

**KLATRAT HİDRATLARDA
KAFES-KONUK ETKİLEŞİMLERİNİN
YAPISAL, ENERJİK VE TOPOLOJİK
ÖZELLİKLERİNİN TEORİK
OLARAK İNCELENMESİ**

**2016
DOKTORA TEZİ
KİMYA**

Zafer MAŞLAKCI

**KLATRAT HİDRATLARDA
KAFES-KONUK ETKİLEŞİMLERİNİN
YAPISAL, ENERJİK VE TOPOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK
OLARAK İNCELENMESİ**

Zafer MAŞLAKCI

**Karabük Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalında
Doktora Tezi
Olarak Hazırlanmıştır**

**KARABÜK
Mart 2016**

Zafer MAŞLAKCI tarafından hazırlanan “KLATRAT HİDRATLARDA KAFES-KONUK ETKİLEŞİMLERİNİN YAPISAL, ENERJİK VE TOPOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ” başlıklı bu tezin Doktora Tezi olarak uygun olduğunu onaylarız.

Prof. Dr. Nevin AYTEMİZ
Tez Danışmanı, Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Prof. Dr. Baki HAZER
İkinci Tez Danışmanı, Kimya Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Anabilim Dalında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir. 24/03/2016

Ünvanı, Adı SOYADI (Kurumu)

Başkan: Prof. Dr. Nevin AYTEMİZ (KBÜ)

Üye : Prof. Dr. Baki HAZER (BEÜ)

Üye : Prof. Dr. Turgut BAŞTUĞ (TOBB-ETÜ)

Üye : Prof. Dr. Hayrettin TÜRK (AÜ)

Üye : Doç. Dr. Gökhan GÖKOĞLU (KBÜ)

Üye : Yrd. Doç. Dr. Hakan TAHTACI (KBÜ)

Üye : Yrd. Doç. Dr. Muhammed Kamil TURAN (KBÜ)

KBÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu, bu tez ile, Doktora derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Nevin AYTEMİZ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

.....
.....

İmzası

.....
.....
.....
.....
.....
.....
...../...../2016

.....



“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”


Zafer MAŞLAKCI

ÖZET

Doktora Tezi

KLATRAT HİDRATLARDA KAFES-KONUK ETKİLEŞİMLERİNİN YAPISAL, ENERJİK VE TOPOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

Zafer MAŞLAKCI

Karabük Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı:

Prof. Dr. Nevin AYTEMİZ

Prof. Dr. Baki HAZER

Mart 2016, 199 sayfa

Klasik klatrat hidrat yapılarında, su molekülleri ve içine aldığı konuk molekülleri arasındaki Van der Waals etkileşimleri konak hücreyi kararlı yapar. Ancak son yapılan çalışmalarda, deneysel olarak tespit edilebilen uzun hayat ömürlü konuk-konak etkileşimleri de gözlemlenmiştir. Ancak, bu etkileşimlerin küçük ve büyük kafes konuklarının türüne ve kullanılan sıcaklığa bağlı değişiklikler gösterdiği gözlenmiş ama belli bir eğilim içerisinde olmadıkları rapor edilmiştir (Monreal vd, 2010; Monreal vd, 2011). Aynı şekilde, “tamamı buhar yönteminde” küçük kafeslerde yer alan konuk moleküllerin, küçük kafeslerin doldurulması için birbirleriyle yarıştıkları gözlenmiştir (Uras-Aytemiz vd, 2011; Uras-Aytemiz vd,

2012). “Eşitlik oranları” şeklinde ifade edilen terim, birbirleri ile yarışan moleküllerin miktarını belirlemek için kullanılmaktadır. Ayrıca eşitlik oranları, küçük kafes konuklarının kararlılıkları ile ilişkili olabileceği önerilmekte ve bu tezin bir konusunu içermektedir.

Bu çalışma, klatrat hidratlarda konuk-konak etkileşimlerini farklı boyuttaki modeller ile teorik olarak incelemeyi amaçlamaktadır. Modeller, konuk-konak etkileşiminde yer alan dimer, trimer yapılarından, kafes yapılarına (tekli veya çiftli), sI ve sII kristal formlarına kadar uzanmaktadır.

Bu çalışmanın ana araçları Gaussian 09, Quickstep, Aimall ve NCI paket programlarıdır. Sonuçlar, enerji (Gaussian 09 ve Quickstep paket programından), yapısal (Gaussian 09 ve Quickstep paket programından), dinamik (Quickstep paket programından) ve topolojik (Aimall ve NCI paket programından) açıdan incelenmiştir.

Anahtar Sözcükler : Klatrat hidratlar, gaz hidratları, DFT hesaplamaları, Ab initio moleküler dinamik, kuantum mekaniksel hesaplama, hidrojen bağı.

Bilim Kodu : 201.1.130

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

THEORETICAL INVESTIGATION ON STRUCTURAL, ENERGETICS AND TOPOLOGICAL FEATURES OF HOST-GUEST INTERACTIONS IN CLATHRATE HYDRATES

Zafer MAŞLAKCI

Karabük University

Faculty of Sciences

Department of Chemistry

Thesis Advisor:

Prof. Dr. Nevin AYTEMİZ

Prof. Dr. Baki HAZER

March 2016, 199 pages

In “the classical clathrate hydrate structures”, the van der Waals interactions between water molecules and the enclosed guest molecules stabilize the host lattice. However, in recent studies, long-lived host-guest interactions detected experimentally have been observed. These interactions show difference depending on the kind of small and large cage guests and temperature, however, it was reported that there was no tendency (Monreal, 2010; Monreal, 2011). In a similar manner, in “all vapor method”, it is observed that small cage guest molecules compete with each other for the small cage occupation (Uras-Aytemiz et al. 2011; Uras-

Aytemiz et al. 2012). The term called “equivalency ratios” is used to quantify this competition. Furthermore, it is suggested that the equivalency ratios might be related the small cage guests stabilities and one of the main subjects of this dissertation.

The aim of this study is to investigate theoretically guest-host interactions in the clathrate hydrates with different sizes of models. The models are extended cage structures (single or double) and crystalline forms of sI and sII.

The main tools of this study are electronic packages Gaussian 09, Quickstep, Aimall and NCI. The results will be searched in terms of energetics (from Gaussian 09 and Quickstep), structural (from Gaussian 09 and Quickstep), and topological (from Aimall and NCI).

Key Words : Clathrate hydrates, gas hydrates, DFT calculations, Ab initio molecular dynamics, Ab initio, quantum mechanical calculations, hydrogen bonding.

Science Code : 201.1.130

TEŞEKKÜR

Doktora tezi olarak sunduğum bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde engin bilgi ve tecrübesi ile beni yönlendiren, karşılaştığım zorluklar karşısında sabır ve ilgiyle bana yardımcı olan, maddi ve manevi desteğini esirgemeyen, değerli Hocam Sayın Prof. Dr. Nevin AYTEMİZ' e tüm kalbimle sonsuz saygı, sevgi ve şükranlarımı sunarım.

İstatistik çalışmalarımnda, bilgi ve tecrübesi ile yardımcı olan Sayın Öğretim Görevlisi Dr. Cüneyt TOYGANÖZÜ'e görüş ve katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Manevi ve maddi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen değerli hocam Sayın Prof. Dr. Levent AYTEMİZ'e tüm kalbimle sonsuz saygı, sevgi ve şükranlarımı sunarım.

Laboratuar çalışma arkadaşım Hasan ÖZSOY'a katkılarından dolayı sonsuz teşekkür ederim.

KBÜ-BAP-13/2-DR-001 No'lu Proje ile tezimi destekleyen Karabük Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederim.

Bu araştırmada yer alan kısmi nümerik hesaplamalar TÜBİTAK ULAKBİM, Yüksek Başarım ve Grid Hesaplama Merkezi'nde (TRUBA kaynaklarında) gerçekleştirilmiştir ve katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Tezimin her aşamasında beni yalnız bırakmayan eşim Neslihan NOHUT MAŞLAKCI' ya ve sevgili aileme maddi, manevi hiçbir yardımı esirgmeden yanımda oldukları için tüm kalbimle sonsuz teşekkür ederim. Ayrıca sevgili anneannem Ayşe MUCAN ve rahmetli dedem Rafet MUCAN'a da vermiş oldukları emeklerinden dolayı sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL.....	ii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xxi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xxiii
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2	4
KAYNAK ÖZETLERİ	4
2.1. KLATRAT HİDRATLARIN (GAZ HİDRAT) GELİŞİMİ	4
2.2. KLATRAT HİDRAT YAPILARI.....	5
2.3. KONUK MOLEKÜLLERİN BÜYÜKLÜĞÜ	7
2.4. KLATRAT HİDRATLARIN SENTEZLENME YÖNTEMLERİ	8
2.5. ETERLER	12
2.6. KÜME ÇALIŞMALARI.....	12
2.6.1. Dimer Ve Trimer Çalışmaları.....	12
2.6.2. Kafes Yapıları.....	13
2.7. KRİSTAL YAPILAR.....	20
2.8. HALOJEN KLATRAT HİDRATLAR	23
BÖLÜM 3	24
MATERYAL VE YÖNTEM	24
3.1. KUANTUM MEKANİKSEL HESAPLAMALAR	24

3.1.1. Metot Ve Temel Set Belirlenmesi	24
3.2. AB iNiTiO MOLEKÜLER DİNAMİK SİMÜLASYON HESAPLAMA.....	26
3.2.1. Parametrelerin Belirlenmesi	27
3.3. AIMALL TEORİSİ HESAPLAMA.....	29
3.4. NCI TEORİSİ HESAPLAMA	30
3.5. HİDROJEN BAĞLI SİSTEMLERDE TOPLANAMAMA (NON- ADDITIVE) ETKİSİNİN İNCELENMESİ	32
3.6. KLATRAT HİDRAT ÇALIŞMASI AKIŞ ŞEMASI.....	34
3.6.1. Dimer Ve Trimer Çalışmaları.....	35
3.6.2. Kafes Yapıları.....	36
3.6.3. Kristal Çalışmaları	39
BÖLÜM 4	41
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	40
4.1. ETER...X (eter=DME, EO, TMO, THF ve X=CO ₂ , N ₂ O) KÜMELERİ.....	41
BÖLÜM 5	48
KÜME ÇALIŞMALARI.....	48
5.1. KÜÇÜK KAFES KONUKLARININ SU İLE OLUŞTURDUĞU DİMER YAPILARI	48
5.2. KÜÇÜK KAFES KONUKLARININ SU İLE OLUŞTURDUĞU TRİMER YAPILARI	62
5.3. BÜYÜK KAFES KONUĞU ETER MOLEKÜLLERİNİN SU İLE OLUŞTURDUĞU DİMER YAPILARI	68
5.4. BÜYÜK KAFES KONUĞU ETER MOLEKÜLLERİNİN SU İLE OLUŞTURDUĞU TRİMER YAPILARI	71
5.5. KAFES YAPILARI.....	75
5.5.1. Tek Kafes İçeren Yapılar.....	75
5.5.2. Çift Kafes İçeren Yapılar ($5^{12}+5^{12}6^2$, $5^{12}+5^{12}6^4$)	100
BÖLÜM 6	123
KRİSTAL YAPILAR	123
6.1. YAPI-I (sI) KRİSTAL KLATRAT HİDRATLAR.....	125
6.1.1. Sıcaklık Etkisi.....	147

	<u>Sayfa</u>
6.2. YAPI-II (sII) KLATRAT HİDRATLAR	148
BÖLÜM 7	168
HALOJEN KLATRAT HİDRATLAR	168
7.1. X...Y, (X=Cl ₂ , Br ₂ ; Y= CO ₂ , CH ₄ , O ₂ , N ₂ , He, SO ₂ , N ₂ O, HCN, H ₂ O, 2H ₂ O) ENERJİK, YAPISAL VE TOPOLOJİK SONUÇLARI.....	168
7.2. ÇİFT KAFES İÇEREN YAPILAR (5 ¹² +5 ¹² 6 ² , 5 ¹² +5 ¹² 6 ⁴)	173
BÖLÜM 8	179
SONUÇLAR	179
KAYNAKLAR	183
ÖZGEÇMİŞ	197

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Beşli halka ve altılı halkanın kafes yapısındaki gösterimi.	5
Şekil 2.2. sI ve sII kristallerini oluşturan kafesler ve bunlara ait kristal yapılar.	6
Şekil 3.1. Farklı metot ve temel setlerle yapılan kuantum mekaniksel olarak monomer değerlerinin deneysel değerlere göre regresyon testi sonuçları.	25
Şekil 4.1. Eter...CO ₂ dimer yapısının M062X/aug-cc-pvDZ seviyesinde optimizasyon sonucu elde edilen yapıları.....	43
Şekil 4.2. Eter...CO ₂ yapıları için M062X ve CCSD(T) seviyesinde ve aug-cc-pvDZ temel seti ile hesaplanmış etkileşim enerjileri (kkal/mol).	44
Şekil 4.3. Eter...N ₂ O dimer yapısının M062X/aug-cc-pvDZ seviyesinde optimizasyon sonucu elde edilen yapıları.....	44
Şekil 4.4. Eter...N ₂ O yapıları için M062X ve CCSD(T) seviyesinde ve aug-cc-pvDZ temel seti ile hesaplanmış etkileşim enerjileri (kkal/mol).	45
Şekil 4.5. Eter-CO ₂ ve Eter-N ₂ O yapılarına ait etkileşim enerjilerinin (kkal/mol) CCSD(T) seviyesinde aug-cc-pvDZ basis seti ile karşılaştırılması.	45
Şekil 5.1. SO ₂ molekülü ile H ₂ O molekülünün oluşturduğu dimer yapıların global minimum ve lokal minimum geometrileri.....	49
Şekil 5.2. CO ₂ molekülü ile H ₂ O molekülünün oluşturduğu dimer yapıların global minimum ve lokal minimum geometrileri.....	50
Şekil 5.3. N ₂ O molekülü ile H ₂ O molekülünün oluşturduğu dimer yapıların global minimum ve lokal minimum geometrileri.....	50
Şekil 5.4. H ₂ S molekülü ile H ₂ O molekülünün oluşturduğu dimer yapıların global minimum ve lokal minimum geometrileri.....	51
Şekil 5.5. HCN molekülü ile H ₂ O molekülünün oluşturduğu dimer yapıların global minimum ve lokal minimum geometrileri.....	52
Şekil 5.6. C ₂ H ₂ molekülü ile H ₂ O molekülünün oluşturduğu dimer yapıların global minimum ve lokal minimum geometrileri.....	53
Şekil 5.7. CH ₄ molekülü ile H ₂ O molekülünün oluşturduğu dimer yapıların global minimum ve lokal minimum geometrileri.....	53
Şekil 5.8. O ₂ molekülü ile H ₂ O molekülünün oluşturduğu dimer yapıların global minimum ve lokal minimum geometrileri.....	54
Şekil 5.9. N ₂ molekülü ile H ₂ O molekülünün oluşturduğu dimer yapıların global minimum ve lokal minimum geometrileri.....	55

Şekil 5.10. H ₂ molekülü ile H ₂ O molekülünün oluşturduğu dimer yapıların global minimum ve lokal minimum geometrileri	55
Şekil 5.11. He atomu ile H ₂ O molekülünün oluşturduğu dimer yapıların global minimum ve lokal minimum geometrileri	56
Şekil 5.12. Ar atomu ile H ₂ O molekülünün oluşturduğu dimer yapıların global minimum ve lokal minimum geometrileri	57
Şekil 5.13. X...H ₂ O yapıları için M062X ve CCSD(T) seviyesinde ve aug-cc-pvDZ temel seti ile hesaplanmış etkileşim enerjileri (kkal/mol).	58
Şekil 5.14. X...H ₂ O yapıları için NCIPLOT ile elde edilen etkileşimlerin gösterimi. .	59
Şekil 5.15. X...H ₂ O yapıları için NCIPLOT ile indirgenmiş yoğunluk eğimine karşı sign(λ_2) ρ grafiği.	60
Şekil 5.16. M062X seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti ile optimize edilen X...2H ₂ O trimer global minimum yapıları.....	63
Şekil 5.17. X...2H ₂ O yapıları için M062X ve CCSD(T) seviyesinde ve aug-cc-pvDZ temel seti ile hesaplanmış etkileşim enerjileri (kkal/mol).	64
Şekil 5.18. X...2H ₂ O yapıları için NCIPLOT ile elde edilen etkileşimlerin gösterimi.	66
Şekil 5.19. X...2H ₂ O yapıları için NCIPLOT ile indirgenmiş yoğunluk eğimine karşı sign(λ_2) ρ grafiği.	67
Şekil 5.20. M062X seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti ile optimize edilen Eter...H ₂ O dimer minimum yapıları.....	69
Şekil 5.21. Eter...H ₂ O yapıları için M062X ve CCSD(T) seviyesinde ve aug-cc-pvDZ temel seti ile hesaplanmış etkileşim enerjileri (kkal/mol).	70
Şekil 5.22. M062X seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti ile optimize edilen Eter...2H ₂ O trimer global minimum yapıları.....	72
Şekil 5.23. Eter...2H ₂ O yapıları için M062X ve CCSD(T) seviyesinde ve aug-cc-pvDZ temel seti ile hesaplanmış etkileşim enerjileri (kkal/mol).	73
Şekil 5.24. M062X/aug-cc-pvDZ seviyesinde optimizasyonu sonucu elde edilen 5 ¹² küçük kafes yapısı.....	76
Şekil 5.25. M062X/aug-cc-pvDZ seviyesinde optimizasyonu sonucu elde edilen sI için büyük kafes yapısı 5 ¹² 6 ²	76
Şekil 5.26. M062X/aug-cc-pvDZ seviyesinde optimizasyonu sonucu elde edilen sII için büyük kafes yapısı 5 ¹² 6 ⁴	77
Şekil 5.27. M062X/aug-cc-pvdz ile optimize edilmiş farklı konuk molekülleri içeren (5 ¹²) küçük kafes yapıları.....	78

Şekil 5.28. Farklı konuk molekülleri içeren 5^{12} küçük kafes yapıları için M062X seviyesinde ve aug-cc-pvDZ temel seti ile hesaplanmış etkileşim enerjileri (kkal/mol).....	79
Şekil 5.29. Boş küçük kafes yapısında içerisine farklı konuk gaz moleküllerinin mavi renkli oklarla gösterilen farklı noktalara konumlandırılmasının gösterimi	81
Şekil 5.30. 5^{12} küçük kafesinin içerisinde farklı konumlara yerleştirilerek M062X seviyesinde ve aug-cc-pvDZ temel seti ile hesaplanmış etkileşim enerjileri (kkal/mol).....	82
Şekil 5.31. M062X seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti ile optimize edilen ve daha sonra AIMALL paket programı ile dalga fonksiyonlarından yararlanılarak yapılan çalışma sonucunda elde edilen içerisinde konuk gaz moleküllerin olduğu tek kafes yapıları.....	85
Şekil 5.32. 5^{12} CH ₄ konuk gaz molekülü varlığında NCIPLOT ile elde edilen etkileşimler ve elektron yoğunluklarının değişim grafiği gösterimi.....	87
Şekil 5.33. 5^{12} C ₂ H ₂ konuk gaz molekülü varlığında NCIPLOT ile elde edilen etkileşimler ve elektron yoğunluklarının değişim grafiği gösterimi.....	88
Şekil 5.34. 5^{12} CO ₂ konuk gaz molekülü varlığında NCIPLOT ile elde edilen etkileşimler ve elektron yoğunluklarının değişim grafiği gösterimi.....	88
Şekil 5.35. 5^{12} SO ₂ konuk gaz molekülü varlığında NCIPLOT ile elde edilen etkileşimler ve elektron yoğunluklarının değişim grafiği gösterimi.....	88
Şekil 5.36. 5^{12} HCN konuk gaz molekülü varlığında NCIPLOT ile elde edilen etkileşimler ve elektron yoğunluklarının değişim grafiği gösterimi.....	89
Şekil 5.37. 5^{12} N ₂ O konuk gaz molekülü varlığında NCIPLOT ile elde edilen etkileşimler ve elektron yoğunluklarının değişim grafiği gösterimi.....	89
Şekil 5.38. 5^{12} H ₂ S konuk gaz molekülü varlığında NCIPLOT ile elde edilen etkileşimler ve elektron yoğunluklarının değişim grafiği gösterimi.....	89
Şekil 5.39. 5^{12} H ₂ konuk gaz molekülü varlığında NCIPLOT ile elde edilen etkileşimler ve elektron yoğunluklarının değişim grafiği gösterimi.....	90
Şekil 5.40. 5^{12} N ₂ konuk gaz molekülü varlığında NCIPLOT ile elde edilen etkileşimler ve elektron yoğunluklarının değişim grafiği gösterimi.....	90
Şekil 5.41. 5^{12} O ₂ konuk gaz molekülü varlığında NCIPLOT ile elde edilen etkileşimler ve elektron yoğunluklarının değişim grafiği gösterimi.....	90
Şekil 5.42. 5^{12} He konuk gaz molekülü varlığında NCIPLOT ile elde edilen etkileşimler ve elektron yoğunluklarının değişim grafiği gösterimi.....	91
Şekil 5.43. 5^{12} Ar konuk gaz molekülü varlığında NCIPLOT ile elde edilen etkileşimler ve elektron yoğunluklarının değişim grafiği gösterimi.....	91
Şekil 5.44. $5^{12}6^2$ Tek büyük kafes yapılarında yer alan konuk eter moleküllerin gösterimi.	93

Şekil 5.45. $5^{12}6^2$ Tek büyük kafes yapılarında yer alan konuk eter moleküllerin yapıları için M062X seviyesinde ve aug-cc-pvDZ temel seti ile hesaplanmış etkileşim enerjileri (kkal/mol).....	93
Şekil 5.46. Eter moleküllerin oksijeni ile suyun hidrojeni arasındaki hidrojen bağ oluşumunda O...H bağ uzunlukları.	94
Şekil 5.47. $5^{12}6^4$ Tek büyük kafes yapılarında yer alan konuk eter moleküllerin gösterimi.	95
Şekil 5.48. $5^{12}6^4$ Tek büyük kafes yapılarında yer alan konuk eter moleküllerin yapıları için M062X seviyesinde ve aug-cc-pvDZ temel seti ile hesaplanmış etkileşim enerjileri (kkal/mol).....	95
Şekil 5.49. Eter moleküllerin oksijeni ile suyun hidrojeni arasındaki hidrojen bağ oluşumunda O...H bağ uzunlukları.	96
Şekil 5.50. M062X seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti ile optimize edilen ve daha sonra AIMALL paket programı ile dalga fonksiyonlarından yararlanılarak yapılan çalışma sonucunda elde edilen içerisinde konuk gaz moleküllerin olduğu $5^{12}6^2$ ve $5^{12}6^4$ tek büyük kafes yapıları..	97
Şekil 5.51. M062X/cc-pvDZ seviyesinde optimizasyonu sonucu elde edilen $5^{12}+5^{12}6^2$ için çift kafes yapısı.	100
Şekil 5.52. M062X/cc-pvDZ seviyesinde optimizasyonu sonucu elde edilen $5^{12}+5^{12}6^4$ için çift kafes yapısı.	101
Şekil 5.53. Büyük kafeste DME molekülü küçük kafeste farklı konuk molekülleri içeren $5^{12}+5^{12}6^2$ için çift kafes yapıları.....	101
Şekil 5.54. Büyük kafeste EO molekülü küçük kafeste farklı konuk molekülleri içeren $5^{12}+5^{12}6^2$ için çift kafes yapıları.....	102
Şekil 5.55. Büyük kafeste TMO molekülü küçük kafeste farklı konuk molekülleri içeren $5^{12}+5^{12}6^2$ için çift kafes yapıları.....	102
Şekil 5.56. Büyük kafeste DME molekülü küçük kafeste farklı konuk molekülleri içeren $5^{12}+5^{12}6^4$ için çift kafes yapıları.....	103
Şekil 5.57. Büyük kafeste TMO molekülü küçük kafeste farklı konuk molekülleri içeren $5^{12}+5^{12}6^4$ için çift kafes yapıları.....	103
Şekil 5.58. Büyük kafeste THF molekülü küçük kafeste farklı konuk molekülleri içeren $5^{12}+5^{12}6^4$ için çift kafes yapıları.....	104
Şekil 5.59. Boş $5^{12}+5^{12}6^2$ ve $5^{12}+5^{12}6^4$ çift kafes yapısında içerisine farklı konuk gaz moleküllerinin mavi renkli oklarla gösterilen farklı noktalara konumlandırılmasının gösterimi.	104
Şekil 5.60. $5^{12}+5^{12}6^2$ çift kafesinin küçük kafesinde farklı konumlara yerleştirilen konuk gaz moleküllerinin M062X seviyesinde ve cc-pvDZ temel seti ile hesaplanmış etkileşim enerjileri (kkal/mol).....	105

