

**ATMOSFERE KARIŞAN BAZI ORGANİK
BİLEŞİKLERİN YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN VE
TEPKİMELERİNİN MOLEKÜLER ORBİTAL
YÖNTEMLERİYLE İNCELENMESİ**

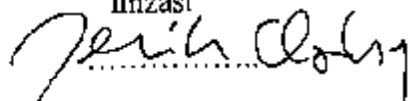
**Nihat KARAKUŞ
DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
2006**

**ATMOSFERE KARIŞAN BAZI ORGANİK BİLEŞİKLERİN YAPISAL
ÖZELLİKLERİNİN ve TEPKİMELERİNİN MOLEKÜLER ORBİTAL
YÖNTEMLERİYLE İNCELENMESİ**

**Nihat KARAKUŞ
DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Danışman
Refik ÖZKAN

Bölümü, Ünvanı
Kimya, Prof. Dr.

İmzası


Bu çalışma, jürimiz tarafından, Kimya Anabilim Dalı'nda Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Cemil ÖĞRETİR.....
Üye : Prof. Dr. Refik ÖZKAN.....
Üye : Prof. Dr. Emin SARIPINAR.....
Üye : Doç. Dr. Hülya YEKELER.....
Üye : Yrd. Doç. Dr. Nurten TEZER.....

ONAY

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

.../.../2006

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Prof. Dr. Halil GÜRSOY

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Senatosu'nun 05.01.1984 tarihli toplantısında kabul edilen ve daha sonra 30.12.1993 tarihinde C.Ü. Fen bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'nce hazırlanan ve yayınlanan "Yüksek Lisans ve Doktora Tez yazım Kılavuzu" adlı yönergeye göre hazırlanmıştır.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	ii
SUMMARY	iii
TEŞEKKÜR	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	v
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
1. GİRİŞ	1
1.1. Genel Bilgiler.....	1
1.2. Atmosferde Mevcut Olan Organik Bileşikler.....	11
1.3. Atmosferde Mevcut Olan Radikaller ve Radikal-Su Kompleksleri.....	13
1.4. Atmosferik Metan, Etan ve Propan Kaynakları ve Tepkimeleri.....	18
1.5. Hidrojen Ayrılma Tepkimelerine Ait Daha Önce Yapılmış Olan Çalışmalar.....	22
1.6. Bu Çalışmanın Amacı ve Kapsamı.....	25
2. YÖNTEM VE TEKNİKLER	27
2.1. Moleküler Orbital (MO) Kuramı.....	27
2.1.1. Moleküler Mekanik Yöntemler.....	31
2.1.2. Elektronik Yapıya Dayalı Yöntemler.....	31
2.1.2.1. Semiempirical (yarıdeneysel) Moleküler Orbital Yöntemleri.....	31
2.1.2.2. Ab Initio Moleküler Orbital Yöntemleri.....	32
2.1.2.2.1. Hartree-Fock (HF) Teori.....	33
2.1.2.2.2. Hartree-Fock Sınırı ve Elektron Korelasyonu.....	42
2.1.2.2.3. Møller-Plesset Pertürbasyon (MP) Teori.....	43
2.1.2.2.4. Yoğunluk Fonksiyonel Teori (Density Functional Theory, DFT).....	44
2.1.2.2.5. Temel Setler.....	52
2.2. Geçiş Hali Teorisi.....	57
2.3. Hesaplama Yöntemi.....	58
3. BULGULAR	61
3.1. Bu Çalışmada İncelenen Hidrojen Ayrılma Tepkimeleri.....	61
3.2. Metan Gazı Tepkimelerine Ait Elde Edilen Bulgular.....	62
3.3. Etan Gazı Tepkimelerine Ait Elde Edilen Bulgular.....	75
3.4. Propan Gazı Tepkimelerine Ait Elde Edilen Bulgular.....	88
4. TARTIŞMA VE SONUÇ	106
4.1. ·OH Radikali İle Olan Tepkimelerin Değerlendirilmesi.....	106
4.2. HO·-H ₂ O Kompleksi İle Olan Tepkimelerin Değerlendirilmesi.....	111
4.3. NO ₃ · Radikali İle Olan Tepkimelerin Değerlendirilmesi.....	116
4.4. NO ₃ ·-H ₂ O Radikali İle Olan Tepkimelerin Değerlendirilmesi.....	120
5. KAYNAKLAR	126
6. ÖZGEÇMİŞ	134

ÖZET**Doktora Tezi****ATMOSFERE KARIŞAN BAZI ORGANİK BİLEŞİKLERİN YAPISAL
ÖZELLİKLERİNİN ve TEPKİMELERİNİN MOLEKÜLER ORBİTAL
YÖNTEMLER İLE İNCELENMESİ**

Nihat KARAKUŞ
Cumhuriyet Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Refik ÖZKAN

Bu çalışmada, hidroksil radikali ($\cdot\text{OH}$), hidroksil radikali-su kompleksi ($\text{HO}\cdot\text{-H}_2\text{O}$), nitrat radikali ($\text{NO}_3\cdot$) ve nitrat radikali-su kompleksi ($\text{NO}_3\cdot\text{-H}_2\text{O}$) ile metan, etan ve propanın gaz fazındaki hidrojen ayrılma tepkimeleri B3LYP/6-311++G(d,p) ve B3LYP/6-311++G(2df,2pd) düzeyinde DFT (Yoğunluk Fonksiyonel Teori) yöntemi kullanılarak incelendi. Her bir tepkimenin tepkenleri, tepken kompleksleri,geçiş halleri, ürün kompleksleri ve ürünlerine ait geometrik yapılar optimize edildi. Geçiş halleri, aynı düzeyde yapılan frekans hesaplamalarında sadece bir tane sanal frekans bulunmasıyla doğrulandı.

$\text{HO}\cdot\text{-H}_2\text{O}$ kompleksi tepkimelerinin $\cdot\text{OH}$ radikali tepkimeleriyle karşılaştırıldığında hem kinetik hem de termodinamik olarak tercih edilmediği sonucuna varıldı. Bununla birlikte $\text{NO}_3\cdot\text{-H}_2\text{O}$ tepkimelerinin $\text{NO}_3\cdot$ radikal tepkimelerine göre termodinamik olarak tercih edildiği fakat kinetik olarak tercih edildiği görüldü.

Anahtar kelimeler: Atmosferik kimya, Hidrojen ayrılma tepkimeleri, Radikal-su kompleksleri, Yoğunluk fonksiyonel teori, Geçiş hali

SUMMARY**PhD. Thesis****MOLECULAR ORBITAL INVESTIGATION OF THE REACTIONS AND
STRUCTURAL PROPERTIES OF SOME ORGANIC COMPOUNDS
EMITTED INTO THE ATMOSPHERE**

Nihat KARAKUŞ
Cumhuriyet University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Refik ÖZKAN

In this study, hydrogen abstraction reactions of methane, ethane and propane with hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$), hydroxyl radical-water complex ($\text{HO}\cdot\text{-H}_2\text{O}$), nitrate radical ($\text{NO}_3\cdot$) and nitrate radical-water complex ($\text{NO}_3\cdot\text{-H}_2\text{O}$) were investigated using DFT (Density Functional Theory) method at the B3LYP/6-311++G(d,p) and B3LYP/6-311++G(2df,2pd) levels in the gas phase. Geometric structures for the reactants, reactant complexes, transition states, product complexes and products of each reaction were optimized. The transition states were confirmed by observing a single imaginary frequency in the same level frequency calculations. Unrestricted formalisms were used for the radicals.

We concluded that the reactions of $\text{HO}\cdot\text{-H}_2\text{O}$ complex are unfavorable both kinetically and thermodynamically as compared to reactions of $\cdot\text{OH}$ radical. However the reactions of $\text{NO}_3\cdot\text{-H}_2\text{O}$ complex are thermodynamically more favorable but kinetically less favorable than reactions of $\text{NO}_3\cdot$ radical.

Keywords: Atmospheric chemistry, Hydrogen abstraction reactions, Radical-water complexes, Density functional theory, Transition state

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım ve bu tezin konusunun belirlenmesinde yardımcı olan danışman hocam Sayın Prof. Dr. Refik ÖZKAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamın tüm aşamalarında gösterdiği yakın ilgilerinden dolayı Sayın Doç. Dr. Hülya YEKELER'e ve Prof. Dr. Emin SARIPINAR'a teşekkür ederim. Tez çalışmalarım boyunca her zaman yanımda olan ve bana verdiği manevi desteğinden dolayı Arş. Gör. Goncagül SERDAROĞLU'na, ilgilerinden dolayı da Cumhuriyet Üniversitesi Kimya Bölümü akademik ve idari personeline, tez çalışmamda kullandığım bilgisayarın ve programların alınmasında yardımcı olan C.Ü.B.A.P.'a teşekkür ederim.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Sera etkisinin şematik gösterimi.....	5
Şekil 1.2. 1860-2000 yılları arasındaki sıcaklık değişimleri.....	9
Şekil 1.3. Atmosferik metan oksidasyon zinciri.....	21
Şekil 3.1. Metan gazı ile hidroksil radikali arasındaki hidrojen ayrılma tepkime için tepkenlere (T-1-A), tepken kompleksine (TK-1-A), geçiş haline (GH-1-A), ürün kompleksine (ÜK-1-A) ve ürünlere (Ü-1-A) ait optimize yapılar.....	62
Şekil 3.2. Metan gazı ile hidroksil radikali arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesine ait serbest enerji değişimi.....	62
Şekil 3.3. Metan gazı ile hidroksil radikali-su kompleksi arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesi için tepkenlere (T-2-A), tepken kompleksine (TK-2-A), geçiş haline (GH-2-A), ürün kompleksine (ÜK-2-A) ve ürünlere (Ü-2-A) ait optimize yapılar.....	65
Şekil 3.4. Metan gazı ile hidroksil radikali-su kompleksi arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesine ait serbest enerji değişimi.....	65
Şekil 3.5 Metan gazı ile nitrat radikali arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesi için tepkenlere (T-3-A), tepken kompleksine (TK-3-A), geçiş haline (GH-3-A), ürün kompleksine (ÜK-3-A) ve ürünlere (Ü-3-A) ait optimize yapılar.....	68
Şekil 3.6. Metan gazı ile nitrat radikali arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesine ait serbest enerji değişimi.....	68
Şekil 3.7. Metan gazı ile nitrat radikali-su kompleksi arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesi için tepkenlere (T-4-A), tepken kompleksine (TK-4-A), geçiş haline (GH-4-A), ürün kompleksine (ÜK-4-A) ve ürünlere (Ü-4-A) ait optimize yapılar.....	71
Şekil 3.8. Metan gazı ile nitrat radikali-su kompleksi arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesine ait serbest enerji değişimi.....	71
Şekil 3.9. Etan gazı ile hidroksil radikali arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesi için tepkenlere (T-1-B), tepken kompleksine (TK-1-B), geçiş haline (GH-1-B), ürün kompleksine (ÜK-1-B) ve ürünlere (Ü-1-B) ait optimize yapılar.....	75
Şekil 3.10. Etan gazı ile hidroksil radikali arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesine ait serbest enerji değişimi.....	75
Şekil 3.11. Etan gazı ile hidroksil radikali-su kompleksi arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesi için tepkenlere (T-2-B), tepken kompleksine (TK-2-B), geçiş haline (GH-2-B), ürün kompleksine (ÜK-2-B) ve ürünlere (Ü-2-B) ait optimize yapılar.....	78
Şekil 3.12. Etan gazı ile hidroksil radikali-su kompleksi arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesine ait serbest enerji değişimi.....	78
Şekil 3.13. Etan gazı ile nitrat radikali arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesi için tepkenlere (T-3-B), tepken kompleksine (TK-3-B), geçiş haline (GH-3-B), ürün kompleksine (ÜK-3-B) ve ürünlere (Ü-3-B) ait optimize yapılar.....	81
Şekil 3.14. Etan gazı ile nitrat radikali arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesine ait serbest enerji değişimi.....	81
Şekil 3.15. Etan gazı ile nitrat radikali-su kompleksi arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesi için tepkenlere (T-4-B), tepken kompleksine (TK-4-B), geçiş haline (GH-4-B), ürün kompleksine (ÜK-4-B) ve ürünlere (Ü-4-B) ait optimize yapılar.....	84

Şekil 3.16. Etan gazı ile nitrat radikali-su kompleksi arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesine ait serbest enerji değişimi.....	84
Şekil 3.17. Propan gazı ile hidroksil radikali arasındaki birincil hidrojen ayrılma tepkimesi için tepkenlere (T-1-C), tepken kompleksine (TK-1-C), geçiş haline (GH-1-C), ürün kompleksine (ÜK-1-C) ve ürünlere (Ü-1-C) ait optimize yapılar.....	88
Şekil 3.18. Propan gazı ile hidroksil radikali arasındaki birincil hidrojen ayrılma tepkimesine ait serbest enerji değişimi.....	88
Şekil 3.19. Propan gazı ile hidroksil radikali-su kompleksi arasındaki birincil hidrojen ayrılma tepkimesi için tepkenlere (T-2-C), tepken kompleksine (TK-2-C), geçiş haline (GH-2-C), ürün kompleksine (ÜK-2-C) ve ürünlere (Ü-2-C) ait optimize yapılar.....	91
Şekil 3.20. Propan gazı ile hidroksil radikali-su kompleksi arasındaki birincil hidrojen ayrılma tepkimesine ait serbest enerji değişimi.....	91
Şekil 3.21. Propan gazı ile nitrat radikali arasındaki birincil hidrojen ayrılma tepkimesi için tepkenlere (T-3-C), tepken kompleksine (TK-3-C), geçiş haline (GH-3-C), ürün kompleksine (ÜK-3-C) ve ürünlere (Ü-3-C) ait optimize yapılar.....	94
Şekil 3.22. Propan gazı ile nitrat radikali arasındaki birincil hidrojen ayrılma tepkimesine ait serbest enerji değişimi.....	94
Şekil 3.23. Propan gazı ile hidroksil radikali-su kompleksi arasındaki birincil hidrojen ayrılma tepkimesi için tepkenlere (T-4-C), tepken kompleksine (TK-4-C), geçiş haline (GH-4-C), ürün kompleksine (ÜK-4-C) ve ürünlere (Ü-4-C) ait optimize yapılar.....	95
Şekil 3.24. Propan gazı ile nitrat radikali-su kompleksi arasındaki birincil hidrojen ayrılma tepkimesine ait serbest enerji değişimi.....	95
Şekil 3.25. Propan gazı ile hidroksil radikali-su kompleksi arasındaki ikincil hidrojen ayrılma tepkimesi için tepkenlere (T-2-D), tepken kompleksine (TK-2-D), geçiş haline (GH-2-D), ürün kompleksine (ÜK-2-D) ve ürünlere (Ü-2-D) ait optimize yapılar.....	98
Şekil 3.26. Propan gazı ile hidroksil radikali-su kompleksi arasındaki ikincil hidrojen ayrılma tepkimesine ait serbest enerji değişimi.....	98
Şekil 3.27. Propan gazı ile nitrat radikali arasındaki ikincil hidrojen ayrılma tepkimesi için tepkenlere (T-3-D), tepken kompleksine (TK-3-D), geçiş haline (GH-3-D), ürün kompleksine (ÜK-3-D) ve ürünlere (Ü-3-D) ait optimize yapılar.....	101
Şekil 3.28. Propan gazı ile nitrat radikali arasındaki ikincil hidrojen ayrılma tepkimesine ait serbest enerji değişimi.....	101
Şekil 3.29. Propan gazı ile nitrat radikali-su kompleksi arasındaki ikincil hidrojen ayrılma tepkimesi için tepkenlere (T-4-D), tepken kompleksine (TK-4-D), geçiş haline (GH-4-D), ürün kompleksine (ÜK-4-D) ve ürünlere (Ü-4-D) ait optimize yapılar.....	102
Şekil 3.30. Propan gazı ile nitrat radikali-su kompleksi arasındaki ikincil hidrojen ayrılma tepkimesine ait serbest enerji değişimi.....	102
Şekil 4.1. HO ⁻ -H ₂ O kompleksinin oluşumuna ait optimize yapılar.....	111
Şekil 4.2. NO ₃ ⁻ -H ₂ O kompleksinin oluşumuna ait optimize yapılar.....	121

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Atmosferde bulunan gazların hacimsel yüzdeleri.....	3
Çizelge 1.2. Bazı sera gazlarının miktarları ve etkileri.....	8
Çizelge 1.3. Metan gazı emisyon tahminleri.....	19
Çizelge 1.4. Etan ve propan gazlarının emisyon tahminleri.....	20
Çizelge 3.1. Metan gazı ile hidroksil radikali arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesine ait yapısal parametreler.....	63
Çizelge 3.2. Metan gazı ile hidroksil radikali arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesine ait toplam enerji değerleri	64
Çizelge 3.3. Metan gazı ile hidroksil radikali arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesine ait ZPE, H-H ₀ , S ve μ değerleri.....	64
Çizelge 3.4. Metan gazı ile hidroksil radikali arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesine ait bağıl enerji (ΔE), entalpi (ΔH) ve serbest enerji (ΔG) değişimleri	64
Çizelge 3.5. Metan gazı ile hidroksil radikali-su kompleksi arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesine ait yapısal parametreler.....	66
Çizelge 3.6. Metan gazı ile hidroksil radikali-su kompleksi arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesine ait toplam enerji değerleri	67
Çizelge 3.7. Metan gazı ile hidroksil radikali-su kompleksi arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesine ait ZPE, H-H ₀ , S ve μ değerleri.....	67
Çizelge 3.8. Metan gazı ile hidroksil radikali-su kompleksi arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesine ait bağıl enerji (ΔE), entalpi (ΔH) ve serbest Enerji (ΔG) değişimleri	67
Çizelge 3.9. Metan gazı ile nitrat radikali arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesine ait yapısal parametreler.....	69
Çizelge 3.10. Metan gazı ile nitrat radikali arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesine ait toplam enerji değerleri	70
Çizelge 3.11. Metan gazı ile nitrat radikali arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesine ait ZPE, H-H ₀ , S ve μ değerleri.....	70
Çizelge 3.12. Metan gazı ile nitrat radikali arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesine ait bağıl enerji (ΔE), entalpi (ΔH) ve serbest enerji (ΔG) değişimleri	70
Çizelge 3.13. Metan gazı ile nitrat radikali-su kompleksi arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesine ait yapısal parametreler.....	72
Çizelge 3.14. Metan gazı ile nitrat radikali-su kompleksi arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesine ait toplam enerji değerleri	73
Çizelge 3.15. Metan gazı ile nitrat radikali-su kompleksi arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesine ait ZPE, H-H ₀ , S ve μ değerleri.....	73
Çizelge 3.16. Metan gazı ile nitrat radikali-su kompleksi arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesine ait bağıl enerji (ΔE), entalpi (ΔH) ve serbest enerji (ΔG) değişimleri.....	73
Çizelge 3.17. 1-A, 2-A, 3-A ve 4-A tepkimelerine ait tepkime enerjileri (ΔE), tepkime entalpi değişimleri (ΔH), tepkime engeli enerjileri ($\Delta E^{\#}$), aktivasyon enerjileri (E_a), tepkime serbest enerji değişimleri (ΔG) ve tepkime hız sabitleri.....	74
Çizelge 3.18. Etan gazı ile hidroksil radikali arasındaki hidrojen ayrılması tepkimesine ait yapısal parametreler.....	76

Çizelge 3.19. Etan gazı ile hidroksil radikali arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesine ait toplam enerji değerleri	77
Çizelge 3.20. Etan gazı ile hidroksil radikali arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesine ait ZPE, H-H ₀ , S ve μ değerleri.....	77
Çizelge 3.21. Etan gazı ile hidroksil radikali arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesine ait bağıl enerji (ΔE), entalpi (ΔH) ve serbest enerji (ΔG) değişimleri	77
Çizelge 3.22. Etan gazı ile hidroksil radikali-su kompleksi arasındaki tepkimeye ait yapısal parametreler.....	79
Çizelge 3.23. Etan gazı ile hidroksil radikali-su kompleksi arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesine ait toplam enerji değerleri	80
Çizelge 3.24. Etan gazı ile hidroksil radikali-su kompleksi arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesine ait ZPE, H-H ₀ , S ve μ değerleri.....	80
Çizelge 3.25. Etan gazı ile hidroksil radikali-su kompleksi arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesine ait bağıl enerji (ΔE), entalpi (ΔH) ve serbest enerji (ΔG) değişimleri	80
Çizelge 3.26. Etan gazı ile nitrat radikali arasındaki hidrojen ayrılması tepkimesine ait yapısal parametreler.....	82
Çizelge 3.27. Etan gazı ile nitrat radikali arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesine ait toplam enerji değerleri (hartree).....	83
Çizelge 3.28. Etan gazı ile nitrat radikali arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesine ait ZPE, H-H ₀ , S ve μ değerleri.....	83
Çizelge 3.29. Etan gazı ile nitrat radikali arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesine ait bağıl enerji (ΔE), entalpi (ΔH) ve serbest enerji (ΔG) değişimleri (kcal.mol ⁻¹).....	83
Çizelge 3.30. Etan gazı ile nitrat radikali-su kompleksi arasındaki hidrojen ayrılması tepkimesine ait yapısal parametreler.....	85
Çizelge 3.31. Etan gazı ile nitrat radikali-su kompleksi arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesine ait toplam enerji değerleri (hartree).....	86
Çizelge 3.32. Etan gazı ile nitrat radikali-su kompleksi arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesine ait ZPE, H-H ₀ , S ve μ değerleri.....	86
Çizelge 3.33. Etan gazı ile nitrat radikali-su kompleksi arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesine ait bağıl enerji (ΔE), entalpi (ΔH) ve serbest enerji (ΔG) değişimleri	86
Çizelge 3.34. 1-B, 2-B, 3-B ve 4-B tepkimelerine ait tepkime enerjileri (ΔE), tepkime entalpi değişimleri (ΔH), tepkime engeli enerjileri ($\Delta E^{\#}$), aktivasyon enerjileri (E_a), tepkime serbest enerji değişimleri (ΔG) ve tepkime hız sabitleri.....	87
Çizelge 3.35. Propan gazı ile hidroksil radikali arasındaki birincil hidrojen ayrılma tepkimesine ait yapısal parametreler.....	89
Çizelge 3.36. Propan gazı ile hidroksil radikali arasındaki birincil hidrojen ayrılma tepkimesine ait toplam enerji değerleri.....	90
Çizelge 3.37. Propan gazı ile hidroksil radikali arasındaki birincil hidrojen ayrılma tepkimesine ait ZPE, H-H ₀ , S ve μ değerleri.....	90
Çizelge 3.38. Propan gazı ile hidroksil radikali arasındaki birincil hidrojen ayrılma tepkimesine ait bağıl enerji (ΔE), entalpi (ΔH) ve serbest enerji (ΔG) değişimleri	90
Çizelge 3.39. Propan gazı ile hidroksil radikali-su kompleksi arasındaki birincil hidrojen ayrılma tepkimesine ait yapısal parametreler.....	92
Çizelge 3.40. Propan gazı ile hidroksil radikali-su kompleksi arasındaki birincil hidrojen ayrılma tepkimesine ait toplam enerji değerleri	93

Çizelge 3.41. Propan gazı ile hidroksil radikali-su kompleksi arasındaki birincil hidrojen ayrılma tepkimesine ait ZPE, H-H ₀ , S ve μ değerleri.....	93
Çizelge 3.42. Propan ile hidroksil radikali-su kompleksi arasındaki birincil hidrojen ayrılma tepkimesine ait bağıl enerji (ΔE), entalpi (ΔH) ve serbest enerji (ΔG) değişimleri	93
Çizelge 3.43. Propan gazı ile nitrat radikali ve nitrat radikali-su kompleksi arasındaki birincil hidrojen ayrılma tepkimesine ait yapısal parametreler.....	96
Çizelge 3.44. Propan gazı ile nitrat radikali ve nitrat radikali-su kompleksi arasındaki birincil hidrojen ayrılma tepkimesine ait toplam enerji değerleri	97
Çizelge 3.45. Propan gazı ile nitrat radikali ve nitrat radikali-su kompleksi arasındaki birincil hidrojen ayrılma tepkimesine ait ZPE, H-H ₀ , S ve μ değerleri.....	97
Çizelge 3.46. Propan gazı ile nitrat radikali ve nitrat radikali-su arasındaki birincil hidrojen ayrılma tepkimesine ait bağıl enerji (ΔE), entalpi (ΔH) ve serbest enerji (ΔG) değişimleri	97
Çizelge 3.47. Propan gazı ile hidroksil radikali-su kompleksi arasındaki ikincil hidrojen ayrılma tepkimesine ait yapısal parametreler.....	99
Çizelge 3.48. Propan gazı ile hidroksil radikali-su kompleksi arasındaki ikincil hidrojen ayrılma tepkimesine ait toplam enerji değerleri.....	100
Çizelge 3.49. Propan gazı ile hidroksil radikali-su kompleksi arasındaki ikincil hidrojen ayrılma tepkimesine ait ZPE, H-H ₀ , S ve μ değerleri.....	100
Çizelge 3.50. Propan gazı ile hidroksil radikali-su kompleksi arasındaki ikincil hidrojen ayrılma tepkimesine ait bağıl enerji (ΔE), entalpi (ΔH) ve serbest enerji (ΔG) değişimleri	100
Çizelge 3.51. Propan gazı ile nitrat radikali ve nitrat radikali-su kompleksi arasındaki ikincil hidrojen ayrılma tepkimesine ait yapısal parametreler.....	103
Çizelge 3.52. Propan gazı ile nitrat radikali ve nitrat radikali-su kompleksi arasındaki ikincil hidrojen ayrılma tepkimesine ait toplam enerji değerleri	104
Çizelge 3.53. Propan gazı ile nitrat radikali ve nitrat radikali-su kompleksi arasındaki ikincil hidrojen ayrılma tepkimesine ait ZPE, H-H ₀ , S ve μ değerleri.....	104
Çizelge 3.54. Propan gazı ile nitrat radikali ve nitrat radikali-su kompleksi arasındaki ikincil hidrojen ayrılma tepkimesine ait bağıl enerji (ΔE), entalpi (ΔH) ve serbest enerji (ΔG) değişimleri	104
Çizelge 3.55. 1-C, 2-C, 3-C, 4-C, 1-D 2-D, 3-D, 4-D tepkimelerine ait tepkime enerjileri (ΔE), tepkime entalpi değişimleri (ΔH), tepkime engeli enerjileri ($\Delta E^\#$), aktivasyon enerjileri (E_a), tepkime serbest enerji değişimleri (ΔG) ve tepkime hız sabitleri.....	105

1. GİRİŞ

Üzerinde yaşadığımız yeryüzünü çevreleyen, canlı yaşamını mümkün kılan ve çeşitli gazlardan oluşan tabakaya kısaca atmosfer denilmektedir. Dünya atmosferi temel olarak azot (N₂) ve oksijen (O₂) gazlarından oluşmaktadır. Bu iki gazın yanı sıra doğal olaylar ve insan faaliyetleri sonucu atmosfere eser miktarda birçok organik bileşik karışmaktadır. Bu bileşiklerin eser miktarda olmalarına rağmen atmosfer olaylarında ve yeryüzündeki yaşam üzerinde önemli etkileri olduğu bilinmektedir. Atmosfere karışan organik bileşikler kendi aralarında ve atmosferde mevcut olan diğer bileşiklerle ve radikallerle tepkimeye girerek başka bileşiklere dönüşmekte ya da bozunmaktadır. Atmosferde meydana gelen bu tepkimeler genellikle fotokimyasal olarak başlar daha sonra radikalik mekanizmalar üzerinden yürür ve zincirleme devam ederek çeşitli ürün karışımları meydana gelir.

Son yirmi yıldır atmosfere karışan uçucu organik bileşiklerin atmosferik tepkimeleri incelenmeye başlanmıştır. Yapılan incelemelerde, oluşan olası ürünlerin yapıları, verimleri, reaktiviteleri, hız sabitleri gibi nicelikler deneysel ve teorik yöntemler kullanılarak incelenmiş ve bu nicelikler ile bu tür bileşiklerin atmosferdeki etkileri arasındaki ilişkiler ele alınmıştır. Atmosferde deneysel çalışma olanakları çok kısıtlı ve pahalı olduğundan son yıllarda organik bileşiklerin atmosferik tepkimeleri teorik yöntemler kullanılarak aydınlatılmaya çalışılmaktadır.

1.1.Genel Bilgiler

Göktaşı parçalarından elde edilen fiziksel ve kimyasal kanıtlar, yeryüzü dahil olmak üzere güneş sisteminin, yaklaşık 4.6 milyar yıl önce çoğunluğu hidrojen olmak üzere geniş bir gaz, toz ve buz bulutundan oluştuğunu göstermektedir. Dünya ve diğer karasal gezegenlere ait atmosferlerin bu gezegenlerde meydana gelen çeşitli faaliyetler sonucu yüzeye çıkan gazlar tarafından oluştuğu düşünülmektedir. Dünya atmosferi 4.6 milyar yıl boyunca doğal olaylar ve insan faaliyetleri sonucunda çeşitli evreler geçirerek bugün ki

halini almıştır. Bu nedenle dünya atmosferi oldukça fazla kimyasal tür içermektedir ve bu türler bir döngü içerisinde bulunmaktadır. Yeryüzünde yaşam, dünya atmosferinin oluşturduğu uygun koşullar sayesinde başlamış ve onun değişimleriyle birlikte evrim geçirerek biçimlenmiştir. Günümüzde dünya atmosferinin yaklaşık olarak % 99'u hayat kaynağı olan azot (N_2) ve oksijen (O_2) gazlarından oluşmaktadır. Dünya atmosferinin % 1'lik kısmı ise argon (Ar), karbondioksit (CO_2), metan (CH_4), su buharı (H_2O), eser miktarda diğer gazlar ve havada asılı küçük parçacıklar yani aerosollerden oluşur.

Karbondioksit (CO_2) ve metan (CH_4) gibi gazlar düşük oranda olmasına rağmen meteorolojik açıdan oldukça önemlidir. Ayrıca eser miktarda bulunan gazlar da atmosferin kimyasal özellikleri üzerinde kritik rol oynarlar. Son yıllarda, atmosferik eser gazlar global ölçekte artış göstermektedir. Dünya atmosferini oluşturan gazları üç grupta inceleyebiliriz.

- Havada devamlı bulunan ve miktarları değişmeyen gazlar (Azot, Oksijen, Asal gazlar)
- Havada devamlı bulunan ve miktarları azalıp çoğalan gazlar (Karbondioksit, Su buharı, Ozon)
- Havada her zaman bulunmayan gazlar (Kirleticiler)

Havada devamlı bulunan ve miktarları değişmeyen gazlar, hayatın sürekliliğini sağlayan unsurlardır. Havada devamlı bulunan ve miktarları azalıp çoğalan gazlar ise iklimler üzerinde önemli etkiler meydana getirirler. Havada her zaman bulunmayan gazlar ise kirleticiler olarak bilinirler. Atmosferde meydana gelen döngüler sırasında bu gazlar atmosferde bir kalış sürelerine sahiptirler. Bu gazların ortalama konsantrasyonları ve atmosferdeki kalış süreleri Çizelge 1.1.'de gösterilmiştir (Heinsohn ve Kabel, 1999).

Dünya atmosferi birbirinden farklı özellikler gösteren tabakalardan oluşur. Gazların her tabakadaki oranları değişiktir. Bu tabakalar sırasıyla troposfer (ilk ve en yoğun tabaka), stratosfer, mezosfer, termosfer ve iyonosferdir. Genel olarak atmosfer alt ve üst atmosfer olarak iki kısma ayrılır. Alt atmosfer genelde stratosferin üstüne kadar uzanan yükseklik olarak kabul edilir. Bu da yaklaşık 50 km'lik bir yüksekliktir.

Çizelge 1.1. Atmosferde bulunan gazların hacimsel yüzdeleri

	Türler	Ortalama konsantrasyon (ppm) ^a	Yaklaşık kalış süreleri	
Temel türler	N ₂	780.840	10 ⁶ yıl	
	O ₂	209.460	10 yıl	
	H ₂ O	Değişken		
İnert gazlar	Ar	9.340		
	Ne	18		
	He	5.1		
	Kr	1.1		
	Xe	0.09		
	Eser türler	CO ₂	350	15 yıl
		CH ₄	1.17	10 yıl
H ₂		0.58	10 yıl	
N ₂ O		0.33	150 yıl	
CO		0.05-0.2	65 gün	
NH ₃		0.01	20 gün	
NO/NO ₂				
Uzak bölgeler		<0.00004	1 gün	
Kırsal bölge (ABD)		0.0002-0.0005	1 gün	
Kentsel bölgeler		0.001	1 gün	
O ₃ (troposfer)		0.02-0.05	< 1 yıl	
Kükürt bileşikleri	H ₂ O ₂	0.001		
	HNO ₃	0.001-0.0001	1 gün	
	HC	0.001-0.050		
	HCHO	< 0.0005-0.00075		
	HCOOH	>0.02		
	CH ₃ OH	0.04-0.06		
	CFC11	0.003	65 yıl	
	SO ₂	0.0002	40 gün	
	COS	0.0005	>0.3.10 ⁵ saat	
	CS ₂	0.00001-0.0002	>1.8.10 ⁵ saat	
	CH ₃ SH		3-13 saat	
	(CH ₃) ₂ S		31 saat	
	H ₂ S		53 saat	
	Serbest radikaller	·OH	1-10.10 ⁶ molekül/cm ³	
HO ₂ ·		1.10 ⁹ molekül/cm ³		

^appm=mg/L (1g=10³mg)

Dünya atmosferi yüksekliğe bağlı olarak değişik sıcaklıklar ve basınçlarla karakterize edilir. Bu nedenle, atmosferi oluşturan tabakalar sıcaklık ve basınç değişimine bağlı olarak birbirinden ayrılır. Günümüzde atmosfer, sıcaklık temel

alınarak düşey olarak 4 tabakaya ayrılır. Troposfer; dünya yüzeyinden yılın zamanına ve boylamına olarak 10-15 km yüksekliğe sahip olan atmosferin yeryüzüne en yakın olan tabakasıdır. Yükseklik artıkça tabakalardaki gazların miktarı da azalır. Atmosferi oluşturan gazların yaklaşık % 85'i bu tabakada bulunur. Tüm hava olaylarının gerçekleştiği tabakadır ve bu nedenle troposferde meydana gelen fiziksel ve kimyasal olaylar çok önemlidir. Stratosfer; yaklaşık 45-55 km yüksekliğe uzanan tabakadır. Atmosferik ozon gazının (O_3) yüksek konsantrasyonlarda bulunması nedeniyle yüksek sıcaklıkların olduğu tabakadır. Mezosfer ve termosfer ise atmosferin en yüksek tabakalarıdır.

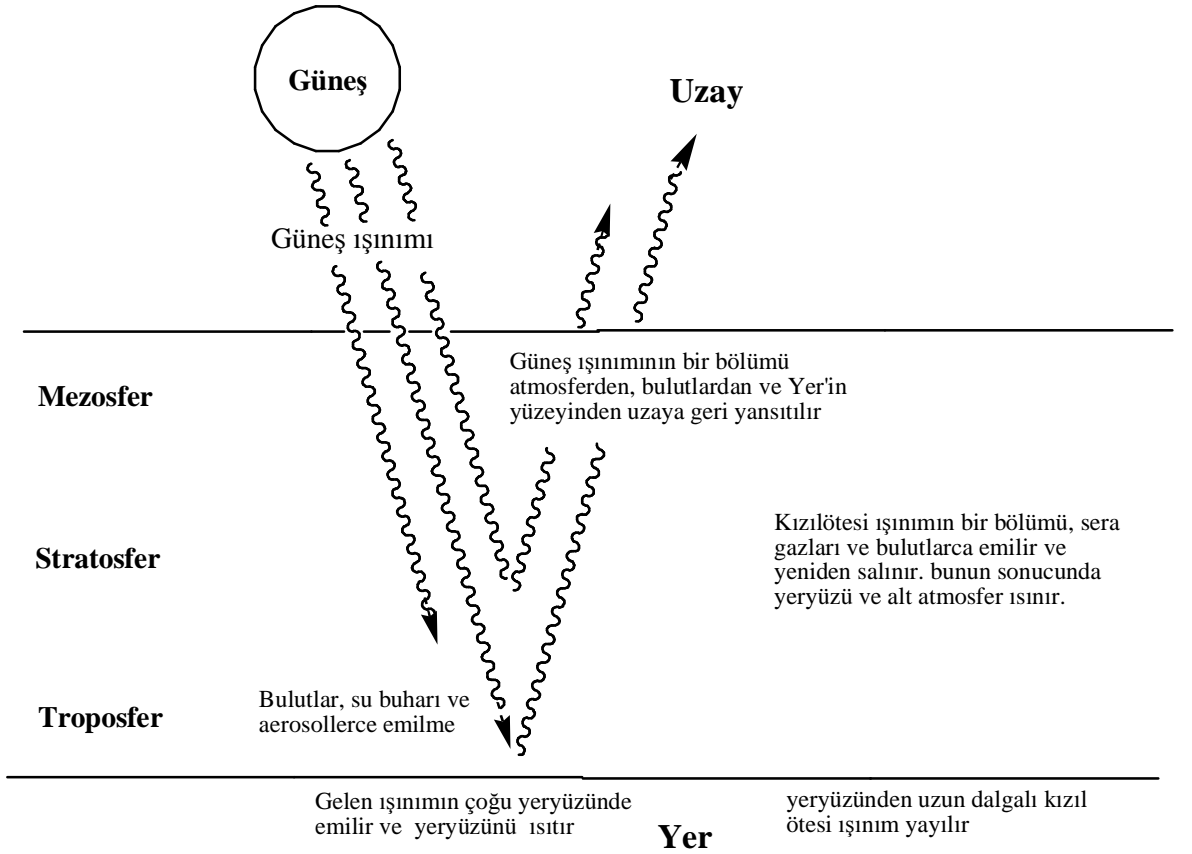
Doğal olaylar ve insan faaliyetleri sonucu atmosfere karışan eser miktardaki kimyasal türler dünyanın iklim sisteminde değişikliğe yol açmıştır. Ayrıca bu kimyasal türlerin hava kirliliğine de neden oldukları bilinmektedir.

Sera Etkisi ve Küresel Isınma: İklim sistemi, dünyanın yaklaşık 4.6 milyar yıllık tarihi boyunca doğal olaylar ve insan faaliyetleri nedeniyle doğal olarak değişme eğilimi göstermiştir. Geçmiş iklim koşulları incelendiğinde iklim değişiminin doğal olaylara bağlı olarak meydana geldiği görülmektedir. 19. yüzyılın ortalarından itibaren, doğal olaylara ek olarak, insan faaliyetlerinin de iklimi etkilediği döneme girilmiştir. Dünya atmosferinin doğal olaylardan ve insan faaliyetlerinden etkilenmesi kaçınılmaz hale gelmiştir. Bu nedenle günümüzde iklim değişimi doğal olaylarla birlikte insan faaliyetleri de dikkate alınarak tanımlanmaktadır (Kömürcü, 2001).

Yerküre, Güneş'ten gelen kısa dalga boylu ışınımın (radyasyonun) bir bölümünü yeryüzünde, bir bölümünü alt atmosferde (troposferde) emer. Yani atmosferin ışığı geçirme ve ısıyı tutma özelliği vardır. Güneş ışınımının bir bölümü ise, emilme gerçekleşmeden yüzeyden ve atmosferden yansıtılarak uzaya gider. Yüzeyde ve troposferde tutulan enerji, atmosfer ve okyanus dolaşımıyla yeryüzüne dağılır ve uzun dalga boylu yer ışınımı olarak atmosfere verilir. Yeryüzünden salınan uzun dalgalı ışınımın önemli bir bölümü, yine atmosfer tarafından emilir. Atmosferi oluşturan gazların gelen güneş ışınımına karşı geçirgen, buna karşılık geri salınan uzun dalgalı yer ışınımına karşı çok az

geçirgen olması nedeniyle yerkürenin beklenenden daha fazla ısınmasını sağlayan ve ısı dengesini düzenleyen bu doğal süreç **sera etkisi** olarak adlandırılmaktadır (Şekil 1.1.)

Bu gazların önemli bir kısmı, yeryüzünden atmosfere doğru yansıyan güneş ışınlarından, özellikle ısıtıcı nitelikteki kızılötesi ışınların dışarıya kaçmasını engellemekte, dolayısıyla yüzeye yakın bölgelerin ısınmasına neden olmaktadır. Bu fiziksel olay, seralarda kullanılan plastik veya cam örtülerin seranın içinin ısınmasına yol açmasına benzediğinden, söz konusu gazlara **sera**



Şekil 1.1. Sera etkisinin şematik gösterimi

gazları denilmektedir. 1750 yılındaki sanayi devriminin başlangıcından ve özellikle yirmi yüzyılın başından itibaren sera gazlarının atmosferde bulunma oranlarında sürekli bir artış olduğu bilinmektedir.

İnsanlar tarafından atmosfere salınan gazların sera etkisi yaratması sonucunda, dünya yüzeyinde sıcaklığın artmasına kısaca **küresel ısınma** denir.

İklim sisteminde vazgeçilmez bir yere sahip olan sera gazları, güneş ve yer radyasyonunu tutarak, atmosferin ısınmasında başlıca etkindir. Son yüzyılda, ciddi bir artış gösteren küresel ısınmanın en önemli nedeni, sera gazlarının sanayileşmeyle birlikte insan faaliyetleri sonucu atmosfer içindeki emisyonlarının (miktarları ve bollukları) önemli oranda artmasıdır. Küresel ısınma ve iklim değişikliği alanlarında yapılan çalışmaların başlangıcı 1970’li yılların sonlarına rastlamaktadır. Bu tarihten günümüze kadar geçen süre zarfında uluslar arası alanda önemli bir çok somut adımlar atılmıştır.

Bu sürecin başlamasındaki ilk adımı, 1988 yılında Birleşmiş Milletler Çerçeve Programı ve Dünya Meteoroloji Örgütü (World Meteorological Organization, WMO)’nün desteğiyle kurulan “Hükümetlerarası İklim Değişikliği Paneli (Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC) oluşturmaktadır. Çeşitli ülkelerden 2500 bilim adamının katkıda bulunduğu ve değişik kaynaklardan yararlanarak IPCC 1990 yılında birinci değerlendirme raporu (Primary Assesment Report, PAR), 1996 yılında ikinci değerlendirme raporu (Second Assesment Report, SAR), ve 2001 yılında üçüncü değerlendirme raporu (Third Assesment Report, TAR), biçiminde yüzlerce sayfa tutan üç tane değerlendirme raporu yayınlamıştır. IPCC tarafından yayınlanan raporlarda, atmosfere karışan eser miktardaki kimyasal türlerin emisyonları, etkileri ve gelecek yıllarda alınması gereken önlemler ele alınmıştır. Bu nedenle bu raporlar uluslar arası politika ve iklim değişikliği hakkındaki müzakerelerde yol gösterici rehberler olarak kullanılmaktadır ve bu raporlarda küresel ısınmanın inkar edilemez gerçekler olduğu kabul edilmiştir.

Sera gazlarının etkilerini en aza indirmek için uluslar arası alanda iki önemli adım atılmıştır. Birincisi, 21 Mart 1994 yılında 50 ülkenin imzalaması sonucu yürürlüğe giren “Birleşmiş Milletler İklim Değişikliği Çerçeve Sözleşmesi (İDÇS)”dir. İDÇS’de temel olarak, atmosferdeki sera gazı birikimlerini, insanın iklim sistemi üzerindeki tehlikeli etkilerini önleyecek bir düzeyde durdurulması ve 2000 yılına kadar toplam sera gazı emisyonlarını 1990 yılındaki seviyesine indirilmesi hedeflenmiştir. İkincisi ise, 1997 yılında Japonya’nın Kyoto kentinde düzenlenen konferansta imzaya açılan Kyoto Protokolü (KP)’dür. KP’de sera gazı

emisyollarını azaltmak için bazı hedefler belirlenmiştir ve daha ayrıntılı bir şekilde iklim değışikliğine yol açan sera gazı emisyonlarının azaltılmasına yönelik yükümlölükler ve uygulanabilecek mekanizmalar ele alınmıştır. KP, sanayileşmiş ölkelerin sera gazı emisyonlarını azaltma taahhütlerini, belirli bir zaman dilimi içerisinde gerçekleştirilmelerini öngörmektedir. Protokolde belirlenen sanayileşmiş ölkelerin sera gazı emisyonlarını 2008-2012 yılları arasındaki zaman diliminde 1990 seviyesinin % 5 altına indirmeleri öngörölmüştür. Şu ana kadar 126 ölkenin imzaladığı Kyoto Protokolü'nün yürürlüğe girebilmesi için 1990 yılında üretilen sera gazı emisyonlarının en az % 55'ini oluşturan İDÇS'ye taraf 55 ölkenin imzalaması gerekiyordu. Dünya genelinde sera gazı emisyonlarının %18'den sorumlu olan Rusya'nın imzalaması sonucu 16 Şubat 2005 yılında yürürlüğe girmiştir. Dünya genelinde sera gazı emisyonlarının % 36'dan sorumlu olan ABD yıllardır ekonomik gerekçeleri öne sürerek protokolü imzalamayı reddetmektedir.

Son yıllarda gündemde olan sera etkisi ve küresel ısınma bilim adamları tarafından yaklaşık yüz yıldır bilinmekte ve incelenmektedir. Kyoto protokolünde, önemli sera gazları karbondioksit (CO₂), metan (CH₄), troposferik ozon gazı (O₃), diazotmonoksit (N₂O), hidroflorokarbonlar (HFC), perflorokarbonlar (PFC), sülfürhekzaflorür (SF₆), kloroflorokarbonlar (CFC), hidrokloroflorokarbonlar (HCFC), troposferik su buharı (H₂O) ve halonlar olarak belirlenmiştir. Bu gazlar sera etkisine ve küresel ısınmaya direk etki eden sera gazlarıdır. Ayrıca, bu gazların yanı sıra karbon monoksit (CO), uçucu organik bileşikler ve azot oksitler (NO_x=NO + NO₂) indirek sera gazları olarak protokolde ifade edilmiştir (IPCC, 2001). Sera gazlarının atmosfere salınması sonucu yeryüzü sıcaklığında belirgin bir artma meydana gelmektedir. Son yıllarda, sera etkisinin artması troposferin ısınmasında, stratosferin ise soğumasında önemli bir etken olarak gösterilmektedir.

Atmosferdeki karbondioksit (CO₂), metan (CH₄), diazotmonoksit (N₂O) miktarları, 1750 yılından beri sırasıyla % 30, % 145 ve % 15 oranlarında artmıştır. CO₂ miktarındaki insan faaliyetlerine bağlı artışların şu anki eğilimini koruması halinde, sera gazı miktarlarında çok önemli artışlar görülecektir. Diğer taraftan atmosferdeki metan (CH₄) gazı miktarı ise diğer sera gazlarından çok daha yüksek

oranda artmıştır. İnsan faaliyetlerinin sera etkisinin oluşumunda karbondioksitin % 55'den fazla, metanın % 20, kloroflorokarbonların % 18, troposferik ozonun ise % 2'dir. Bu yönüyle metan gazı emisyonlarının üzerinde durulmalıdır. Küresel ısınmaya neden olan bu gazların bazılarının günümüzdeki miktarları, yıllık ortalama artış miktarları ve sera olayına etkileri Çizelge 1.2'de verilmiştir.

Bu çizelgeden de görüldüğü gibi küresel ısınmaya neden olan gazların başında CO₂ gelmektedir. Metan atmosferde CO₂'e göre çok az bulunmasına rağmen yeryüzünden yansıyan kızılötesi ışınları absorbe etmede 20-30 kez daha etkili olmaktadır. Son yüzyılda artan sera gazı konsantrasyonlarına bağlı olarak dünyamızın ortalama sıcaklığında bir artma olduğu saptanmıştır. Bu artmanın, yeryüzüne yakın yerlerde ısınma ve atmosferin yukarı kısımlarında yarattığı soğuma nedeniyle alçak ve yüksek basınç sistemlerinin etkileneceği, buna bağlı olarak da aşırı iklim koşullarının görüleceği tahmin edilmektedir. Buna göre dünyanın bazı yerlerinde kuraklık bazı yerlerinde aşırı yağış ve sellerin görülmesi, yer yer büyük fırtınaların olması beklenmektedir. Nitekim bu olaylar, son 5-10 senede oldukça sık görülmeye başlanmıştır.

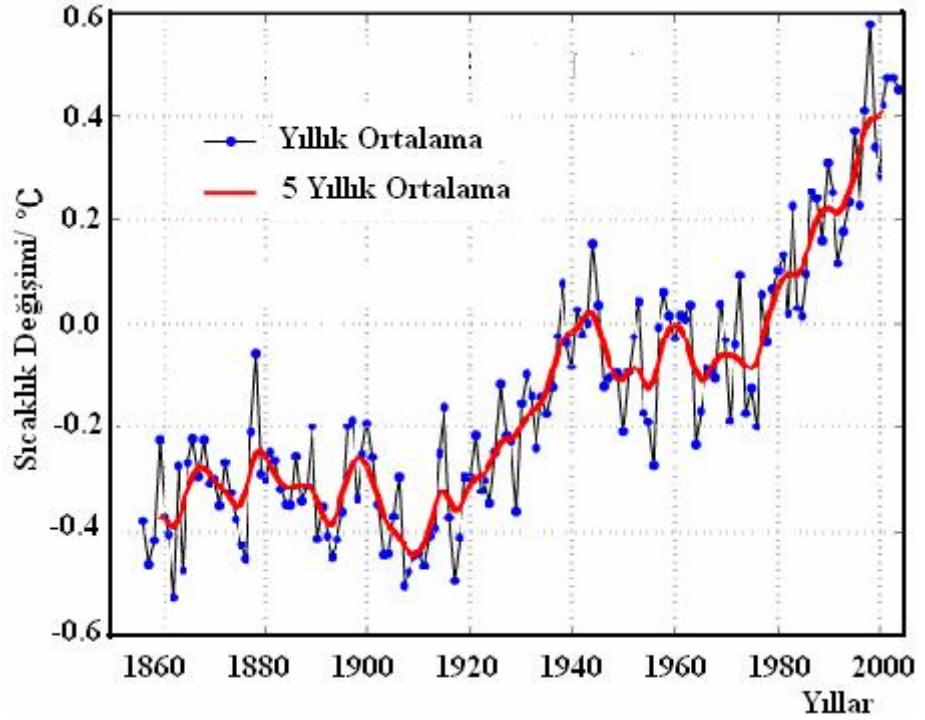
Çizelge 1.2. Bazı sera gazlarının miktarları ve etkileri (Houghton ve Hackler, 2001)

Sera Gazı	Mevcut Yoğunluk ^a	Yıllık Ortalama Artış Miktarı (%)	Sera Olayına Katkı Payı (%)
Karbondioksit (CO ₂)	370 ppm	0.4	65
Metan (CH ₄)	1.65 ppm	1.0	25
Azotoksitler (NO _x)	305 ppm	0.2	-
Kloroflorokarbonlar (CFC)	10-20 ppt	5.0	10
Troposferik Ozon (O ₃)	35 ppb	1.0	-

^appb=μg/L (1g=10⁶μg), ppt=ng/L (1g=10⁹ng)

Ayrıca, sera olayının en büyük etkisinin kutuplardaki buzulların erimesine yol açması ve denizlerin yükselerek birçok ülkenin kalacağı konusunda değişik senaryolar üretilmektedir. Bu senaryolar IPCC'nin yayınladığı değerlendirme raporlarında (Special Report on Emission Scenarios, SRES) A1B, A1T, A1FI,

A2, B1, B2 şeklinde ifade edilmiştir. Bu senaryolara göre, CO₂ konsantrasyonunun 2050 yılında ikiye katlanmış olacağı ve 2100 yılında ise, kabul edilebilir sınırların çok ötesine, yaklaşık 1200 ppm seviyesine yükseleceği tahmin edilmektedir. Küresel ısınmaya bağlı olarak dünya yüzey sıcaklığının günümüzde on dokuzuncu yüzyıla göre $0.6 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0.2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ arttığı kesinlik kazanmıştır. Bu artışın yarısının son 25 yılda olduğu iyi bilinmektedir. Dünyada 1860 ile 2000 yılları arasında yapılan sıcaklık ölçümleri, Şekil 1.2'de görüldüğü gibi küresel ısınmanın varlığını açık bir şekilde göstermektedir.



Şekil 1.2. 1860-2000 yılları arasındaki sıcaklık değişimleri (Jones ve Moberg, 2002)

Hava Kirliliği: İnsanlar çok eski yıllardan beri yaşamlarını sürdürmek ve daha iyi yaşamak için doğada birçok nesneyi kullanmışlardır. Kömür ve petrol gibi fosil yakıtları; elektrik üretmek, endüstriyel faaliyetler, motorlu taşıtlar, ısınma ve benzeri amaçlar için yakılmaktadır. Endüstri devriminden günümüze kadar geçen sürede teknolojinin gelişmesi ve gelişen bu teknolojiler için yeni enerji kaynaklarına gereksinim duyulması, insanların farkına varmadan çevrelerini kirlletmesine neden olmuştur. Günümüzde, her geçen gün artan çevre sorunlarının

başında gelen hava kirliliği, geleceğin dünyasını ciddi bir şekilde tehdit etmekte ve ekolojik tehlikelerle karşı karşıya bırakmaktadır. Dünya nüfusunun hızla artmasına paralel olarak artan enerji kullanımı, endüstrinin gelişimi ve şehirleşmeyle ortaya çıkan hava kirliliği insan sağlığı ve diğer canlılar üzerinde olumsuz etkiler yaratmaktadır.

