buch vd. 2002)

Devlin vd. (2002) ve Buch vd. (2002), buz üzerindeki HCl için mümkün olan yüzey adsorpsiyon noktalarının açıklanması için ve spektrumun piklerinin tanımlanması için, 50 K' de buz partikülleri üzerine adsorp olan moleküler HCl, MC simülasyonu ile çalışmışlardır. HCl'ün iyonlaşmasına karşılık gelen bir potansiyel enerji fonksiyonu literatürde bulunmamaktadır. Bu nedenle buradan çıkartılan sonuçları daha sonra ab initio hesaplamalarına veri oluşturmuştur.

Moleküler HCl iyi bir proton verici ve kötü bir proton alıcıdır. Bu özelliğinden dolayı buz yüzeyinde tercih ettiği noktalar d-O'lerdir. Buradaki su molekülünün oksijeni 2'den az H-bağı kabul eden oksijenlerdir. Düşük

sayıda adsorbat yerleştirildiğinde adsorbat moleküllerinin 2/3'ü tek bir koordinasyon ile d-O'lerle etkileşmiştir. Geriye kalan 1/3'ü ise d-O ve d-H'lerle çift koordinasyonlu köprüler oluşturur. Yüksek sayıda adsorbat molekülleri yerleştirildiğinde de HCl moleküllerinin tercih ettiği konfigürasyon tekli veya çiftli koordinasyonlardır. Bununla birlikte çiftli koordinasyonlar kendi kendine olan solvasyondan da kaynaklanır, yani d-O...HCl...HCl (self-solvation). Geçmiş çalışmalarda HCl'ün iyonlaşmasını sağlamak için gerekli 3 tane H-bağına ihtiyaç olduğunu önerilmiştir (bir tanesi H atomundan, 2 tanesi Cl atomundan). Devlin vd. (2002) ve Buch vd. (2002), bu çalışmalarında sadece birkaç HCl molekülü böyle 3 tane bağa sahiptir. Böyle bir adsorbat tabakasının oluşumu düşük sıcaklıklarda asit solvasyonu için gerekli olan d-O ve d-H atomlarının yüzey su moleküllerinin eksikliğini yansıtır.

MC simülasyonu sonucunda 50 K' de gözlemlenen 2 tane spektral bant, tekli ve çiftli koordinasyon olmuş asit moleküllerine karşılık geldiğini gözlemlemiştir. MC simülasyonu sonucunda çıkan verilerden tek koordinasyonlu ve çift koordinasyonlu olarak bağlanmış asit molekülleri ve etkileştikleri su moleküllerini seçerek küçük kümeler oluşturularak ab initio hesaplamaları yapmışlardır.

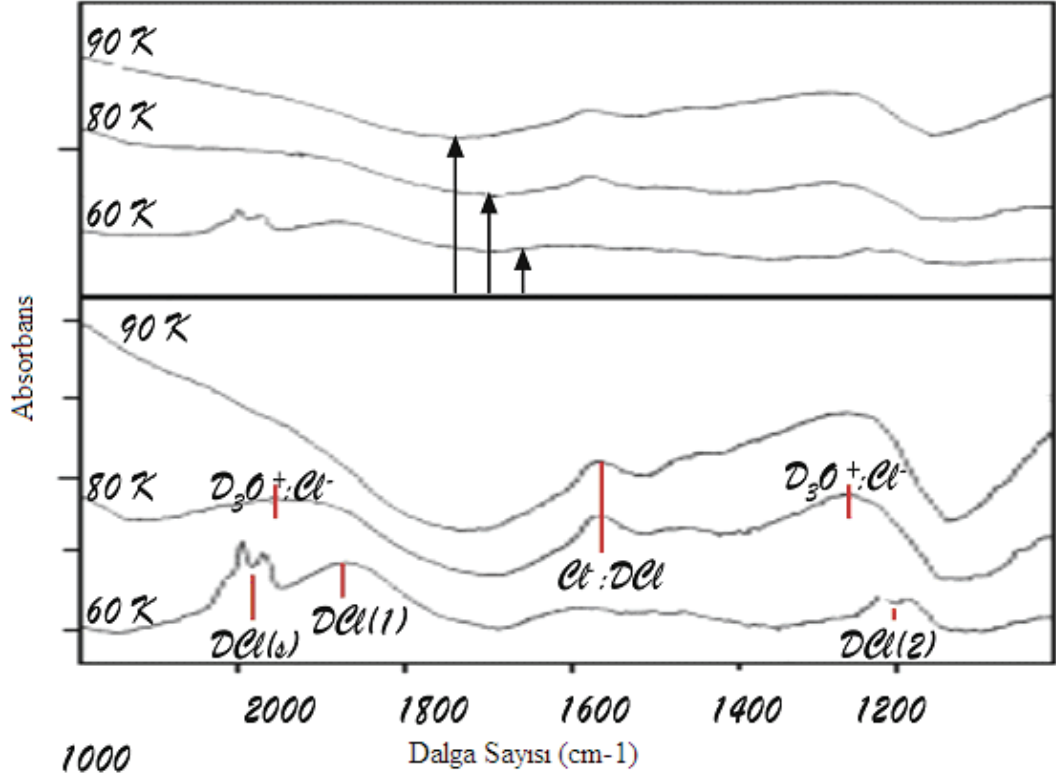


Şekil 2.4. ab-initio çalışmaları sonucundaki tek ve çift koordinasyon yapmış HCl (Buch vd. 2002)

Ab initio alışımları sonucunda tek koordinasyonlu HCl'ün frekansındaki kayma (gaz fazına göre) -362 cm^{-1} olduğunu ve bunun deneysel olarak

gözlemlenen birinci pike karşılık geldiğini göstermişlerdir. İki koordinasyonludaki kayma -1137 cm^{-1} hesaplanmıştır. (Şekil 2.4) ve deneysel olarak gözlemlenen 2. moleküler banda karşılık geldiğini göstermişlerdir.

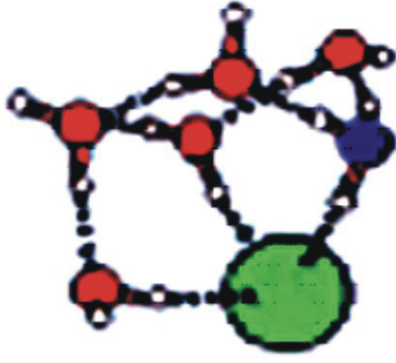
2) İYONLAŞMA BASAMAĞI



Şekil 2.5. Döteryumlu (DCl ve D₂O) sistemde 60 K, 80 K ve 90 K'deki spektrumlar (Buch ve Devlin, 2002)

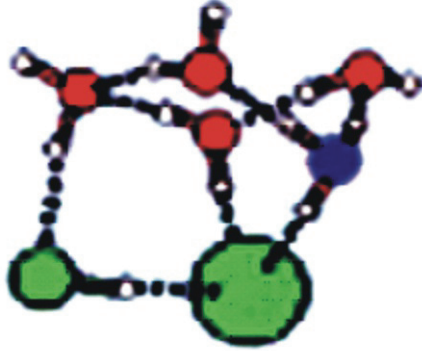
Şekil 2.5 tamamıyla Döteryum (DCl ve D₂O) olan sistemde takip eden iyonlaşma basamaklarını artan sıcaklıklar ile (60, 80, 90 K) göstermektedir. Üstteki panelde ise spektrumlar sürekli adsorpsiyon gösterirler. Bu da artan sıcaklık ile artar ve Zundel katyonunun (H₅O₂⁺) varlığını göstermektedir.

Devlin vd. (2002) ve Buch vd. (2002), iyonlaşma basamağı için ab initio hesaplamaları yapmış, ve HCl'ün iyonlaşabilmesi için en az 3 bağa ihtiyacı olduğu göstermişlerdir.



Şekil 2.6. ab initio hesaplamaları sonucundaki üç koordinasyon yapmış HCl (Buch ve Devlin, 2002)

Şekil 2.6'da 3 bağ yapmış HCl görülmektedir. ab initio hesaplamaları sonucunda HCl'ün bağ yaptığı d-O'nin diğer su molekülleriyle bağ yapmaması gerektiğini de gözlemlemişlerdir.



Şekil 2.7. Kendi kendine çözünme (Buch ve Devlin, 2002)

ab initio çalışmaları sonucunda kendi kendine çözünme (self-solvation) ile de iyonlaşma olabileceğini görmüşlerdir. Şekil 2.7'de görüldüğü gibi bu durumda iyonlaşan HCl molekülünün kloruna başka bir HCl bağlanmıştır.

Devlin vd. (2002) yaptıkları bu çalışmada, HCl'ün düşük sıcaklıklarda buz yüzeyine 1 veya 2 bağ yaparak adsorplandığını göstermiş ve iyonlaşmanın olabilmesi için de 3 bağ yapması gerektiğini

gözlemlemiştirlerdir. İyonlaşmaya neden olan bu 3. bağı kazanılması ise 2 yolla olabilmektedir:

1. Isı verilerek yüzey su moleküllerinin aktivasyonu arttırılır,
2. Yüksek miktarlarda HCl adsorbatı gönderilerek HCl'ün 3. bir bağ yapması sağlanabilir.

2.2. Bilgisayar Metodları

'Teorik Kimya', 'Bilgisayar Kimyası' ve 'Moleküler Modelleme' terimlerinin anlamları ile ilgili oldukça karışıklıklar olmaktadır. Gerçekten de birçok insan bu üç kelimeyi de araştırmalarını anlatmak için aynı anlamlarda kullanmaktadırlar. 'Teorik Kimya' genellikle kuantum kimyası ile eşanlamlı sayılmakta iken, 'Bilgisayar Kimyası' ise sadece kuantum mekaniği değil moleküler mekanik, minimizasyon, simülasyonlar, konformasyonel analizler ve diğer bilgisayar-tabanlı metodları da kapsamaktadır. Moleküler modelleyiciler ise bütün bu metodları kullanmaktadırlar.

Kuantum mekaniğinin ilk uygulamaları atomik, diatomik ve simetrik sistemler gibi elle çözülebilen sistemler ile sınırlıydı. Daha genel kullanımı olan ve bir bilgisayarla uygulanabilen kuantum mekaniğin tekniklerin gelişmesi, kuantum mekaniğinin artık gerçek moleküler sistemlerin hesaplamalarını gerçekleştirebileceği anlamına gelmektedir. Kuantum mekaniği net bir şekilde bir hesaplamadaki elektronları göstermektedir ve böylece, elektronik dağılıma bağlı olan özellikleri türetmek ve özellikle de kimyasal reaksiyonlarda hangi bağların kırılıp hangilerinin oluştuğunu incelemek mümkün olabilmektedir. Moleküler sistemleri incelemek için bir çok kuantum teorisi bulunmaktadır. Bunlardan en çok kullanılanı *moleküler orbital teorisi*dir. Bununla birlikte, alternatif yaklaşımlar geliştirilmiştir. Fakat öncelikle ilgilenilenler kuantum mekaniğine yarı-empirik yaklaşımlar ve *ab-initio*nun yanında Hückel teorisi ve valans bağ teorisi gibi tekniklerdir. (Leach, 1996)

Moleküler modellemede çözülmek istenen birçok problem ne yazık ki kuantum mekaniksel metodlarla üzerinde düşünülemez kadar geniştir. Kuantum mekaniği bir sistemdeki elektronlarla ilgilenir, bu nedenle bazı elektronlar göz ardı edilse bile hala büyük sayıdaki partiküller göz önüne alınmalıdır ve hesaplamalar oldukça zaman harcıdır. Kuvvet alanı (force field) metodları (moleküler mekaniği olarak da bilinir) elektronik hareketleri göz ardı etmekte ve sistemin enerjisini sadece nükleer pozisyonların bir fonksiyonu olarak hesaplamaktadır. Moleküler mekanik bu nedenle önemli sayılarda atomlar içeren sistemlerdeki hesaplamaları her zaman yapabilecektir. Bazı durumlarda moleküler mekanik, bilgisayarda az bir zaman harcıyarak en az çok yüksek düzeydeki kuantum mekaniksel hesaplamalardaki kesinlikte cevaplar sağlayabilmektedir. Fakat moleküler mekaniği bir moleküldeki elektronik dağılıma bağlı olan özellikleri elbette ki sağlayamamaktadır.

Moleküler mekaniği birçok varsayımların geçerliliğine bağlı olarak çalışmaktadır. Bunlardan ilki Born-Oppenheimer yaklaşımıdır ki, bu yaklaşım olmazsa enerjii nükleer koordinatların bir fonksiyonu olarak yazmayı düşünmek imkansız olur. Moleküler mekaniği, bağların esnemesi, açılmanın kapanıp açılması ve tekli bağlardaki dönmeler gibi olaylardan gelen katkılar içeren sistemlerdeki etkileşimlerin oldukça kolay bir modelidir. Basit fonksiyonlar (Hooke kanunu gibi) bu katkıları açıklamak için kullanıldığında bile kuvvet alanı hesapları, oldukça kabul edilebilir yapabilmektedir. Transfer edilebilirliği moleküler mekaniğinin anahtar bir özelliğidir çünkü; bir çok parametrenin oldukça küçük sayıdaki sistemlerde test edilip geliştirilerek çok daha büyük sistemlerdeki problemlere uygulanabilmesine olanak vermektedir. Üstelik, küçük moleküllerin verilerinden geliştirilen parametreler, polimerler gibi daha büyük sayılardaki molekülleri çalışmak için kullanılabilir (Leach, 1996).

2.2.1. Monte Carlo Simülasyon Metodu

Monte Carlo simülasyon metodu, moleküler sistemin ilk bilgisayar simülasyonunun gerçekleştirildiği bir teknik olması dolayısıyla moleküler modelleme tarihinde özel bir yere sahiptir. Bir Monte Carlo simülasyonu bir sistemdeki her türün pozisyonlarına rastgele değişiklikler yaparak, yönelmeleri ve konformasyonları uygun olan yer ile birlikte konfigürasyonlar oluşturur. Monte Carlo metodu kullanılan birçok bilgisayar algoritması aslında bir çeşit rastgele-seçime dayanmaktadır. Moleküler simülasyonlarda Monte Carlo her zaman önemli örnekleme (importance sampling) denilen metodlar arasındadır. Bu metodlar düşük enerji hallerini oluştururlar ve bu durum özelliklerin tam olarak hesaplanmasını mümkün kılmaktadır. Atomların pozisyonlarından sistemin her konfigürasyonun potansiyel enerjisini diğer özellikler de dahil olmak üzere hesaplayabiliriz. Yani Monte Carlo metodu partiküllerin pozisyonlarının 3N-boyutlu uzayda modeller. Monte Carlo metodunda Moleküler Dinamik simülasyonunda olduğu gibi momentum terimi yoktur.