Şekil 5.61. $5^{12}+5^{12}6^2$ çift kafesinin içerisinde farklı konumlara yerleştirilen konuk gaz moleküllerinin M062X seviyesinde ve cc-pvDZ temel seti ile hesaplanmış etkileşim enerjileri (kkal/mol).....	109
Şekil 5.62. $5^{12}+5^{12}6^2$ çift kafesinde büyük kafeste dimetil eter küçük kafeste ise gaz molekülleri varlığında moleküller arasında NCIplot ile elde edilen elektron yoğunlukları değişim grafiği	110
Şekil 5.63. $5^{12}+5^{12}6^2$ çift kafesinde büyük kafeste etilenoksit küçük kafeste ise gaz molekülleri varlığında moleküller arasında NCIplot ile elde edilen elektron yoğunlukları değişim grafiği	111
Şekil 5.64. $5^{12}+5^{12}6^2$ çift kafesinde büyük kafeste trimetiloksit küçük kafeste ise gaz molekülleri varlığında moleküller arasında NCIplot ile elde edilen elektron yoğunlukları değişim grafiği	112
Şekil 5.65. $5^{12}+5^{12}6^4$ çift kafesinin içerisinde küçük kafeste farklı konumlara yerleştirilen konuk gaz moleküllerinin M062X seviyesinde ve cc-pvDZ temel seti ile hesaplanmış etkileşim enerjileri (kkal/mol).....	114
Şekil 5.66. $5^{12}+5^{12}6^4$ çift kafesinin içerisinde farklı konumlara yerleştirilen konuk gaz moleküllerinin M062X seviyesinde ve cc-pvDZ temel seti ile hesaplanmış etkileşim enerjileri (kkal/mol).....	116
Şekil 5.67. $5^{12}+5^{12}6^4$ çift kafesinde büyük kafeste dimetil eter küçük kafeste ise gaz molekülleri varlığında moleküller arasında NCIplot ile elde edilen elektron yoğunlukları değişim grafiği	119
Şekil 5.68. $5^{12}+5^{12}6^4$ çift kafesinde büyük kafeste trimetiloksit küçük kafeste ise gaz molekülleri varlığında moleküller arasında NCIplot ile elde edilen elektron yoğunlukları değişim grafiği	120
Şekil 5.69. $5^{12}+5^{12}6^4$ çift kafesinde büyük kafeste tetrahidrofuran küçük kafeste ise gaz molekülleri varlığında moleküller arasında NCIplot ile elde edilen elektron yoğunlukları değişim grafiği	121
Şekil 6.1. PBE/DZVP seviyesinde optimizasyonu sonucu elde edilen sI kristal kafes yapısı.	120
Şekil 6.2. PBE/DZVP seviyesinde optimizasyonu sonucu elde edilen sII kristal kafes yapısı.	124
Şekil 6.3. Büyük kafeslerde DME molekülü ve küçük kafeslerde farklı konuk gaz molekülleri içeren sI kristalleri.	126
Şekil 6.4. 160 K’de sI klatrat hidrat kristal yapısında küçük kafeslerde yer alan konuk gaz molekülleri varlığında, büyük kafeslerdeki dimetil eter molekülünün oksijen atomu ile konak su moleküllerinin hidrojen atomu arasındaki DME(O)...HOH hidrojen bağ uzunluğunun radyal dağılım eğrileri.....	127

- Şekil 6.5. Büyük kafeslerde DME molekülü ile küçük kafeslerin boş ve farklı konuk molekülleri olduğu durumda, DME(O)...HOH etkileşimi sırasında sI kristal yapılarında DME moleküllerinin sadece oksijen atomu belirtilerek kafesin içerisindeki dağılımlarının simülasyon süresince her bir 100 adımdaki gösterimi. 129
- Şekil 6.6. Küçük kafeslerde farklı konuk molekülleri ve büyük kafeslerde DME molekülü varlığında, farklı konuk gaz moleküllerinin kafesteki su molekülleri ile yapmış olduğu etkileşim sırasında sI kristal yapılarında kafesin içerisindeki dağılımlarının simülasyon süresince her bir 100 adımdaki gösterimi. 130
- Şekil 6.7. Büyük kafeslerde EO molekülü ve küçük kafeslerde farklı konuk gaz molekülleri içeren sI kristalleri. 131
- Şekil 6.8. 160 K' de sI klatrat hidrat kristal yapısında küçük kafeslerde yer alan konuk gaz moleküllerinin varlığında, büyük kafeslerdeki etilenoksit molekülünün oksijen atomu ile konak su moleküllerinin hidrojen atomu arasındaki EO(O)...HOH hidrojen bağ uzunluğunun radyal dağılım eğrileri..... 132
- Şekil 6.9. Büyük kafeslerde EO molekülü ile küçük kafeslerin boş ve farklı konuk molekülleri olduğu durumda, EO(O)...HOH etkileşimi sırasında sI kristal yapılarında EO moleküllerinin sadece oksijen atomu belirtilerek kafesin içerisindeki dağılımlarının simülasyon süresince her bir 100 adımdaki gösterimi. 133
- Şekil 6.10. Küçük kafeslerde farklı konuk molekülleri ve büyük kafeslerde EO molekülü varlığında, farklı konuk gaz moleküllerinin kafesteki su molekülleri ile yapmış olduğu etkileşim sırasında sI kristal yapılarında kafesin içerisindeki dağılımlarının simülasyon süresince her bir 100 adımdaki gösterimi. 134
- Şekil 6.11. Büyük kafeslerde TMO molekülü ve küçük kafeslerde farklı konuk gaz molekülleri içeren sI kristalleri. 135
- Şekil 6.12. 160 K' de sI klatrat hidrat kristal yapısında küçük kafeslerde yer alan konuk gaz moleküllerinin varlığında, büyük kafeslerdeki trimetiloksit molekülünün oksijen atomu ile konak su moleküllerinin hidrojen atomu arasındaki TMO(O)...HOH hidrojen bağ uzunluğunun radyal dağılım eğrileri..... 136
- Şekil 6.13. Büyük kafeslerde TMO molekülü ile küçük kafeslerin boş ve farklı konuk molekülleri olduğu durumda, TMO(O)...HOH etkileşimi sırasında sI kristal yapılarında TMO moleküllerinin sadece oksijen atomu belirtilerek kafesin içerisindeki dağılımlarının simülasyon süresince her bir 100 adımdaki gösterimi. 137
- Şekil 6.14. Küçük kafeslerde farklı konuk molekülleri ve büyük kafeslerde TMO molekülü varlığında, farklı konuk gaz moleküllerinin kafesteki su molekülleri ile yapmış olduğu etkileşim sırasında sI kristal yapılarında kafesin içerisindeki dağılımlarının simülasyon süresince her bir 100 adımdaki gösterimi. 138

- Şekil 6.15. 160 K' de sI klatrat hidrat kristal yapısında büyük kafeslerde eter molekülleri varlığında, küçük kafeslerde yer alan C_2H_2 konuk gaz molekülleri ile konak su molekülleri arasındaki hem $C_2H_2...OH_2$ hem de $H_2C_2...H_2O$ için bağ uzunluğunun radyal dağılım eğrileri. 139
- Şekil 6.16. 160 K' de sI klatrat hidrat kristal yapısında büyük kafeslerde eter molekülleri varlığında, küçük kafeslerde yer alan CH_4 konuk gaz molekülleri ile konak su molekülleri arasındaki hem $CH_4...OH_2$ hem de $H_4C...H_2O$ için bağ uzunluğunun radyal dağılım eğrileri. 141
- Şekil 6.17. 160 K' de sI klatrat hidrat kristal yapısında büyük kafeslerde eter molekülleri varlığında, küçük kafeslerde yer alan CO_2 konuk gaz molekülleri ile konak su molekülleri arasındaki hem $CO_2...H_2O$ hem de $O_2C...OH_2$ için bağ uzunluğunun radyal dağılım eğrileri. 143
- Şekil 6.18. 160 K' de sI klatrat hidrat kristal yapısında büyük kafeslerde eter molekülleri varlığında, küçük kafeslerde yer alan HCN konuk gaz molekülleri ile konak su molekülleri arasındaki hem $NCH...OH_2$ hem de $HCN...H_2O$ için bağ uzunluğunun radyal dağılım eğrileri. 144
- Şekil 6.19. Büyük kafeslerde DME molekülü ve küçük kafeslerde CH_4 konuk molekülü içeren sII kristalleri. 149
- Şekil 6.20. Büyük kafeslerde DME molekülü ve küçük kafeslerde CO_2 konuk molekülü içeren sII kristalleri. 149
- Şekil 6.21. Büyük kafeslerde DME molekülü ve küçük kafeslerde HCN konuk molekülü içeren sII kristalleri. 150
- Şekil 6.22. 160 K' de sII klatrat hidrat kristal yapısında küçük kafeslerde yer alan konuk gaz molekülleri varlığında, büyük kafeslerdeki dimetil eter molekülünün oksijen atomu ile konak su moleküllerinin hidrojen atomu arasındaki $DME(O)...HOH$ hidrojen bağ uzunluğunun radyal dağılım eğrileri. 151
- Şekil 6.23. Büyük kafeslerde DME molekülü ile küçük kafeslerde farklı konuk molekülleri olduğu durumda, $DME(O)...HOH$ etkileşimi sırasında sII kristal yapılarında DME moleküllerinin sadece oksijen atomu belirtilerek kafesin içerisindeki dağılımlarının simülasyon süresince her bir 100 adımdaki gösterimi. 152
- Şekil 6.24. Küçük kafeslerde farklı konuk molekülleri ve büyük kafeslerde DME molekülü varlığında, farklı konuk gaz moleküllerinin kafesteki su molekülleri ile yapmış olduğu etkileşim sırasında sII kristal yapılarında kafesin içerisindeki dağılımlarının simülasyon süresince her bir 100 adımdaki gösterimi. 153
- Şekil 6.25. Büyük kafeslerde THF molekülü ve küçük kafeslerde CH_4 konuk molekülü içeren sII kristalleri. 154
- Şekil 6.26. Büyük kafeslerde THF molekülü ve küçük kafeslerde CO_2 konuk molekülü içeren sII kristalleri. 154
- Şekil 6.27. Büyük kafeslerde THF molekülü ve küçük kafeslerde HCN konuk molekülü içeren sII kristalleri. 155

- Şekil 6.28. 160 K’de sII klatrat hidrat kristal yapısında küçük kafeslerde yer alan konuk gaz molekülleri varlığında, büyük kafeslerdeki tetrahidrofuran molekülünün oksijen atomu ile konak su moleküllerinin hidrojen atomu arasındaki THF(O)...HOH hidrojen bağ uzunluğunun radyal dağılım eğrileri..... 156
- Şekil 6.29. Büyük kafeslerde THF molekülü ile küçük kafeslerde farklı konuk molekülleri olduğu durumda, THF(O)...HOH etkileşimi sırasında sII kristal yapılarında THF moleküllerinin sadece oksijen atomu belirtilerek kafesin içerisindeki dağılımlarının simülasyon süresince her bir 100 adımdaki gösterimi..... 157
- Şekil 6.30. Küçük kafeslerde farklı konuk molekülleri ve büyük kafeslerde THF molekülü varlığında, farklı konuk gaz moleküllerinin kafesteki su molekülleri ile yapmış olduğu etkileşim sırasında sII kristal yapılarında kafesin içerisindeki dağılımlarının simülasyon süresince her bir 100 adımdaki gösterimi..... 157
- Şekil 6.31. 160 K’ de sII klatrat hidrat kristal yapısında büyük kafeslerde eter molekülleri varlığında, küçük kafeslerde yer alan CH₄ konuk gaz molekülleri ile konak su molekülleri arasındaki hem CH₄...OH₂ hem de H₄C...H₂O için bağ uzunluğunun radyal dağılım eğrileri. 158
- Şekil 6.32. 160 K’ de sII klatrat hidrat kristal yapısında büyük kafeslerde eter molekülleri varlığında, küçük kafeslerde yer alan CO₂ konuk gaz molekülleri ile konak su molekülleri arasındaki hem CO₂...H₂O hem de O₂C...OH₂ için bağ uzunluğunun radyal dağılım eğrileri. 159
- Şekil 6.33. 160 K’ de sII klatrat hidrat kristal yapısında büyük kafeslerde eter molekülleri varlığında, küçük kafeslerde yer alan HCN konuk gaz molekülleri ile konak su molekülleri arasındaki hem NCH...OH₂ hem de HCN...H₂O için bağ uzunluğunun radyal dağılım eğrileri..... 160
- Şekil 6.34. Küçük kafeslerde CH₄, CO₂ ve HCN varlığında, büyük kafeslerdeki dimetil eter molekülünün oksijen atomu ile konak su moleküllerinin hidrojen atomu arasındaki DME(O)...HOH hidrojen bağ uzunluğunun hem sI hem de sII kristalleri için radyal dağılım eğrileri..... 165
- Şekil 6.35. sI klatrat hidrat yapısında, kristal yapıdan çift kafes yapısı alınarak, büyük kafeste TMO molekülü küçük kafeste HCN molekülü varlığında 7789. adımda su molekülü ile oluşturdukları NCH...H₂O...TMO trimer yapısı..... 166
- Şekil 7.1. M062X seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti ile optimize edilen Br₂...Y dimer minimum yapıları. 169
- Şekil 7.2. M062X seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti ile optimize edilen Cl₂...Y dimer minimum yapıları. 170
- Şekil 7.3. Br₂ ve Cl₂...Y yapıları için M062X seviyesinde ve aug-cc-pvDZ temel seti ile hesaplanmış etkileşim enerjileri (kkal/mol). 171
- Şekil 7.4. Br₂ ve Cl₂...Y yapıları için CCSD(T) seviyesinde ve aug-cc-pvDZ temel seti ile hesaplanmış etkileşim enerjileri (kkal/mol). 171

Şekil 7.5. Büyük kafeste Cl ₂ molekülü küçük kafeste farklı konuk molekülleri içeren sI için çift kafes yapıları.....	174
Şekil 7.6. sI çift kafesinde büyük kafesinde Cl ₂ varlığında küçük kafeste farklı gaz moleküllerinin M062X seviyesinde ve cc-pvDZ temel seti ile hesaplanmış etkileşim enerjileri (kcal/mol).	175
Şekil 7.7. Büyük kafeste Br ₂ molekülü küçük kafeste farklı konuk molekülleri içeren sII için çift kafes yapıları.	176
Şekil 7.8. sII çift kafesinde büyük kafesinde Br ₂ varlığında küçük kafeste farklı gaz moleküllerinin M062X seviyesinde ve cc-pvDZ temel seti ile hesaplanmış etkileşim enerjileri (kcal/mol).	177



ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1.	sI ve sII kristal yapılarına ait bazı özellikler.....	7
Çizelge 2.2.	Klatrat hidratlar yapıların tipleri ve kafes yapılarına bağlı olarak konuk moleküllerin çapları	8
Çizelge 3.1.	Bazı dimer yapılarının farklı yöntemler ile yapısal analizi.	28
Çizelge 3.2.	Farklı cutoff ile elde edilen enerjiler.	29
Çizelge 4.1.	N ₂ O ve CO ₂ moleküllerinin eterlerle M062X seviyesinde aug-cc-pvDZ temel setinde birlikte bağ kritik noktalarında elektron yoğunluğu ve bağ uzunlukları (Å).....	46
Çizelge 5.1.	X...H ₂ O için global minimum olarak elde edilen etkileşimlerin elektron yoğunluklarının değişim aralığı.....	61
Çizelge 5.2.	X...2H ₂ O yapılarına ait M062X ve CCSD(T) seviyesinde aug- cc-pvDZ temel setinde hesaplanmış toplanamama enerjileri	64
Çizelge 5.3.	X...2H ₂ O için global minimum olarak elde edilen etkileşimlerin elektron yoğunluklarının değişim aralığı.....	68
Çizelge 5.4.	Eter...2H ₂ O yapılarına ait farklı seviyelerde farklı temel setlerde hesaplanmış toplanamama enerjileri.....	74
Çizelge 5.5.	5 ¹² Küçük kafes yapılarının içerisinde yer alan konuk gaz molekülleri için M062X seviyesinde aug-cc-pvDZ temel setinde bağ uzunlukları.	83
Çizelge 5.6.	5 ¹² Küçük kafes yapılarının içerisinde yer alan konuk gaz moleküllerinin M062X seviyesinde aug-cc-pvDZ temel setinde bağ kritik noktalarında toplam elektron yoğunluğu ve Laplasyanları.....	86
Çizelge 5.7.	5 ¹² küçük kafes konuk gaz molekülleri varlığında etkileşimlerin elektron yoğunluklarının değişim aralığı.....	92
Çizelge 5.8.	5 ¹² 6 ² ve 5 ¹² 6 ⁴ için tek büyük kafes yapılarının içerisinde yer alan konuk eter moleküllerine ait M062X seviyesinde aug-cc-pvDZ temel setinde etkileşim enerjileri ile birlikte bağ kritik noktalarında toplam yoğunluk ve Laplasyanları.....	98
Çizelge 5.9.	M062X seviyesinde aug-cc-pvDZ temel setinde Eter...su dimer ve trimerleri ve kafes yapılarındaki eter-kafes sistemleri için bağ kritik noktalarındaki elektron yoğunlukları (ρ) ve elektron yoğunluklarının Laplasyanları.....	99
Çizelge 5.10.	5 ¹² +5 ¹² 6 ² çift kafes varlığında etkileşimlerin elektron yoğunluklarının değişim aralığı.....	113

Çizelge 5.11. $5^{12}+5^{12}6^4$ çift kafes varlığında etkileşimlerin elektron yoğunluklarının değişim aralığı.....	122
Çizelge 6.1. 160 K' de sI klatrat hidrat kristal yapısında, büyük kafeslerde eter moleküllerinin oksijen atomu ile konak su moleküllerinin hidrojen atomu arasında, küçük kafeslerde ise konuk gaz moleküllerinin karbon, hidrojen, oksijen ve azot atomu ile konak su moleküllerinin hidrojen veya oksijen atomu arasındaki bağ sayıları toplamının yüzde (%) olarak değerleri.....	128
Çizelge 6.2. 160 K ve 130 K'de sI klatrat hidrat kristal yapısında, büyük kafeslerde eter moleküllerinin oksijen atomu ile konak su moleküllerinin hidrojen atomu arasında, küçük kafeslerde ise HCN ile C_2H_2 konuk gaz molekülleri (hidrojen atomu ve karbon atomu) ile konak su molekülleri (hidrojen veya oksijen atomu) arasındaki bağ sayıları toplamının yüzde (%) olarak değerleri.....	147
Çizelge 6.3. 160 K' de sII klatrat hidrat kristal yapısında, büyük kafeslerde eter moleküllerinin oksijen atomu ile konak su moleküllerinin hidrojen atomu arasında, küçük kafeslerde ise konuk gaz moleküllerinin karbon, hidrojen, oksijen ve azot atomu ile konak su moleküllerinin hidrojen veya oksijen atomu arasındaki bağ sayıları toplamının yüzde (%) olarak değerleri.....	150
Çizelge 7.1. M062X seviyesinde ve aug-cc-pvDZ temel setinde gaz moleküllerinin su molekülüyle ve halojen moleküllerle olan etkileşimlerinden elde edilen bağ uzunlukları (Å).....	169
Çizelge 7.2. $Br_2...Y$ yapılarına ait M062X ve CCSD(T) seviyesinde aug-cc-pvDZ temel setinde etkileşim enerjileri ile birlikte bağ kritik noktalarında toplam yoğunluk ve Laplasyanları.....	172
Çizelge 7.3. $Cl_2...Y$ yapılarına ait M062X ve CCSD(T) seviyesinde aug-cc-pvDZ temel setinde etkileşim enerjileri ile birlikte bağ kritik noktalarında toplam yoğunluk ve Laplasyanları.....	173
Çizelge 7.4. sI çift kafes için M062X/cc-PVDZ seviyesinde halojen Cl_2 molekülünün ve eter moleküllerinin etkileşim enerjileri.....	177
Çizelge 7.5. sII çift kafes için M062X/cc-PVDZ seviyesinde halojen Br_2 molekülünün ve eter moleküllerinin etkileşim enerjileri.....	178

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

KISALTMALAR

DME : Dimetil Eter

EO : Etilenoksit

TMO : Trimetil Oksit

THF : Tetrahidrofur

BKN : Bağ Kritik Noktaları

NCI : Kovalent Olmayan Etkileşim

RDF : Radyal Dağılım Fonksiyonu

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Klatrat Hidratlar bir diğer adıyla gaz hidratlar, su molekülleri içeren yapılardır. Birbirlerine hidrojen bağları ile bağlı olan su molekülleri kafes yapıyı oluştururlar. Yani klatrat hidratlar, kafes bileşikleridirler. Kafes yapısını oluşturan su molekülleri “konak” molekül olarak adlandırılmaktadır. Konak içerisinde eter, asetonitril, asetilen, hidrojen siyanür, metan ve karbondioksit gibi düşük molekül ağırlıklı moleküller bulunabilir ve “konuk” moleküller olarak adlandırılır.

Son zamanlarda aktif olarak çalışılan klatrat hidratlar, iklim değişiklikleri, atmosfer kimyası, yenilenebilir enerji kaynakları, sera gazlarının giderilmesi gibi önemli olaylarda çok büyük önem arz etmektedir (Sloan, 2003). Düşük basınçlarda, her bir hidrat kafesinde, yalnızca bir konuk molekül yer alabilir ve genellikle klatrat hidratın konuk molekülleri, konak örgünün duvarları ile belirgin olmayan zayıf etkileşimlerde bulunurlar. Son dönem çalışmalarında, konuk moleküllerinin, konak su molekülleriyle geçici hidrojen bağı yaptığı önerilmiştir. Farklı türden proton alıcı ve vericilerin konuk olarak kullanıldığı klatrat hidratlarda hidrojen bağı oluşumu gözlenmiştir. Konuk molekülün proton alıcı ve verici olması ve aynı zamanda sıcaklığa bağlı olarak oluşan durumlara göre hidrojen bağı özelliklerini nasıl değiştirdiği deneysel veriler ile rapor edilmiştir. Moleküler düzeyde açıklama birkaç molekül için, dimer/trimer düzeyinde yapılmış ve deneysel sistemde gözlemlenenler aydınlatılmaya çalışılmıştır (Monreal vd, 2011).