Hava kirliliği tam olarak hava bileşimini değiştiren katı, sıvı ve gaz halinde bulunabilen kirleticilerin, insan sağlığına, canlı hayatına ve ekolojik dengeye zarar verecek miktar veya sürede atmosferde bulunması şeklinde tanımlanabilir. Kirleticiler atmosferde yer alış durumlarına göre birincil (primer) ve ikincil (sekonder) şeklinde sınıflandırılır. Birincil kirleticiler kaynaktan atmosfere doğrudan verilen kirleticilerdir. İkincil kirleticiler ise atmosferde bulunan doğal bileşenler ile birincil kirleticiler ve atmosferik özellikler yardımıyla meydana gelen kimyasal tepkimeler sonucunda oluşurlar.

İkincil kirleticilerin oluşumunda atmosferde meydana gelen fotokimyasal tepkimeler önemli rol oynar. Fotokimyasal tepkimelerle birincil kirleticiler güneş ışınlarının etkisi ile atmosfere karışan birçok kimyasal türle tepkimeye girerek ikincil kirleticilere dönüşür. Doğal kaynaklar ve insan faaliyetleri sonucu atmosfere salınan birincil kirleticiler, kimyasal ve fiziksel faktörlerin etkisi ile kompleks tepkimeler sonucu değişik oksidantlara dönüşmektedir. Bu kompleks oksidant oluşumu fotokimyasal smog olarak adlandırılır. Başka bir deyişle, fotokimyasal smog atmosferdeki kimyasal tepkimeler sonucu oluşan bir kirliliktir. Aynı zamanda fotokimyasal smog atmosfer kirliliği olarak da adlandırılır. Atmosfere karışan kirleticiler, atmosfere yayıldıkları anda hızla kimyasal tepkimeler oluştururlar ve hava akımları ile karışır, dağılır, yayılır ve taşınırlar. Böylece kirleticiler, kaynaktan çıkıp, alıcılara ulaştığında karakterleri değişebilir.

1.2. Atmosferde Bulunan Organik Bileşikler

Atmosferde meydana gelen kimyasal olaylarda, organik bileşikler büyük rol oynar. Çünkü organik bileşikler, atmosferde ister tepkimeye girsinler, ister girmesinler kimyasal tepkimelerin çekirdeğini oluştururlar. Doğal olaylar ve insan faaliyetleri sonucu atmosfere çok sayıda organik bileşik karışmaktadır. Bu bileşiklerin bir kısmı yeryüzünden atmosfere direk karışırken, bir kısmı da atmosferde meydana gelen tepkimelerin ürünü olarak atmosferde oluşur. Atmosfere karışan organik bileşikler, atmosfer ortamında fiziksel ve kimyasal faktörlerin etkisiyle yüzlerce kompleks tepkimeyi içeren bir döngü içerisinde bulunurlar. Bu nedenle atmosferde meydana gelen kimyasal olayların incelenmesi karmaşık ve zordur. İnsan faaliyetleri sonucu atmosfere karışan organik bileşiklerin atmosfer kimyasındaki önemi ve rolü yaklaşık 50 yıl önce ilk defa Haagen-Smit adlı bilim adamı tarafından Los Angeles kentinde meydana gelen fotokimyasal smog çalışmalarında ele alınmıştır. Literatürde son 50 yıldır organik bileşiklerin atmosfer kimyasındaki önemini ve rolünü içeren birçok bilimsel araştırma mevcuttur.

Atmosferde eser miktarda binlerce organik bileşik mevcuttur. Literatürde bu bileşikler genellikle uçucu organik bileşikler olarak ifade edilmektedir. Atmosfere karışan uçucu organik bileşikler, kendi aralarında ve atmosferde mevcut olan diğer kimyasal türlerle (radikaller, ozon, su buharı, vb.) etkileşerek başka bileşiklere dönüşmekte ve bozunmaktadır. Atmosfere karışan, atmosfer olaylarında ve yeryüzündeki yaşam üzerinde önemli etkileri olan uçucu organik bileşikler genellikle atmosferin alt tabakası olan troposferde yoğun bir şekilde bulunurlar. Bu nedenle troposferde meydana gelen kimyasal olaylar yeryüzündeki yaşamı etkilemektedir. Troposferde eser miktarda mevcut olan uçucu organik bileşikler ana başlıklar altında aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir (Hester ve Harrison, 1995; Atkinson, 1990; 2000).

a. Alkanlar ve Haloalkanlar: Bu bileşiklere metan, etan, propan ve diğer uzun zincirli ve halkalı alkanlar (sikloalkanlar), bromoflorokarbonlar (BFC),

kloroflorokarbonlar (CFC), hidrokloroflorokarbonlar (HCFC) ve hidroflorokarbonlar (HFC) örnek verilebilir.

b. Alkenler ve Biyolojik Hidrokarbonlar (Terpenler): Bu bileşiklere etilen, propilen, halkalı alkenler örnek verilebilir. Terpenler, molekül yapısında bir veya daha fazla izopren (2-metil-1,3-bütadien) bulunan doğal organik yapılarıdır ve karbon atomu sayısına göre monoterpenler ve seskiterpenler olarak sınıflandırılırlar. Terpenlere örnek olarak limonen, pinen, mirsen örnek verilebilir.

c. Aromatik Bileşikler: Bu bileşikler aromatik hidrokarbonlar (benzen, toluen, ksilen, stiren,...), aromatik aldehytler (benzaldehyt ve türevleri) ve fenolik bileşikler (fenol, kresol,...) şeklinde sınıflandırılırlar.

d. Oksijen İçeren Organik Bileşikler: Atmosferde oksijen içeren bir çok organik bileşik mevcuttur ve bu bileşikler genellikle atmosferde meydana gelen kimyasal tepkimeler sonucu oluşurlar. Oksijen içeren bileşiklere alifatik aldehytler, ketonlar, α,β -dikarbonil bileşikleri, α,β -doymamışkarbonil bileşikleri, alkoller ve esterler örnek verilebilir.

e. Azot İçeren Organik Bileşikler: Atmosferde mevcut olan azot içeren organik bileşikler, organik nitratlar (peroksiaçilnitratlar) olarak ifade edilir ve genel formülleri $RCOOONO_2$ şeklindedir. Bu bileşikler doğal olaylar ve insan faaliyetleri sonucu atmosfere karışan azot oksitlerle ($NO_x=NO+NO_2$) atmosferde mevcut olan diğer organik bileşiklerin etkileşmesi sonucu oluşurlar. Bu bileşiklere örnek olarak peroksiaçilnitrat (PAN), peroksipropiyonilnitrat (PPN) peroksibenzoilnitrat (PBZN) örnek verilebilir.

Atmosfere karışan uçucu organik bileşikler, atmosferdeki kimyasal tepkimeler sonucu oluşan hidroksil radikalleri ($\cdot OH$), nitrat radikalleri ($NO_3\cdot$) ve ozon gazı (O_3) ile güneş ışınlarının etkisiyle (fotoliz) tepkimeye girerek bozunurlar. Bu bozunma tepkime veren organik bileşik karbondioksit gazına (CO_2) ve su molekülüne (H_2O) dönüşüncüye kadar devam eder. Atmosferde bir

organik bileşimin bozunma sürecinde bir çok ara ürün ve ürün karışımı meydana gelmektedir. Bu süreçte uçucu organik bileşikler, atmosferdeki radikaller ve ozon gazı ile yükseltgenmesi sonucu bir çok kimyasal tür oluşmaktadır.

Atmosferde mevcut olan uçucu organik bileşikler ve diğer kimyasal türler fotokimyasal hava kirlenmesi, asit yağmurları, kimyasalların atmosfer ortamında uzun süreli taşınması, stratosferdeki ozon tabakasının delinmesi ve küresel hava değişimi gibi fiziksel ve kimyasal dönüşümleri içeren bir çok olaya neden olmaktadır. Son 15-20 yıldır atmosferde meydana gelen kimyasal olaylar laboratuvar ortamında çevresel chamber deneyleri yapılarak aydınlatılmaya çalışılmıştır. Son yıllarda atmosferdeki kimyasal tepkimelerin mekanizmalarını önermek ve açıklamak için bilgisayar modelleme çalışmaları yapılmaktadır (Atkinson, 1990).

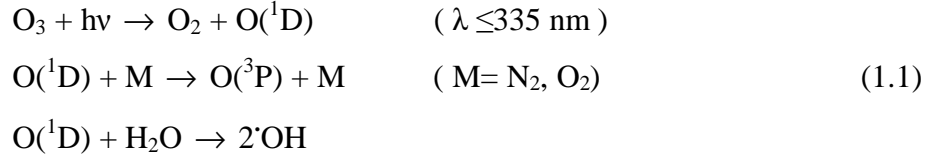
1.3. Atmosferde Bulunan Radikaller ve Radikal-Su Kompleksleri

Atmosferin en önemli bileşenlerinden biri olan ozon (O_3) gazı, 1840 yılında Schönbeh adlı bilim adamı tarafından keşfedilmiştir. Ozon gazının % 90'ı atmosferin stratosfer tabakasında, % 10'u ise troposfer tabakasında bulunmaktadır. Ozon gazı atmosfere karışan kimyasal türler tarafından güneş ışığı varlığında fotokimyasal tepkimeler sonucu üretilir ve yok edilir. Son yıllarda yapılan araştırmalar sonucu yeryüzüne yakın olan troposfer tabakasında ozon miktarının arttığı görülmüştür. Atmosfere karışan uçucu organik bileşikler ve NO_x güneş ışığının etkisiyle troposferde fotokimyasal olarak ozon üretimine katkıda bulunmaktadır. Ayrıca, stratosfer tabakasından troposfer tabakasına doğru ozon gazı geçişi söz konusudur (Atkinson, 2000).

Atmosferde meydana gelen kimyasal tepkimeler fotokimyasal ve radikalik mekanizmalar üzerinden gerçekleşmektedir. Atmosfere karışan uçucu organik bileşikler ve NO_x kimyasal ve fiziksel faktörlerin etkisi ile kompleks tepkimeler sonucu değişik oksidantlara dönüşmektedir. Atmosferde kimyasal tepkimelerin başlaması için gerekli radikallerin oluşumunda ozon gazı önemli rol oynar. Atmosferdeki radikaller temel olarak üç gruba ayrılır. Bu radikaller HO_x ve RO_x

(R organik grup), NO_x ve XO_x (X=Cl, Br, I) genel formülü ile gösterilen radikallerdir (Sadanaga ve diğ., 2003; Monks, 2005).

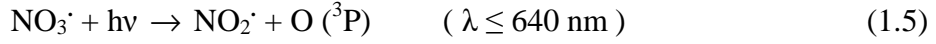
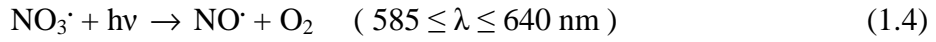
a.Hidroksil Radikali (·OH): Troposferde O₃ gazı güneş ışınlarının 335 nm'den daha düşük dalga boylarındaki UV ışınları ile fotolize uğrayarak singlet oksijen atomuna [O(¹D)] ve moleküler oksijene (O₂) ayrışır. Daha sonra [O(¹D)] atomu havadaki N₂ ve O₂ gazlarıyla birleşerek daha karalı olan triplet oksijen atomuna [O(³P)] ya da su buharı ile birleşerek atmosferde meydana gelen tepkimelerde etkili olan hidroksil radikallerine (·OH) dönüşür. ·OH radikallerinin oluşumu aşağıdaki gibidir. Hidroksil radikallerinin dışında, HO_x ve RO_x türü radikallere hidroperoksil radikalleri (HO₂·) ve alkil peroksil radikalleri (CH₃O₂·, C₂H₅O₂·,.....) örnek verilebilir.



Su buharı varlığında O₃ fotolizi troposferdeki hidroksil radikallerinin birincil kaynağıdır. Hidroksil radikalleri atmosferdeki organik bileşiklerle ve karbon monoksitle (CO) etkileşerek diğer radikal türlerine dönüşür. Hidroksil radikallerinin ikincil kaynağı ise nitroz asit (HONO), formaldehit (CH₂O), hidrojen peroksit (H₂O₂), diğer inorganik ve organik türlerin fotokimyasal tepkimeleridir.

b.Nitrat Radikali (NO₃·): Doğal olaylar ve insan faaliyetleri sonucu atmosfere karışan azot oksitler (NO_x=NO+NO₂) varlığında O₃, NO ile tepkimeye girerek NO₂'ye dönüşür ve daha sonra NO₂, O₃ ile tepkimeye girerek nitrat radikali (NO₃·) meydana gelir. Nitrat radikalleri atmosferde ilk olarak 1980 yılında Platt ve Noxon adlı bilim adamları tarafından keşfedilmiştir. Nitrat radikalleri gündüz saatlerinde hızlı bir şekilde fotolize uğrayarak bozunurlar. Bu nedenle bu radikaller gündüz saatlerinde kısa ömürlüdür ve atmosferde meydana gelen

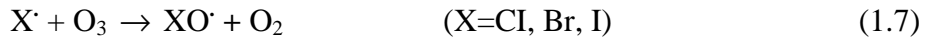
tepkimelerdeki etkileri ihmal edilebilir düzeydedir. Nitrat radikalleri gece ömrü fotolize uğramadıklarından daha uzun ömürlüdür ve daha etkilidir. Nitrat radikalleri de hidroksil radikalleri gibi atmosfere karışan uçucu organik bileşiklerle tepkimeye girerek onları atmosfer ortamında hızlı bir şekilde yükseltger . Nitrat radikallerinin oluşumu ve fotolizi aşağıdaki gibidir.



Nitrat radikallerinin diğer kaynağı ise diazotpentaoksit (N_2O_5) ile havadaki N_2 ve O_2 'nin tepkimesidir.



c. XO_x Radikalleri : Atmosferde bulunan diğer radikal türü XO_x (X=Cl, Br, I) genel formülü ile gösterilen radikallerdir. Bu tür radikaller, genellikle soğutuculardan (klima, buzdolabı,...vb) atmosfere karışan halojen atomu içeren organik bileşiklerin (BFC, CFC, HFC,...) güneş ışınlarının etkisiyle fotokimyasal tepkimeleri sonucu halojen atomlarının serbest kalmasıyla oluşur. Serbest kalan halojen atomlarının ozon tahrip edici etkileri çok yüksektir ve O₃ gazı ile etkileşerek klormonoksit (ClO[•]), brommonoksit (BrO[•]) ve iyotmonoksit (IO[•]) radikallerine dönüşür.



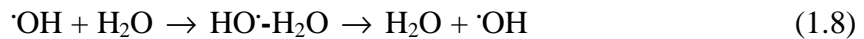
Atmosferin en önemli bileşenlerinden biri olan su (H_2O) atmosferdeki kimyasal olaylarda önemli rol oynar. Atmosferin her tarafında mevcut olan su katı, sıvı ve gaz fazında bulunur. Atmosferde suyun en fazla bulunduğu yer bulutlardır. Su buharının miktarı atmosferin sıcaklığına bağlı olarak değişim

gösterir. Atmosferde yükseklik artıkça su buharı azalmaktadır. Suyun en önemli özelliklerinden biri, başka atom veya moleküllerle hidrojen bağı yaparak su komplekslerini oluşturmasıdır. Hidrojen bağı doğadaki bir çok kimyasal ve biyolojik süreçleri kontrol eder (Aloisio, 2000).

Hidrojen bağı ve hidrojen bağ türlerini kapsayan bir çok bilimsel araştırma yapılmıştır. Su kendisiyle hidrojen bağı yaparak su dimerini [(H₂O)₂] oluşturur ve atmosferde dimer halinde bulunur. Ayrıca atmosferdeki diğer gazlarda (O₂)₂, N₂-O₂, (N₂)₂, ve (O₃)₂ şeklinde hetero ve homo dimerler halinde bulunurlar (Slanina, 2001).

Son yıllarda, kimyasal sistemler üzerinde, özellikle de atmosfer kimyasında komplekslerin önemi ve rolü tartışma konusu olmuştur. Geçmişte çoğunlukla molekül-molekül kompleksleri üzerine araştırmalar yapılmıştır. Günümüzde, radikal ve su molekülleri arasında hidrojen bağı sonucu oluşan radikal-su komplekslerinin atmosfer kimyasına etkilerini içeren bir çok bilimsel makale yayınlanmıştır (Hansen, 2002). Atmosfer kimyasında radikal-su komplekslerinin rolü hala tam olarak anlaşılammıştır. Yapılan araştırmalarda kompleksleşmenin radikal türlerinin reaktifliğini etkilediği görülmüştür. Atmosferde mevcut olan radikal-su komplekslerini aşağıdaki gibi sınıflandırmak mümkündür.

a. HO_x-H₂O Kompleksleri: Suyun atmosferde hem hidroksil radikalleri (·OH) hem de hidroperoksil radikalleri (HO₂·) ile kompleks oluşturduğu bilinmektedir. Hidroksil radikali ile su birbiriyle tepkimeye girer ve kolaylıkla hidrojen atomu değişimiyle tekrar ·OH ve H₂O oluşur.



(1.8) no'lu tepkimedeki hidroksil radikali-su kompleksi (HO·-H₂O) ara ürün olarak meydana gelir. ·OH radikali ile H₂O molekülleri arasında iki farklı hidrojen bağı oluşmaktadır. Bu hidrojen bağlarının biri ·OH radikalindeki O atomu ile H₂O molekülündeki H atomları arasında, diğeri ise ·OH radikalindeki H atomu ile H₂O

molekülündeki O atomu arasında meydana gelmektedir. (1.8) no'lu tepkime hem deneysel hem de teorik olarak bir çok araştırmacı tarafından çalışılmıştır (Nanayakkara ve diğ., 1992; Dubey ve diğ., 1997; Masgrau ve diğ., 1999; Deyeri ve diğ., 2000; Uchimaru ve diğ., 2003). Hidroperoksil radikali ve su denge tepkimesi sonucu hidroperoksil radikali-su kompleksini oluşturur.



Hidroksil radikali-su kompleksi ($\text{HO}\cdot\text{-H}_2\text{O}$) ilgili literatürde bir çok deneysel ve teorik çalışma mevcuttur. $\text{HO}\cdot\text{-H}_2\text{O}$ kompleksi ilk olarak 1991 yılında Schaefer ve çalışma arkadaşları tarafından teorik olarak incelenmiştir (Kim ve diğ., 1991). Bu çalışmada $\text{HO}\cdot\text{-H}_2\text{O}$ kompleksinin bağ ayrışma enerjisi hesaplanmıştır. Daha sonra değişik bilim adamları tarafından $\text{HO}\cdot\text{-H}_2\text{O}$ kompleksinin farklı geometrik yapıları, enerjileri ve atmosfer kimyası üzerindeki etkileri deneysel ve çeşitli teorik yöntemler kullanılarak incelenmiştir (Xie ve Schaefer, 1993; Wang ve diğ., 1999; Langford ve diğ., Zhou ve diğ., 2002; Hamad ve diğ., 2002; Engdahl ve Nelander, 2003; Couto ve diğ., 2003; Cooper ve diğ., 2003; Shofield ve Kjaergaard, 2004; Dong ve diğ., 2005). Yapılan çalışmalarda, $\cdot\text{OH}$ radikalindeki H atomu ile H_2O molekülündeki O atomu arasındaki hidrojen bağı sonucu oluşan kompleksin daha kararlı olduğu görülmüştür. Böylece bu kompleksin atmosferde mevcut olduğu sunucuna varılmıştır.

b.NO_x-H₂O Kompleksleri: NO_x (NO ve NO₂) bir çok atmosferik olayda önemli reaktif azot türleridir. NO_x'ler doğal olaylar ve insan faaliyetleri sonucu atmosfere karışan kimyasal türlerdir ve bu türlerinde H₂O ile hidrojen bağı yaptıkları bilinmektedir. Yapılan araştırmalarda NO-H₂O ve NO₂-H₂O komplekslerinin atmosferde mevcut olduğu deneysel ve teorik olarak belirlenmiştir (Aloisio, 2000). Nitrat radikali-su kompleksi (NO₃'-H₂O) ilgili literatürde hiçbir deneysel çalışmaya rastlanmamıştır. Böyle bir kompleksin olabileceği çeşitli araştırmacılar

tarafından önerilmiştir. Bu kompleksle ilgili teorik çalışma Staikova ve Donaldson adlı bilim adamları tarafından yapılmıştır (Staikova ve Donaldson, 2001). NO_3^- - H_2O kompleksindeki hidrojen bağının $\text{HO}\cdot$ - H_2O kompleksindeki hidrojen bağından daha zayıf olduğu görülmüştür. Atmosferde diğer radikal türleri ile H_2O molekülleri arasında (XO_x - H_2O gibi) komplekslerin olduğu bilinmektedir.

1.4. Atmosferik Metan, Etan ve Propan Kaynakları ve Tepkimeleri

Atmosferde en çok bulunan organik bileşik metan gazıdır. Metan gazının atmosferde en çok bulunan organik bileşik olmasının nedeni kimyasal tepkimeye yatkın olmamasıdır. Metan gazı hem doğal hem de insan faaliyetlerini içeren birçok kaynaktan atmosfere karışmaktadır. Bu nedenle metan gazı günümüzde atmosferin doğal bir bileşeni olmuştur. IPCC tarafından yayınlanan değerlendirme raporlarında ve birçok bilimsel makalede, atmosferdeki metan emisyonları ve kaynakları ile ilgili veriler mevcuttur. Metan emisyonları metan kaynaklarının değişik olmasından dolayı enerji kullanımı, insan popülasyonunun dağılımı, tarımsal faaliyetler ve iklim koşulları gibi birçok faktörden etkilenmektedir.

İnsan faaliyetlerine bağlı olarak ortaya çıkan metan emisyonları genellikle, tarımsal faaliyetlerden, çöp ve atıkların yok edilmesinden, hayvan ve insan dışkılarından, pirinç tarlalarından, biyokütlenin (bileşiminde % 40-80 metan içeren gaz karışımı) yakılmasından, katı atıkların depolandığı alanlardan (deponi alanı), geniş getiren hayvanların ve insanların sindirim sistemindeki bakteriler tarafından organik maddelerin indirgenmesi ve aneorobik (oksijensiz ortamda) bozunmasından kaynaklanmaktadır. Metan gazı genellikle çürüme gazı ya da bataklık gazı olarak da ifade edilmektedir. Metan gazı aynı zamanda; doğal gaz (% 90 metan içerir), kömür ve petrol gibi fosil yakıtların kullanılması, çıkarılması, dağıtımı, taşınması esnasında ve endüstriyel tesislerden atmosfere karışmaktadır.

Metan gazı doğal olarak yer kabuğu altında belli jeolojik evreler geçirerek yan ürün ve çürüme gazı olarak oluşmaktadır. Doğal olaylar sonucu metan gazının oluştuğu yer ve oluşum kaynakları şu şekilde ifade edilebilir: Kömür ve petrol yataklarında yan ürün; sulak alanlarda (bataklıklar), pirinç tarlalarında ve çöp

depolama sahalarında çürüme gazı; geniş getiren hayvanlarda ayrışma ürünü olarak doğal yollarla atmosfere karışmaktadır. Ayrıca metan doğal olarak beyaz karıncalardan (termitler), okyanuslardan ve hidratlardan atmosfere karışmaktadır (Wuebbles ve Hayhoe, 2002). Örneğin; IPCC tarafından 1996 yılında yayınlanan ikinci değerlendirme raporunda, doğal yollardan yılda yaklaşık olarak 160-240 milyon ton, insan faaliyetlerinden ise yılda yaklaşık olarak 350-375 milyon ton metan gazının atmosfere karıştığı ifade edilmiştir. 2001 yılında yayınlanan değerlendirme raporunda değişik tarihlerde yayınlanan kaynaklardan yararlanılarak hazırlanan metan emisyonlarını içeren tahminler Çizelge 1.3'de gösterilmiştir (IPCC, 2001).

Çizelge 1.3. Metan gazı emisyon tahminleri [Tg^a (CH₄/yıl)]

	1991	1997	1998	1999	1998	1999	1998	SAR ^b	TAR ^c
Doğal Kaynaklar									
Sulak alanlar	115	237	225	145			92		
Beyaz karıncalar	20	-	20	20					
Okyanuslar	10	-	15	15					
Hidratlar	5	-	10	-					
İnsan faaliyetleri ile ilgili kaynaklar									
Enerji kullanımı	75	97	110	89		109			
Deponi alanı	40	35	40	73		36			
Evcil hayvanlar	80	90	115	93	80	93			
Atıklar	-		25	-	14				
Pirinç tarımı	100	88		-	25-54	60	53		
Biyokütlenin yakılması	55	40	40	40	34	23			
Diğerleri	-	-	-	20	15				
Toplam Kaynak	500	587	600					597	598

^aTg=1.10¹² gram=1 milyon ton, ^b İkinci değerlendirme raporu (Second Assesment Report, SAR), ^c Üçüncü değerlendirme raporu (Third Assesment Report, TAR)

Doğal olaylar ve insan faaliyetleri sonucu etan ve propan gazları da atmosfere karışmaktadır. Bu gazların atmosferdeki miktarları metan gazına göre çok düşüktür. Bu gazlar doğal gaz kaçaklarından, taşıt eksozlarından, likid petrolden, bitkilerden, fosil yakıtların kullanılmasından, endüstriyel faaliyetlerden,

okyanuslardan, biyokütlenin yakılmasından ve kimyasal işlemler sırasında etan ve propan çözeltilerinin buharlaşmasından atmosfere karışmaktadırlar. Bu gazların emisyon tahminleri Çizelge 1.4’de gösterilmiştir (IPCC, 2001; Collins ve diğ., 2002).

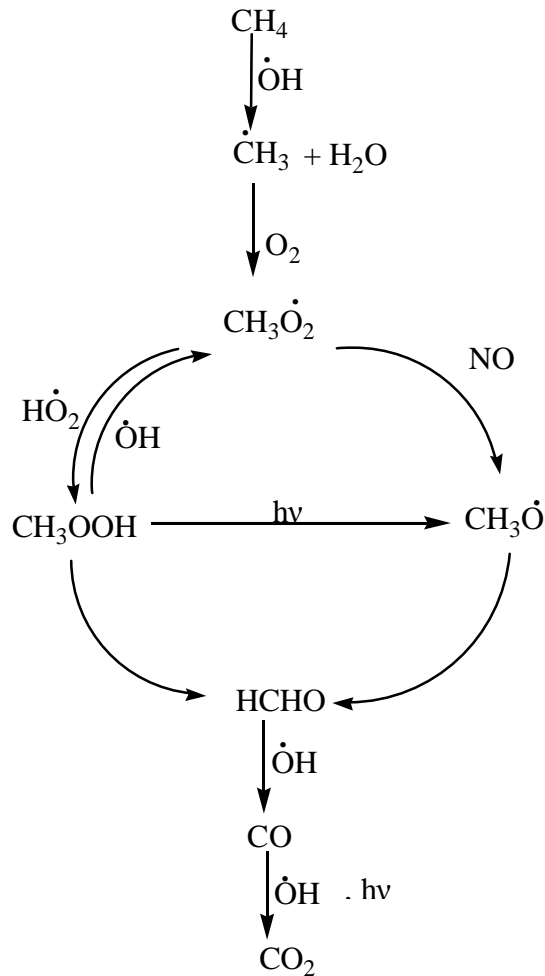
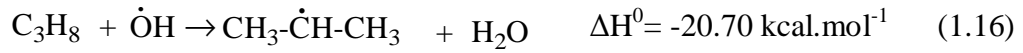
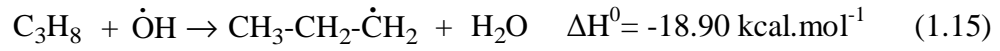
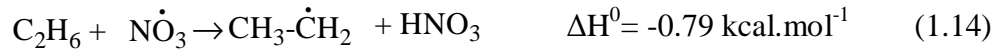
Çizelge 1.4. Etan ve propan gazlarının emisyon tahminleri [Tg (C/yıl)]

	Etan	Propan
Fosil yakıt kullanımı	4.8	4.9
Biyokütlenin yakılması	3.6-5.6	1.0-3.3
Bitkiler	3.5-4.0	3.3-4.1
Okyanuslar	0.5-0.8	1.1
Endüstriyel faaliyetler	7.0	7.3

Atmosfere karışan metan etan ve propan gazları atmosferde mevcut olan hidroksil ($\cdot\text{OH}$) ve nitrat ($\text{NO}_3\cdot$) radikalleriyle tepkimeye girerek bozunurlar. Bu bozunma tepkimeleri sonucunda C-H bağlarından hidrojen ayrılmasıyla alkil radikalleri ($\text{R}\cdot$), su (H_2O) ve nitrik asit (HNO_3) meydana gelir. $\text{NO}_3\cdot$ radikali ile olan tepkimelerde oluşan nitrik asit yağmurlarına neden olmaktadır. Atmosferik koşullar altında metan, etan ve propan gazları bu tepkimeler sonucunda atmosferden yok edilir. Alkanların ve diğer uçucu organik bileşiklerin gaz fazındaki atmosferik tepkimelerinin kinetikleri, mekanizmaları ve olası ürünleri kapsamlı bir şekilde Atkinson adlı bilim adamı tarafından incelenmiştir (Atkinson, 1990; 2000). Alkanların $\cdot\text{OH}$ ve $\text{NO}_3\cdot$ radikalleri ile verdiği hidrojen ayrılma tepkimeleri aşağıdaki gibi genelleştirilebilir.



Metan, etan ve propan gazları ile $\cdot\text{OH}$ ve $\text{NO}_3\cdot$ radikalleri arasındaki hidrojen ayrılma tepkimeleri ve bu tepkimelere ait standart koşullarda deneysel olarak belirlenen entalpi değişimleri aşağıdaki gibidir (Atkinson ve diğ., 1997).



Şekil 1.3. Atmosferik metan oksidasyon zinciri

Alkanlar atmosferde ozon (O₃) gazı ile tepkimeye girmezler ve bu nedenle ozon tahrip edici etkileri yoktur. Alkanların atmosferdeki en önemli tepkimeleri ·OH radikalleriyle verdikleri hidrojen ayrılma tepkimeleridir. Çünkü atmosferde bulunan alkanlar genellikle ·OH radikalleri ile etkileşerek bozularak atmosferden uzaklaşırlar. Troposferde mevcut olan alkanların % 90'ı ·OH radikalleri ile etkileşimleri sonucu troposferden uzaklaşırlar. ·OH radikalleri bu nedenle troposferde metan miktarını kontrol etmektedir. Diğer kalan % 10'luk kısım ise troposferde meydana gelen kimyasal olaylar ve stratosfere geçişle uzaklaşır. Örneğin; 2001 yılında IPCC tarafından yayınlanan değerlendirme raporunda yılda yaklaşık olarak 506 milyon ton metan gazının ·OH radikalleri ile etkileşmesi sonucu yok edildiği (giderildiği) belirlenmiştir. Toplam yok edilen metan gazı miktarının 576 milyon ton olduğu ifade edilmiştir. Sonuç olarak, atmosferde yılda 22 milyon ton metan gazı birikimi olduğu görülmüştür. (1.10) no'lu tepkime sonucu oluşan alkil radikalleri atmosferdeki diğer kimyasal türlerle tepkimeye girerek birçok ürün karışımı meydana gelir. Örneğin; atmosferde metan gazının oksidasyonu Şekil 1.3'de gösterildiği gibi karmaşık ve kompleks tepkime zincirini içerir (Seinfeld ve Pandis, 1998).

1.5. Hidrojen Ayrılma Tepkimelerine Ait Daha Önce Yapılmış Olan Çalışmalar

Atmosfere karışan organik bileşiklerin gaz fazındaki atmosferik tepkimelerine ait literatürde birçok deneysel ve teorik çalışma mevcuttur. Organik bileşiklerin atmosferik tepkimeleri Roger Atkinson adlı bilim adamı tarafından kapsamlı bir şekilde ele alınmıştır. Atkinson atmosferde fotokimyasal olarak üretilen kimyasal türlerle (O_x, HO_x, NO_x gibi radikalik türler) atmosfere karışan organik bileşikler arasındaki tepkimelerin; mekanizmalarını, oluşan olası ürünlerin yapılarını ve atmosfere etkilerini incelemiştir. Bununla birlikte bu tepkimelere ait kinetik ve termokimyasal parametreleri deneysel olarak

belirlemiştir. Bu parametrelere bağılı olarak organik bileşiklerin atmosfere etkilerini irdelemiştir.

Yapılan kapsamlı literatür taramasında $\cdot\text{OH}$ radikalleri ile metan, etan ve propan gazları arasındaki hidrojen ayrılma tepkimelerine ait bir çok deneysel ve teorik çalışmaya rastlanmıştır. Özellikle metan gazı ile $\cdot\text{OH}$ radikalleri arasındaki tepkimeye ait 70'den fazla çalışma yapılmıştır. Daha uzun zincirli alkanlara (etan, propan, bütan,...gibi) ait daha az çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalarda genellikle bu tepkimelere ait değişik sıcaklıklardaki hız sabitleri, entalpi değişimleri, geçiş hali yapıları, tepkime enerjileri, aktivasyon enerjileri, bağlanma enerjileri deneysel ve teorik olarak bulunmuştur. $\cdot\text{OH}$ radikalleri ile olan tepkimelerin ekzotermik olduğu görülmüştür. Yapılan teorik çalışmalarda deneysel değerlerle uyumlulukları tartışılmıştır. Nitrat radikalleri ($\text{NO}_3\cdot$) ile olan tepkimelerle ilgili çok az çalışmaya rastlanmıştır.

Korchowiec ve diğ. (1999) tarafından yapılan teorik bir çalışmada metan ve florometan türevlerinin ($\text{CH}_{4-n}\text{F}_n$, $n=0,1,2,3$) $\cdot\text{OH}$ radikalleri ile olan hidrojen ayrılma tepkimeleri ab initio MO yöntemi kullanılarak incelenmiş ve deneysel değerlerle uyumluluğu tartışılmıştır. Bu çalışmada flor substitentinin tepkime entalpisine etkisi ele alınmıştır ve CH_3F ile olan tepkimenin daha ekzotermik olduğu görülmüştür. Benzer bir çalışmada El-Taher (2001) tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada kloro ve floro substitentlerinin etkisi ele alınmıştır. Bu çalışmada her bir tepkimeye ait tepken ve ürün komplekslerinin yapıları, geçiş hali geometrileri, aktivasyon ve tepkime enerjileri elde edilmiştir. Ayrıca diffuse ve polarize temel setlerin etkileri incelenmiştir. Diffuse ve polarize fonksiyonları içeren temel setler kullanıldığında deneysel değerlere yakın sonuçlar elde edildiği görülmüştür.

García-Cruz ve diğ. (1999) tarafından yapılan çalışmada propan, butan ve izobutan ile $\cdot\text{OH}$ radikalleri arasındaki tepkime MP2/6-31G^{**} ve B3LYP/6-31G^{**} düzeyinde incelenmiştir. Bu çalışmada birincil, ikincil ve üçüncül hidrojen ayrılmaları ele alınmıştır. Ayrıca tepkime sonucu oluşan alkil radikallerinin O_2 gazı ile tepkimesi incelenmiştir. Bu tepkimelere ait aktivasyon enerjileri ve tepkime enerjileri elde edilmiştir. Üçüncül hidrojen ayrılmasının daha kolay

olduğu sonucuna varılmıştır. Örneğin bu çalışmada propandan birincil ve ikincil hidrojen ayrılması sonucu meydana gelen tepkimelere ait aktivasyon enerjileri, sırasıyla 4.66 ve 3.85 kcal.mol⁻¹, tepkime enerjileri ise -14.17 ve -16.34 kcal.mol⁻¹ olarak bulunmuştur. Bu değerlerin deneysel değerlerle uyumlu olduğu görülmüştür. İkincil hidrojen ayrılmasının birincil hidrojen ayrılmasına göre daha hızlı gerçekleştiği sonucuna varılmıştır.

Hashimoto ve Iwata (2002) tarafından yapılan çalışmada, metan, etan ve propan ile $\cdot\text{OH}$ radikalleri arasındaki hidrojen ayrılması tepkimeleri farklı ab initio moleküler orbital yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. Tepken ve ürünlere ait zayıf bağ komplekslerinin bağlanma enerjileri, bağli enerji değerleri, tepkenlerin ve ürünlerin toplam enerjileri ve her bir tepkimeye ait geçiş hali yapılarının enerjileri hesaplanmıştır. Artan karbon sayısına göre bağlanma enerjilerinin arttığı, geçiş hali enerjilerinin azaldığı ve buna bağlı olarak tepkimenin daha hızlı gerçekleştiği sonucuna varılmıştır. Örneğin, metan ile olan tepkimede tepken kompleksi ($\text{CH}_4\cdots\cdot\text{OH}$), tepkenlerden ($\text{CH}_4 + \cdot\text{OH}$) -0.70 kcal.mol⁻¹, etan ile olan tepkimede tepken kompleksi ($\text{C}_2\text{H}_6\cdots\cdot\text{OH}$) tepkenlerden ($\text{C}_2\text{H}_6 + \cdot\text{OH}$) -0.77 kcal.mol⁻¹, propan ile olan tepkimede ise birincil ve ikincil hidrojen ayrılmasına bağlı olarak tepken kompleksi ($\text{C}_3\text{H}_8\cdots\cdot\text{OH}$) tepkenlerden ($\text{C}_3\text{H}_8 + \cdot\text{OH}$) sırasıyla -0.80 ve -0.87 kcal.mol⁻¹ daha kararlı olduğu bulunmuştur. Geçiş hali yapılarına ait enerjilerin ise bu değerlere bağlı olarak metan, etan, propan (birincil) ve propan (ikincil) hidrojen ayrılmalarına göre tepkenlerden sırasıyla 8.21, 5.79, 5.78 ve 3.93 kcal.mol⁻¹ daha kararsız olduğu görülmüştür. Bu çalışmada ikincil hidrojen ayrılmasının daha kolay gerçekleştiği sonucuna varılmıştır. Tsiouris ve diğ. (1999) tarafından yapılan deneysel çalışmada, $\text{CH}_4\cdots\cdot\text{OH}$ kompleksinin tepkenlerden ($\text{CH}_4 + \cdot\text{OH}$) -0.60 ± 0.06 kcal.mol⁻¹ daha kararlı olduğu ifade edilmiştir.

Sekuşak ve diğ. (1995) tarafından yapılan çalışmada, etan ve kloroetan ile $\cdot\text{OH}$ radikalleri arasındaki α ve β -hidrojen ayrılma tepkimeleri UHF/6-31G^{**} ve UMP2/6-31G^{**} düzeyinde incelenmiş ve mevcut deneysel verilerle uyumluluğu tartışılmıştır. Ayrıca klor substitentinin etkileri ele alınmıştır. Bu tepkimelere ait ileri ve geri yöndeki tepkime bariyeri, tepkime entalpileri, bağ ayrılma enerjileri

ve geçiş hallerinin titreşim frekansları hesaplanmıştır. Geçiş hallerinin elektronik yapısı üzerine klor substitentinin etkisi incelenmiştir. Sekušak ve Sabljic (1997) tarafından yapılan benzer bir çalışmada farklı temel setler kullanılarak MP2, MP3, MP4 yöntemlerinden yararlanarak kloro ve floretanın ·OH radikalleri ile tepkimeleri incelenmiştir. Bu çalışmalarda, korelasyon yöntemlerinin ve temel setlerin etkisi ele alınmıştır. MP2 ile yapılan hesaplamaların deneysel değerlere daha yakın olduğu görülmüştür. Ayrıca diffuse ve polarize fonksiyonları içeren temel setlerin bu tür sistemler için elverişli olduğu sonucuna varılmıştır.

Huynh ve diğ. (2006) tarafından yapılan çalışmada, farklı sıcaklıklarda ·OH radikalleri ile alkanların tepkimelerine ait hız sabitleri hesaplanmıştır. İkincil hidrojen ayrılma tepkimelerinin daha kolay olduğu görülmüştür.

Literatürde alkanlarla NO₃· radikalleri arasındaki hidrojen ayrılma tepkimelerine ait çalışmalar sınırlıdır. Bravo-Pérez ve diğ. (2002) tarafından yapılan çalışmada metan, etan, propan ve izobutan ile NO₃· radikalleri arasındaki birincil, ikincil ve üçüncül hidrojen ayrılma tepkimeleri ab initio MO yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. Her bir tepkimeye ait geçiş hali geometrileri, toplam enerji değerleri ve hız sabitleri elde edilmiştir. İkincil ve üçüncül hidrojen ayrılma tepkimelerinin daha ekzotermik olduğu görülmüş ve bu tepkimelerin geçiş hali enerjilerinin daha düşük olduğu bulunmuştur. Bu tepkimelerin ·OH radikali ile olan tepkimelerden daha yavaş gerçekleştiği ifade edilmiştir. Alkanlar dışında atmosferde bulunan diğer organik bileşiklerin atmosferik tepkimelerine ait deneysel ve teorik çalışmalar mevcuttur.

1.6. Bu alışmanın Amacı ve Kapsamı

Bu çalışmada, doğal olaylar ve insan faaliyetleri sonucu atmosfere karışan metan, etan ve propan gazları ile atmosferde kimyasal olaylar sonucu oluşan hidroksil radikali (·OH), hidroksil radikali-su kompleksi (HO·-H₂O), nitrat radikali (NO₃·) ve nitrat radikali-su kompleksi (NO₃·-H₂O) arasındaki hidrojen ayrılma tepkimeleri Yoğunluk Fonksiyonel Teori (Density Functional Theory, DFT) yöntemi kullanılarak gaz fazında hesaplamalı olarak incelenmesi amaçlanmıştır.

Bununla birlikte, $\text{HO}\cdot\text{-H}_2\text{O}$ ve $\text{NO}_3\cdot\text{-H}_2\text{O}$ kompleksleri ile $\cdot\text{OH}$ ve $\text{NO}_3\cdot$ radikallerinin vermiş olduğu tepkimeler karşılaştırmalı olarak incelenmiş ve atmosferde mevcut olan suyun $\cdot\text{OH}$ ve $\text{NO}_3\cdot$ radikallerinin reaktivliklerini nasıl etkilediği incelenmiştir.

Yapılan detaylı literatür taraması sonucunda, metan, etan ve propan gazları ile hidroksil radikali-su kompleksi ($\text{HO}\cdot\text{-H}_2\text{O}$) ve nitrat radikali-su kompleksi ($\text{NO}_3\cdot\text{-H}_2\text{O}$) arasındaki hidrojen ayrılma tepkimelerine ait herhangi bir deneysel ve teorik çalışmaya rastlanmamıştır. Başka bir deyişle, bu komplekslerin atmosferde meydana gelen kimyasal olaylardaki etkileri ele alınmamıştır. Bu çalışmanın literatürdeki bu boşluğu dolduracağı ve ileriki zamanlarda yapılacak deneysel çalışmalara yardımcı olacağı düşünülmektedir.

2. YÖNTEM VE TEKNİKLER

Bu çalışma Şubat 2001-Mayıs 2006 tarihleri arasında Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda yapıldı. Çalışmada, ab initio moleküler orbital yöntemlerini içeren GAUSSIAN 03W (Frisch ve diğ., 2001) paket programından yararlanıldı. Bilgisayar olarak Cumhuriyet Üniversitesi Araştırma Fonu yardımı ile alınmış olan Pentium-4, 2600 MHz, 1024 MB, 80 HD kapasiteli IBM uyumlu bilgisayar kullanıldı.

2.1. Moleküler Orbital (MO) Kuramı

Moleküler orbital kuramı, moleküler sistemlerin teorik olarak incelenmesinde, kimyasal olayların birçok yönünün aydınlatılmasında ve moleküllerin elektronik yapılarının incelenmesinde kullanılan önemli bir yöntemdir. MO kuramına göre; moleküler orbitallerin, atomik orbitallerin çizgisel bileşimden meydana geldiği ve atomik orbitallerin özelliklerini yitirdikleri varsayılır. Moleküler orbitaller dalga fonksiyonlarıyla tanımlanır ve farklı enerji değerlerine, farklı şekillere sahip olabilirler. Moleküler orbitallerin sayısı kendilerini oluşturan atomik orbitallerin sayısına eşittir. MO kuramı, bağ elektron çiftlerinin atomlar arasında ortaklaşa kullanılmasından ziyade bu elektron çiftlerinin farklı enerjilere sahip moleküler orbitaller arasında dağıldığını kabul eder. Orbitallerin enerjilerini ve etkileşimlerini matematiksel olarak tanımlar. Teorik olarak bir molekülün enerjisi ve diğer ilgili özellikleri, matematiksel olarak ifade edilen Schrödinger eşitliğinin çözümünden elde edilir. Schrödinger eşitliği kısaca aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

Eşitlik (2.1)'deki H; moleküler sisteminin Hamiltonian işlemcisi (kinetik ve potansiyel enerji işlemcisi), Ψ ; sistemin dalga fonksiyonu, E ise elektronik enerjisidir.

Küçük sistemler dışında Schrödinger denkleminin tam çözümü mümkün değildir. Büyük sistemlerde Schrödinger denkleminin çözümünde çeşitli ihmaller ve yaklaşımlar yapılmaktadır. Örneğin, en basit MO yöntemi olan Hückel yöntemi, sadece konjuge sistemlere ve π -elektronu içeren sistemlere uygulanır. Bu nedenle Hückel moleküler yöntemindeki bu sınırlamalardan dolayı Schrödinger denklemini çözmek kolaydır. Günümüzde, bilgisayar teknolojisinin gelişmesi sayesinde, çok büyük moleküler sistemler için bile Schrödinger denkleminin tam çözümü gerçekleştirilebilmektedir.

Moleküler orbital kuramında, moleküler orbitaller, elektron davranışını belirtmede kullanılan Ψ dalga fonksiyonlarıyla ifade edilir. Ψ matematiksel olarak atomik orbitallerin (Φ_n) doğrusal bileşimi olarak yazılır, LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals).

$$\Psi = \sum_n c_n \Phi_n \quad (2.2)$$

Çeşitli yaklaşımlar kullanılarak Schrödinger denkleminin çözümü gerçekleştirilir. Bu yaklaşımları iki kısımda incelemek mümkündür.

Tek Elektronlu Sistemler : Tek elektronlu sistemler için Schrödinger eşitliğinin tam çözümü kolaydır. (2.2) no'lu eşitlik (2.1) no'lu eşitlikte yerine konursa; (2.3) no'lu eşitlik elde edilir.

$$\sum_n c_n (H - E)\Phi_n = 0 \quad (2.3)$$

Bu eşitlik Φ_m atomik orbitalleriyle çarpılır ve integrali alınırsa, aşağıdaki eşitlikler elde edilir.

$$\sum_n c_n \int \Phi_m (H - E)\Phi_n dn = 0 \quad (2.4)$$

$$H_{mm} = \int \Phi_m H \Phi_n dn \quad (2.5)$$

$$\int \Phi_m E \Phi_n dn = E \int \Phi_m \Phi_n dn = ES_{mm} \quad (2.6)$$

$$\sum_n c_n (H_{mm} - ES_{mm}) = 0 \quad (2.7)$$

$$|H_{mm} - ES_{mm}| = 0 \quad (2.8)$$

(2.4) no'lu eşitlik sekular eşitlik olarak adlandırılır ve H_{mm} ile S_{mm} nicelikleri tek elektron integralleridir. (2.8) no'lu eşitlik sekular determinant olarak bilinir ve bu determinantın çözümü ile tek elektronlu bir sistemin (H , H_2^+ vb.) enerjisi hesaplanabilir.

Cok Elektronlu Sistemler : Bir moleküldeki elektronların davranışlarını incelemek için yazılan Schrödinger denklemindeki potansiyel enerji ifadesinin çıkarılışı oldukça zordur. Çünkü böyle bir potansiyel enerji ifadesi elektron-elektron, elektron-çekirdek ve çekirdek-çekirdek etkileşimleri dikkate alınarak yazılmalıdır. Ayrıca çekirdek ve elektronların kinetik enerji operatörleri ile çekirdek ve elektronların orbital ve spin hareketlerinden oluşan magnetik momentler arasındaki etkileşimler de dikkate alınmalıdır. Çok elektronlu sistemlerde Schrödinger denkleminin kesin çözümü mümkün değildir. Ancak bazı yaklaşımlar yapılarak doğruya yakın çözümler bulunabilir. Kimyacılar için çok uygun MO dalga fonksiyonlarını veren yaklaşımlardan biri Hückel teorisinde de belirtildiği gibi LCAO yöntemidir. Diğer bir yaklaşım ise; Alman fizikçi M. Born ve Amerikalı fizikçi J.Robert Oppenheimer (1904-1967) tarafından ileri sürülen, elektron ve çekirdek hareketlerini birbirinden ayıran Born-Oppenheimer yaklaşımıdır. Bu yaklaşıma göre, çekirdekler elektronlara göre daha yavaş hareket ederler ve bu nedenle Schrödinger denklemini çekirdek koordinatlarına bağlı bir denklemlerle, elektron koordinatlarına bağlı bir denkleme ayrılabilir. Moleküldeki çekirdekler (a, b), elektronlar ise (i, j) ile gösterilirse, molekülün tam Hamiltonian işlemcisi atomik birimlerde aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_a \frac{\nabla_a^2}{m_a} - \frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_a \sum_{b>0} \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}} - \sum_i \sum_a \frac{Z_a}{r_{ia}} + \sum_i \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.9)$$

(2.9) no'lu eşitlikteki ilk terim çekirdeğin kinetik enerji (T_ζ) işlemcisidir. İkinci terim elektronun kinetik enerji (T_e) işlemcisidir. Üçüncü terim atom numarası Z_a ve Z_b olan, r_{ab} a ve b çekirdeği arasındaki uzaklığı göstermek üzere çekirdekler arasındaki itme potansiyel enerji ($V_{\zeta\zeta}$) işlemcisidir. Dördüncü terim, i elektronu ile a çekirdeğinin arasındaki uzaklık r_{ia} olmak üzere çekirdek ve elektronlar arasındaki çekme potansiyel enerji ($V_{e\zeta}$) işlemcisidir. Son terim, i ve j elektronları arasındaki uzaklık r_{ij} , olmak üzere elektronlar arasındaki itme potansiyel enerji (V_{ee}) işlemcisidir. Tam hamiltonian kısaca aşağıdaki gibi gösterilir.

$$\hat{H} = T_\zeta + T_e + V_{\zeta\zeta} + V_{e\zeta} + V_{ee} \quad (2.10)$$

Çok elektronlu sistem için, tam elektronik hamiltonian çekirdeğin kinetik enerji işlemcisi ve çekirdekler arasındaki itme potansiyel enerji işlemcisi ihmal edilerek atomik birimlerde aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_a \frac{Z_a}{r_{ia}} + \sum_i \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.11)$$

Tam hamiltonian'ın çözümü karmaşık ve zordur. Bu nedenle son yıllarda MO yöntemleri ile yapılan kimyasal hesaplamalar çeşitli bilgisayar paket programları yardımıyla gerçekleştirilir. Bilgisayar programları kullanılarak yapılan ve Schrödinger eşitliğinin çözümüne dayanan kimyasal işlemler hesaplamalı kimya olarak adlandırılır. Hesaplamalı kimyada iki temel yöntem vardır:

1. Moleküler Mekanik Yöntemler
2. Elektronik Yapıya Dayalı Yöntemler

2.1.1. Moleküler Mekanik Yöntemler

Moleküler mekanik yöntemleri, molekülün yapı ve özelliklerini yorumlamada klasik fiziğin kanunlarını kullanır ve moleküler sistemdeki elektronlara uygulanamaz. Bunun yerine çekirdekler arasındaki etkileşimlere dayanan hesaplamalardan oluşur. Elektronlar arası etkileşimlerin ihmal edilmesi elektronik etkilerin üstün olduğu bir sisteme moleküler mekanik yöntemlerinin uygulanamayacağını belirtir. Moleküler mekanik yöntemlerinin avantajı, çok büyük moleküllerin modelleştirilmesine olanak sağlamasıdır. AMBER, MM3, CHARM...gibi moleküler mekanik yöntemleri çoğu bilgisayar programında mevcuttur.

2.1.2. Elektronik Yapıya Dayalı Yöntemler

Elektronik yapıya dayalı yöntemler, MO hesaplamaları için temel olarak klasik fiziğin kanunlarından çok kuantum mekaniğinin kanunlarını kullanır. Kuantum mekaniği ile yapılan hesaplamalar, bir molekülün enerjisinin ve diğer özelliklerinin Schrödinger eşitliğinin çözümüyle elde edilebileceğini ifade eder. Schrödinger eşitliğinin çözümü için, elektronik yapıya dayalı yöntemler, değişik yaklaşımlarla karakterize edilir ve iki kısma ayrılır:

1. Semiempirical (yarıdeneysel) Moleküler Orbital Yöntemleri
2. Ab Initio Moleküler Orbital Yöntemleri

2.1.2.1. Semiempirical (yarıdeneysel) Moleküler Orbital Yöntemleri

Semiempirical MO yöntemler kuantum mekanik esaslara dayanır. Bu yöntemlerde hesaplamayı basitleştirmek için, deneysel verilerden çıkarılan

parametreler mevcuttur. İncelenen kimyasal sistem için uygun mevcut parametrelere bağlı olarak Schrödinger eşitliği yaklaşık olarak çözülür. Semiempirical MO yöntemlerde hesaplamalar MOPAC, AMPAC, HYPERCHEM ve GAUSSIAN paket programları kullanılarak gerçekleştirilir. Ayrıca CNDO, INDO, MINDO/3, AM1, PM3,..... gibi bir çok hesaplama yöntemleri mevcuttur. Bu yöntemler çok büyük moleküllere pratik olarak uygulanabilir. Bu nedenle, büyük sistemler için, örneğin, aşağıda belirtileceği gibi Hartree-Fock (HF) veya Yoğunluk Fonksiyonel Teori (DFT, Density Functional Theory) yöntemleri ile yapılan optimizasyonlarda bir başlangıç yapısı elde etmek için kullanılır.