Bir Monte Carlo programını oluşturmak için Metropolis Monte Carlo metodunun gerekliliklerini bilmek gerekmektedir. Simülasyonun her iterasyonunda yeni bir konfigürasyon oluşmaktadır. Bu genellikle, bir rastgele sayı oluşturucusu kullanılarak rastgele seçilen tek bir partikülün kartezyen koordinatlarında rastgele değişiklik yapılarak olmaktadır. Eğer bir rastgele sayı oluşturucusu 0 ile 1 aralığında sayılar (ζ) oluşturursa, koordinatlar aşağıdaki gibi değiştiğinde hem pozitif hem negatif yönlere hareket olabilmektedir:

$$x_{\text{yeni}} = x_{\text{eski}} + (2\zeta - 1)\delta r_{\text{max}}$$

$$y_{\text{yeni}} = y_{\text{eski}} + (2\zeta - 1)\delta r_{\text{max}}$$

$$z_{\text{yeni}} = z_{\text{eski}} + (2\zeta - 1)\delta r_{\text{max}}$$

İyi bir rastgele sayı x, y ve z olmak üzere her üç yön için oluşturulur. δr_{max} , herhangi bir yöndeki maksimum olası yerdeğiştirmeyi ifade

etmektedir. Daha sonra, yeni konfigürasyonun enerjisi hesaplanır fakat bunun için bütün sistemin enerjisini tekrar hesaplamaya gerek yoktur, sadece partikülün hareketini içeren toplamı hesaplamak yeterlidir. Sonuçta, Monte Carlo simülasyonunda kullanılan komşu listesi her atomun bütün komşularını içermelidir çünkü hareket eden atomla etkileşimdeki bütün atomların belirlenmesi gerekmektedir. Yeni konfigürasyonlar oluşturulurken ve enerjileri hesaplanırken periyodik sınır şartları ve minimum şekil kabulü hesaba katılmalıdır. Eğer yeni konfigürasyon öncekinden daha düşük enerjiliyse, yeni konfigürasyon bir sonraki iterasyonun başlangıç noktası olarak tutulur. Eğer yeni konfigürasyon öncekinden daha yüksek enerjiliyse, Boltzman faktörü ($\exp(-\Delta V/k_B T)$) 0 ile 1 arasındaki bir rastgele sayı ile kıyaslanır. Eğer Boltzman faktörü rastgele sayıdan büyükse, yeni konfigürasyon kabul edilir; değilse reddedilir ve başlangıç konfigürasyonu bir sonraki hareket için tutulur. Kabul edilmiş durumu kısaca şu şekilde yazabiliriz:

$$\text{rastgele}(0,1) \leq \exp(-\Delta V(r^N)/k_B T)$$

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

2.3. Etkileşim Potansiyelleri

Bilgisayar simülasyonları, moleküler sistemlerin yapısı ve dinamiğinin aydınlatılmasında detaylı bilgilere ulaşma şansı sağlamaktadır. Simülasyonların kullanımındaki en temel özellik, modellenen sistemdeki atomlar arası etkileşimleri en iyi şekilde açıklayan potansiyel fonksiyonlarının ihtiyacıdır.

Bugün kullanılan moleküler modelleme kuvvet alanlarının çoğu, sistem içerisindeki moleküler arası ve molekül içi kuvvetlerin nispeten basit bir dört-bileşenli resmi olarak yorumlanabilir. Bunlar, bağların ve açılarının ‘referans’ veya ‘denge’ değerlerinden sapması ve bağlar döndükçe enerjinin nasıl değiştiğini anlatan bir fonksiyon ve son olarak kuvvet alanı sistemin bağ yapmayan bölümleri arasındaki etkileşimi açıklayan terimleri de içermektedir. Daha gelişmiş kuvvet alanları ekstra terimler içerebilirler fakat genellikle bu dört bileşenden oluşmaktadır. Böyle bir kuvvet alanının fonksiyonel bir formu:

$$\begin{aligned}
 V(\mathbf{r}^N) = & \sum_{\text{bağ}} \frac{k_i}{2} (l_i - l_{i,0})^2 + \sum_{\text{açı}} \frac{k_i}{2} (\theta_i - \theta_{i,0})^2 \\
 & + \sum_{\text{burkulma}} \frac{V_n}{2} (1 + \cos(n\omega - \gamma)) \\
 & + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \left(4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right)
 \end{aligned}$$

burada $V(\mathbf{r}^N)$, N partikülün r pozisyonunun fonksiyonu olan potansiyel enerjidir (Leach, 1996).

Bağımsız moleküller ve atomlar, ayrı moleküler türlerin yapısını belirlemede önemli bir rol oynayan bağ-olmayan kuvvetlerle etkileşirler. Bu etkileşimler atomlar arasındaki belirli bir bağ ilişkisine bağlı değildir. Bunlar

uzaklığa bağlı etkileşimlerdir ve genellikle uzaklığın tersinin belirli bir kuvvetinin bir fonksiyonu olarak modellenir. Bir kuvvet alanındaki bağ-olmayan terimler genellikle iki grupta incelenir; bunlardan biri elektrostatik etkileşimler, diğeri ise van der Waals etkileşimleridir.

Elektronegatif elementler, daha az elektronegatif olanlara göre elektronları daha çok çekerler ve bir molekülde eşit olmayan bir yük dağılımına sebep olurlar. İki molekül arasındaki (veya aynı molekülün farklı kısımları arasındaki) elektrostatik etkileşim, uç yük çiftlerinin arasındaki etkileşimlerin toplamı olarak Coulomb kanunu kullanılarak hesaplanır:

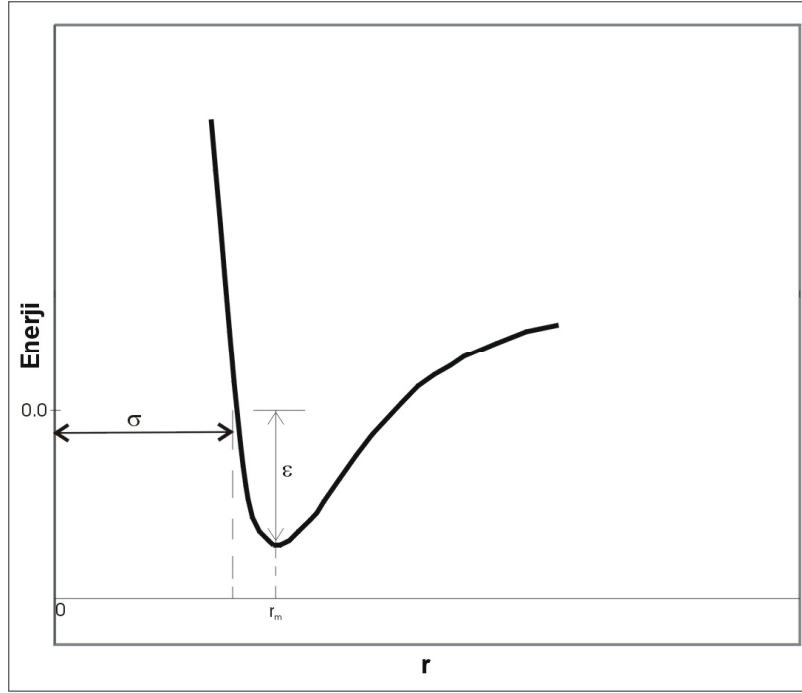
$$V = \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

N_A ve N_B iki moleküldeki uç yüklerin sayısıdır.

Bir sistemdeki bütün bağ olmayan etkileşimler elektrostatik etkileşimlerden ibaret değildir. Van der Waals etkileşimleri doğadaki önemli etkileşimlerden biridir. Atomlar ve moleküller arasındaki itme ve çekme etkileşimleri kuantum mekaniği kullanılarak da hesaplanabilir fakat böyle bir hesaplama denemekten çok uzaktır çünkü çok büyük hesaplamalar gerektirmektedir. Bir kuvvet alanı metodu ile basit bir empirik tanım ile hızlıca hesaplanabilir. Modellenmek istenen birçok sistem için belirlenmesi gereken çok sayıdaki van der Waals etkileşimleri sonucunda bir fonksiyon ihtiyacı doğmuştur. van der Waals potansiyel fonksiyonlarından en çok bilineni *Lennard-Jones 12-6* fonksiyonudur ve iki atom arasındaki etkileşim için aşağıdaki formu almıştır:

$$V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

Lennard-Jones 12-6 potansiyeli sadece iki ayarlanabilir parametre içermektedir: çarpışma çapı σ ve kuyu derinliği ϵ . Bu parametreler grafiksel olarak Şekil 2.8'deki gibi gösterilmektedir. Lennard-Jones potansiyeli, r^{-6} ile değişen bir çekim kısmı ve r^{-12} ile değişen itme bölümüyle karakterize edilmektedir.



Şekil 2.8. Lennard-Jones potansiyel eğrisi (Leach, 1996)

Poliatomik sistemler farklı atomların arasındaki van der Waals hesaplamalarını içerir. Moleküller arasındaki etkileşim enerjisi sadece uzaklığa bağlı değildir, ayrıca yönlenmelerine ve konformasyonlarına da bağlıdır. İki molekül arasındaki van der Waals etkileşim enerjisini hesaplamak için genellikle iki molekül üzerindeki her bölge çiftleri arasındaki etkileşimlerin toplamı olarak alınan, bölge modeli kullanılır.

2.4. Metanol Kümeleri

Metanol, en basit yapıya sahip alkoldür ve hidrojen bağı yapabilme özelliğine sahiptir. Hem katı, hem sıvı fazında doğrusal şekilde ve zig zag şeklinde

dönen bir yapısı vardır. Sıvı haldeki yapısı, metil gruplarının kapalı-yapısı ile hidroksil gruplarının hidrojen bağı arasında bir uyum sergilemektedir.

Metanol bilinen bir çözücü ve sıkça çalışılan model bir moleküldür. Sıvı metanolün yapısını belirlemek için yapılan ilk bilgisayar simülasyon çalışmaları neredeyse yirmi beş yıl önce Monte Carlo metodu kullanılarak Jorgensen tarafından yapılmıştır. Metanolün ilk X-ışını çalışmaları ise bir kaç yıl sonra rapor edilmiştir. Daha sonra pek çok bilgisayar simülasyon çalışmaları, saf sıvı veya çözeltilerdeki bir bileşen olarak metanol için yapılmıştır.

Jorgensen (1981); çalışmasında su, alkoller ve eterler için sıvı simülasyonlarında kullanmaya uygun olan “transfer edilebilir moleküler arası potansiyel fonksiyonları” (TIPS) rapor etmiştir. Çalışmasında etkileşim bölgeleri oksijenlere, hidroksil oksijenlere ve alkil gruplarındaki karbonlara yerleştirilmiştir. Saf sıvılar ve gaz fazındaki dimerler için uygun olan yapısal ve enerji ile ilgili sonuçlar vermesi için her bölgenin Coulomb ve Lennard-Jones parametreleri hesaplanmıştır. TIP potansiyeli kullanılarak 25°C’ de sıvı su için bir Monte Carlo simülasyonu yapılmış ve deneysel sonuçlar ile karşılaştırılmıştır. Genel olarak, potansiyellerin transfer edilebilirliğine ve basitliğine bakıldığında, ilk sonuçlar en çok sıvıların davranışları açısından umut verici görünmektedir.

Daha sonraki çalışmalarından bir diğ erinde Jorgensen (1986), daha önceki çalışmasına ek olarak birkaç yeni parametre eklemiştir ve bu parametrelerin optimizasyonunu yapmıştır. Ayrıca 25°C ve 1 atm’de sıvı metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, ve 2-metil-2-propanol için Monte Carlo uygulaması yapılmıştır. Sıvı alkoller için geniş kapsamlı termodinamik ve yapısal sonuçlar verilmiş ve deneysel verilerle kıyaslanmıştır.

Haughney vd. (1987), sıvı metanol için daha sonra yapılmış olan dört farklı moleküler arası potansiyel modeli moleküler dinamik simülasyonunda

kullanmıştır. Çalışmalarında termodinamik ve yapısal özelliklerle ilgili sonuçlar yayınlamışlar ve bu dört modelin deneysel verilerle uyumluluğunu araştırmışlardır. Çalıştıkları modellerden ikisinin birçok deneysel veriyle uyumlu olmayan sonuçlar verdiğini rapor etmişlerdir.

Daha sonraki yıllarda yapılmış olan bir çok simülasyon çalışmasında Jorgensen'in potansiyel modeli kullanılmış ve daha büyük moleküllü sistemlere de uygulanmıştır. Zakharov vd. (1998) metanol kümeleri için moleküler dinamik simülasyonu ile yaptıkları çalışmada Jorgensen'in OPLS potansiyel modelini kullanmışlardır. En fazla 512 molekül içeren boyutlarda 5 ayrı kümeyi iki farklı sıcaklıkta, 200 K ve 300 K, çalışmışlardır.

Shilov vd. (1999) sıvı metanol için Monte Carlo simülasyonu ile yaptıkları çalışmada hidrojen bağı ve yapı analizleri yapmışlardır. Metanolün hidrojen bağı ve topolojik yapısı ile dallanmış ve halkalı yapıları oluşumunu detaylı olarak analiz edilmiştir.

Kosztolányi vd. (2003) sıvı metanol ile moleküler-dinamik bilgisayar simülasyonları yapmıştır. Sıvının lokal yapısını, radyal dağılım fonksiyonları ve simüle edilmiş moleküler konfigürasyonlardan elde edilen komşu moleküllerin yoğunluk gösterimi yardımıyla bulmuşlardır. Hidrojen bağının boyutu, sıvıdaki hidrojen bağı kümeleri oluşturan moleküllerin doğrudan analizi yapılarak araştırılmıştır. Bu analizlerden metanol moleküllerinin doğrusal zincir-benzeri yapılar oluşturduklarını gözlemlemişlerdir. Sonuçlarını deneysel verilerle doğrulamışlardır.

Metanol molekülü ayrıca kuantum mekaniksel olarak da oldukça çok çalışılmış bir moleküldür. Hloucha vd. (2000) asetonitril ve metanol için ab-initio bazlı bir potansiyel ile bilgisayar simülasyonu yapmışlardır. Yaptıkları Gibbs küme (ensemble) Monte Carlo simülasyonu ile metanolün doymuş sıvı yoğunluğu, sıvı-buhar faz davranışlarını tespit etmişlerdir.

Hagemeister vd. (1998) yoğunluk fonksiyonu teorisi hesaplamaları ile yaptıkları çalışmada iki ile beş arasında molekül içeren metanol kümelerinin yapılarını, bağ enerjilerini, titreşim frekanslarını ve infrared yoğunluklarını hesaplamışlardır. Halkalı, zincir, dallanmış-halkalı ve dallanmış-zincir hidrojen bağ yapılarını içeren on üç adet H-bağlı yapı çalışmışlardır. Trimer, tetramer ve pentamer metanolde halkalı yapının daha kararlı olduğunu göstermişlerdir. Tetramer ve pentamerde ikinci en kararlı minimum yapı dallanmış-halkalıdır. Zincir yapılar, hidrojen bağı kaybından ve kalan hidrojen bağlarının kuvvetinin daha az etkili olmasından dolayı halkalı yapıdan daha az kararlıdır.

2.5. Metanol-X Sistemi(X=su, stiren)

Hawlicka ve Swiatla-Wojcik (1998), NaCl'ün methanol-su hidrojen bağı sistemine etkisini moleküler dinamik çalışması ile incelemiştir. Ortalama hidrojen bağlarının sayılarını geometrik ve enerjetik tanımlar ile hesaplamışlardır. Metanol konsantrasyonunu arttırdıkça, ortalama hidrojen bağları sayısında bir düşüş ve hidrojen bağı kuvvetinde ise artış gözlemlemişlerdir. Metanol-su karışımına NaCl'ün eklenmesinin de ortalama hidrojen bağı sayısının azalmasına sebep olduğunu göstermişlerdir.