Bu bağlamda, bu çalışmanın amacı, deneysel olarak sadece konuk (misafir) moleküller varlığında oluşturulabilen klatrat hidratlarda, konak-konuk etkileşimlerini, farklı boyuttaki modeller ile çalışmaktır. Bu amaçla, sistematik bir çalışma ile, bu etkileşimi içine alan en küçük yapıdan başlayarak (dimer, su...X, X=küçük kafes konuyu, SO₂, CH₄, CO₂, C₂H₂, HCN, N₂O, H₂, O₂, N₂, He, Ar, veya

büyük kafes konuğu, eter molekülleri, dimetil eter, etilenoksit, trimetil oksit ve tetrahidrofuran), kristal yapılar dahil bu etkileşimler çalışılacaktır.

Genellikle gaz hidratlarının oluşum süreçlerinde yüksek basınç ve sıcaklık kullanılmaktadır. Yapılan deneysel (bu hesaplamalı çalışmaya konu olan) çalışmalarda, bu hidratlar oldukça düşük sıcaklık (> 200 K) ve basınçlarda (torr düzeyinde) farklı teknikler ile sentezlenmektedir. Hangi sentez yöntemi kullanılırsa kullanılsın, bu deneylerde büyük kafes konuğu genellikle bir eter molekülüdür (yakın geçmişte aseton ve metanolün de benzer etki gösterdiği gözlenmiştir) ve büyük kafes konukları olmadan, bahsi geçen şartlarda sentezlenmeleri mümkün olmamaktadır. Burada eter molekülü ile konak su molekülleri arasındaki etkileşimlerin önemli olduğu ve sentez sırasında su moleküllerinin düzenlenmesine katkıda bulunarak hidrat yapıları oluştuğu önerilmektedir. Küçük kafes konukları (genellikle küçük gaz molekülleri, CH_4 , CO_2 , N_2O , H_2 , O_2 vs.) ise sentezlenme sırasında mevcut olmak zorunda değildir. Küçük kafesler, daha sonra gaz molekülleri ilave edilmek suretiyle veya sentezlenme esnasında var olan bir küçük kafes molekülünün başka bir molekül ile yer değiştirilmesi ile doldurulabilir. Ancak, küçük kafeslerin doldurulmaları esnasında veya farklı moleküller ile yer değiştirmeleri esnasında, küçük kafes konunun kendisini çevreleyen konuk ile olan etkileşimi önemli olduğu düşünülmektedir. Yapılan bu tez çalışmasının sonuçları, temel bilime katkısının yanında, atmosferden CO_2 uzaklaştırılması problemine ve yine CO_2 molekülünün CH_4 molekülü ile yer değiştirilerek, CH_4 hidrat rezervuarlarının kullanımlarına ilişkin bilgi birikimine katkıda bulunacaktır. Daha da geniş anlamda, bu tez ile birçok alanda kullanılabilecek olan bu harika maddelerin, deneysel olarak oluşum süreçlerinin anlaşılması hedeflenmektedir.

Bu tez çalışması için kullanılan programlar, on-the-fly moleküler dinamik olarak adlandırılan ve kodlaması QUICKSTEP (<http://www.cp2k.org>; Vandevondele vd, 2005) programında yer alan paket yazılım ve kuantum mekaniksel hesaplamalarda da Gaussian 09 paketidir. Moleküller arası etkileşimi (özellikle de hidrojen bağlı sistemleri) anlatmada güçlü bir teknik olan Atom-in-Molecule teorisini uygulayacağımız AIMALL paket programı da bu tez kapsamında kullanılmıştır. Zayıf etkileşimlerin tanımlanmasına olanak sağlayarak, yoğunluğa ve onun

türevlerine göre bir görselleştirme esasına bağlı olarak kovalent olmayan etkileşimlerin belirlenmesinde NCIPLOT programından yararlanılmıştır.



BÖLÜM 2

KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. KLATRAT HİDRATLARIN (GAZ HİDRAT) GELİŞİMİ

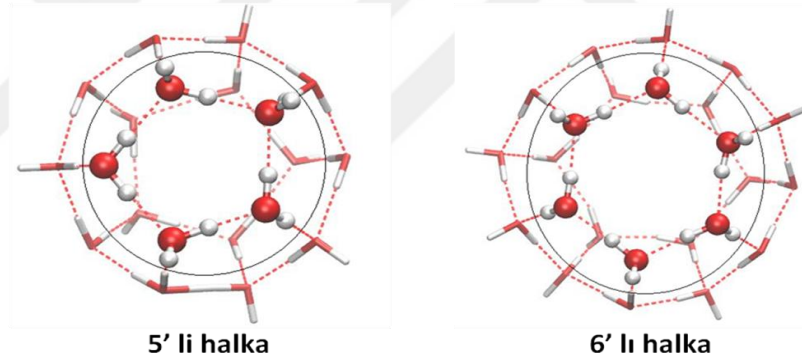
Gaz hidratlar, düşük moleküler ağırlıklı gazların su molekülleri tarafından oluşturulan bir kafes içerisine hapsolmesiyle oluşan, görünüş olarak buza benzeyen kristal katılardır.

Klatrat hidratlar, Sir Humphry Davy tarafından 1811 yılında (Davy, 1811) keşfedilmiş olmasına rağmen, bilim insanlarının dikkatini, 1930'lu yıllarda, doğal gaz borularında suyun metan ile oluşturduğu hidratların, boruları tıkaması ile çekmişlerdir (Sloan, 2003; Chatti vd, 2005). Bu nedenle, hidrat oluşumunu önleyici prosesler üzerinde çalışmalar oldukça fazla olmuştur. Bununla birlikte, gelişen teknoloji ve alternatif enerji arayışı ile klatrat hidratlar birçok alanda ilgi kaynağı olmuşlardır. Metan klatrat hidratları doğal olarak derin sularda ve kutuplarda donmuş toprak içerisinde oldukça yüksek miktarda bulunmaktadır. Bu nedenle de doğal gaz rezervuarı olarak düşünülmektedir. Hidrojen gazının yakıt hücrelerinde kullanılmaya başlaması ile oldukça yüksek depolama hacmine sahip olan gaz hidratları, hidrojenin depolanması ve taşınması için alternatif yakıt hücreleri olarak kullanılmaktadır (Sloan, 2003; Struzhkin vd, 2007; Kim vd, 2007; Tsimpanogiannis ve Stubos 2010). Küresel ısınmaya karşı, gelişmiş ülkeler CO₂ salınımına karşı mevcut teknolojilerinden vazgeçene kadar, CO₂'i nasıl uzaklaştırırız sorusuna yanıt aramaktalar. Dünyadaki metan rezervi, fosil yakıtlarına dayalı enerjinin en az iki katı fazlasını sağlayabileceği önerilmiştir. Klatrat hidrat içindeki CH₄ gazı, CO₂ gazı ile yer değiştirildiğinde, hem metan gazı ihtiyacımız giderilecek hem de atmosferdeki CO₂ kontrol edilmiş olacaktır (Park vd, 2006).

2.2. KLATRAT HİDRAT YAPILARI

Klatrat hidratlar katı, stokiyometrik olmayan kafes bileşikleridir. Kafesi oluşturan konak molekül su, konuk molekül ise küçük gaz ($<10 \text{ \AA}$) molekülleridir ve bu nedenle “gaz hidratlar” olarak da adlandırılır. Uygun termodinamik şartlarda, klatrat hidratlar temel 3 tür hidrat yapısına kristalleşirler; “yapı I” (tez boyunca sI olarak ifade edilecektir), “yapı II” (sII olarak kullanılacaktır) “yapı H” (sH) ’ dir.

sI yapısı, kübik birim hücrededir ($a=12,03 \text{ \AA}$) ve 46 tane su molekülü içerir. Birim hücresi, 2 tane küçük kafes (5^{12} olarak ifade edilen 12 tane pentagon yüzü olan kafes) ve 6 tane büyük ($5^{12}6^2$, 12 tane pentagon ve 2 tane hekzagon yüzü olan) kafes içerir. Şekil 2.1’ de yuvarlak daire içerisinde beşli halka ve altılı halkanın kafes yapısındaki gösterimi verilmiştir.



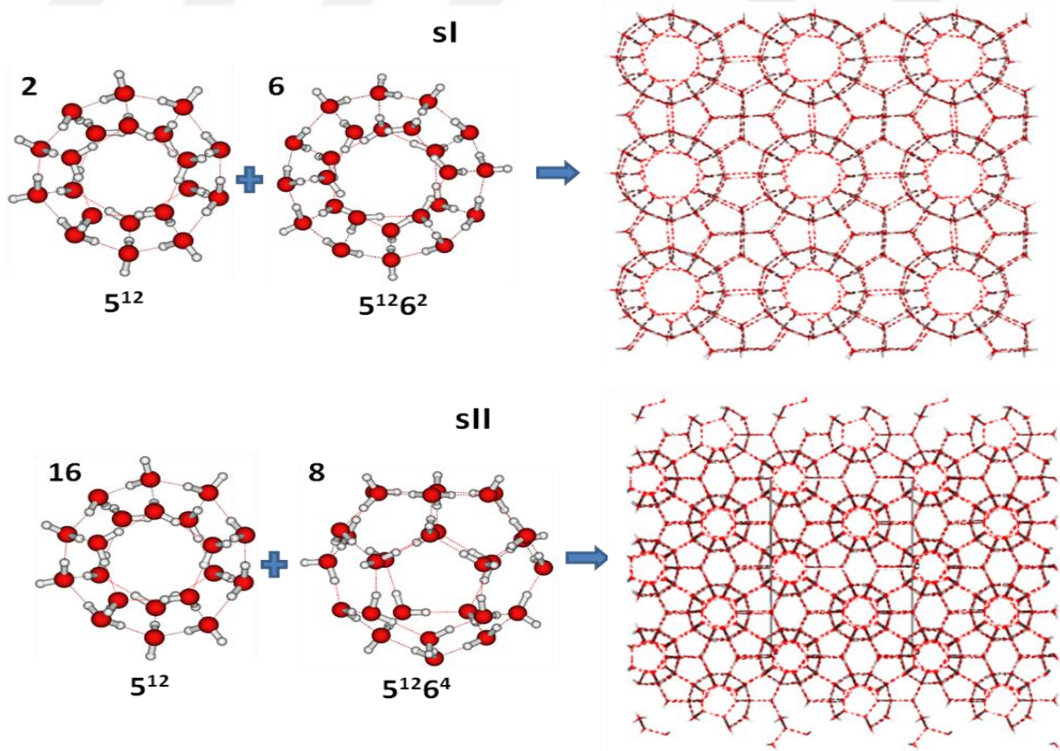
Şekil 2.1. Beşli halka ve altılı halkanın kafes yapısındaki gösterimi.

sII yapısı da kübik birim hücreye sahiptir ve $a=17,3 \text{ \AA}$ ’ dur. Birim hücresinde, 16 tane 5^{12} ve 8 tane $5^{12}6^4$ (12 pentagon ve 4 hekzagon yüzü olan) kafesi vardır ve toplam 136 tane su molekülü içerir.

sH yapısı ise birim hücresinde 34 tane su molekülü içerir ve üç pentagonal dodekahedral kafes, iki düzensiz dodekahedral kafes ve bir icosahedral kafesten oluşur. Bu durum sH yapısının izopentan gibi daha büyük konuk moleküllerin yerleşmesine olanak sağlar. sH hidratlarının oluşması için iki tane farklı konuk moleküllere ihtiyaç vardır. Bunlardan ilki göreceli olarak daha büyük bir molekül, diğeri ise metan ve ksenon gibi küçük yardımcı gazdır (Sloan ve Koh 2008).

Ripmeester ve Ratcliffe (Ripmeester ve Ratcliffe 1990), sH hidrat oluşumları için 2-metil-bütan ve 2,2-dimetil bütan içeren bir dizi büyük molekülleri incelemişlerdir ve sH hidratlarında misafir moleküllerin boyutlarının yaklaşık 8 Å olması gerektiğini önermişlerdir (van der Waals yarıçapları da dahil). sH hidratlarının faz-denge koşulları sadece küçük konuk moleküller varlığında oluşan sI ve sII hidratlarına göre daha hassastır (yüksek sıcaklık/düşük basınç gibi) ve sH hidratları laboratuvar şartlarında sentezlenmektedirler.

Kullanacağımız deneysel verilerde (aşağıda verilmiştir) ve doğada en çok bulunan tür olmalarından dolayı, bu çalışma kapsamında sadece sI ve sII yapıları incelenmiştir (laboratuvarda sentezlenen diğer türler de mevcut olup, çok yaygın değildir). sI ve sII yapılarına ait küçük ve büyük kafeslerin şekilleri ve kristal yapıları Şekil 2.2’ de, bazı özellikleri ise Çizelge 2.1’ de gösterilmiştir. Tamamen boş kafeslere sahip klatrat hidrat mümkün değildir (kararlı değil) ve laboratuvarda sentezlenmemiştir. Bu konuda daha detaylı bilgi <http://www.lsbu.ac.uk/water/clathrat2.html> elektronik adresinde mevcuttur.



Şekil 2.2. sI ve sII kristallerini oluşturan kafesler ve bunlara ait kristal yapılar.

Su moleküllerinden oluşan kafes yapısı ‘ev sahibi (Konak)’, gaz moleküllerini ‘misafir (Konuk)’ tutmaktadır. Gaz hidrat yapıları birim hücrelerindeki yapı boşluklarının çeşidi ve sayısına göre sınıflandırılırlar. Hangi yapının oluşacağı hidrati oluşturan gaz moleküllerinin büyüklüklerine bağlıdır.

Çizelge 2.1. sI ve sII kristal yapılarına ait bazı özellikler (Sloan, 2003).

Özellik	sI (yapı I)		sII (yapı II)	
	Küçük	Büyük	Küçük	Büyük
Tanımlama	5^{12}	$5^{12}6^2$	5^{12}	$5^{12}6^4$
Birim hücredeki kafes sayısı	2	6	16	8
Ortalama kafes yarıçapı (Å)	3,95	4,33	3,91	4,73
Koordinasyon sayısı*	20	24	20	28
Birim hücredeki su sayısı	46		136	

*her bir kafesin kenarındaki oksijenlerin sayısı

2.3. KONUK MOLEKÜLLERİN BÜYÜKLÜĞÜ

Konuk moleküllerin (en geniş van der Waals çapı) büyüklüğü ve klatrat hidratlara karşılık gelen yapıların boyutu arasındaki ilişki öncelikle Von Stackelberg tarafından (Stackelberg, 1949) ve daha sonra Sloan ve Koh tarafından genişletilerek Çizelge 2.2’ de verilmiştir (Sloan ve Koh 2008). Klatrat hidrat kristal yapısının kararlılığı, konak su moleküllerinin güçlü hidrojen bağlarıyla ve polar olmayan pek çok konuk moleküller ile temin edilir. Su ve konuk molekülleri arasında daha zayıf van der Waals etkileşimleri bulunmaktadır. Ayrıca, bazı polar moleküller (formaldehit, aseton, dimetil eter (DME), tetrahidrofuran (THF), SO_2 , H_2S , HCN vs.) klatrat hidrat oluşturmalar (Buch vd, 2009) olarak hareket edebilirler. Bundan dolayı bu polar moleküller ile zaman zaman, konak su molekülleri arasında IR spektroskopisi ile ölçülebilen popülasyonunda ve zaman aralığında hidrojen bağı oluşumu tespit edilmiştir. Ancak bu durumda hidratların genel yapısı korunmaktadır.

Çizelge 2.2. Klatrat hidratlar yapıların tipleri ve kafes yapılarına bağlı olarak konuk moleküllerin çapları (Sloan ve Koh, 2008).

Klatrat Hidrat Tipi	Kafes Yapısı	Çap (Å)	Konuk moleküller
sI	5^{12}	5,00	He, Ne, Ar, Kr, Xe, H ₂ , N ₂ , O ₂ , CO, CO ₂ , H ₂ S, PH ₃ , CH ₄
	$5^{12}6^2$	5,86	C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₂ , SO ₂ , Cl ₂ , DME, C ₃ H ₈
sII	5^{12}	5,00	He, Ne, Ar, Kr, Xe, H ₂ , N ₂ , O ₂ , CO, CO ₂ , H ₂ S, PH ₃ , CH ₄
	$5^{12}6^4$	6,56	C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₂ , C ₃ H ₈ , C ₆ H ₆ , THF, SF ₆ , CCl ₄ siklobütan, siklopentan, aseton

2.4. KLATRAT HİDRATLARIN SENTEZLENME YÖNTEMLERİ

Genellikle klatrat hidratlar, iki temel teknik ile sentezlenirler: İlk yöntem, yüksek basınç (Gpa aralığında) ve düşük sıcaklıklarda suyun/buzun verilen gaz molekülü ile reaksiyonu ile gerçekleşir. sI veya sII oluşması, termodinamik koşullara ve kullanılan gaz konunun büyüklüğüne bağlıdır. İkinci yöntem ise, bu tez çalışmasının konusunu ve kapsamını teşkil eden, yüksek basınç gerektirmeyen veya katalik olarak etki eden maddeler varlığı ile gerçekleşen suyun/buzun klatrat hidrata dönüşümüdür. Burada katalitik madde olarak genellikle basit eter (dimetil eter) ve halkalı eter (tetrahidrofuran, etilenoksit gibi) molekülleridir. Genellikle bu moleküller klatrat hidratin büyük kafeslerini doldururlar. Bu yöntem ile sentezlenen klatrat hidratların sI veya sII olması, tamamen seçilen eter molekülüne bağlıdır: örneğin THF kullanıldığında sII oluşurken, EO kullanıldığında önce sI yapısı çekirdeklenmektedir (bahsi geçen çalışmalar düşük basınçta yapılan deneylerdir ve açıklamalar yüksek basınçta aynı olmayabilir). Küçük kafesler ise ya beraber gönderilen ya da klatrat hidrat oluştuğundan sonra (eter varlığında) sisteme gönderilen daha küçük gaz molekülleri (örn., CH₄, CO₂, HCN, SO₂ vs.) ile dolar. Oluşan klatrat hidratin

kafeslerinin tamamının dolu olması gerekmez ve bu nedenle stokiyometrik olmayan bileşikler denilmektedir.

İkinci yöntem de kendi içinde farklı örnekleme koşulları içermektedir (Richardson vd, 1985; Fleyfel ve Devlin 1988; Fleyfel vd, 1990; Hernandez vd, 1998; Gulluru ve Devlin 2006; Devlin ve Monreal 2010a; Devlin ve Monreal 2010b; Uras-Aytemiz vd, 2011; Uras-Aytemiz vd, 2012). Bu tez kapsamında sadece iki örnekleme koşulları ile oluşturulan klatrat hidratlara ait deneysel veriler kullanılmıştır. Bunlardan ilkinde, yardımcı gazlar kullanılarak buz klatrat hidrata dönüştürülür (Buch vd, 2009) veya diğerinde, gaz halinde klatrat hidratı oluşturan bileşenler (su, eter, küçük kafes misafiri, CO₂ gibi, ve taşıyıcı gaz, He, N₂ vs.) belirli yüzdeler ile karıştırılıp soğuk reaksiyon hücresine gönderilir. Her iki yöntem kinetik açıdan farklı mekanizma izler. İlkinde, reaksiyon difüzyon kontrollü olup (Buch vd, 2009), ikincisi konusunda, klatrat hidrat oluşumu saniyenin altında gerçekleşmekte ve mevcut deneysel teçhizat ile tespit edilemediğinden henüz bir açıklama yapılamamaktadır (Uras-Aytemiz vd, 2011; Uras-Aytemiz vd, 2012; Uras-Aytemiz ve Devlin, 2013).

Buz nanokristallerinin, eterler yardımı ile klatrat hidrata dönüştürülmesi ve farklı klatrat hidrat türleri arasındaki dönüşüm kinetiği deneysel olarak incelenmiştir (Buch vd, 2009). Aynı koşullarda, DME, EO, TMO eterleri ile (molekül büyüklükleri ve şekillerinin farklılıklarına rağmen), buzun klatrat hidrata dönüşüm kinetiğinin hemen hemen aynı olması, yüzeyden başlayarak oluşan hidrat kabuğundan, konak moleküllerinin difüzyonu ile değil, hidrat kabuğu ile buz ara yüzeyinden su moleküllerinin yüzeye difüzyonu ile (su oluşan hidrat kabuğundan geçerek) gerçekleştiği önerilmiştir. Böylelikle buhar fazında yüzeye gelen eter, difüzyon ile yüzeye çıkan su ile tepkime vererek hidrat oluştuğu düşünülmektedir. Yapılacak olan simülasyonun zaman skalası hidrat oluşumunu gözlemlemeye yetmese de, klatrat hidratların içerdikleri konuk moleküllerine bağımlılıkları ile su ve kullanılacak olan eter ve küçük kafes konukları gibi etkileşimleri bu tez kapsamında incelenmiştir.

Düşük basınçlarda, her bir hidrat kafesinde, yalnızca bir konuk molekül yer alabilir ve genellikle klatrat hidratın konuk molekülleri, konak örgünün duvarları ile belirgin

olmayan zayıf etkileşimlerde bulunurlar. Bu tür klatrat hidratlara “*klasik gaz hidratı*” denilir. Ancak yakın zamanda yapılan deneysel çalışmalarda bu tür hidratlarda, sıcaklığı ve konuk molekülünü değiştirerek 0-100% arasında değiştirilebilen “*klasik olmayan klatrat hidrat*” bileşeni oluşturulabileceği gösterilmiştir. Bu çalışmalarda, küçük ve büyük kafes konuklarının türleri ve sıcaklık, klasik olmayan klatrat hidrat oluşumunda oldukça etkin olduğu ancak herhangi bir eğilim gözlemlenmediği rapor edilmiştir (Monreal vd, 2011). Örneğin, benzer hidrojen bağı kuvvetine sahip etilen oksit ve trimetil oksit sI hidratında büyük kafes konuğu ve HCN’ ün de küçük kafes konuğu olduğu durumda, EO ile klasik klatrat hidrat gözlemlenirken, TMO ile klasik olmayan gözlemlenmiştir. Benzer gözlemler bir seri küçük ve büyük kafes konukları için çalışılmıştır. Diğer bir örnek için DME verilebilir: Literatürde Monreal, (2011) çalışmasında, büyük kafese yerleştirilen eter serilerinin (TMO, THF, EO ve DME), küçük kafese yerleştirilen konuk moleküller (HCN) varlığında klasik (konuk moleküllerin su ile hidrojen bağı yapmamaları) ve klasik olmayan (konuk moleküllerin su molekülleri ile hidrojen bağı yapmaları) davranışları incelenmiştir. DME dışında diğer bütün eter serilerinde farklı sıcaklık aralıklarında kafes yapılarındaki gaz moleküllerinin klasik ve klasik olmayan davranışlar gösterdiği gözlenmiştir. Bir tek DME molekülünde bu durum gözlenmemiş olup, DME’ nin hep klasik olmayan davranış içerisinde olduğu gözlenmiştir. Bu durum DME’ nin hidrojen bağı yapma eğiliminin daha fazla olduğunu göstermektedir ama dimer ve trimerlerde hidrojen bağları arasındaki fark oldukça azdır (Maşlakçı, Tez 2010). Bu bağlamda, bu çalışmada moleküler düzeyde, büyük kafes konuğu olan eter molekülleri değiştirildiğinde, küçük kafes konuklarının hidrojen bağı yapma eğilimleri incelenmiştir. Aynı durum, küçük kafes konukları değiştirildiğinde, eterlerin hidrojen bağı yapmaları araştırılmıştır. Bu durum için, farklı modeller (çift kafes yapısı içeren) veya sI ve sII çift klatrat hidrat modelleri kullanılmıştır (yani büyük kafesi bir tür, küçük kafesi bir tür içeren). *Dolayısı ile burada sunulan ab initio moleküler dinamik programı ile tüm etkileşimler kuantum mekaniksel olacağı için, konuk-konak etkileşimlerinin etkisi araştırılmış olacaktır.*

Tamamı buhar yöntemi, yeni bulunan bir klatrat hazırlama yöntemi olup (Devlin ve Monreal 2010a; Devlin ve Monreal 2010b; Uras-Aytemiz vd, 2011; Uras-Aytemiz vd, 2012; Uras-Aytemiz ve Devlin 2013) geliştirildiğinde, pratik olarak küresel

ısınmaya en büyük katkıyı yapan CO₂ uzaklaştırılmasında kullanılacak bir yöntemdir. Belirli oranlarda, oda sıcaklığında karıştırılan gaz örneği, taşıyıcı gaz ile soğuk hücreye yollanarak, hidrat aerosolları oluşturulmaktadır. Taşıyıcı gazın görevi sadece gaz örneğini taşımak değil, aynı zamanda örnek hücrenin duvarları ile çarpışarak örneği çabuk bir şekilde soğutmaktır. Küçük kafes konuğu olan CO₂ (N₂O, CO₂'e olan benzerliğinden dolayı karşılaştırma amaçlı kullanılmaktadır, yani CO₂' in tamamlayıcısıdır) molekülleri, kullanılan taşıyıcı gaz molekülleri ile küçük kafesin doldurulması sırasında belli oranlarda yarıştıkları tespit edilmiştir (sII yapısı için).