2.1.2.2. Ab Initio Moleküler Orbital Yöntemleri

Ab initio terimi Latince kökenlidir ve “baştan, başlangıçtan” anlamına gelir; fiziksel anlamda sistemin sahip olduğu tüm elektronları göz önüne alındığını belirtir. Ab initio MO yöntemi, semiempirical yöntemlerinde olduğu gibi kuantum mekaniğinin temel kanunlarına dayanır ve temel eşitlikleri çözmek için yaklaşık teknikleri ve matematiksel yaklaşımların değişimini kullanır. Semiempirical yöntemlerden farklı olarak, hesaplamalarda deneysel parametreler kullanılmaz. Ab initio hesaplamalarında, bir sınırlama yoktur ve incelenen bir sistem için geniş aralıkta yüksek kalitede sonuçlar elde edilir. Ab initio MO yöntemlerinde; zor matematiksel hesaplamaların bir serisini kullanarak, Schrödinger eşitliğinin çözümünü arar ve doğrudan teorik prensiplere dayalı hesaplamalar gerçekleştirilir.

Çok elektronlu sistemlerde Schrödinger eşitliğinin tam çözümünü gerçekleştirmek için Born-Oppenheimer yaklaşımının dışında kendisiyle uyumlu alan yöntemi SCF (Self Consistent Field) geliştirilmiştir. Bu yöntemde serbest tanecik yöntemi esas alınır ve incelenen sistemdeki her elektronun, diğer elektronların ve çekirdeğin yarattığı bir elektrostatik alan içerisinde hareket ettiği kabul edilir. Bu yaklaşımın da uygulanması çok zordur; çünkü incelenen elektronlar dışındaki diğer elektronların dalga fonksiyonlarının bilinmesi gerekir.

1928 yılında Hartree bu zorluğu yenmek için değişim (variation) yöntemine dayandırılan Hartree-Fock (HF) teorisini geliştirmiştir.

Özetle, ab initio MO yöntemleri, HF hesaplamalarıyla başlar, daha sonra elektron korelasyonu olarak adlandırılan elektron-elektron itmelerini hesaba katan düzeltme faktörleri eklenerek devam eder.

2.1.2.2.1. Hartree-Fock (HF) Teori

HF teorisi, SCF ve değişim yöntemlerini içeren ve ab initio yöntemlerinin başlangıç noktasını oluşturan bir yöntemdir. N elektronlu bir sistemin enerjisini ve diğer özelliklerini elde etmek için Schrödinger eşitliğindeki dalga fonksiyonu (Ψ) ve hamiltonian işlemcisinin (H) bilinmesi gerekir. HF teorisinde, bu nicelikleri bulmak için SCF ve değişim yöntemlerinden yararlanır.

HF teorisinde, N elektronlu bir sistemin Hartree-Fock dalga fonksiyonu, Ψ_{HF} , Slater determinantı ile tanımlanır. Ab initio hesaplamaları, incelenen sistemdeki elektronların spin yönelmelerine göre kapalı kabuk (closed shell) ve açık kabuk (open shell) olarak iki şekilde ifade edilir. Tüm orbitallerinde zıt spinli iki elektron bulunduran atom ya da moleküller kapalı kabuğa sahiptir denir. N elektronlu bir moleküler sistemin Slater determinantı, N tane tek elektron moleküler spin orbitallerinden ($c_{1,2,3,\dots,N(1,2,3,\dots,N)}$) oluşur ve her elektronun iki tane moleküler spin orbitali vardır. Tek elektron moleküler spin orbitalleri a ve b spin fonksiyonlarına bağlı olarak tanımlanır. Genellikle a , yukarı spinli (\uparrow) elektronlar için b ise aşağı spinli (\downarrow) elektronlar için tanımlanan spin fonksiyonlarıdır. N elektronlu moleküler bir sistemin tek elektron moleküler spin orbitalleri aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$\begin{aligned} c_{1(1)} &= c_1 a_1 \text{ ya da } c_{1(1)} = c_1 b_1, & c_{2(1)} &= c_2 a_1 \text{ ya da } c_{2(1)} = c_2 b_1 \\ c_{1(2)} &= c_1 a_2 \text{ ya da } c_{1(2)} = c_1 b_2, & c_{2(2)} &= c_2 a_2 \text{ ya da } c_{2(2)} = c_2 b_2 \end{aligned} \quad (2.12)$$

Determinanttaki her bir sıra, N elektronlu moleküler sistemdeki N tane tek elektron moleküler spin orbitaline olası tüm elektron yerleşmelerini belirtir. N elektronlu bir moleküler sistem için Ψ_{HF} dalga fonksiyonu Slater determinantı ile aşağıdaki şekilde gösterilir. $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ normalizasyon sabitini gösterir.

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} c_{1(1)} c_{2(1)} \mathbf{KKKKK} c_{N(1)} \\ c_{1(2)} c_{2(2)} \mathbf{KKKKK} c_{N(2)} \\ \mathbf{M} \\ \mathbf{M} \\ c_{1(N)} c_{2(N)} \mathbf{KKKKK} c_{N(N)} \end{bmatrix} \quad (2.13)$$

HF teorisinde, her bir elektronun diğer elektronların oluşturduğu bir elektrik alanı içinde hareket ettiği düşünülür. Hesaplamaları kolaylaştırmak için elektronlar arasındaki etkileşmelerin ortalaması uygun bir şekilde alınarak küresel simetriye sahip bir elektrik alanı oluşturulur. Bu nedenle, N elektronlu bir sistemde, her bir elektron sadece kendi dalga fonksiyonu (tek elektron dalga fonksiyonu) ile tanımlanır ve diğer N-1 tane elektronun ve çekirdeğin yarattığı elektrik alanı içinde hareket eder. Diğer elektronların etkisi sadece potansiyel enerji fonksiyonunda görülür.

Slater determinantı değişim yönteminden yararlanarak Hartree-Fock enerjisinin ve eşitliklerinin türetilmesinde kullanılır. Moleküler spin orbitalleri (y_i) tek elektronlu sistemlerde olduğu gibi matematiksel olarak tek elektron moleküler spin orbitallerinin (tek elektron dalga fonksiyonları) doğrusal bileşimi olarak ifade edilir (LCAO).

$$y_i = \sum_{m=1}^N c_m c_m \quad (2.14)$$

Gaussian ve diğer elektronik yapı programları moleküler spin orbitallerini hidrojen benzeri orbitaller olarak tanımlar. Eşitlik (2.14)'deki tek elektron

moleküler spin orbitalleri c_m , Slater veya Gaussian tipi orbitaller kullanılarak ifade edilir ve temel fonksiyonlar olarak bilinirler. Moleküler spin orbitalleri temel setlerle tanımlanır. Eşitlik (2.14)'deki c_m , temel fonksiyonların söz konusu temel setin oluşumuna katkı payını gösteren bir sabit ve c_m ise temel fonksiyondur.

Gaussian tipi temel fonksiyonlar genel olarak;

$$g(\mathbf{a}, \mathbf{r}) = cx^n y^m z^l e^{-ar^2} \quad (2.15)$$

şeklinde gösterilir. \mathbf{r} x, y, z'ye bağlıdır. \mathbf{a} Gaussian fonksiyonunun yarıçapa ait büyüklüğünü tanımlayan bir sabittir. e^{-ar^2} terimi normalizasyon sabitidir ve x, y, z'nin üssüyle çarpılır. Bu nedenle c \mathbf{a} , l , m ve n 'ye bağlıdır. Gaussian tipi temel fonksiyonlar normalize şeklindedir.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g^2 dt = 1 \quad (2.16)$$

Örneğin; s, p_y ve d_{xy} gibi temel fonksiyonların Gaussian tipi temel fonksiyonları matematiksel olarak aşağıdaki eşitliklerle tanımlanır.

$$g_s(\mathbf{a}, \mathbf{r}) = \left(\frac{2a}{p} \right)^{3/4} e^{-ar^2}$$

$$g_y(\mathbf{a}, \mathbf{r}) = \left(\frac{128a^5}{p^3} \right)^{1/4} e^{-ar^2} \quad (2.17)$$

$$g_{xy}(\mathbf{a}, \mathbf{r}) = \left(\frac{2048a^7}{p^3} \right)^{1/4} e^{-ar^2}$$

Bu Gaussian tipi temel fonksiyonlar ilkel (primitive) Gaussianlar olarak da tanımlanır. Örneğin p-tipi temel fonksiyon, p-tipi Gaussianların doğrusal birleşiminden ibarettir.

$$c_m = \sum_p d_{mp} g_p \quad (2.18)$$

Bu tip temel fonksiyonlar kısaltılmış (contracted) Gaussianlar olarak adlandırılır. Sonuç olarak bu eşitlikler birleştirildiğinde bir temel set matematiksel olarak aşağıdaki şekilde tanımlanır (Foresman ve diğ., 1996).

$$y_i = \sum_m c_{mi} c_m = \sum_m c_{mi} \left(\sum_p d_{mp} g_p \right) \quad (2.19)$$

HF teorisinde, bir temel sete karşılık gelen moleküler spin orbitallerini (y_i) elde etmek için eşitlik (2.19)'daki c_{mi} katsayılarının hesaplanması gerekir. Her moleküler spin orbitali (moleküler orbital) için farklı olan bu katsayıların hesabında değişim yönteminden yararlanır. Bu yöntemle göre; yaklaşık olarak bulunan moleküler spin orbitallerinden hesaplanan moleküler spin orbital enerjisi gerçek moleküler spin orbital enerjisinden daima büyüktür. Yapılan yaklaşımların doğruluğu ne kadar yüksek ise, bulunan moleküler spin orbitallerinin enerjisi gerçek değere o ölçüde yakın olur. Matematiksel olarak moleküler spin orbitallerinin (y_i) hesabındaki c_{mi} katsayıları moleküler spin orbitallerinin enerjisi en düşük olacak şekilde bulunmalıdır. Yani yaklaşık olarak bulunan moleküler spin orbital enerjisi E' ile gösterilirse, bu enerjinin c_{mi} katsayılarının her birine göre birinci türevi sıfır olmalıdır. Buna bağlı olarak;

$$\frac{\partial E'}{\partial c_{mi}} = 0 \quad (\text{tüm } m, i) \quad (2.20)$$

eşitliklerin ortak çözümünden bilinmeyen c_{mi} katsayılarının sayısı kadar eşitlik türetilir. Eşitliklerin ortak çözümünden bilinmeyen c_{mi} katsayılarının değerleri hesaplanır.

Hartree-Fock teorisinde, tek elektronlu sistemlerde tanımlanan eşitliklere benzer eşitlikler elde edilir ve (2.7) no'lu eşitlikte tanımlanan H işlemcisi yerine Hartree-Fock işlemcisi olarak bilinen F kullanılır. 1951 yılında, Hartree-Fock eşitlikleri Roothaan ve Hall adlı bilim adamları tarafından türetilmiştir ve bu eşitlikler Hartree-Fock-Roothaan (HFR) eşitlikleri olarak bilinmektedir. Tek elektronlu sistemler için tanımlanan (2.7) no'lu eşitliğe benzer şekilde N elektronlu bir sistem için aşağıdaki eşitlik tanımlanır.

$$\sum_{v=1}^N (F_{mv} - e_i S_{mv}) c_{vi} = 0 \quad m=1,2,\dots,N \quad (2.21)$$

Eşitlik (2.21) sekular eşitlik olarak bilinir ve F_{mv} ile S_{mv} nicelikleri iki elektron integralleridir. e_i ise y_i moleküler spin orbitalindeki tek elektronun enerjisidir. Bu eşitlik NxN matris şeklinde aşağıdaki gibi tekrar ifade edilir.

$$\left| F_{mv} - e S_{mv} \right| = 0 \quad \text{ya da } FC = SCe \quad (2.22)$$

Bu matrisin çözümü ile N elektronlu bir sistemin enerjisi hesaplanır. Aynı zamanda, F_{mv} ile S_{mv} nicelikleri (2.22) no'lu eşitlikteki NxN matrisinin matris elemanlarıdır ve sırasıyla örtüşme matrisi ve Fock matrisi olarak tanımlanır. Eşitlik (2.20)'den elde edilen c_{mi} katsayılarından yararlanarak F_{mv} ve S_{mv} integralleri bulunur. F_{mv} ve S_{mv} integrallerinin bulunabilmesi için F_{mv} ve S_{mv} 'nin matris elemanlarının bilinmesi gerekir. Üç boyutlu uzayda, matris elemanları Roothaan ve Hall tarafından aşağıdaki eşitliklerle ifade edilir.

$$S_{mm} = \int c_m^*(1) c_n(1) dx_1 dy_1 dz_1 \quad (2.23)$$

$$F_{mm} = H_{mm}^{core} + \sum_{l=1}^N \sum_{s=1}^N P_{ls} [(mm | ls) - \frac{1}{2} (ml | ns)] \quad (2.24)$$

H_{mm}^{core} , tek elektron için iç (core) Hamiltonian'dır. Bu terim tek elektron kinetik enerji işlemcisi ve moleküldeki tüm atomik çekirdekler ile tek elektron arasındaki potansiyel enerjiden oluşmaktadır.

$$H_{mm}^{core} = \int c_m^*(1) \hat{H}^{core}(1) c_n(1) dx_1 dy_1 dz_1, \quad (2.25)$$

$$\hat{H}^{core}(1) = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}}$$

$\hat{H}^{core}(1)$ ifadesindeki birinci terim tek elektronun kinetik enerjisini, ikinci terim ise çekirdek-elektron potansiyel enerjisini ifade eder. Z_A , A atomunun atom numarasını göstermektedir.

Bununla birlikte, (2.24) no'lu eşitlikteki $(mm | ls)$ terimi üç boyutlu uzayda $c_m c_n(1)$ ve $c_l c_s(2)$ dağılımına sahip iki elektron arasındaki itmeyi fiziksel olarak ifade eder ve iki elektron itme integralleri olarak bilinir. P_{ls} terimi ise tek elektron yoğunluk matrisidir. Sadece dolu moleküler spin orbitallerin katsayıları alınır ve her bir moleküler spin orbitalinde iki elektron olduğundan tek elektron yoğunluk matrisi iki ile çarpılır.

$$(mm | ls) = \iint c_m^*(1) c_n(1) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) c_l^*(2) c_s(2) dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2 \quad (2.26)$$

$$P_{ls} = 2 \sum_{i=1}^{dolu} c_{li}^* c_{si} \quad (2.27)$$

N elektronlu bir sistemin elektronik enerji, E^{ee} ve çekirdekler arasındaki itme enerjisi, E^{nr} aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$E^{ee} = \frac{1}{2} \sum_{m=1}^N \sum_{n=1}^N P_{mn} (F_{mn} + H_{mn}^{core}) \quad (2.28)$$

$$E^{nr} = \sum_{A < B}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.29)$$

Eşitlik (2.29)'daki, Z_A ve Z_B atom numaralarını, R_{AB} ise A ve B çekirdekleri arasındaki uzaklığı gösterir. N elektronlu sistemin toplam enerjisi ise (2.28) ve (2.29) no'lu eşitliklerin toplamından elde edilir.

$$E^{toplam} = \frac{1}{2} \sum_{m=1}^N \sum_{n=1}^N P_{mn} (F_{mn} + H_{mn}^{core}) + \sum_{A < B}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.30)$$

Eşitlik (2.22)'de tanımlanan Fock matrisi, F ve katsayı matrisi, C, NxN kare matristir. e ise sistemdeki her bir elektrona ait moleküler spin orbitallerindeki tek elektron enerjilerinden oluşan köşegen matrisidir. Bu eşitliğin her iki tarafı c_{mi} katsayılarına bağlı olduğu için lineer değildir; tekrarlamalı (iterasyon) aşamaları içeren (SCF yöntemi) bir çözüm gerektirir. Yukarıda tanımlanan HFR eşitliklerini çözmek için aşağıdaki yol izlenir.

1. Başlangıçta katsayı matrisi, C'nin kaba bir tahmini yapılır,
2. Fock matrisi, F'yi oluşturmak için sırasıyla;
 - a) İki elektron integralleri hesaplanır,
 - b) Örtüşme matrisi, S, hesaplanır,
 - c) Yoğunluk matrisi, P, hesaplanır,
3. Moleküler spin orbitalindeki tek elektronun enerjisi, e, (2.22) no'lu sekular eşitlik kullanılarak hesaplanır,

4. Katsayı matrisi, C , ile tek elektronun enerjisi, e , uyumlu oluncaya kadar 1-3 basamakları tekrarlanır.

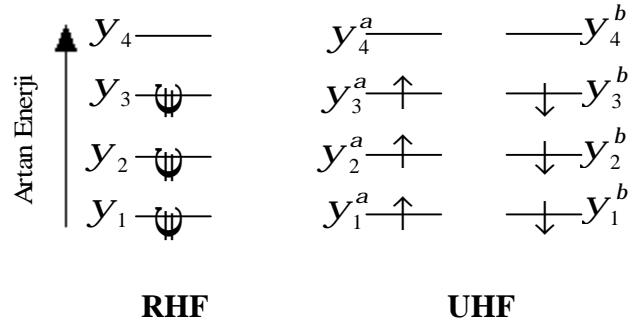
Bu hesaplamalar tekrarlanarak devam eder ve ardı ardına yapılan hesaplamalar arasında önemli bir uyumsuzluk yoksa iterasyon işlemi tamamlanmış olur. Eğer bir uyumsuzluk varsa, C katsayılarına bağlı olarak yeni yoğunluk matrisi oluşturularak işleme devam edilir. Sonuca fonksiyonların uyumuyla ulaşıldığı için bu yöntem kendisiyle uyumlu alan yöntemi (SCF, Self Consistent Field) denir.

Şimdiye kadar tanımlanan eşitlikler, kapalı kabuk (closed shell) sistemleri için geçerlidir ve bu tür sistemler tüm dolu moleküler spin orbitallerinde zıt spinli iki elektron içeren sistemlerle sınırlandırılmıştır. Bu nedenle, kapalı kabuğa sahip sistemler için HF teorisiyle yapılan hesaplamalar sınırlandırılmış RHF (Restricted Hartree-Fock) olarak adlandırılır.

Moleküler spin orbitallerinin birinde ya da hepsinde tek elektron bulunduran sistemler açık kabuk (open shell) sistemleri olarak tanımlanır. Bu tür sistemlere radikaller, iyonlar ve uyarılmış sistemler örnek verilebilir. Açık kabuğa sahip sistemler için HF teorisiyle yapılan hesaplamalar sınırlandırılmamış UHF (Unrestricted Hartree-Fock) olarak adlandırılır. Kapalı kabuğa sahip sistemlerde, her elektron çifti için bir tane moleküler spin orbitalli (y_i) tanımlanırken, açık kabuğa sahip sistemlerde spin yönelmelerine (a ve b) bağlı olarak farklı iki farklı moleküler spin orbitalli (y_i^a ve y_i^b) tanımlanır.

$$y_i^a = \sum_{m=1}^N c_{mi}^a c_m ; y_i^b = \sum_{m=1}^N c_{mi}^b c_m \quad (2.31)$$

Örneğin, altı tane elektron içeren kapalı kabuk ve açık kabuğa sahip sistemler için moleküler spin orbitallerine elektron yerleşimiyle oluşan enerji diyagramı aşağıdaki gibi gösterilebilir (Dorsett ve White, 2000).



Şekil 2.1. Kapalı kabuk ve açık kabuk sistemlerinde elektronların moleküler spin orbitallerine yerleştirilmesi

Açık kabuğa sahip sistemlerde, a ve b spin yönelmelerine göre kapalı kabuk sahip sistemleri için tanımlanan eşitliklere benzer eşitlikler elde edilir. Bu eşitlikler aşağıdaki gibi tanımlanır (Hehre, W.J, ve diğ., 1986).

$$\sum_{v=1}^N (F_{mm}^a - e_i^a S_{mm}) c_{mi}^a = 0 \quad m=1,2,\dots,N \quad (2.32)$$

$$\sum_{v=1}^N (F_{mm}^b - e_i^b S_{mm}) c_{mi}^b = 0 \quad m=1,2,\dots,N$$

$$F_{mm}^a = H_{mm}^{core} + \sum_{l=1}^N \sum_{s=1}^N [(P_{ls}^a + P_{ls}^b)(mm|ls) - P_{ls}^a(ml|ns)] \quad (2.33)$$

$$F_{mm}^b = H_{mm}^{core} + \sum_{l=1}^N \sum_{s=1}^N [(P_{ls}^a + P_{ls}^b)(mm|ls) - P_{ls}^b(ml|ns)]$$

$$P_{mm}^a = \sum_{i=1}^{a \text{ dolu}} c_m^{a*} c_{ni}^a ; P_{mm}^b = \sum_{i=1}^{b \text{ dolu}} c_m^{b*} c_{ni}^b \quad (2.34)$$

2.1.2.2.2. Hartree-Fock Sınırı ve Elektron Korelasyonu

Hartree-Fock teorisi, moleküler sistem içindeki zıt spinli elektronların hareketleri arasındaki ilişkileri açıklamakta yetersizdir. Elektronların hareketleri arasındaki ilişkiler elektron korelasyonu olarak bilinir. Bir moleküler sistemdeki elektronlar diğer elektronların hareketlerini etkiler. HF hesaplamaları bu etkiyi ortalama bir etki olarak kabul eder ve her bir elektronu göz önüne alır, fakat elektron çiftlerinin anlık etkileşimlerini göz önüne almaz. Bu nedenle, Hartree-Fock teorisi kullanılarak yapılan bir hesaplama da moleküler sistem için elde edilen toplam elektronik enerji (HF enerjisi) en doğru ya da en düşük enerji değildir. Temel setler büyütülerek HF enerjinin daha düşük bulunacağı açıklıtır. Ardışık iki temel set arasındaki HF enerjisi aynı olduğunda, incelenen sistem için doğru dalga fonksiyonunun (ψ_{HF}) bulunduğu düşünülür; böylece en iyi HF enerjisine ulaşılmış olur. Bu aşamadan sonra temel setin büyütülmesi HF enerjisinin değerini değiştirmez. HF enerjisinin değişmediği bu nokta Hartree-Fock sınırı olarak ifade edilir.

Elektron korelasyonu hesaba katıldığında, Hartree-Fock sınırında elde edilen enerji değerinden daha düşük enerji değerine ulaşılr. Çünkü, elektron korelasyonu elektronların birbirleriyle etkileşmesinden kaynaklanan ekstra bir enerji meydana getirir ve bu enerji korelasyon enerjisi (E_C) olarak tanımlanır. E_C , sistemin deneysel enerjisiyle (non-rölativistik, E_0), Hartree-Fock sınırında elde edilen HF enerjisi arasındaki fark olarak aşağıdaki gibi ifade edilir (Koch, ve diğ., 2001).

$$E_C = E_0 - E_{HF} \quad (2.35)$$

Elektron korelasyonu içeren Møller-Plesset Pertürbasyon (MP) teorisi ve Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) geliştirilmiştir.

2.1.2.2.3. Møller-Plesset Pertürbasyon (MP) Teori

1934 yılında Møller ve Plesset adlı bilim adamları tarafından geliştirilen ve elektron korelasyonunu içeren bu teoriye göre, Schrödinger eşitliğinde ifade edilen Hamiltonian işlemcisi iki kısma ayrılır:

$$H_1 = H_0 + IV \quad (2.36)$$

Eşitlik (2.36)'daki H_0 tek elektron için yazılan Fock işlemcilerinin toplamına eşittir.

$$H_0 = \sum_i F^i \quad (2.37)$$

IV terimi ise H_0 'a sistemdeki elektronlar tarafından uygulanan düzensizliği ifade eder.

$$IV = I(H - H_0) \quad (2.38)$$

V düzensizlik operatörüdür ve potansiyel enerjiye bağlı değildir. I 'ya bağlı olarak elektronlar arasındaki ilişkileri içine alan bir sistemin enerjisi E_1 ve dalga fonksiyonu Ψ_1 tekrar tanımlanır ve Schrödinger eşitliğinde yerine yazılırsa, aşağıdaki eşitlikler elde edilir.

$$\Psi_1 = \Psi^{(0)} + I\Psi^{(1)} + I^2\Psi^{(2)} + \dots$$

$$E_1 = E^{(0)} + IE^{(1)} + I^2E^{(2)} + \dots \quad (2.39)$$

$$(H_0 + IV)(\Psi^{(0)} + I\Psi^{(1)} + I^2\Psi^{(2)} + \dots) = (E^{(0)} + IE^{(1)} + I^2E^{(2)} + \dots)(\Psi^{(0)} + I\Psi^{(1)} + I^2\Psi^{(2)} + \dots)$$

Eşitlik (2.39)'daki $\Psi^{(0)}$ Hartree-Fock dalga fonksiyonunu, $E^{(0)}$ ise (2.21) nolu eşitlikteki tanımlanan tek elektron enerjilerini (e_i) ifade eder. Bu nedenle birinci derecedeki Møller-Plesset enerjisi aynı zamanda Hartree-Fock enerjisine karşılık gelir. I 'ya bağlı olarak Møller-Plesset Pertürbasyon teorisi MP2, MP3, MP4 şeklinde tanımlanır. Örneğin MP2, ikinci dereceden Møller-Plesset Pertürbasyon teorisi olarak (Second-Order Møller-Plesset Perturbation Theory) ifade edilir. MP teorisi kullanılarak yapılan ab initio hesaplamalarında bir sistem için daha güvenilir sonuçlar elde edilir. MP hesaplamaları, oldukça uzun zaman aldığından genellikle bu tür hesaplamalar 'single-point' hesaplamalarla sınırlıdır.

2.1.2.2.4. Yoğunluk Fonksiyonel Teori (Density Functional Theory, DFT)

Elektronik yapıya dayalı yöntemlerden üçüncüsü olan ve ab initio MO yöntemlerini içeren DFT, son yıllarda geniş bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır. DFT yönteminin HF teorisiyle ortak yönleri vardır. Bu yöntemde, toplam elektron yoğunluğu, tek elektronlu dalga fonksiyonlarından meydana gelen tek elektronlu yoğunluklara ayrıştırılır. Bu tek elektronlu dalga fonksiyonları HF teorisinde ifade edilen dalga fonksiyonlarına benzerdir.

DFT yöntemi, 1964 yılında Hohenberg ve Walter Kohn tarafından ileri sürülen ve Hohenberg-Kohn teoremi olarak bilinen bir teoriye dayanır. Bu teoriye göre, bir sistemin temel durumunun tüm özelliklerinin (moleküler enerji, dalga fonksiyonu ve diğer tüm moleküler elektronik özellikler) elektron olasılık yoğunluğu (ρ) ile saptanabileceğini belirtir. Hohenberg-Kohn teoremi, toplam elektronik enerjiyi elektron olasılık yoğunluğunun (ρ) bir fonksiyonu olarak tanımlar ve $E[\rho]$ şeklinde gösterir. Köşeli parantez fonksiyonel ilişkiyi ifade eder. DFT, $E[\rho]$ 'i ve diğer temel durum moleküler özellikleri elektron olasılık yoğunluğundan hesaplamaya çalışır. Bu teoremden, (2.11) no'lu eşitlikte ifade edilen tam elektronik hamiltonian'a benzer şekilde bir sisteme ait toplam elektronik enerji, elektron olasılık yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak üç ayrı terimin toplamından oluşur. Bu terimler, elektronların hareketlerinden

kaynaklanan kinetik enerji ($T[\rho]$), çekirdek-elektron çekme ($V_{ce}[\rho]$) ve elektron-elektron itme ($V_{ee}[\rho]$) potansiyel enerji terimlerini içerir.

$$E[\mathbf{r}] = T[\mathbf{r}] + V_{ce}[\mathbf{r}] + V_{ee}[\mathbf{r}] \quad (2.40)$$

Eşitlik (2.40) daki birinci ve ikinci terim (2.11) nolu eşitlikte tanımlandığı gibidir. Örneğin, Hohenberg –Kohn teoremine göre ikinci terim i elektronu ile çekirdek arasındaki etkileşme sonucu meydana gelen dış potansiyel olarak tanımlanır. Elektron olasılık yoğunluğuna bağlı olarak aşağıdaki eşitlikle ifade edilir.

$$V_{ce}[\mathbf{r}] = \sum_i \sum_a \frac{Z_a r(r)}{r_{ia}} dr \quad (2.41)$$

Üçüncü terim ise, elektron korelasyon katkısını içeren terimdir ve tüm elektron-elektron etkileşimlerini kapsar. Bu terim, 1965 yılında Kohn ve Sham tarafından ileri sürülen ve Kohn–Sham (KS) teoremi olarak bilinen teoriye göre tanımlanır. Bu teoriye göre, (2.40) no’lu eşitlikteki üçüncü terim, elektronlar arasındaki etkileşmeler kaynaklanan Coulomb itme terimine ($J[\mathbf{r}]$) ve elektronlar arasındaki etkileşmelerin geriye kalan kısmını içeren ve değiş-tokuş korelasyon terimi ($E_{xc}[\mathbf{r}]$) olarak tanımlanan terime ayrışır. (2.40) no’lu eşitlik Kohn ve Sham tarafından aşağıdaki gibi yeniden ifade edilmiştir (Rollin, ve diğ., 2000).

$$E[\mathbf{r}] = T_s[\mathbf{r}] + V_{ce}[\mathbf{r}] + J[\mathbf{r}] + E_{xc}[\mathbf{r}] \quad (2.42)$$

Bu eşitlikteki birinci terim ($T_s[\mathbf{r}]$), birbirleriyle etkileşime girmeyen elektronlara ait kinetik enerji terimidir. KS teoreminde, etkileşime girmeyen her bir elektron için spin fonksiyonlarına bağlı olarak moleküler spin orbitali (f_i) tanımlanır ve bu orbitaller Kohn-Sham orbitalleri (f_i^{KS}) olarak bilinirler. İkinci

terim Hohenberg–Kohn teoreminde tanımlanan terimle aynıdır. (2.42) no’lu eşitlikte elektronlar arasındaki etkileşimler sadece üçüncü ve dördüncü terimlerde tanımlanmıştır. Toplam elektronik enerjiye en fazla katkı ilk üç terimden gelmektedir. Dördüncü terimde ifade edilen $E_{xc}[r]$ teriminin katkısı küçük ve değerlendirilmesi zordur. DFT hesaplamalarının temel amacı, $E_{xc}[r]$ ’yi iyi bir şekilde ifade etmektir. (2.42) no’lu eşitlikteki her bir terim elektron olasılık yoğunluğuna bağlı olarak aşağıdaki gibi ifade edilir. r tek elektronun bulunduğu hacmin yarıçapını gösterir.

$$T_s[r] = -\frac{1}{2} \sum_i (f_i^{KS} | \nabla^2 | f_i^{KS}) \quad (2.43)$$

$$J[r] = \frac{1}{2} \iint \frac{r(r_1)r(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (2.44)$$

$$E_{xc}[r] = \underbrace{T[r]}_{\Delta T} - \underbrace{T[r]}_{\Delta T} + \underbrace{V_{ee}[r]}_{\Delta V_{ee}} J[r] \quad (2.45)$$

Eşitlik (2.45)’de tanımlanan değiş-tokuş korelasyon enerjisi E_{xc} , kinetik korelasyon (ΔT) ve Coulomb korelasyon (ΔV_{ee}) enerjisi terimlerinden oluşmaktadır. KS teoreminde, etkileşime girmeyen elektron yoğunluğu (r_s) ile molekülün temel durumdaki elektron yoğunluğunun (r) eşit olduğu kabul edilir. N elektronlu bir sistemin elektron olasılık yoğunluğu aşağıdaki eşitlikle gösterilir.

$$r(r) = r_s(r) = \sum_i^N |f_i^{KS}(r)|^2 \quad (2.46)$$

Hohenberg-Kohn teoreminde, toplam elektronik enerjiyi minimize etmek için değişim yönteminden yararlanır. Deneme elektron olasılık yoğunluğu (\tilde{r})

tanımlanarak toplam elektronik enerji $E[\tilde{r}]$ bulunur. Deneme elektron olasılık yoğunluğu ile bulunan $E[\tilde{r}]$ 'in temel durum (gerçek) elektronik enerjiden ($E[r]$) daima büyüktür ($E[\tilde{r}] \geq E[r]$). Kısaca bu teoremden, elektron olasılık yoğunlukları değiştirilerek temel durum elektronik enerjisinin bulunabileceği ifade edilmektedir. KS teoreminde ise, elektron olasılık yoğunluğu yerine Kohn-Sham orbitalleri (f_i^{KS}) değiştirilerek temel durum elektronik enerjisinin bulunabileceği ifade edilmektedir. Sistem için en uygun f_i^{KS} orbitalleri bulunduktan sonra Kohn-Sham orbital enerjisi, e_i^{KS} , aşağıdaki eşitlikler yardımıyla bulunur. Bu eşitlikler Kohn-Sham eşitlikleri olarak bilinir.

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\zeta e}(r) + v_J(r) + v_{xc}(r) \right] f_i^{KS}(r) = e_i^{KS} f_i^{KS}(r) \quad (2.47)$$

$$v_{\zeta e}(r) = -\sum_A \frac{Z_A}{r_A} \quad (2.48)$$

$$v_J(r) = \int \frac{r(r_1)}{|r-r_1|} dr_1 \quad (2.49)$$

$$v_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}}{\partial r} = e_{xc}[r(r)] + r(r) \frac{\partial e_{xc}(r)}{\partial r} \quad (2.50)$$

(2.50) no'lu eşitlikte tanımlanan v_{xc} , değiş-tokuş korelasyon potansiyelidir ve değiş-tokuş korelasyon enerjisinin elektron olasılık yoğunluğuna göre türevi olarak ifade edilir. Değiş-tokuş korelasyon enerjisi E_{xc} , değiş-tokuş (E_x) ve korelasyon (E_c) enerjisi şeklinde iki terime ayrışır ; bu iki terimin toplamı şeklinde aşağıdaki eşitlikle ifade edilir.

$$E_{xc} = E_x + E_c = \int r(r) e_x[r(r)] dr + \int r(r) e_c[r(r)] dr \quad (2.51)$$

Son yıllarda, E_{XC} 'in tanımlanabilmesi için üç farklı yaklaşım geliştirilmiştir. Bu yaklaşımlarda elektron yoğunluğuna bağlı olarak değiş-tokuş ve korelasyon enerji fonksiyonelleri (E_{XC}^{DFT}) türetilmiştir. Bu yaklaşımlardan birincisi, uniform elektron gazı teorisi olarak bilinen bir modele dayalı yoğunluk yaklaşımıdır. Bu yaklaşım lokal yoğunluk yaklaşımı (Local Density Approximation, LDA) olarak bilinir ve kapalı kabuğa sahip sistemler için geçerlidir. Uniform elektron gazı teorisinde, elektron yoğunluğu sabittir ve yük yoğunluğunun bir molekülde son derece yavaş değiştiği kabul edilir. LDA yaklaşımında molekülün lokalize bir bölümü uniform elektron gazı gibi davranır. E_{XC} , LDA yaklaşımında aşağıdaki eşitlikle ifade edilir.

$$E_{XC}^{LDA} = \int r(r) e_{XC}[r] dr \quad (2.52)$$

(2.52) no'lu eşitlikte $e_{XC}[r]$ terimi, yoğunluğu r olan uniform elektron gazındaki her bir elektron için değiş-tokuş ve korelasyon enerji fonksiyonellerinin toplamına eşittir.

$$e_{XC}[r] = e_X[r] + e_C[r] \quad (2.53)$$

(2.53) nolu eşitlikteki $e_X[r]$ ve $e_C[r]$ her bir elektron başına düşen enerjiyi ifade eder. LDA yaklaşımında, değiş-tokuş enerji fonksiyoneli ($e_X[r]$) ve değiş-tokuş enerjisi (E_X) aşağıdaki eşitlik ile verilir.

$$e_X^{LDA}[r] = -C_X r^{1/3}$$

$$E_X^{LDA}[r] = -C_X \int r^{4/3}(r) dr \quad (2.54)$$

$$C_X = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{p} \right)^{1/3}$$

Korelasyon enerjisi fonksiyoneli $e_c[r]$ ise Vosko, Wilk ve Nusair (VWN) tarafından r 'nin komplike fonksiyonu olarak tanımlanmıştır.

$$e_c[r] = e_c^{VWN}[r] \quad (2.55)$$

Korelasyon enerjisi, E_C , E_{XC} ile E_X arasındaki fark olarak tanımlanır.

$$E_C = E_{XC} - E_X \quad (2.56)$$

Değiş-tokuş korelasyon potansiyeli v_{XC} , LDA yaklaşımına göre aşağıdaki eşitliklerle ifade edilir (Dimoglo, ve diğ.,2005).

$$v_{XC}^{LDA} = v_{XC} + v_C^{LDA}, \quad v_{XC}^{LDA} = -[(3/p)r(r)]^{1/3}, \quad v_C^{LDA} = v_C^{VWN} \quad (2.57)$$

Açık kabuğa sahip sistemler için LDA yaklaşımı yerine lokal spin yoğunluk yaklaşımı (Local Spin Density Approximation, LSDA) geliştirilmiştir. Bu yaklaşım spin yoğunluk fonksiyonel teori (Spin DFT) olarak ifade edilir. LSDA yaklaşımında, UHF yönteminde olduğu gibi spin yönelmelerine (\mathbf{a} , \mathbf{b}) bağlı olarak f_{ia}^{KS} , f_{ib}^{KS} şeklinde farklı iki tane KS orbitali tanımlanır. Bu nedenle, f_{ia}^{KS} ve f_{ib}^{KS} orbitalleri için ayrı ayrı Kohn-Sham eşitlikleri kullanılır. LSDA yaklaşımında LDA yaklaşımından farklı olarak değiş-tokuş korelasyon enerjisi E_{XC} , \mathbf{a} ve \mathbf{b} spinli elektronlar için ayrı ayrı elektron olasılık yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak (r_a, r_b) ifade edilir. Kapalı kabuğa sahip sistemlerde $r_a = r_b$ iken, açık kabuğa sahip sistemlerde $r_a \neq r_b$ dir. LSDA yaklaşımında, LDA yaklaşımında tanımlanan eşitliklere benzer eşitlikler elde edilir. Örneğin,

LSDA yaklaşımında değiş-tokuş enerjisi, E_X^{LSDA} spin yönelmelerine bağlı olarak aşağıdaki eşitlikle ifade edilir.

$$E_X^{LSDA}[\mathbf{r}] = -2^{1/2} C_X \int [r_a^{4/3}(r) + r_b^{4/3}(r)] dr \quad (2.58)$$

E_{XC} 'in tanımlanabilmesi için geliştirilen ikinci yaklaşım, genelleştirilmiş gradient yaklaşımı (Generalized Gradient Approximation, GGA)'dır. GGA yaklaşımında, değiş-tokuş korelasyon enerji fonksiyonelleri yukarıda ifade edilen LDA ve LSDA yaklaşımlarından farklı olarak hem elektron yoğunluğuna hem de elektron yoğunluğunun değişimine (∇r) bağlı olarak tanımlanmıştır. Bu yaklaşım lokal olmayan yoğunluk yaklaşımı olarak ta ifade edilir. Genellikle GGA fonksiyonelleri, LDA fonksiyonelleri üzerine yapılan iyileştirmelerle oluşturulmaktadır. GGA yaklaşımında, değiş-tokuş korelasyon enerji fonksiyonelleri genel olarak aşağıdaki eşitlikle ifade edilir.

$$e_{X/C}^{GGA}[\mathbf{r}] = e_{X/C}^{LDA}[\mathbf{r}] + \Delta e_{X/C} \left[\frac{|\nabla r|}{r^{4/3}} \right] \quad (2.59)$$

(2.59) nolu eşitlikteki ikinci terim elektron yoğunluğunun değişimine bağlı olarak değiş-tokuş ve korelasyon enerji fonksiyonellerini içerir ve bu fonksiyoneller GGA enerji fonksiyonelleri olarak bilinirler. GGA enerji fonksiyonelleri 1986 ve 1996 yılları arasında çeşitli bilim adamları tarafından matematiksel olarak türetilmiştir. Örneğin, Becke 1988 yılında B88 olarak bilinen en popöler GGA değiş-tokuş enerji fonksiyoneli aşağıdaki eşitlikle ifade etmiştir (Durbeej, 2004).

$$\Delta e_X^{B88} = -br^{1/3} \frac{c^2}{1 + 6bc \sinh^{-1} c} \quad (2.60)$$

$$c = \frac{|\nabla r|}{r^{4/3}}$$

b , 6 tane soy gaz atomunun tam değiş-tokuş enerjilerine uyum sağlaması için seçilmiş bir parametredir ve değeri Becke tarafından 0.0042 Hartree olarak bulunmuştur. Lee, Yang ve Parr tarafından 1988 yılında, LYP olarak bilinen en popüler GGA korelasyon enerji fonksiyoneli aşığıdaki eşitlikle tanımlamıştır (Kohanoff, ve diğ., 2003).

$$e_C^{LYP} = -a \frac{1}{1+d r^{-1/3}} \left\{ r + b r^{-2/3} \left[C_F r^{5/3} - 2t_w + \frac{1}{9} \left(t_w + \frac{1}{2} \nabla^2 r \right) \right] e^{-c r^{-1/3}} \right\} \quad (2.61)$$

$$t_w = \frac{1}{8} \left(\frac{|\nabla r|^2}{r} - \nabla^2 r \right), C_F = \frac{3}{10(3p^2)^{2/3}}$$

(2.61) no'lu eşitlikteki a , b , c ve d parametrelerinin değerleri, deneysel olarak Colle ve Salvetti adlı bilim adamları tarafından helyum atomuna ait yoğunluk matrisinden yararlanılarak sırasıyla 0.04918, 0.132, 0.2533 ve 0.349 olarak bulunmuştur. t_w parametresi ise lokal Weizscaker kinetik enerji yoğunluğu olarak bilinir. LYP korelasyon enerji fonksiyoneli diğer enerji fonksiyonellerinden farklı olarak LDA bileşenini içermez. Perdew ve Wang tarafından (PW86 ve PW91 olarak bilinir) türetilen ve deneysel verileri içermeyen GGA değiş-tokuş ve korelasyon enerji fonksiyonelleri de mevcuttur.

E_{XC} 'in tanımlanabilmesi için geliştirilen üçüncü yaklaşım, hibrit yoğunluk fonksiyonelleri içeren yaklaşımdır. Bu yaklaşım, hibrit yöntemleri olarak da bilinir. Hibrit yöntemleri LDA ve GGA yaklaşımlarında ifade edilen elektron yoğunluğuna bağlı değiş-tokuş ve korelasyon enerji fonksiyonellerine (E_{XC}^{DFT}) ek olarak elektronların kendi aralarındaki Coulomb etkileşimlerinden kaynaklanan ve Hartree-Fock yöntemiyle hesaplanan değiş-tokuş enerjisini de (HF-değiş-tokuş, E_X^{HF}) hesaba katar. Hibrit yöntemlerinde değiş-tokuş enerjisi tam olarak ifade edilmiştir. Hibrit yoğunluk fonksiyonelleri, E_{XC}^{DFT} fonksiyonelleri ile

E_X^{HF} enerjisinin lineer kombinasyonundan oluşur ve E_{XC} genel olarak aşağıdaki eşitlikle tanımlanır.

$$E_{XC} \approx \frac{1}{2}(E_X^{HF} + E_{XC}^{DFT}) \quad (2.62)$$

Hibrit fonksiyonelleri kombinasyon seçimine bağlı olarak değişik sembollerle ifade edilir. Örneğin, BLYP sembolü ile gösterilen hibrit fonksiyoneli, Becke tarafından tanımlanan değiş-tokuş ile Lee, Yang ve Parr (LYP) tarafından tanımlanan korelasyon fonksiyonellerinin lineer kombinasyonundan oluşur. En popüler hibrit fonksiyoneli, B3LYP sembolü ile gösterilen Becke tipi üç parametrelili değiş-tokuş ile LYP korelasyon fonksiyonellerinden oluşur ve aşağıdaki eşitlikle gösterilir (Durbeej, 2004).

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1-a)E_X^{LDA} + aE_X^{HF} + b\Delta E_X^{B88} + (1-c)E_C^{LDA} + c\Delta E_C^{LYP} \quad (2.63)$$

(2.63) no'lu eşitlikteki a, b, c parametreleri değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyonellerinin B3LYP hibrit fonksiyonelinin oluşumundaki katkılarını ifade eder. Becke, a, b, c parametrelerinin değerini atomizasyon enerjisi, iyonlaşma potansiyeli proton ilgisi gibi deneysel verilere göre ayarlamış ve değerlerini sırasıyla 0.20, 0.72 ve 0.81 olarak bulmuştur. Örneğin; B3LYP hibrit fonksiyonelinin oluşumunda en fazla katkı LYP korelasyon fonksiyoneli. Bu şekilde farklı hibrit fonksiyonelleri (B3PW91 gibi) tanımlanmıştır.

2.1.2.2.5. Temel Setler

Temel setler, teorik hesaplamalarda bir sistemdeki orbitalleri matematiksel olarak ifade ederler [Eşitlik (2.19)]. Moleküler bir sistemde, moleküler orbitallerin oluşturulması için, molekülü oluşturan her bir atom bir grup temel fonksiyonla tanımlanarak temel setler oluşturulur. Başka bir ifadeyle; molekülü oluşturan atomlara ait atomik orbitaller temel fonksiyonlarla tanımlanır. Temel

fonksiyonlar, Slater tipi orbitaller (STO) ya da Gaussian tipi orbitaller (GTO) kullanılarak tanımlanır; bunların doğrusal bileşiminden temel setler elde edilir. Slater tipi orbitaller moleküler orbital hesaplamalarında kullanmak için matematiksel olarak uygun olmadıklarından daha fazla fonksiyon gerektirse de Gaussian tipi orbitaller tercih edilir. Bir temel fonksiyon, gaussian tipi atomik fonksiyonların (ilkel) doğrusal bileşiminden oluşur ve bu tip fonksiyonlar kısaltılmış (contracted) Gaussianlar olarak adlandırılır. Elektronik yapıya dayalı hesaplamaların gerçekleştirildiği Gaussian paket programı, içerdiği temel fonksiyon türü ve sayısına göre birçok temel seti yapısında bulundurur.

Temel setler, temel fonksiyonların sayısına ve türüne göre STO-3G, 3-21G, 6-31G*, 6-311+G(d,p).....gibi çeşitli sembollerle gösterilir. Bir temel setteki temel fonksiyon sayısı ne kadar fazla ise yapılan hesaplamalarda o derece doğruya yakın sonuçlar elde edilir. Bununla birlikte temel fonksiyon sayısı artıkcı daha güçlü bilgisayarın kullanılması gerekmektedir. Temel setler aşğıdaki gibi sınıflandırılmaktadır:

Minimal temel setler

Split valans temel setler

Polarize temel setler

Diffuse fonksiyonları içeren temel setler

Yüksek açısal momentumlu temel setler

Minimal temel setler: Minimal temel setler, moleküler bir sistemdeki her bir atom için gerekli olan temel fonksiyonların minimum sayısını içerir. Örneğin; metan molekülü 1 tane karbon ve 4 tane hidrojen atomundan meydana gelir.

H: 1s

C: 1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z

Hidrojen atomu 1 tane temel fonksiyondan oluşurken, karbon atomu 5 tane temel fonksiyondan oluşmaktadır. Sonuçta metan molekülü 6 tane temel fonksiyondan meydana gelmektedir. Minimal bir temel set olan STO-3G temel setindeki “3G” terimi temel fonksiyon başına üç tane ilkel gaussian fonksiyonunun kullanıldığını, “STO” terimi ise Slater tipi orbitallerin

kullanıldığını ifade eder. Metan molekülünde, STO-3G temel seti kullanılarak yapılan bir hesaplamada, 4 hidrojen atomunun her biri için 1 temel fonksiyon, karbon atomu için 5 tane temel fonksiyon kullanılacağından toplam temel fonksiyon sayısı 9 tanedir. STO-3G temel seti, her temel fonksiyon 3 tane ilkel Gaussian fonksiyonundan oluştuğu için ilkel Gaussian fonksiyon sayısı 27 tanedir.

Minimal temel setlerin belirgin iki eksik yönü vardır. Birincisi moleküler bir sistemdeki elektron dağılımının küresel olmayan yönlerini açıklamakta yetersiz olmasıdır. Moleküllü oluşturan atomlara ait bütün temel fonksiyonları ya tek başına küresel (s-tipi fonksiyon) ya da toplamını (p-tipi fonksiyonlar) küresel olarak ifade ederler. Yani periyodik tabloda ikinci sıradaki bir element için $2p_x$, $2p_y$ ve $2p_z$ temel fonksiyonlarını eşdeğer kabul eder. Fakat bu doğru bir yaklaşım değildir. Örneğin, asetilen ($H-C\equiv C-H$) molekülünde C-H s bağları, hidrojen atomlarının s orbitalleri ile karbon atomlarının p_z orbitallerinden oluşurken, karbon atomları arasındaki p bağları karbon atomlarının p_x ve p_y orbitallerinden meydana gelir. p bağları, s bağlarından daha fazla elektron içerir. Bu nedenle, asetilen molekülünde $2p_x$, $2p_y$ ve $2p_z$ orbitalleri eşdeğer değildir ve bir çok bileşikte bu durum söz konusudur.

İkinci eksik yönü ise, molekülde bağlar arasındaki elektron dağılımını tanımlamada yetersiz olmasıdır. Bunun nedeni, temel fonksiyonların atom merkezli olmasından kaynaklanmaktadır. Temel fonksiyonlar için başka açık yerleştirme yoktur. Bu eksikler moleküllü oluşturan atomlara ait her bir orbital için temel fonksiyon sayısını artırmak suretiyle giderilebilir.

Split valans temel setler: Minimal temel setlerin birinci eksiği, valans orbitallerinin sayısı kadar temel fonksiyonu hesaba katmak suretiyle giderilebilir. Yani minimal temel setlerdeki temel fonksiyon sayısı iki katına çıkarılır ve bu nedenle bu tür temel setler split valans çift zeta (double zeta) temel setler (3-21G, 6-31G.....) olarak ifade edilir. Split valans çift zeta temel setlerin oluşumunda, bir atomun iç kabuk orbitalleri bir temel fonksiyon, valans orbitalleri iki temel fonksiyonla tanımlanır. Örneğin, 6-31G temel seti, her bir iç kabuk (s-tipi) temel fonksiyonun altı tane ilkel Gaussian fonksiyonunun doğrusal bileşiminden

oluşturduğunu, her bir valans orbitalinin iki temel fonksiyonla tanımlandığını ve bunlardan birinin üç diğerinin bir ilkel gaussian fonksiyonunun doğrusal bileşiminden oluştuğunu ifade eder. Her bir valans orbitali için üç temel fonksiyonun tanımlandığı temel setlerde (6-311G gibi) mevcuttur ve bu tür temel setler split valans üçlü zeta (triple zeta) temel setler olarak tanımlanır.

Metan molekülünde, 3-21G temel seti kullanılarak yapılan bir hesaplamada, 4 hidrojen atomunun her biri için 2 temel fonksiyon, karbon atomu için 9 tane temel fonksiyon kullanılacağından toplam temel fonksiyon sayısı 17 tanedir. 3-21G temel seti, her iç kabuk temel fonksiyon 3 tane ilkel gaussian fonksiyonundan oluştuğunu, valans orbitallerinin her biri için iki temel tanımların, bunların birinin 2 diğerinin 1 ilkel gaussian fonksiyonundan meydana geldiği için toplam ilkel gaussian fonksiyon sayısı 27 tanedir.

Metan molekülü (CH_4) 3-21G temel seti için:

H: $1s, 1s'$		(2 tane temel fonksiyon)
C: $1s, 2s, 2s', 2p_x, 2p_y, 2p_z, 2p_x', 2p_y', 2p_z'$		(9 tane temel fonksiyon)
$3 \times 4 = 12$ (4, hidrojen atomlarının sayısı)	$2 \times 4 = 8$ (4, valans orbital sayısı)	
+ $3 \times 1 = 3$ (1, karbon atomunun sayısı)	$1 \times 4 = 4$ (1, valans orbital sayısı)	
15	+	12 = 27 tane temel fonksiyon

Polarize temel setler : Minimal temel setlerin ikinci eksiği, bir atomun temel hali için gerekli olan temel fonksiyonların dışındaki orbitalleri de hesaba katmak suretiyle giderilebilir. Split valans temel setler, orbitalin boyutunun değişmesine izin verirken, şeklini değiştirmez. Polarize temel setler, ağır atomlara (C, N, O,.....) d-fonksiyonlarını, geçiş metallerine f-fonksiyonlarını ve hidrojen atomlarına ise p-fonksiyonlarını eklemek suretiyle bu sınırlamayı ortadan kaldırır. Örneğin, 6-31G(d) temel seti polarize bir temel settir ve ağır atomlara d-fonksiyonlarının eklendiğini belirtir. Bu temel set aynı zamanda 6-31G* sembolü ile de gösterilir ve orta boyutlu sistemleri içeren hesaplamalar için çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Başka bir popüler polarize temel set 6-31G(d,p) (6-31G**)’dir. Bu temel set ağır atomlara d-fonksiyonlarını, hidrojen atomlarına p-fonksiyonlarını ekler. Temel fonksiyon sayısı artırılarak çoklu polarize temel

setler olarak bilinen [6-31G(2d), 6-31(2p), 6-31G(2d,2p)...] temel setlerde mevcuttur. Örneğin; 6-31G(2d,2p) temel seti, her bir ağır atom başına bir yerine iki d-fonksiyonu, her bir hidrojen atomu başına bir yerine iki p-fonksiyonu eklendiğini belirtir.