Metanol-su kümelerini inceleyen diğer bir çalışma da Difüzyon Monte Carlo (DMC) metodu ile Iosue vd. (1999)'nin yaptıkları çalışmadır. Bu çalışmada $\text{CH}_3\text{OH}[\text{H}_2\text{O}]_n$ ($n=1,2$) kümelerinin bazı temel hal özellikleri sert küre DMC metodu ile incelenmiştir. Dimer için metanol-veren ve su-veren olmak üzere iki ayrı izomeri olduğunu ve dimer kompleksinin su-verici yapıyı tercih ettiğini göstermişlerdir. Bu izomer için hesapladıkları dönme sabitlerinin yapılan deneysel çalışmalarla çok iyi uyum içerisinde olduğunu gözlemlemişlerdir.

Shevade vd. (2000), yine metanol-su karışımının aktive edilmiş karbon gözeneklerindeki moleküler simülasyon çalışmasını yayınlamışlardır. Bu çalışma, aktive edilmiş karbon mikro-gözeneklerindeki metanol-su

karışımlarının adsorpsiyon davranışlarının teorik bir çalışmasıdır. 298 K'de büyük kanonik küme (grand canonical ensemble) Monte Carlo simülasyonu ile yapılan bu çalışmada, su molekülleri transfer edilebilir potansiyel fonksiyon (TIP4P), metanol ise sıvı simülasyonları için optimize edilmiş potansiyel (OPLS) kullanılarak modellenmiştir. Karboksil (COOH) grupları karbon yüzeyinde yapılandırılmış aktif bölgeler olarak kullanılmıştır. Karışımdaki su moleküllerinin, geniş bir basınç aralığında aktive edilmiş karbon gözeneklerinde kuvvetli hidrojen bağı etkileşimine bağlı olarak adsorplandığı gözlenmiştir. Fakat düşük basınçlarda kuvvetli ayrılma etkileşimlerine bağlı olarak metanolün, gözeneklerdeki ana bileşen olduğu gözlemlenmiştir.

El-Shall vd. (2003), stiren-(metanol)_n n=1,9 kümelerinin teorik bir çalışmasını yaparak, sonuçlarını metanol kümeleri ile kıyaslamışlardır. Monte Carlo prosedürünü kullanarak yaptıkları incelemede, stiren-(metanol)_n n=1,9 kümelerinin yapısını, enerjilerini ve gelişme düzenini incelemişlerdir. Stirene artan sayılarda metanol molekülü eklenmesi ile stirenin yokluğunda oluşmuş olan yapıdakine benzer şekilde kararlı metanol kümelerinin oluşması sağlanmıştır. Fakat SM₃ kümelerinde, bu durumun aksine daha kararlı halkalı yapıda olan M₃ kümelerinden daha düşük enerjili hidrojen bağı bir zincir yapısının oluştuğunu gözlemlemişlerdir. n=4-9 olan SM_n kümeleri için halkalı ve dallanmış-halkalı metanol yapıları bulunmuştur.

2.6. Deneysel MeOH-HCl

Metanol-HCl sistemi için yapılmış olan deneysel çalışma çok fazla olmamakla birlikte, varolan çalışmalar yeteri kadar faydalıdır.

Fárník vd. (2003) FTIR spektroskopisi kullanarak (HX)_m (M)_n (X=Cl, Br ve M=H₂O, D₂O, CH₃OH) kümeleri ile detaylı bir çalışma yapmışlardır. HCl-CH₃OH sistemi için yaptıkları deneylerde, bu sistemin su ile olan spektrumuyla yakın benzerlikleri olduğunu fakat metanolün proton sevmesi

açısından daha az benzediklerini göstermişlerdir. Bu sistemle ilgili detayları bundan sonraki yayınlarında yayınlanacaktır.

Devlin vd. (2004)'in FTIR spektroskopisi ile yaptıkları çalışmada metanol, dimetileter ve tetrahidrofuran çözücülerinde HCl ve HBr'ün katı halde çözünmesini incelemişlerdir. Çalışma daha önceki çalışmalarında inceledikleri asit solvasyonunun devamı niteliğindedir. Bulunan sonuçları $(HX)_n(\text{çözücü})_m$ kümeleri için yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT) hesaplamaları yardımıyla yorumlamışlar ve metanol ile eter çözücülerini arasında birbirinden oldukça farklı durumlar gözlemlemişlerdir. Metanol için, 1:1, 2:1 ve 3:1 oranlarındaki MeOH:HX ile oluşan kristal ve amorf iyonik katılar, hidrat durumu ile benzerlik göstermiştir. Metanol ile olan asit solvasyonunun suyunkiyle paralellik gösterdiğini gözlemlemişlerdir.

Tan vd. (1995) mikrodalga spektroskopisi ile metanol-HCl kompleksinin ve bazı izotopomerlerinin dönme spektrumlarını incelemişlerdir. Bu çalışma kompleksin yapısını daha iyi aydınlatmaya olanak vermiştir. Bilgisayar programı da kullanarak metanol ve HCl'ün olası pozisyonlarını hesaplamışlardır.

Cope vd. (1984) yine mikrodalga spektroskopisi ile metanol ve HCl arasında oluşan zayıf bağlanmış dimerin dönme spektrumundaki titreşim enerjilerini bulmuşlardır. İki ayrı sistem $\text{CH}_3\text{OH}\dots\text{H}^{35}\text{Cl}$ ve $\text{CH}_3\text{OH}\dots\text{H}^{37}\text{Cl}$ için dönme sabitlerini hesaplamışlardır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Bu çalışma bilgisayar ile yapılan bir simülasyon çalışmasıdır.

3.2. Yöntem

3.2.1. Kuantum Mekaniksel Hesaplamalar

ab-initio potansiyel enerji yüzeyleri (PES) Andrzejewska ve Sadlej (2004) tarafından oluşturulmuştur ve elde edilen bu değerler bu çalışmada kullanılmıştır.

Sadlej tarafından yapılan çalışmada optimal moleküler yapıları ve harmonik titreşim frekansları aug-cc-pVTZ basis set ile ikinci dereceden Moller-Plesset perturbasyon teorisi (MP2) ile belirlenmiştir. Süpermoleküler hesaplamalar Gaussian 98 programı ile yapılmıştır. Potansiyel enerji yüzeylerindeki noktalar MP2 teorisi kullanılarak hesaplanmıştır. CH₃OH...HCl için MP2/aug-cc-pVDZ deki optimal parametreler de olduğu gibi monomer geometrileri sabit tutulmuştur. Etkileşim enerjisi E_{int}^{MP2} R'nin bir fonksiyonu olarak hesaplanmıştır. Burada R, metanolün oksijen atomu ile HCl'ün hidrojen atomunu birleştiren yarıçap vektörüdür. Moleküller arası R ekseninin her yeni yerleşimi için potansiyel, iki düzlem ve iki dihedral açısının fonksiyonu olarak hesaplanmıştır. (Andrzejewska ve Sadlej, 2004)

3.2.2. Moleküller arası Potansiyel Fonksiyonunun Oluşturulması

Moleküler kümelerinin infrared spektrumunu ve geometrik yapılarını hesaplayabilmek için bir moleküller arası potansiyel fonksiyona ihtiyaç vardır. Model fonksiyonların hepsi iki temel varsayıma dayanır: 1) Moleküler kümelerin toplam etkileşim enerjisi bütün moleküllerin birbiri ile

toplamı olarak ifade edilir. 2) Her karşılıklı molekülün etkileşimi, her moleküldeki bütün etkileşim bölgelerinin karşılıklı katkılarının bir toplamı olarak ifade edilir. (Buck ve Schmidt, 1993)

Çalışmanın bu bölümünde CH₃OH...HCl sistemi için yeni bir analitik potansiyeli oluşturmak ve geliştirmek istenmiştir. Bunun için Andrzejewska ve Sadlej (2004) tarafından yapılmış olan ab-initio potansiyel enerji yüzeyleri (PES) kullanılmıştır. Buradan alınan karşılıklı etkileşim enerjileri, kullanımı kolay olan ve polarize olmayan bir potansiyel enerji fonksiyonuna uydurulmuştur.

Andrzejewska ve Sadlej (2004) tarafından hesaplanmış olan metanol-HCl ab-initio etkileşim enerjileri, minimum konfigürasyon enerjisi (-28,937 kJ/mol) ile itme etkisinin etkili olduğu oldukça yüksek enerjilere (~19983 kJ/mol) kadar değişen aralıktadır. Potansiyel enerji fonksiyonu bütün noktadaki bu enerjileri karşılayacak şekilde oluşturulmuştur.

Bu oluşturulan potansiyel fonksiyonu moleküler simülasyonlarda kullanılacak olursa, 100 kJ/mol'den daha yüksek olan enerjili haller ile normal sıcaklıklarda karşılaşılacaktır çünkü böyle yüksek enerjili hallerin simülasyonlarda oluşma olasılığı oldukça düşüktür (T=1000K'de 100kJ/mol'lük bir enerji için Boltzmann faktörü 6×10^{-6} 'dır). Dolayısıyla, bilgisayar hesaplamalarında zaman açısından verimli olacak ve basit bir formda olan bir potansiyel enerji fonksiyonu oluşturulmuştur ve bu potansiyel simülasyonlarda olasılığı fazla olan enerji aralıkları ile sınırlandırılmıştır.

3.2.3. Difüzyon Monte Carlo (DMC) Metodu

Difüzyon Monte Carlo (DMC) hesaplamaları, Buch (1992) tarafından geliştirilmiş olan bir kuantum Monte Carlo simülasyon paketi kullanılarak yapılmıştır.

DMC, birçok boyutta Schrödinger denkleminin çözümünü elde eden ve herhangi bir moleküler kümenin temel titreşim seviyelerini hesaplayan bir simülasyon programıdır. Program sert moleküllerin kümelerini simüle eden Difüzyon Monte Carlo'nun sert küre versiyonuna dayanmaktadır. Burada simülasyonda sadece küme modları hesaba katılmaktadır fakat bazı uygulamalarda gerektiğinde program, simülasyonda iç modları da içermektedir.

DMC, Anderson (1975) tarafından geliştirilen ve kuantum hallerini (dalga fonksiyonları ve enerjileri) elde etmek için Schrödinger denklemini çözen, rastgele-hareket metodudur. Daha sonra bu metod Coker ve Watts (1987) tarafından kümelere uygulanmıştır. Bu metod kolay olmakla beraber, temel hal'leri elde etmek için oldukça kullanışlıdır.

DMC metodunda daha sonraki geliştirme V. Buch (1992) tarafından yapılmış ve molekülleri sert cisim olarak almıştır. Bu geliştirme, yüksek frekanslı molekül içi titreşimlerin, düşük frekanslı molekülerarası hareketlerden ayrılmasına dayanmaktadır. Bu iki değişik tipteki hareket, değişik zaman, uzunluk ölçeklerinde oluşmaktadır ve bu durumda yüksek frekans hareketlerinin çıkarılması hesaplamalar açısından avantajlı olmaktadır. Bu bize, sistemin açıklanmasında boyut sayısı düşürme ve daha uzun zaman stepleri seçme şansı vermektedir.

3.2.4. Monte Carlo (MC) Simülasyonu

Çalışmanın bu bölümünde, öncelikle bir Monte Carlo Simülasyon programı oluşturulmuştur. Bu program Monte Carlo metodunun gerekliliklerine uyacak şekilde hazırlanmıştır.

Yapılan bütün Monte Carlo simülasyonlarında yeni konfigürasyonlar, rastgele bir monomer seçilerek, onu her üç kartezyen yönlerinde rastgele hareket ettirerek ve rastgele seçilen bir ekseninde rastgele döndürülerek

oluşturulmaktadır. Maksimum yerdeğiştirme, toplam kabul oranı %50 olacak şekilde ayarlanmıştır.

1. Metanol Kümeleri

$(\text{MeOH})_m$ ($m=3-9$ ve 46) kümeleri klasik Monte Carlo simülasyon metodu kullanılarak ve bir MeOH molekülünden başlanarak oluşturulmuştur. Her $(\text{MeOH})_m$ kümesi için kanonik Monte Carlo simülasyonu, 100K'de 5×10^6 MC basamağı ile çalıştırılmıştır. Moleküler etkileşimler bir kesim uzaklığı (cutoff) ile sınırlandırılmıştır. r_c , kesim uzaklığı toplam kabul oranı %50 olacak şekilde ayarlanmıştır.

2. $(\text{MeOH})_m$ ve $(\text{HCl})_n$ Kümeleri

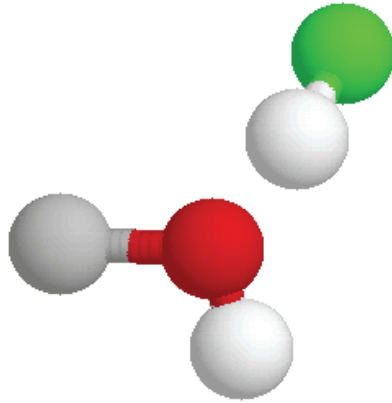
$(\text{MeOH})_m$ & $(\text{HCl})_n$ kümeleri için bütün simülasyonlar 60 K'de yapılmıştır. Kanonik Monte Carlo simülasyonu aşağıdaki iki durum için uygulanmıştır.

- **Sabit MeOH (SM):** Monte Carlo ile minimize edilmiş $(\text{MeOH})_m$ kümelerine rastgele bir şekilde belli sayılarda HCl molekülleri gönderilmiştir. HCl'ün konfigürasyonları 5×10^5 MC basamağı ile HCl'ün pozisyonlarında rastgele değişimler yapılarak oluşturulmuş ve bu arada MeOH molekülleri pozisyonlarında değişiklik yapılmamış, sabit tutulmuştur.
- **Hareketli MeOH (HM):** Yukarıda açıklanmış olan sabit tutulan metanol ile oluşturulmuş olan metanol-HCl kümelerinin konfigürasyonları burada başlangıç yapısı olarak simülasyonda kullanılmıştır. İlave bir 6×10^6 MC basamağı ile hem MeOH, hem de HCl molekülleri seçilerek rastgele hareket ettirilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Molekülerarası Potansiyel Enerji

Andrzejewska ve Sadlej (2004) tarafından hesaplanmış olan metanol-HCl ab-initio etkileşim enerjileri, minimum konfigürasyon enerjisi (-28,937 kJ/mol) ile itme etkisinin etkili olduğu oldukça yüksek enerjilere kadar değişen aralıktadır. Yaklaşık 710 kadar potansiyel enerji yüzeyleri Sadlej'den alınmıştır. Potansiyel enerji fonksiyonu bütün noktadaki bu potansiyel enerji yüzeylerini karşılayacak şekilde uydurulmuştur. Sadlej tarafından optimizasyon yapılarak bulunan minimum enerjiye sahip olan konfigürasyon Şekil 4.1'de görülmektedir.