Bir yaklaşıma göre, reaksiyon hücreni doldurur doldurmaz alınan ilk ölçümde, su damlacıklarına en kuvvetli tutunan, aynı zamanda oluşan klatrat hidratında küçük kafes misafiri olabilir açıklaması yapılırsa da tam olarak bu konu henüz aydınlatılamamıştır. FTIR spektroskopisi ile yapılan ölçümlerde, bahsi geçen moleküller gözlemlenemediği için, taşıyıcı gazların küçük kafesleri doldurduğu varsayımı yapılmaktadır (Uras-Aytemiz vd, 2011; Uras-Aytemiz vd, 2012; Uras-Aytemiz ve Devlin, 2013).

Yapılan deneysel çalışmada tamamı buhar yöntemi ile küçük kafes konuklarının birbirlerine göreceli olarak küçük kafes kararlılıkları ölçülmüştür (Uras-Aytemiz vd, 2012). Asetilen ve CO₂ gazlarının eşit basınçlarda karışıma ilavesi, asetilenin küçük kafeslerdeki popülasyonunu CO₂'e göre iki kat yapmıştır. Eşitlik oranları (equivalency ratios) adı verilen bu oran, karışımdaki gazların buhar basınçları öyle olmalı ki, her iki konuk molekülü için %50 küçük kafes popülasyonu sağlanabilsin. SO₂ gazından He gazına kadar yapılan ölçümde, eşitlik oranları küçük kafes konuklarının CO₂' e göre kararlılıkları ile açıklanmıştır. Aynı soru, büyük kafes konukları için sorulmuş ve hali hazırda bu konudaki deneyler devam etmektedir. Bu tez kapsamında da, kafeslerdeki konukların kararlılıkları ve bunun da ötesinde büyük kafesin küçük kafes konuğunun kararlılığına etkisi (ya da tersi) gibi konular çalışılmıştır.

2.5. ETERLER

Yaygın bir şekilde çözücü olarak kullanılmalarının yanında eterler, “klatrat hidrat” oluşumunda yardımcı gaz rolü göstermektedirler (Devlin, 1990). Bu olayda etkin rol oynayan eter molekülleri ile suyun arasında oluşan hidrojen bağıdır. Bununla birlikte, "yardımcı gaz" önemli ölçüde hidrat oluşum hızını arttırmakta ve düşük sıcaklıklarda (Buch vd, 2009) bir klatrat oluşturmak için gerekli basınçları azaltmaktadır. Bu yardımcı gaz molekülleri arasında basit bir eter olan dimetil eter (DME), diğeri ise halkalı eter olan etilenoksit (EO), trimetiloksit (TMO) ve tetrahidrofuran (THF) da yer almaktadır. Çoğu durumda hidrojen bağı alıcıları olarak konuk moleküller hareket edebilirken (eterler veya oksitler gibi) konak su molekülleri ise hidrojen bağı verici olarak davranmaktadır. Konuk molekül olarak alkollerin kullanıldığı klatrat hidratlarda belirtilen durumun tam tersi olabilmektedir.

Son zamanlarda yapılan çalışmalarda yardımcı gaz rolünün üstlendiği belirtilen eterlerin ‘katalitik madde’ olarak uygun şartlarda sıvı su ve buz ile klatrat hidrat oluşturmasında etkin bir rol oynadığı belirtilmiştir (Uras-Aytemiz vd, 2012). Eterlerde klatrat hidrat oluşum kinetiği incelendiğinde bu türden etkide bulunduğu belirlenmiştir.

Deneysel çalışmalara göre bu eterlerden dimetil eter ve trimetil oksit molekülü hem sI hem de sII klatrat hidratında yer alırken (Dyadin vd, 1995; Buch vd, 2009), etilenoksit sadece sI klatrat hidratta, tetrahidrofuran ise sadece sII klatrat hidratında yer almaktadır (Jones vd, 2003; Devlin ve Monreal 2010b).

2.6. KÜME ÇALIŞMALARI

2.6.1. Dimer Ve Trimer Çalışmaları

Dimer, $H_2O...X$ ($X= CO_2, N_2O, CH_4, O_2, H_2, N_2, He, Ar, SO_2, Cl_2, HCN, H_2S, C_2H_2$) kümeleri ve trimerlerde aynı moleküllerin $(H_2O)_2...X$ formu için yapılmıştır. Literatürde, trimerlerine çok rastlanmasa da, bahsi geçen dimerlerin büyük bir kısmı çalışılmıştır (Coussan vd, 1998; Kjaergaard vd, 2003; Cukras ve Sadlej 2007;

Makarewicz, 2008; Martins vd, 2008; Ramachandran ve Ruckenstein 2011; Moin vd, 2011; Thanthiriwatte vd, 2012).

Bunun yanında, yukarıda adı geçen moleküller dışında eter...(H₂O)_n n=1-2; (eter=DME, THF, TMO, EO) kompleksleri teori laboratuvarımızda çalışılmıştır (Maşlakcı, Tez 2010). Yukarıda adı geçen dimer yapıların bilginiz dahilinde elektron yoğunluğu hesaplamaları ile ilgili literatürde çok az çalışma mevcuttur. “Atom in Molecules” yaklaşımı özellikle hidrojen bağlı sistemleri açıklamada çok başarılıdır (Popelier, 2000). Hidrojen bağlı sistemlerin topolojik sonuçları ile ilgili literatürde oldukça fazla çalışma mevcut iken; farklı tür etkileşimlere (zayıf hidrojen bağları gibi) ait çalışmalar sınırlıdır. Örneğin; literatürde N₂O...H₂O kompleksi için bir tane aim çalışması bulunmaktadır. Bu çalışmada moleküller arası etkileşimin, hidrojen bağına göre daha zayıf olduğu gözlenmiştir (Solimannejad vd, 2007).

Tez kapsamında, bahsi geçen dimer ve trimer yapılarının enerjileri, yapısal, topolojik (elektron yoğunluğu ve bunların Laplasyanları) hesaplanmış ve sistematik bir çalışma altında tekrar incelenerek hem büyük sistemlerin metod doğrulamasında hem de bu sistemler ile karşılaştırılmasında kullanılmıştır. Ayrıca bu farklı etkileşimleri anlatmakta yetersiz kalınan noktalarda NCI (kovalent olmayan etkileşim) teorisi uygulanmış ve bu türden zayıf etkileşimlerin davranışları bu tez kapsamında incelenmiştir.

2.6.2. Kafes Yapıları

Kafes yapıları, klatrat hidratların birçok özelliğini anlamada önemli olduklarından, teorik olarak çalışılmıştır. Bilgisayar ve programlamadaki gelişmeler sayesinde 5¹², 5¹²6² ve 5¹²6⁴ kafesleri ve içerdiği konuk moleküller ile birlikte yapılan çalışmalar çok yakın tarihlerde literatürde yer almaya başlamıştır. Bu çalışmalardaki temel amaç, kararlı olmayan boş kafes yapılarını “hangi konuk moleküller kararlı yapabilir” sorusuna cevap aramaktır. CH₄ ve CO₂ molekülleri, potansiyel uygulamaları nedeni ile en çok çalışılan sistemlerdir. Bu nedenle CH₄ ve CO₂ molekülleri ile ilgili yapılan çalışmaları tek bir başlık altında, diğer konuk gaz molekülleri ile yapılan çalışmalar da tek bir başlık altında anlatılmıştır.

Bu tez kapsamında, kafeslere yerleştirilen konuk moleküllerinin, kararlılıkları hesaplanmıştır. Bunun da ötesinde literatürde çok büyük bir eksiklik olduğunu düşündüğümüz kafes içersindeki konuk moleküllerinin pozisyonlarına bağlı olan enerji değerleri (bu kararlılığı değiştirebilecek bir durum), bu çalışmada ayrıntılı olarak incelenmiştir. Yukarıda bahsi geçen çalışmaların hepsinde bu tür konfigürasyona bağlı enerji hesabı yapılmamıştır.

Eter molekülleri (DME, EO, TMO, ve THF) ve THP (tetrahidro piran), $5^{12}6^2$ kafesinde çalışılmıştır. Yapısal parametrelerin tartışıldığı bu çalışmada, THF ve THP gibi iki büyük eter molekülü, sI yapısına ait olan büyük kafeste çalışılmıştır (Kulig vd, 2011). Deneysel olarak, bu moleküllerin sII yapısında bulunduğu kaydedilmiştir. Bu çalışma kapsamında, bahsi geçen eter molekülleri, uygun olan yapılarda çalışıp analiz edilmiştir.

2.6.2.1. Tek Kafes Yapılarında Metan (CH₄) ve Karbondioksit (CO₂) Molekülü İle Yapılan Çalışmalar

Yapılan birkaç çalışmada, metan gazının 5^{12} kafesinde mi yoksa $5^{12}6^2$ kafesinde mi daha kararlı olduğu, hesaplanan etkileşim enerjilerinden (boş kafes ve monomer CH₄ enerjilerine karşı) belirlenmiştir (Ida vd, 2002; Grimme vd, 2007; Ramya ve Venkatnathan 2012). Deneysel verilerimizde büyük kafeslerde eter molekülleri olduğu için, tez kapsamında bu tür karşılaştırma yapılmamıştır. Buradaki amaç küçük kafes konuklarının kararlılıklarını araştırmaktır. CH₄ ve CO₂ molekülleri, 5^{12} kafeslerinde B3LYP/6-31g(d,p) seviyesinde çalışılmış ve CH₄ molekülü küçük kafeste CO₂ 'e göre daha kararlı olduğu bulunmuştur (Geng vd, 2009). DFT teorisi dağılma (dispersion) etkileşimlerini içermediği ve bahsi geçen moleküllerde bu tür etkileşimlerin yadsınamaz boyutta olduğu bir gerçektir. Yapılan bir çalışmada, CO₂ molekülünün farklı türden kafes yapılarında, birden fazla bulunmaları durumundaki enerjileri hesaplanmış ve 5^{12} kafesinde -5,02 kkal/mol olan etkileşim enerjisi (boş kafes ve monomer CO₂ 'e karşı hesaplanan), dağılım enerjisi ilavesi ile düzeltildiğinde -14,28 kkal/mol olarak belirlenmiştir (Srivastava ve Sastry 2011).

CH₄ molekülünün 5¹² kafes yapısında enerjisini HF/6-31* seviyesinde optimize edilip MP2/6-31* seviyesinde enerjisinin -1,62 kkal/mol (Khan, 1999) ve CO₂ molekülünün 5¹² için yine aynı seviyede optimize edilip B3LYP/6-311++G** seviyesinde enerjisini -1,05 kkal/mol olarak hesaplamıştır (Khan, 2003).

5¹² kafes yapısında CO₂ ve CH₄ konuk gaz moleküllerinin etkileşimleri için HF/6-31G(d) seviyesinde optimizasyonları gerçekleştirilmiş ve CH₄ için aynı seviyede enerjisi -1,79 kkal/mol, CO₂ için ise yine aynı seviyede enerjisinin -6,13 kkal/mol olarak hesaplanmıştır (Krallafa vd, 2008).

Bir diğer çalışmada CO₂ ve CH₄ moleküllerinin, küçük kafes yapısında semi-empirik PM3 metodu ve statik davranışları B3LYP/3-21G seviyesinde incelenmiştir. Yapılan hesaplamalarda PM3 metodunun DFT metoduna göre stabilizasyon enerjisinin daha kararlı sonuçlar verdiği görülmüştür (Loboda ve Goncharuk 2010).

Ayrıca CO₂, CH₄ konuk gaz moleküllerinin 5¹² kafes yapılarının içerisine konulmasıyla konuk-konak etkileşimleri, MP2/6-31G** seviyesinde optimizasyonları gerçekleştirilmiş ve 6-31++G**, 6-311++G**, aug-cc-pVDZ ve aug-cc-pVTZ temel setleriyle tek nokta enerjileri teorik olarak incelenmiştir (Kumar ve Sathyamurthy 2011). Bu çalışmada, ayrıca tez kapsamında çalışmayı planladığımız AIM (atoms-in-molecules) teorisi de kullanılmıştır. Bu çalışmada kullanılan tüm seviyelerde, CO₂ molekülü, 5¹² kafes yapısında, CH₄ molekülüne göre daha kararlı olduğu bulunmuştur. Tüm hesaplamalarda, konuk molekülleri kafesin merkezine konularak hesaplama yapılmıştır (hesaplamaların detayı hakkında çok fazla bilgi bulunmamaktadır). Ancak, Khan (1999), CH₄ molekülünü kafesin içerisinde farklı konumlara yerleştirerek optimizasyonlar yapılmış ve farklı sonuçlar elde etmiştir.

CO₂ ve CH₄ konuk gaz molekülleri 5¹²6² ve 5¹²6⁴ kafes yapılarında B97D/6-311++g(2d,2p) seviyesinde davranışları incelenmiştir. 5¹²6² kafes yapısında CH₄ için stabilizasyon enerjisi 0,22 kkal/mol iken, CO₂ için 0,18 kkal/mol, 5¹²6⁴ kafes yapısında ise CH₄ için 0,24 kkal/mol ve CO₂ için ise 0,28 kkal/mol olarak hesaplanmıştır (Liu vd, 2012).

Çok yakın tarihte yapılan başka bir çalışmada, CO₂ ve CH₄ moleküllerinin, hem küçük (5¹²) hem de büyük kafeste (5¹²6²) dinamik (kuantum moleküler dinamik ile semiyempirik PM3 metodu ile) ve statik davranışları (B3LYP/6311++G(dp) seviyesinde) incelenmiştir. Büyük ve küçük kafeslerde, CO₂ molekülünün kafeslerin merkezleri civarında hareket ettiği bulunmuştur. CH₄ molekülünün ise küçük kafeste, kafes merkezi çevresinde hareket ederken, büyük kafeste merkezden daha uzaklarda hareket ettiği bildirilmiştir (Ida vd, 2013).

Klatrat hidrat yapılarının sI ve sII tipleri için MMFF force field ile birlikte moleküler mekanik olarak CO₂ ve CH₄ için stabilizasyon enerjileri hesaplanmıştır. Hem metan hem de karbondioksit molekülü için kafes tiplerinden sI için daha kararlı olduğu belirlenmiştir (Fleischer ve Janda 2013).

CH₄, 5¹² kafes yapısı için ab initio kuantum mekaniksel olarak CCSD(T) ve MP2 seviyesinde hesaplamalar yapıldıktan sonra bu hesaplamalar referans alınarak, wB97X-D/aug-cc-pVQZ, M06-2X/aug-cc-pVQZ, B97D/aug-cc-pVQZ, B3LYP/6-311++G(2d,2p), M06-2X/6-311++G(2d,2p), M06-HF/6-311++G(2d,2p), B97D/6-311++G(2d,2p) ve wB97X-D/6-311++G(2d,2p) değişik fonksiyonlar kullanılarak BSSE yapılmış ve yapılmamış hidrojen bağ enerjileri ile vdW etkileşim enerjileri incelenmiştir. B97-D, wB97X-D ve M06-2X fonksiyonları ile birlikte 6-311++G(2d,2p) basis setinin bu sistem için iyi bir şekilde tanımlandığı ifade edilmiştir (Liu vd, 2013).

CH₄, 5¹² kafes yapısında WB97XD/6-31++G(d,p) seviyesinde optimizasyonu gerçekleştirilmiş ve etkileşim enerjisi -7,32 kkal/mol bulunmuştur (Kundu ve Pal 2013).

MP2 ve CCSD(T) yöntemleri ile B3LYP, M06-HF, M06-L M06-2X ve BLYP-D3 gibi fonksiyoneller kullanılarak tri-atomik CO₂ ve poli-atomik CH₄ moleküllerinin geometrilerinin yanısıra etkileşim enerjileri de incelenmiştir. İnceleme sonucunda CO₂ molekülü, 5¹² kafes yapısında, CH₄ molekülüne göre daha kararlı olduğu bulunmuştur (Kumar vd, 2014). Hesaplanan sonuçlar daha önce bildirilen (Kumar ve Sathyamurthy 2011) değerlerin yardımıyla elde edilen CCSD/CBS değerleri ile

karşılaştırılmıştır. Konuk-konak etkileşimlerinde B3LYP metodunun başarısız sonuçlar verirken DFT/BLYP-D3 yönteminin oldukça başarılı sonuçlar verdiği rapor edilmiştir (Kumar vd, 2014).

CO₂ ve CH₄ konuk gaz molekülleri sI (5¹²6²) ve sII (5¹²6⁴) kafes yapısında B3LYP/6-311++g(d,p), B97D/6-311++g(d,p), MP2/6-311++g(d,p) seviyelerinde teorik olarak incelenmiştir. Konuk gaz molekülü sabitlendiği için değişik kafes yapılarında stabilizasyon enerjisinin değişmediği belirlenmiştir. Ayrıca AIM (atoms-in-molecules) teorisi de kullanılmış ve konuk-konak etkileşimlerinin topolojisi incelenerek çeşitli kafes yapılarında konuk gaz molekülün bağ kritik noktaları gösterilmiştir (Atilhan vd, 2014).

CH₄ ve CO₂ konuk gaz molekülleri 5¹², 5¹²6² ve 5¹²6⁴ kafes yapılarında B97-D/6-311++G(2d,2p) seviyesinde optimizasyonları yapılarak etkileşim enerjileri hesaplanmıştır. CH₄ ve CO₂ molekülü için çalışılan kafes yapılarında etkileşim enerjileri artmış ve CH₄ için en fazla etkileşim -7,34 kkal/mol, CO₂ için en fazla etkileşim -7,82 kkal/mol ile 5¹²6⁴ kafes yapısında olduğu görülmüştür (Cao vd, 2014).

2.6.2.2. Tek Kafes Yapılarında Diğer Konuk Gaz Molekülleri İle Yapılan Çalışmalar

5¹² kafes yapısında N₂ konuk gaz molekülü için HF/6-31G(d) seviyesinde optimizasyonu gerçekleştirilmiş ve N₂ için enerjisi -1,62 kkal/mol olarak hesaplanmıştır (Krallafa vd, 2008). O₂, H₂, N₂, He konuk gaz moleküllerinin 5¹² kafes yapısında konuk-konak etkileşimleri, MP2/6-31G** seviyesinde ve 6-31++G**, 6-311++G**, aug-cc-pVDZ ve aug-cc-pVTZ temel setleriyle tek nokta enerjileri ile moleküllerde atom teorisi (AIM) kullanılarak teorik olarak incelenmiştir. Böylelikle konak kafes ve konuk türler arasında zayıf hidrojen bağlarının durumu belirtilmiştir (Kumar ve Sathyamurthy 2011). H₂ konuk gaz molekülü 5¹²6² kafes yapısında B97D/6-311++g(2d,2p) seviyesinde davranışı incelenmiş ve stabilizasyon enerjisi 0,07 kkal/mol olarak hesaplanmıştır (Liu vd, 2012).

N_2 konuk gaz molekülünün 5^{12} ve $5^{12}6^4$ kafes yapılarında 6-311++G(d,p) seviyesinde davranışı incelenmiştir. 5^{12} kafes yapısında etkileşim enerjisi -3,27 kkal/mol iken $5^{12}6^4$ kafes yapısında ise -3,0 kkal/mol olarak hesaplanmış ve 5^{12} kafes yapısının daha kararlı olduğu belirlenmiştir (Ramya ve Venkatnathan 2013). Klatrat hidrat sI ve sII tipleri için MMFF force field ile birlikte moleküler mekanik olarak ayrıca küçük kafes yapılarında N_2 ve O_2 ile büyük kafes yapısında trimetilenoksit (TMO) ve tetrahidrofuran (THF) için stabilizasyon enerjileri de hesaplanmıştır. N_2 ve O_2 gaz moleküllerinin kafes tiplerinden sI için daha kararlı olduğu, trimetilenoksit için sI, tetrahidrofuran için ise sII nin daha kararlı olduğu belirlenmiştir. Ayrıca C_2H_2 moleülü için sI klatrat hidrat kafes yapısında aynı metotla stabilizasyon enerjisi 1,67 kkal/mol olarak bulunmuştur (Fleischer ve Janda 2013). O_2 konuk gaz molekülünün 5^{12} ve $5^{12}6^4$ kafes yapılarında kararlılıkları, MP2/6-31G** seviyesinde optimizasyonları yapılmış ve ardından 6-311++G** seviyesinde tek nokta enerjisi hesaplanmıştır. 5^{12} kafes yapısında etkileşim enerjisi -7,7 kkal/mol iken $5^{12}6^4$ kafes yapısında ise -3,72 kkal/mol olarak bulunmuş ve 5^{12} kafes yapısının daha kararlı olduğu belirlenmiştir (Ramya ve Venkatnathan, 2013).

H_2 konuk gaz molekülünün çeşitli polihedral su kafesi yapıları için kuantum mekaniksel olarak incelenmiştir. $(H_2O)_{20}$ kafes yapısında H_2 molekülünün B97D/cc-pVTZ seviyesinde etkileşim enerjisi -2,09 kkal/mol olarak bulunmuş ve diğer su kafesi çeşitleri içinde en kararlı yapının $(H_2O)_{20}$ kafes yapısı olduğu belirlenmiştir (Ramya vd, 2014).