Diffuse fonksiyonları içeren temel setler: Diffuse fonksiyonlar s ve p tipi temel fonksiyonların büyük boyutlu versiyonlarıdır. Orbitalerin uzayın daha büyük bölgesinde bulunmasına izin verirler. Diffuse fonksiyonlu temel setler, genellikle elektronların çekirdekten uzak olduğu sistemler için (ortaklaşmamış elektronları olan moleküller, negatif yük içeren sistemler, uyarılmış durumdaki sistemler, radikaller, düşük iyonizasyon potansiyeline sahip sistemler vb.) önemlidir. Temel setlere diffuse fonksiyonların dahil edilmesi “+” işaretiyle gösterilir ve diffuse fonksiyonların eklendiğini ifade eder. Örneğin; 6-31+G(d,p) (6-31+G**) temel seti 6-31G(d,p) temel setinin ağır atomlarına diffuse fonksiyonların eklendiğini belirtir. Bu temel setin çift “+” işaretli versiyonu (6-31+G(d,p)) hidrojen atomlarına da diffuse fonksiyonların eklendiğini gösterir. Hidrojen atomlarına diffuse fonksiyonların eklenmesi hesaplama sonuçlarını fazla etkilemez.

Yüksek açısız momentumlu temel setler : Gaussian programı hem polarize hem de diffuse fonksiyonlarını içeren bir çok temel seti bünyesinde bulundurur. Diffuse fonksiyonları içeren temel setlerde polarize fonksiyon sayısı artırılarak çoklu polarize fonksiyonları içeren temel setler elde edilir. Bu tür temel setler yüksek açısız momentumlu temel setler olarak bilinir. Yüksek açısız momentumlu temel setler genellikle üçlü zeta (triple zeta) temel setlere (6-311G gibi) diffuse ve polarize fonksiyonlar eklenerek elde edilir. Örneğin, 6-311++G(2df,2pd) temel seti yüksek açısız momentumlu bir temel settir. Bu temel set her bir ağır atoma 2 tane d ve 1 tane f-fonksiyonunun eklendiğini, hidrojen atomlarına ise 2 tane p ve 1 tane d-fonksiyonlarının eklendiğini gösterir.

Yüksek açısız momentumlu temel setler, özellikle elektron korelasyon metotlarını içeren (DFT, MP2 gibi) hesaplamalarda, elektronlar arasındaki

ilişkileri ve etkileşimleri açıklamakta tercih edilir. Bu tür temel setlere Hartree-Fock hesaplamalarında genellikle gerek duyulmaz.

Bazı büyük temel setler, atomların periyodik tabloda buldukları sıraya bağlı olarak ağır atomlar için polarize fonksiyonların farklı setlerini kullanır. Örneğin, büyük bir temel set olan 6-311+G(3df,2df,p) temel seti; periyodik tablonun ikinci ve daha yüksek sıralarında bulunan ağır atomların her birine 3 tane d-fonksiyonunun ve 1 tane f-fonksiyonunu eklendiğini, birinci sıradaki ağır atomların her birine 2 tane d-fonksiyonunun ve 1 tane f-fonksiyonunun eklendiğini, hidrojen atomlarına ise p fonksiyonlarının eklendiğini belirtir. Periyodik tablonun üçüncü sırasından sonraki atomlar için kullanılan temel setler oldukça farklıdır ve farklı sembollerle gösterilirler. Örneğin; LANL2DZ temel seti bu temel setlerden birisidir.

2.2. Geçiş Hali Teorisi

Geçiş Hali Teorisi, yaklaşık 70 yıl önce Eyring ve Wigner adlı bilim adamları tarafından geliştirilen ve teorik olarak kimyasal bir tepkimenin hız sabitinin yorumlanmasında kullanılan bir yöntemdir (Garrett ve Truhlar, 2005). Geçiş hali kimyasal bir tepkimede tepken moleküllerini birleştirmek suretiyle karakterize edilen tepkenler ve ürünler arasında ara bir yapıdır. Bu yapı kararsız bir denge noktası olarak ta düşünülebilir. Geçiş Hali Teorisinde, bir tepkimedeki tepkenlerin ve geçiş hali yapısının termodinamik olarak dengede düşünülür. Kararlı moleküllerin geometrileri ve enerjileri deneysel olarak elde edilirken geçiş halleri sadece hesaplamalı yöntemler kullanılarak çalışılabilir.

Bir tepkimenin geçiş hali yapısı bulunmadan önce tepkenlerin ve ürünlerin yapıları ayrı ayrı optimize edilir. Daha sonra bu optimize yapılar kullanarak tepkenler ve ürünler arasındaki atomik yönelmelere göre enerji değişimini veren potansiyel enerji yüzeyi (Potential Energy Surface, PES) üzerinde tepkenler ve ürünler arasında başlangıç yapısı bulunur. Geçiş hali sistemin yapısının PES üzerinde birinci derece saddle noktası bulunduğu meydana gelir. Geçiş halini tanımlamak için iki tane matematiksel ifade vardır. İnternal koordinatlara göre elektronik enerjinin tüm birinci türevleri sıfır olmalıdır ve ikinci türevlerinin biri

negatif olmalı diğerleri ise pozitif olmalıdır. Bunu anlamak için frekans hesaplaması yapılması gerekir. Eğer frekans hesaplaması sonucu elde edilen frekans değerlerinde sadece bir tane negatif değer (imaginary) varsa geçiş hali yapısı olduğu sonucuna varılır.

Hesaplama olarak her zaman kolay olmamasına rağmen yıllardır geçiş hali yapılarını tayin etmek mümkün olmuştur. Gaussian paket programı geçiş hali yapılarını tayin etmek için Schlegel ve arkadaşları tarafından geliştirilen STQN (Synchronous Transit-Guided Quasi Newton) yöntemini bünyesinde bulundurur. Gaussian paket programı STQN yöntemini kullanarak tepken ve ürünlere ait uygun başlangıç geometrileri tanımlanarak geçiş hali yapılarını araştırır. Geçiş hali hesaplamalarında Opt=QST2 ve Opt=QST3 opsiyonları (keywords) kullanılır.

2.3. Hesaplama Yöntemi

Bu çalışmada incelenen tepkimelere ait yapılan hesaplamaların tümü gaz fazında gerçekleştirilmiştir. Hesaplamalar, DFT (Density Functional Theory) yöntemini içeren B3LYP (Becke tipi üç parametrelili hibrit fonksiyoneli) düzeyinde yapılmıştır. Temel set olarak hem polarize hem de diffuse fonksiyonları içeren 6-311++G(d,p) ve 6-311++G(2df,2pd) temel setleri kullanılmıştır. Moleküllerin başlangıç geometrilerini elde etmek için GaussView 3.0 paket programından yararlanılmıştır (Dennington II, ve diğ., 2003). Ayrıca optimize yapılara ait geometrik şekiller GaussView 3.0 paket programı kullanılarak elde edilmiştir.

Yapılan hesaplamalarda, ilk önce incelenen tepkimelerin tepkenlerini (T) ve ürünlerini (Ü) oluşturan her bir yapı ayrı ayrı B3LYP/6-311++G(d,p) düzeyinde optimize edilmiştir. Daha sonra B3LYP/6-311++G(d,p) düzeyinde elde edilen optimize yapılardan yararlanarak her bir yapı B3LYP/6-311++G(2df,2pd) düzeyinde tekrar optimize edilmiştir. Radikal türlerini içeren yapılara ait optimizasyonlar UB3LYP düzeyinde gerçekleştirilmiştir. Tepkenlere ve ürünlere ait optimize geometriler uygun uzaklıklar ve açılar tanımlanarak tepken kompleksleri (TK) ve ürün kompleksleri (ÜK) elde edilmiştir. Elde edilen TK ve

ÜK kompleksleri radikal kompleksleri olduklarından UB3LYP/6-311++G(d,p) ve UB3LYP/6-311++G(2df,2pd) düzeyinde optimize edilmiştir. Propan gazı ile NO₃⁻ ve NO₃⁻·H₂O arasındaki hidrojen ayrılma tepkimeleri sadece 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak incelenmiştir. Hesaplamalar sonucunda, her bir yapının toplam enerjileri (E), dipol momentleri (μ), optimize geometrilere ait parametreler (bağ uzunlukları, bağ açıları, dihedral açıları) elde edilmiştir. Yapılan tüm hesaplamalarda her bir yapının doğru geometriye sahip olup olmadığını anlamak için frekansları hesaplanmıştır. Optimize edilen geometrilerin doğru olduğu hesaplanan frekans değerlerinde negatif değer olmamasıyla anlaşılmıştır.

TK ve ÜK komplekslerine ait optimize geometrilerden yararlanarak incelenen her bir tepkimeye ait geçiş hali (GH) geometrileri elde edilmiştir. Gaussian paket programında geçiş hali optimizasyonu yapılırken QST2 opsiyonundan yararlanılmıştır. Bazı durumlarda üçüncü yapı (geçiş haline benzer) tanımlanarak QST3 opsiyonu da kullanılmıştır. Optimasyon sonucu elde edilen yapının geçiş hali yapısı olup olmadığı yapılan frekans hesaplaması sonucu elde edilen frekans değerlerinde sadece bir tane negatif değer olmasıyla anlaşılmıştır.

Yapılan frekans hesaplamaları sonucu, her bir yapıya ait sıfır nokta enerjisi ZPE (zero point energy), S (entropi) ve H-H₀ (thermal correction) değerleri elde edilmiştir. Bu değerlerden yararlanarak aşağıdaki eşitlikler yardımıyla her bir tepkimeye ait tepkime enerjileri (ΔE), tepkime entalpi değişimleri (ΔH), tepkime engeli enerjileri (ΔE[#]), aktivasyon enerjileri (E_a), tepkime serbest enerji değişimleri (ΔG) ve tepkime hız sabitleri (k) hesaplanmıştır (Ochterski, 2000). Bu değerler standart koşullarda (298.15 K ve 1 atm) hesaplanmıştır.

$$\Delta E = E_{\text{Ürünler}} - E_{\text{Tepkenler}} \quad (2.64)$$

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta E + \Delta(\text{ZPE}) + \Delta(\text{H} - \text{H}_0) \\ \Delta(\text{ZPE}) &= (\text{ZPE})_{\text{Ürünler}} - (\text{ZPE})_{\text{Tepkenler}} \\ \Delta(\text{H} - \text{H}_0) &= (\text{H} - \text{H}_0)_{\text{Ürünler}} - (\text{H} - \text{H}_0)_{\text{Tepkenler}} \end{aligned} \quad (2.65)$$

$$\Delta E^\# = E_{\text{GH}} - E_{\text{Tepkenler}} \quad (2.66)$$

$$\begin{aligned} E_a &= \Delta E^\# + \Delta(\text{ZPE}) + \Delta(\text{H} - \text{H}_0) - RT \\ \Delta(\text{ZPE}) &= (\text{ZPE})_{\text{GH}} - (\text{ZPE})_{\text{Tepkenler}} \\ \Delta(\text{H} - \text{H}_0) &= (\text{H} - \text{H}_0)_{\text{GH}} - (\text{H} - \text{H}_0)_{\text{Tepkenler}} \end{aligned} \quad (2.67)$$

$$\Delta S = S_{\text{Ürünler}} - S_{\text{Tepkenler}} \quad (2.68)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.69)$$

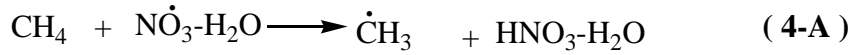
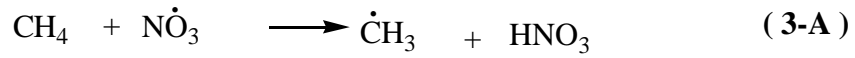
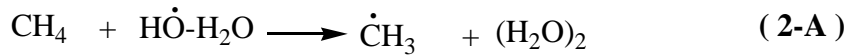
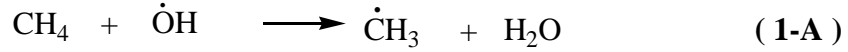
$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta G^\#}{RT}} \quad (2.70)$$

E_{GH} : Geçiş haline ait toplam enerji değeri; $\Delta G^\#$: Aktivasyon serbest enerji değişimi, $k_B = 1.380662 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ (Boltzmann sabiti), $h = 6.626176 \times 10^{-34} \text{ J.s}$ (Planck sabiti)

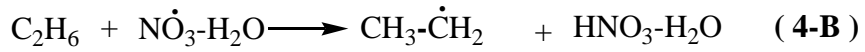
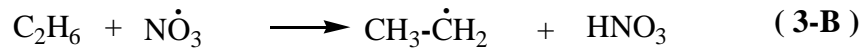
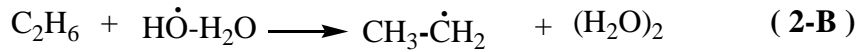
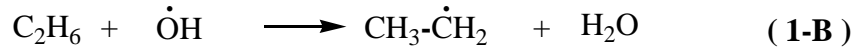
3. BULGULAR

3.1. Bu Çalışmada İncelenen Hidrojen Ayrılma Tepkimeleri

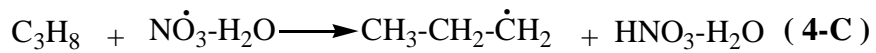
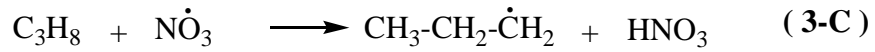
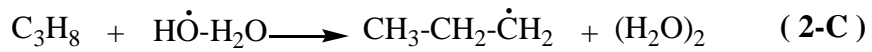
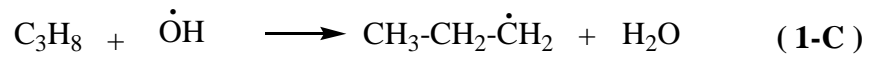
A. Metan



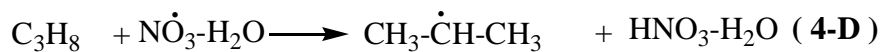
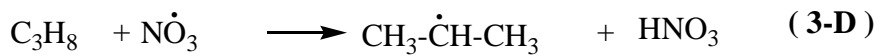
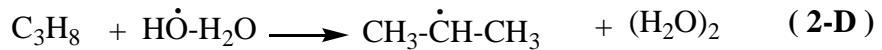
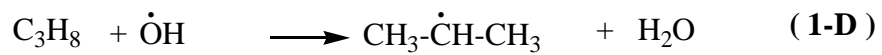
B. Etan



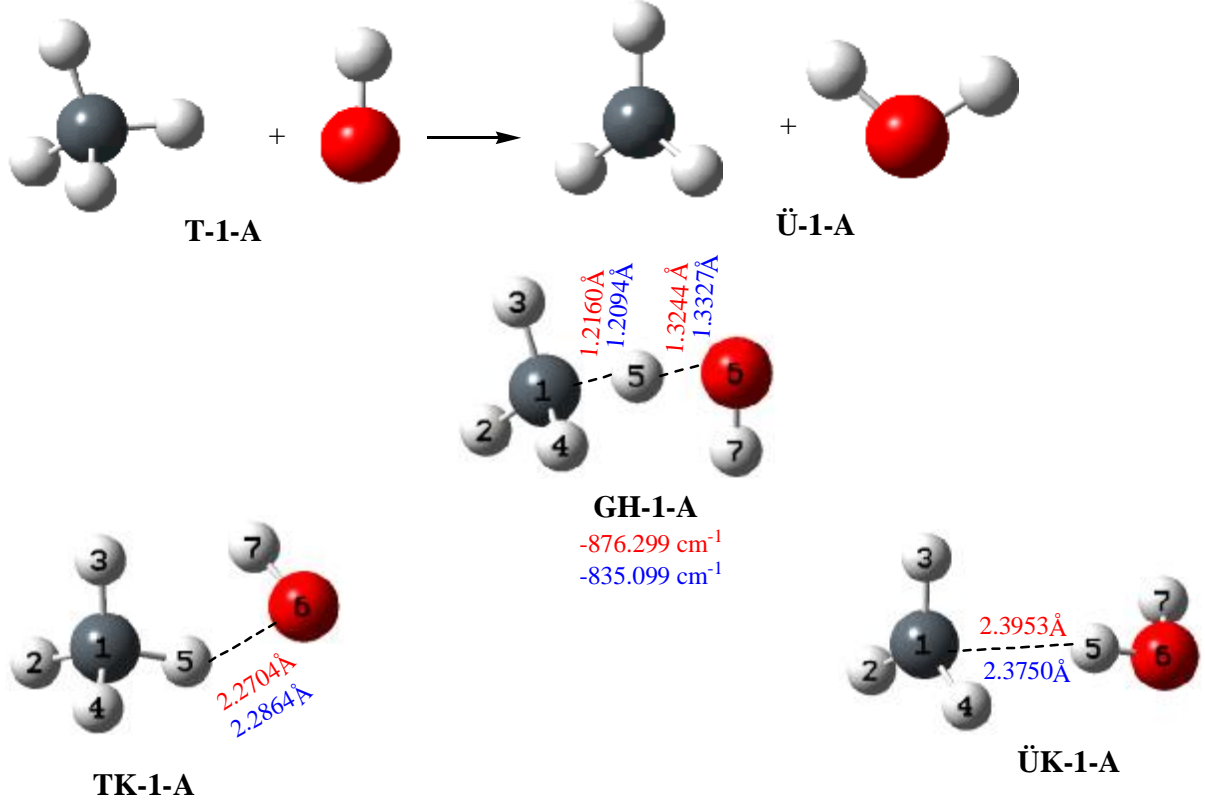
C. Propan (Birincil hidrojen ayrılması)



D. Propan (İkincil hidrojen ayrılması)

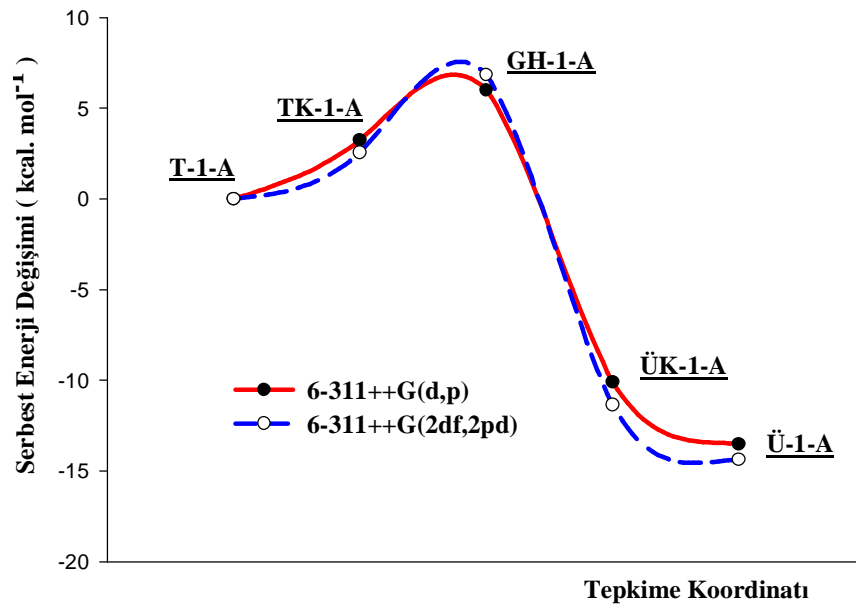


3.2. Metan Gazı Tepkimelerine Ait Elde Edilen Bulgular



TK-1-A

Şekil 3.1. Metan gazı ile hidroksil radikali arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesi için tepkenlere (T-1-A), tepken kompleksine (TK-1-A), geçiş haline (GH-1-A), ürün kompleksine (ÜK-1-A) ve ürünlere (Ü-1-A) ait optimize yapılar (Bu ve bundan sonraki şekillerde kırmızı ile yazılan bağ uzunlukları ve geçiş hallerine ait sanal frekans değerleri UB3LYP/6-311++G(d,p) düzeyinde, mavi ile yazılanlar ise UB3LYP/6-311++G(2df,2pd) düzeyinde hesaplanmıştır.)



Şekil 3.2. Metan gazı ile hidroksil radikali arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesine ait serbest enerji değişimi

Çizelge 3.1. Metan gazı ile hidroksil radikali arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesine ait yapısal parametreler

Parametreler ^a	UB3LYP/6-311++G(d,p)			UB3LYP/6-311++G(2df,2pd)		
	TK-1-A	GH-1-A	ÜK-1-A	TK-1-A	GH-1-A	ÜK-1-A
r (C1H2)	1.0910	1.0880	1.0812	1.0882	1.0853	1.0784
r (C1H3)	1.0910	1.0887	1.0812	1.0882	1.0856	1.0784
r (C1H4)	1.0910	1.0880	1.0814	1.0883	1.0858	1.0786
r (C1H5)	1.0941	1.2160	2.3953	1.0912	1.2094	2.3750
r (H5O6)	2.2704	1.3244	0.9665	2.2864	1.3327	0.9658
r (H5H7)	2.5678	1.7704	1.5304	1.5297	1.7659	1.5297
r (O6H7)	0.9759	0.9712	0.9620	0.9740	0.9700	0.9608
< H2C1H3	109.78	112.73	119.88	109.76	113.13	119.91
< H2C1H4	109.43	113.11	119.75	109.46	112.94	119.80
< H2C1H5	109.70	107.27	96.37	109.66	106.57	95.19
< H3C1H4	109.43	112.97	119.77	109.46	112.83	119.78
< H3C1H5	109.70	103.55	98.49	109.66	106.82	97.27
< H4C1H5	108.79	106.36	82.80	108.82	103.68	84.65
< C1H5O6	146.29	173.61	174.84	146.51	178.69	175.54
< C1H5H7	124.10	140.89	147.69	123.92	146.77	147.01
< H5O6H7	96.30	99.78	105.04	93.07	98.94	105.11
τ H2C1H5O6	60.10	-41.72	-103.83	60.10	-7.41	-101.36
τ H2C1H5H7	60.14	-44.75	64.21	60.13	65.04	64.54
τ H3C1H5O6	-60.56	-161.13	134.60	-60.49	-128.61	137.55
τ H3C1H5H7	-60.52	-164.16	-57.36	-60.46	-56.17	-56.54
τ H4C1H5O6	179.77	79.59	15.45	179.80	111.99	18.15
τ H4C1H5H7	179.81	76.56	-176.50	179.83	-175.55	-175.94
τ H4H5O6H7	175.93	67.29	-177.46	176.85	-175.34	-176.98
τ C1H5O6H7	0.09	-3.53	169.49	0.06	74.37	167.38

^aBu ve bundan sonraki çizelgelerde bağ uzunlukları angstrom (Å), bağ açıları derece birimiyle verilmiştir.

Çizelge 3.2. Metan gazı ile hidroksil radikali arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesine ait toplam enerji değerleri (hartree)

6-311++G(d,p)				
CH ₄	$\dot{\text{O}}\text{H}$	GH-1-A	$\dot{\text{C}}\text{H}_3$	H ₂ O
-40.533962746	-75.762412300	-116.292439147	-39.855187783	-76.4585304880
T-1-A	TK-1-A		ÜK-1-A	Ü-1-A
-116.296375000	-116.296910395		-116.316041162	-116.313718300
6-311++G(2df,2pd)				
CH ₄	$\dot{\text{O}}\text{H}$	GH-1-A	$\dot{\text{C}}\text{H}_3$	H ₂ O
-40.5375641985	-75.765572788	-116.299616752	-39.8583431364	-76.4635412134
T-1-A	TK-1-A		ÜK-1-A	Ü-1-A
-116.303136986	-116.303642098		-116.324151391	-116.321884300

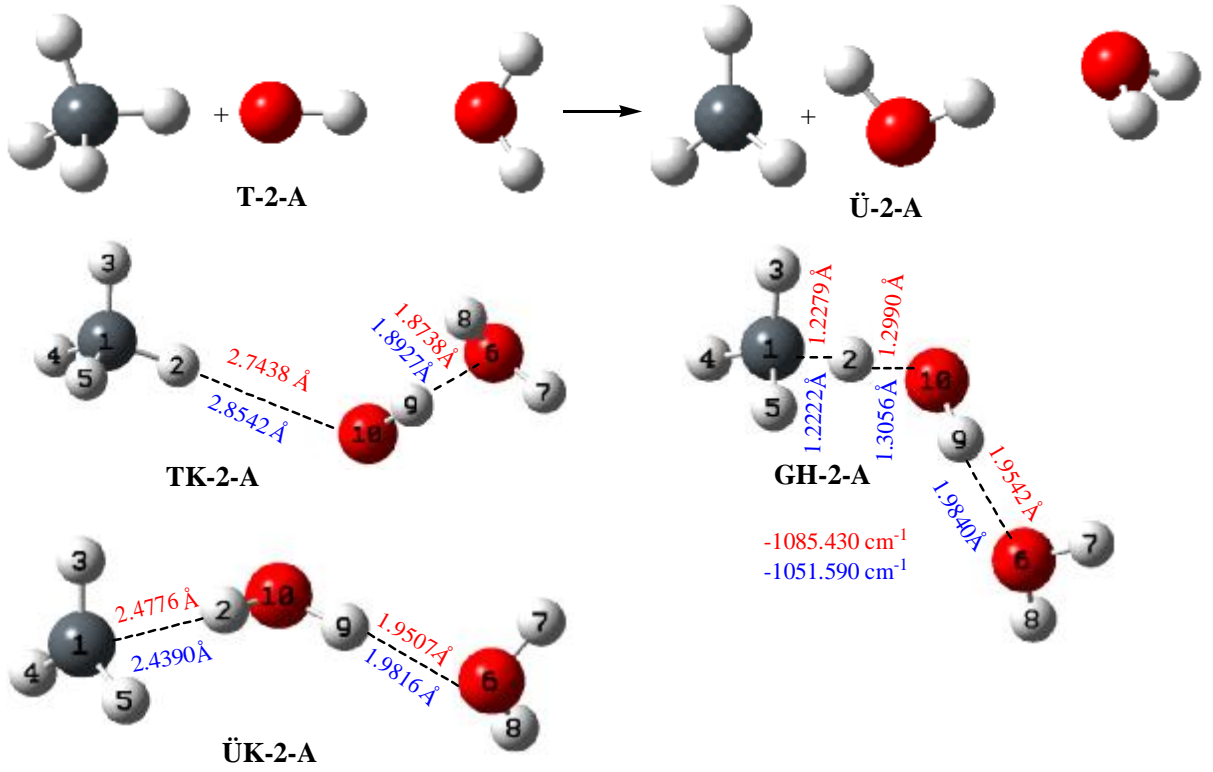
Çizelge 3.3. Metan gazı ile hidroksil radikali arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesine ait ZPE, H-H₀, S ve μ değerleri

	6-311++G(d,p)				6-311++G(2df,2pd)			
	ZPE ^a	H-H ₀ ^b	S ^c	μ ^d	ZPE	H-H ₀	S	μ
CH ₄	27.95	1.80	44.47	0.00	27.99	1.80	44.46	0.00
$\dot{\text{O}}\text{H}$	5.30	1.48	42.58	1.83	5.31	1.48	42.58	1.72
TK-1-A	33.87	4.10	77.94	1.73	33.83	4.19	80.26	1.63
GH-1-A	31.83	2.89	67.16	2.18	31.88	2.34	61.60	2.01
ÜK-1-A	33.10	4.43	80.86	2.37	33.24	4.39	82.40	2.19
$\dot{\text{C}}\text{H}_3$	18.60	1.91	47.85	0.00	18.64	1.91	47.83	0.00
H ₂ O	13.37	1.78	45.09	2.16	13.39	1.78	45.09	1.95

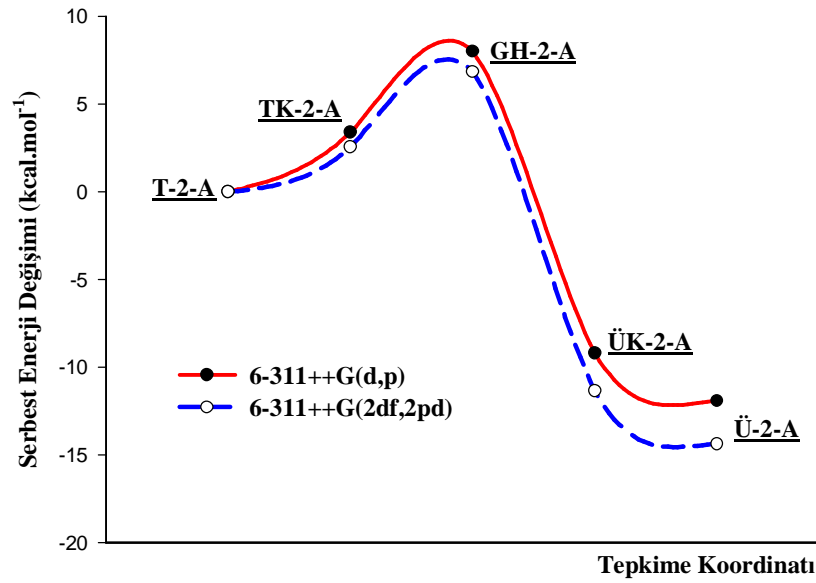
^{a,b}ZPE ve H-H₀ değerleri kcal.mol⁻¹ birimiyle verilmiştir. ^cS değerleri cal.mol⁻¹.K⁻¹ birimiyle verilmiştir. ^d μ değerleri ise debye (D) birimiyle verilmiştir. Bu ve bundan sonraki çizelgelerde ZPE, H-H₀, S ve μ değerlerinin birimleri aynı birimlerle verilmiştir. 1 Hartree=627.5095 kcal.mol⁻¹

Çizelge 3.4. Metan gazı ile hidroksil radikali arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesine ait bağıl enerji (ΔE), entalpi (ΔH) ve serbest enerji (ΔG) değişimleri (kcal.mol⁻¹)

		6-311++G(d,p)			6-311++G(2df,2pd)		
		ΔE	ΔH	ΔG	ΔE	ΔH	ΔG
1-A Tepkimesi	T-1-A	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	TK-1-A	-0.336	0.512	3.228	-0.317	0.531	2.552
	GH-1-A	2.470	0.068	6.000	2.209	-0.743	6.842
	ÜK-1-A	-12.341	-11.633	-9.787	-13.187	-12.729	-11.346
	Ü-1-A	-10.883	-11.753	-13.509	-11.764	-12.624	-14.377



Şekil 3.3. Metan gazı ile hidroksil radikali-su kompleksi arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesi için tepkenlere (T-2-A), tepken kompleksine (TK-2-A), geçiş haline (GH-2-A), ürün kompleksine (ÜK-2-A) ve ürünlere (Ü-2-A) ait optimize yapılar



Şekil 3.4. Metan gazı ile hidroksil radikali-su kompleksi arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesine ait serbest enerji değişimi

Çizelge 3.5. Metan gazı ile hidroksil radikali-su kompleksi arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesine ait yapısal parametreler

Parametreler	UB3LYP/6-311++G(d,p)			UB3LYP/6-311++G(2df,2pd)		
	TK-2-A	GH-2-A	ÜK-2-A	TK-2-A	GH-2-A	ÜK-2-A
r (C1H2)	1.0908	1.2279	2.4776	1.0882	1.2222	2.4390
r (C1H3)	1.0916	1.0884	1.0810	1.0888	1.0857	1.0784
r (C1H4)	1.0914	1.0884	1.0812	1.0885	1.0857	1.0784
r (C1H5)	1.0916	1.0879	1.0810	1.0888	1.0852	1.0784
r (H2H10)	2.7438	1.2990	0.9644	2.8542	1.3056	0.9637
r (O6H7)	0.9625	0.9628	0.9629	0.9614	0.9617	0.9618
r (O6H8)	0.9625	1.9542	0.9629	0.9615	0.9617	0.9618
r (O6H9)	1.8738	1.9542	1.9507	1.8927	1.9840	1.9816
r (H9O10)	0.9840	0.9778	0.9693	0.9829	0.9763	0.9679
< H2C1H3	109.68	104.86	96.65	109.70	104.96	89.98
< H2C1H4	109.58	104.86	84.54	109.51	104.96	87.71
< H2C1H5	109.69	107.30	94.20	109.70	107.17	97.38
< H3C1H4	109.29	113.13	119.91	109.27	113.12	119.92
< H3C1H5	109.32	112.91	119.92	109.37	112.89	119.91
< H4C1H5	109.27	112.91	119.88	109.27	112.89	119.91
< H7O6H8	106.38	105.69	105.53	106.08	105.60	105.46
< H7O6H9	123.72	116.29	113.80	119.87	112.03	108.70
< H8O6H9	123.45	116.29	113.79	118.98	112.03	109.05
< H2H9H6	139.46	138.53	149.60	124.20	139.76	152.50
< H2O10H9	126.78	99.91	105.28	109.16	99.51	105.48
< C1H2O10	176.93	172.62	176.07	173.00	173.30	177.60
τ H3C1H9O6	55.71	112.17	57.65	45.46	112.33	108.41
τ H4C1H9O6	179.36	-112.23	177.89	168.88	-112.23	-130.78
τ H5C1H9O6	-58.48	-0.03	-62.29	-66.95	0.05	-11.25
τ H7O6H9H2	152.23	117.26	119.57	140.37	-120.78	-121.95
τ H8O6H9H2	4.29	-117.26	-119.49	7.28	120.74	123.55
τ H3C1O10H9	55.20	119.34	58.10	45.09	119.45	109.27
τ H4C1O10H9	176.55	-119.39	177.53	167.80	-119.36	-130.76
τ H5C1O10H9	-64.07	-0.03	-62.81	-72.46	0.05	-10.95
τ H8O6O10H2	6.27	-118.03	-120.27	8.81	121.52	123.93
τ C1H2O10H9	-58.66	-0.01	-137.98	-42.50	0.02	-171.05

Çizelge 3.6. Metan gazı ile hidroksil radikali-su kompleksi arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesine ait toplam enerji değerleri (hartree)

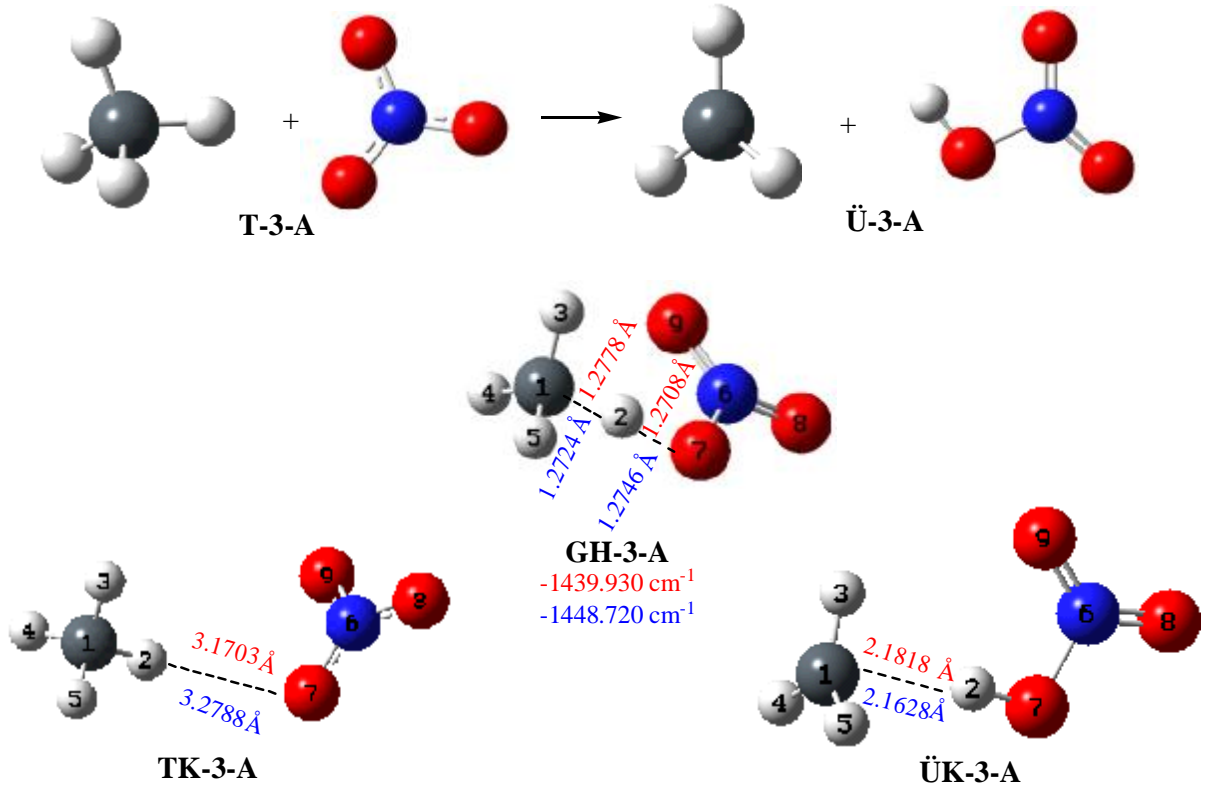
6-311++G(d,p)				
CH ₄	H \dot{O} -H ₂ O	GH-2-A	$\dot{C}H_3$	(H ₂ O) ₂
-40.533962746	-152.231788020	-192.759495944	-39.855187783	-152.926350623
T-2-A	TK-2-A		ÜK-2-A	Ü-2-A
-192.765750765	-192.766221718		-192.783127152	-192.781538406
6-311++G(2df,2pd)				
CH ₄	H \dot{O} -H ₂ O	GH-2-A	$\dot{C}H_3$	(H ₂ O) ₂
-40.537564198	-152.238349451	-192.770364733	-39.858343136	-152.934857822
T-2-A	TK-2-A		ÜK-2-A	Ü-2-A
-192.775913649	-192.776340989		-192.794806656	-192.793200958

Çizelge 3.7. Metan gazı ile hidroksil radikali-su kompleksi arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesine ait ZPE, H-H₀, S ve μ değerleri

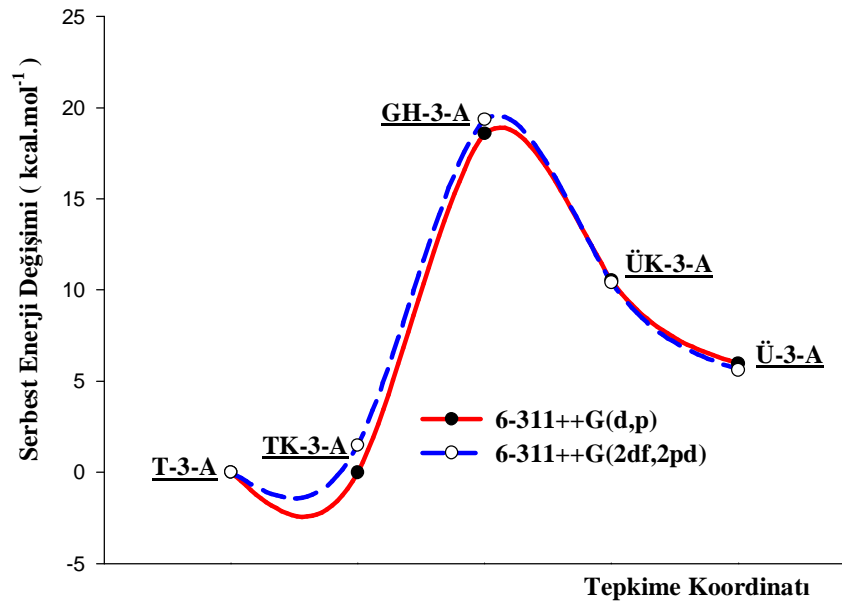
	6-311++G(d,p)				6-311++G(2df,2pd)			
	ZPE	H-H ₀	S	μ	ZPE	H-H ₀	S	μ
CH ₄	27.95	1.80	44.47	0.00	27.99	1.80	44.46	0.00
H \dot{O} -H ₂ O	20.72	3.22	67.34	4.46	20.79	3.14	66.52	4.11
TK-2-A	49.27	6.25	103.59	4.56	49.28	6.25	104.32	4.12
GH-2-A	47.02	5.07	90.74	3.37	46.97	5.18	91.24	2.91
ÜK-2-A	48.36	6.61	108.42	2.89	48.34	6.65	104.82	2.32
$\dot{C}H_3$	18.60	1.91	47.85	0.00	18.64	1.91	47.83	0.00
(H ₂ O) ₂	29.03	3.59	68.82	3.18	28.93	3.67	69.64	2.69

Çizelge 3.8. Metan gazı ile hidroksil radikali-su kompleksi arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesine ait bağıl Enerji (ΔE), entalpi (ΔH) ve serbest Enerji (ΔG) değişimleri (kcal.mol⁻¹)

		6-311++G(d,p)			6-311++G(2df,2pd)		
		ΔE	ΔH	ΔG	ΔE	ΔH	ΔG
2-A Tepkimesi	T-2-A	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	TK-2-A	-0.296	0.942	3.393	-0.268	0.950	2.936
	GH-2-A	3.925	1.733	8.015	3.482	1.320	7.205
	ÜK-2-A	-10.904	-10.216	-9.205	-11.856	-11.178	-9.341
	Ü-2-A	-9.907	-10.467	-11.916	-10.848	-11.418	-13.353



Şekil 3.5 Metan gazı ile nitrat radikali arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesi için tepkenlere (T-3-A), tepken kompleksine (TK-3-A), geçiş haline (GH-3-A), ürün kompleksine (ÜK-3-A) ve ürünlere (Ü-3-A) ait optimize yapılar



Şekil 3.6. Metan gazı ile nitrat radikali arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesine ait serbest enerji değişimi

Çizelge 3.9. Metan gazı ile nitrat radikali arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesine ait yapısal parametreler

Parametreler	UB3LYP/6-311++G(d,p)			UB3LYP/6-311++G(2df,2pd)		
	TK-3-A	GH-3-A	ÜK-3-A	TK-3-A	GH-3-A	ÜK-3-A
r (C1H2)	1.0910	1.2778	2.1818	1.0883	1.2724	2.1628
r (C1H3)	1.0910	1.0868	1.0820	1.0883	1.0842	1.0793
r (C1H4)	1.0910	1.0868	1.0820	1.0883	1.0843	1.0793
r (C1H5)	1.0910	1.0876	1.0820	1.0882	1.0849	1.0793
r (H2O7)	3.1703	1.2708	0.9838	3.2788	1.2746	0.9830
r (N6O7)	1.2336	1.3757	1.4060	1.2316	1.3697	1.3993
r (N6O8)	1.2341	1.2079	1.1965	1.2314	1.2065	1.1951
r (N6O9)	1.2346	1.2093	1.2119	1.2314	1.2068	1.2099
< H2C1H3	109.58	103.07	87.88	109.57	102.96	87.83
< H2C1H4	109.49	103.06	96.93	109.46	103.05	96.66
< H2C1H5	109.39	103.17	96.66	109.41	103.45	96.39
< H3C1H4	109.47	114.70	119.64	109.47	114.66	119.66
< H3C1H5	109.44	115.18	119.65	109.45	115.17	119.71
< H4C1H5	109.46	115.19	119.39	109.47	115.12	119.43
< C1H2N6	155.33	147.02	143.86	158.72	146.99	143.85
< C1H2O7	170.28	176.35	170.74	173.69	176.27	170.70
< O7N6O8	120.11	112.34	113.99	120.01	112.23	114.08
< O8N6O9	119.88	128.91	129.72	119.99	128.94	129.70
< H3H2H4	59.97	59.11	44.29	59.98	59.19	44.58
< H5H2O7	153.48	141.59	148.66	150.76	141.60	148.33
< H2O7N6	115.28	109.92	104.81	113.84	109.44	104.62
τ H3C1H2N6	-53.24	-59.96	0.59	-38.87	-57.54	-0.43
τ H3C1H2O7	-82.18	119.30	172.99	-75.22	124.22	171.87
τ H4C1H2N6	66.85	59.66	120.19	81.18	61.98	119.19
τ H5C1H2N6	-173.21	179.85	-119.02	-158.86	-177.79	120.09
τ C1H2N6O8	84.01	179.91	178.25	80.07	-179.73	178.22
τ C1H2N6O9	-49.47	-0.09	-1.73	-52.49	0.24	-1.77
τ C1H2O7N6	44.38	-179.32	-173.71	48.84	178.39	-173.62
τ O8N6O7H2	91.52	179.99	179.97	91.14	-179.95	179.98
τ O9N6O7H2	-88.46	-0.01	-0.02	-88.86	0.05	-0.03

Çizelge 3.10. Metan gazı ile nitrat radikali arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesine ait toplam enerji değerleri (hartree)

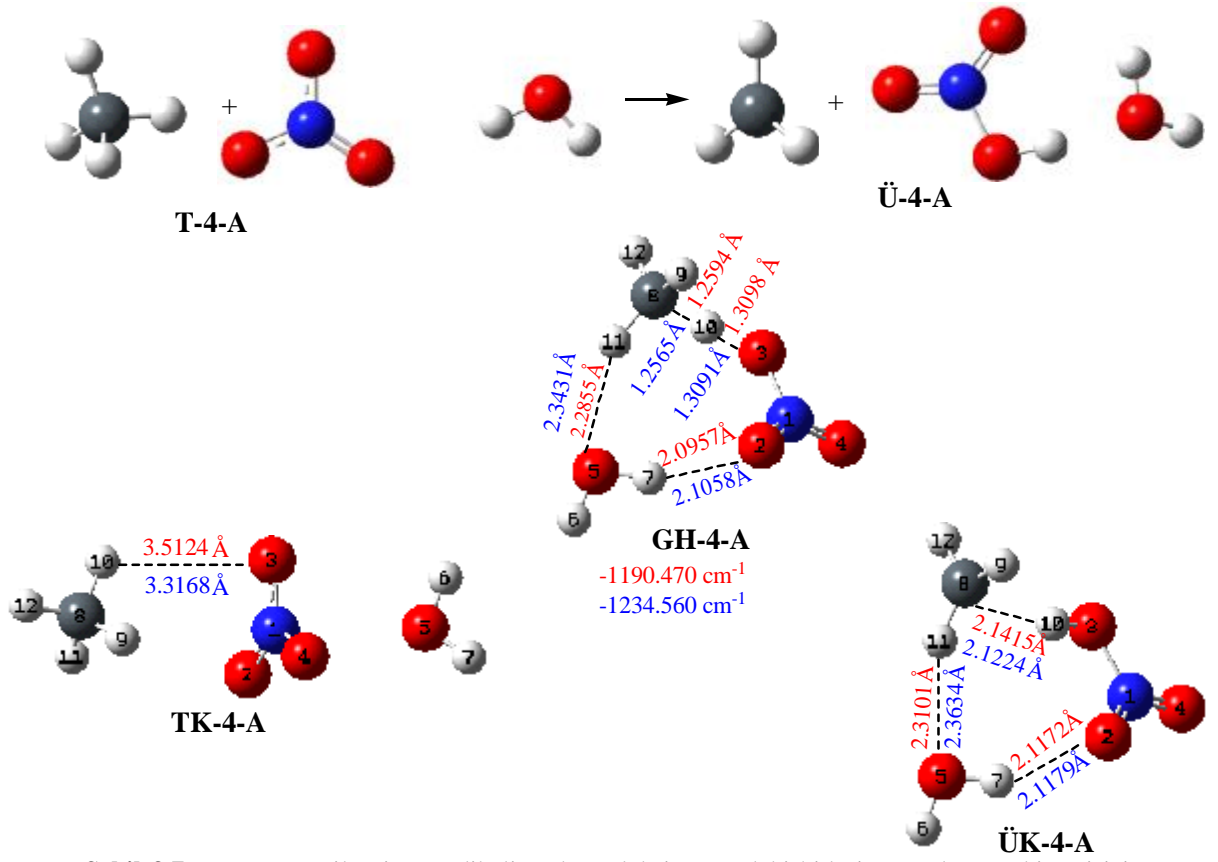
6-311++G(d,p)				
CH ₄	NO ₃ [•]	GH-3-A	ĊH ₃	HNO ₃
-40.533962746	-280.309323548	-320.823056127	-39.855187783	-280.978608246
T-3-A	TK-3-A		ÜK-3-A	Ü-3-A
-320.843286294	-320.843375618		-320.838392285	-320.833796029
6-311++G(2df,2pd)				
CH ₄	NO ₃ [•]	GH-3-A	ĊH ₃	HNO ₃
-40.537564198	-280.326498264	-320.843868111	-39.858343136	-280.997268371
T-3-A	TK-3-A		ÜK-3-A	Ü-3-A
-320.864062462	-320.864136976		-320.860220022	-320.855611507

Çizelge 3.11. Metan gazı ile nitrat radikali arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesine ait ZPE, H-H₀, S ve μ değerleri

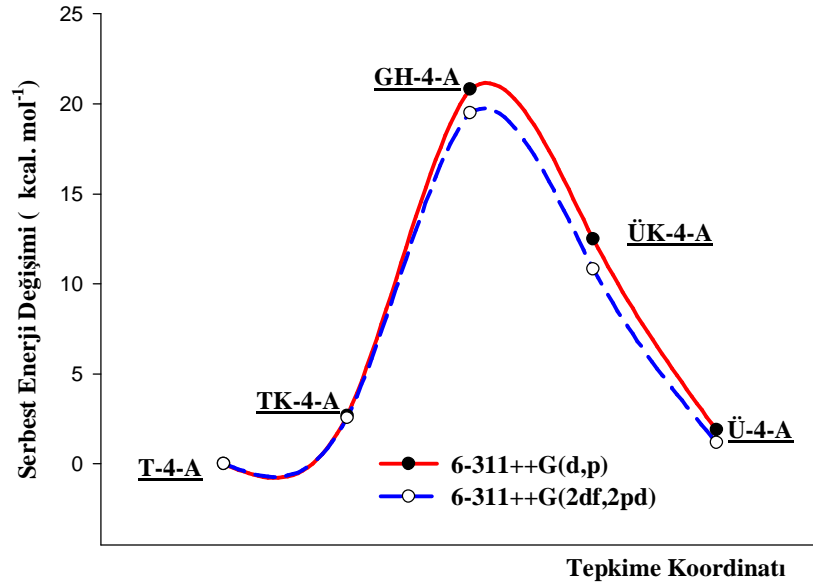
	6-311++G(d,p)				6-311++G(2df,2pd)			
	ZPE	H-H ₀	S	μ	ZPE	H-H ₀	S	μ
CH₄	27.95	1.80	44.47	0.00	27.99	1.80	44.46	0.00
NO₃	6.75	2.42	66.08	0.00	6.63	2.51	66.72	0.00
TK-3-A	34.89	5.81	114.38	0.01	34.86	5.84	110.06	0.01
GH-3-A	33.67	4.65	84.81	3.71	33.81	4.01	83.09	3.63
ÜK-3-A	36.05	4.98	90.66	3.28	36.24	4.92	89.84	3.24
ĊH₃	18.60	1.91	47.85	0.00	18.64	1.91	47.83	0.00
HNO₃	16.46	2.23	63.69	2.38	16.53	2.21	63.59	2.33

Çizelge 3.12. Metan gazı ile nitrat radikali arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesine ait bağıl Enerji (ΔE), entalpi (ΔH) ve serbest enerji (ΔG) değişimleri (kcal.mol⁻¹)

		6-311++G(d,p)			6-311++G(2df,2pd)		
		ΔE	ΔH	ΔG	ΔE	ΔH	ΔG
3-A	T-3-A	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	TK-3-A	-0.056	1.132	-0.010	-0.047	1.131	1.465
	GH-3-A	12.695	10.901	18.576	12.672	10.970	19.345
	ÜK-3-A	3.071	4.589	10.519	2.411	4.049	10.412
	Ü-3-A	5.955	6.235	5.940	5.303	5.663	5.591



Şekil 3.7. Metan gazı ile nitrat radikali-su kompleksi arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesi için tepkenlere (T-4-A), tepken kompleksine (TK-4-A), geçiş haline (GH-4-A), ürün kompleksine (ÜK-4-A) ve ürünlere (Ü-4-A) ait optimize yapılar



Şekil 3.8. Metan gazı ile nitrat radikali-su kompleksi arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesine ait serbest enerji değişimi

Çizelge 3.13. Metan gazı ile nitrat radikali-su kompleksi arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesine ait yapısal parametreler