Şekil 4.1. Metanol-HCl için minimum enerji konfigürasyonu

Metanol-HCl sistemi için polarize olmayan bir moleküler arası potansiyel oluşturulmuş ve 710 ab-initio noktasına analitik olarak uydurulmuştur. Hesaplamalarda metanolün metil grubu tek bir ünite olarak alınmıştır. Moleküler arası potansiyel enerji fonksiyonu her moleküldeki yüklü bölgeler arasındaki elektrostatik etkileşimler ile Me, O ve H, Cl arasındaki Lennard-Jones terimlerinin toplamı olarak ifade edilmiştir ve oluşturulan potansiyel fonksiyon şu şekildedir:

$$V_{ij} = \sum_{ij} \left[V_{\text{damp}} \left(\frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right) \right] + 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - V_{\text{damp}} \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

burada, σ ve ε fit edilerek bulunan Lennard-Jones parametreleridir (Çizelge 4.1) ve q ise yükü ifade etmektedir. Oluşturulan bu potansiyel MeOH üzerinde üç noktada, HCl için iki noktada yük içermektedir. Metanolün atomik yükleri Jorgensen (1986)'dan alınmış ve bu değerler metil grubu üzerinde 0,265 a.u. ve H üzerinde 0,435 a.u.'dir. HCl'ün atomik yükleri ise Meredith vd. (1997)'den alınmış ve H için 0,21952 a.u. ve Cl için -0,21952'dir.

Elektrostatik bölüm ve Lennard-Jones'un çekim bölümü aşağıdaki damp fonksiyonu (Kroes ve Clary, 1992) kullanılarak durdurulmuştur:

$$R_{\text{H-Cl}} < R_{\text{damp}} \Rightarrow V_{\text{damp}} = 1.0$$

$$R_{\text{H-Cl}} \geq R_{\text{damp}} \Rightarrow V_{\text{damp}} = \exp \left[\left(\frac{-R_{\text{damp}}}{R_{\text{H-Cl}}} - 1,2 \right)^2 \right]$$

burada, $R_{\text{damp}}=3,536\text{\AA}$ 'dur ve en uygun değere göre ölçülmüştür, $R_{\text{H-Cl}}$ ise metanolün H atomu ile HCl'ün Cl atomu arasındaki uzaklıktır. ab-initio potansiyel enerji yüzeyleri arasında birbirinden çok az farklı değişik etkileşim enerjileri olmasından dolayı, damp fonksiyonu için $R_{\text{H-Cl}}$ 'nin seçilmesi bu konfigürasyonlardaki enerjileri birbirlerinden ayırabilmek içindir.

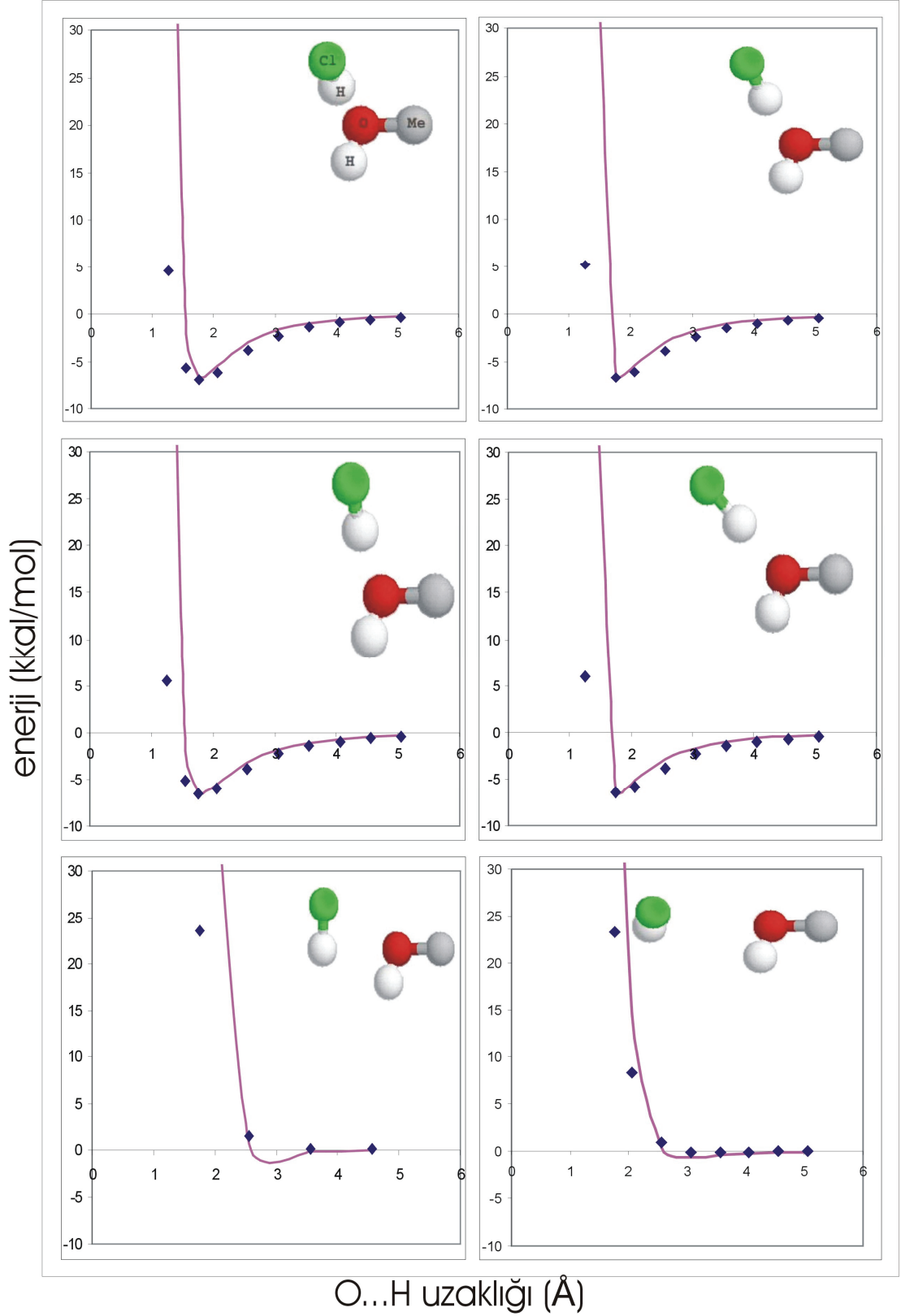
Çizelge 4.1. Lennard-Jones Parametreleri

Etkileşim bölgesi	σ (Å)	ϵ (kkal/mol)
$O_{MeOH} \dots H_{HCl}$	1,590	1,123
$O_{MeOH} \dots Cl_{HCl}$	3,3725	0,239
$Me_{MeOH} \dots H_{HCl}$	2,365	1,362
$Me_{MeOH} \dots Cl_{HCl}$	3,175	0,729

4.1.1. Dimer ve Trimerler için Molekülerarası Potansiyel Sonuçları

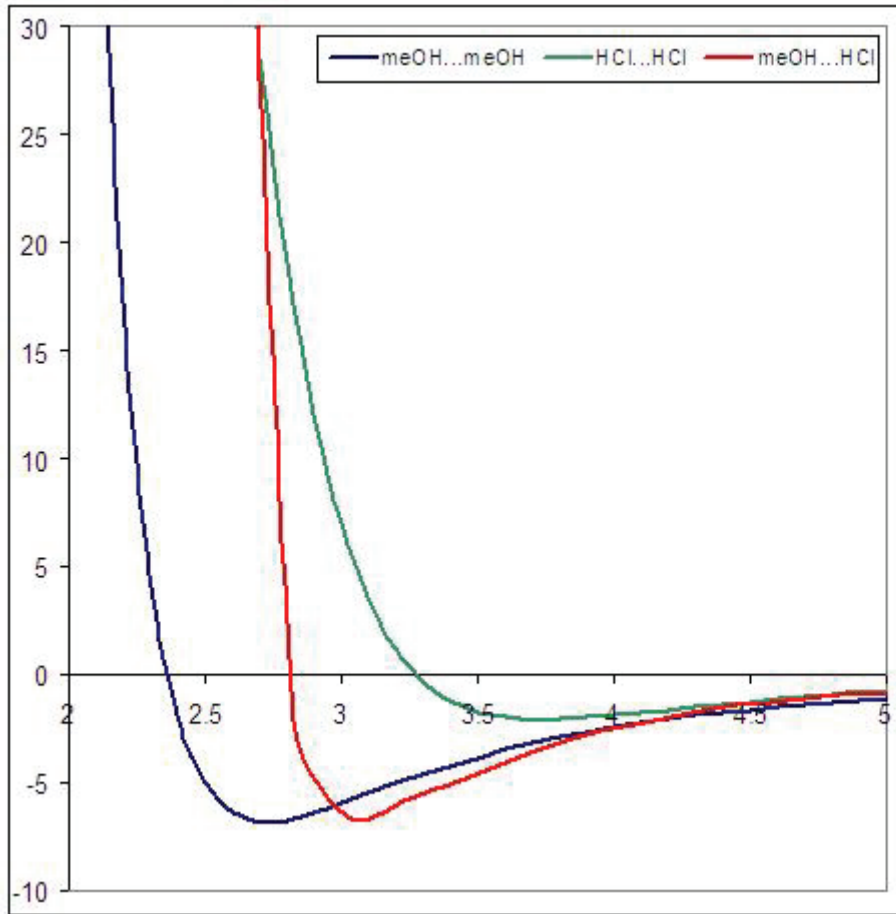
Metanol-HCl dimerinin seçilmiş farklı konfigürasyonları için, fit edilmiş ve ab-initio enerjileri Şekil 4.2’de ayrı ayrı görülmektedir. Diğer bütün fit edilen konfigürasyonlar için sonuçlar EK1’de görülmektedir. Bütün fit edilen ve ab-initio noktaları arasındaki standart sapma negatif bölgede 0,282 kkal/mol ve pozitif bölgede ise 84,40 kkal/mol olarak bulunmuştur. Oluşturulan potansiyel pozitif bölgede zayıf kalmaktadır. Fakat bu potansiyel moleküler simülasyonlarında kullanıldığında, böyle yüksek enerjili hallerin normal sıcaklıklarda bile simülasyonlarda oluşma olasılığı oldukça düşüktür ($T=1000K$ ’de 100 kJ/mol’lük bir enerji için Boltzmann faktörü 6×10^{-6} ’dır).

Dimer için bir potansiyel yüzeyi oluşturulması, molekülerarası karşılıklı etkileşimler hesaba katılacağından dolayı daha büyük kümelerin olası yapılarını belirlemek için yararlı olmaktadır. Trimer olarak farklı $(CH_3OH)_2 \dots HCl$ ve $CH_3OH \dots (HCl)_2$ kompleksleri incelenmiştir. Kullanılan bu trimer konfigürasyonları direk olarak ab-initio sonuçlarından alınmıştır. Oluşturulan potansiyel fonksiyonu trimer konfigürasyonları için denenmiş ve ab-initio enerjileri ile uyumluluğuna bakılmıştır.

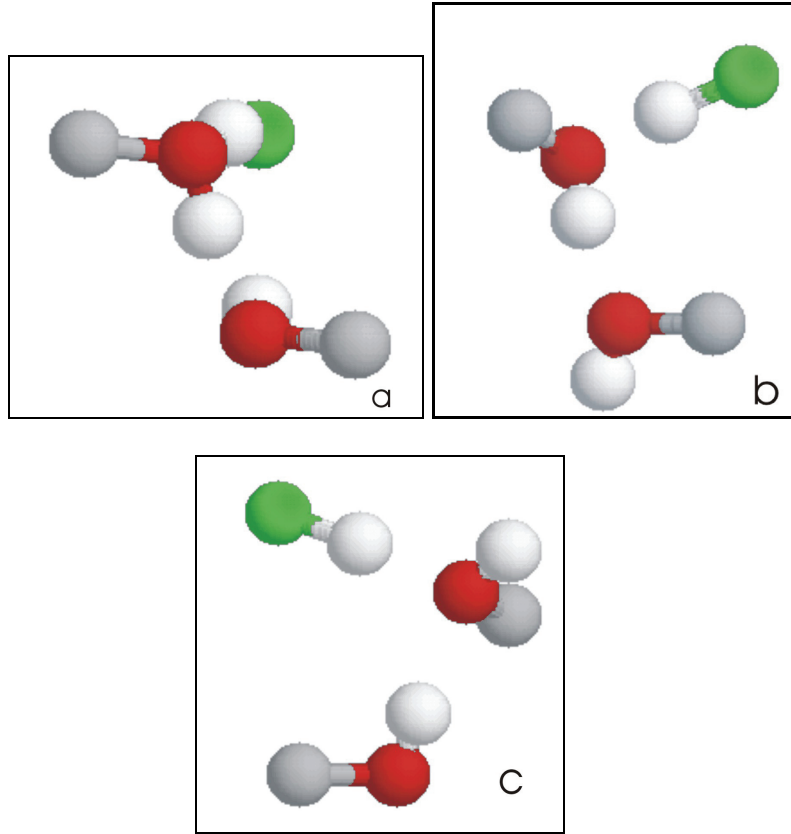


Şekil 4.2. Oluşturulmuş ve ab-initio enerjilerinin potansiyel enerjileri ve konfigürasyonları
 (♦ ab-initio – fit edilmiş enerjiler)

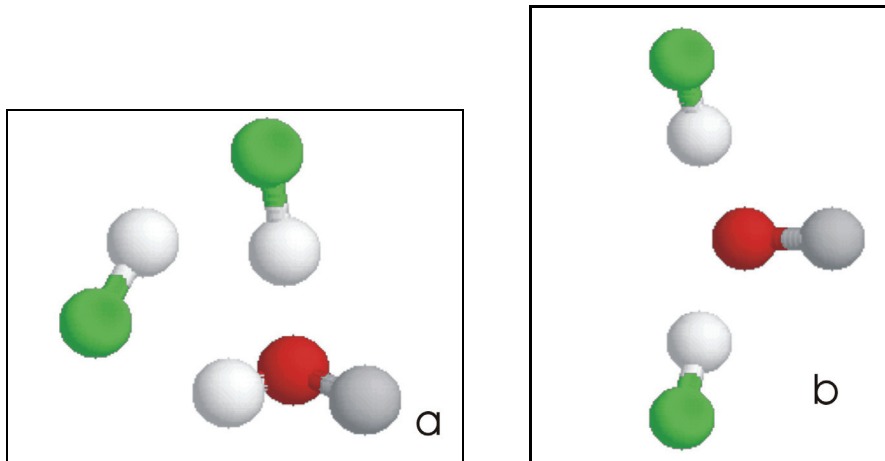
Trimer potansiyeli oluşturulurken $\text{CH}_3\text{OH}\dots\text{CH}_3\text{OH}$ etkileşimleri için Jorgensen (1986)'ın ve $\text{HCl}\dots\text{HCl}$ için ise Votava vd. (1983)'ün potansiyel modeli kullanılmıştır. Şekil 4.3'de $\text{MeOH}\dots\text{MeOH}$, $\text{MeOH}\dots\text{HCl}$ ve $\text{HCl}\dots\text{HCl}$ etkileşimlerinin kendi minimumlarındaki molekülerarası potansiyel eğrisi görülmektedir.



Şekil 4.3. Molekülerarası etkileşimler



Şekil 4.4. $(\text{MeOH})_2\text{-HCl}$ trimerlerinin konfigürasyonları



Şekil 4.5. MeOH-(HCl)_2 trimerlerinin konfigürasyonları

Üç ayrı $(\text{CH}_3\text{OH})_2\cdots\text{HCl}$ trimeri Şekil 4.4a,4b,4c'de görülmektedir ve oluşturulan potansiyelden hesaplanan enerjiler sırasıyla -12,814, -14,080, -12,639 kkal/mol olarak bulunmuştur. Aynı trimerler için bulunmuş olan ab-initio değerleri (CCSD(T)/aug-cc-pVDZ) ile kıyaslanırsa sırasıyla bu değerler; -14,487, -14,203, -10,944 kkal/mol'dür.