MP2 ve CCSD(T) yöntemleri ile B3LYP, M06-HF, M06-L M06-2X ve BLYP-D3 gibi fonksiyoneller kullanılarak aynı zamanda O_2 , H_2 , N_2 moleküllerinin de hem geometrileri hem de etkileşim enerjileri incelenmiştir. Yukarıda CO_2 ve CH_4 tek kafes yapıları başlığı altında anlatılan aynı çalışmada tek kafes yapılarında kararlılıklar sırasıyla CO_2 ve CH_4 şeklinde olduğu belirtilmiştir. Buna ilaveten bu iki molekülden sonra oksijen, hidrojen ve azot moleküllerinin kararlılıkları BLYP-D3 seviyesinde sırasıyla N_2 (-5,65 kkal/mol), O_2 (-4,37 kkal/mol) ve H_2 (-1,59 kkal/mol) olduğu bulunmuştur (Kumar vd, 2014).

N_2 konuk gaz molekülü sI için 5^{12} ve $5^{12}6^2$ ile sII içinde $5^{12}6^4$ kafes yapılarında B3LYP/6-311++g(d,p), B97D/6-311++g(d,p), MP2/6-311++g(d,p) seviyelerinde hesaplamalar yapılarak AIM ve NBO yöntemlerini de kullanarak kritik noktaları belirlenmiştir (Atilhan vd, 2014).

Eter molekülleri (DME, EO, TMO ve THF) ve THP (tetrahidro piran), $5^{12}6^2$ kafesinde çalışılmıştır. Yapısal parametrelerin tartışıldığı bu çalışmada, THF ve THP gibi iki büyük eter molekülü, sI yapısına ait olan büyük kafeste çalışılmıştır (Kulig vd, 2011).

C_2H_2 ve HCN gaz molekülleri için literatürde ab initio kuantum mekaniksel bir çalışmaya rastlanılmamıştır (C_2H_2 için tek kafes yapısında sadece (Fleischer ve Janda 2013) moleküler mekanik olarak çalışılmıştır). Tek kafes yapılarında bu konuk gaz molekülleri için sonuçlarımız mevcut olup, bu sonuçlar çift kafes yapılarının aydınlatılmasında yararlanılacaktır.

2.6.2.3. Çift Kafes Yapıları İle İlgili Yapılan Çalışmalar

Literatürde yer alan çalışmalar incelendiğinde, çift kafes yapılarına ait çalışmalar bilginiz dahilinde üç tane olup yapılması planlanan çalışmalarımızla birlikte temel anlamda çift kafes yapılarının davranışlarının belirlenmesi ile birlikte önemli bir katkı sağlayacaktır.

sII çift kafes yapısında küçük kafes içerisinde hidrojen (H_2) gaz molekülü büyük kafes içerisinde tetrahidrofuran (THF) molekülünün incelendiği çalışmada, küçük kafeste bir veya iki H_2 konuk molekülü ve büyük kafeste tek bir THF konuk molekülünün varlığında küçük kafes boşluklarının doldurulmasıyla kararlılığı kuantum mekaniksel olarak incelenmiştir (Yedlapalli vd, 2010).

Metanın kafes yapılarında etkisini incelemek amacıyla sI ve sII çift kafes yapılarında öncelikle küçük kafeste ve büyük kafeste konuk molekül olmadan daha sonra sI ve sII çift kafes yapılarının küçük kafeslerinin merkezine metan ilavesiyle büyük

kafeste konuk molekül olmadan çalışılmıştır. Farklı temel setler kullanılarak kuantum mekaniksel olarak metanın etkisi bildirilmiştir (Fan vd, 2013).

Diğer bir çalışmada ise, $5^{12}+5^{12}6^2$ (sI) ve $5^{12}+5^{12}6^4$ (sII) çift kafesleri, metan, etan ve THF molekülleri varlığında, kararlılıkları çalışılmıştır. Metan ve etan gazlarının ayrılmasında THF seçici inhibitör görev üstlendiğinden, mikroskobik özellikleri elektronik olarak incelenmiştir. B97-D/def-tzvp seviyesinde çalışılan sistemde, metan veya etan tek başına ise, metanın sI yapısına istekli olduğu, etanın ise hem sI hem de sII yapılarını oluşturabileceği önerilmiştir. THF ilave edildiğinde ise, her iki gaz sI yapısında daha kararlı olduğu bildirilmiştir (Xu vd, 2011).

2.7. KRİSTAL YAPILAR

Geniş bir uygulama alanına sahip olan klatrat hidratlar, hem deneysel hem de teorik olarak oldukça fazla çalışılmış ve hala çalışılmaya devam edilen sistemlerdir. Bu tez kapsamında, teorik çalışmamıza yol gösteren deneysel veriler üst kısımda anlatılmıştır. Deneysel çalışmalarımız, klatrat hidratların FTIR ile analizini içeren deneylerdir. Bunun yanında klatrat hidratların karakterizasyonunda en çok başvurulan yöntemler, Raman (örneğin, Sum vd, 1997; Janda vd, 2008; Prasad vd, 2009), NMR (Verges vd, 2001; Park vd, 2006; Nowaczyk vd, 2009; Rousina-Webb vd, 2012) ve dağılım (nötron ve X-ray) (Udachin vd, 2001; Takeya vd, 2010; Udachin vd, 2011) deneyleridir. Klatrat hidratların sentezi sırasındaki konuk molekülleri ve termodinamik şartlar, oluşacak hidratın yapısını belirleyen temel unsurlardır. Bu tez kapsamında incelediğimiz deneyler, eter moleküllerinin varlığında, farklı iki yöntem ile sentezlenen düşük basınç (bar düzeyinde) deneyleridir. Bu nedenle, diğer deneysel veriler burada tartışılmamıştır.

Klatrat hidratların termodinamik çalışmaları ve kararlılıkları açıklanırken, istatistiksel teori olan van der Waals-Platteeuw teori kullanılmaktadır. Bu teori dört varsayıma dayanmaktadır: 1) kafesler en çok bir konuk içerir, 2) konuk molekülleri birbiri ile etkileşmezler, 3) konak kafes, mevcut olan konuk moleküllerin sayısından ve doğasından etkilenmez (bir kafesin içerisindeki konuk molekülünün hareketi, mevcut olan konuk moleküllerinin sayısına ve türüne bağlı değildir), 4) hidrat

örgüsü, konuk molekül tarafından bozulmaz (Van Der Waals ve Platteeuw 1959; Koh, 2002). Genellikle, gaz hidratların modellenmesi çalışılırken, yukarıda bahsi geçen bu teorinin varsayımları kullanılmaktadır.

Teorik olarak literatürde çalışılmış konuların büyük bir kısmını, klatrat hidratların kristal oluşumunu, çekirdeklenmesini ve büyümesini (Vatamanu ve Kusalik 2006; Liang ve Kusalik 2010; Vatamanu ve Kusalik 2010; Jacobson vd, 2011a; Jacobson ve Molinero 2011b; Liang ve Kusalik 2011a; Liang vd, 2011b), gaz hidratlarının iyi depolama özelliklerinin anlaşılmasına yardımcı olan birden fazla konuk içeren kafesleri (Inerbaev vd, 2004; Strobel vd, 2009), potansiyel zararından dolayı, atmosferden uzaklaştırılmak istenilen CO₂ depolanması (Nohra vd, 2012), ve bu gazın doğada bol miktarda hidrat rezervi olarak bulunan metan gazı ile yer değiştirilerek, hem metan rezerverlerinin kullanılması hem de CO₂ uzaklaştırılması (Dornan vd, 2007; Nohra vd, 2012), H₂ gazının depolanması koşullarının incelendiği yüksek basınç çalışmalarını (Atamas vd, 2013) içermektedir.

Tez kapsamında incelenen problemlerden bir tanesi konuk moleküllerin su ile yaptığı etkileşimleri incelemektir. Yapılan deneysel çalışmalarda (Buch vd, 2009; Alavi vd, 2009; Susilo vd, 2009; Monreal vd, 2010; Monreal vd, 2011; Alavi vd, 2011) konuk molekül ile konak molekül arasında hidrojen bağı olduğu bildirilmiştir. Bu kapsamda, Alavi ve grubu bir seri hesaplamalar yapmıştır: sI yapısında etanol-CO₂ çifte klatrat hidratını (Alavi vd, 2011), sII yapısında alkoller (etanol, 1-propanol, 2-propanol), propan ile bütan moleküllerini (büyük kafes konuğu) ve CH₄ molekülünü (küçük kafes konuğu) (Alavi vd, 2010), bir başka çalışmada ise eter (THF ve THP gibi) moleküllerini basit hidrat olarak sII yapısında incelemişlerdir. Bu çalışmalarda, eterler ve alkollerin, konak su molekülleri ile hidrojen bağı yaptığı bildirilmiştir. Bu tür etkileşimlerin, teorik olarak çok çalışılan bu sistemlerde gözlenmemiş olması, yukarıda bahsi geçen van der Waals-Platteeuw teorisinden doğan potansiyel enerji eşitliğinin kullanılıyor olmasından kaynaklanmaktadır.

Deneysel verilerde gözlenen çeşitli konuk molekülleri ile konak su molekülleri arasındaki hidrojen bağlanmasının incelenmesi ile ilgili yığın çalışması, Alavi tarafından rapor edilmiştir (Alavi ve Ripmeester 2012). Bu çalışmayı yukarıda

belirtilen çalışmalardan farklı kılan küçük kafes molekülünün ve büyük kafes molekülünün konak su molekülleri ile yaptığı hidrojen bağlanmasına katkısının araştırılmasıdır. Bu amaçla, küçük kafes konukları CO₂, H₂S, CH₄, Xe seçilmiş ve CO₂ molekülünün, THF molekülünün su ile yaptığı hidrojen bağına stabilize ettiği ifade edilmiştir. Ayrıca, aynı çalışmada 183-263 K sıcaklık arasında CO₂ molekülü küçük kafes konuğu, THF büyük kafes konuğu olan sistemde, THF molekülünün hidrojen bağı yapması incelenmiştir. Sıcaklık arttıkça hidrojen bağı yapma özelliğinin azaldığı gözlenmiştir. Bu çalışmada, klasik moleküler dinamik simülasyonu kullanılmış ve konuk-konuk arasındaki etkileşim göz önünde bulundurulmamıştır (van der Waals-Platteeuw teorisinde söylendiği gibi). Değişik türden küçük kafes konukları ile deneyleri yapılan ve bir kısmına kuantum mekaniksel olarak katkıda bulunduğumuz çalışmada, konuk moleküllerinin doğası, bazı eterlerin hidrojen bağına stabilize ederken (HCN-THF gibi), bazısında küçük kafes konuğu olup olmaması eterin hidrojen bağı yapma davranışını değiştirmedeği önerilmiştir (DME gibi) (Monreal vd, 2011). Ayrıca, Alavi ve arkadaşları, küçük kafes konuklarının davranışlarını açıklamamıştır. Oysa, yapılan deneylerde, eter molekülleri konak su molekülleri ile hidrojen bağı yaparken, duvardan kopan bu hidrojen atomunun stabilizasyonunu, küçük kafes konuklarının temin ettiği önerilmiştir (Monreal vd, 2011). *Dolayısıyla bu çalışmada, hem çift kafes yapıları hem de kristal yapılar, oluşturulan modeller ile küçük ve büyük kafes konuklarının konak molekülleri ile olan etkileşimlerini ve bu etkileşimlere bağlı olarak konuk türlerinin etkisi ilk kez araştırılmıştır. Aynı zamanda yukarıda bahsedilen deneysel gözlemler açıklanmaya çalışılmıştır.* Klasik simülasyonlar, incelenen sistemin büyüklüğü ve simüle edilen zaman skalası bakımından avantaja sahip olsalar da, bu kadar çok tür içeren bu sistemlerde bazı etkileşimleri göz ardı etmektedir (konuk-konuk etkileşimleri gibi). Dolayısıyla, küçük kafesin büyük kafes konuğuna etkisi (veya tersi) şu ana kadar rapor edilmemiştir. Bu tez çalışmasıyla, moleküler dinamik simülasyonları ve elektronik hesaplamalar yardımıyla küçük kafes konuklarının büyük kafes konuklarına davranışları incelenmiştir. Önemli bir parametre olan sıcaklık da, konuk moleküllerinin hidrojen bağı davranışlarındaki etkisi çalışma kapsamında incelenmiştir (Monreal vd, 2011).

2.8. HALOJEN KLATRAT HİDRATLAR

Klor ve brom di halojen molekülleri, gaz hidratları oluşturan ilginç misafirlerdir. Halojen moleküllerden olan klor hidrat, klatrat hidratların keşfinden sonra 1811 yılında Davy tarafından bulunmuş (Davy, 1811) ve 20 yıl sonra da Lowig tarafından brom hidrat oluşumu ve yapısı keşfedilmiştir (Lowig, 1829) . Bu moleküllerin gaz hidratlarının varlığı yaklaşık 200 yıldır bilinmesine rağmen moleküller arası kuvvetler ve entropik etkileri nedeniyle bu türlere ait incelemeler yeni bir çalışma alanıyla başlamıştır. Bu bağlamda klatrat hidratlarda kafes-konuk moleküllerin etkileşimlerinin incelenmesinde konuk moleküller olarak klor molekülü ve brom molekülü kullanılarak, genel anlamda klatrat hidratların kararlılıkların anlaşılmasında önemli rol oynayacağı düşünülmektedir. Brom ve klor konuk moleküllerin çalışmaları daha çok spektroskopik uygulamalar altında yoğunlaşmıştır (Udachin vd, 1997; Kerenskaya vd, 2006). Özellikle bu yapıların bağ oluşumları ve konuk moleküllerin kafes yapısı ile olan etkileşimleri incelenmiştir (Kerenskaya vd, 2008). Su ve diğer organik moleküllerle dihalojen moleküllerinin etkileşimleri Hassel ve arkadaşları tarafından 1950' lerde çalışılmıştır. Atomlar arası yük transferi etkileşimleri di halojen moleküller ve organik moleküller arasında kısa mesafelerde gözlemlenerek yorumlanmıştır (Hassel, 1972). Bazı halojen moleküllerin, diğer organik moleküllerle olan bağ uzunluklarının su ile oluşturdukları bağ uzunluklarına göre (Br...C, Br...O, Cl...C ve Cl...O gibi) daha uzun olduğu belirlenmiştir.

Halojen-su kompleksleri, $X_2...(H_2O)_n$ için birkaç kuantum kimyasal çalışmalar yapılmıştır. Bu komplekslerde bir halojen atomu ile tek bir su molekülün oksijeninin sahip olduğu elektron çifti ile etkileşime girmektedir. Daha büyük bir su-halojen kümelerinde, farklı su molekülleri ile iki halojen atomu arasında asimetric su etkileşimi gözlenmiştir. Bir X-X ve X-X...OH₂ bağ uzunlukları klor veya brom su kompleksleri için incelenmiş ve bu komplekslerde X...O bağ uzunluğu klor için 2.6-2.8 Å arasında iken brom için 2.75-2.85 Å arasında değişmektedir. Su kümeleri ile halojen bağlanma enerjileri, Cl₂ için 3.9 kkal/mol, Br₂ için 2.8 kkal/mol arasında değişmektedir (Janda vd, 2009; Janda vd, 2011 ; www.iupac.org/web/ins/) .

BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEM

Bu tez kapsamında dört temel paket program kullanılmıştır. Bunlar; Gaussian 09 (Gaussian 09, Revision A.1, Frisch vd, 2009), CP2K/Quikstep (Vandevondele vd, 2005; <https://www.cp2k.org>), AIMALL (AIMAll (Version 13.02.26, aim.tkgristmill.com) ve NCIPLOT (Johnson vd, 2010) paket programlarıdır. Her bir paket programının kullanım amacı aşağıda verilmiştir.

3.1. KUANTUM MEKANİKSEL HESAPLAMALAR

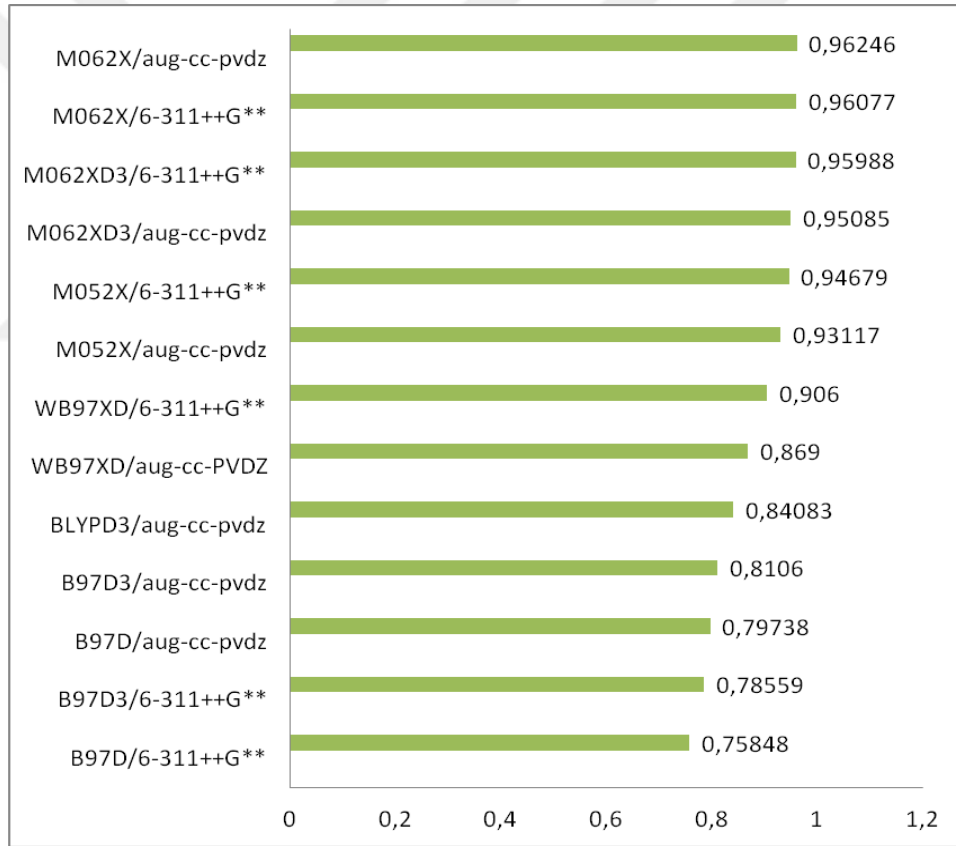
Çalışmamızın bir kısmı Gaussian 09 paket programı ile yapılmıştır. Genel olarak bu paket, kafes yapıları ve kristal çalışmalarından önce sistemin anlaşılabilmesi için önce küçük sistemlerin daha sonra kafes yapılarının davranışlarında kullanılmıştır. Gaussian 09 paket programıyla, DFT seviyesinde hesaplamalarda dağılma (dispersion) etkileşimleri de ilave edilerek optimizasyonlar yapılmıştır. Ayrıca, “atom in molecule” (AIM) çalışması için, AIMALL paketi, Gaussian paketinden hesaplanacak dalga fonksiyonunun input olarak istemektedir. Bu nedenle de Gaussian paket programı kullanılarak, Gaussian hesaplamalarına tabi tutulan yapılar için dalga fonksiyonları hesaplanmıştır.

3.1.1. Metot Ve Temel Set Belirlenmesi

Gaussian 09 paket programında yeni DFT fonksiyonlarının bizim sistemimiz üzerindeki etkileri farklı temel setler kullanılarak incelenmiştir. Bunun için Regresyon testi uygulanmıştır.

Belirlenen sistemlerde He, Ar, N₂, O₂, H₂, CH₄, HCN, SO₂, C₂H₂, CO₂, N₂O, H₂S yapılarının farklı metot ve yöntemle elde edilen monomer bağ uzunlukları deneysel

olarak belirlenen değerlerle karşılaştırmalar yapılmıştır. Böylelikle verilerin genel eğilimini gösteren bir tek eğri türetilmiştir. Herhangi bir veri noktası kesin olamayacağından, her noktadan geçmesi için bir çaba harcanarak elde edilen eğri bir grup olarak alınan noktaların genel şeklini izleyecek şekilde tasarlanarak en küçük kareler regresyonu yapılmıştır. Elde edilen sonuçlardan M062X seviyesinde ve aug-cc-pvdz temel setinde bağ uzunluklarının deneyselle en yakın olduğu görülmüştür. Yapılan karşılaştırmalar sonucunda elde edilen sonuçların regresyon analizi ile elde edilmiş grafik Şekil 3.1’de görülmektedir. Elde edilen sonuçlar arasında 1’e en yakın değerle bu metotla belirlenmiş ve böylece gerek dimer, trimer yapılarımız gerekse kafes çalışmalarımız bu doğrultuda incelenmeye devam edilmiştir.



Şekil 3.1. Farklı metot ve temel setlerle yapılan kuantum mekaniksel olarak monomer değerlerinin deneysel değerlere göre regresyon testi sonuçları.

Ayrıca özellikle Truhlar tarafından geliştirilen M06 fonksiyonu (Truhlar and Zhao 2008) ve Grimme tarafından geliştirilen dispersion (dağılma)-düzeltilmiş yoğunluk fonksiyonlarının (Grimme vd, 2010) zayıf bağlı sistemlerde kullanılabilceği belirlenmiştir.

3.2. AB İNİTİO MOLEKÜLER DİNAMİK SİMÜLASYON HESAPLAMA

Bu çalışmada bilimsel çalışmacılara açık olan (maliyeti sıfır) paket program QUICKSTEP (<http://www.cp2k.org>; Vandevondele vd, 2005) kullanılmıştır. Bu program ile hem geometri optimizasyonları hem de ab initio Moleküler Dinamik simülasyonları gerçekleştirilmiştir. Bu yöntem, bağ kırılması, proton transferi gibi anharmoniklik içeren sistemlerin çalışılmasına olanak kılan iki teknikten biridir. (Diğeri “ampirik değerli bağ” (empirical valence bond (EVB) bu teknik için referans: Warshel, 1997). Programın çıktılarında zamana ve konfigürasyona bağlı özellikleri analiz edilmiştir. Başka bir ifadeyle, atomik seviyede verilen bir zaman diliminde moleküllerin davranışları incelenmiştir. Quickstep, yoğunluk fonksiyonu teorisine (density functional theory) dayalı bir yazılım programıdır. Kullanılacak olan fonksiyonlar ve temel setler için, kuantum mekaniksel sonuçlara karşı metod doğruluğundan sonra en uygun temel sete (DZVP, QZVP vs.) ve fonksiyona (BLYP, PBE vs.) karar verilmiştir. Quickstep, düzlem-dalga temel setlerini kullandığı için BSSE’ den serbesttir (Marx ve Hutter 2000). Ayrıca, DFT hesaplamaların hepsinde dağılma fonksiyon terimi eklenmiştir. Tüm moleküler dinamik çalışmaları, ortalama sıcaklığın yaklaşık 150K-200K aralığında, deneysel sonuçların alındığı sıcaklıklarda yapılmıştır.

Kodlamada, Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT) uygulanmıştır. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT) yöntemi, büyük ve kompleks sistemlerin hesaplanmasına olanak sağlamaktadır. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi ile bir sistem için kuvvet, bağ uzunlukları, titreşim frekansları, elektron yoğunluğu ve toplam enerji gibi birçok özellikler belirlenebilmektedir. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi’nin Kohn-Sham eşitliği ile Gaussian düzlem dalga metodu (plane wave method) kullanılmaktadır (Goedecker vd, 1996). Kohn-Sham orbitalleri atom merkezli Gaussian tipi orbital fonksiyonlarının lineer kombinasyonu kullanılarak genişletilmiştir. Kohn-Sham eşitliği, herhangi bir sistemde etkileşim halinde olan partiküller gibi, etkileşim halinde olmayan partiküller için aynı elektron yoğunluğu türetilerek oluşturulmuştur.