Parametreler	UB3LYP/6-311++G(d,p)			UB3LYP/6-311++G(2df,2pd)		
	TK-4-A	GH-4-A	ÜK-4-A	TK-4-A	GH-4-A	ÜK-4-A
r (N1O2)	1.2341	1.2164	1.2180	1.2340	1.2135	1.2157
r (N1O3)	1.2310	1.3607	1.3922	1.2275	1.3564	1.3872
r (N1O4)	1.2340	1.2073	1.1958	1.2299	1.2056	1.1940
r (N1O5)	2.8322	3.7900	3.7264	2.9302	3.8480	3.8352
r (O2H7)	3.6616	2.0957	2.1172	3.8534	2.1058	2.1179
r (O3H10)	3.5124	1.3098	0.9879	3.3168	1.3091	0.9871
r (O5H6)	0.9620	0.9614	0.9616	0.9610	0.9603	0.9604
r (O5H7)	0.9619	0.9656	0.9651	0.9609	0.9643	0.9639
r (O5H11)	6.4606	2.2855	2.3101	6.5601	2.3431	2.3634
r (C8H9)	1.0911	1.0878	1.0827	1.0883	1.0850	1.0799
r (C8H10)	1.0910	1.2594	2.1415	1.0884	1.2565	2.1224
r (C8H11)	1.0910	1.0886	1.0840	1.0883	1.0856	1.0808
r (C8H12)	1.0909	1.0881	1.0828	1.0882	1.0854	1.0800
< O2N1O3	120.25	119.08	116.75	119.88	119.15	116.67
< O2N1O4	119.48	127.93	128.85	119.27	128.01	128.88
< O3N1O4	120.27	112.99	114.39	120.84	112.84	114.45
< N1O2H7	74.76	130.98	128.13	66.59	131.65	131.00
< N1O3H10	88.02	111.51	106.13	87.89	110.94	105.91
< H6O5H7	105.56	106.04	105.99	105.39	105.89	105.86
< O2H7O5	49.27	149.82	145.91	43.52	154.70	153.41
< H9C8H10	109.58	103.28	99.57	109.60	103.23	97.23
< H9C8H11	109.59	115.20	119.94	109.56	115.04	119.84
< H9C8H12	109.35	114.55	118.71	109.36	114.56	118.81
< H10C8H11	109.58	102.61	86.39	109.57	102.91	89.75
< H10C8H12	109.36	102.72	95.24	109.36	102.92	94.49
< H11C8H12	109.37	115.82	120.11	109.38	115.64	120.04
< C8H10O3	112.69	173.59	161.67	118.92	173.40	162.74
τ O3N1O2H7	98.14	58.16	56.37	101.63	57.17	54.72
τ O4N1O2H7	-82.95	-122.07	-123.85	-79.29	-123.12	-125.59
τ O2N1O3H10	-90.45	1.00	0.79	88.68	1.11	0.95
τ O4N1O3H10	-90.57	-178.80	-179.02	-90.38	-178.65	-178.79
τ N1O2H7O5	-42.66	-46.49	-40.92	-80.67	-47.62	-41.93
τ N1O3C8H9	56.26	73.88	74.64	55.54	72.35	77.23
τ N1O3C8H11	-55.83	-47.50	-46.04	-55.09	-48.98	-43.65
τ N1O3C8H12	178.57	-167.70	-166.15	175.61	-169.21	-163.74
τ H6O5H7O2	-158.17	175.80	168.68	163.61	171.26	169.27
τ C8H10O3N1	0.64	174.38	171.82	2.21	170.63	171.34

Çizelge 3.14. Metan gazı ile nitrat radikali-su kompleksi arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesine ait toplam enerji değerleri (hartree)

6-311++G(d,p)				
CH ₄	NO ₃ -H ₂ O	GH-4-A	$\dot{\text{C}}\text{H}_3$	HNO ₃ -H ₂ O
-40.533962746	-356.769368193	-397.288868179	-39.855187783	-357.454212640
T-4-A	TK-4-A		ÜK-4-A	Ü-4-A
-397.303330939	-397.306574853		-397.303990848	-397.309409047
6-311++G(2df,2pd)				
CH ₄	NO ₃ -H ₂ O	GH-4-A	$\dot{\text{C}}\text{H}_3$	HNO ₃ -H ₂ O
-40.537564198	-356.791449302	-397.313539436	-39.858343136	-357.476165869
T-4-A	TK-4-A		ÜK-4-A	Ü-4-A
-397.329013500	-397.331067126		-397.329619348	-397.334509005

Çizelge 3.15. Metan gazı ile nitrat radikali-su kompleksi arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesine ait ZPE, H-H₀, S ve μ değerleri

	6-311++G(d,p)				6-311++G(2df,2pd)			
	ZPE	H-H ₀	S	μ	ZPE	H-H ₀	S	μ
CH₄	27.95	1.80	44.47	0.00	27.99	1.80	44.46	0.00
NO₃-H₂O	21.08	5.27	100.85	2.18	21.30	5.16	97.44	1.92
TK-4-A	49.23	8.56	133.21	2.30	49.15	8.62	132.16	2.06
GH-4-A	54.96	5.92	100.19	2.51	48.64	6.36	102.89	2.25
ÜK-4-A	51.22	7.06	107.41	2.17	51.16	7.18	109.36	1.91
$\dot{\text{C}}\text{H}_3$	18.60	1.91	47.85	0.00	18.64	1.91	47.83	0.00
HNO₃-H₂O	31.93	4.16	80.12	4.55	31.98	4.14	79.95	4.26

Çizelge 3.16. Metan gazı ile nitrat radikali-su kompleksi arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesine ait bağıl enerji (ΔE), entalpi (ΔH) ve serbest enerji (ΔG) değişimleri (kcal.mol⁻¹)

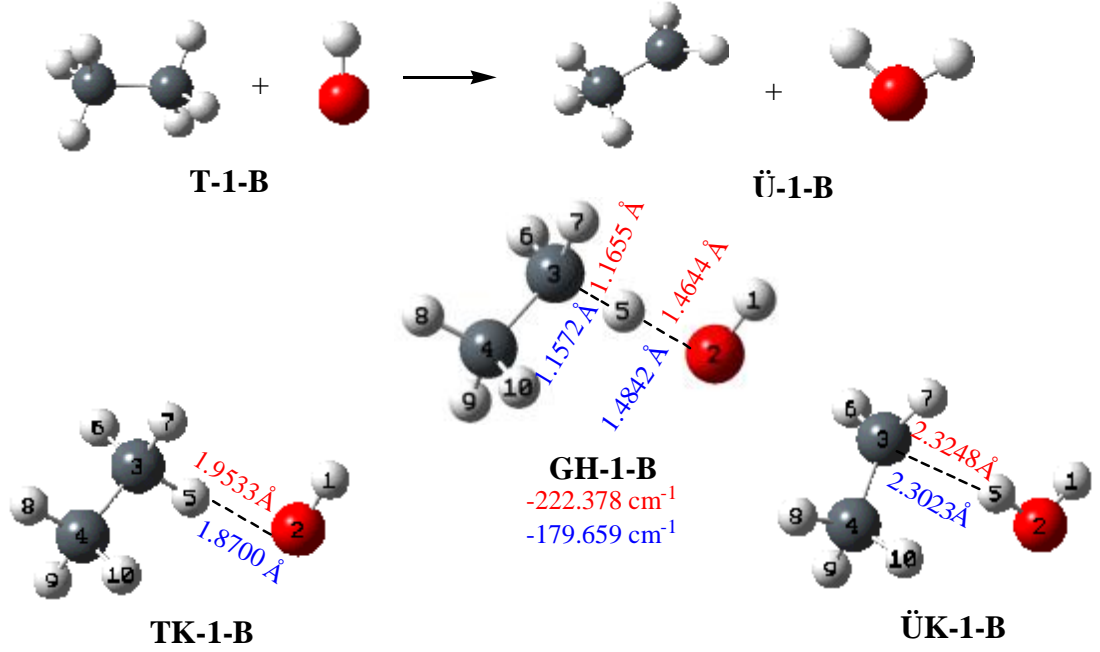
		6-311++G(d,p)			6-311++G(2df,2pd)		
		ΔE	ΔH	ΔG	ΔE	ΔH	ΔG
4-A Tepkimesi	T-4-A	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	TK-4-A	-2.036	-0.938	2.673	-1.289	-0.358	2.548
	GH-4-A	9.075	7.352	20.806	9.710	7.875	19.508
	ÜK-4-A	-0.414	1.175	12.478	-0.380	1.115	10.820
	Ü-4-A	-3.809	-3.301	1.872	-3.449	-3.026	1.186

Çizelge 3.17. 1-A, 2-A, 3-A ve 4-A tepkimelerine ait tepkime enerjileri (ΔE), tepkime entalpi değişimleri (ΔH), tepkime engeli enerjileri (ΔE^\ddagger), aktivasyon enerjileri (E_a), tepkime serbest enerji değişimleri (ΔG) ve tepkime hız sabitleri

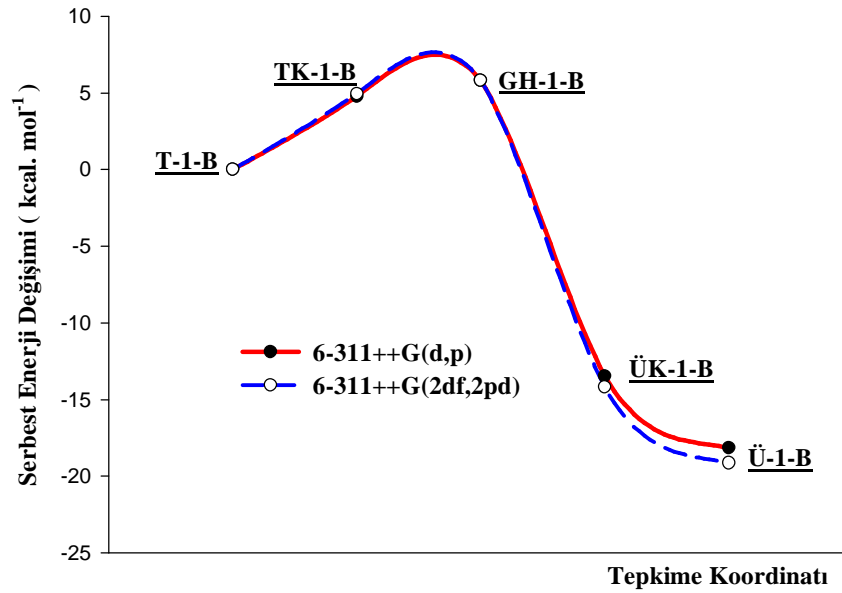
Tepkimeler	6-311++G(d,p)					
	ΔE^a	ΔH^b	ΔE^\ddagger	E_a^d	$k (s^{-1})$	ΔG^e
1-A	-10.883	-11.753	2.470	0.068	2.48×10^8	-13.509
2-A	-9.907	-10.467	3.925	1.733	8.27×10^6	-11.916
3-A	5.955	6.235	12.695	10.901	1.50×10^{-1}	5.940
4-A	-3.809	-3.301	9.075	7.352	3.47×10^{-3}	1.872
Tepkimeler	6-311++G(2df,2pd)					
	ΔE	ΔH	ΔE^\ddagger	E_a	$k (s^{-1})$	ΔG
1-A	-11.764	-12.624	2.209	-0.743	5.98×10^7	-14.377
2-A	-10.848	-11.418	3.482	1.320	3.25×10^7	-13.353
3-A	5.303	5.663	12.672	10.970	4.10×10^{-2}	5.591
4-A	-3.449	-3.026	9.710	7.875	3.10×10^{-2}	1.186

^{a,b,c,d,e} ΔE , ΔH , ΔE^\ddagger , E_a ve ΔG değerleri kcal.mol⁻¹ biriminde verilmiştir. Bu değerlerin bulunduğu çizelgelerde birimler aynıdır.

3.3. Etan Gazı Tepkimelerine Ait Elde Edilen Bulgular



Şekil 3.9. Etan gazı ile hidroksil radikali arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesi için tepkenlere (T-1-B), tepken kompleksine (TK-1-B), geçiş haline (GH-1-B), ürün kompleksine (ÜK-1-B) ve ürünlere (Ü-1-B) ait optimize yapılar



Şekil 3.10. Etan gazı ile hidroksil radikali arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesine ait serbest enerji değişimi

Çizelge 3.18. Etan gazı ile hidroksil radikali arasındaki hidrojen ayrılması tepkimesine ait yapısal parametreler

Parametreler	UB3LYP/6-311++G(d,p)			UB3LYP/6-311++G(2df,2pd)		
	TK-1-B	GH-1-B	ÜK-1-B	TK-1-B	GH-1-B	ÜK-1-B
r (H1O2)	0.9750	0.9723	0.9620	0.9731	0.9709	0.9608
r (O2H5)	1.9533	1.4644	0.9683	1.8700	1.4842	0.9676
r (C3C4)	1.5279	1.5178	1.4879	1.5235	1.5151	1.4840
r (C3H5)	1.1047	1.1655	2.3248	1.1057	1.1572	2.3023
r (C3H6)	1.0934	1.0922	1.0844	1.0906	1.0896	1.0816
r (C3H7)	1.0937	1.0923	1.0844	1.0909	1.0897	1.0816
r (C4H8)	1.0945	1.0965	1.1026	1.0920	1.0936	1.1000
r (C4H9)	1.0931	1.0925	1.0935	1.0903	1.0899	1.0909
r (C4H10)	1.0932	1.0924	1.0935	1.0904	1.0898	1.0909
< C4C3H5	110.35	108.15	95.24	110.28	108.50	96.93
< C4C3H6	111.98	113.67	120.49	112.16	113.59	120.56
< C4C3H7	111.65	113.41	120.49	111.87	113.32	120.56
< H5C3H6	106.76	104.76	94.13	106.52	104.84	92.95
< H5C3H7	107.86	106.18	94.13	107.59	106.14	92.98
< H6C3H7	108.03	109.99	117.19	108.18	109.82	117.19
< C3C4H8	111.03	110.44	111.13	110.98	110.49	111.23
< C3C4H9	111.31	111.44	111.97	111.35	111.47	111.97
< C3C4H10	111.39	111.48	111.97	111.41	111.49	111.97
< H8C4H9	107.63	107.61	106.54	107.61	107.59	106.49
< H1H5C3	135.26	144.89	151.19	139.04	144.65	151.61
< O2H5C3	160.50	175.36	171.41	165.45	175.26	171.10
τ H5C3C4H8	-179.65	-179.01	-179.99	-179.61	-179.40	-179.89
τ H5C3C4H9	-59.76	-59.46	-60.98	-59.75	-59.82	-60.87
τ H5C3C4H10	60.41	61.33	60.98	60.48	60.97	61.09
τ H6C3C4H8	-60.87	-63.14	-82.06	-61.08	-63.24	-82.30
τ H6C3C4H9	59.01	56.41	36.95	58.78	56.34	36.72
τ H6C3C4H10	179.18	177.21	158.92	179.02	177.13	158.67
τ H7C3C4H8	60.41	63.49	82.07	60.69	62.99	82.49
τ H7C3C4H9	-179.70	-176.96	-158.91	-179.45	-177.43	-158.49
τ H7C3C4H10	-59.54	-56.16	-36.94	-59.22	-56.64	-36.54
τ C4C3H5H1	-139.63	-147.21	179.94	-136.18	-145.39	179.90
τ C4C3H5O2	-136.10	-120.15	0.03	129.36	-125.36	0.25
τ H6C3H5H1	98.46	91.24	58.78	101.88	92.93	58.63
τ H6C3H5O2	101.99	118.30	-121.13	108.70	112.96	-121.02
τ H7C3H5H1	-17.42	-25.17	-58.90	-13.93	-23.29	-58.82
τ H7C3H5O2	-13.90	1.89	121.19	-7.11	-3.26	121.53
τ C3H5O2H1	-5.81	-30.49	179.93	-10.02	-22.68	179.73

Çizelge 3.19. Etan gazı ile hidroksil radikali arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesine ait toplam enerji değerleri (hartree)

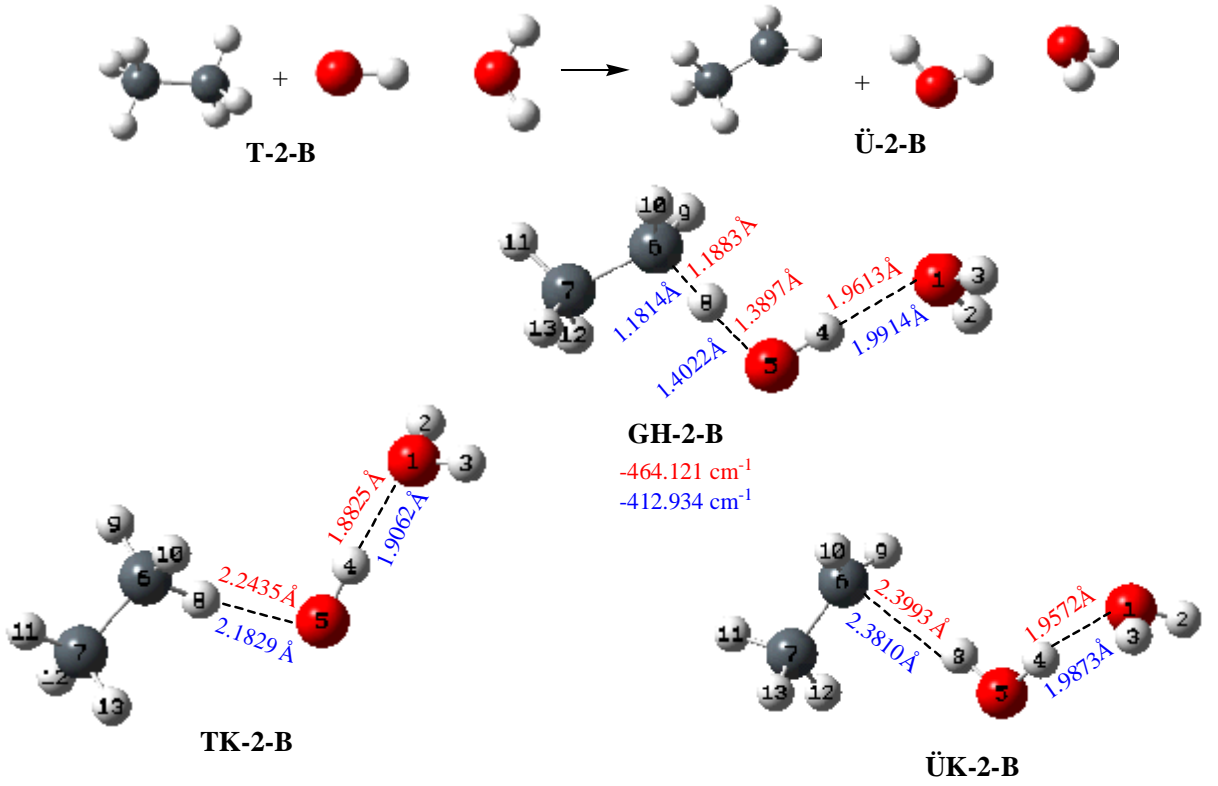
.6-311++G(d,p)				
C_2H_6	$\dot{O}H$	GH-1-B	$CH_3-\dot{C}H_2$	H_2O
-79.8565729510	-75.762412300	-155.619542936	-79.1850609152	-76.458530488
T-1-B	TK-1-B		ÜK-1-B	Ü-1-B
-155.618985251	-155.620156372		-155.646965019	-155.643591403
6-311++G(2df,2pd)				
C_2H_6	$\dot{O}H$	GH-1-B	$CH_3-\dot{C}H_2$	H_2O
-79.8627271694	-75.765572788	-155.629258621	-79.190954183	-76.463541213
T-1-B	TK-1-B		ÜK-1-B	Ü-1-B
-155.628299957	-155.629531282		-155.657660805	-155.654495396

Çizelge 3.20. Etan gazı ile hidroksil radikali arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesine ait ZPE, H-H₀, S ve μ değerleri

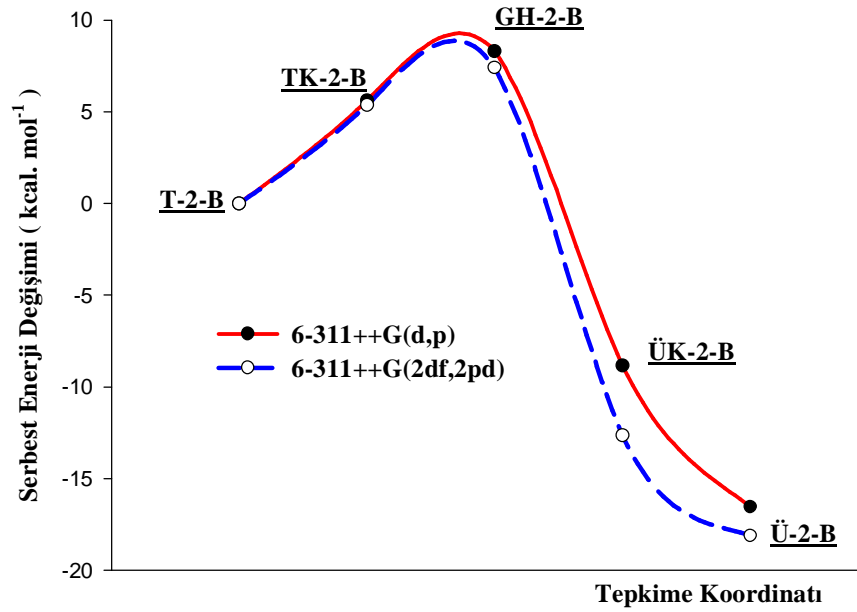
	6-311++G(d,p)				6-311++G(2df,2pd)			
	ZPE	H-H ₀	S	μ	ZPE	H-H ₀	S	μ
C_2H_6	46.63	2.19	57.98	0.00	46.69	2.19	57.98	0.00
$\dot{O}H$	5.30	1.48	42.58	1.83	5.31	1.48	42.58	1.72
TK-1-B	52.44	4.42	84.36	1.71	52.48	4.36	83.32	1.62
GH-1-B	51.28	3.56	75.40	2.05	51.52	3.55	75.07	1.91
ÜK-1-B	51.67	4.93	88.29	2.19	51.79	4.91	87.82	2.03
$CH_3-\dot{C}H_2$	37.02	2.50	61.42	0.34	37.08	2.50	61.41	0.33
H_2O	13.37	1.78	45.09	2.16	13.39	1.78	45.09	1.95

Çizelge 3.21. Etan gazı ile hidroksil radikali arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesine ait bağıl enerji (ΔE), entalpi (ΔH) ve serbest enerji (ΔG) değişimleri (kcal.mol⁻¹)

		6-311++G(d,p)			6-311++G(2df,2pd)		
		ΔE	ΔH	ΔG	ΔE	ΔH	ΔG
1-B Tepkimesi	T-1-B	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	TK-1-B	-0.735	-0.067	4.763	-0.773	-0.195	4.945
	GH-1-B	-0.350	-1.702	5.799	-0.602	-1.794	5.806
	ÜK-1-B	-17.558	-17.150	-13.492	-18.424	-17.986	-14.188
	Ü-1-B	-15.441	-16.371	-18.145	-16.438	-17.358	-19.129



Şekil 3.11. Etan gazı ile hidroksil radikali-su kompleksi arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesi için tepkenlere (T-2-B), tepken kompleksine (TK-2-B), geçiş haline (GH-2-B), ürün kompleksine (ÜK-2-B) ve ürünlere (Ü-2-B) ait optimize yapılar



Şekil 3.12. Etan gazı ile hidroksil radikali-su kompleksi arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesine ait serbest enerji değişimi

Çizelge 3.22. Etan gazı ile hidroksil radikali-su kompleksi arasındaki tepkimeye ait yapısal parametreler

Parametreler	UB3LYP/6-311++G(d,p)			UB3LYP/6-311++G(2df,2pd)		
	TK-2-B	GH-2-B	ÜK-2-B	TK-2-B	GH-2-B	ÜK-2-B
r(O1H2)	0.9625	0.9628	0.9629	0.9615	0.9617	0.9617
r(O1H3)	0.9625	0.9628	0.9629	0.9615	0.9617	0.9617
r(O1H4)	1.8825	1.9613	1.9572	1.9062	1.9914	1.9873
r(H4O5)	0.9837	0.9783	0.9692	0.9823	0.9768	0.9678
r(O5H8)	2.2435	1.3897	0.9657	2.1829	1.4022	0.9650
r(C6C7)	1.5300	1.5165	1.4877	1.5264	1.5134	1.4837
r(C6H8)	1.0961	1.1883	2.3993	1.0944	1.1814	2.3810
r(C6H9)	1.0939	1.0919	1.0840	1.0911	1.0889	1.0812
r(C6H10)	1.0939	1.0916	1.0841	1.0911	1.0893	1.0812
r(C7H11)	1.0943	1.0970	1.1028	1.0916	1.0941	1.1001
r(C7H12)	1.0936	1.0927	1.0936	1.0908	1.0900	1.0909
r(C7H13)	1.0936	1.0927	1.0937	1.0908	1.0900	1.0910
< H2O1H3	106.33	105.69	105.53	106.03	105.59	105.47
< H2O1H4	123.19	116.43	113.65	118.88	111.93	108.73
< H3O1H4	123.21	116.49	113.24	118.90	111.69	108.95
< O1H4H8	128.47	136.59	150.28	126.37	138.43	152.47
< C7C6H8	110.92	107.80	95.62	110.86	108.04	98.03
< C7C6H9	111.43	113.89	120.66	111.51	113.79	120.71
< C7C6H10	111.41	113.84	120.65	111.50	113.86	120.71
< H8C6H9	107.56	104.55	92.23	107.48	105.55	90.81
< H8C6H10	107.65	105.62	93.80	107.58	104.59	92.38
< H9C6H10	107.67	110.32	117.30	107.71	110.23	117.28
< C6C7H11	111.42	110.65	111.33	111.39	110.66	111.42
< H11C7H12	107.59	107.59	106.57	107.58	107.60	106.50
< H4H8C6	145.10	144.47	151.86	146.59	144.71	151.32
< H4O5H8	103.49	98.76	105.29	98.91	98.22	105.49
< O5H8C7	152.22	141.21	140.32	149.21	141.02	141.65
< C6H8O5	166.20	176.39	170.50	169.06	176.51	171.22
τ H2O1H4H8	-105.95	-115.14	-117.95	-112.83	-123.67	-122.28
τ H3O1H4H8	107.97	119.05	121.64	115.51	118.18	123.26
τ H8C6C7H11	-179.97	-179.22	-179.47	-179.94	179.34	-179.38
τ H9C6C7H13	179.75	176.59	157.38	179.71	176.55	157.29
τ C7C6H8H4	-169.87	-151.94	-164.03	-168.50	151.25	-165.46
τ H4O5H8C7	-166.16	-150.56	-167.63	-165.99	150.03	-168.51
τ H4O5H8H9	50.71	79.72	93.84	53.49	30.75	90.79
τ C6H8O5H4	-5.54	-21.39	-169.41	-9.23	24.50	-170.83

Çizelge 3.23. Etan gazı ile hidroksil radikali-su kompleksi arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesine ait toplam enerji değerleri (hartree)

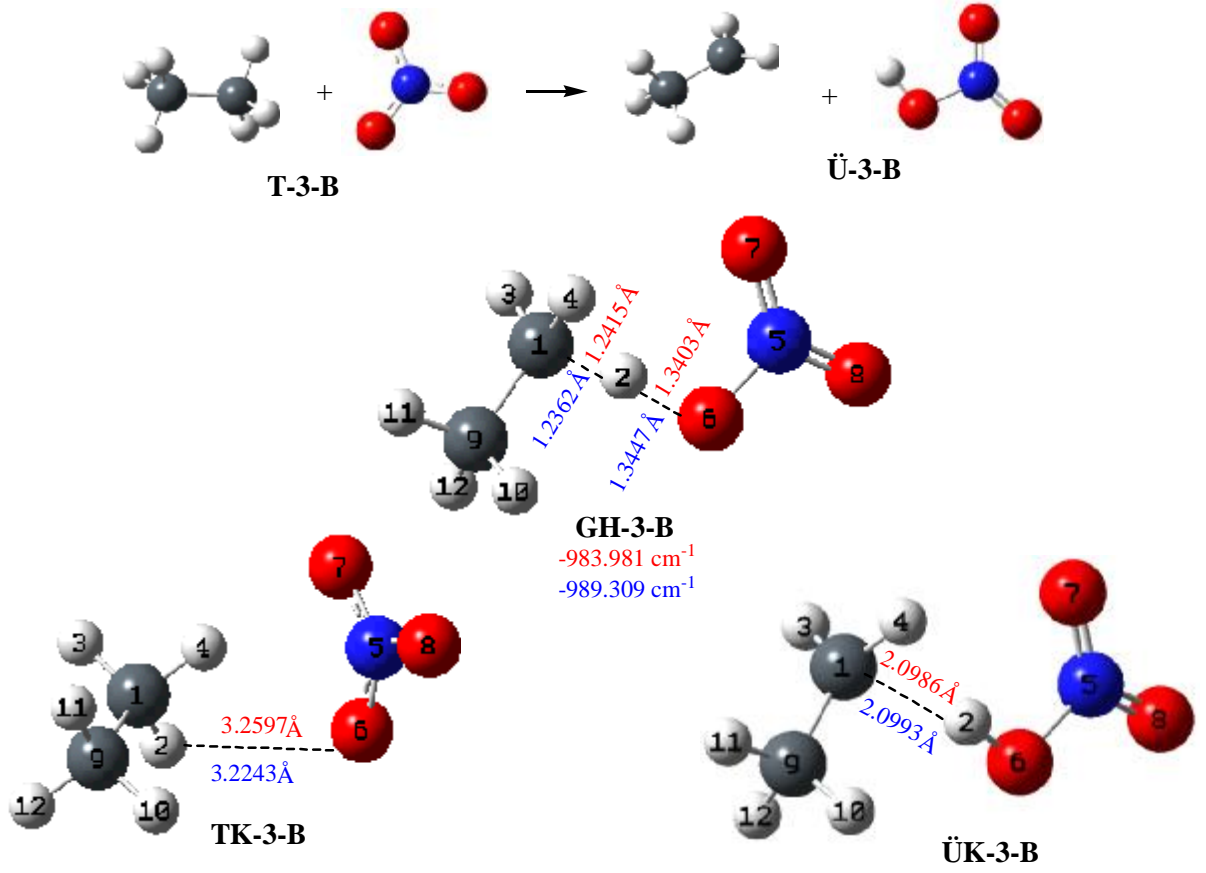
6-311++G(d,p)				
C_2H_6	$HO\cdot-H_2O$	GH-2-B	$CH_3-\dot{C}H_2$	$(H_2O)_2$
-79.856572951	-152.231788020	-232.086325193	-79.1850609152	-152.926350623
T-2-B	TK-2-B		ÜK-2-B	Ü-2-B
-232.088360971	-232.088905082		-232.113756902	-232.111411538
6-311++G(2df,2pd)				
C_2H_6	$HO\cdot-H_2O$	GH-2-B	$CH_3-\dot{C}H_2$	$(H_2O)_2$
-79.8627271694	-152.238349451	-232.099689138	-79.190954183	-152.934857822
T-2-B	TK-2-B		ÜK-2-B	Ü-2-B
-232.101076620	-232.101614940		232.128059258	-232.125812005

Çizelge 3.24. Etan gazı ile hidroksil radikali-su kompleksi arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesine ait ZPE, H-H₀, S ve μ değerleri

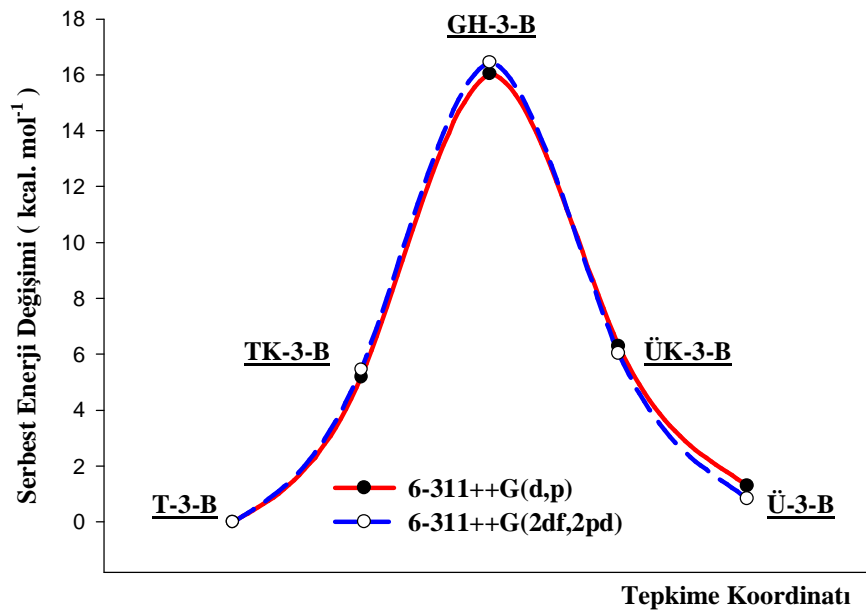
	6-311++G(d,p)				6-311++G(2df,2pd)			
	ZPE	H-H ₀	S	μ	ZPE	H-H ₀	S	μ
C_2H_6	46.63	2.19	57.98	0.00	46.69	2.19	57.98	0.00
$HO\cdot-H_2O$	20.72	3.22	67.34	4.46	20.79	3.14	66.52	4.11
TK-2-B	67.75	6.73	109.14	4.35	67.76	6.73	109.03	3.98
GH-2-B	65.97	5.73	96.22	3.18	66.03	5.80	97.15	2.70
ÜK-2-B	66.90	6.56	103.25	2.38	66.87	7.21	112.44	1.87
$CH_3-\dot{C}H_2$	37.02	2.50	61.42	0.34	37.08	2.50	61.41	0.33
$(H_2O)_2$	29.03	3.59	68.82	3.18	28.93	3.67	69.64	2.69

Çizelge 3.25. Etan gazı ile hidroksil radikali-su kompleksi arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesine ait bağıl enerji (ΔE), entalpi (ΔH) ve serbest enerji (ΔG) değişimleri ($kcal.mol^{-1}$)

		6-311++G(d,p)			6-311++G(2df,2pd)		
		ΔE	ΔH	ΔG	ΔE	ΔH	ΔG
2-B Tepkimesi	T-2-B	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	TK-2-B	-0.341	0.787	5.611	-0.338	0.749	5.361
	GH-2-B	1.278	-0.374	8.302	0.871	-0.701	7.453
	ÜK-2-B	-15.936	-15.828	-9.248?	-16.932	-16.254	-12.658
	Ü-2-B	-14.464	-15.084	-16.551	-15.522	-16.152	-18.105



Şekil 3.13. Etan gazı ile nitrat radikali arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesi için tepkenlere (T-3-B), tepken kompleksine (TK-3-B), geçiş haline (GH-3-B), ürün kompleksine (ÜK-3-B) ve ürünlere (Ü-3-B) ait optimize yapılar



Şekil 3.14. Etan gazı ile nitrat radikali arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesine ait serbest enerji değişimi

Çizelge 3.26. Etan gazı ile nitrat radikali arasındaki hidrojen ayrılması tepkimesine ait yapısal parametreler

Parametreler	UB3LYP/6-311++G(d,p)			UB3LYP/6-311++G(2df,2pd)		
	TK-3-B	GH-3-B	ÜK-3-B	TK-3-B	GH-3-B	ÜK-3-B
r (C1H2)	1.0941	1.2415	2.0986	1.0913	1.2362	2.0993
r(C1H3)	1.0935	1.0909	1.0853	1.0908	1.0883	1.0825
r(C1H4)	1.0941	1.0909	1.0852	1.0914	1.0883	1.0824
r(C1C9)	1.5306	1.5042	1.4878	1.5273	1.5010	1.4839
r(H2O6)	3.2597	1.3403	0.9888	3.2243	1.3447	0.9873
r(N5O6)	1.2337	1.3638	1.4028	1.2309	1.3582	1.3968
r(N5O7)	1.2343	1.2110	1.2122	1.2319	1.2084	1.2101
r(N5O8)	1.2339	1.2107	1.1977	1.2310	1.2093	1.1962
r(C9H10)	1.0935	1.0922	1.0934	1.0908	1.0897	1.0908
r(C9H11)	1.0936	1.0994	1.1025	1.0908	1.0967	1.0999
r(C9H12)	1.0936	1.0922	1.0934	1.0909	1.0897	1.0908
< H2C1H3	107.48	101.35	91.50	107.47	101.30	90.70
< H2C1H4	107.94	101.35	89.94	107.90	101.30	89.17
< H2C1C9	111.17	107.93	105.34	111.20	108.16	106.23
< H3C1C9	111.43	115.94	120.16	111.44	115.93	120.27
< H3C1H4	107.47	111.99	116.57	107.47	111.91	116.58
< H4C1C9	111.16	115.94	120.30	111.17	115.93	120.39
< C1H2O6	128.76	175.52	168.53	129.64	175.61	168.53
< O6N5O7	119.97	118.84	116.39	119.92	118.93	116.30
< O6N5O8	120.11	112.71	114.06	120.17	112.58	114.14
< O7N5O8	119.92	128.45	129.55	119.91	128.49	129.55
< H2O6N5	82.57	110.41	105.08	84.52	109.90	104.85
< C1C9H10	111.37	112.06	112.16	111.37	112.05	112.15
< H10C9H11	107.55	107.18	106.43	107.53	107.16	106.38
τ H2C1C9H10	60.17	61.32	60.41	60.15	61.17	60.32
τ H2C1C9H11	-179.83	-179.99	179.07	-179.85	179.89	179.01
τ H2C1C9H12	-59.85	-61.30	-62.27	-59.86	-61.37	-62.30
τ H3C1C9H10	-179.97	174.11	161.41	-179.96	174.04	160.96
τ H3C1C9H11	-59.96	-67.20	-79.93	-59.96	-67.23	-80.36
τ H3C1C9H12	60.02	51.49	38.73	60.03	51.51	38.33
τ H4C1C9H10	-60.11	-51.47	-38.74	-60.10	-51.71	-38.49
τ H4C1C9H11	59.90	67.22	79.92	59.91	67.02	80.19
τ H4C1C9H12	179.88	-174.10	-161.42	179.89	-174.25	-161.12
τ C1H2O6N5	-11.93	-179.89	-176.79	-5.70	-177.37	-177.48
τ O7N5O6H2	-83.88	0.01	0.16	-89.24	-0.03	0.16
τ O8N5O6H2	96.06	-179.99	-179.86	90.72	179.97	-179.86
τ H3C1O6N5	72.58	58.12	70.80	80.45	58.22	68.55
τ H4C1O6N5	-29.92	-58.18	-45.96	-21.92	-57.94	-48.13
τ C9C1O6N5	-130.51	179.97	-167.57	-123.14	-179.82	-169.75

Çizelge 3.27. Etan gazı ile nitrat radikali arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesine ait toplam enerji değerleri (hartree)

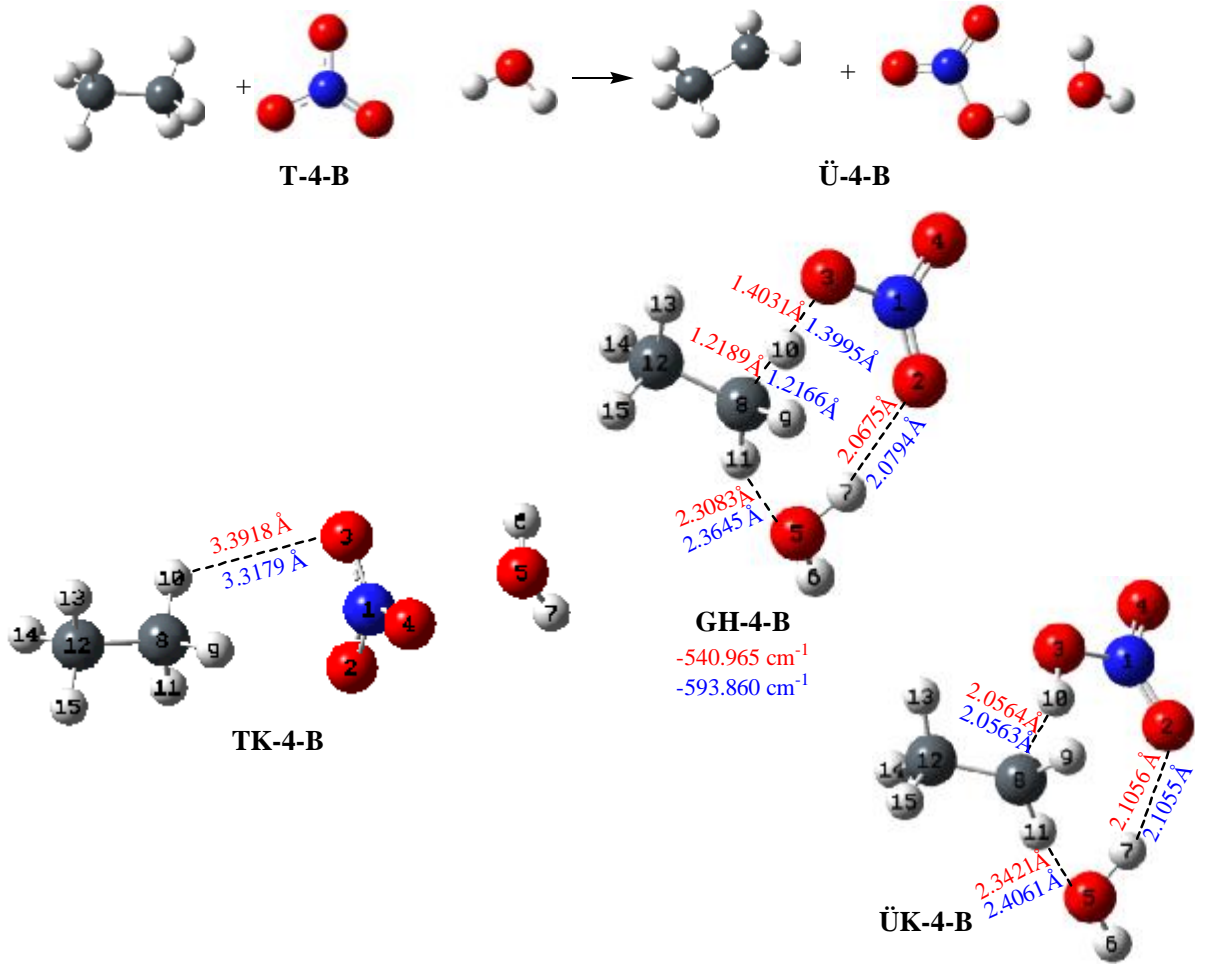
6-311++G(d,p)				
C_2H_6	NO_3	GH-3-B	$CH_3-\dot{C}H_2$	HNO_3
-79.856572951	-280.309323548	-360.153801768	-79.185060915	-280.978608246
T-3-B	TK-3-B		ÜK-3-B	Ü-3-B
-360.165896499	-360.166249989		-360.169982602	-360.163669161
6-311++G(2df,2pd)				
C_2H_6	NO_3	GH-3-B	$CH_3-\dot{C}H_2$	HNO_3
-79.862727169	-280.326498264	-360.177018584	-79.190954183	-280.997268371
T-3-B	TK-3-B		ÜK-3-B	Ü-3-B
-360.189225433	-360.189526992		-360.194338857	-360.188222554

Çizelge 3.28. Etan gazı ile nitrat radikali arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesine ait ZPE, H-H₀, S ve μ değerleri

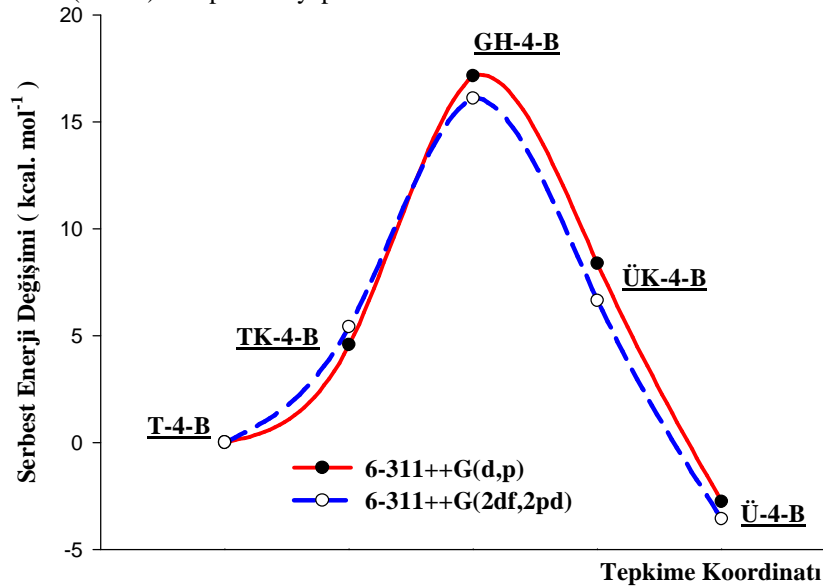
	6-311++G(d,p)				6-311++G(2df,2pd)			
	ZPE	H-H ₀	S	μ	ZPE	H-H ₀	S	μ
C_2H_6	46.63	2.19	57.98	0.00	46.69	2.19	57.98	0.00
NO_3	6.75	2.42	66.08	0.00	6.63	2.51	66.72	0.00
TK-3-B	53.69	6.12	110.02	0.11	53.65	6.19	109.89	0.10
GH-3-B	52.07	4.74	89.79	4.45	52.17	4.73	89.48	4.36
ÜK-3-B	54.47	5.59	99.31	3.91	54.62	5.58	98.99	3.86
CH₃-$\dot{C}H_2$	37.02	2.50	61.42	0.34	37.08	2.50	61.41	0.33
HNO_3	16.46	2.23	63.69	2.38	16.53	2.21	63.59	2.33

Çizelge 3.29. Etan gazı ile nitrat radikali arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesine ait bağıl enerji (ΔE), entalpi (ΔH) ve serbest enerji (ΔG) değişimleri (kcal.mol⁻¹)

		6-311++G(d,p)			6-311++G(2df,2pd)		
		ΔE	ΔH	ΔG	ΔE	ΔH	ΔG
3-B	T-3-B	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	TK-3-B	-0.222	1.006	5.192	-0.189	1.039	5.455
	GH-3-B	7.590	5.818	16.036	7.660	5.948	16.449
	ÜK-3-B	-2.564	-1.086	6.293	-3.209	-1.621	6.044
	Ü-3-B	1.398	1.618	1.305	0.629	0.929	0.840



Şekil 3.15. Etan gazı ile nitrat radikali-su kompleksi arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesi için tepkenlere (T-4-B), tepken kompleksine (TK-4-B), geçiş haline (GH-4-B), ürün kompleksine (ÜK-4-B) ve ürünlere (Ü-4-B) ait optimize yapılar



Şekil 3.16. Etan gazı ile nitrat radikali-su kompleksi arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesine ait serbest enerji değişimi

Çizelge 3.30. Etan gazı ile nitrat radikali-su kompleksi arasındaki hidrojen ayrılması tepkimesine ait yapısal parametreler

Parametreler	UB3LYP/6-311++G(d,p)			UB3LYP/6-311++G(2df,2pd)		
	TK-4-B	GH-4-B	ÜK-4-B	TK-4-B	GH-4-B	ÜK-4-B
r (N1O2)	1.2343	1.2182	1.2188	1.2305	1.2153	1.2166
r (N1O3)	1.2307	1.3468	1.3887	1.2275	1.3431	1.3838
r (N1O4)	1.2341	1.2104	1.1968	1.2335	1.2086	1.1950
r (N1O5)	2.8322	3.8121	3.7412	2.9311	3.8552	3.8331
r (O2H7)	3.6792	2.0675	2.1056	3.5479	2.0794	2.1055
r (O3H10)	3.3918	1.4031	0.9941	3.3179	1.3995	0.9925
r (O5H6)	0.9620	0.9614	0.9616	0.9610	0.9603	0.9605
r (O5H7)	0.9619	0.9661	0.9653	0.9610	0.9648	0.9642
r (O5H11)	6.4432	2.3083	2.3421	6.4890	2.3645	2.4061
r (C8H9)	1.0937	1.0919	1.0861	1.0910	1.0892	1.0833
r (C8H10)	1.0938	1.2189	2.0564	1.0911	1.2166	2.0563
r (C8H11)	1.0938	1.0917	1.0861	1.0911	1.0889	1.0831
r (C8C12)	1.5307	1.5044	1.4887	1.5275	1.5012	1.4847
r (C12H13)	1.0936	1.0926	1.0940	1.0909	1.0899	1.0912
r (C12H14)	1.0936	1.0920	1.0932	1.0909	1.0895	1.0906
r (C12H15)	1.0937	1.0999	1.1026	1.0909	1.0970	1.1000
< O2N1O3	120.28	119.25	116.86	120.75	119.33	116.77
< O2N1O4	119.41	127.41	128.64	119.26	127.51	128.67
< O2N1O5	91.94	39.28	43.03	91.15	38.59	40.38
< O3N1O4	120.30	113.34	114.50	119.99	113.16	114.56
< O3N1O5	87.36	90.27	86.63	87.36	91.09	88.51
< O4N1O5	91.66	144.24	143.00	92.33	143.95	143.20
< N1O3H10	86.84	112.69	106.46	87.55	112.07	106.21
< N1O5H6	122.64	133.31	136.91	115.61	128.49	131.52
< N1O5H7	131.80	30.24	36.26	124.31	26.83	29.94
< H6O5H7	105.57	105.90	105.90	105.39	105.77	105.75
< H9C8H10	107.62	101.83	94.66	107.61	101.79	92.98
< H9C8H11	107.60	112.53	117.30	107.59	112.33	117.17
< H9C8C12	111.28	115.28	119.48	111.28	115.32	119.62
< H10C8H11	107.64	101.20	87.64	107.63	101.41	89.44
< H10C8C12	111.25	107.69	104.25	111.27	107.85	104.31
< H10C8H13	95.90	93.14	90.88	95.92	93.24	90.47
< O3H10C8	120.05	171.99	162.61	120.48	171.83	163.09
< C8C12H13	111.34	112.42	112.41	111.35	112.38	112.43
< H13C12H14	107.54	108.97	108.82	107.53	108.90	108.80
τ O2N1O3H10	90.76	1.65171	0.89	89.62	1.95	1.02
τ O5N1O3H10	-178.53	29.46	32.61	179.39	29.57	30.96
τ O3N1O5H6	-1.47	168.47	162.05	-11.34	163.51	166.69
τ O3N1O5H7	178.70	-161.96	-159.19	-144.44	-159.92	-157.50
τ N1O3H10C8	-0.44	176.12	173.62	0.77	171.60	173.58
τ H9C8H10O3	59.49	-100.96	-98.77	58.68	-98.43	-94.56
τ H11C8H10O3	-56.23	142.90	144.02	-57.01	145.59	148.26
τ C12C8H10O3	-178.36	20.69	23.24	-179.16	23.32	27.05
τ H9C8C12H14	-179.99	174.82	163.18	-179.99	174.87	162.41
τ H10C8C12H14	60.01	61.95	59.31	60.01	61.93	60.48
τ H11C8C12H14	-60.00	-50.56	-36.41	-60.00	-50.89	-37.42

Çizelge 3.31. Etan gazı ile nitrat radikali-su kompleksi arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesine ait toplam enerji değerleri (hartree)

6-311++G(d,p)				
C_2H_6	$NO_3\dot{-}H_2O$	GH-4-B	$CH_3\dot{-}CH_2$	HNO_3-H_2O
-79.856572951	-356.769368193	-436.619671277	-79.185060915	-357.454212640
T-4-B	TK-4-B		ÜK-4-B	Ü-4-B
-436.625941144	-436.629305128		-436.635357119	-436.639273555
6-311++G(2df,2pd)				
C_2H_6	$NO_3\dot{-}H_2O$	GH-4-B	$CH_3\dot{-}CH_2$	HNO_3-H_2O
-79.862727169	-356.791449302	-436.646800219	-79.190954183	-357.476165869
T-4-B	TK-4-B		ÜK-4-B	Ü-4-B
-436.654176471	-436.656333695		-436.663621695	-436.667120052

Çizelge 3.32. Etan gazı ile nitrat radikali-su kompleksi arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesine ait ZPE, H-H₀, S ve μ değerleri

	6-311++G(d,p)				6-311++G(2df,2pd)			
	ZPE	H-H ₀	S	μ	ZPE	H-H ₀	S	μ
C_2H_6	46.63	2.19	57.98	0.00	46.69	2.19	57.98	0.00
$NO_3\dot{-}H_2O$	21.08	5.27	100.85	2.18	21.30	5.16	97.44	1.92
TK-4-B	67.87	9.01	140.22	2.29	67.90	9.01	135.99	2.06
GH-4-B	67.21	7.03	109.42	2.94	67.15	7.12	111.32	2.78
ÜK-4-B	69.49	7.78	116.02	2.48	69.47	7.89	118.03	2.31
$CH_3\dot{-}CH_2$	37.02	2.50	61.42	0.34	37.08	2.50	61.41	0.33
HNO_3-H_2O	31.93	4.16	80.12	4.55	31.98	4.14	79.95	4.26