İki tane olan $\text{CH}_3\text{OH}\cdots(\text{HCl})_2$ trimeri (Şekil 4.5a, 5b) için ise potansiyelden hesaplanan enerjiler -8,800 ve -11,752 kkal/mol ve ab-initio enerjileri ise sırasıyla -10,421 ve -9,844 kkal/mol'dür.

4.2. Difüzyon Monte Carlo Sonuçları

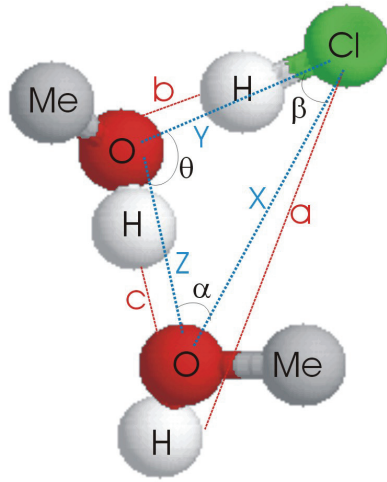
DMC, kümelerin temel titreşim seviyelerindeki özelliklerini hesaplamak ve DMC ile hesaplanan dönme sabitlerini deneysel veriler ile kıyaslayabilmek için uygulanmıştır. Çizelge 4.2'de DMC sonuçları özet halinde verilmektedir. Burada; Andrzejewska ve Sadlej (2004)'den alınmış olan ab-initio ve Tan vd. (1995)'den alınmış olan deneysel dönme sabitleri, DMC ve kendi potansiyelimizle hesaplanan dönme sabitleriyle kıyaslanmaktadır. DMC programının kesinlik sınırları göz önüne alındığında, A dönme sabitinin kesin olarak hesaplanabilmesi zor olmaktadır.

Çizelge 4.2. ab-initio, deneysel ve hesaplanmış dönme sabitleri

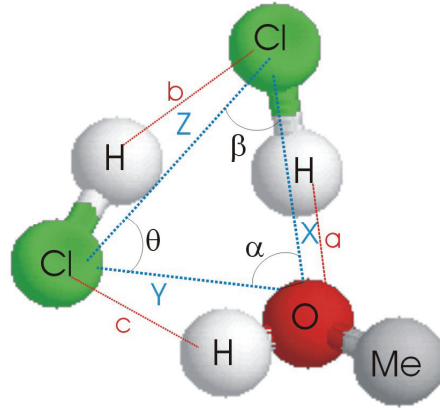
Sistem		ab-initio ¹	Hesaplanan (DMC)	Deneysel ²
CH ₃ OH-HCl	A	28227,28	44239,16	31500
	B	2638,71	2453,43	2405
	C	2462,23	2325,21	2260
2CH ₃ OH-HCl	A	2593,06	2544	-
	B	1899,08	1923	-
	C	1175,80	1160	-
CH ₃ OH-2HCl	A	4734,85	4755,34	-
	B	950,31	930,12	-
	C	823,19	790,73	-
CH ₃ OH-H ³⁷ Cl	A	-	44377	31500
	B	-	2406	2346
	C	-	2283	2208
¹³ CH ₃ OH-HCl	A	-	43585	31000
	B	-	2395	2351
	C	-	2270	2210
CH ₃ ¹⁸ OH-HCl	A	-	43701	30200
	B	-	2388	2362
	C	-	2263	2216

1. Andrzejewska ve Sadlej, 2004

2. Tan vd., 1995



Şekil 4.6. $(\text{MeOH})_2\text{-HCl}$ minimum trimer yapısının bağ açısı ve uzaklıkları



Şekil 4.7. $\text{MeOH}-(\text{HCl})_2$ minimum trimer yapısının bağ açısı ve uzaklıkları

Çizelge 4.3. $(\text{MeOH})_2\text{-HCl}$ için DMC ve ab-initio uzaklık ve açı sonuçları

$2\text{CH}_3\text{OH}\dots\text{HCl}$	a	b	c	X	Y	Z	α	β	θ
DMC	4,483	1,899	1,779	3,871	3,103	2,724	52,67	44,21	96,88
ab-initio	5,063	1,589	1,766	4,233	2,935	2,735	43,54	39,94	96,52

Çizelge 4.4. $\text{MeOH}-(\text{HCl})_2$ için DMC ve ab-initio uzaklık ve açı sonuçları

$\text{CH}_3\text{OH}\dots 2\text{HCl}$	a	b	c	X	Y	Z	α	β	θ
DMC	1,946	4,411	3,499	3,145	3,127	5,483	122,2	28,79	28,97
ab-initio	1,848	4,354	3,623	3,141	3,142	5,485	121,6	29,19	29,19

Şekil 4.6 ve 4.7’de trimer minimum konfigürasyonlarının yapısı görülmektedir. Çizelge 4.3 ve 4.4’de ise bu konfigürasyonların ab-initio ve DMC ile hesaplanmış olan uzaklık ve açıları karşılaştırılmıştır.

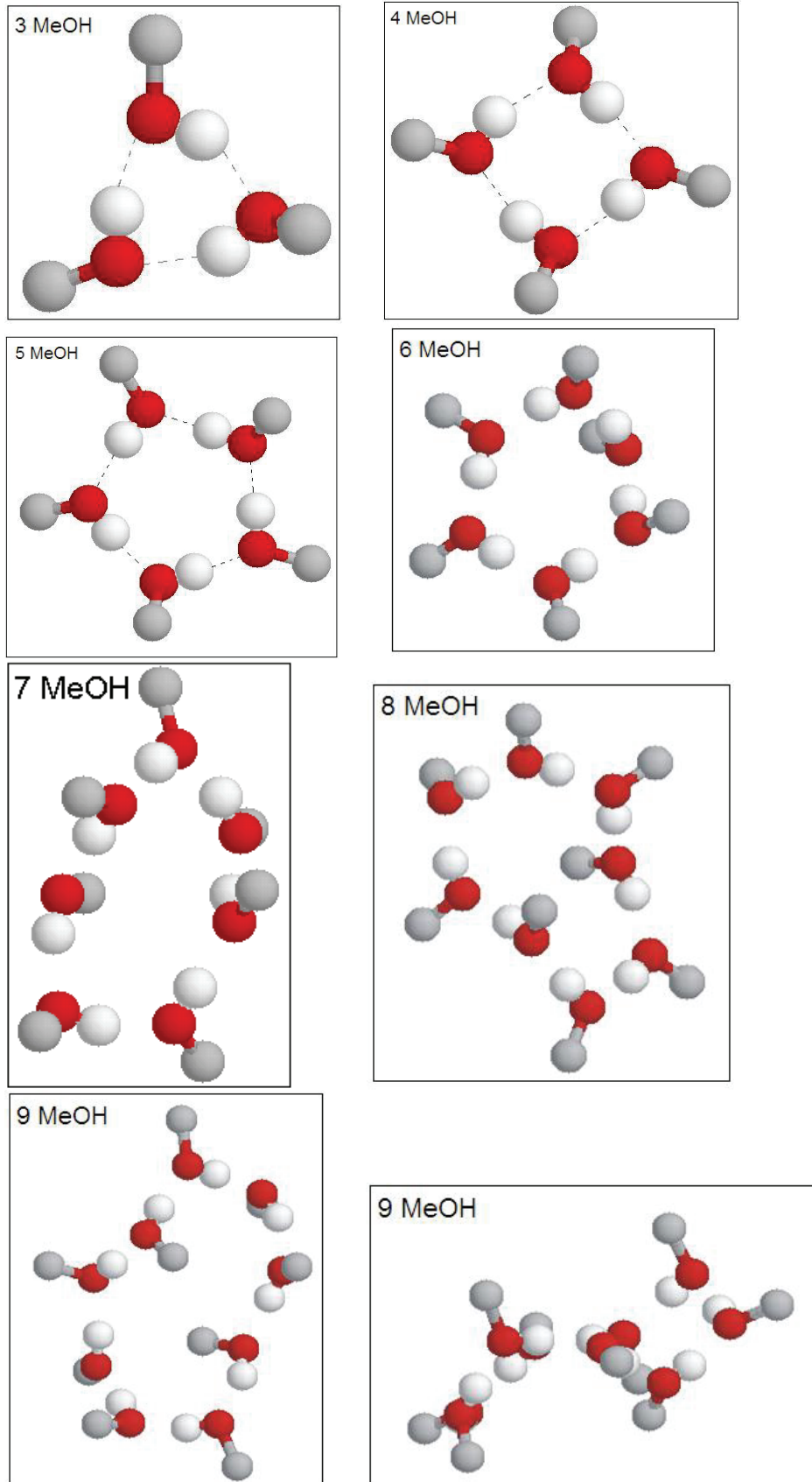
4.3. Monte Carlo Simülasyon Sonuçları

4.3.1. Metanol Kümeleri Sonuçları - (CH₃OH)₃₋₉

Metanol molekülü sadece, hemen hemen doğrusal olan bir hidrojen bağı ve metil grubunun etrafındaki hidrofobik kuvvetler ile etkileşmektedirler. Yapılan deneysel ve teorik çalışmalarda küçük metanol kümeleri halkalı bir yapıdadırlar ve halkalı yapıları hidrojen-bağlı bu kümelere ekstra bir kararlılık vermektedir.

Metanol kümelerinin simülasyon sonucunda elde edilen yapıları Şekil 4.8’de görülmektedir. Trimer (3MeOH) ve tetramer (4MeOH) yapıları C_{3h} ve C_{4h} simetrisi ile düzlemsel halkalı bir yapı göstermektedir. 3MeOH yapısındaki H-bağı uzunluğu 1,88 Å, O...H-O açısı ise 149,4°’dir. 4MeOH yapısındaki H-bağı 1,81 Å, O...H-O açısı ise 161° olarak bulunmuştur.

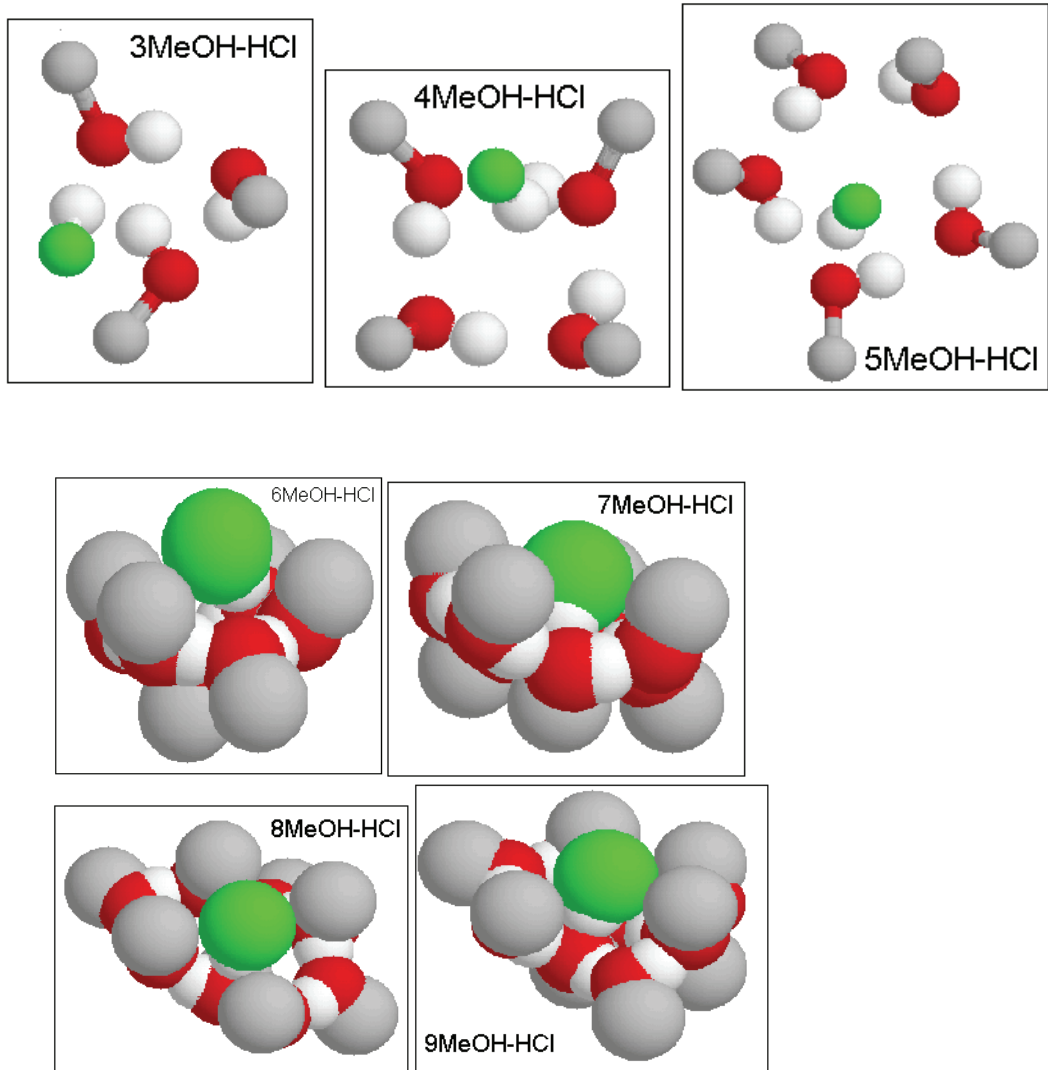
Pentamer (5MeOH) yarı düzlemsel bir yapıdadır ve H-bağı uzunluğu 1,87Å ve O...H-O 174°’dir. Daha büyük sistemlerde ise düzlemsellik bozulmaktadır.



Şekil 4.8. Simülasyon sonucunda metanol kümelerinin yapıları

4.3.2. $(\text{MeOH})_m\text{-HCl}$ ($m=3-9$) Sonuçları

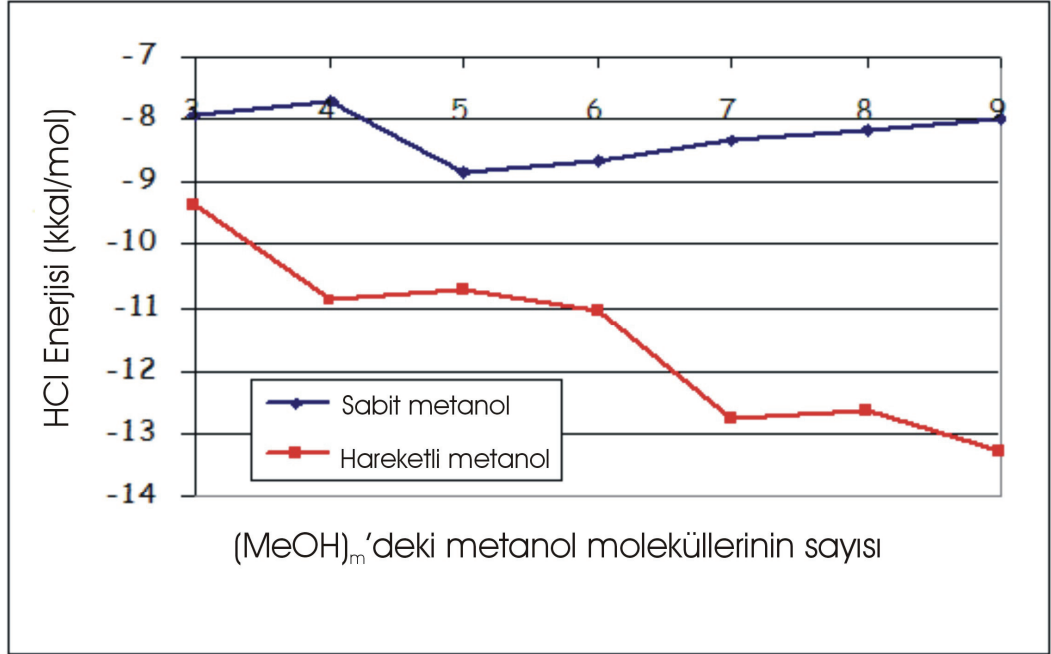
Metanol molekülünün oksijen atomu, HCl için kuvvetli bir bağlanma bölgesi sağlamaktadır. HCl varlığında, $(\text{MeOH})_m$ kümeleri hareketli metanol (HM) sonuçlarında halkalı yapıdadırlar. Şekil 4.9’da bazı $(\text{MeOH})_m$ kümeleri ile HCl etkileşimleri hareketli metanol (HM) sonuçları olarak görülmektedir.