Kohn-Sham eşitliği,

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

Eşitlik (3.1), ile gösterilmiştir. Burada v_{eff} öz-uyum (Self-Consistent Function) yoğunluk fonksiyon potansiyelidir. ε_i , Kohn-Sham orbitali ile ilişkili orbital enerjisidir. ϕ_i , N-partiküllü bir sistem için yoğunluk ise Eşitlik (3.2) ile gösterilmiştir.

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

Moleküler Dinamik Simülasyon hesabında, sistem mol sayısı, hacim ve enerji değişiminden izole halde olarak, sabit enerji (NVE) simülasyonu yapılmıştır. Kristal yapılarımız çoğunlukla hidrojen bağlı sistemleri içerdiğinden dolayı bağ oluşumu ve bağ kırılması gibi durumları açıklamakta NVE, sistemizi açıklamak için daha uygun olmaktadır (Uras-Aytemiz vd, 2006; Siuda vd, 2008).

3.2.1. Parametrelerin Belirlenmesi

Parametrelerin belirlenmesinde uygun fonksiyon ve temel set çalışmaları yapılmıştır. Çizelge 3.1'de Quickstep ve ab initio ile geometri optimizasyonu sonucunda belirlenen yapılardan iki molekül seçilerek, metanın ve karbondioksitin su molekülü ile olan etkileşimine ait yapılarının uzunluklarının farklı yöntemler ile kıyaslaması görülmektedir (bu türden değerlendirme diğer bütün yapılar içinde yapılmıştır). BLYP ve PBE fonksiyonları ile beraber polarize valans çiftli zeta Gaussian temel seti (DZVP) ile polarizasyon fonksiyonunun üç temel seti ile türetilmiş bir kuadrapol zeta gaussian valans temel seti (QZV3P) incelenmiştir. Yöntem analizi yapmak istersek, Quickstep ile yapılan hesaplamalarda PBE yönteminin bu sistem için kuantum mekaniksel sonuçlara daha yakın sonuçlar verdiği görülmektedir. Çalışma kapsamında PBE fonksiyonu Perdew-Burke-Ernzerhof (Perdew vd, 1996) exchange korelasyon fonksiyonu ile beraber DZVP temel seti kullanılmıştır. Kohn-Sham

orbitalleri, atom-merkezli Gaussian-tipi orbital fonksiyonlarının lineer kombinasyonu kullanılarak oluşturulmuştur. Elektronik yük yoğunluğu, düzlemsel dalgaların auxiliary temel set'i kullanılarak tanımlanmıştır. Born-Oppenheimer yüzeyinin on-the-fly ab initio moleküler dinamik simülasyonundan elde edilen enerjiler ve kuvvetler, Goedecker, Teter, and Hutter tipi atomik pseudo-potansiyelleri kullanılarak her MD basamağı için hesaplanmıştır (Goedecker vd, 1996).

Çizelge 3.1. Bazı dimer yapılarının farklı yöntemler ile yapısal analizi.

Bağ uzunluğu (Å)	Quickstep				Kuantum
	BLYP/dzvp	PBE/dzvp	BLYP/qzv3p	PBE/qzv3p	M062X/ aug-cc- pvdz
CH ₄ ...H ₂ O	2,997	2,592	2,780	2,656	2,471
CO ₂ ...H ₂ O	2,787	2,755	2,825	2,833	2,666

Sistemimizi stabilize etmek için son olarak sonsuz sayıda düzlem dalgasının kullanılması olanaksız olduğundan dolayı sistemimizin enerjisini değiştiren yoğunluk sonlandırma noktası (mgrid cut off (Ry)) karşılaştırması yapılmıştır. Çizelge 3.2'de farklı cut off' lar için bulunan enerjiler görülmektedir. Burada en optimum cut off seçilmesi gereklidir. Çünkü 350'den büyük her cut off için programın çalışma süresi çok artmaktadır. Çalışma kapsamında cutt off olarak 300 Ry (1 Ry= 0,5 atomik birim enerji) kullanılmıştır. Kullanılan düzlem dalga sayısı özellikle sistemin enerjisi üzerine çok etkili olduğundan dolayı ne kadar büyük alınırsa sistemdeki hata miktarı da o miktarda elimine edilmesine olanak sağlamaktadır.

Çizelge 3.2. Farklı cutoff ile elde edilen enerjiler.

Cutoff, Ry	PBE/dzvp			
	250	280	300	350
H ₂ O	-17,176608	-17,178491	-17,181754	-17,185625
CH ₄	-8,0504121	-8,0513460	-8,0529603	-8,0548642
CH ₄ ...H ₂ O	-25,230073	-25,232907	-25,237893	-25,243560

Sıcaklık parametresi olarak deneysel veriler ışığında düşük sıcaklıklarda ortalama 160 K sıcaklıkta çalışılmıştır.

3.3. AIMALL TEORİSİ HESAPLAMA

Tez kapsamında “Bader’in Atom in Molecules Teorisi (AIM)” kullanılmıştır. Çalışma kapsamında çift kafes yapıları dışındaki tüm küme çalışmalarında AIM çalışması yapılmıştır. Bu teori kısaca atom ve bağ ilişkisini kullanışlı, basit, güçlü ve kesin bir şekilde açıklamaktadır. Özellikle, kimyacıların açıklamada veya yorum yapmakta zorlandığı birçok soruya cevap verebilmektedir. Örneğin; Schrödinger eşitliği çözülen bir molekülde hangi atomlar bağ yapmaktadır? Bir moleküldeki bir atomu tanımlayabilir miyiz? Nükleer pozisyonları değiştiğinde, bağ düzeni nasıl değişir? Bir atomdan diğerine ne kadar yük transfer olur? Polarize olmuş bir atomun (moleküldeki) elektron yoğunluğu ne kadardır? Moleküldeki asidik bölgeler neresidir? Nükleofilik atak için tercih edilen bölgeler neresidir? gibi daha birçok soruya cevap verebilen bu teori özellikle hem kovalent hem de kovalent olmayan moleküler etkileşimlerin anlaşılmasında mükemmel bir teoriksel araçtır (Popelier, 2000).

AIM yaklaşım teorisi, özellikle hidrojen bağlı etkileşimlerin aydınlatılmasında etkilidir. Bağ kritik noktalarındaki (BKN) elektron yoğunluklarının topolojik özellikleri ile etkileşimlerin doğası incelenir. Hidrojen bağı kritik noktalarındaki elektron yoğunluğu (ρ) ve elektron yoğunluğunun Laplasyanı ($\nabla^2\rho$) hidrojen bağı etkileşimlerini ölçmek için bir kriter olarak kullanılır (Popelier, 2000). Literatürde, hidrojen bağı kritik noktalarının (ρ) ve hidrojen bağı uzaklıklarının doğrusal bir ilişki

içinde olduğunu gösteren birçok önemli makaleler mevcuttur (Popelier, 1998; Cubero vd, 1999; Grabowski, 2001; Scheiner vd, 2001; Wojtulewski ve Grabowski 2005). Bu makalelerde, elektron yoğunluğu (ρ) ve elektron yoğunluğunun Laplasyanının ($\nabla^2\rho$) hidrojen bağ gerilmesi ile doğrusal ilişki içinde olduğu belirtilmiştir. Ayrıca 2011 yılında hidrojen bağ tanımı UIPAC tarafından tekrar tanımlanmıştır. Buna göre hidrojen bağlı etkileşimleri analiz etmek için kullanılan enerji, yapısal ve spektroskopik özellikler dışında, hidrojen bağlı bir sistem için topolojik olarak elektron yoğunluğu analizi yapıldığında H...Y etkileşiminde genellikle bir bağ yolunun ve bu noktada bağ kritik noktanın gözleneceği ifade edilmiştir (Arunan vd, 2011a; Arunan vd, 2011b).

3.4. NCI TEORİSİ HESAPLAMA

Kovalent olmayan etkileşimler, birçok kimyasal, biyolojik ve teknolojik problemleri anlamak için önemli rol oynamaktadır. Makromoleküllerin büyüklüğü nedeniyle, onların van der Waals yarıçaplarına göre atomlar arasındaki ikili mesafelere dayalı olarak van der Waals etkileşimleri (VDW), sterik çatışma (SC) ve hidrojen bağlarını belirlemek için oluşturulmuş yaklaşımlar mevcuttur. Son zamanlarda alternatif bir bakış açısı geliştirilmiştir. Kovalent olmayan etkileşimler yöntemi (Non-covalent interaction (NCI)) elektron yoğunluğuna odaklanmış bir metottür. (Johnson vd, 2010). Bu NCI, çeşitli kimyasal uygulamalarda genellikle transfer olmanın ve hesaplamının çok hızlı olmasının ikili avantajları vardır, çünkü promolecular yoğunluklar hesaplanabilmektedir. Bu nedenle, NCI analizi ile kovalent olmayan etkileşimlerin incelenmesi ayrı bir potansiyel değer taşır ve proteinler, DNA dahil olmak üzere büyük sistemler için de geçerlidir. Burada, her iki kendinden tutarlı kuantum mekanikselin yanı sıra promolecular yoğunlukları kullanılarak, NCI hesaplama algoritmaları, zayıf etkileşimlerin görüntülenmesi ve analizleri için bunların uygulanmasını tarif etmektedir.

NCI PLOT küçük dimerlerinden büyük biyomoleküllere kadar geniş bir aralıkta molekül içi ve molekül arası kovalent olmayan etkileşimlerin (hidrojen bağları, π - π etkileşimleri, ...) grafiksel olarak görselleştirilmesine ve hesaplamasına olanak sağlayan bir programdır.

NCI (kovalent-olmayan etkileşimlerle) elektron yoğunluğu (ρ) ve indirgenmiş yoğunluk eğimine (RDG, s) dayalı bir görselleştirme endeksi olarak tanımlanır:

$$s = \frac{1}{2(3\pi^2)^{1/3}} \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{4/3}} \quad (3.3)$$

burada sabit katsayı göz ardı edilmiştir ve $\nabla\rho(r)$ elektron yoğunluğunun eğimidir (gradyenti). Kovalent olmayan bir temas düşük yoğunluklarda, düşük yoğunluk eğimi (RDG) bölgeleri ile tespit edilebilir. NCI yöntemi ile atomlar arası bölgelerde mevcut olan 3-boyutlu yüzey şekillerinin yakın temas yüzeyleri arasındaki tüm etkileşimlerin kararlı veya kararsız olarak tanımlanması mümkündür. NCI ayrıca homojen bir elektron gazının dağılımı ile ilgili elektron yoğunluğunda sapma alanlarını tanımlamaktadır. RDG yoğunluk kuyruklarında (çekirdeklerden uzak mesafelerde) çok büyük pozitif değerlere sahipken, sıfır bölgesine doğru yaklaştıkça atomlar arası etkileşimler görülmektedir. Bu özellikler, $\rho(r)$ karşısında RDG haritası ile açıklanabilir.

Bu tür bölgeler içerisinde, $\rho(r)$ azalması ile RDG' nin üstel artması karşısında ani düşüşler gibi etkileşimler görünebilir. Bu düşüşler, anlamlı kimyasal yorumlara izin vererek, RDG'nin iso-yüzeyleri aracılığıyla görüntülenebilir. NCI tanımlanmasında kararlı ve kararlı olmayan her iki etkileşimi sınıflandırmak amacıyla, elektron yoğunluğunun ikinci türevi kullanılabilir. Yoğunluğun Laplasyanı, $\nabla^2\rho$, güçlü etkileşimlerin farklı çeşitlilikte olanları ayırt etmek için yaygın olarak kullanılan bir araçtır. Bağ etkileşimini daha ayrıntılı anlamak için, Laplasyan genellikle maksimum varyasyon üç ana eksen boyunca katkıların toplamı olarak ayrıştırılır. $\nabla^2\rho(r) = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$ ($\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \lambda_3$) (Atom-molekül teorisinde kullanılan) bileşenlerine sahiptir ve bu bileşenler genellikle kimyasal bağın analizinde kullanılmaktadır. Hessian-matrisinin öz değerleri $\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \lambda_3$ sırasına göre tanımlanmıştır. Çekirdeklere veya non-nükleer çekicilerde, yoğunluk bir yerel maksimuma ulaşır ve her üç özdeğer negatiftir. Bağlanmış atomlar arasında atomlar arası bölgelerde, bir pozitif ve iki negatif öz ($\lambda_1 < 0$, $\lambda_2 < 0$, $\lambda_3 > 0$) varlığı ile karakterize edilir. Kovalent etkileşimlerde ise, negatif katkıları hakim olan ve elde edilen Laplasyan negatiftir.

Zayıf ve kovalent olmayan etkileşimler için, atomlar arasındaki bölgede Laplasyan, bağımsız bir şekilde bağlı veya eşlenmemiş olsun, pozitif bir katkı yapmaktadır. Bu nedenle, ister bağlı olsun ($\lambda^2 < 0$) ister bağlanmamış olsun ($\lambda^2 > 0$) etkileşimleri ayırt etmek amacıyla λ^2 işareti kullanılabilir. λ^2 işaretinin analizi ile kovalent olmayan etkileşimlerinin farklı türleri arasında ayırt etme imkanı sağlar. Eğim iso-yüzeyler $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ nin hesaplanan değerlere göre etkileşim gücünün iyi bir göstergesi olduğu bulunmuştur. $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ nin büyük negatif değerleri çekici etkileşimlerin göstergesi (hidrojen bağı veya dipol-dipol gibi) iken büyük pozitif değerleri ise bağlanmamış etkileşimleri göstermektedir. Sıfıra yakın değerler ise çok zayıf van der Waals etkileşimleri göstermektedir.

Topolojik olarak, bir etkileşim boyunca yoğunluk her zaman çekirdeklerdeki yoğunluktan daha az olacaktır ve bu nedenle en az bir λ özdeğer (yukarıda belirtilen sıralamaya göre $\lambda_3 > 0$ olduğu için) pozitif olacaktır. λ_2 , elektron yoğunluğunun etkileşime dik olan bir ekseninde bölgesel olarak tükendiğini ($\lambda_2 > 0$) veya konsantre olduğunu ($\lambda_2 < 0$) gösteren faydalı bir belirtisidir. Atomlar arası bölgede kararlı olmayan herhangi bir etkileşim (sterik etkileşimler) elektron yoğunluğunun tükenmesini gösterirken, kararlı olan etkileşimler (hidrojen bağları gibi) elektron konsantrasyon bölgesini göstermektedir. Buna ek olarak, $(\lambda_2)\rho(r)$ işaretine karşı gelişen RDG grafikleri, dolayısı ile NCI grafikleri; konsantrasyon veya tükenme bölgelerindeki ani düşüşlerin olduğu etkileşimleri göstermektedir. NCI ile, atomlar arası (bağlar) bölgelerdeki etkileşimleri belirlemek mümkün olmaktadır.

3.5. HİDROJEN BAĞLI SİSTEMLERDE TOPLANAMAMA (NON-ADDİTİVE) ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Hidrojen bağlı sistemlerde, hidrojen bağının ölçüsü ‘kooperatif etkisi’ ile açıklanmaktadır (Frank ve Wen, 1957). İki den fazla moleküler kümelerde kooperatif etkisi önemli bir faktördür. Buna göre X-H...Y-H...Z gibi bir hidrojen bağlı sistemde, proton verici olan X-H ve proton alıcı Y-H arasında bir hidrojen bağı oluşmaktadır. Proton alıcı olan Y-H, aynı zamanda proton verici olarak Z’ye bağlandığında, X-H...Y ve Y-H...Z arasındaki hidrojen bağı daha da güçlü olacaktır. Böyle bir durumda ‘Kooperatif etki’ kümeye pozitif bir katkı yapmış olur. Kısaca,

toplam etkileşim enerjisi, molekül çiftlerinin her birinin tek başına toplam etkileşim enerjisinden daha büyüktür. Kooperatif etki aynı zamanda kümelerin dipol momentlerini ve frekanslarını da değiştirmektedir (Maşlakcı, Tez 2010).

X-H...Y-H...Z hidrojen bağ sisteminde, X-H ve Y-H aynı anda Z' ye proton verici olarak davranması durumuna 'anti-kooperatif etki' denilmektedir. Böylelikle sistemin toplam etkileşim enerjisi, molekül çiftlerinin toplam enerjisinden daha az olacaktır. Hem kooperatif etki hem de anti-kooperatif etki, moleküler kümelerde toplanamama etkisi (non-additive) için birer örnektir. Toplanamama etkisi, ikiden fazla molekül içeren kümelerin etkileşim enerjilerine sağlanan katkıdır (Maşlakcı, Tez 2010).

Toplanamama özelliği,

$$\Delta E_{\text{noadd}} = \Delta E_{\text{etk,ABC}} - \Delta E_{\text{etk,AB}} - \Delta E_{\text{etk,BC}} - \Delta E_{\text{etk,AC}} \quad (3.4)$$

eşitliği ile verilerek etkileşim enerjisi hesaplanmaktadır. Burada $\Delta E_{\text{etk(ABC)}}$, kompleksin monomere karşı hesaplanan etkileşim enerjisidir. $\Delta E_{\text{etk,AB}}$, $\Delta E_{\text{etk,BC}}$ ve $\Delta E_{\text{etk,AC}}$ ise dimerlerin monomere karşı ayrı hesaplanan etkileşim enerjileri olarak tanımlanmaktadır. Etkileşim enerjisi hesaplamalarında, trimer kompleksleri için Boys ve Bernardi'nin önerdiği "temel set üst üste gelme hatası" (Basis Set Superposition Error) kullanılmaktadır (Boys ve Bernardi, 1970). Kullanılan temel set'in genişliği arttıkça elde edilen sonuçların (etkileşim enerjisi vs.) daha kötüye gittiği belirlenmiş fakat dağılma etkileşiminde küçük temel set kullanılmasıyla, bu kötü tanım telafi edilebilmiştir. Küçük temel set'ler, temel set üst üste gelme hatasından dolayı ayrı bileşenlerden daha çok kompleksleri stabilize etmektedir. Temel set üst üste gelme hatası,

$$\text{BSSE} = \Delta E_{\text{etk}} = \Delta E_{\text{kompleks}} - [(E_A) + (E_B) + (E_C)] \quad (3.5)$$

trimer için her bir monomerin ayrı ayrı enerjileri toplanarak kompleksin enerjisinden çıkarılarak Eşitlik (3.5) ile bulunur. Bu eşitlikte, $\Delta E_{\text{kompleks}}$ trimer kompleksin etkileşim enerjisi olarak, E_A , E_B ve E_C ise monomerlerin ayrı ayrı oluşturdukları

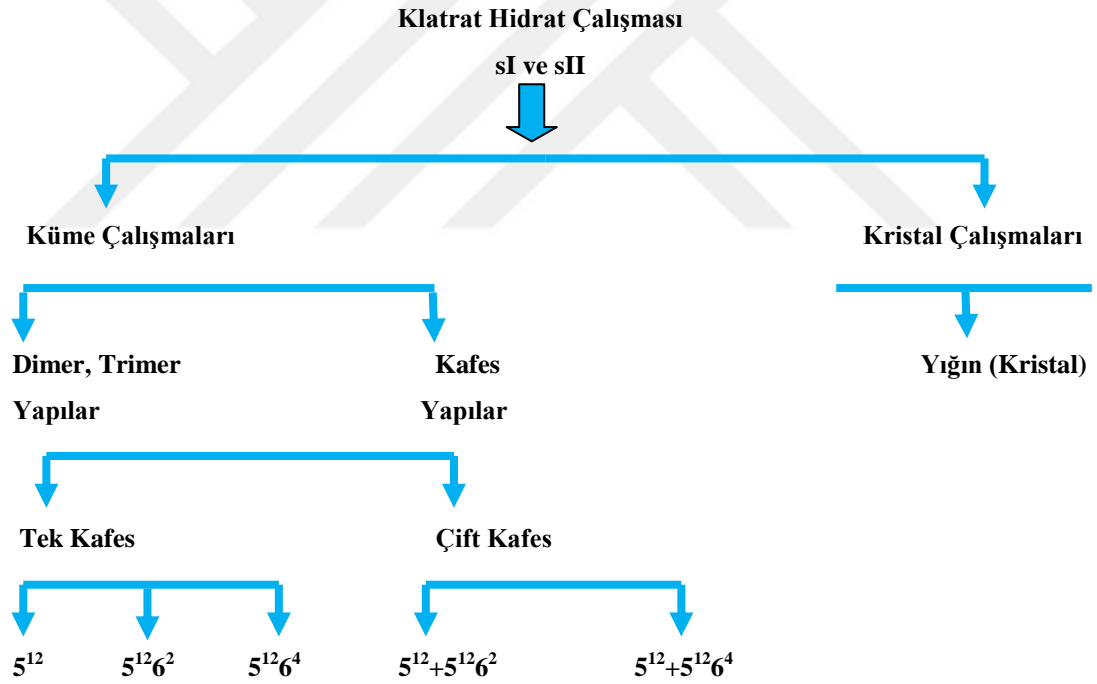
etkileşim enerjileri olarak tanımlanmaktadır. Burada sırası ile AB, BC ve AC dimerlerinin etkileşim enerjileridir ve Eşitlik (3.6)'da belirtildiği gibi hesaplanmıştır;

$$\Delta E_{\text{etk,AB}} = E_{\text{AB}} - E_{\text{A}} - E_{\text{B}} \quad (3.6)$$

monomerlerin (E_{A} ve E_{B}) ve dimerin (E_{AB}) enerjileri, kompleksin full temel seti kullanılarak hesaplanmıştır (Maşlakcı, Tez 2010).

3.6. KLATRAT HİDRAT ÇALIŞMASI AKIŞ ŞEMASI

Yapılan tez çalışmasının akış şeması aşağıda verilmiştir. Çalışma adımları belirtilen şemadaki başlıklar altında ayrıntılı olarak açıklanmıştır.



3.6.1. Dimer Ve Trimer Çalışmaları

Bu çalışmalar farklı türden dimer ve trimer çalışmaları içermektedir. Küme çalışmalarının amacı kristal çalışmalarına geçilmeden önce sistemin küçük kümeler üzerinden incelenmesini amaçlamaktadır. Tüm dimer ve trimer çalışmalarında, farklı seviyeden optimize edilen her bir yapının bağlanma enerjilerinin BSSE (Basis Set Superposition Error) hesabı ile düzeltilmesi gerektiği bilinmektedir (Peterson ve Dunning 1995; Woon vd, 1996; Van Mourik ve Dunning 1997). Tüm çalışmada, BSSE hesabı, Boys ve Bernardi (Boys ve Bernardi 1970) yöntemi ile yapılmıştır.