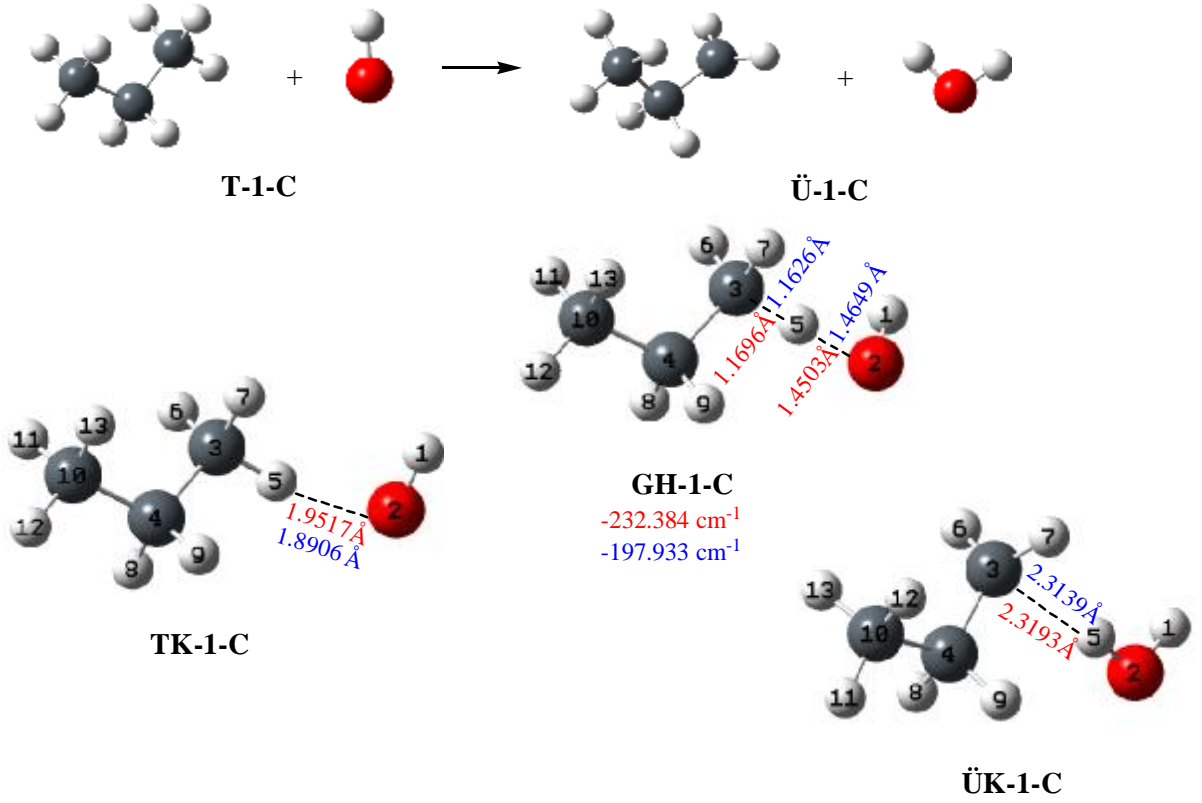
Çizelge 3.33. Etan gazı ile nitrat radikali-su kompleksi arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesine ait bağıl enerji (ΔE), entalpi (ΔH) ve serbest enerji (ΔG) değişimleri (kcal.mol⁻¹)

		6-311++G(d,p)			6-311++G(2df,2pd)		
		ΔE	ΔH	ΔG	ΔE	ΔH	ΔG
4-B Tepkimesi	T-4-B	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	TK-4-B	-2.111	-0.993	4.556	-1.353	-0.375	5.418
	GH-4-B	3.934	2.412	17.144	4.629	2.967	16.115
	ÜK-4-B	-5.909	-4.401	8.363	-5.927	-4.499	6.645
	Ü-4-B	-8.366	-7.926	-2.771	-8.122	-7.762	-3.570

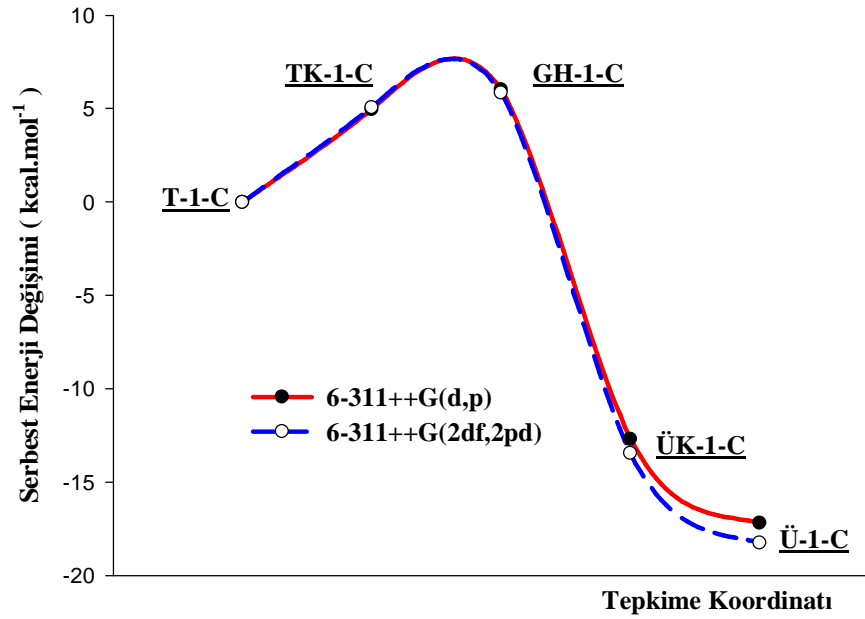
Çizelge 3.34. 1-B, 2-B, 3-B ve 4-B tepkimelerine ait tepkime enerjileri (ΔE), tepkime entalpi değişimleri (ΔH), tepkime engeli enerjileri (ΔE^\ddagger), aktivasyon enerjileri (E_a), tepkime serbest enerji değişimleri (ΔG) ve tepkime hız sabitleri

Tepkimeler	6-311++G(d,p)					
	ΔE	ΔH	ΔE^\ddagger	E_a	$k (s^{-1})$	ΔG
1-B	-15.441	-16.371	-0.350	-1.702	3.48×10^8	-18.145
2-B	-14.464	-15.084	1.278	-0.374	5.10×10^6	-16.551
3-B	1.398	1.618	7.590	5.818	1.09×10^1	1.305
4-B	-8.366	-7.926	3.934	2.412	1.68	-2.771
Tepkimeler	6-311++G(2df,2pd)					
	ΔE	ΔH	ΔE^\ddagger	E_a	$k (s^{-1})$	ΔG
1-B	-16.438	-17.358	-0.602	-1.794	3.44×10^8	-19.129
2-B	-15.522	-16.152	0.871	-0.701	2.14×10^7	-18.105
3-B	0.629	0.929	7.660	5.948	5.43	0.840
4-B	-8.122	-7.762	4.629	2.967	8.92	-3.570

3.4. Propan Gazı Tepkimelerine Ait Elde Edilen Bulgular



Şekil 3.17. Propan gazı ile hidroksil radikali arasındaki birincil hidrojen ayrılma tepkimesi için tepkenlere (T-1-C), tepken kompleksine (TK-1-C), geçiş haline (GH-1-C), ürün kompleksine (ÜK-1-C) ve ürünlere (Ü-1-C) ait optimize yapılar



Şekil 3.18. Propan gazı ile hidroksil radikali arasındaki birincil hidrojen ayrılma tepkimesine ait serbest enerji değişimi

Çizelge 3.35. Propan gazı ile hidroksil radikali arasındaki birincil hidrojen ayrılma tepkimesine ait yapısal parametreler

Parametreler	UB3LYP/6-311++G(d,p)			UB3LYP/6-311++G(2df,2pd)		
	TK-1-C	GH-1-C	ÜK-1-C	TK-1-C	GH-1-C	ÜK-1-C
r (H1O2)	0.9750	0.9721	0.9620	0.9732	0.9707	0.9608
r (H1H5)	2.2683	1.8578	1.5301	2.1873	1.8595	1.5306
r (O2H5)	1.9517	1.4503	0.9684	1.8906	1.4649	0.9674
r (C3C4)	1.5293	1.5200	1.4910	1.5253	1.5170	1.4870
r (C3H5)	1.1046	1.1696	2.3193	1.1045	1.1626	2.3139
r (C3H6)	1.0945	1.0933	1.0854	1.0917	1.0906	1.0825
r (C3H7)	1.0949	1.0931	1.0853	1.0921	1.0905	1.0825
r (C4H8)	1.0953	1.0945	1.0953	1.0926	1.0918	1.0926
r (C4H9)	1.0953	1.0945	1.0952	1.0926	1.0919	1.0927
r (C4C10)	1.5329	1.5370	1.5490	1.5298	1.5334	1.5457
r (C10H11)	1.0946	1.0941	1.0938	1.0919	1.0915	1.0911
r (C10H12)	1.0936	1.0936	1.0930	1.0909	1.0909	1.0903
r (C10H13)	1.0947	1.0940	1.0930	1.0920	1.0914	1.0903
< C4C3H5	110.48	108.21	96.11	110.45	108.45	98.66
< C4C3H6	111.75	113.25	120.44	111.86	113.19	120.52
< C4C3H7	111.42	113.52	120.46	111.56	113.43	120.47
< H5C3H6	106.98	106.32	95.01	106.86	106.22	93.03
< H5C3H7	108.04	104.94	93.29	107.84	105.13	92.14
< H6C3H7	107.99	109.98	117.01	108.07	109.84	117.06
< C3C4H8	109.33	109.51	110.01	109.36	109.52	110.01
< C3C4H9	109.40	109.47	110.00	109.42	109.50	109.99
< C3C4C10	112.74	112.16	112.78	112.69	112.18	112.85
< H8C4H9	106.19	106.52	106.84	106.17	106.46	106.82
< H1H5C3	135.13	143.65	149.18	137.45	144.01	149.55
< O2H5C3	160.38	174.72	173.27	163.74	175.05	173.13
< C4C10H11	111.17	111.24	110.33	111.18	111.23	110.35
< H11C10H12	107.72	107.83	108.16	107.74	107.83	108.17
τ H5C3C4H8	-57.87	-58.74	-59.51	-57.78	-58.57	-59.67
τ H5C3C4H9	58.03	57.69	57.92	58.12	57.82	57.72
τ H5C3C4C10	-179.88	179.44	179.23	-179.79	179.60	178.99
τ H6C3C4H8	61.12	58.85	39.98	61.11	59.03	39.06
τ H6C3C4C10	-60.89	-62.96	-81.29	-60.90	-62.81	-82.27
τ C4C3H5H1	-139.90	148.77	177.46	-140.72	151.76	177.67
τ C3H5O2H1	-5.81	13.36	-170.09	-5.84	13.78	-176.34
τ C4C3H5O2	-136.38	137.12	-14.31	-136.89	139.65	-6.71
τ H7C3H5H1	-17.79	-89.72	-61.42	-18.58	-86.61	-61.07
τ H7C3H5O2	-14.27	-101.37	106.80	-14.75	-98.73	114.55
τ C3C4C10H11	59.61	60.23	179.98	59.59	60.20	-179.96
τ C3C4C10H12	179.68	-179.85	-60.10	179.69	-179.84	-60.02
τ H8C4C10H11	-62.31	-61.57	57.86	-62.35	-61.63	57.86
τ H8C4C10H13	177.84	178.27	-62.06	177.85	178.30	-62.10
τ H9C4C10H11	-178.35	-178.03	-57.87	-178.37	-178.02	-57.82
τ H9C4C10H13	61.80	61.80	-177.79	61.83	61.91	-177.78

Çizelge 3.36. Propan gazı ile hidroksil radikali arasındaki birincil hidrojen ayrılma tepkimesine ait toplam enerji değerleri (hartree)

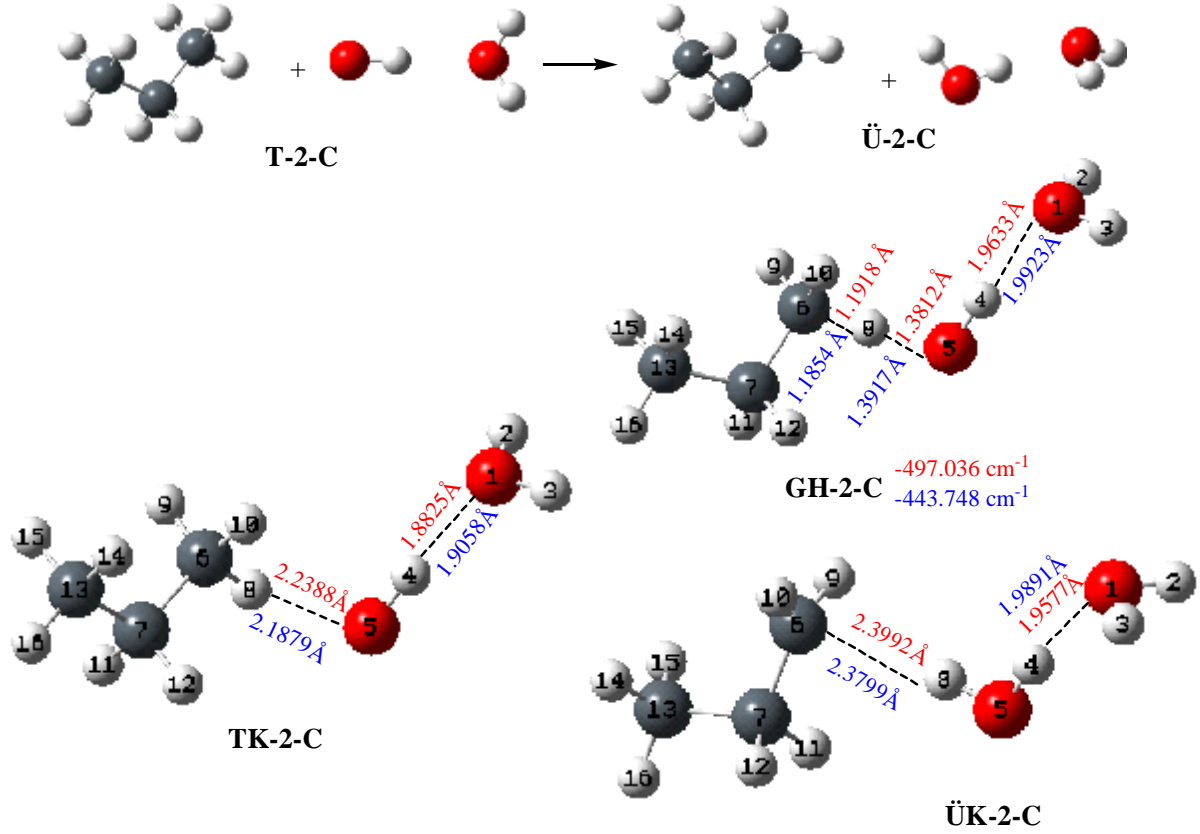
6-311++G(d,p)				
C_3H_8	$\dot{O}H$	GH-1-C	$CH_3-CH_2-\dot{C}H_2$	H_2O
-119.181128860	-75.762412300	-194.944039423	-118.508908614	-76.458530488
T-1-C	TK-1-C		ÜK-1-C	Ü-1-C
-194.943541160	-194.944769503		-194.970850144	-194.967439102
6-311++G(2df,2pd)				
C_3H_8	$\dot{O}H$	GH-1-C	$CH_3-CH_2-\dot{C}H_2$	H_2O
-119.189884783	-75.765572788	-194.956327270	-118.517345302	-76.463541213
T-1-C	TK-1-C		ÜK-1-C	Ü-1-C
-194.955457571	-194.956719440		-194.984078753	-194.980886515

Çizelge 3.37. Propan gazı ile hidroksil radikali arasındaki birincil hidrojen ayrılma tepkimesine ait ZPE, $H-H_0$, S ve μ değerleri

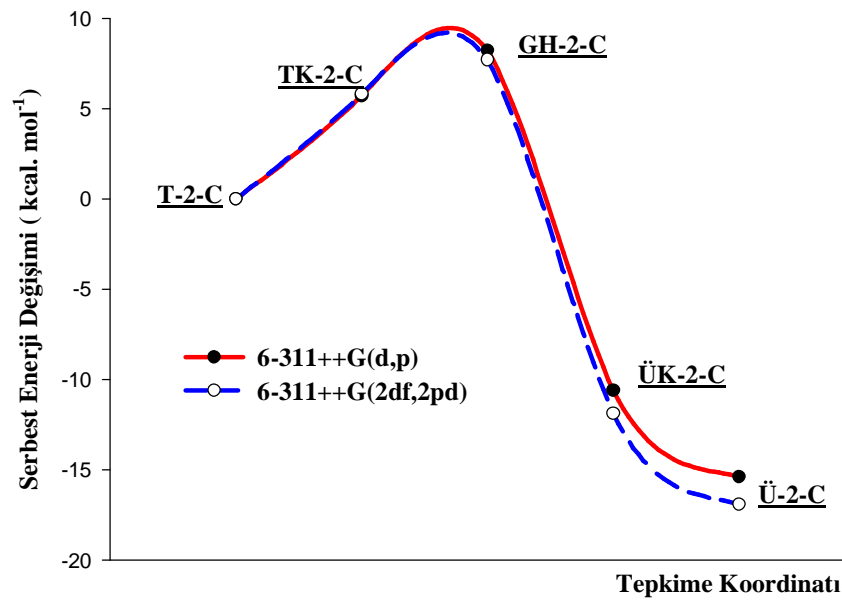
	6-311++G(d,p)				6-311++G(2df,2pd)			
	ZPE	$H-H_0$	S	μ	ZPE	$H-H_0$	S	μ
C_3H_8	64.56	2.86	65.63	0.09	64.65	2.86	65.62	0.09
$\dot{O}H$	5.30	1.48	42.58	1.83	5.31	1.48	42.58	1.72
TK-1-C	70.37	5.12	91.34	1.63	70.45	5.08	90.69	1.55
GH-1-C	69.13	4.30	82.36	2.05	69.34	4.30	82.50	1.91
ÜK-1-C	69.88	5.62	95.61	2.23	70.00	5.61	95.42	2.08
$CH_3-CH_2-\dot{C}H_2$	55.12	2.65	65.48	0.32	55.21	2.65	66.47	0.33
H_2O	13.37	1.78	45.09	2.16	13.39	1.78	45.09	1.95

Çizelge 3.38. Propan gazı ile hidroksil radikali arasındaki birincil hidrojen ayrılma tepkimesine ait bağıl enerji (ΔE), entalpi (ΔH) ve serbest enerji (ΔG) değişimleri (kcal.mol⁻¹)

		6-311++G(d,p)			6-311++G(2df,2pd)		
		ΔE	ΔH	ΔG	ΔE	ΔH	ΔG
1-C Tepkimesi	T-1-C	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	TK-1-C	-0.771	-0.073	4.957	-0.792	-0.154	5.067
	GH-1-C	-0.313	-1.675	6.032	-0.546	-1.798	5.864
	ÜK-1-C	-17.137	-16.429	-12.672	-17.960	-17.242	-13.432
	Ü-1-C	-14.996	-16.456	-17.159	-15.957	-17.227	-18.229



Şekil 3.19. Propan gazı ile hidroksil radikali-su kompleksi arasındaki birincil hidrojen ayrılma tepkimesi için tepkenlere (T-2-C), tepken kompleksine (TK-2-C), geçiş haline (GH-2-C), ürün kompleksine (ÜK-2-C) ve ürünlere (Ü-2-C) ait optimize yapılar



Şekil 3.20. Propan gazı ile hidroksil radikali-su kompleksi arasındaki birincil hidrojen ayrılma tepkimesine ait serbest enerji değişimi

Çizelge 3.39. Propan gazı ile hidroksil radikali-su kompleksi arasındaki birincil hidrojen ayrılma tepkimesine ait yapısal parametreler

Parametreler	UB3LYP/6-311++G(d,p)			UB3LYP/6-311++G(2df,2pd)		
	TK-2-C	GH-2-C	ÜK-2-C	TK-2-C	GH-2-C	ÜK-2-C
r (O1H2)	0.9625	0.9628	0.9629	0.9615	0.9617	0.9618
r (O1H3)	0.9625	0.9628	0.9629	0.9615	0.9617	0.9618
r (O1H4)	1.8825	1.9633	1.9577	1.9058	1.9923	1.9891
r (H4O5)	0.9837	0.9782	0.9692	0.9823	0.9767	0.9678
r (H4H8)	2.6378	1.8118	1.5381	2.5297	1.8121	1.5384
r (O5H8)	2.2388	1.3812	0.9658	2.1879	1.3917	0.9650
r (C6C7)	1.5308	1.5184	1.4908	1.5272	1.5152	1.4869
r (C6H8)	1.0961	1.1918	2.3992	1.0943	1.1854	2.3799
r (C6H9)	1.0951	1.0931	1.0849	1.0923	1.0903	1.0821
r (C6H10)	1.0950	1.0927	1.0850	1.0922	1.0900	1.0822
r (C7H11)	1.0958	1.0947	1.0952	1.0931	1.0921	1.0928
r (C7H12)	1.0958	1.0947	1.0955	1.0931	1.0920	1.0927
r (C7C13)	1.5321	1.5373	1.5487	1.5288	1.5339	1.5455
r (C13H14)	1.0950	1.0943	1.0932	1.0922	1.0916	1.0905
r (C13H15)	1.0949	1.0942	1.0932	1.0922	1.0915	1.0905
r (C13H16)	1.0939	1.0939	1.0940	1.0912	1.0911	1.0913
< H2O1H3	106.33	105.67	105.53	106.00	105.59	105.45
< H2O1H4	122.99	115.78	113.61	118.34	111.47	108.65
< H3O1H4	123.49	123.49	113.11	119.32	112.40	108.56
< O1H4H8	127.52	137.52	150.53	125.54	138.02	152.89
< O1H4O5	176.61	173.59	172.19	175.63	172.48	169.93
< C7C6H8	111.15	108.30	95.89	111.14	108.21	98.18
< C7C6H9	111.22	113.75	120.64	111.27	113.71	120.65
< C7C6H10	111.14	113.64	120.59	111.20	113.57	120.68
< H8C6H9	107.64	104.23	92.40	107.57	104.72	91.14
< H9C6H10	107.63	110.25	117.18	107.63	110.17	117.16
< C6C7H11	109.34	109.49	109.94	109.36	109.53	109.94
< C6C7H12	109.32	109.48	109.94	109.34	109.48	109.96
< C6C7C13	113.06	112.36	112.96	113.03	112.33	113.01
< C6H8O5	162.79	174.73	171.79	163.71	175.76	172.08
< H11C7H12	106.04	106.42	106.75	106.00	106.39	106.74
< H4H8C6	141.74	142.66	150.65	141.52	143.76	150.43
< H4O5H8	102.83	98.90	105.29	98.66	98.31	105.50
τ H2O1H4H8	-104.15	-112.82	-117.85	-109.33	-117.18	-121.82
τ H3O1H4H8	109.61	122.11	121.87	119.22	124.50	123.98
τ O1H4H8C6	-6.88	-3.17	-2.55	-8.06	-3.52	-2.97
τ O1H4O5H8	-173.45	-174.99	179.91	-170.08	-174.50	179.94
τ H8C6C7H11	-57.94	-57.01	-58.46	-57.85	-57.93	-57.58
τ H8C6C7C13	179.90	-178.84	-179.87	179.98	-179.78	-178.94
τ H9C6C7H11	61.98	-63.47	37.86	62.01	57.95	38.65
τ H10C6C7H11	-178.12	-174.38	-156.94	-178.01	-175.00	-155.78
τ C7C6H8H4	-147.17	-133.18	-162.87	-146.20	-148.65	-162.92
τ C7C6H8O5	-139.31	-119.44	6.08	-136.41	-130.76	3.79
τ H10C6H8H4	-25.09	-10.94	-41.49	-24.07	-26.64	-41.38
τ H10C6H8O5	-17.23	2.80	127.46	-14.28	-8.76	125.32
τ C6C7C13H15	59.88	60.12	59.94	59.87	59.98	59.87
τ C6H8O5H4	-13.46	-15.66	-171.11	-15.99	-19.91	-169.21

Çizelge 3.40. Propan gazı ile hidroksil radikali-su kompleksi arasındaki birincil hidrojen ayrılma tepkimesine ait toplam enerji değerleri (hartree)

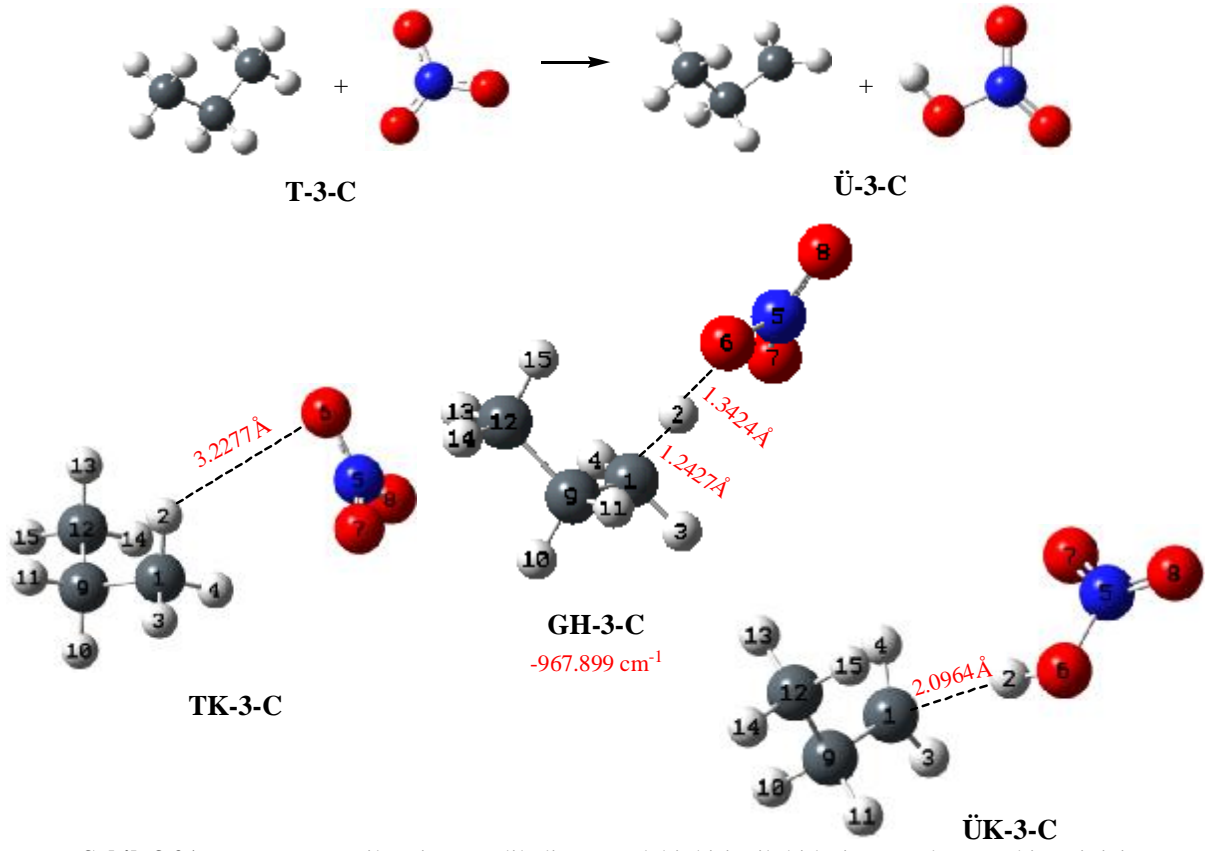
6-311++G(d,p)				
C_3H_8	$\dot{H}O-H_2O$	GH-2-C	$CH_3-CH_2-\dot{C}H_2$	$(H_2O)_2$
-119.181128860	-152.231788020	-271.410728500	-118.508908614	-152.926350623
T-2-C	TK-2-C		ÜK-2-C	Ü-2-C
-271.412916880	-271.413491877		-271.437611235	-271.435259237
6-311++G(2df,2pd)				
C_3H_8	$\dot{H}O-H_2O$	GH-2-C	$CH_3-CH_2-\dot{C}H_2$	$(H_2O)_2$
-119.189884783	-152.238349451	-271.426666932	-118.517345302	-152.934857822
T-2-C	TK-2-C		ÜK-2-C	Ü-2-C
-271.428234234	-271.428792235		-271.454443768	-271.452203124

Çizelge 3.41. Propan gazı ile hidroksil radikali-su kompleksi arasındaki birincil hidrojen ayrılma tepkimesine ait ZPE, H-H₀, S ve μ değerleri

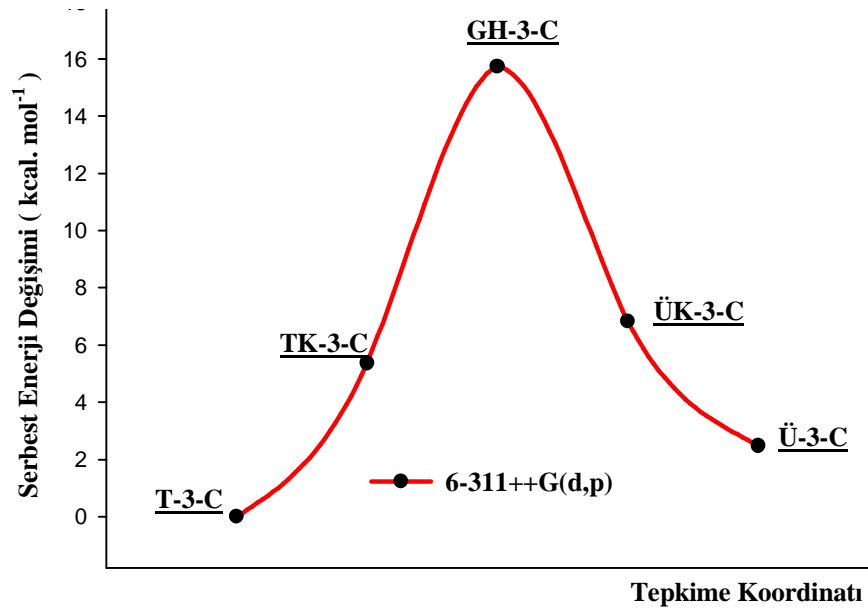
	6-311++G(d,p)				6-311++G(2df,2pd)			
	ZPE	H-H ₀	S	μ	ZPE	H-H ₀	S	μ
C_3H_8	64.56	2.86	65.63	0.09	64.65	2.86	65.62	0.09
$\dot{H}O-H_2O$	20.72	3.22	67.34	4.46	20.79	3.14	66.52	4.11
TK-2-C	85.63	7.45	116.37	4.30	85.73	7.41	115.23	3.93
GH-2-C	83.80	6.51	104.50	3.12	83.89	6.56	104.31	2.65
ÜK-2-C	85.08	7.85	119.90	2.34	85.06	7.91	120.02	1.81
$CH_3-CH_2-\dot{C}H_2$	55.12	2.65	65.48	0.32	55.21	2.65	66.47	0.33
$(H_2O)_2$	29.03	3.59	68.82	3.18	28.93	3.67	69.64	2.69

Çizelge 3.42. Propan ile hidroksil radikali-su kompleksi arasındaki birincil hidrojen ayrılma tepkimesine ait bağıl enerji (ΔE), entalpi (ΔH) ve serbest enerji (ΔG) değişimleri ($kcal.mol^{-1}$)

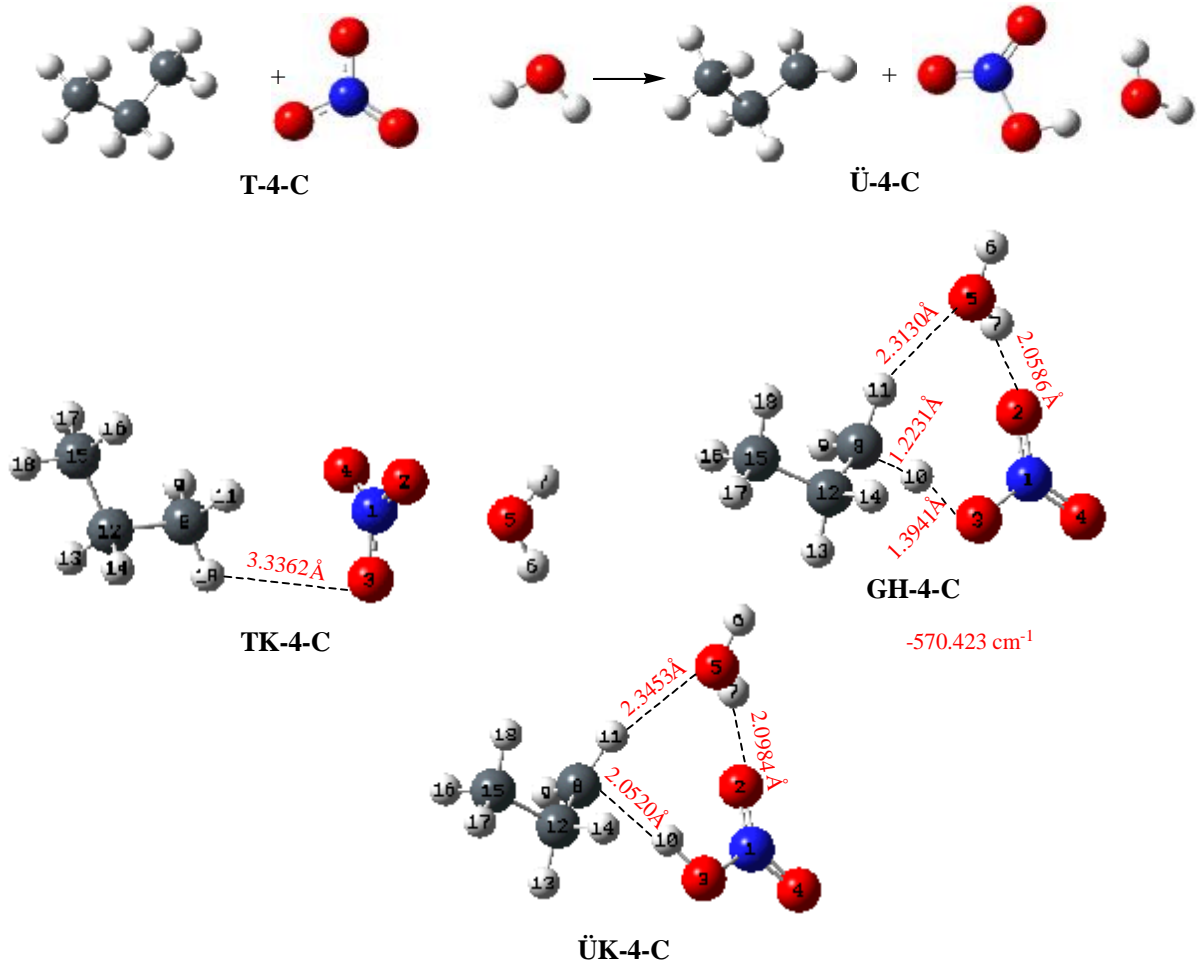
		6-311++G(d,p)			6-311++G(2df,2pd)		
		ΔE	ΔH	ΔG	ΔE	ΔH	ΔG
2-C Tepkimesi	T-2-C	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	TK-2-C	-0.361	0.767	5.716	-0.350	0.758	5.800
	GH-2-C	1.373	-0.269	8.219	0.983	-0.599	7.699
	ÜK-2-C	-15.496	-14.518	-10.621	-16.447	-15.509	-11.895
	Ü-2-C	-14.020	-14.990	-15.387	-15.041	-16.021	-17.205



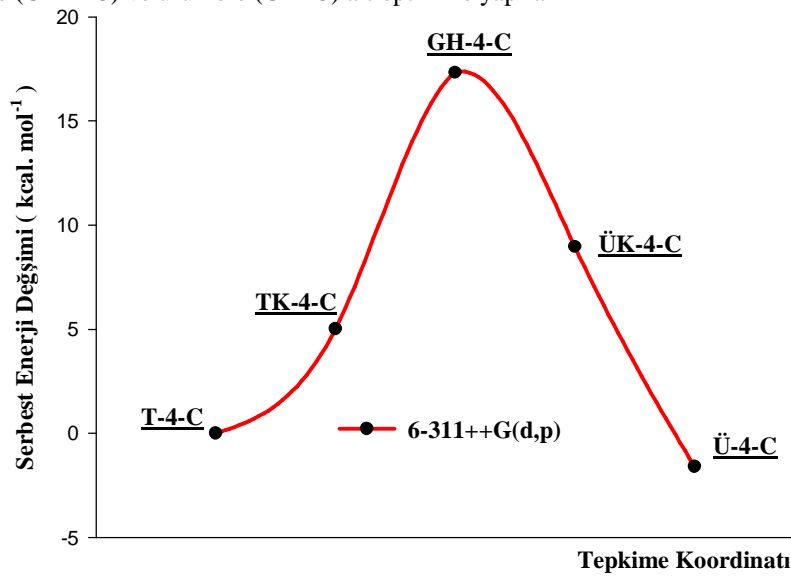
Şekil 3.21. Propan gazı ile nitrat radikali arasındaki birincil hidrojen ayrılma tepkimesi için tepkenlere (T-3-C), tepken kompleksine (TK-3-C), geçiş haline (GH-3-C), ürün kompleksine (ÜK-3-C) ve ürünlere (Ü-3-C) ait optimize yapılar



Şekil 3.22. Propan gazı ile nitrat radikali arasındaki birincil hidrojen ayrılma tepkimesine ait serbest enerji değişimi



Şekil 3.23. Propan gazı ile hidroksil radikali-su kompleksi arasındaki birincil hidrojen ayrılma tepkimesi için tepkenlere (T-4-C), tepken kompleksine (TK-4-C), geçiş haline (GH-4-C), ürün kompleksine (ÜK-4-C) ve ürünlere (Ü-4-C) ait optimize yapılar



Şekil 3.24. Propan gazı ile nitrat radikali-su kompleksi arasındaki birincil hidrojen ayrılma tepkimesine ait serbest enerji değişimi

Çizelge 3.43. Propan gazı ile nitrat radikali ve nitrat radikali-su kompleksi arasındaki birincil hidrojen ayrılma tepkimesine ait yapısal parametreler

Parametreler	UB3LYP/6-311++G(d,p)						
	TK-3-C	GH-3-C	ÜK-3-C	Parametreler	TK-4-C	GH-4-C	ÜK-4-C
r (C1H2)	1.0952	1.2427	2.0964	r (N1O2)	1.2344	1.2186	1.2189
r (C1H3)	1.0935	1.0910	1.0860	r (N1O3)	1.2308	1.3472	1.3885
r (C1H4)	1.0952	1.0921	1.0863	r (N1O4)	1.2339	1.2103	1.1968
r (C1C9)	1.5317	1.5062	1.4897	r (N1O5)	2.8330	3.8327	3.7677
r (N5O6)	1.2338	1.3635	1.4025	r (O3H10)	3.3362	1.3941	0.9616
r (N5O7)	1.2343	1.2112	1.4025	r (O5H6)	0.9620	0.9615	0.9654
r (N5O8)	1.2338	1.2110	1.1979	r (O5H7)	0.9619	0.9663	0.9654
r (H2O6)	3.2277	1.3424	0.9894	r (O2H7)	3.6855	2.0586	2.0984
r (H4O8)	3.2754	4.6775	4.8743	r (O5H11)	6.4485	2.3130	2.3453
r (C9H10)	1.0959	1.1028	1.1046	r (C8H9)	1.0949	1.0928	1.0871
r (C9H11)	1.0959	1.0953	1.0971	r (C8H10)	1.0937	1.2231	2.0520
r (C9C12)	1.5314	1.5313	1.5336	r (C8H11)	1.0949	1.0924	1.0869
r (C12H13)	1.0948	1.0939	1.0938	r (C8C12)	1.5317	1.5073	1.4918
r (C12H14)	1.0948	1.0924	1.0925	r (C12H13)	1.0960	1.0943	1.0957
r (C12H15)	1.0936	1.0930	1.0934	r (C12H14)	1.0960	1.0937	1.0951
< H2C1H3	107.71	101.52	90.13	r (C12C15)	1.5315	1.5457	1.5498
< H2C1H4	107.89	101.37	88.91	r (C15H16)	1.0948	1.0931	1.0930
< H2C1C9	110.89	107.91	108.04	< O2N1O3	120.22	119.24	116.87
< H3C1H4	107.71	112.09	116.74	< H9C8H10	107.80	102.18	95.06
< H3C1C9	111.57	115.87	119.97	< H9C8H11	107.61	112.47	117.13
< H4C1C9	110.91	115.79	120.18	< H9C8C12	111.02	115.17	119.39
< C1H2O6	128.28	175.96	169.61	< C8H10O3	118.89	172.75	163.10
< O6N5O7	119.95	118.88	116.43	< O3N1O5	87.60	90.89	87.28
< O6N5O8	120.12	112.73	114.06	< N1O5H6	123.19	133.06	135.95
< H2O6N5	82.07	110.40	105.15	< N1O5H7	131.20	28.80	34.69
< C9C1H2	110.89	107.91	108.04	< H10C8H11	107.80	101.61	88.36
< C1C9H10	109.31	106.77	108.23	< C8C12C15	113.03	110.77	112.15
< C1C9H11	109.31	109.96	109.95	< H13C12H14	106.08	107.33	107.21
< C1C9C12	113.03	114.38	114.36	< C12C15H16	111.12	111.26	111.05
< H10C9H11	106.10	105.29	104.52	< H16C15H17	107.50	108.12	108.19
< C9C12H13	111.14	111.143	110.99	< H10O3N1	89.69	112.84	106.49
< H13C12H14	107.52	107.84	107.84	τ H9C8C12H13	62.32	54.20	42.60
τ H3C1H2O6	89.24	-107.33	-90.40	τ H9C8C12H14	178.08	172.52	160.79
τ H4C1H2O6	-26.78	137.04	152.86	τ H9C8C12C15	-59.79	-66.84	-78.44
τ C9C1H2O6	-148.43	14.94	31.35	τ H10C8C12H13	-57.84	-58.89	-61.66
τ H2C1C9H10	-177.94	-173.85	-170.97	τ H10C8C12H14	57.92	59.43	56.53
τ H2C1C9H11	-62.21	-60.12	-57.37	τ H10C8C12C15	-179.95	-179.93	177.30
τ H2C1C9H12	59.92	64.95	67.48	τ H11C8C12H13	-178.00	-171.63	80.82
τ C1H2O6O7	133.72	170.93	-178.93	τ H11C8C12H14	-62.24	-53.31	-39.95
τ C1H2O6O8	-163.27	170.59	-179.01	τ H11C8C12C15	59.88	67.33	80.82
τ C1H2O6N5	-13.63	170.80	-178.98	τ C8H10O3N1	-1.05	174.44	173.66
τ O7N5O6H2	-83.15	0.26	0.08	τ C8C12C15H16	-59.84	60.63	60.35
τ O8N5O6H2	96.81	-179.75	-179.95	τ C8C12C15H17	59.81	-179.68	-179.75
τ C1C9C12H13	-59.86	57.62	57.18	τ C8C12C15H18	179.99	-59.96	-59.85
τ C1C9C12H14	59.85	177.61	177.07	τ H13C12C15H16	178.07	-61.23	-61.86
τ C1C9C12H15	179.99	177.61	-62.93	τ H14C12C15H16	62.27	-178.20	-177.93

Çizelge 3.44. Propan gazı ile nitrat radikali ve nitrat radikali-su kompleksi arasındaki birincil hidrojen ayrılma tepkimesine ait toplam enerji değerleri (hartree)

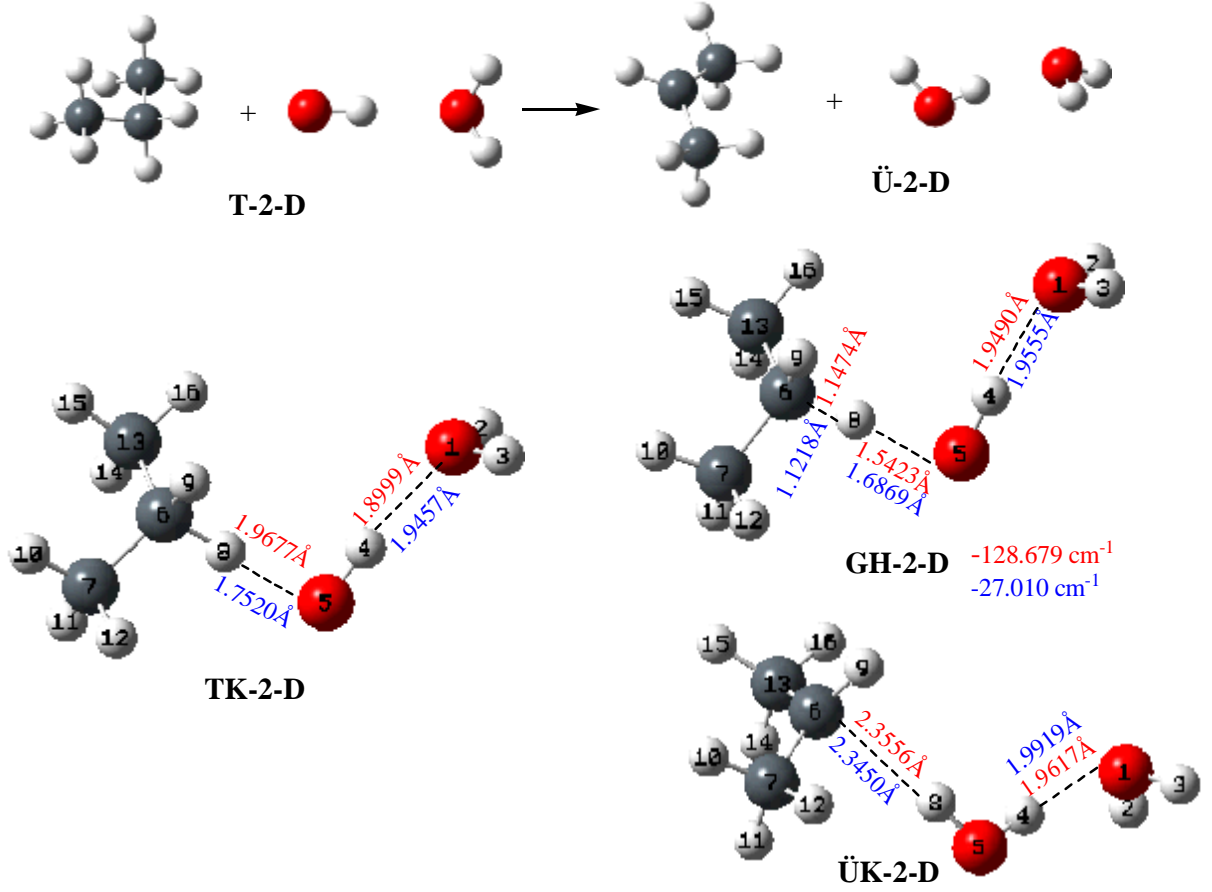
6-311++G(d,p)				
C ₃ H ₈	NO ₃ [•]	GH-3-C	CH ₃ -CH ₂ -ĊH ₂	HNO ₃
-119.181128860	-280.309323548	-399.478640540	-118.508908614	-280.978608246
T-3-C	TK-3-C		ÜK-3-C	Ü-3-C
-399.490452408	-399.490912205		-399.494443707	-399.487516860
6-311++G(d,p)				
C ₃ H ₈	NO ₃ -H ₂ O	GH-4-C	CH ₃ -CH ₂ -ĊH ₂	HNO ₃ -H ₂ O
-119.181128860	-356.769368193	-475.944178580	-118.508908614	-357.454212640
T-4-C	TK-4-C		ÜK-4-C	Ü-4-C
-475.950497053	-475.953935332		-475.959277003	-475.963121254

Çizelge 3.45. Propan gazı ile nitrat radikali ve nitrat radikali-su kompleksi arasındaki birincil hidrojen ayrılma tepkimesine ait ZPE, H-H₀, S ve μ değerleri

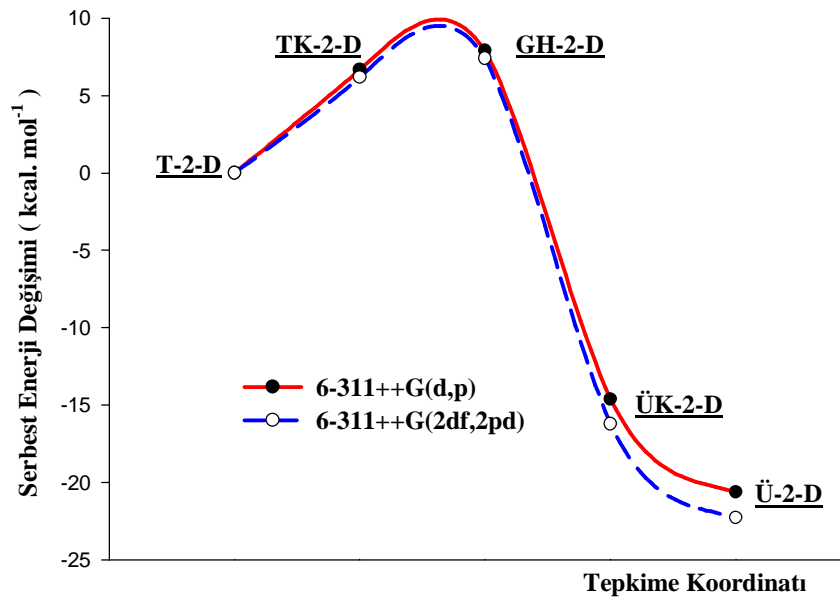
	6-311++G(d,p)								
	ZPE	H-H ₀	S	μ		ZPE	H-H ₀	S	μ
C ₃ H ₈	64.56	2.86	65.63	0.09	C ₃ H ₈	64.56	2.86	65.63	0.09
NO ₃	6.75	2.42	66.08	0.00	NO ₃ -H ₂ O	21.08	5.27	100.85	2.18
TK-3-C	71.62	6.81	116.92	0.19	TK-4-C	85.76	9.72	146.23	2.26
GH-3-C	69.92	5.51	97.89	4.58	GH-4-C	85.15	7.86	117.03	3.23
ÜK-3-C	72.44	6.27	105.54	3.94	ÜK-4-C	87.60	8.55	123.97	2.53
CH ₃ -CH ₂ -ĊH ₂	55.12	2.65	65.48	0.32	CH ₃ -CH ₂ -ĊH ₂	55.12	2.65	65.48	0.32
HNO ₃	16.46	2.23	63.69	2.38	HNO ₃ -H ₂ O	31.93	4.16	80.12	4.55

Çizelge 3.46. Propan gazı ile nitrat radikali ve nitrat radikali-su arasındaki birincil hidrojen ayrılma tepkimesine ait bağıl enerji (ΔE), entalpi (ΔH) ve serbest enerji (ΔG) değişimleri (kcal.mol⁻¹)

		6-311++G(d,p)							
		ΔE	ΔH	ΔG		ΔE	ΔH	ΔG	
3-C Tetkimesi	T-3-C	0.000	0.000	0.000	4-C Tetkimesi	T-4-C	0.000	0.000	0.000
	TK-3-C	-0.289	0.959	5.369		TK-4-C	-2.158	-1.040	4.998
	GH-3-C	7.412	5.660	15.743		GH-4-C	3.965	2.613	17.357
	ÜK-3-C	-2.505	-0.977	6.826		TÜ-4-C	-5.510	-3.722	8.952
	Ü-3-C	1.842	1.712	2.469		Ü-4-C	-7.922	-7.832	-1.607



Şekil 3.25. Propan gazı ile hidroksil radikali-su kompleksi arasındaki ikincil hidrojen ayrılma tepkimesi için tepkenlere (T-2-D), tepken kompleksine (TK-2-D), geçiş haline (GH-2-D), ürün kompleksine (ÜK-2-D) ve ürünlere (Ü-2-D) ait optimize yapılar



Şekil 3.26. Propan gazı ile hidroksil radikali-su kompleksi arasındaki ikincil hidrojen ayrılma tepkimesine ait serbest enerji değişimi

Çizelge 3.47. Propan gazı ile hidroksil radikali-su kompleksi arasındaki ikincil hidrojen ayrılma tepkimesine ait yapısal parametreler

Parametreler	UB3LYP/6-311++G(d,p)			UB3LYP/6-311++G(2df,2pd)		
	TK-2-D	GH-2-D	ÜK-2-D	TK-2-D	GH-2-D	ÜK-2-D
r (O1H2)	0.9626	0.9628	0.9629	0.9616	0.9616	0.9618
r (O1H3)	0.9626	0.9628	0.9629	0.9616	0.9616	0.9618
r (O1H4)	1.8999	1.9490	1.9617	1.9457	1.9555	1.9919
r (H4O5)	0.9829	0.9797	0.9691	0.9801	0.9795	0.9676
r (O5H8)	1.9677	1.5423	0.9666	1.7520	1.6869	0.9658
r (C6C7)	1.5295	1.5236	1.4917	1.5239	1.5229	1.4879
r (C6H8)	1.1051	1.1474	2.3556	1.1151	1.1218	2.3450
r (C6H9)	1.0959	1.0951	1.0865	1.0930	1.0928	1.0837
r (C6C13)	1.5294	1.5232	1.4918	1.5236	1.5226	1.4880
r (C7H10)	1.0957	1.0968	1.1036	1.0934	1.0935	1.1009
r (C7H11)	1.0945	1.0939	1.0960	1.0916	1.0915	1.0934
r (C7H12)	1.0932	1.0926	1.0925	1.0903	1.0902	1.0898
r (C13H14)	1.0945	1.0938	1.0961	1.0916	1.0915	1.0935
r (C13H15)	1.0956	1.0968	1.1036	1.0933	1.0935	1.1009
r (C13H16)	1.0936	1.0929	1.0929	1.0906	1.0905	1.0902
< H2O1H3	106.14	105.76	105.51	105.82	105.77	105.43
< H2O1H4	121.46	117.80	113.12	115.94	114.98	108.17
< H3O1H4	121.41	117.55	112.96	116.10	115.51	107.82
< O1H4O5	175.59	174.35	171.78	174.09	173.66	169.29
< O1H4H8	126.59	133.28	150.91	129.24	130.62	153.50
< H4O5H8	97.18	97.44	105.33	95.47	95.66	105.57
< C7C6H8	108.46	106.94	94.30	107.85	107.58	95.39
< C7C6H9	109.79	110.98	118.29	110.24	110.43	118.31
< C7C6C13	113.40	114.62	120.85	113.85	114.04	120.88
< H8C6H9	105.95	104.84	90.16	105.41	105.20	88.58
< H8C6C13	109.18	107.88	101.55	108.86	108.71	101.72
< H9C6C13	109.77	110.96	118.24	110.25	110.45	118.27
< C6C7H10	111.04	110.64	111.42	110.87	110.80	111.46
< H10C7H11	107.61	107.66	106.31	107.59	107.60	106.21
< C6C13H14	111.06	111.12	111.47	111.08	111.09	111.55
< C6H8O5	170.32	175.59	171.32	175.63	176.14	171.77
< H14C13H15	107.59	107.66	106.25	107.56	107.57	106.16
τ H2O1H4H8	-111.76	-118.15	-123.36	-120.97	-120.95	-126.64
τ H3O1H4O5	-74.57	-64.99	-57.93	-68.14	-70.56	-55.23
τ H2O1H4O5	64.50	63.44	61.85	57.01	53.13	58.33
τ O1H4O5H8	-176.45	178.54	175.82	-178.13	-174.56	176.33
τ H4O5H8C6	-14.29	-11.87	153.60	-10.16	-10.33	157.44
τ H8C6C7H10	177.93	178.46	-177.85	178.04	178.08	-178.78
τ O5H8C6C7	-151.89	-132.13	30.58	-155.82	-154.82	27.09
τ O5H8C6C13	84.08	104.10	-92.12	80.20	81.22	-96.01
τ O5H8C6H9	-34.08	-14.23	148.97	-38.07	-37.08	145.39
τ C13C6C7H10	-60.61	-62.02	-71.66	-61.04	-61.27	-71.67
τ C7C6H8H4	-162.52	-142.64	177.71	-164.73	-164.04	179.24
τ C13C6C7H12	179.17	177.92	168.42	178.79	178.60	168.39
τ H9C6C13H14	177.20	175.39	152.08	176.55	176.26	151.71