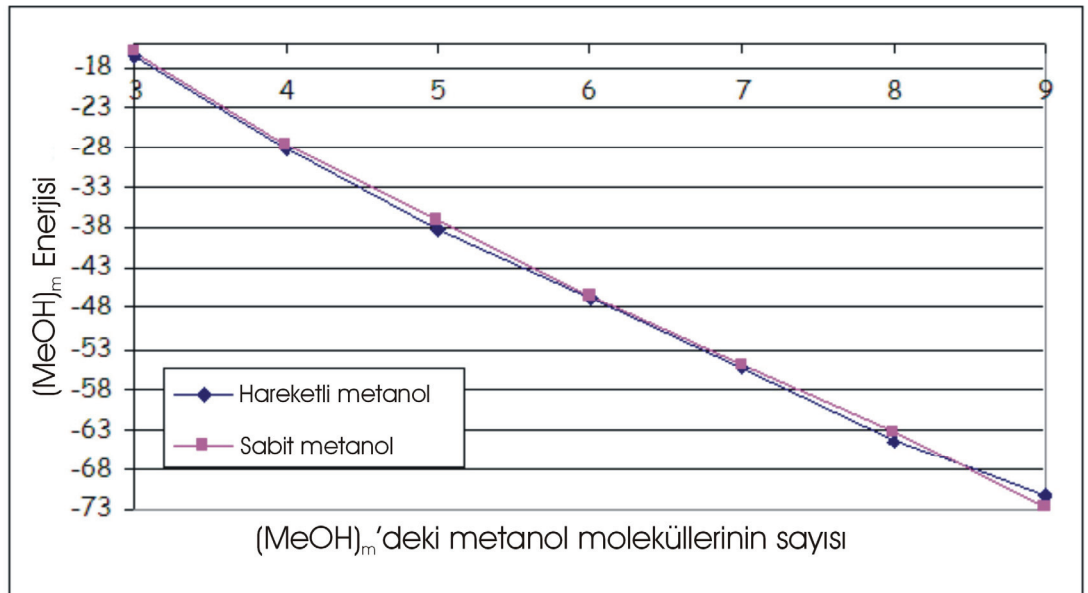
Şekil 4.9. $(\text{MeOH})_m\text{-HCl}$ ($m=3-9$) yapıları

Şekil 4.10’da $(\text{MeOH})_m\text{-HCl}$ kümelerinde HCl’ün enerjisinin m ’ye bağlı olarak değişimi görülmektedir. HCl enerjisinde sabit metanol (SM)’e göre metanol hareket ettirildiğinde önemli ölçüde bir azalma gözlenmektedir.

Bununla birlikte $(\text{MeOH})_m$ kümelerinin enerjisinde hareket ettirilse de büyük bir değişiklik olmamaktadır (Şekil 4.11).

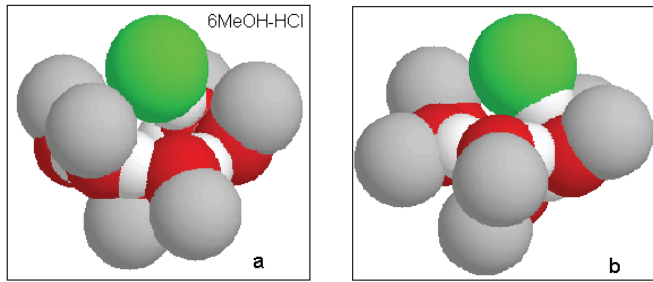


Şekil 4.10. $(\text{MeOH})_m$ -HCl kümelerinde HCl'ün enerjisi

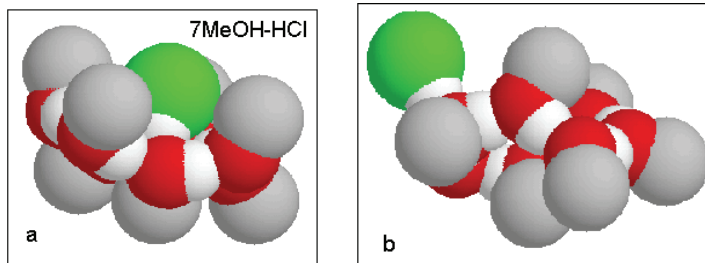


Şekil 4.11. $(\text{MeOH})_m$ kümelerinde metanol moleküllerinin enerjisi

Sonuç olarak çözünen olarak HCl'ün varlığı, çözücü olan (MeOH)_m kümelerine etki etmektedir ve Şekil 4.10'dan da görüldüğü gibi HCl'ün enerjisi azalmaktadır. Bu değişimin bir sonucu olarak HCl moleküllerinin komşu metanol molekülleri ile çoklu etkileşimler yaptığını görebiliriz. Şekil 4.12 ve Şekil 4.13'de bazı HM ve SM sonuçlarının farkı seçilen kümeler için görülmektedir. Buradan da anlaşılacağı gibi HCl molekülü diğer metanollerle etkileşimler yapmaktadır.



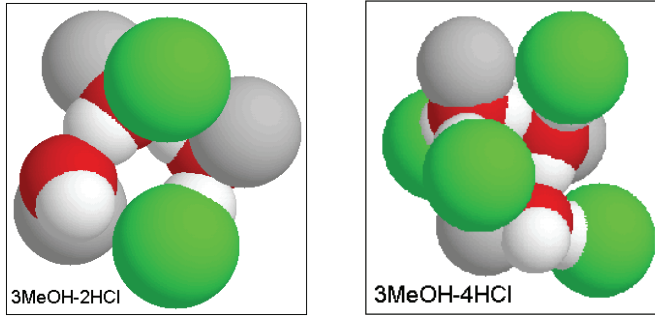
Şekil 4.12. 6MeOH-HCl a) hareketli metanol (HM) b) sabit metanol (SM)



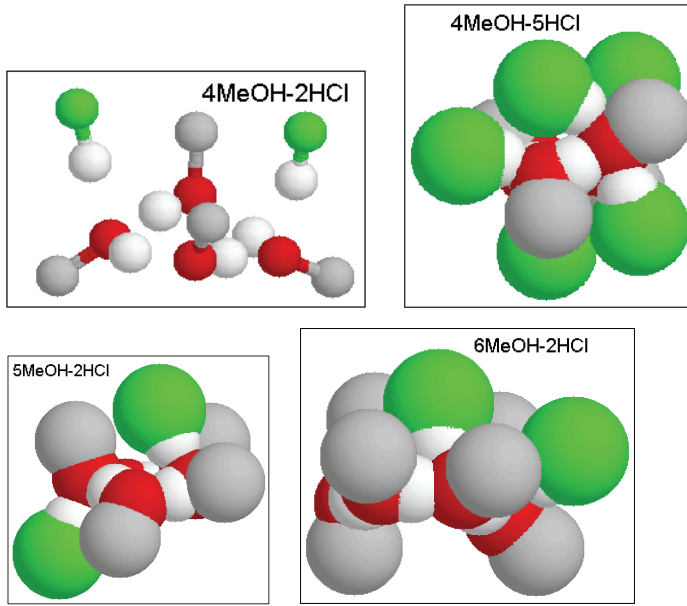
Şekil 4.13. 7MeOH-HCl a) hareketli metanol (HM) b) sabit metanol (SM)

4.3.3. (MeOH)_m-(HCl)_n (n=1-5, m=3-9) Sonuçları

Metanol kümelerine daha fazla HCl eklenmesiyle, (HCl)_n-(MeOH)_m n=2,5 için metanolün halkalı yapısının bozulduğu gözlemlenmiştir (Şekil 4.14). Diğer bütün yapılan sistemlerde ise metanol kümelerinin halkalı yapısı değişmemiştir. Şekil 4.14 ve Şekil 4.15'de simüle edilen çeşitli (MeOH)_m-(HCl)_n kümeleri görülmektedir.



Şekil 4.14. $(\text{MeOH})_m-(\text{HCl})_n$ kümelerinin yapıları: $m=3$; $n=2,4$



Şekil 4.15. $(\text{MeOH})_m-(\text{HCl})_n$ kümelerinin yapıları: $m=4-6$; $n=2,5$

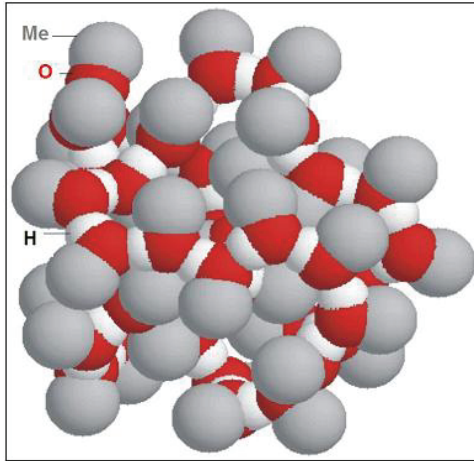
En düşük enerjili $(\text{HCl})_{2,4}-(\text{MeOH})_3$ (Şekil 4.14) yapısı metanol trimerinin halkalı olduğu yapı değil, hidrojen-bağlı zincir oluşturduğu yapı olduğu gözlenmiştir. $(\text{MeOH})_3$ kümesinin sabit metanol simülasyonlarında enerjisi -16,62 kkal/mol, hareketli metanol durumunda ise -14,39 kkal/mol'dür. Enerjideki bu fark, bir kuvvetli hidrojen bağınyı kaybederek zincir yapısına geçmesinden kaynaklanmaktadır.

Daha büyük sistemlerde ($m>3$) artan miktarlarda HCl eklendiğinde, her HCl molekülü öncelikle bir oksijene bağlanmaktadır. HCl'ün sayısı oksijen sayısından fazla olduğunda yani HCl bağlanabileceği iki koordinasyonlu oksijen kalmadığında, oksijen HCl molekülleri ile üçüncü bir hidrojen bağınyı kabul etmektedir. Bu durum Şekil 4.15'de $4\text{MeOH}-5\text{HCl}$ için net bir şekilde

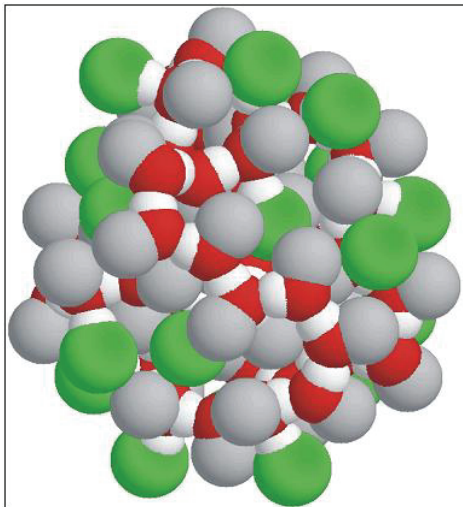
görülmektedir. $4\text{MeOH}-5\text{HCl}$ için HCl başına düşen ortalama enerji $-7,56$ kkal/mol ve $(\text{MeOH})_4$ kümesinin enerjisi ise hareketli metanol simülasyonu ile $-28,12$ kkal'den $-26,82$ kkal/mol'e düşmektedir.

4.3.4. Büyük MeOH-HCl Kümeleri: $(\text{MeOH})_{46}-(\text{HCl})_{22}$

Düşük sıcaklıklarda ($<90\text{K}$), metanol amorf bir yapıda yoğunlaşmaktadır. Yoğunlaşmış metanolün yapısı, zincirler şeklinde birbirine hidrojen bağıyla tutunmuş moleküller halindedir ve bu zincirler birbirleriyle yan yana van der Waals kuvvetleri ile tutunmuşlardır (Falk ve Whalley, 1961). Şekil 4.16'da $(\text{MeOH})_{46}$ kümesinin zincir şeklindeki yapısı ve yine bu kümenin 22 HCl ile 60K 'de kaplanmış hali ise Şekil 4.17'de görülmektedir.