Yapılan çalışmalar ve amaçları kısaca şöyle özetlenebilir:

1. X...H₂O ve X...2(H₂O); (X= He, Ar, N₂, O₂, CH₄, dimetil eter, etilen oksit, tetrahidrofuran, HCN, SO₂, C₂H₂, CO₂, N₂O, H₂S): Tamamı buhar yönteminde, küçük kafes konukları olan CO₂ veya N₂O molekülleri, kullanılan taşıyıcı gaz (ki miktarı diğerinin en az on katı olarak kullanılmaktadır) molekülleri ile küçük kafesin doldurulması sırasında belli oranlarda yarıştıkları tespit edilmiştir (sII yapısı için). Taşıyıcı gazlar, He, N₂, hava, N₂/CH₄ karışımı ve CH₄ (Uras-Aytemiz vd, 2011) daha sonraki çalışmada O₂ ve Ar da ilave edilmiştir (Uras-Aytemiz vd, 2012). Bir yaklaşıma göre (Brown, 1995; Uras-Aytemiz vd, 2011) reaksiyon hücrelerini doldurur doldurmaz alınan ilk ölçümde, su damlacıklarına en kuvvetli tutunan, aynı zamanda oluşan klatrat hidratında küçük kafes misafiri olabilir açıklaması yapılsa da tam olarak bu konu henüz aydınlatılamamıştır. (Su)_n...X (n=1-2, X= CO₂, N₂O, CH₄, O₂, H₂, N₂, He, Ar, C₂H₂, HCN, H₂S, SO₂) dimer ve trimerleri sistematik olarak M062X seviyesinde ve temel set aug-cc-pvdz ile kuantum mekaniksel olarak incelenmiştir. Veriler Gaussian ve AIMALL paket programları ile çalışılmıştır. Trimerler için, hidrojen bağının bir özelliği olan kooperatif etki (pozitif kooperatif etki) veya azaltıcı etki yapabilir (negatif kooperatif etki) (bu tür çalışmalar, farklı sistemler için daha önce çalışılmıştır (Balcı vd, 2007; Balcı ve Uras-Aytemiz 2011). Bu çalışmada, AIM teorisi-hidrojen bağının kuvvetini anlamak için çok çalışılmasına rağmen kooperatif etkisi ile nasıl değişmektedir sorusuna cevap aranmıştır. Literatürde bu tür bir bağıntı AIM teorisi için yapılmamıştır. Bunun için, bağ kritik noktalarındaki elektron yoğunlukları (bunların Laplasyanları), eklenen molekül ile nasıl değişir incelemesi yapılmıştır. Ayrıca yine bu sistemler için NCI teorisi de uygulanmış ve su

molekülleri varlığında AIM teorisinin anlatmada yetersiz kaldığı belirlenmiş ve bazı etkileşimlerin belirlenmesinin gerekli olduğu sonucuna varılmıştır. Bu değişik etkileşimlerin olduğu sistemlerin elektron yoğunluklarının değişim aralığı incelenmiş ve iso-yüzeyleri gösterilerek etkileşimlerin niteliği belirtilmiştir. Çalışmanın bir sonraki adımında ise bu küçük moleküllerin kafes içerisindeki davranışları incelenmiş ve bu kısım etkileşimleri anlaşılmasına yardımcı olması amaçlanmıştır.

2. Eter...su dimer ve trimerlerinin hesaplanması: Bu sistemler (eter...(H₂O)_n, eter=DME, EO, TMO, THF ve n=1-2) daha önce farklı seviye ve farklı temel setlerle klatrat hidratların özelliklerini anlamak için çalışılmış (Maşlakçı, Tez 2010) ve dimer yapılarının Harmonik yaklaşımdan hesaplanan verileri, deneysel veriler ile karşılaştırılarak yayınlanmıştır (Monreal vd, 2011). Bu tez kapsamında M062X seviyesinde ve temel set aug-cc-pvdz ile hesaplamalar yapılarak enerji diyagramları sonuç kısmında verilmiştir. Bu kapsamda elde edilen bu veriler QUICKSTEP çalışmaları için referans olarak kullanılmıştır. AIM çalışması, eter...su dimer ve trimerleri için yapılarak, kafes yapılarındaki eter-kafes sistemleri için karşılaştırılmıştır.

3.6.2. Kafes Yapıları

3.6.2.1. Tek Kafes İçeren Yapılar

Çalışmanın bu kısmı değişik büyüklükteki klatrat hidrat modelleri ve bunlara ait kafes yapılarına konuk moleküllerin etkileşimlerini içermektedir. Kafes yapıları, tek ve çift kafes yapıları olmak üzere iki farklı başlık altında incelenmiştir. Çalışma boyunca, küçük ya da büyük kafesler sadece bir tane konuk molekül içermektedir. Küçük kafeslere He, Ar, N₂, O₂, H₂, CH₄, HCN, SO₂, C₂H₂, CO₂, N₂O, H₂S molekülleri, büyük kafeslere DME, EO, TMO ve THF molekülleri ilave edilmiştir. Tez kapsamında Gaussian 09 ve Quickstep ile DFT (B3LYP) seviyesinde hesaplamalara dağılma (dispersion) etkileşimleri de ilave edilerek her bir kafes yapısı için kararlılık, aşağıda verilen eşitlik ile etkileşim enerjisi hesaplanmıştır. DFT hesabında kullanılacak olan temel set, dimer yapıları için doğrulama işleminden

geçen setler olacaktır. Ayrıca tüm çalışmalarda, BSSE hesabı (Boys ve Bernardi 1970) yapılmıştır.

$$\Delta E_{\text{etk1}} = E_{\text{kafes+konuk}} - (E_{\text{kafes}} + E_{\text{gaz}}) \quad (3.7)$$

Yukarıda verilen Eşitlik (3.7)'de ΔE_{etk1} etkileşim enerjilerini, $E_{\text{kafes+konuk}}$ optimizasyon işlemi sonunda elde edilen kafesle beraber içindeki gaz molekülünün toplam enerjisini, E_{kafes} içerisinde konuk gaz molekülü olmadan toplam enerjisini ve E_{gaz} gaz molekülünün izole halde enerjisini içermektedir.

Değişik büyüklükteki klatrat hidrat modelleri ve bunlara ait kafes yapılarına konuk moleküllerin etkileşimleri için AIM teorisi kullanılmıştır. Literatürde daha önceden bu konuk moleküllerin kafes yapıları ile etkileşimlerini açıklayan bir çalışma mevcuttur. Bu çalışmada gaz molekülü kafesin merkezine yerleştirilerek elektron yoğunlukları hesaplanmıştır (Kumar ve Sathyamurthy 2011). Ancak, gaz molekülleri sürekli olarak hareket ettiği için gaz moleküllerini kafesin tam ortasında düşünmek yerine farklı noktalarda da olacağı düşünülmelidir. Dolayısıyla, bu tez çalışmasında kafes içerisine moleküller en az dört farklı pozisyonda yerleştirilmiştir. Böylece, farklı gaz molekülleri ile oluşturulacak tek kafesli klatrat hidrat modellerindeki farklı tür etkileşimler (hidrojen bağı veya daha zayıf etkileşimler gibi) bağ kritik noktalarındaki elektron yoğunlukları (ρ) ve elektron yoğunluklarının Laplasyanları ($\nabla^2\rho$) bu kafes yapılarının etkileşim enerjileri ile kıyaslanarak bir skala oluşturulup, analiz edilmiştir. AIM teorisi ile bazı etkileşimleri tanımlamadaki yetersizliği nedeniyle tek kafes yapılarında da NCI teorisi kullanılarak çoklu polarizasyon etkisinin olduğu durumda kafesin içerisine konulan konuk gaz moleküllerinin kafesin su molekülleri ile nasıl bir etkileşimde olduklarının anlaşılmasında büyük bir katkı sağlamıştır. Bu bağlamda hidrojen bağı veya daha zayıf etkileşimler gibi farklı tür etkileşimlerin NCI teorisi ile elektron yoğunluklarının değişim skalası belirlenmiştir. Ayrıca bu değişimler iso-yüzey haritalarının verildiği resimlerle ifade edilmeye çalışılmıştır. Bilgimiz dahilinde NCI grafikleri tek kafes yapılarına şimdiye kadar hiç uygulanmamıştır.

3.6.2.2. Çift Kafes İçeren Yapılar ($5^{12}+5^{12}6^2$, $5^{12}+5^{12}6^4$)

Çift kafes yapıları, hem sI hem de sII (5^{12}) için aynı olan küçük kafeslerin yanına sI için $5^{12}6^2$, sII için de $5^{12}6^4$ büyük kafesler ilave edilerek elde edilen kümeleri ifade etmektedir. Bu tez çalışmasında, büyük kafeslerde bulunan eter moleküllerinin kararlılıklarının, küçük kafese yerleştirilen küçük konuk moleküller varlığında nasıl değiştiği ya da büyük kafesteki eter molekülleri değiştirilerek küçük kafesteki gaz moleküllerinin kararlılıklarının nasıl değiştiği sorularına cevap aranmıştır. Ayrıca yukarıda açıklandığı üzere, büyük kafeste bulunan eter molekülleri varlığında küçük kafesteki konuk moleküllerin kararlılıkları ya da küçük kafesteki konuk moleküller varlığında büyük kafesteki eter molekülü kararlılıklarının nasıl değişeceği aşağıda verilen Eşitlik (3.8) ile hesaplanmıştır.

$$\Delta E_{\text{etk}} = E_{\text{kompleks}} - E_{\text{gaz}(X)+\text{çiftkafes}} - E_{\text{gaz}(Y)} \quad (3.8)$$

Eşitlik (3.8) için, ΔE_{etk} etkileşim enerjisini, E_{kompleks} çift kafeste, büyük kafes ve küçük kafeste konuk gaz molekülleri ile beraber optimizasyonu sonucu elde edilen toplam enerjiyi, $E_{\text{gaz}(X)+\text{çiftkafes}}$ $X=\text{DME}$, THF , TMO gibi büyük kafesin konuk olduğu ve küçük kafeste gaz molekülü olmadan hesaplanan enerjiyi ve $E_{\text{gaz}(Y)}$ $Y=\text{CO}_2$, CH_4 gibi küçük kafese konuk olan moleküllerin monomer enerji değerlerini içermektedir. Örneğin; büyük kafeste DME varlığında küçük kafese CO_2 veya CH_4 ilave edildiğinde eterin kararlılığı hesaplanabilir. Bunun tam tersi olarak, $E_{\text{gaz}(X)+\text{çiftkafes}}$ $X=\text{CO}_2$, CH_4 gibi küçük kafesin konuk molekülleri olduğu ve büyük kafesin gaz molekülü olmadan hesaplanan enerjiyi ve $E_{\text{gaz}(Y)}$ $Y=\text{DME}$, THF , TMO gibi büyük kafese konuk olan moleküllerin monomer enerji değerlerini içermektedir. Örneğin; küçük kafeste CO_2 varlığında büyük kafesteki eter molekülleri değiştirilerek CO_2 için kararlılık hesabı yapılabilir. Bu bağlamda büyük ve küçük kafeslerdeki moleküllerin birbirinin kararlılığını nasıl etkiliyor sorusunu araştırmak amacıyla, NCI metodu ile küçük kafes konuklarını değiştirdiğimizde elektron yoğunluğu aralığının nasıl değişeceği, yada küçük kafes konuğu yok iken büyük kafes konuğunun NCI grafiğini, küçük kafes konuğu konulduğunda elde edilen

değişiklikler ile karşılaştırma yapılmıştır. Bilgimiz dahilinde NCI grafikleri çift kafes yapılarına şimdiye kadar hiç uygulanmamıştır.

3.6.3. Kristal Çalışmaları

3.6.3.1. Yığın (Kristal) Çalışmaları

Bu kısımda sI ve sII klatrat hidratların birim hücrelerinden yola çıkarak kristal yapıları üç boyutlu periyodik sınır koşulları kullanılarak yığın olarak incelenmiştir. sI yapısı, kübik birim hücrededir ($a=12,03 \text{ \AA}$) ve 46 tane su molekülü içerir. Birim hücresi, 2 tane küçük kafes (5^{12} olarak ifade edilen 12 tane pentagon yüzü olan kafes) ve 6 tane büyük ($5^{12}6^2$, 12 pentagon ve 2 hegzagon yüzü olan) kafes içerir. sII yapısı da kübik birim hücreye sahiptir ve $a=17,3 \text{ \AA}$ dur. Birim hücresinde 16 tane 5^{12} ve 8 tane $5^{12}6^4$ kafesi vardır ve toplam 136 tane su molekülü içerir. sI ve sII kristal yapıları için deneysel datalar (Buch vd, 2009) ve (Monreal vd, 2010) den alınmıştır. Literatürde klatrat hidratlarda gözlenen konuk-konak etkileşiminin çalışıldığı bir tane de yığın çalışması bulunmaktadır (Alavi ve Ripmeester 2012). Bu çalışmada, Van der Waals ve Platteeuw teorisi göz önünde bulundurularak kafesler içindeki gaz moleküllerinin birbirileri ile etkileşimleri yok sayılmaktadır. Ayrıca, literatürde yapılan farklı klasik simülasyon ve Force Field hesaplamalarının hepsinde bu teori göz önünde bulundurulmuştur. Bu kısımda literatürden farklı olarak yığın çalışmaları elektronik olarak hesaplanacağı için gaz molekülleri arasındaki etkileşimlerde göz önünde bulundurulacaktır. Oluşturulan kristal yapılar daha önceden küme çalışmalarında testi yapılan uygun fonksiyon ve temel set ile optimizasyona tabi tutulmuş ve daha sonra da kristal yapılar düşük sıcaklıklarda (deneysel veriler ışığında) moleküler dinamik koşturmaya tabi tutulmuştur. Bu çalışmanın bir amacı belirlenen sıcaklıkta kafes yapılarına eklenen gaz moleküllerinin belirli sıcaklıkta hidrojen bağ ömürlerinin simülasyon süresince nasıl değiştiğini gözlemlemektir. İkinci olarak kafes içerisine yerleştirilen konuk moleküllerin birbirlerine etkisini incelemektir. Buna göre konuk moleküllerin simülasyon süresince yaptıkları hidrojen bağları ve ortalama pozisyonları Radyal Dağılım Eğrisi (RDF) ile hesaplanmıştır. Bunun yanında farklı gaz moleküllerin yapısal parametreleri simülasyon süresince nasıl değiştiği analiz edilmiştir. Dolayısıyla; bu çalışmada yukarıda adı geçen büyük

kafes yapılarının konukları olan eter serilerinin ve küçük kafes yapılarına konuk olan moleküllerin (HCN, CO₂ vs. gibi) belli sıcaklıklarda klasik ve klasik olmayan davranışları incelenmiş ve deneysel veriler ile karşılaştırılmıştır.



BÖLÜM 4

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. ETER...X (ETER=DME, EO, TMO, THF VE X=CO₂, N₂O) KÜMELERİ

Tamamı buhar yöntemi, yeni bulunan bir klatrat hazırlama yöntemi olup (Devlin ve Monreal 2010a; Devlin ve Monreal 2010b; Uras-Aytemiz vd, 2011; Uras-Aytemiz vd, 2012; Uras-Aytemiz ve Devlin 2013) geliştirildiğinde, pratik olarak küresel ısınmaya en büyük katkıyı yapan CO₂ uzaklaştırılmasında kullanılabilecek bir yöntemdir. Belirli oranlarda, oda sıcaklığında karıştırılan gaz örneği, taşıyıcı gaz ile soğuk hücreye yollanarak, hidrat aerosolları oluşturulmaktadır. Taşıyıcı gazın görevi sadece gaz örneğini taşımak değil, aynı zamanda örnek hücrenin duvarları ile çarpışarak örneği çabuk bir şekilde soğutmaktır. Küçük kafes konuğu olan CO₂ (N₂O, CO₂'e olan benzerliğinden dolayı karşılaştırma amaçlı kullanılmaktadır, yani CO₂' in tamamlayıcısıdır) molekülleri, kullanılan taşıyıcı gaz molekülleri ile küçük kafesin doldurulması sırasında belli oranlarda yarıştıkları tespit edilmiştir (sII yapısı için).

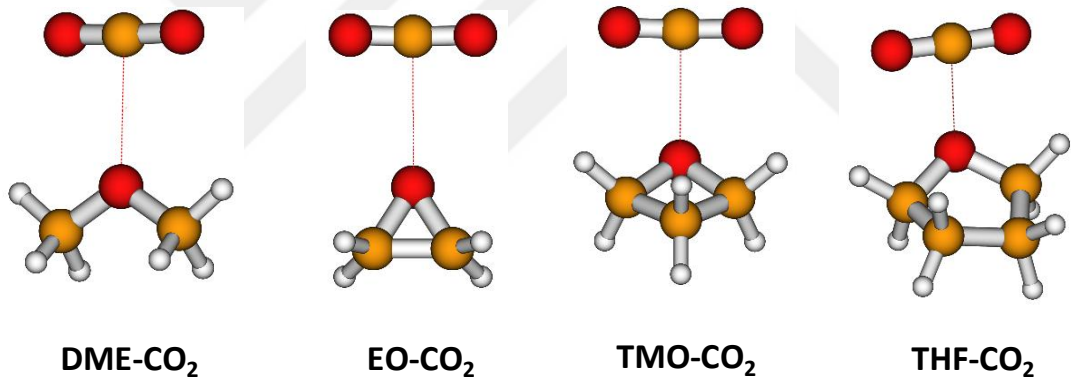
X...eter (X=CO₂ ve N₂O, eter= DME, EO, TMO, THF) dimerleri kuantum mekaniksel olarak çalışılmıştır. Bu çalışmanın amaçlarından bir tanesi de, tamamı buhar yöntemiyle oluşan klatrat hidratların oluşum süreçlerine ait bilgi birikimine katkıda bulunmaktır. Tamamı buhar yöntemi ile hazırlanan sistemde, küçük kafes konuklarının (CO₂, N₂O gibi) ve büyük kafes konuklarının, reaksiyon hücrelerini doldurur doldurmaz alınan ilk spektrumlarında, piklerinde omuzlar gözlenmektedir. 3-5 dakikalık zaman dilimi geçtikten sonra alınan diğer spektrumlarda, bu omuzlar yok olmaktadır. Bunun da ötesinde, bu omuzlar, kullanılan taşıyıcı gaza bağlı olmadıkları tespit edilmiştir. Bu durumun eter...CO₂ türlerine ait etkileşimlerden kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Aynı durum CO₂ yerine N₂O kullanıldığında da gözlenmektedir, yalnızca ilginç bir şekilde, CO₂ durumunda pik, ana pikin

sağında, N₂O kullanıldığında solunda yer almaktadır. Benzer omuz oluşumu eter pikine ait kısımda da gözlenmektedir (Uras-Aytemiz vd, 2011; Uras-Aytemiz vd, 2012).

Literatürde bu tür etkileşimlere ait birkaç çalışmaya rastlanmış olup, kısaca bahsedilecektir. CO₂...DME dimerinin zayıf bir etkileşime sahip olduğu bulunmuş ve etkileşim enerjisi MP2 seviyesinde farklı temel setler (6-31+G*, 6-311+G(2d,2p), 6-311++G(d,p), 6-311++G(3df,3dp) ile hesaplanmış ve yaklaşık -2,50 ile -3,94 kkal/mol aralığında değiştiği gözlenmiştir (Gindereen vd, 2003; Newby vd, 2004; Kim ve Kim 2008). Bunun yanında CO₂...DME ile COS...DME dimerlerinin kararlılıkları hem deneysel hem de teorik olarak karşılaştırılmış ve DME...CO₂ etkileşiminin daha kuvvetli olduğu bulunmuştur (Newby vd, 2004). CO₂...CH₄ dimeri içinde etkileşim enerjileri yüksek seviyeden (MP2 veya MCCM-CO-CCSD(T)) büyük temel setler (aug-cc-pvqz//aug-cc-pvdz) ile hesaplanmış ve -0,16 ile -0,66 kkal/mol aralığında değiştiği gözlenmiştir. CO₂'in metan, metilasetat, dimetileter, asetaldehit ve 1,2-dimetoksietan molekülleri ile farklı dimer yapıları oluşturularak, etkileşimleri karşılaştırılmalı olarak incelenmiştir. Çalışmada, eter moleküllerindeki kooperatif zayıf hidrojen bağlarının enerji kararlılığına katkı sağlayabileceği belirlenmiştir (Kim ve Kim 2008).

Bu bağlamda klatrat hidrat oluşumlarında katalitik etki sağlayan eter moleküllerinin, hem CO₂ hem de N₂O varlığında dimer etkileşimlerinin davranışları incelenerek birbirlerine benzeyen bu moleküllerin özellikleri hakkında kuantum mekaniksel olarak çalışmalar yapılmıştır. Eter-X (X=CO₂) etkileşimi M062X seviyesinde ve aug-cc-pvDZ temel seti ile optimizasyonları gerçekleştirilmiştir. Ardından daha yüksek seviyeden CCSD(T)/aug-cc-pvDZ ile tek-nokta enerjileri hesaplanmasıyla enerjik, yapısal ve topolojik özellikleri incelenmiş olup yapılan çalışmamız yayınlanmıştır (Devlin vd, 2014). Yapılan deneysel çalışma kısmında, kafeslerin içine moleküller (CO₂ ve CH₄ gibi) yerleşmekte ve bu ancak saniyenin altında ölçülebilmektedir. Bu bağlamda CO₂ molekülü suyun içerisinde çözünür olduğundan dolayı klatrat hidratın bir parçası olarak mı kalıyor sorusuna cevap aranmıştır. Ancak suyun sıvı halde belli sıcaklıklarda, sıvı suyun içerisinde CO₂ molekülünün çözünür olup olmadığı bilinmemektedir. Çünkü su hemen kristalize olma eğilimindedir. Yani

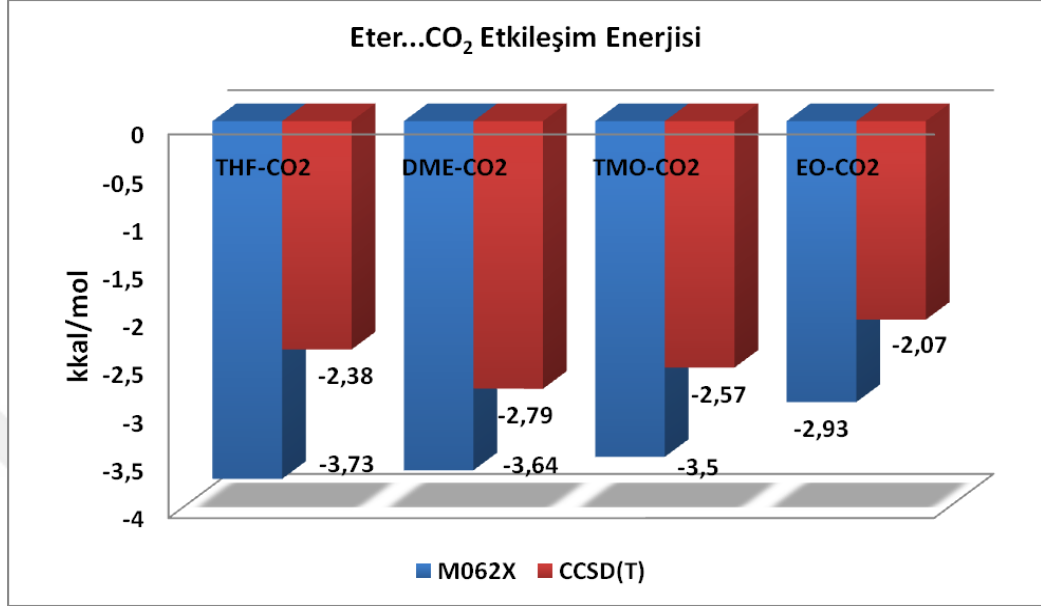
ya klatrat hidrata ya da buza kristalize olmaktadır. Bu yayınlanan çalışmamızda, belli sıcaklıklarda sistemin bir parçası olan eter moleküllerinde, acaba CO₂ molekülünde ne kadar çözünür oluyor ve gerçekten çözünürlük burada etkin mi soruları değerlendirilmiştir. Ayrıca klatrat hidratin bir parçası olan bu moleküller çözünürlükle mi orada kalıyorlar ya da kalmıyorlar mı sorularına da yanıt aranmıştır. Böylelikle eterler ile CO₂ molekülleri çalışılmıştır. CO₂ ile yapılan bu deneylerin aynısı N₂O içinde yapılmıştır (N₂O için yapılan deneyler henüz yayınlanmamıştır). Bu kümelerinin öncelikle CO₂. .X (X = DME, TMO, THF) kompleksleri incelenmiş ve M062X ve CCSD(T) seviyesinde, aug-cc-pvDZ temel seti ile hesaplanmış ve elde edilen yapılar Şekil 4.1’de verilmiştir. Burada incelenen tüm heterodimer yapılarında, CO₂ molekülünün karbon atomu Lewis asiti olarak ve çözücü moleküllerin oksijen atomları da elektron verici yönde Lewis bazı olarak davranış göstermektedir.