Çizelge 3.48. Propan gazı ile hidroksil radikali-su kompleksi arasındaki ikincil hidrojen ayrılma tepkimesine ait toplam enerji değerleri (hartree)

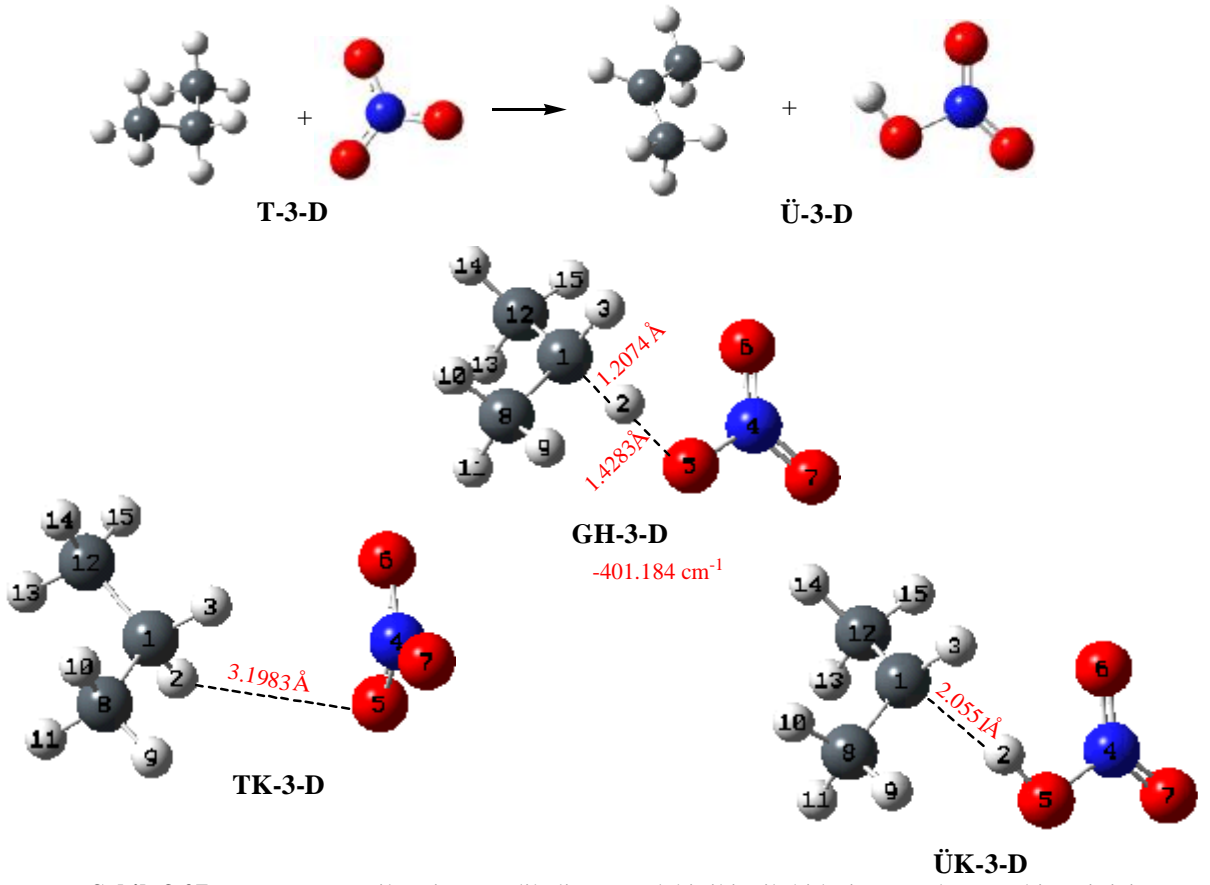
6-311++G(d,p)				
C_3H_8	$\dot{H}O-H_2O$	GH-2-D	$CH_3-\dot{C}H-CH_3$	$(H_2O)_2$
-119.181128860	-152.231788020	-271.413554823	-118.515506561	-152.926350623
T-2-D	TK-2-D		ÜK-2-D	Ü-2-D
-271.412916880	-271.413852418		-271.444588289	-271.441857184
6-311++G(2df,2pd)				
C_3H_8	$\dot{H}O-H_2O$	GH-2-D	$CH_3-\dot{C}H-CH_3$	$(H_2O)_2$
-119.189884783	-152.238349451	-271.429285951	-118.524140921	-152.934857822
T-2-D	TK-2-D		ÜK-2-D	Ü-2-D
-271.428234234	-271.429286921		-271.461520006	-271.458998743

Çizelge 3.49. Propan gazı ile hidroksil radikali-su kompleksi arasındaki ikincil hidrojen ayrılma tepkimesine ait ZPE, H-H₀, S ve μ değerleri

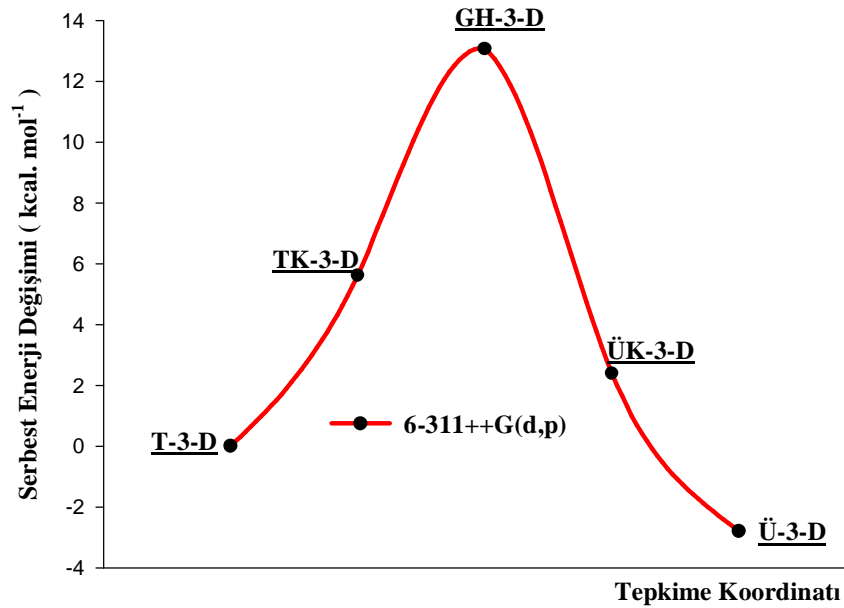
	6-311++G(d,p)				6-311++G(2df,2pd)			
	ZPE	H-H ₀	S	μ	ZPE	H-H ₀	S	μ
C_3H_8	64.56	2.86	65.63	0.09	64.65	64.65	65.62	0.09
$\dot{H}O-H_2O$	20.72	3.22	67.34	4.46	20.79	3.14	66.52	4.11
TK-2-D	85.66	7.28	111.99	4.15	85.48	7.24	111.55	3.51
GH-2-D	84.88	6.53	103.32	3.49	85.33	6.65	104.92	3.39
ÜK-2-D	84.90	7.86	118.15	2.51	84.86	7.94	119.08	1.96
$CH_3-\dot{C}H-CH_3$	54.87	3.27	70.51	0.21	54.95	3.27	70.41	0.20
$(H_2O)_2$	29.03	3.59	68.82	3.18	28.93	3.67	69.64	2.69

Çizelge 3.50. Propan gazı ile hidroksil radikali-su kompleksi arasındaki ikincil hidrojen ayrılma tepkimesine ait bağıl enerji (ΔE), entalpi (ΔH) ve serbest enerji (ΔG) değişimleri (kcal.mol⁻¹)

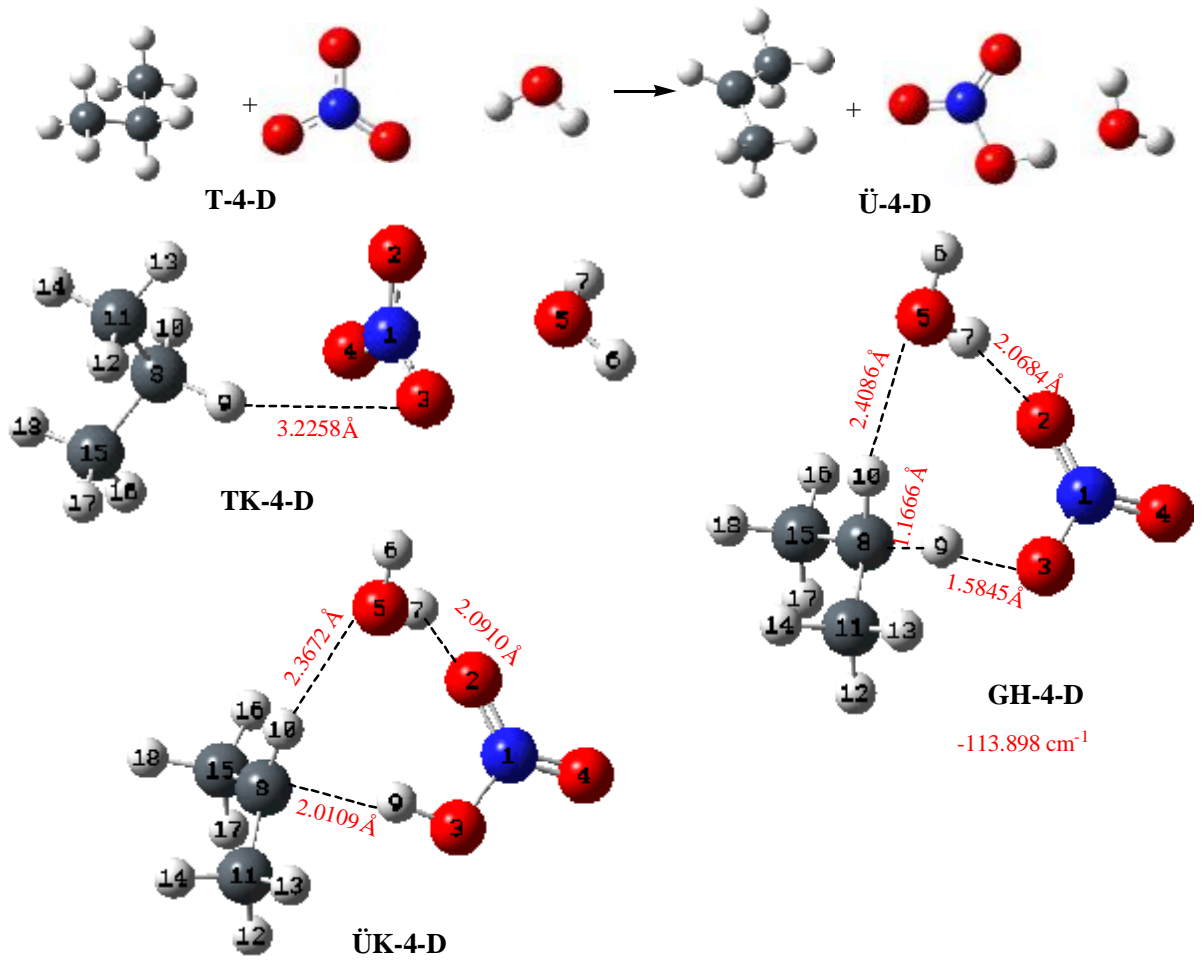
		6-311++G(d,p)			6-311++G(2df,2pd)		
		ΔE	ΔH	ΔG	ΔE	ΔH	ΔG
2-D Tepkimesi	T-2-D	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	TK-2-D	-0.587	0.401	6.656	-0.661	0.027	6.166
	GH-2-D	-0.400	-0.942	7.898	-0.660	-0.712	7.404
	ÜK-2-D	-19.874	-19.066	-14.647	-20.887	-20.119	-16.225
	Ü-2-D	-18.163	-18.763	-20.659	-19.305	-19.925	-22.283



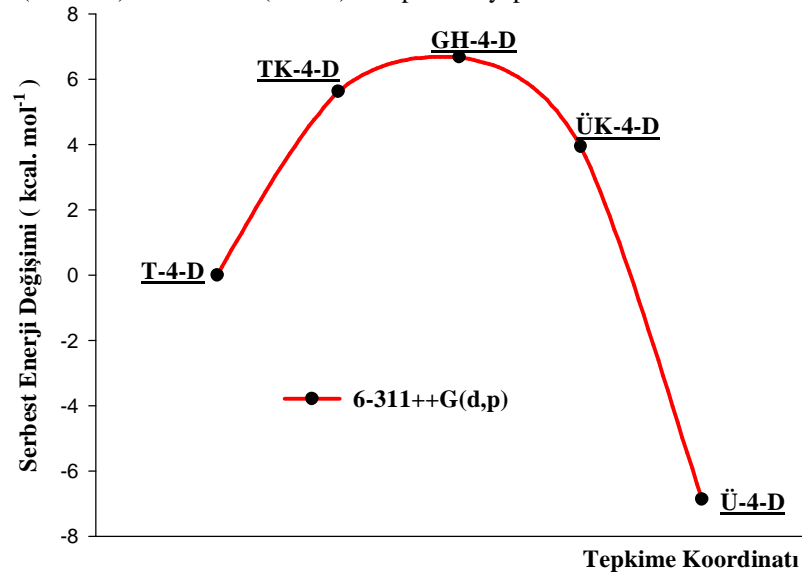
Şekil 3.27. Propan gazı ile nitrat radikali arasındaki ikincil hidrojen ayrılma tepkimesi için tepkenlere (T-3-D), tepken kompleksine (TK-3-D), geçiş haline (GH-3-D), ürün kompleksine (ÜK-3-D) ve ürünlere (Ü-3-D) ait optimize yapılar



Şekil 3.28. Propan gazı ile nitrat radikali arasındaki ikincil hidrojen ayrılma tepkimesine ait serbest enerji değişimi



Şekil 3.29. Propan gazı ile nitrat radikali-su kompleksi arasındaki ikincil hidrojen ayrılma tepkimesi için tepkenlere (T-4-D), tepken kompleksine (TK-4-D), geçiş haline (GH-4-D), ürün kompleksine (ÜK-4-D) ve ürünlere (Ü-4-D) ait optimize yapılar



Şekil 3.30. Propan gazı ile nitrat radikali-su kompleksi arasındaki ikincil hidrojen ayrılma tepkimesine ait serbest enerji değişimi

Çizelge 3.51. Propan gazı ile nitrat radikali ve nitrat radikali-su kompleksi arasındaki ikincil hidrojen ayrılma tepkimesine ait yapısal parametreler

Parametreler	UB3LYP/6-311++G(d,p)						
	TK-3-D	GH-3-D	ÜK-3-D	Parametreler	TK-4-D	GH-4-D	ÜK-4-D
r (C1H2)	1.0964	1.2074	2.0551	r (N1O2)	1.2341	1.2179	1.2199
r (C1H3)	1.0964	1.0949	1.0883	r (N1O3)	1.2310	1.3243	1.3858
r (C1C8)	1.5316	1.5129	1.4933	r (N1O4)	1.2339	1.2159	1.1973
r (C1C12)	1.5316	1.5117	1.4928	r (N1O5)	2.8317	3.8943	3.7510
r (H2O5)	3.1983	1.4283	0.9925	r (O3H9)	3.2258	1.5845	0.9986
r (N4O5)	1.2340	1.3498	1.3997	r (O5H6)	0.9620	0.9615	0.9615
r (N4O6)	1.2339	1.2126	1.2131	r (O5H7)	0.9620	0.9659	0.9655
r (N4O7)	1.2339	1.2135	1.1983	r (O2H7)	3.6794	2.0684	2.0910
r (C8H9)	1.0936	1.0921	1.0928	r (O5H10)	6.1274	2.4086	2.3672
r (C8H10)	1.0947	1.0986	1.1029	r (C8H9)	1.0962	1.1666	2.0109
r (C8H11)	1.0947	1.0932	1.0951	r (C8H10)	1.0961	1.0950	1.0883
r (C12H13)	1.0947	1.0934	1.0953	r (C8C11)	1.5315	1.5155	1.4939
r (C12H14)	1.0947	1.0988	1.1029	r (C8C15)	1.5316	1.5151	1.4938
r (C12H15)	1.0935	1.0915	1.0922	r (C11H12)	1.0948	1.0938	1.0956
< H2C1H3	106.51	100.21	87.75	r (C11H13)	1.0936	1.0922	1.0927
< H2C1C8	109.24	105.69	101.85	r (C11H14)	1.0948	1.0985	1.1030
< H2C1C12	109.27	105.99	100.71	r (C15H16)	1.0935	1.0918	1.0926
< C8C1C12	113.09	117.06	120.79	r (C15H17)	1.0948	1.0938	1.0957
< C1H2O5	131.95	175.14	169.34	r (C15H18)	1.0948	1.0985	1.1030
< O5N4O6	119.99	119.09	116.50	< O2N1O3	120.22	119.74	116.93
< H2O5N4	82.39	111.51	105.34	< O2N1O4	119.46	126.87	128.46
< C1C8H9	111.58	111.93	112.30	< O3N1O4	120.31	113.39	114.61
< C1C8H10	111.05	109.58	110.79	< O3O5H6	99.12	141.24	152.39
< H9C8H10	107.71	107.48	106.74	< O3O5H7	155.10	42.80	53.91
< C1C12H13	111.06	111.62	111.78	< O3H9C8	132.39	172.56	164.09
< H13C12H14	107.54	107.49	106.36	< N1O3H9	83.91	115.01	106.65
τ H3C1H2O5	-2.35	119.25	132.70	< H9C8H10	106.39	101.01	87.13
τ C8C1H2O5	-120.22	1.60	14.99	< H9C8C11	109.30	106.33	101.09
τ C12C1H2O5	115.58	-123.30	-109.90	< H9C8C15	109.28	106.64	102.08
τ H2C1C8H9	58.10	57.16	57.53	< H10C8C11	109.30	113.02	117.84
τ H2C1C8H10	178.29	176.29	176.79	< H10C8C15	109.26	112.09	117.70
τ H3C1C8H9	-58.04	-51.49	-36.16	< C8C11H12	111.09	111.90	112.08
τ H3C1C8H10	62.15	67.64	83.10	< C8C15H16	111.52	111.67	112.12
τ C12C1C8H9	-179.97	174.87	167.78	< H16C15H17	107.72	108.90	108.73
τ C12C1C8H10	-59.78	-66.00	-72.97	τ H9C8C11H12	-62.14	-64.41	-65.03
τ H2C1C12H13	62.03	66.33	66.29	τ C15C8H9O3	106.19	-100.66	-93.49
τ H2C1C12H14	-178.34	-174.76	-175.30	τ C11C8H9O3	-129.58	23.91	30.97
τ H3C1C12H13	178.21	175.02	159.32	τ O2N1O3H9	88.14	1.64	1.33
τ H3C1C12H14	-62.16	-66.07	-82.27	τ H10C8C11H12	-178.22	-174.32	-157.66
τ C8C1C12H13	-59.88	-51.21	-44.56	τ H10C8C11H14	62.16	66.78	83.93
τ C8C1C12H15	179.93	-173.24	-166.83	τ H9C8C15H16	-58.13	-57.30	-58.23
τ C1H2O5N4	-8.92	-179.13	168.95	τ H9C8C15H18	-178.29	-175.85	-177.28
τ O6N4O5H2	-85.74	-1.02	-0.17	τ O3N1O5H6	0.98	153.71	158.42
τ O7N4O5H2	94.19	179.10	179.89	τ O3N1O5H7	176.14	-164.63	-160.11
τ O6N4O5H3	-91.52	-19.32	-15.79	τ H10C8H9O3	-11.66	148.79	142.08
τ O7N4O5H3	88.41	160.80	164.27	τ C8H9O3N1	17.70	168.29	163.22

Çizelge 3.52. Propan gazı ile nitrat radikali ve nitrat radikali-su kompleksi arasındaki ikincil hidrojen ayrılma tepkimesine ait toplam enerji değerleri (hartree)

6-311++G(d,p)				
C_3H_8	NO_3	GH-3-D	$CH_3-\dot{C}H-CH_3$	HNO_3
-119.181128860	-280.309323548	-399.484342248	-118.515506561	-280.978608246
T-3-D	TK-3-D		ÜK-3-D	Ü-3-D
-399.490452241	-399.490931331		-399.501749290	-399.494114807
6-311++G(d,p)				
C_3H_8	NO_3-H_2O	GH-4-D	$CH_3-\dot{C}H-CH_3$	HNO_3-H_2O
-119.181128860	-356.769368193	-475.949815166	-118.515506561	-357.454212640
T-4-D	TK-4-D		ÜK-4-D	Ü-4-D
-475.950497053	-475.953952755		-475.966800506	-475.969719201

Çizelge 3.53. Propan gazı ile nitrat radikali ve nitrat radikali-su kompleksi arasındaki ikincil hidrojen ayrılma tepkimesine ait ZPE, H-H₀, S ve μ değerleri

	6-311++G(d,p)									
	ZPE	H-H ₀	S	μ		ZPE	H-H ₀	S	μ	
C_3H_8	64.56	2.86	65.63	0.09	C_3H_8	64.56	2.86	65.63	0.09	
NO_3	6.75	2.42	66.08	0.00	NO_3-H_2O	21.08	5.27	100.85	2.18	
TK-3-D	71.60	6.81	115.97	0.02	TK-4-D	85.79	9.68	144.05	2.40	
GH-3-D	70.36	5.52	96.32	4.46	GH-4-D	85.98	7.92	117.52	2.31	
ÜK-3-D	72.40	6.36	105.20	3.94	ÜK-4-D	87.23	8.68	124.13	2.56	
$CH_3-\dot{C}H-CH_3$	54.87	3.28	70.51	0.21	$CH_3-\dot{C}H-CH_3$	54.87	3.28	70.51	0.21	
HNO_3	16.46	2.23	63.69	2.38	HNO_3-H_2O	31.93	4.16	80.12	4.55	

Çizelge 3.54. Propan gazı ile nitrat radikali ve nitrat radikali-su kompleksi arasındaki ikincil hidrojen ayrılma tepkimesine ait bağıl enerji (ΔE), entalpi (ΔH) ve serbest enerji (ΔG) değişimleri (kcal.mol⁻¹)

		6-311++G(d,p)							
		ΔE	ΔH	ΔG		ΔE	ΔH	ΔG	
3-D Tetkimesi	T-3-D	0.000	0.000	0.000	4-D Tetkimesi	T-4-D	0.000	0.000	0.000
	TK-3-D	-0.301	0.927	5.620		TK-4-D	-2.169	-1.061	5.627
	GH-3-D	3.834	2.532	13.084		GH-4-D	0.428	-0.034	14.563
	ÜK-3-D	-7.089	-5.511	2.393		ÜK-4-D	-10.231	-8.683	3.944
	Ü-3-D	-2.298	-2.048	-2.790		Ü-4-D	-12.062	-11.592	-6.866

Çizelge 3.55. 1-C, 2-C, 3-C, 4-C, 1-D, 2-D, 3-D, 4-D tepkimelerine ait tepkime enerjileri (ΔE), tepkime entalpi değişimleri (ΔH), tepkime engeli enerjileri (ΔE^\ddagger), aktivasyon enerjileri (E_a), tepkime serbest enerji değişimleri (ΔG) ve tepkime hız sabitleri

Tepkimeler	6-311++G(d,p)					
	ΔE	ΔH	ΔE^\ddagger	E_a	$k (s^{-1})$	ΔG
1-C	-14.996	-16.456	-0.313	-1.675	2.35×10^8	-17.159
2-C	-14.020	-14.990	1.373	-0.269	5.86×10^6	-15.387
3-C	1.842	1.712	7.412	5.660	1.79×10^1	2.469
4-C	-7.922	-7.832	3.965	2.613	1.17	-1.607
1-D	-19.136	-20.047	-	-	-	-22.246
2-D	-18.163	-18.763	-0.400	-0.942	1.01×10^7	-20.659
3-D	-2.298	-2.048	3.834	2.532	1.59×10^3	-2.790
4-D	-12.062	-11.592	-2.104	-1.586	1.31×10^2	-6.866
Tepkimeler	6-311++G(2df,2pd)					
	ΔE	ΔH	ΔE^\ddagger	E_a	$k (s^{-1})$	ΔG
1-C	-15.957	-17.227	-0.546	-1.798	3.12×10^8	-18.229
2-C	-15.041	-16.021	0.983	-0.599	1.41×10^7	-17.205
1-D	-20.221	-21.124	-	-	-	-23.297
2-D	-19.305	-19.925	-0.660	-0.712	2.32×10^7	-22.283

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Atmosferde fotokimyasal tepkimeler sonucu oluşan $\cdot\text{OH}$ ve $\text{NO}_3\cdot$ radikalleri en önemli reaktif türlerdir. Bu iki radikal, atmosferde meydana gelen kimyasal tepkimelerin başlatıcısı olarak bilinir. Özellikle $\cdot\text{OH}$ radikali atmosfere karışan organik bileşiklerin atmosferden uzaklaşmasında önemli rol oynar. $\cdot\text{OH}$ ve $\text{NO}_3\cdot$ radikallerinin organik bileşiklerle vermiş oldukları tepkimelerin mekanizmaları ve olası ürünler bilinmektedir (Atkinson, 2000). Ayrıca, bu radikaller atmosferdeki su molekülleri ile etkileşerek $\text{HO}\cdot\text{-H}_2\text{O}$ ve $\text{NO}_3\cdot\text{-H}_2\text{O}$ komplekslerini oluştururlar. Atmosferde meydana gelen tepkimelerden birisi de alkanların $\cdot\text{OH}$ ve $\text{NO}_3\cdot$ radikalleri ile vermiş oldukları hidrojen ayrılma tepkimeleridir. Bu çalışmada incelenen hidrojen ayrılma tepkimelerine ait elde edilen sonuçları değerlendirelim.

4.1. $\cdot\text{OH}$ Radikali İle Olan Tepkimelerin Değerlendirilmesi

Metan, etan ve propan gazları ile $\cdot\text{OH}$ radikali arasındaki hidrojen ayrılma tepkimeleri sonucu oluşan tepken komplekslerine, ürün komplekslerine ve geçiş hallerine ait optimize yapılar Şekil 3.1, 3.9, 3.17'de; yapısal parametrelerdeki değişiklikler Çizelge 3.1, 3.18, 3.31'de; tepkenlere, tepken komplekslerine, geçiş hallerine, ürün komplekslerine ve ürünlere ait toplam enerji değerleri Çizelge 3.2, 3.19, 3.32'de verilmiştir. Bu hidrojen ayrılma tepkimesine ait bağıl enerji (ΔE), entalpi (ΔH) ve serbest enerji değişimleri (ΔG) Çizelge 3.4, 3.21, 3.34'de gösterilmiştir.

Metan, etan ve propan gazlarının C-H bağındaki H atomu ile $\cdot\text{OH}$ radikalindeki O atomları arasında etkileşme sonucu H---O zayıf bağlarını içeren tepken kompleksleri oluşur. Oluşan zayıf H---O bağlarından dolayı tepken kompleksleri (TK) tepkenlerden (T) daha karardır. TK-1-A'deki H---O bağı, TK-1-B ve TK-1-C'deki H---O bağından daha uzundur. Bu nedenle TK-1-B ve TK-1-C kompleksleri TK-1-A kompleksinden daha karardır. Tepkenler ve tepken kompleksleri arasındaki bu enerji farkı bağlanma enerji olarak ifade edilmektedir. TK-1-A kompleksindeki bağlanma enerjisi $-0.336 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (-0.317

kcal.mol⁻¹) iken, TK-1-B ve TK-1-C komplekslerinde bu değer sırasıyla -0.735 kcal.mol⁻¹ (-0.773 kcal.mol⁻¹), -0.771 kcal.mol⁻¹ (-0.792 kcal.mol⁻¹)'dür. TK-1-A kompleksindeki bağlanma enerjisi deneysel yapılan bir çalışma da -0.60±0.06 olarak bulunmuştur(Tsiouris ve diğ., 1999). Bağlanma enerji ile H---O bağ uzunlukları arasında yakın bir ilişki olduğu görülmüştür ve bağlanma enerjisi arttıkça H---O bağ uzunluğu kısalmaktadır.

TK-1-A kompleksinde H---O bağ uzunluğu 2.2704 Å (2.2864 Å) iken, TK-1-B ve TK-1-C komplekslerinde sırasıyla 1.9533 Å (1.8700 Å), 1.9517 Å (1.8906 Å)'dur. CH₄, C₂H₆ ve C₃H₈ gazlarındaki deneysel olarak ölçülen C-H bağ ayrışma enerjileri sırasıyla 104.99 kcal.mol⁻¹, 101.1 kcal.mol⁻¹, 98.6 kcal.mol⁻¹ (birincil) ve 94.5 kcal.mol⁻¹(ikincil) olarak bulunmuştur(Blanksby ve Ellison, 2002). C-H bağ ayrışma elde edilen sonuçlar arasında yakın bir ilişki olduğu görülmektedir. C-H bağ ayrışma enerjisi azaldıkça bağlanma enerjilerinde artma, H---O bağ uzunluklarında ise azalma meydana gelmektedir. Çünkü C-H bağ ayrışma enerjisi azaldıkça C-H bağından hidrojen ayrılması kolaylaşır ve OH radikalindeki O atomu C-H bağındaki H atomuna yaklaşması kolaylaşır; bu nedenle TK-1-A kompleksindeki bağlanma enerjisi düşük olur. Ayrıca karbon sayısı artıkça bağlanma enerjisi artmaktadır. Elde edilen sonuçlarda bu durum görülmektedir. Bu ve bundan sonra parantez içinde gösterilen sayısal değerler 6-311++G(2df,2pd) temel seti kullanılarak elde edilen değerlerdir.

Geçiş hali yapıları incelendiğinde, genelde 'OH radikalindeki O atomu ayrılan H atomuna lineer yaklaşır ve hidrojen ayrılması esnasında 'OH radikalindeki H atomu C-C bağına (CH₄'de C-H bağı) göre trans konumda bulunur. Geçiş hali yapılarında, O atomu ile ayrılan H atomu arasındaki H---O bağ uzunlukları GH-1-A, GH-1-B ve GH-1-C geçiş hali yapıları için sırasıyla 1.3244 Å (1.3327 Å), 1.4644 Å (1.4842 Å) ve 1.4503 Å (1.4649 Å); ayrılan hidrojen atomu ile karbon atomu arasındaki C---H bağ uzunlukları ise sırasıyla 1.2160 Å (1.2094 Å), 1.1655 Å (1.1572 Å) ve 1.1696 Å (1.1626 Å) olarak bulunmuştur. C---H bağları H---O bağlarından daha kısadır. Bu sonuç geçiş hali (GH) geometrilerinin tepken komplekslerinin geometrilerine benzediğini göstermektedir. Hidrojen ayrılması esnasında geçiş hali yapılarında C-H

bağındaki C ve H atomları ile OH radikalindeki O atomları arasında bir hidrojen bağ köprüsü oluşmaktadır (García-Cruz ve diğ., 1999). Tüm geçiş hali yapılarında C---H---O bağ uzunluğu yaklaşık olarak 2.500 Å'dur. Bu değer hidrojen ayrılması esnasında geçiş hallerinde bir hidrojen bağ köprüsünün olduğu göstermektedir. C---H---O bağ açıları GH-1-A, GH-1-B ve GH-1-C geçiş hali yapılarında sırasıyla 173.61° (178.69°), 175.36° , (175.26°) ve 174.72° (175.05°) olarak bulunmuştur. Bu açı değerleri hidrojen ayrılma esnasında C-H bağındaki ayrılan H atomuna OH radikalinin lineer olarak yaklaştığını göstermektedir.

Metan gazının vermiş olduğu tepkime hariç geçiş hali yapılarının enerjisi tepkenlerin enerjisinden daha düşüktür. Başka bir deyişle, etan ve propan gazlarının $\cdot\text{OH}$ radikalleri ile vermiş olduğu hidrojen ayrılma tepkimelerinde bir enerji engeli yoktur ve bu tepkimeler daha kolay gerçekleşir. Geçiş hallerinin toplam enerjileri ile tepkenlerin toplam enerjileri arasındaki fark tepkime enerji engelini ($\Delta E^{\#}$) verir. Metan, etan ve propan gazları ile $\cdot\text{OH}$ radikali arasındaki tepkimelere ait enerji engeli sırasıyla $2.470 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ($2.209 \text{ kcal.mol}^{-1}$), $-0.350 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ($-0.602 \text{ kcal.mol}^{-1}$) ve $-0.313 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ($-0.546 \text{ kcal.mol}^{-1}$) olarak bulunmuştur. Tepken komplekslerindeki bağlanma enerjisi arttıkça enerji engeli azalmaktadır. Hashimoto ve Iwata (2002) tarafından yüksek seviyedeki MO yöntemleri kullanılarak yapılan teorik bir çalışmada, karbon sayısı arttıkça enerji engelini azaldığı görülmüş; etan ve propan gazlarının $\cdot\text{OH}$ radikali ile vermiş oldukları hidrojen ayrılma tepkimelerinde enerji engeli olduğu bulunmuştur. Tepken komplekslerinin bağlanma enerjileri arttıkça geçiş halinin enerjisi azalır ve tepkime daha kolay gerçekleşir. Bu nedenle metan gazının OH radikali ile vermiş olduğu hidrojen ayrılma tepkimesi diğer iki tepkimeye göre zor gerçekleşir.

C-H bağlarından hidrojen atomu ayrıldıktan sonra ürün kompleksleri (ÜK) ve ürünler (Ü) meydana gelmektedir. Bu tepkimeler sonucu alkil radikalleri ve su molekülü oluşmaktadır. Ürün komplekslerinde oluşan alkil radikallerindeki C atomu ile su moleküllerindeki H atomu arasında zayıf C---H bağları oluşmaktadır. Ürün komplekslerinde oluşan kararlı su molekülleri nedeniyle alkil radikalleri ile su molekülleri arasındaki zayıf C---H bağları tepken komplekslerindeki zayıf H---O bağlarından daha uzundur. Zayıf C---H bağları

ürün komplekslerinde oluşan alkil radikallerinin kararlılığına bağlı olarak değişim gösterir. Örneğin, ÜK-1-A kompleksinde metil radikali ($\cdot\text{CH}_3$) ile su molekülleri arasındaki C---H bağı 2.3953 \AA (2.3750 \AA) iken ÜK-1-C kompleksinde propil ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}\cdot\text{CH}_2$) radikali ile su molekülleri arasındaki C---H bağı 2.3193 \AA (2.3139 \AA) olarak bulunmuştur. Bu bağ oluşumu nedeniyle ürün kompleksleri ürünlerden daha karardır. ÜK-1-A kompleksindeki bağlanma enerjisi $-1.458 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ($-1.423 \text{ kcal.mol}^{-1}$) iken, ÜK-1-B ve ÜK-1-C komplekslerinde bu değer sırasıyla $-2.117 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ($-1.986 \text{ kcal.mol}^{-1}$), $-2.141 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ($-2.003 \text{ kcal.mol}^{-1}$)'dir. Tepken komplekslerinde olduğu gibi bağ uzunluğu azaldıkça bağlanma enerjileri artmaktadır. Ürün kompleksleri oluşurken C---H---O atomları arasındaki lineerlik geçiş hali yapılarına göre biraz bozulmuştur. C---H---O bağ açıları ÜK-1-A, ÜK-1-B ve ÜK-1-C komplekslerinde sırasıyla 174.84^0 (175.54^0), 171.41^0 (171.10^0) ve 173.27^0 (173.13^0)'dir.

Metan, etan ve propan gazları ile $\cdot\text{OH}$ radikali arasındaki hidrojen ayrılma tepkimelerine ait bağıl enerji (ΔE) değerleri incelendiğinde, bu tepkimelerin ekzotermik olduğu görülmektedir. Çünkü bu tepkimelerde meydana gelen ürünlerin toplam enerjisi tepkenlerden daha düşüktür. Ürünler ile tepkenler arasındaki enerji farkı tepkime enerjisini verir. Metan, etan ve propan gazları ile $\cdot\text{OH}$ radikali arasındaki hidrojen ayrılma tepkimelerine ait tepkime enerjileri sırasıyla $-10.883 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ($-11.764 \text{ kcal.mol}^{-1}$), $-15.441 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ($-16.438 \text{ kcal.mol}^{-1}$) ve $-14.996 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ($-15.927 \text{ kcal.mol}^{-1}$) olarak hesaplanmıştır. Yapılan deneysel çalışmalarda bu değerler sırasıyla -13.27 , -17.30 ve $-18.60 \text{ kcal.mol}^{-1}$ olarak bulunmuştur (Hashimoto ve Iwata, 2002). Karbon sayısı artıkça tepkime enerjilerinin değeri artmaktadır. Elde edilen sonuçların deneysel değerlerle uyumlu olduğu görülmüştür.

Her bir tepkimeye ait standart entalpi değişimleri ve aktivasyon enerjileri, toplam enerji değerlerine ZPE (zero point enerji) ve H-H₀ (Thermal correction) eklenerek hesaplanmıştır. Metan, etan ve propan gazları ile $\cdot\text{OH}$ radikali arasındaki hidrojen ayrılma tepkimelerine ait tepkime entalpileri sırasıyla $-11.753 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ($-12.624 \text{ kcal.mol}^{-1}$), $-16.371 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ($-17.358 \text{ kcal.mol}^{-1}$) ve $-16.456 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ($-17.227 \text{ kcal.mol}^{-1}$) olarak hesaplanmıştır. Yapılan deneysel

çalışmalarda bu değerler -14.41, -18.07 ve -18.90 kcal.mol⁻¹ olarak bulunmuştur(Atkinson ve diğ., 1997). Tepkime enerjilerinde olduğu gibi tepkime entalpi değerleri de karbon sayısına bağlı olarak artmaktadır. Geçiş halleri ile tepkenler arasındaki entalpi farkı aktivasyon enerjisine (E_a) eşittir. Metan, etan ve propan gazları ile ·OH radikali arasındaki hidrojen ayrılma tepkimelerine ait aktivasyon enerjileri sırasıyla 0.068 kcal.mol⁻¹ (-0.743 kcal.mol⁻¹), -1.702 kcal.mol⁻¹ (-1.794 kcal.mol⁻¹) ve -1.675 kcal.mol⁻¹ (-1.798 kcal.mol⁻¹) olarak hesaplanmıştır. Yapılan deneysel çalışmalarda bu değerler sırasıyla 3.400, 2.084 ve 1.232 kcal.mol⁻¹ olarak elde edilmiştir(García-Cruz ve diğ., 1999). 6-311++G(2df,2pd) temel seti ile elde edilen değerlerin deneysel değerlere daha yakın olduğu görülmüştür.

Her bir tepkimeye ait serbest enerji değişimleri Şekil 3.2, 3.10 ve 3.18'de verilmiştir. Metan, etan ve propan gazları ile ·OH radikali arasındaki hidrojen ayrılma tepkimelerine ait serbest enerji değişimleri (ΔG) sırasıyla -13.509 kcal.mol⁻¹ (-14.377 kcal.mol⁻¹), -18.145 kcal.mol⁻¹ (-19.129 kcal.mol⁻¹) ve -17.159 kcal.mol⁻¹ (-18.229 kcal.mol⁻¹) olarak hesaplanmıştır. Etan ve propanla olan tepkimelerin metan ile olan tepkimeden daha kolay gerçekleştiği görülmüştür.

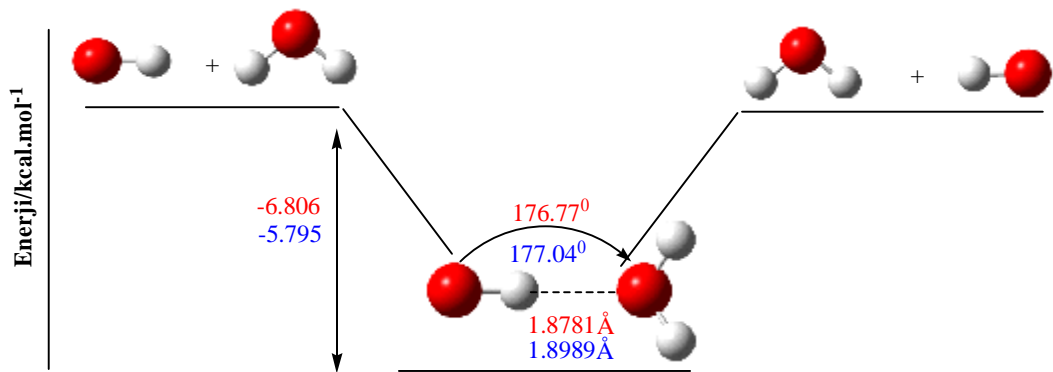
Elde edilen bu sonuçlar, bağlanma enerjileri, tepkime entalpi değişimleri, tepkime enerji engeli ve aktivasyon enerjileri değerlerinde de görülmektedir. Aynı yönelmeler hesaplanan hız sabiti değerlerinde de görülmektedir (Çizelge 3.17, 3.30, 3.51). Metan, etan ve propan gazları ile ·OH radikali arasındaki hidrojen ayrılma tepkimelerine ait hız sabitleri sırasıyla 2.48x10⁸ s⁻¹ (5.98x10⁷ s⁻¹), 3.48x10⁸ s⁻¹ (3.44x10⁸) ve 2.35x10⁸ s⁻¹ (3.12x10⁸ s⁻¹) olarak hesaplanmıştır. Deneysel hız sabiti değerleri ise sırasıyla 6.18x10⁹ s⁻¹, 2.50x10¹¹ s⁻¹ ve 1.12x10¹² s⁻¹ olarak bulunmuştur(Atkinson, 1997).

İkincil hidrojen ayrılmasının gerçekleştiği propan gazı ile ·OH radikali arasındaki tepkimede tepken kompleksi ve geçiş hali gözlenmemiştir. Tepkenlerin hızlı bir şekilde ürün kompleksine ve ürünlere dönüştüğü görülmüştür. Bu nedenlerden dolayı bu tepkimede enerji engeli yoktur. Bu tepkimeye ait hesaplanan tepkime enerjisi, tepkime entalpisi ve serbest enerji değişimi diğer tepkimelere göre daha negatif bulunmuştur. Örneğin, birincil hidrojen ayrılma

tepkimesine ait tepkime enerjisi $-14.996 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ($-15.957 \text{ kcal.mol}^{-1}$) iken ikincil hidrojen ayrılma tepkimesine ait $-19.136 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ($-20.252 \text{ kcal.mol}^{-1}$) olarak bulunmuştur. Görüldüğü gibi ikincil hidrojen ayrılma tepkimesi çok hızlı bir şekilde gerçekleşir.

4.2. HO·-H₂O Kompleksi İle Olan Tepkimelerin Değerlendirilmesi

HO·-H₂O, ·OH radikali ile H₂O molekülünün etkileşmesi sonucu oluşan ara ürün kompleksidir. Bu komplekste ·OH radikali ile H₂O molekülü arasında güçlü bir hidrojen bağı oluşmaktadır ve ·OH radikalindeki H atomu H₂O molekülüne lineer olarak yaklaşır (Wang ve diğ., 1999). Bu hidrojen bağı nedeniyle HO·-H₂O kompleksinin toplam enerjisi ·OH radikali ile H₂O molekülünün toplam enerjisinden daha düşüktür. Yapılan hesaplamalarda, HO·-H₂O kompleksinin ·OH radikali ile H₂O molekülünden $-6.806 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ($-5.795 \text{ kcal.mol}^{-1}$) daha kararlı olduğu bulunmuştur. Bu kararlılık nedeniyle, HO·-H₂O kompleksinin tepkime verme eğiliminin ·OH radikalinden daha düşük olması beklenir. Atmosfere karışan organik bileşiklerle HO·-H₂O kompleksi arasındaki hidrojen ayrılma tepkimelerine ait literatürde hiçbir bilgiye rastlanmamıştır. HO·-H₂O kompleksinin oluşumuna ait optimize yapılar Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. HO·-H₂O kompleksinin oluşumuna ait optimize yapılar

·OH radikali ile olan hidrojen ayrılma tepkimelerine benzer şekilde HO·-H₂O kompleksindeki O atomunun C-H bağındaki H atomu ile etkileşmesi sonucu H---O zayıf bağlarını içeren tepken kompleksleri (TK) oluşur. Oluşan bu tepken

komplekslerinin bağlanma enerjilerinin HO·-H₂O kompleksinin kararlılığından dolayı ·OH radikali ile olan tepkimelerdeki bağlanma enerjilerinden daha düşük olduğu görüldü. Bağlanma enerjilerindeki azalmaya bağlı olarak H---O bağlarında uzama meydana gelmektedir. H₂O molekülleri ·OH radikalinin reaktifliğini (tepkime verme eğilimi) azaldığı için bağlanma enerjilerindeki azalma ve H---O bağlarındaki uzama beklenen bir sonuçtur.

Örneğin, metan gazının ·OH radikali ve HO·-H₂O kompleksi ile verdiği hidrojen ayrılma tepkimesi sonucu oluşan TK-1-A ve TK-2-A komplekslerine ait bağlanma enerjileri sırasıyla -0.336 kcal.mol⁻¹ (-0.317 kcal.mol⁻¹), -0.296 kcal.mol⁻¹ (-0.268 kcal.mol⁻¹) bulunmuştur. Görüldüğü gibi bağlanma enerjisinde ·OH radikali ile olan tepkimeye göre yaklaşık olarak 0.04-0.05 kcal.mol⁻¹'lik azalma olmuştur. Etan gazının HO·-H₂O kompleksi ile verdiği hidrojen ayrılma tepkimesi sonucu oluşan TK-2-B kompleksindeki bağlanma enerjisi -0.341 kcal.mol⁻¹ (-0.338 kcal.mol⁻¹) olarak elde edilmiştir. Propan gazında hem birincil hem de ikincil hidrojen ayrılması meydana gelir. Propan gazının HO·-H₂O kompleksi ile verdiği birincil ve ikincil hidrojen ayrılma tepkimeleri sonucu oluşan TK-2-C ve TK-2-D komplekslerine ait bağlanma enerjileri sırasıyla -0.361 kcal.mol⁻¹ (-0.350 kcal.mol⁻¹), -0.587 kcal.mol⁻¹ (-0.661 kcal.mol⁻¹) olarak elde edilmiştir. Görüldüğü gibi TK-2-B ve TK-2-C komplekslerine ait bağlanma enerjileri birbirine çok yakındır. Çünkü etan gazındaki C-H bağına ait bağ ayrışma enerjisi ile propan gazındaki birincil karbona bağlı C-H bağına ait bağ ayrışma enerjileri deneysel olarak aynıdır (98.6 kcal.mol⁻¹). Propan gazındaki ikincil karbona bağlı C-H bağına ait deneysel bağ ayrışma enerjisinin değeri 94.5 kcal.mol⁻¹'dir (Blanksby ve Ellison, 2002). Bu nedenle, propan gazının HO·-H₂O kompleksi ile vermiş olduğu ikincil hidrojen ayrılması sonucu oluşan TK-2-D kompleksine ait bağlanma enerjisi yüksek bulunmuştur. Buna bağlı olarak TK-2-D kompleksinde H---O bağ uzunluğu daha kısadır. C-H bağına ait bağ ayrışma enerjisi azaldıkça H---O bağ uzunluğu da azalmaktadır.

Metan, etan ve propan gazlarının HO·-H₂O kompleksi ile etkileşmeleri sonucu oluşan TK-2-A, TK-2-B, TK-2-C ve TK-2-D komplekslerindeki H---O bağ uzunlukları sırasıyla 2.4776 Å (2.4390 Å), 2.2435 Å (2.1829 Å), 2.2388 Å

(2.1879 Å) ve 1.9677 Å (1.7520 Å) olarak bulunmuştur. Görüldüğü bağlanma enerjilerindeki azalmaya bağlı olarak H---O bağ uzunluklarında uzama olmaktadır. Tepken komplekslerinde HO·-H₂O kompleksindeki hidrojen bağının uzunluğu fazla değişmemiştir.

HO·-H₂O kompleksinin metan, etan ve propan gazları ile vermiş oldukları hidrojen ayrılma tepkimelerine ait geçiş hali yapıları incelendiğinde, HO·-H₂O kompleksinde H₂O molekülüne hidrojen bağı ile bağlı ·OH radikalindeki O atomu C-H bağından ayrılan H atomuna lineer yaklaşır. OH radikali ile olan tepkimelerdekine benzer şekilde HO·-H₂O kompleksindeki H atomu C-C bağına (CH₄'de C-H bağı) göre trans konumda bulunur. HO·-H₂O kompleksi ile gerçekleşen hidrojen ayrılma tepkimelerine ait geçiş hali yapılarındaki C---H bağları, ·OH radikali ile gerçekleşen tepkimelerdeki geçiş hali yapılarındaki C---H bağlarından daha uzundur. H---O bağları ise daha kısadır. Örneğin, GH-2-B yapısında C---H ve O---H bağ uzunlukları sırasıyla 1.1883 Å (1.1814 Å), 1.3897 Å (1.4022 Å) iken GH-1-B yapısında sırasıyla 1.1655 Å (1.1572 Å), 1.4644 Å (1.4842 Å) olarak bulunmuştur. Sonuçta, geçiş hali yapılarında C-H bağındaki H atomuna yaklaşan O atomunun reaktifliği azaldıkça C---H bağlarında uzama, O---H bağlarında ise kısalma meydana gelmektedir.

Hidrojen ayrılması esnasında geçiş hali yapılarında C-H bağındaki C ve H atomları ile HO·-H₂O kompleksindeki O atomu arasında bir hidrojen bağ köprüsü oluşmaktadır. Bu hidrojen bağ köprüsünün uzunluğu yaklaşık 2.500-2.600 Å civarındadır. Bu atomlar arasındaki (C---H---O) bağ açıları GH-2-A, GH-2-B, GH-2-C ve GH-2-D geçiş hali yapılarında sırasıyla 172.62⁰ (173.30⁰), 176.39⁰ (176.51⁰), 174.73⁰ (175.76⁰), 175.59⁰ (176.14⁰)'dir. ·OH radikali tepkimelerinde olduğu gibi C-H bağındaki ayrılan H atomuna HO·-H₂O kompleksindeki O atomunun lineer yaklaştığını göstermektedir.

HO·-H₂O kompleksi ·OH radikaline göre tepkime verme eğilimi daha az olduğu için HO·-H₂O kompleksinin C-H bağından hidrojen koparması daha zordur. Bu nedenle, metan, etan ve propan gazlarının HO·-H₂O kompleksi ile vermiş olduğu hidrojen ayrılma tepkimelerinin tümünde enerji engeli daha yüksek bulunmuştur. Yapılan hesaplamalar sonucu, metan, etan ve propan (birincil

hidrojen ayrılması) gazları ile HO·-H₂O kompleksi arasındaki tepkimelere ait enerji engeli sırasıyla 3.925 kcal.mol⁻¹ (3.482 kcal.mol⁻¹), 1.278 kcal.mol⁻¹ (0.871 kcal.mol⁻¹), 1.373 kcal.mol⁻¹ (0.983 kcal.mol⁻¹) olarak bulunmuştur. Propan gazı ile HO·-H₂O kompleksi arasındaki ikincil hidrojen ayrılma tepkimesine ait enerji engeli -0.587 kcal.mol⁻¹ (-0.661 kcal.mol⁻¹)'dir. Bu tepkimede geçiş hali tepkenlerden daha kararlıdır. Sonuç olarak ikincil hidrojen ayrılması tepkimesinde bir enerji engeli yoktur ve bu tepkime diğer tepkimelerden daha kolay gerçekleşmektedir.