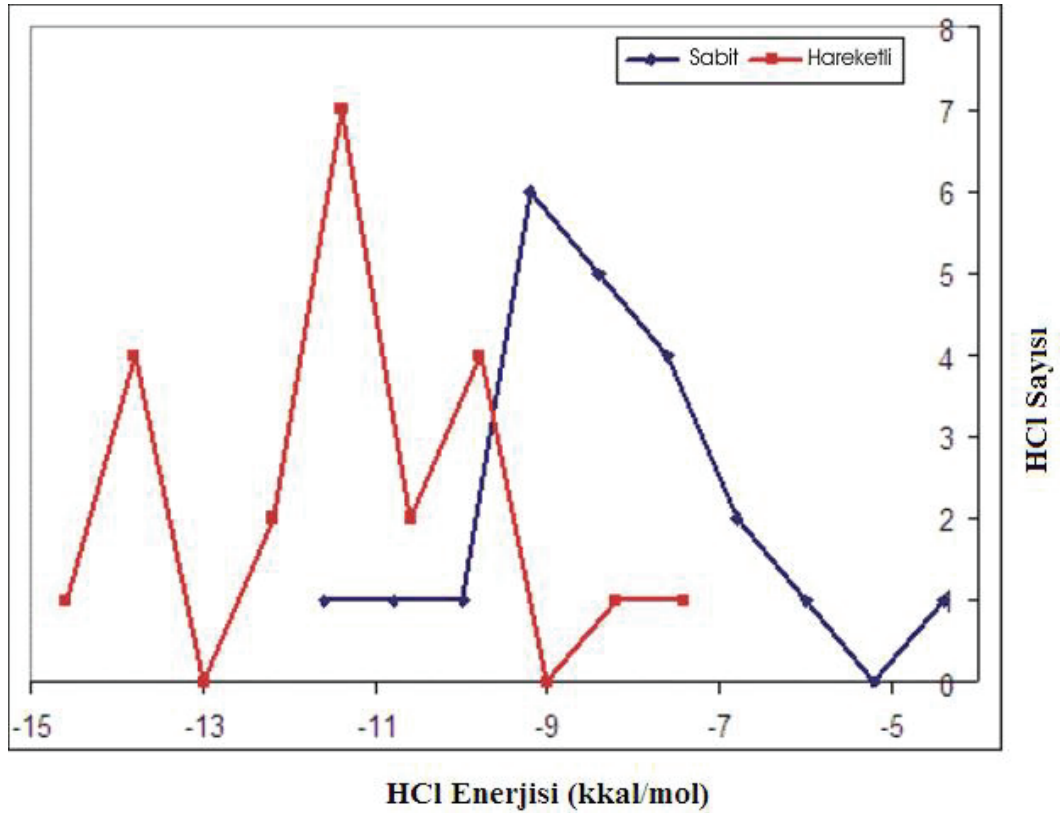


Şekil 4.16. $(\text{MeOH})_{46}$ kümesinin HCl eklenmemiş yapısı



Şekil 4.17. $(\text{MeOH})_{46}-(\text{HCl})_{22}$ kümesinin yapısı

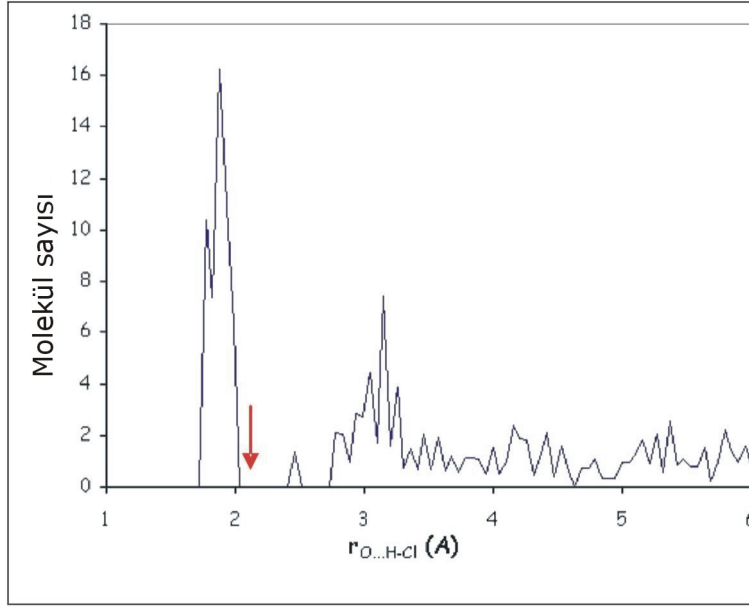
Şekil 4.18’de moleküler HCl enerjisinin dağılımı görülmektedir. Burada enerjiler, HCl’ün bütün (MeOH)₄₆ ile etkileşimi ve diğer HCl’ler ile etkileşim enerjilerinin toplamı olarak alınmıştır. Burada metanol hareket ettirildiğinde (HM), sabit metanol (SM)’e göre enerjisindeki azalma ve bu düşük enerjilerdeki HCl sayısındaki artış görülebilmektedir. Enerjideki bu azalma daha kararlı bir yapının oluşmasını sağlamaktadır.



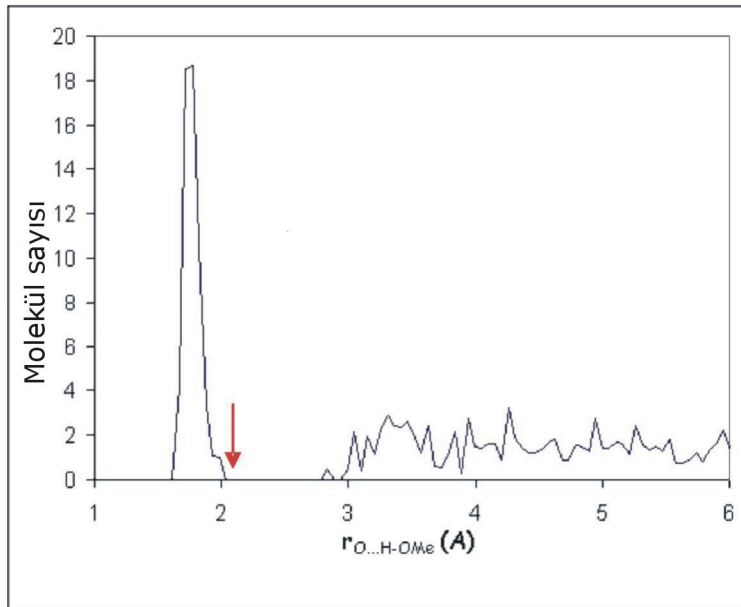
Şekil 4.18. Moleküler HCl enerjisi dağılımı: HCl enerjisine karşı HCl sayısı

(MeOH)₄₆-(HCl)₂₂ (SM) sabit metanol kümesinde, Şekil 4.19’da görüldüğü gibi sadece 16 HCl molekülü bir kuvvetli bağ (MeHO...HCl) yapabilmektedir. Bu kümede ayrıca, iki farklı HCl...MeOH (Şekil 4.22) ve HCl...HOMe (Şekil 4.21) zayıf bağ oluşumu gözlenmektedir ve bu zayıf bağların sayısı 2 ile 8 arasındadır.

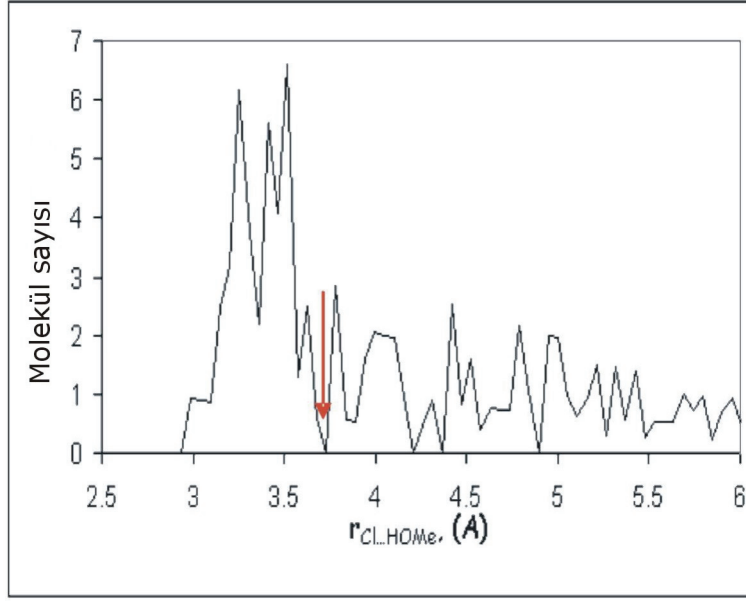
Aynı küme için hareketli metanol durumunda (HM) ise, her HCl molekülünün bir kuvvetli bağ yaptığı ($\text{MeHO}\dots\text{HCl}$) ve iki farklı zayıf bağ yaptığı ($\text{HCl}\dots\text{MeOH}$ ve $\text{HCl}\dots\text{HOMe}$) gözlenmiştir.



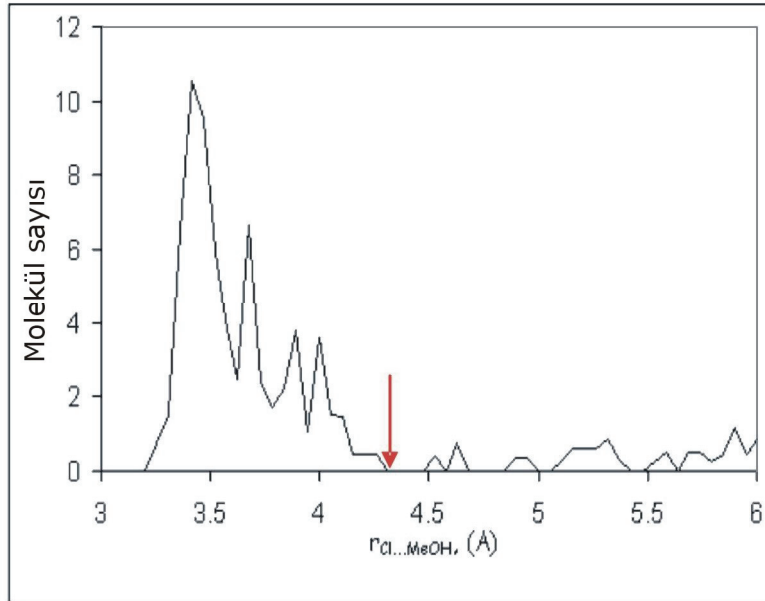
Şekil 4.19. O...H-Cl bağ uzunluğuna karşılık gelen molekül sayıları



Şekil 4.20. O...H-OMe uzunluğuna karşılık gelen molekül sayıları



Şekil 4.21. Cl...H-OMe uzunluğuna karşılık gelen molekül sayıları



Şekil 4.22. Cl...Me-OH uzunluğuna karşılık gelen molekül sayıları

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, HCl'ün metanol ile etkileşimi yapısal, enerjik, spektroskopik özellikleri ve hidrojen bağı analizleri ile incelenmiştir. Metanol-HCl sistemi için Difüzyon Monte Carlo ve Monte Carlo simülasyon çalışmaları yapılmış, bu çalışmalar ab-initio ve deneysel verilerle desteklenmiştir. Sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Sadlej'den tarafından yapılmış olan kuantum mekaniksel ab-initio çalışmalarından alınan potansiyel enerji yüzeyleri (PES) kullanılarak, metanol-HCl sistemi için yeni bir analitik potansiyel fonksiyonu oluşturulmuştur. Oluşturulan potansiyel fonksiyon trimer ($[\text{MeOH}]_2\text{-HCl}$ ve $\text{MeOH-}[\text{HCl}]_2$) konfigürasyonları için denenmiş ve yine Sadlej'den alınan ab-initio enerjileri ile uyumluluğuna bakılmıştır. Elde edilen sonuçların en düşük enerjili konfigürasyonlar için uyumlu olduğu gözlenmiştir.
- Oluşturulan bu potansiyel fonksiyon difüzyon Monte Carlo (DMC) simülasyonunda kullanılmıştır. Dimer ve trimer için ayrı ayrı hesaplanarak elde edilen dönme sabitleri ile, deneysel veriler ve kuantum mekaniksel çalışmalar kıyaslanarak, önerilen potansiyel fonksiyonun doğruluğu tekrar denenmiştir.
- Metanol kümeleri için oluşturulan Monte Carlo simülasyon programı 100 K'de çalıştırılmıştır. $(\text{MeOH})_m$ $m=3,9$ ve 46 için oluşturulan metanol kümelerinin literatür ile uyumluluğu gözlenmiştir. Metanol kümelerinin halkalı bir yapıda oldukları, $m=3,4$ için düzlemsel halkalı bir yapı olduğu görülmüştür.

- 60 K'de $(\text{MeOH})_m\text{-(HCl)}_n$ ($m=3-9$, $n=1-5$) için çalıştırılan Monte Carlo simülasyon programından oluşturulan metanol-HCl kümelerinin enerji ve bağ analizleri yapılmıştır.
- Çözünen olarak HCl'ün varlığı, çözücü olan $(\text{MeOH})_m$ kümelerine etki etmektedir ve HCl'ün enerjisi azalmaktadır. Bu değişimin bir sonucu olarak HCl moleküllerinin komşu metanol molekülleri ile çoklu etkileşimler yaptığı görülmüştür.
- Daha büyük sistemlerde ($m=3-9$, $n>1$) artan miktarlarda HCl eklendiğinde, her HCl molekülü öncelikle bir oksijene bağlanmaktadır. HCl'ün sayısı oksijenin sayısından fazla olduğunda, oksijen HCl molekülleri ile üçüncü bir hidrojen bağını kabul etmektedir.

6. KAYNAKLAR

- Anderson, J.B., 1975. A Random-walk Simulation of the Schrödinger Equation. J. Chem. Phys., 63(4), 1499-1503.
- Andrzejewska, A., Sadlej, J., 2004. Ab initio Study on Mixed Methanol-Hydrogen Chloride Dimer and Trimers. Chemical Physics Letters, 393, 228-235.
- Bernal, J.D., 1964. The Structure of Liquids. Proc. Roy. Soc., 280, 299.
- Buch, V., 1992. Treatment of Rigid Bodies by Diffusion Monte Carlo: Application to the para-H₂...H₂O and ortho-H₂...H₂O clusters. J. Chem. Phys., 97(1), 726-729.
- Buch, V., Sadlej, J., Aytemiz-Uras, N., Devlin, J.P., 2002. Solvation and Ionization Stages of HCl on Ice Nanocrystals. J. Phys. Chem. A, 106(41), 9374-9389.
- Buch, V., Devlin, J.P., 2002. Water in Confining Geometries. Springer Press, Almanya.
- Buck, U., Schmidt, B., 1993. A Perturbation Approach to Predict Infrared Spectra of Small Molecular Clusters Applied to Metanol. J. Chem. Phys., 98(12), 9410-9424.
- Coker, D.F., Watts, R.O., 1987. Diffusion Monte Carlo Simulation of Condensed Systems. J. Chem. Phys., 86(10), 5703-5707.

- Cope, P., Legon, A.C., Millen, D.J., 1984. The Microwave Spectrum and Geometry of the Methanol-Hydrogen chloride Dimer. Chemical Physics Letters, 112, 59-64.
- 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, 269-271.
- Devlin, J.P., Sadlej, J., Hollman, M., Buch, V., 2004. Solvation Stages of HCl and HBr in Crystalline Phases with Methanol and Small Ethers: Acid – Ether Cluster Complexes in Amorphous and Crystal Phases. J. Phys. Chem. A, 108, 2030.
- Eisenberg, D., Kauzmann, W., 1985. Structure and Properties of Water. Oxford University Press, Oxford.
- El-Shall, M.S., Wright, D., Ibrahim, Y., Mahmoud, H., 2003. Theoretical Study of Styrene (Methanol)_n Clusters, n=1-9. Comparison with Methanol Clusters. J. Phys. Chem. A, 107, 5933-5940.
- Falk, M., Whalley, E., 1961. Infrared Spectra of Methanol and Deuterated Methanol in Gas, Liquid, and Solid Phases. J. Chem. Phys., 34(5), 1554-1568.
- Fárník, M., Weimann, M., Suhm, M.A., 2003. Acidic Protons Before Take-off: A Comparative Jet Fourier Transform Infrared Study of HCl- and HBr-Solvent Complexes. J. Chem. Phys., 118(22), 10120-10136.
- Hagemeister, F.C., Gruenloh, C.J., Zwier, T.S., 1998. Density Functional Theory Calculations of the Structures, Binding Energies, and Infrared Spectra of Methanol Clusters. J. Phys. Chem. A, 102, 82-94.

- Haughney, M., Ferrario, M., McDonald, I.R., 1987. Molecular-Dynamics Simulation of Liquid Methanol. J. Phys. Chem., 91, 4934-4940.
- Hawlicka, E., Swiatla-Wojcik, D., 1998. Molecular Dynamics Studies of NaCl Solutions in Methanol-Water Mixtures. An Effect of NaCl on Hydrogen Bonded Network. Chemical Physics, 232, 361-369.
- Hloucha, M., Sum, A.K., Sandler, S.I., 2000. Computer Simulation of Acetonitrile and Methanol with ab initio-based Pair Potentials. J. Chem. Phys., 113(13), 5401-5406.
- Iosue, J.L., Benoit, D.M., Clary, D.C., 1999. Diffusion Monte Carlo Simulations of Methanol-Water Clusters. Chemical Pyhsics Letters, 301, 275-280.
- Jorgensen, W.L., 1981. Transferable Intermolecular Potential Functions for Water, Alcohols, Ethers. Application to Liquid Water. J. Am. Chem. Soc., 103, 335-340.
- Jorgensen, W.L., 1986. Optimized Intermolecular Potential Functions for Liquid Alcohols. J. Phys. Chem., 90, 1276-1284.
- Kosztolányi, T., Bakó, I., Pálinkás, G., 2003. Hydrogen Bonding in Liquid Metanol, Methylamine, and Methanethiol Studied by Molecular-Dynamics Simulations. J. Chem. Phys., 118(10), 4546-4555.
- Kroes, G.J., Clary, D.C., 1992. Sticking of HCl and ClOH to Ice: A Computational Study. J. Phys. Chem., 96, 7079-7088.

- Leach, A.R., 1996. *Molecular Modelling: Principles and Applications*. Prentice Hall, İngiltere
- Meredith, A.W., Ming, L., Nordholm, S., 1997. Quantum Chemical Exploration of the HCl Dimer Interaction. Chemical Physics, 220, 63-78.
- Metropolis, N., Rosenbluth, A.W., Rosenbluth, M.N., Teller, A.H., Teller, E., 1953. Equation of State Calculations by Fast Computing Machines. J. Chem. Phys., 21(6), 1087-1092.
- Molina, M.J., 1996. Role of Chlorine in Stratospheric Chemistry. Pure and Applied Chemistry, 68, 1749-1756.
- Pauling, 1959. *The Structure of Water in Hydrogen Bonding*. Hadzi and Thompson, Londra.
- Petrenko, V.F., Whitworth, R.W., 1999. *Physics of Ice*. Oxford University Press, Oxford.
- Rzepakowska, J., Uras, N., Sadlej, J., Buch, V., 2002. Intermolecular Potentials for Ammonia-Aqueous Mixture. J. Phys. Chem. A, 106, 1790-1796.
- Shevade, A.V., Jiang, S., Gubbins, K.E., 2000. Molecular Simulation Study of Water-Methanol Mixtures in Activated Carbon Pores. J. Chem. Phys., 113(16), 6933-6942.
- Shilov, I.Y., Rode, B.M., Durov, V.A., 1999. Long Range Order and Hydrogen Bonding in Liquid Methanol: A Monte Carlo Simulation. Chemical Physics, 241, 75-82.

- Solomon, S., 1990. Progress Toward a Quantitative Understanding of Antarctic Ozone Depletion. Nature, 347, 347-354.
- Tan, X., Ioannou, I.I., Kuczkowski, R.L., 1995. The Methanol-HCl Complex: Structure and Methyl Group Internal Rotation Barrier. Journal of Molecular Structure, 356, 105-115.
- Uras, N., Buch, V., Devlin, J.P., 2000. Hydrogen Bond Surface Chemistry: Interaction of NH₃ with an Ice Particle. J. Phys. Chem. B, 104(39), 9203-9209.
- Votava, C., Ahlrichs, R., Geiger, A., 1983. The HCl-HCl Interaction: From quantum mechanical calculations to properties of the liquid. J. Chem. Phys., 78(11), 6841-6848.
- Zakharov, V.V., Brodskaya, E.N., Laaksonen, A., 1998. Molecular Dynamics Simulation of Methanol Clusters. J. Chem. Phys., 109(21), 9487-9493.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Özgün Boylu

Doğum Yeri : Isparta

Doğum Yılı : 1977

Medeni Hali : Evli

Eğitim ve Akademik Durumu:

Lise 1992-1995 Isparta Anadolu Lisesi

Lisans 1995-2001 Gazi Üniversitesi – Kimya Mühendisliği

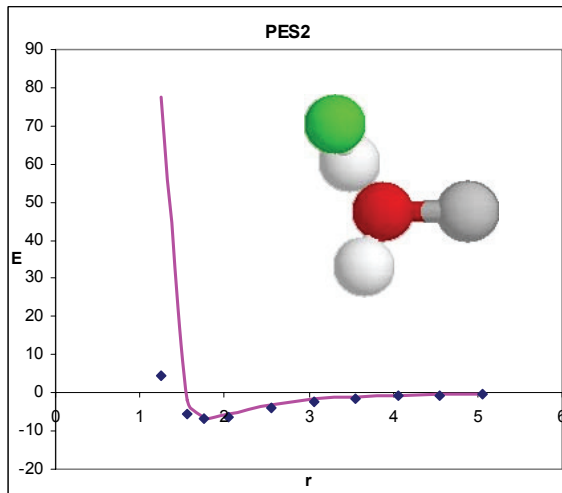
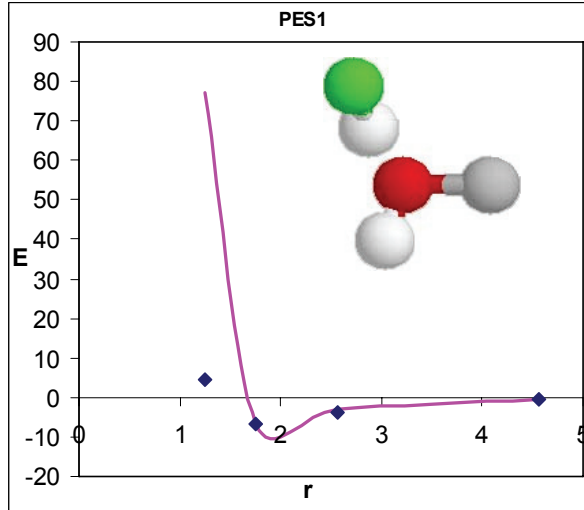
Yabancı Dil: İngilizce

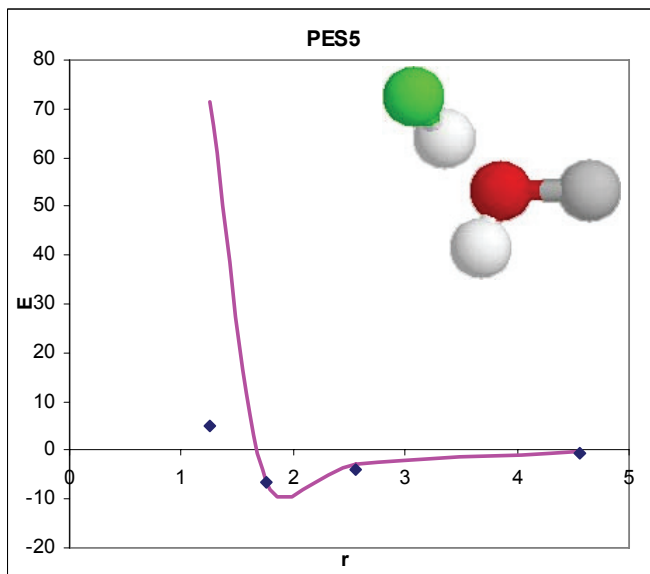
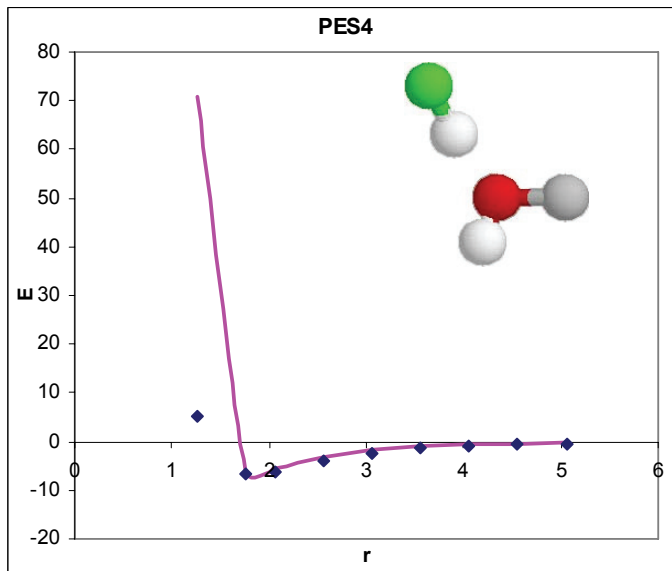
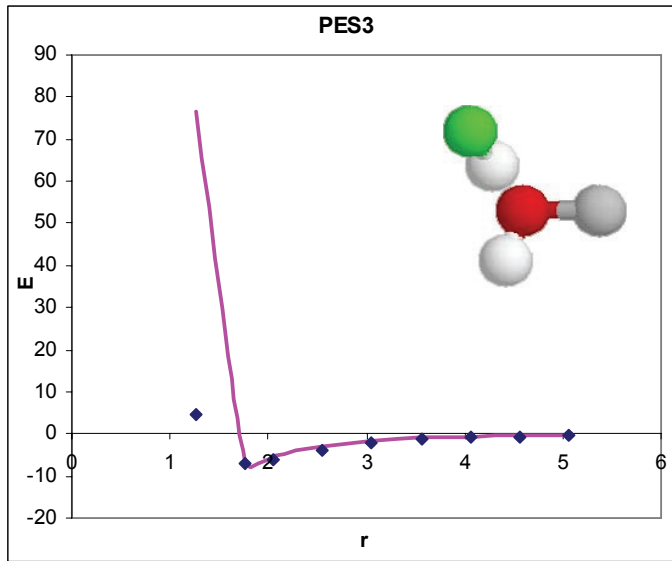
İş Deneyimi:

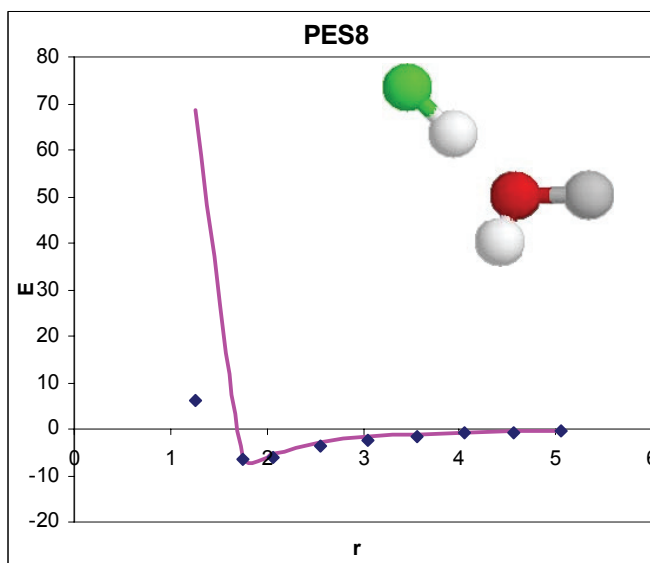
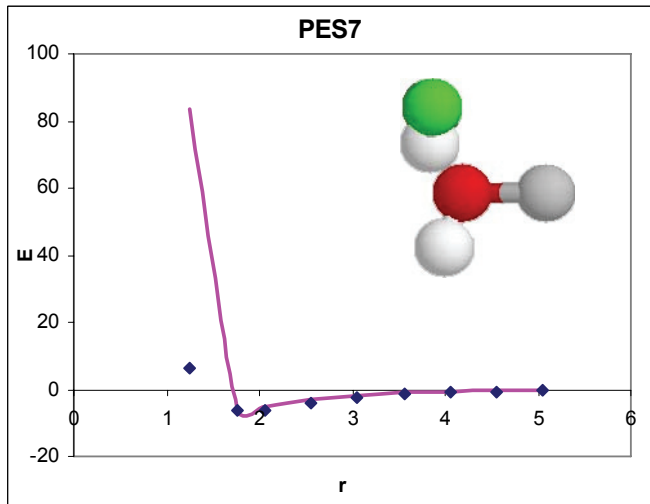
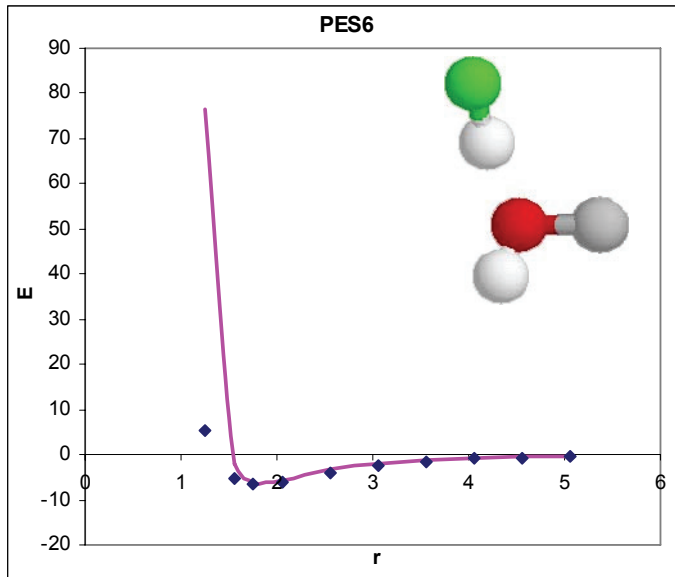
2002-... SDÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Araştırma Görevlisi

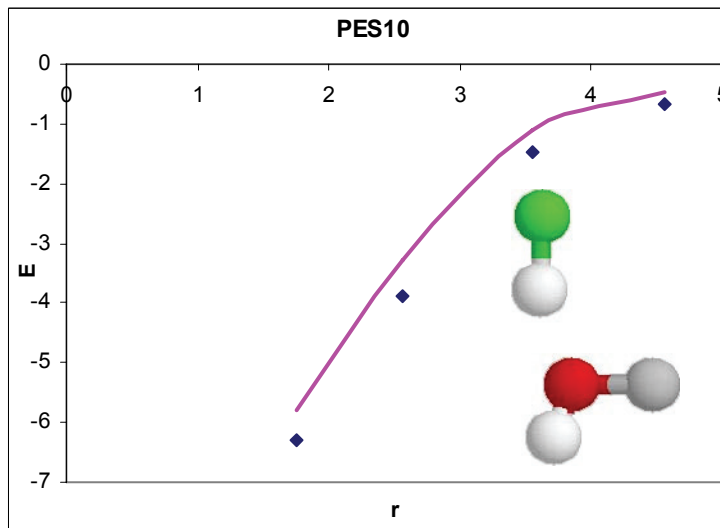
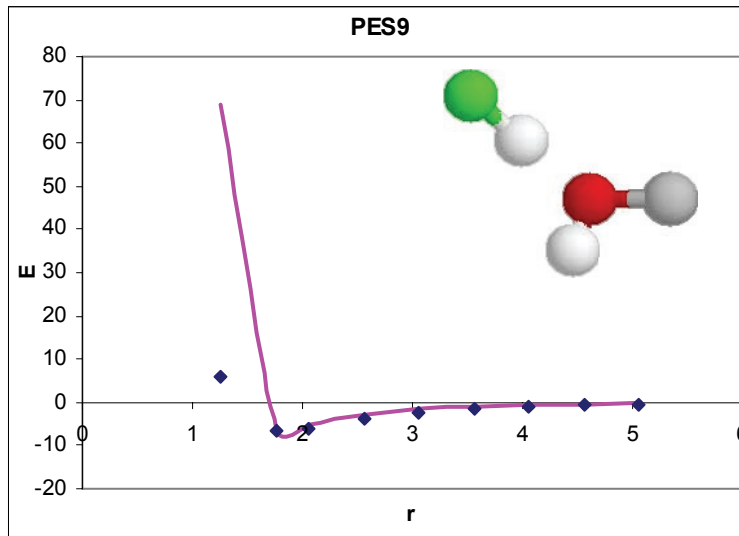
EKLER

EK1









EN AZ ENERJİLİ KONFİGÜRASYONLAR