HO·-H₂O kompleksi ile olan tepkimelerde C-H bağlarından hidrojen atomu ayrıldıktan sonra alkil radikalleri ve HO·-H₂O kompleksindeki O atomu ayrılan hidrojen atomuyla birleşerek su dimeri ((H₂O)₂) oluşmaktadır. Su dimerinde iki su molekülü arasında zayıf hidrojen bağları oluşmaktadır. Yapılan hesaplamalarda bu hidrojen bağının uzunluğu 1.9322 Å (1.9591 Å) olarak bulunmuştur. Ürün komplekslerindeki iki su molekülü arasındaki hidrojen bağ uzunlukları su dimerindeki bağ uzunluğuna yakındır. Bu durum bu tepkimeler sonucu su dimerinin oluştuğunu göstermektedir. Ürün komplekslerinde alkil radikalleri ile su dimerindeki hidrojen atomu arasında zayıf C---H bağları oluşmaktadır. Ürün komplekslerinde oluşan bu C---H bağları ·OH radikali ile olan tepkimelere ait ürün komplekslerindeki C---H bağlarından daha uzundur. Çünkü su dimerinin alkil radikalleri ile etkileşmesi tek su molekülünün etkileşmesinden daha zordur. Buna bağlı olarak HO·-H₂O kompleksi ile olan tepkimelere ait ürün komplekslerinin bağlanma enerjileri, ·OH radikali ile olan tepkimelerdeki ürün komplekslerinin bağlanma enerjilerinden daha düşüktür. Örneğin, ÜK-1-B kompleksindeki bağlanma enerjisi -2.117 kcal.mol⁻¹ iken ÜK-1-B kompleksinde -1.472 kcal.mol⁻¹'dir. Ürün kompleksleri oluşurken C---H---O atomları arasındaki lineerlik geçiş hali yapılarına göre biraz bozulmuştur. C---H---O atomları arasındaki bağ açıları ÜK-2-A, ÜK-2-B, ÜK-2-C ve ÜK-2-D komplekslerinde sırasıyla 176.07⁰ (177.60⁰), 170.50⁰ (171.22⁰), 171.79⁰ (172.08⁰) ve 171.32⁰ (171.77⁰)'dir.

Metan, etan ve propan gazları ile HO·-H₂O kompleksi arasındaki hidrojen ayrılma tepkimelerine ait tepkime enerjileri, ·OH radikali ile olan tepkimelere göre

daha düşük bulunmuştur. Bu sonuç HO·-H₂O kompleksinin ·OH radikalinden daha az reaktif olmasından kaynaklanmaktadır. Metan ve etan gazları ile HO·-H₂O kompleksi arasındaki hidrojen ayrılma tepkimelerine ait tepkime enerji değerleri sırasıyla -9.907 kcal.mol⁻¹ (-10.848 kcal.mol⁻¹), -14.464 kcal.mol⁻¹ (-15.522 kcal.mol⁻¹) iken propan gazındaki birincil ve ikincil hidrojen ayrılma tepkimelerine ait tepkime enerji değerleri sırasıyla -14.020 kcal.mol⁻¹ (-15.041 kcal.mol⁻¹), -18.163 kcal.mol⁻¹ (-19.305 kcal.mol⁻¹) olarak bulunmuştur. Tepkime enerji değerlerine bakıldığında ikincil hidrojen ayrılma tepkimesinin tepkime enerjisi daha yüksektir.

Yukarıdaki sonuçlara bağlı olarak HO·-H₂O kompleksi ile gerçekleşen hidrojen ayrılma tepkimelerinin entalpi değişimlerinin (ΔH) ·OH radikali ile olan tepkimelere göre düşük olması beklenir. Yapılan hesaplamalar sonucunda HO·-H₂O kompleksi ile gerçekleşen hidrojen ayrılma tepkimelerinin ΔH değerleri daha düşük bulunmuştur. Bu nedenle HO·-H₂O kompleksi ile olan tepkimelerde, ·OH radikali ile olan tepkimelere göre C-H bağlarından hidrojen ayrılması daha zor gerçekleşmektedir. Örneğin, metan gazının ·OH radikali ile vermiş olduğu hidrojen ayrılma tepkimesine ait ΔH değeri, -11.753 kcal.mol⁻¹ (-12.624 kcal.mol⁻¹) iken HO·-H₂O kompleksi ile gerçekleşen tepkimede -10.467 kcal.mol⁻¹ (-11.418 kcal.mol⁻¹)'dir. HO·-H₂O kompleksi ile olan tepkimelerin daha zor gerçekleştiği bu tepkimelere ait aktivasyon enerjileri (E_a) değerlerinden de anlaşılmaktadır; HO·-H₂O kompleksi ile olan tepkimelere ait aktivasyon enerjileri ·OH radikali ile olan tepkimelerin aktivasyon enerjilerinden daha yüksektir.

HO·-H₂O kompleksi ile gerçekleşen hidrojen ayrılma tepkimelerine ait serbest enerji değişimleri Şekil 3.4, 3.12, 3.20, ve 3.26'da verilmiştir. ·OH radikali ile gerçekleşen tepkimelere göre serbest enerji değişimleri (ΔG) daha düşük bulunmuştur. Örneğin, etan gazının ·OH radikali ve HO·-H₂O kompleksi ile vermiş olduğu hidrojen ayrılma tepkimelerine ait ΔG değerleri sırasıyla -18.145 kcal.mol⁻¹ (-19.129 kcal.mol⁻¹), -16.551 kcal.mol⁻¹ (-18.105 kcal.mol⁻¹)'dir. Benzer değişimler diğer tepkimelerde de görülmektedir. ΔG değerlerindeki azalma HO·-H₂O kompleksi ile gerçekleşen hidrojen ayrılma tepkimelerinin ·OH radikali ile gerçekleşen tepkimelere göre daha zor olduğunu göstermektedir.

Ayrıca bu tepkimelere ait aktivasyon serbest enerji değerlerinin daha yüksek olduğu görülmüş ve buna bağlı olarak hız sabiti değerleri küçük bulunmuştur.

Özetle, $\cdot\text{OH}$ radikalının su molekülü ile etkileşmesi sonucu oluşan $\text{HO}\cdot\text{-H}_2\text{O}$ kompleksinin elde edilen sonuçlara göre atmosferde $\cdot\text{OH}$ radikalinden daha az reaktif olduğu ve buna bağlı olarak $\text{HO}\cdot\text{-H}_2\text{O}$ ile gerçekleşen hidrojen ayrılma tepkimelerinin daha zor gerçekleştiği sonucuna varıldı. $\cdot\text{OH}$ radikali ile gerçekleşen hidrojen ayrılma tepkimelerine ait aktivasyon enerji değerleri daha düşük olduğundan bu tepkimeler daha ekzotermik olduğu görüldü.

4.3. $\text{NO}_3\cdot$ Radikali İle Olan Tepkimelerin Değerlendirilmesi

Atmosfere karışan metan, etan ve propan gazları atmosferde mevcut olan $\text{NO}_3\cdot$ radikali ile de hidrojen ayrılma tepkimeleri verirler. Bu tepkimeler sonucu alkil radikalleri ve nitrik asit oluşur. Bu tepkimelerde de $\cdot\text{OH}$ ve $\text{HO}\cdot\text{-H}_2\text{O}$ tepkimelerinde olduğu gibi tepken ve ürün kompleksleri oluşur. Metan, etan ve propan gazları ile $\text{NO}_3\cdot$ radikali arasındaki hidrojen ayrılma tepkimelerine ait literatürde sınırlı bilgi mevcuttur. Bu tepkimelerle ilgili teorik çalışma Bravo-Pérez ve diğ. (2002) tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada, ikincil hidrojen ayrılmasının daha kolay olduğu ve metan ile olan tepkimenin endotermik bir tepkime olduğu görülmüştür. Ayrıca bu tepkimelere ait aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçların mevcut deneysel değerlerle uyumluluğu tartışılmıştır.

$\cdot\text{OH}$ ve $\text{HO}\cdot\text{-H}_2\text{O}$ tepkimelerinde olduğu gibi ayrılan hidrojen atomunun bulunduğu C-H bağındaki H atomu ile $\text{NO}_3\cdot$ radikalindeki O atomu arasında zayıf H---O bağlarını içeren tepken kompleksleri oluşur. $\text{NO}_3\cdot$ radikali $\cdot\text{OH}$ radikalinden daha az reaktif olduğu için $\text{NO}_3\cdot$ radikali tepkimelerinde oluşan tepken komplekslerine ait bağlanma enerjileri, $\cdot\text{OH}$ radikali tepkimelerinde oluşan tepken komplekslerinin bağlanma enerjilerinden daha düşük bulunmuştur; buna bağlı olarak $\text{NO}_3\cdot$ radikali tepkimelerinde oluşan tepken komplekslerindeki H---O bağ uzunlukları daha uzundur. Örneğin, metan gazı ile $\cdot\text{OH}$ ve $\text{NO}_3\cdot$ radikalleri arasındaki etkileşme sonucu oluşan TK-1-A ve TK-3-A komplekslerinde

bağlanma enerjileri sırasıyla $-0.336 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ($-0.317 \text{ kcal.mol}^{-1}$), $-0.056 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ($-0.047 \text{ kcal.mol}^{-1}$) olarak bulunmuştur. Bağlanma enerjisinde yaklaşık olarak $0.28 \text{ kcal.mol}^{-1}$ 'lik bir azalma meydana gelmiştir. TK-1-A ve TK-3-A komplekslerindeki H---O bağ uzunlukları ise sırasıyla 2.2704 \AA (2.2864 \AA), 3.1703 \AA (3.2788 \AA)'dur. H---O bağ uzunluklarında yaklaşık olarak 1 \AA 'luk artma olmuştur. Görüldüğü gibi bağlanma enerjilerinde azalma, H---O bağ uzunluklarında ise artma meydana gelmiştir. Benzer değişimler etan ve propan tepkimelerinde de görülmektedir ve karbon sayısı arttıkça bağlanma enerjisi 'OH radikalindeki tepkimelerde olduğu gibi artmaktadır. $\text{NO}_3\cdot$ olan tepkimelerde tepken komplekslerine ait en yüksek bağlanma enerjisi, propan gazındaki ikincil hidrojen ayrılma tepkimesinde oluşan TK-3-D kompleksine aittir. TK-3-D kompleksindeki bağlanma enerjisi $-0.301 \text{ kcal.mol}^{-1}$ 'dir. $\text{NO}_3\cdot$ ile olan tepkimelerde de C-H bağ ayrışma enerjisi ile bağlanma enerjileri arasında yakın bir ilişki olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar, C-H bağındaki ayrılan hidrojen atomu ile $\text{NO}_3\cdot$ radikalindeki O atomu arasındaki etkileşimin 'OH radikali ile olan tepkimelere göre zayıf olduğunu göstermektedir. Bu etkileşimin zayıf olmasının nedeni, $\text{NO}_3\cdot$ radikalinin daha hacimli olmasına ve $\text{NO}_3\cdot$ radikalindeki ayrılan hidrojen atomu ile etkileşen O atomunun elektronegatif N atomuna bağlı olmasından kaynaklanmaktadır (Bravo-Pérez ve diğ., 2002).

$\text{NO}_3\cdot$ radikali ile olan tepkimelere ait geçiş hali yapıları incelendiğinde, $\text{NO}_3\cdot$ radikalindeki O atomu 'OH radikalindeki tepkimelerde olduğu gibi ayrılan H atomuna lineer yaklaşır ve hidrojen ayrılması esnasında $\text{NO}_3\cdot$ radikalindeki azot atomu C-C bağına (CH_4 'de C-H bağı) göre trans konumda bulunur. Geçiş hali yapılarında, O atomu ile ayrılan H atomu arasındaki H---O bağ uzunlukları GH-3-A, GH-3-B, GH-3-C ve GH-3-D geçiş hali yapıları için sırasıyla 1.2708 \AA (1.2746 \AA), 1.3403 \AA (1.3447 \AA), 1.3424 \AA ve 1.4283 \AA ; ayrılan hidrojen atomu ile karbon atomu arasındaki C---H bağ uzunlukları ise 1.2778 \AA (1.2724 \AA), 1.2415 \AA (1.2362 \AA), 1.2427 \AA ve 1.2074 \AA olarak bulunmuştur. Hidrojen ayrılma esnasında geçiş hali yapılarındaki H---O bağ uzunlukları 'OH radikali ile olan tepkimelere ait geçiş hali yapılarındaki H---O bağlarından daha kısa, C---H bağ uzunlukları ise daha uzundur. Bu durum geçiş hali geometrilerinin ürünlere

benzediğini göstermektedir. C---H ve H---O bağları arasında ·OH radikali ile olan tepkimelere ait geçiş hali yapılarındakine benzer şekilde yaklaşık 2.500 Å uzunluğunda bir hidrojen bağ köprüsü oluşmaktadır. C---H---O bağ açıları GH-3-A , GH-3-B, GH-3-C ve GH-3-D geçiş hali yapılarında sırasıyla 176.35⁰ (176.27⁰), 175.52⁰ (175.61⁰), 175.96⁰ ve 175.14⁰'dir. Bu açı değerleri hidrojen ayrılma esnasında C-H bağındaki ayrılan H atomuna NO₃· radikalindeki O atomunun lineer olarak yaklaştığını göstermektedir.

NO₃· ile olan tepkimelerde tepkime engeli enerjileri (ΔE^\ddagger) ·OH radikali ile olan tepkimelere göre çok yüksek bulunmuştur. Metan ve etan gazları ile NO₃· radikali arasındaki tepkimelere ait enerji engeli sırasıyla 12.695 kcal.mol⁻¹ (12.672 kcal.mol⁻¹), 7.590 kcal.mol⁻¹ (7.660 kcal.mol⁻¹) olarak bulunmuştur. Propan gazı ile NO₃· arasındaki birincil ve ikincil hidrojen ayrılma tepkimesine ait tepkime enerji engeli sırasıyla 7.412 kcal.mol⁻¹, 3.834 kcal.mol⁻¹ olarak elde edilmiştir. Görüldüğü gibi ikincil hidrojen ayrılma tepkimesinin daha kolay olduğu görülmektedir. Sonuçta, tepken komplekslerine ait bağlanma enerjisi artıkça enerji engeli azalmaktadır.

NO₃· ile gerçekleşen tepkimelerde, C-H bağından hidrojen atomu ayrıldıktan sonra alkil radikallerini ve nitrik asit (HNO₃) molekülünü içeren ürün kompleksleri (ÜK) oluşur. Ürün komplekslerinde oluşan alkil radikalleri ile nitrik asit molekülündeki H atomu arasında zayıf C---H bağları oluşmaktadır. Bu bağ uzunlukları tepken komplekslerindeki H---O bağlarından daha kısadır. Ürün komplekslerindeki zayıf C---H bağ uzunlukları oluşan radikallerin kararlılığına bağlı olarak değişim gösterir. Ürün komplekslerindeki en kısa C---H bağı ikincil hidrojen ayrılmasının gerçekleştiği ÜK-3-D kompleksine aittir. ÜK-3-D kompleksinde C---H bağ uzunluğu 2.0551 Å iken ÜK-3-A, ÜK-3-B ve ÜK-3-C komplekslerinde 2.1818 Å (2.1628 Å), 2.0986 Å (2.0993 Å) ve 2.0964 Å'dur. Bu bağ oluşumu nedeniyle ürün kompleksleri ürünlerden daha karardır. ÜK-3-A, ÜK-3-B, ÜK-3-C ve ÜK-3-D komplekslerindeki bağlanma enerjileri sırasıyla -2.884 kcal.mol⁻¹ (-2.892 kcal.mol⁻¹), -3.962 kcal.mol⁻¹ (-3.838 kcal.mol⁻¹), -4.347 kcal.mol⁻¹ ve -4.791 kcal.mol⁻¹ olarak elde edilmiştir. Radikal kararlılığı artıkça ürün komplekslerindeki bağlanma enerjileri artmaktadır. Ürün kompleksleri

oluşurken C---H---O atomları arasındaki lineerlik geçiş hallerine göre biraz bozulmuştur. C---H---O bağ açıları ÜK-3-A, ÜK-3-B, ÜK-3-C ve ÜK-3-D komplekslerinde sırasıyla 170.74^0 (170.70^0), 168.53^0 (168.53^0), 169.61^0 ve 1169.34^0 'dir.

Metan, etan ve propan gazları ile $\text{NO}_3\cdot$ radikali arasındaki hidrojen ayrılma tepkimelerine ait bağıl enerji değerleri (ΔE) incelendiğinde, ikincil hidrojen ayrılma tepkimesinin ekzotermik, diğer tepkimelerin endotermik olduğu görülmektedir. Metan, etan ve propan (birincil hidrojen ayrılması) gazları ile $\text{NO}_3\cdot$ radikali arasındaki hidrojen ayrılma tepkimelerine ait tepkime enerjileri sırasıyla $5.955 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ($5.303 \text{ kcal.mol}^{-1}$), $1.398 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ($0.629 \text{ kcal.mol}^{-1}$) ve $1.842 \text{ kcal.mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. İkincil hidrojen ayrılma tepkimesine ait tepkime enerjisi ise $-2.298 \text{ kcal.mol}^{-1}$ 'dir. Bravo-Pérez ve diğ. (2002) tarafından yapılan teorik çalışmada ise polarize ve diffuse fonksiyonları içermeyen 6-311G(d,p) temel seti kullanılarak metan, etan, propan ve propan (ikincil hidrojen ayrılması) ait tepkime enerji değerleri $2.45 \text{ kcal.mol}^{-1}$, $-2.70 \text{ kcal.mol}^{-1}$, $-5.04 \text{ kcal.mol}^{-1}$ olarak bulunmuştur. İkincil hidrojen ayrılması hariç diğer tepkimelerin endotermik olmasının nedeni, geçiş hali geometrilerinin Bravo-Pérez ve diğ. (2002) tarafından yapılan çalışmadan farklı olarak ürün geometrilerine benzemesinden kaynaklanmaktadır. Hammond postulatına göre endotermik bir tepkimede geçiş hali geometrileri ürün geometrilerine benzemektedir (García-Cruz ve diğ., 1999).

Toplam enerji değerlerine ZPE (zero point enerji) ve H-H_0 (Thermal correction) eklenerek hesaplanan, her bir tepkimeye ait standart entalpi değişimleri ve aktivasyon enerji değerlerinde de tepkime enerjilerindeki benzer sonuçlar elde edilmiştir. Metan, etan ve propan (birincil hidrojen ayrılması) ve (ikincil hidrojen ayrılması)gazları ile $\text{NO}_3\cdot$ radikali arasındaki hidrojen ayrılma tepkimelerine ait tepkime entalpileri sırasıyla $6.235 \text{ kcal.mol}^{-1}$, ($5.663 \text{ kcal.mol}^{-1}$), $1.618 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ($0.929 \text{ kcal.mol}^{-1}$), $1.712 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ve $-2.048 \text{ kcal.mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Yapılan deneysel çalışmalarda bu değerler $2.868 \text{ kcal.mol}^{-1}$, $-0.789 \text{ kcal.mol}^{-1}$, $-1.625 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ve $-3.418 \text{ kcal.mol}^{-1}$ bulunmuştur (Atkinson ve diğ., 1997). 6-311++G(2df,2pd) temel seti ile elde edilen değerlerin deneysel

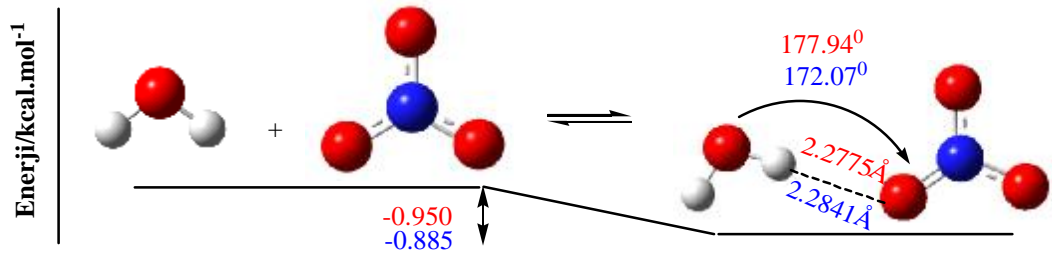
değerlere biraz daha yakın olduğu görülmüştür. Tepkime enerjilerinde olduğu gibi tepkime entalpi değerleri de karbon sayısına bağlı olarak artmaktadır. Metan, etan propan (birincil hidrojen ayrılması) ve propan (ikincil hidrojen ayrılması) gazları ile $\text{NO}_3\cdot$ radikali arasındaki hidrojen ayrılma tepkimelerine ait tepkime aktivasyon enerjileri ise sırasıyla $10.901 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ($10.970 \text{ kcal.mol}^{-1}$), $5.818 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ($5.948 \text{ kcal.mol}^{-1}$), $5.660 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ve $2.532 \text{ kcal.mol}^{-1}$ 'dir. Etan ve $\text{NO}_3\cdot$ radikali arasındaki tepkimeye ait deneysel aktivasyon enerjisi $8.800 \text{ kcal.mol}^{-1}$ olarak bulunmuştur (Bravo-Pérez ve diğ., 2002). Aktivasyon enerjileri azaldıkça tepkime daha kolay olur ve bu sonuç tepkime entalpi değerlerinde de görülmektedir.

Tepkime entalpi değişimlerine bağlı olarak serbest enerji değişimlerinde de benzer yönelmeler görülmektedir. $\text{NO}_3\cdot$ radikali ile olan her bir tepkimeye ait serbest enerji değişimleri Şekil 3.6, 3.14, 3.22 ve 3.27'de verilmiştir. Metan, etan ve propan (birincil hidrojen ayrılması ve ikincil hidrojen ayrılması) gazları ile $\text{NO}_3\cdot$ radikali arasındaki hidrojen ayrılma tepkimelerine ait serbest enerji değişimleri sırasıyla $5.940 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ($5.591 \text{ kcal.mol}^{-1}$), $1.305 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ($0.840 \text{ kcal.mol}^{-1}$), $2.469 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ve $-2.790 \text{ kcal.mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Bu değerler ikincil hidrojen ayrılmasının diğer tepkimelere göre daha kolay gerçekleştiğini göstermektedir. Bu sonuç hesaplanan hız sabiti değerlerinde de görülmektedir. Örneğin, ikincil hidrojen ayrılmasının olduğu propan gazı ile $\text{NO}_3\cdot$ radikali arasındaki tepkimeye ait hız sabiti değeri $1.59 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ iken metan gazı ile olan tepkimeye ait hız sabiti değeri $1.50 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ 'dir. Hız sabitlerindeki benzer değişimler diğer tepkimelere ait hız sabiti değerlerinde de görülmektedir.

4.4. $\text{NO}_3\cdot\text{-H}_2\text{O}$ Kompleksi İle Olan Tepkimelerin Değerlendirilmesi

$\text{NO}_3\cdot\text{-H}_2\text{O}$, $\text{NO}_3\cdot$ ile H_2O molekülünün etkileşmesi sonucu oluşan bir kompleksdir. $\text{NO}_3\cdot$ radikali H_2O moleküllerine karşı reaktif olmadığından $\text{NO}_3\cdot\text{-H}_2\text{O}$, $\text{HO}\cdot\text{-H}_2\text{O}$ kompleksinden farklı olarak bir ara ürün kompleksi değildir ve kendisini oluşturan $\text{NO}_3\cdot$ radikali ve H_2O ile dengede olan bir kompleksdir (Aloisio ve Francisco, 2000). Çünkü $\text{NO}_3\cdot\text{-H}_2\text{O}$ kompleksinde $\text{NO}_3\cdot$ radikalindeki O atomu ile H_2O molekülündeki H atomları arasında zayıf hidrojen bağı meydana gelir. Yapılan hesaplamalarda, $\text{NO}_3\cdot\text{-H}_2\text{O}$ kompleksinin $\text{NO}_3\cdot$ radikali ve H_2O

molekülünden yaklaşık olarak $-0.950 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ($-0.885 \text{ kcal.mol}^{-1}$) daha kararlı olduğu görülmüştür. Atmosfere karışan organik bileşiklerle $\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ kompleksi arasındaki hidrojen ayrılma tepkimelerine ait literatürde hiçbir bilgiye rastlanmamıştır. $\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ kompleksinin oluşumuna ait optimize yapılar Şekil 4.2’de gösterilmiştir.



Şekil 4.2. $\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ kompleksinin oluşumuna ait optimize yapılar

$\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ kompleksinin azda olsa $\text{NO}_3\text{}$ radikalinden daha az reaktif olması beklenir. Fakat yapılan hesaplamalar sonucunda $\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ kompleksinin $\text{HO}\cdot\text{-H}_2\text{O}$ kompleksinden farklı davrandığı görülmüştür. $\text{NO}_3\text{}$ radikali ile olan hidrojen ayrılma tepkimelerine benzer şekilde $\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ kompleksindeki N atomuna bağlı O atomunun C-H bağındaki H atomu ile etkileşmesi sonucu H---O zayıf bağlarını içeren tepken kompleksleri (TK) oluşur. Oluşan bu tepken komplekslerinde $\text{NO}_3\text{}$ radikalindeki N atomu ile H_2O molekülündeki O atomu arasında zayıf bağlar oluşur. Bu zayıf bağ oluşumu nedeniyle $\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ kompleksi ile olan tepkimelere ait tepken kompleksleri $\text{NO}_3\text{}$ olan tepkimelerde oluşan tepken komplekslerden daha kararlıdır. Buna bağlı olarak $\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ kompleksi ile etkileşme sonucu oluşan tepken komplekslerinin bağlanma enerjileri daha büyük bulunmuştur. TK-4-A, TK-4-B, TK-4-C ve TK-4-D komplekslerine ait bağlanma enerjileri sırasıyla $-2.036 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ($-1.289 \text{ kcal.mol}^{-1}$), $-2.111 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ($-1.353 \text{ kcal.mol}^{-1}$), $-2.158 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ve $-2.169 \text{ kcal.mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Diğer tepkimelerde olduğu gibi ikincil hidrojen ayrılması tepkimesine ait tepken kompleksinin (TK-4-D) bağlanma enerjisi daha yüksektir. Bu kompleks de H---O bağ uzunluğu diğer komplekslerden daha

kısadır. TK-4-A kompleksinde H---O bağ uzunluğu 3.5124 Å iken TK-4-D kompleksinde 3.1983 Å olarak bulunmuştur.

NO₃⁻-H₂O kompleksi ile olan hidrojen ayrılma tepkimelerinin geçiş hali yapılarında diğer tepkimelerdeki geçiş hali yapılarından farklı olarak NO₃⁻-H₂O kompleksindeki H₂O molekülünün O atomu ile ayrılan hidrojen atomu dışındaki H atomu arasında hidrojen bağları oluşmaktadır. Oluşan bu hidrojen bağları nedeniyle NO₃⁻-H₂O ile olan tepkimelere ait tepkime engeli enerjileri (ΔE^\ddagger) NO₃⁻ radikali ile olan tepkimelerden daha düşük bulunmuştur. Örneğin, etan gazı ile NO₃⁻ arasındaki tepkimeye ait ΔE^\ddagger değeri 7.590 kcal.mol⁻¹ (7.660 kcal.mol⁻¹) iken NO₃⁻-H₂O kompleksi ile olan tepkimede ise ΔE^\ddagger değeri 3.934 kcal.mol⁻¹ (4.629 kcal.mol⁻¹) olarak bulunmuştur. Etan gazı ile NO₃⁻-H₂O arasındaki tepkimeye ait GH-4-B geçiş hali yapısında O₅---H₁₁ atomları arasındaki hidrojen bağ uzunluğu 2.3082 Å (2.3645 Å)'dur. Bu hidrojen bağ uzunluğu artıca ΔE^\ddagger değerinin arttığı görülmektedir. Benzer değişimler diğer geçiş hali yapılarında da gözlenmiştir. GH-4-D geçiş hali yapısının enerjisinin tepkenlerin enerji değerine yakın olduğu bulunmuştur. Bu nedenle ikincil hidrojen ayrılması sırasında enerji engeli çok azdır ve bu tepkime daha kolay gerçekleşir. Bununla birlikte geçiş hali yapıları oluşurken NO₃⁻-H₂O kompleksindeki H---O bağ uzunluklarında azalma meydana gelmiştir. NO₃⁻-H₂O kompleksinde H---O bağ uzunluğu 2.2775 Å (2.2841 Å) iken GH-4-A; GH-4-B, GH-4-C ve GH-4-D geçiş hali yapılarındaki H---O bağ uzunlukları sırasıyla 2.0957 Å (2.1058 Å), 2.0675 Å (2.0794 Å), 2.0586 Å ve 2.0684 Å olarak hesaplanmıştır.

Diğer tepkimelerde de olduğu gibi hidrojen ayrılması esnasında geçiş hali yapılarında C-H bağındaki C ve H atomları ile NO₃⁻-H₂O kompleksindeki N atomuna bağlı ve ayrılan hidrojen atomu ile etkileşime giren O atomu arasında hidrojen bağ köprüsü oluşmaktadır. Bu hidrojen bağ köprüsünün uzunluğu (C---H---O) yaklaşık 2.500 Å civarındadır. C---H---O atomları arasındaki bağ açıları GH-4-A; GH-4-B, GH-4-C ve GH-4-D geçiş hali yapılarında sırasıyla 173.59⁰ (173.40⁰), 171.99⁰ (171.83⁰), 172.75⁰ ve 172.56⁰'dir. C-H bağından ayrılan hidrojen atomuna NO₃⁻-H₂O kompleksindeki O atomunun lineer yaklaştığını göstermektedir.

$\text{NO}_3\cdot\text{-H}_2\text{O}$ kompleksi ile gerçekleşen hidrojen ayrılma tepkimelerinde hidrojen ayrıldıktan sonra alkil radikalleri ile nitrik asit-su ($\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$) kompleksi oluşmaktadır. Atmosferde $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ komplekslerinin olduğu bilinmektedir (Donaldson ve Staikova, 2001). Ürün komplekslerinde geçiş hali yapılarında olduğu gibi hidrojen bağları oluşmaktadır. Ürün komplekslerinde bu bağların dışında oluşan alkil radikalleri ile nitrik asit-su kompleksindeki HNO_3 asit molekülünün H atomları arasında zayıf C---H bağları oluşmaktadır. Bu bağ oluşumları nedeniyle ürün kompleksleri ürünlerden daha karardır. ÜK-4-A; ÜK -4-B, ÜK -4-C ve ÜK -4-D komplekslerine ait bağlanma enerjileri sırasıyla $-3.395 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ($-3.069 \text{ kcal.mol}^{-1}$), $-2.457 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ($-2.195 \text{ kcal.mol}^{-1}$), $2.412 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ve $-1.831 \text{ kcal.mol}^{-1}$ 'dir. Ürün kompleksleri oluşurken C---H---O atomları arasındaki lineerlik geçiş hali yapılarına göre fazla bozulmuştur. C---H---O bağ açıları ÜK-4-A; ÜK -4-B, ÜK -4-C ve ÜK -4-D sırasıyla 161.67° (162.74°), 162.61° (163.09°), 163.10° ve 164.09° 'dir. Bu fazla bozulmanın nedeni ürün komplekslerindeki hidrojen bağlarından kaynaklanmaktadır.

Bağlı enerji değerleri incelendiğinde, bu tepkimelerin ekzotermik olduğu görülmektedir. Ürün komplekslerinde oluşan hidrojen bağları nedeniyle ürünler tepkenlerden daha karardır. Bu nedenle, $\text{NO}_3\cdot\text{-H}_2\text{O}$ tepkimelerine ait tepkime enerjileri $\text{NO}_3\cdot$ ile olan tepkimelere göre çok farklı bulunmuştur. Örneğin, metan gazı ile $\text{NO}_3\cdot$ radikali arasındaki tepkimeye ait tepkime enerjisi $5.995 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ($5.303 \text{ kcal.mol}^{-1}$) iken $\text{NO}_3\cdot\text{-H}_2\text{O}$ kompleksi ile olan tepkimeye ait tepkime enerjisi $-3.809 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ($-3.449 \text{ kcal.mol}^{-1}$) olarak hesaplanmıştır. Propan ile $\text{NO}_3\cdot\text{-H}_2\text{O}$ kompleksi arasındaki ikincil hidrojen ayrılmasına tepkimesine ait tepkime enerjisi $-12.062 \text{ kcal.mol}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Benzer değişimler tepkime entalpi değişimlerinde ve aktivasyon enerji değerlerinde de görülmektedir. Metan, etan, propan (birincil hidrojen ayrılması) ile $\text{NO}_3\cdot\text{-H}_2\text{O}$ kompleksi arasındaki hidrojen ayrılma tepkimelerine ait tepkime entalpileri sırasıyla $-3.301 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ($-3.026 \text{ kcal.mol}^{-1}$), $-7.926 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ($-7.762 \text{ kcal.mol}^{-1}$) ve $-7.832 \text{ kcal.mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. İkincil hidrojen ayrılma tepkimesine ait tepkime entalpi değeri ise $-11.592 \text{ kcal.mol}^{-1}$ 'dir. Tepkime entalpi değerlerinden de görüldüğü gibi $\text{NO}_3\cdot\text{-H}_2\text{O}$ kompleksi ile olan tepkimelerin

ekzotermik olduğu sonucuna varılır. Aktivasyon enerji değerleri incelendiğinde, bu tepkimelere ait aktivasyon enerjilerinin $\text{NO}_3\cdot$ radikali ile gerçekleşen tepkimelere ait aktivasyon enerjilerinden daha düşük olduğu görülmüştür. Örneğin, etan ile $\text{NO}_3\cdot\text{-H}_2\text{O}$ kompleksi ve $\text{NO}_3\cdot$ radikali arasındaki hidrojen ayrılma tepkimelerine ait aktivasyon enerjileri sırasıyla $2.412 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ($2.967 \text{ kcal.mol}^{-1}$), $10.901 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ($10.970 \text{ kcal.mol}^{-1}$)'dir. $\text{NO}_3\cdot\text{-H}_2\text{O}$ kompleksi ile gerçekleşen hidrojen ayrılma tepkimelerine ait aktivasyon enerji değerlerinde düşüş olduğu açıkça görülmektedir. Bu tepkimelerde geçiş hali yapılarında ve ürün komplekslerinde H_2O moleküllerinin etkisiyle oluşan hidrojen bağlarının tepkime enerjileri, entalpi değişimleri ve aktivasyon enerjileri üzerinde ne kadar etkili olduğu görülmektedir.

$\text{NO}_3\cdot\text{-H}_2\text{O}$ kompleksi ile gerçekleşen hidrojen ayrılma tepkimelerine ait serbest enerji değişimleri incelendiğinde, bu tepkimelerin $\text{NO}_3\cdot$ radikali ile gerçekleşen hidrojen ayrılma tepkimelerine göre ΔG değerleri daha negatiftir. Bu nedenle, $\text{NO}_3\cdot\text{-H}_2\text{O}$ kompleksi ile gerçekleşen hidrojen ayrılma tepkimelerinin kendiliğinden olma eğilimi $\text{NO}_3\cdot$ gerçekleşen tepkimelerden daha fazladır. Örneğin, etan gazı ile $\text{NO}_3\cdot$ radikali arasındaki hidrojen ayrılma tepkimesine ait ΔG değeri, $1.305 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ($0.840 \text{ kcal.mol}^{-1}$) iken $\text{NO}_3\cdot\text{-H}_2\text{O}$ kompleksi ile gerçekleşen tepkimede $-2.771 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ($-3.570 \text{ kcal.mol}^{-1}$) olarak elde edilmiştir. Fakat $\text{NO}_3\cdot\text{-H}_2\text{O}$ kompleksi ile olan tepkimelere ait hız sabiti değerleri ikincil hidrojen ayrılma tepkime hariç $\text{NO}_3\cdot$ ile olan tepkimelere ait hız sabiti değerlerinden daha düşük çıkmıştır. Yapılan hesaplamalarda, ikincil hidrojen ayrılma tepkimesi hariç $\text{NO}_3\cdot\text{-H}_2\text{O}$ kompleksi ile olan tepkimelerin aktivasyon serbest enerji değerleri (ΔG^\ddagger) daha yüksek bulunmuştur. Bu nedenle bu tepkimelere ait hız sabiti değerleri daha düşük bulunmuştur. Aktivasyon serbest enerji değerlerinin yüksek çıkması bu tepkimelerde geçiş hali yapılarının $\text{NO}_3\cdot$ radikali ile olan tepkimelerin geçiş hali yapılarından daha zor oluştuğu anlamına gelmektedir. Bunun böyle olduğu tepken komplekslerindeki H---O bağ uzunluklarından anlaşılmaktadır. $\text{NO}_3\cdot\text{-H}_2\text{O}$ kompleksi ile olan tepkimelerde H---O bağ uzunluğu daha fazladır. Başka bir deyişle, $\text{NO}_3\cdot\text{-H}_2\text{O}$ kompleksi $\text{NO}_3\cdot$ radikalinden daha büyük ve kalabalık grup içerdiğinden ayrılan hidrojen atomuna

yaklaşması zor olur. Bu nedenle, $\text{NO}_3\cdot\text{-H}_2\text{O}$ kompleksi ile olan hidrojen ayrılma tepkimelerine ait geçiş hali yapıları daha zor oluşur.

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde , su komplekslerinin hidrojen ayrılma tepkimeleri üzerinde önemli etkileri olduğu görülmüştür. $\text{HO}\cdot\text{-H}_2\text{O}$ kompleksi ile olan hidrojen ayrılma tepkimelerinin $\cdot\text{OH}$ radikali ile olan hidrojen ayrılma tepkimelerine göre hem termodinamik olarak hem de kinetik olarak tercih edilmediği sonucuna varılmıştır. $\text{NO}_3\cdot\text{-H}_2\text{O}$ kompleksi ile olan hidrojen ayrılma tepkimelerinin $\text{NO}_3\cdot$ radikali ile olan tepkimelere göre termodinamik olarak tercih edildiği, kinetik olarak tercih edilmediği görülmüştür. Bu sonuçlar, bu tepkimelere ait serbest enerji ve aktivasyon serbest enerji değişimlerinde görülmektedir. Bu nedenle, sera etkisine ve küresel ısınmaya neden olan metan, etan ve propan gazlarının $\text{HO}\cdot\text{-H}_2\text{O}$ ve $\text{NO}_3\cdot\text{-H}_2\text{O}$ komplekslerinin varlığında atmosferden uzaklaşması zor olur. Bu komplekslerin sera etkisine katkısı olduğu sonucuna varılır.

6-311++G(2df,2pd) temel seti ile elde edilen sonuçların mevcut deneysel değerlere daha yakın olduğu görülmüştür. 6-311++G(d,p) ve 6-311++G(2df,2pd) temel setleriyle elde edilen sonuçlar birbirine çok yakın bulunmuştur. Polarize fonksiyon sayısının daha fazla olduğu 6-311++G(2df,2pd) temel seti ile elde edilen serbest enerji değişimlerinin daha negatif olduğu görülmüştür.

5. KAYNAKLAR

1. Aloisio, S., and Francisco, J. S., 2000., Radical-Water Complexes in Earth's Atmosphere., *Acc. Chem. Res.*, 33, s. 825-830.
2. Alvarez-Idaboy, J. R., Galano, A., Bravo-Pérez, G., and Ruiz Ma. E., 2001., Rate Constant dependence on the Size of Aldehydes in the $\text{NO}_3 +$ Aldehydes Reaction. An Explanation via Quantum Chemical Calculations and CTST., *J. Am. Chem. Soc.*, 123, s. 8387-8395.
3. Atkinson, R., 1990., Gas-Phase Tropospheric Chemistry of Organic Compounds: A Review., *Atmospheric Environment.*, Vol. 24A, No.1, s.1-41.
4. Atkinson, R., 1997., Gas-Phase Tropospheric Chemistry of Volatile Organic Compounds: 1. Alkanes and Alkenes., *J. Phys. Ref. Data*, 26 (2), s. 215-290.
5. Atkinson, R., 1998., Product Studies of Gas-Phase Reactions of Organic Compounds., *Pure & Appl. Chem.*, 70 (7), s. 1335-1343.
6. Atkinson, R., 2000., Atmospheric Chemistry of VOCs and NO_x ., *Atmospheric Environment.*, 34, s. 2063-2101.
7. Atkinson, R., 2003., Kinetics of the Gas-Phase Reactions of OH Radicals with Alkanes and Cycloalkanes., *Atmos. Chem. Phys.*, 3, s. 2233-2307.
8. Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Hampson, Jr., R. F., Kerr, J. A., Rossi, M. J., and Troe, J., 1997., Evaluated Kinetic, Photochemical and Heterogeneous Data for Atmospheric Chemistry: Supplement V, IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 26 (3), s. 521-1011.
9. Basch, H., and Hoz, S., 1997., Ab Initio Study of Hydrogen Abstraction Reactions., *J. Phys. Chem. A.*, 101, s. 4416-4431.
10. Blanksby, S.J., and Ellison, G. B., 2002., Bond Dissociation Energies of Organic Molecules., *Acc. Chem. Res.*
11. Bravo-Pérez, G., Alvarez-Idaboy, J. R., Cruz-Torres, A., and Ruiz Ma. E., 2002., Quantum Chemical and Conventional Transition-State Theory

- Calculations of Rate Constants for the $\text{NO}_3 + \text{Alkane}$ Reaction., *J. Phys. Chem. A.*, 106, s. 4645-4650.
12. Collins, W. J., Derwent, R. G., Johnson, C. E., and Stevenson, D. S., 2002., The Oxidation of Organic Compounds in the Troposphere and their Global Warming Potentials., *Climatic Change*, 52, s. 453-479.
 13. Cooper, P. D., Kjaergaard, H. G., Langford, V. S., McKinley, A. J., Quickenden, T. I., and Schofield, D. P., 2003., Infrared Measurements and Calculations on $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{OH}$., *J. Am. Chem. Soc.*, 125, s. 6048-6049.
 14. Couto, P. C., Guedes, R. C., Costa Cabral, B. J., and Martinho Simões, J. A., 2003., The Hydration of the OH Radical: Microsolvation Modeling and Statistical Mechanics Simulation., *J. Chem. Phys.*, 119 (14), s. 7344-7355.
 15. Dennington II, R., Keith, T., Milliam, J., Eppinnett, K., Hovell, W. L., and Gilliland, R., 2003., GaussView., Version 3.09., Semichem, Inc., Shawnee Mission, KS.
 16. Deyerl, H-J., Luong, A. K., Clements, T. G., and Continetti, R. E., 2000., Transition State Dynamics of The $\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ Hydrogen Exchange Reaction Studied by Dissociative Photodetachment of H_3O_2^- ., *Faraday Discuss.*, 115, s. 147-160.
 17. Dimoglo, A., and Kandemirli, F., 2005., Moleküler Orbital Teorisinin Prensipleri ve Uygulamaları., Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü., Gebze, Kocaeli.
 18. Dong, X-L., Zahou, Z-Y., Tian, L-J., Zhao, G., 2005., Density Functional Study of $\text{HO}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-3$) Clusters., *International Journal of Quantum Chemistry.*, 102, s. 461-469.
 19. Dorsett, H., and White, A., 2000., Overview of Molecular Modelling and Ab Initio Molecular Orbital Methods Suitable for Use with Energetic Materials., Defence Science Technology Organisation (DSTO) Aeronautical and Maritime Research Laboratory PO Box 1500. Australia.
 20. Dubey, M. K., Mohrschladt, R., Donahue, and Anderson, J. G., 1997., Isotope Specific Kinetics of Hydroxyl Radical (OH) with Water (H_2O):

- Testing Models of Reactivity and Atmospheric Fractionation., *J. Phys. Chem. A.*, 101, s. 1494-1500.
21. Durbeej, B., 2004., Quantum Chemical Studies of Protein-Bound Chromophores, UV-Light Induced DNA Damages, and Lignin Formation., *Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology.*
 22. El-Taher, S., 2001., Ab Initio Study of Reactions of Hydroxyl Radicals with Chloro- and Fluoro-Substituted Methane., *International Journal of Quantum Chemistry.*, 84, s. 426-440.
 23. Engdahl, A., Nelander, B., 2003., The Water- Hydroxyl Radical Complex: A Matrix Isolation Study., *J. Chem. Phys.*, 118 (17), s. 7797-7802.
 24. Foresman, J. B., Frisch, Æ., 1996., Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, Second Edition, Gaussian, Inc. Carnegie Office Park, Building 6 Pittsburgh, PA 15106 USA.
 25. 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.; 2003., Gaussian 03, Revision B.04., Gaussian, Inc., Pittsburgh PA.

26. García-Cruz, I., Ruiz-Santoyo, M. E., Alvarez-Ídoboy, J. R., Vivier-Bunge, A., 1999., Ab-Initio Study of Initial Atmospheric Oxidation Reactions of C₃ and C₄ Alkanes., *J. Comput. Chem.*, 20 (8), s. 845-856.
27. Garrett, B. C., and Truhlar, D. G., 2005., Variational Transition State Theory, *Theory and Applications of Computational Chemistry*, Elsevier B.V., Chapter 5, s. 67-87.
28. Hamad, S., Lago, S., and Mejías, J. A., 2002., A Computational Study of the Hydration of the OH Radical., *J. Phys. Chem. A.*, 106, s. 9104-9113.
29. Hanisco, T. F., Lanzendorf, E. J., Wennberg, P. O., Perkins, K. K., Stimpfle, R. M., Voss, P. B., Anderson, J. G., Cohen, R. C., Fahey, D. W., Gao, R. S., Hints, E. J., Salawitch, R. J., Margitan, J. J., McElroy, C. T., and Midwinter, C., 2001., Sources, Sinks, and the Distribution of OH in the Lower Stratosphere., *J. Phys. Chem. A.*, 105, s. 1543-1553.
30. Hansen, J. C., and Francisco, J. S., 2002., Radical-Molecule Complexes: Changing Our Perspective on the Molecular Mechanisms of Radical-Molecule Reactions and their Impact on Atmospheric Chemistry., *ChemPhysChem.*, 3, s. 833-840.
31. 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)., *J. Phys. Chem. A.*, 106, s. 2652-2658.
32. Hehre, W. J., Radom, L., Schleyer, P.v.R., Pople, J.A., 1986., *Ab Initio Molecular Orbital Theory.*, A Wiley-Interscience Publication., John Wiley & Sons, Inc., Canada.
33. Heinsohn, R. J., and Kabel, R.L., 1999., *Sources and Control of Air Pollution*, Prentice-Hall, Inc., New Jersey.
34. Hester, R. E., and Harrison, R. M., 1995., *Volatile Organic Compounds in the Atmosphere.*, *Issues in Environmental Science and Technology.*, Royal Society of Chemistry., Cambridge.
35. Houghton, R.A., and J.L. Hackler. 2001., Carbon flux to the atmosphere from land-use changes: 1850 to 1990. ORNL/CDIAC-131, NDP-050/R1.

- Carbon Dioxide Information Analysis Center, U.S. Department of Energy, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tenn.
36. Huynh, L. K., Ratkiewicz, A., and Troung, T. N., 2006., Kinetics of the Hydrogen Abstraction $\text{OH} + \text{Alkane} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Alkyl}$ Reaction Class: An Application of the Reaction Class Transition State Theory., *J. Phys. Chem. A.*, 110, s. 473-484.
 37. IPCC, 2001., *Climate Change 2001: The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.* Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
 38. Jones, P. D., and Moberg, A., 2002., Hemispheric and Large Scale Surface Air Temperature Variations: An Extensive Revision and an Update to 2001., *Journal of Climate.*, 16 (2), s. 206-223.
 39. Kim, K. S., Kim, H. S., Jang, J. H., Kim, H. S., and Mhin, B-J., 1991., Hydrogen Bonding between the Water Molecule and the Hydroxyl Radical ($\text{H}_2\text{O}\cdot\text{OH}$): The $^2A''$ and $^2A'$ Minima., *J. Chem. Phys.*, 94 (3), s. 2057-2062.
 40. Kohanoff, J., and Gidopoulos, N. I., 2003., *Handbook of Molecular Physics and Quantum Chemistry.*, Vol:2, Part 5, Chapter 26, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester.
 41. Korchowiec, J., Kawahara, S-I., Matsumura, K., Uchimaru, T., and Sugie, M., 1999., Hydrogen Abstraction from Methane and Hydrofluoromethanes by $\cdot\text{OH}$ Radical: Modified GAUSSIAN-2 Study., *J. Phys. Chem. A.*, 103, s. 3548-3553.
 42. Kömürcü, B., 2001., *Küresel Isınma*, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Astronomi ve Uzay Bilimleri, Özel Konu, Ankara.
 43. Langford, V. S., McKinley, A. J., and Quickenden, T. I., 2000., Identification of $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{OH}$ in Argon Matrices., *J. Am. Chem. Soc.*, 122, s. 12859-12863.
 44. Masgrau, L., González-Lafont, A., and Lluch, J. M., 1999., Mechanism of The Gas-Phase $\text{HO}\cdot + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \cdot\text{OH}$ Reaction and Several

- Associated Isotope Exchange Reactions: A Canonical Variational Transition State Theory Plus Multidimensional Tunneling Calculation., *J. Phys. Chem. A.*, 103, s. 1044-1053.
45. Monks, P. S., 2005., Gas-Phase Radical Chemistry in the Troposphere., *Chem. Soc. Rev.*, 34, s. 376-395.
46. Nanayakkara, A. A., Balint-Kurti, G. G., and Williams, I. H., 1992., Barrier Heights for Hydrogen Atom Transfer Reactions. Evaluation of Ab Initio Molecular Orbital Methods for The Degenerate Exchange $\text{HO}^\bullet + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \bullet\text{OH}$., *J. Phys. Chem.*, 96, s. 3662-3669.
47. Ochterski, J. W., 2000., Thermochemistry in Gaussian., Gaussian, Inc., http://www.gaussian.com/g_whitepap/thermo/thermo.pdf
48. Peiró-García, J., Nebot-Gil, I., 2003., Ab Initio Study of the Mechanism of the Atmospheric Reaction: $\text{NO}_2 + \text{O}_3 \longrightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$., *J. Comput. Chem.*, 24 (13), s. 1657-1663.
49. Rollin, A. K., and Handy, N. C., 2000., Kinetic Energy Functionals from the Kohn-Sham Potential., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2, s. 5049-5056.
50. Sadanaga, Y., Matsumoto, J., Kajii, Y., 2003., Photochemical Reactions in the Urban Air: Recent Understandings of Radical Chemistry., *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews.*, s. 85-104.
51. Schofield, D. P., and Kjaergaard, H. G., 2004., High-Level Ab Initio Studies of The Electronic Excited States of The Hydroxyl Radical and Water- Hydroxyl Radical Complex., *J. Chem. Phys.*, 120 (15), s. 6930-6934.
52. Seinfeld, J. H., and Pandis, S. N., 1998., Atmospheric Chemistry and Physics from Air Pollution to Climate Change, John Wiley and Sons, Inc., Canada.
53. Sekušak, S., and Sabljčić, A., 1997., Reactivity of Haloethanes with Hydroxyl Radicals: Effects of Basis Set and Correlation Energy on Reaction Energetics., *Journal of Computational Chemistry.*, 18, s. 1190-1199.

54. Sekušak, S., Gütsen, H., Sabljic, A., 1995., An Ab Initio Investigation on Transition States and Reactivity of Chloroethane with OH Radical., *J. Chem. Phys.*, 102 (19), s. 7504-7518.
55. Sennikov, P. G., Ignatov, S. K., and Schrems, 2005., Complexes and Clusters of Water Relevant to Atmospheric Chemistry: H₂O Complexes with Oxidants., *ChemPhysChem.*, 6, s. 392-412.
56. Slanina, Z., Uhlík, F., Saito, A. T., and Ōsawa, E., 2001., Computing Molecular Complexes in Earth's and Other Atmospheres., *Phys. Chem. Earth (C)*, 26 (7), s. 505-511.
57. Smith, Ian W. M., and Ravishankara, A. R., 2002., Role of Hydrogen-Bonded Intermediates in the Bimolecular Reactions of the Hydroxyl Radical., *J. Phys. Chem. A.*, 106, s. 4798-4807.
58. Staikova, M., and Donaldson, D. J., 2001., Ab Initio Investigation of Water Complexes of Some Atmospherically Important Acids: HONO, HNO₃ and HO₂NO₂., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3, s. 1999-2006.
59. Staikova, M., and Donaldson, D. J., 2001., Water Complexes as Catalysts in Atmospheric Reactions., *Phys. Chem. Earth (C)*, 26 (7), s. 473-478.
60. Tsiouris, M., Wheeler, M. D., Lester, M. I., 1999., Stimulated Raman and Electronic Excitation of CH₄-OH Reactant Complexes., *Chem. Phys. Lett.*, 302, s. 192-198.
61. Uchimaru, T., Chandra, A. K., Tsuzuki, S., Sugie, M., Sekiya, A., 2003., Ab Initio Investigation on the Reaction Path and Rate for the Gas-Phase Reactions of HO· + H₂O \rightleftharpoons H₂O + ·OH., *J. Comput. Chem.*, 24, 1538-1548.
62. Wang, B., Hou, H., Gu, Y., 1999., Density Functional Study of the Hydrogen Bonding: H₂O.OH., *Chem. Phys. Lett.*, 303, pp. 96-100.
63. Wuebbles, D. J., Hayhoe, K., 2002., Atmospheric Methane and Global Change., *Earth-Science Reviews*, 57, 177-210.
64. Xie, Y., Schaefer, H. F., 1993., Hydrogen Bonding Between the Water Molecule and the Hydroxyl Radical (H₂O.OH): The Global Minima., *J. Chem. Phys.*, 98 (11), s. 8829-8834.

65. Zhou, Z., Qu, Y., Fu, A., Du, B., He, F., Gao, H., 2002., Density Functional Complete Study of Hydrogen Bonding between the Water Molecule and the Hydroxyl Radical ($\text{H}_2\text{O}\cdot\text{OH}$)., *International Journal of Quantum Chemistry*., 89, s. 550-558.

6. ÖZGEÇMİŞ

1972 yılında Sivas'ta doğdu. İlkokulu Sivas, ortaokulu Yozgat ve lise eğitimini Sivas'ta tamamladı. 1991 yılında Cumhuriyet Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı ve 1995 yılında lisans eğitimini tamamladı. 1996 yılında Kimya Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. 1996-1999 yılları arasında C.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü'nde yüksek lisans eğitimini tamamladı. 2001 yılında C.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü'nde doktora eğitimine başladı. Halen Araştırma Görevlisi olarak aynı bölümde çalışmaktadır.