Şekil 4.1. Eter...CO₂ dimer yapısının M062X/aug-cc-pvDZ seviyesinde optimizasyon sonucu elde edilen yapıları.

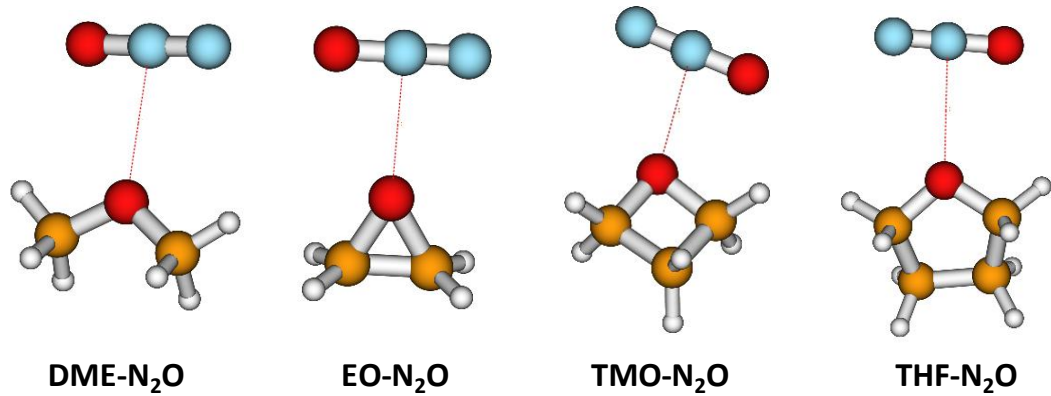
Eter...CO₂ dimer yapılarının etkileşim enerjileri en büyükten en küçüğe doğru Şekil 4.2’de verilmiştir. Burada CO₂ molekülünün karbon atomu ile eter moleküllerinin oksijeni arasında M062X/aug-cc-pvDZ seviyesinde etkileşim enerjisi hesaplamasında, eter molekülleri içerisinde kararlılığı en fazla olan -3,73 kkal/mol ile THF...CO₂ dimer yapısı olduğu belirlenmiştir. En kararsız yapının ise yine aynı temel set ve yöntemle -2,93 kkal/mol etkileşim enerjisine sahip EO...CO₂ dimer yapısı olmuştur. Tek nokta enerji hesaplamalarında (single point energy) CCSD(T) seviyesinde aug-cc-pvDZ temel setinde ise basit bir eter olan DME nin -2,79

kkal/mol ile en kararlı yapı, EO...CO₂ dimer yapısının ise -2,07 kkal/mol enerjiye sahip olması ile en kararsız yapı olduğu belirlenmiştir.

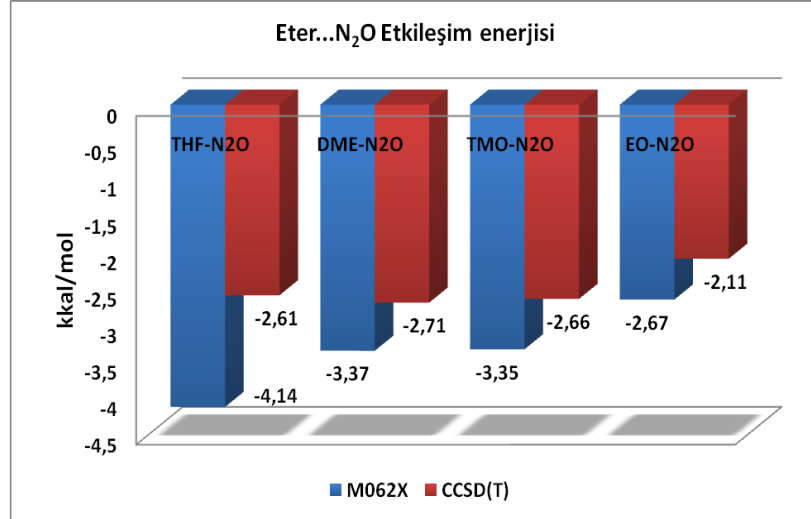


Şekil 4.2. Eter...CO₂ yapıları için M062X ve CCSD(T) seviyesinde ve aug-cc-pvDZ temel seti ile hesaplanmış etkileşim enerjileri (kkal/mol).

Aynı metod ve temel set ile CO₂ yerine N₂O kullanıldığında optimizasyon sonucunda elde edilen yapılar Şekil 4.3'de verilmiş ve eterlerin katkıları incelenmiştir. Eter moleküllerinin N₂O olan etkileşimlerinin geometrik yapılarında, N₂O yapısının azot atomu ile eter moleküllerinin oksijen atomu arasındaki etkileşimleri verilmiştir.

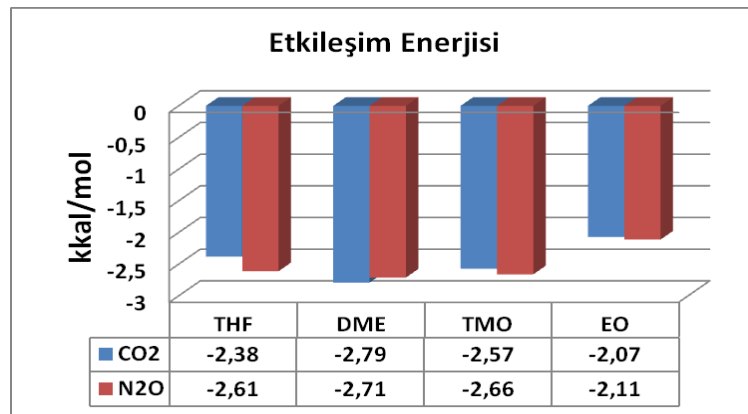


Şekil 4.3. Eter...N₂O dimer yapısının M062X/aug-cc-pvDZ seviyesinde optimizasyon sonucu elde edilen yapıları.



Şekil 4.4. Eter...N₂O yapıları için M062X ve CCSD(T) seviyesinde ve aug-cc-pvDZ temel seti ile hesaplanmış etkileşim enerjileri (kcal/mol).

Eter...N₂O kompleksi için Şekil 4.4’de verildiği üzere M062X/aug-cc-pvDZ seviyesinde eter molekülleri içerisinde kararlılığı en fazla olan -4,14 kkal/mol ile THF...N₂O dimer yapısı, en kararsız yapının ise yine aynı temel set ve yöntemle -2,67 kkal/mol etkileşim enerjisine sahip EO...N₂O dimer yapısı olmuştur. Tek nokta enerji hesaplamalarında (single point energy) CCSD(T) seviyesinde aug-cc-pvDZ temel setinde ise Şekil 4.4’de belirtildiği üzere DME...N₂O yapısının en kararlı olduğu -2,71 kkal/mol, EO...N₂O dimer yapısının ise -2,11 kkal/mol ile en kararsız yapı olduğu belirlenmiştir. Çalışmada, eter moleküllerindeki kooperatif zayıf hidrojen bağlarının enerji kararlılığına katkı sağlayabilecekleri bulunmuştur.



Şekil 4.5. Eter-CO₂ ve Eter-N₂O yapılarına ait etkileşim enerjilerinin (kcal/mol) CCSD(T) seviyesinde aug-cc-pvDZ basis seti ile karşılaştırılması.

Eter moleküllerinin CO₂ ve N₂O varlığında olan etkileşimlerini kendi içlerinde yukarıda tartışılmıştı. Bu yapılar birbirleri ile karşılaştırılacak olunursa Şekil 4.5’de verildiği üzere CO₂ gaz molekülünün N₂O gaz molekülüne göre kullanılan eter molekülleri varlığında farklılık gösterdiği belirlenmiştir. Basit eter olan dimetil eter (DME) varlığında CO₂ gaz molekülünün (-2,79 kkal/mol) N₂O gaz molekülüne (-2,71 kkal/mol) göre daha kararlı iken, halkalı eterler olan EO, TMO ve THF varlığında ise N₂O gaz molekülünün CO₂ gaz molekülüne göre daha kararlı olduğu bulunmuştur.

CO₂ ve N₂O heterodimerleri için topolojik olarak analiz edilerek M062X/ aug-cc-pVDZ seviyesinde AIM teorisi ile hesaplamalar yapılmıştır. AIM teorisi elektron yoğunluğu temelinde, zayıf etkileşimleri tanımlamak için kullanılmıştır. Çizelge 4.1’de bu heterodimerlerin bağ kritik noktalarındaki (BCP) elektron yoğunlukları ve bağ uzunlukları verilmiştir. CO₂(C)...Eter(O) molekülleri arasındaki elektron yoğunluklarının birbirlerine benzer olduğu görülmektedir. Aynı şekilde N₂O(N)...Eter(O) molekülleri arasındaki elektron yoğunlukları da hemen hemen birbirlerine yakın sonuçlar elde edilmiştir. Ayrıca dimetil eter ve etilenoksit haricinde eter moleküllerinin metil gruplarının da bu elektron yoğunluğuna hidrojen bağı kriterlerinde de belirtildiği üzere (Popelier, 2000) katkıda buldukları belirlenmiştir. Burada elde edilen bir diğer dikkat çekici sonuç, dimetil eterin metil gruplarının herhangi bir hidrojen bağına katkısının olmamasına rağmen dimer enerjisi diğer eterler içerisinde daha fazla olmasıdır.

Çizelge 4.1. N₂O ve CO₂ moleküllerinin eterlerle M062X seviyesinde aug-cc-pVDZ temel setinde birlikte bağ kritik noktalarında elektron yoğunluğu ve bağ uzunlukları (Å).

Sistem	Elektron yoğunluğu	Bağ uzunluğu
DME...CO ₂	0,016	2,59
EO...CO ₂	0,015	2,68
TMO...CO ₂	0,016	2,63
THF...CO ₂	0,015	2,82
DME...N ₂ O	0,013	2,69
EO...N ₂ O	0,010	2,75
TMO...N ₂ O	0,011	2,77
THF...N ₂ O	0,012	2,79

Açıkçası, birden fazla su molekülü tarafından N₂O ve CO₂ moleküllerinin etkisinin incelenmesiyle zayıf bağı van der Waals tipi kümeleri anlamamızda önemli bir rol oynamakta ve aynı zamanda bu gazların çözünürlüğü hakkında fikir sağlamaktadır. Daha büyük kümelere, aerosollerde temel moleküler ölçekli bilgiler elde edilmesi ile bu sera ajanlarının atmosferik dağılım içinde etkilerine katkı sağlayacaktır.



BÖLÜM 5

KÜME ÇALIŞMALARI

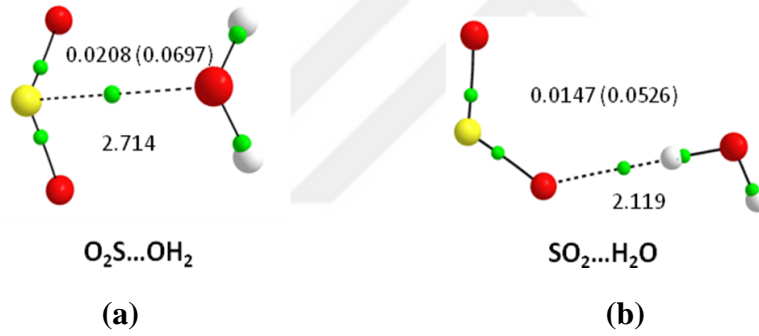
Birkaç molekülden oluşan kümeler, maddenin önemli olmayan bir hali gibi görünebilir. Bununla birlikte, böyle küçük kümeler ile başlayan sistematik çalışmayla, oldukça yararlı sonuçlar elde edilmektedir. Çünkü ilgilendiğimiz problemin çözümünün izole edilmiş bir parçasıdır (örneğin kafes (5^{12}) ve konuk molekül gibi). Böylece bu sistemler için parametreleri seçmek, problemin aydınlatılmasında oldukça önemlidir. Daha da ötesinde, kümeler ile çalışmak, yoğun fazın özelliklerini anlamak için de oldukça faydalıdır. Moleküllerden oluşan kümeler, büyük hacim fazı (bulk phase) ile izole edilmiş türün arasındadır. Bu nedenle yoğun fazın bazı özelliklerinin kümelerde var olduğunu kabul etmek mantıklıdır.

5.1. KÜÇÜK KAFES KONUKLARININ SU İLE OLUŞTURDUĞU DİMER YAPILARI

Çalışmamızın bu bölümünde, küçük kafes konuklarının (Ar, He, N₂, O₂, H₂, CH₄, CO₂, HCN, C₂H₂, N₂O, SO₂, H₂S) su ile olan etkileşimlerini sistematik bir şekilde inceleyip anlamayı amaçlamaktayız. Bu nedenle, küçük kafes konuklarının, su ile yaptıkları olası dimerlerin en kararlı olanları ile ikincil (lokal) minimumları M062X/aug-cc-pvDZ seviyesinde geometri optimizasyonuna tabi tutup, CCSD(T) seviyesinde tek nokta enerjileri hesaplanmıştır. Bu olası dimer yapılarını bulmak için, tam olarak potansiyel enerji yüzeyi taraması yapılmamıştır. Bu yapıların başlangıç konfigürasyonları oluşturulurken literatürde yer alan yapıların minimum en kararlı durumları göz önüne alınmıştır. Literatürde yer almayan yapılar ise çeşitli başlangıç konfigürasyonları oluşturularak kararlı halleri belirlenmiştir. Buna bağlı olarak bu küçük kafes konuklarının kafes içerisinde su ile oluşturacağı olası yapıların etkileşim enerjisi, yapısal ve topolojik özellikleri incelenmiştir. Buradan elde edilen bilgiler ile bu yapıları, daha büyük sistemlerde (tek kafes, çift kafes ve yığın

çalışmalarında) nasıl davranış gösterdiğini anlatmak için daha sonraki bölümlerde kullanılacaktır. Bu bağlamda her bir küçük kafes konuğunun, su ile oluşturduğu yapılar incelenecek olunursa: Küçük kafes konuklarının su ile oluşturduğu dimer yapılarının AIM paket programından elde ettiğimiz şekilleri, X...H₂O dimeri (X= Ar, He, N₂, O₂, H₂, CH₄, CO₂, HCN, C₂H₂, N₂O, SO₂, H₂S) verilmiştir. Her bir şeklin üst kısmında moleküllerin etkileşimleri sonucu oluşan bağ kritik noktasındaki elektron yoğunlukları (e/a_0^3) ve parantez içerisinde bu noktadaki Laplasyanları (e/a_0^5) verilmiştir. İncelen dimer yapıların hepsinde Laplasyan değerlerinin pozitif olduğu belirlenmiştir. Her şeklin alt kısmında ise verilen sayılarda, etkileşimdeki atomların arasındaki uzaklıklar (Å) belirtilmiştir.

SO₂...H₂O dimeri:



Şekil 5.1. SO₂ molekülü ile H₂O molekülünün oluşturduğu dimer yapıların a) global minimum ve b) lokal minimum geometrileri.

SO₂ molekülünde en kararlı yapı Şekil 5.1(a)'da verilmiştir. Bu dimerde, su molekülü elektron veren Lewis bazı, kükürt atomu ise bu elektronu alan Lewis asiti olarak davranış göstermektedir. SO₂ molekülü su ile iki tür etkileşim yapmaktadır (Cukras ve Sadlej 2007). Bu etkileşimler Şekil 5.1(a)'da verildiği üzere, SO₂ molekülünün kükürt atomu ile H₂O molekülünün oksijen atomu arasında ve Şekil 5.1(b)'de ise SO₂ molekülünün oksijeni ile H₂O molekülünün hidrojeni arasında olmaktadır. CCSD(T)/aug-cc-pvdz seviyesinde en kararlı yapının enerjisi (Şekil 5.1(a)) -3,32 kkal/mol ve diğerinin enerjisi (Şekil 5.1(b)) ise -2,21 kkal/mol' dür. Aynı yapıların M062X/aug-cc-pvdz seviyesinde etkileşim enerjileri sırasıyla -5,57 kkal/mol ve -2,42 kkal/mol olarak belirlenmiştir.

CO₂...H₂O dimeri:

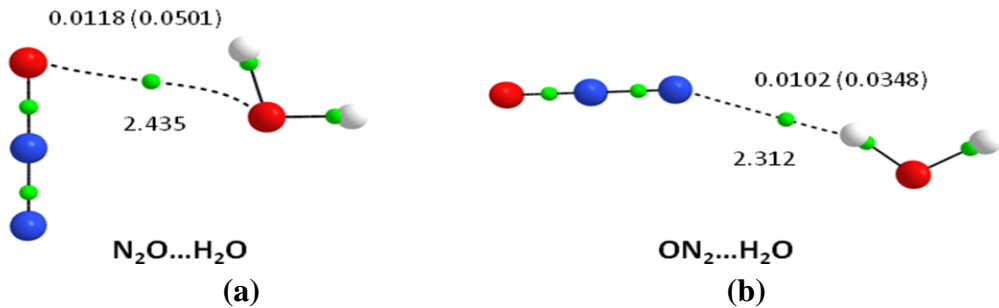


Şekil 5.2. CO₂ molekülü ile H₂O molekülünün oluşturduğu dimer yapıların a) global minimum ve b) lokal minimum geometrileri.

O₂C...OH₂ dimeri için, Şekil 5.2(a)'da karbon atomu elektron alan Lewis asiti su molekülü elektron veren Lewis bazı olarak davranış gösterdiği global minimum yapısının geometrisi verilmiştir. Şekil 5.2(b)'de ise lokal minimum olarak CO₂...H₂O dimeri verilmiştir. Bu dimer yapısı için literatürde verilen (Ramachandran ve Ruckenstein 2011) xyz koordinatları eşliğinde optimizasyonu yapılmış ancak bu metot ve temel set kullanılarak kararlı bir yapı elde edilememiştir. Bu nedenle Şekil 5.2(b)'de CO₂ molekülünün su molekülü ile farklı yerden yapmış olduğu etkileşimi göstermek için verilmiştir.

Şekil 5.2(a)'da CO₂ molekülünün karbon atomu ile H₂O molekülünün oksijen atomu arasındaki etkileşimin CCSD(T)/aug-cc-pvdz seviyesinde enerjisi -2,29 kkal/mol iken M062X/aug-cc-pvDZ seviyesinde ise -3,26 kkal/mol olarak hesaplanmıştır.

N₂O...H₂O dimeri:

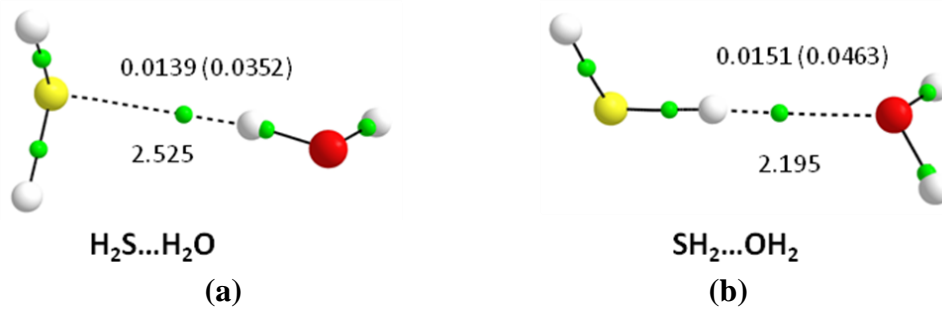


Şekil 5.3. N₂O molekülü ile H₂O molekülünün oluşturduğu dimer yapıların a) global minimum ve b) lokal minimum geometrileri.

N_2O molekülünün su molekülü ile yaptığı dimer etkileşiminde iki farklı yapı söz konusudur. Bunlardan bir tanesi Şekil 5.3(a)'da verildiği üzere N_2O molekülünün oksijen atomuyla yaptığı global minimum, bir diğeri ise Şekil 5.3(b)'de verilen azot atomundan yaptığı lokal minimum yapılarıdır. Burada Şekil 5.3(a)'da verilen resim diğer resimlerde olduğu gibi AIMAll paket programından alınmıştır ancak Şekil 5.3(a)'da O...O arasında elektron yoğunluğunun belirtildiği durum program kaynaklı olup böyle bir olasılık söz konusu değildir. Global minimum dimerinde su molekülü elektron veren Lewis bazı, oksijen atomu ise bu elektronu alan Lewis asiti olarak davranış göstermektedir. $N_2O...H_2O$ etkileşimi ile ilgili literatürde çeşitli çalışmalar mevcuttur (Solimannejad vd, 2007; Lemke ve Seward 2008).

$N_2O...H_2O$ dimer yapısının CCSD(T)/aug-cc-pvdz seviyesinde etkileşim enerjisi -2,09 kkal/mol, $ON_2...H_2O$ dimerinin enerjisi ise -1,41 kkal/mol' dür. M062X/aug-cc-pvdz seviyesinde etkileşim enerjileri ise sırasıyla -3,06 kkal/mol ve -1,2 kkal/mol olarak belirlenmiştir. N_2O molekülü ile H_2O molekülünün oluşturduğu dimer yapıların elektron yoğunluklarına bakıldığında oksijen atomu üzerinden yapılan etkileşimin elektron yoğunluğunun azot atomu üzerinden yapılan etkileşime göre daha fazladır.

$H_2S...H_2O$ dimeri:

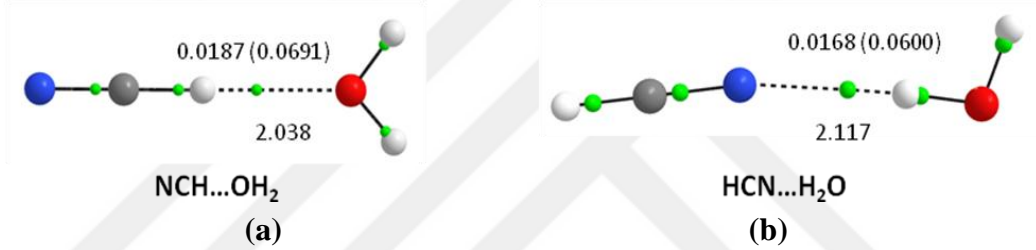


Şekil 5.4. H_2S molekülü ile H_2O molekülünün oluşturduğu dimer yapıların a) global minimum ve b) lokal minimum geometrileri.

H_2S molekülü H_2O molekülü ile Şekil 5.4(a)'da gösterildiği üzere kükürt atomu (proton alan) ile suyun hidrojen atomu (proton veren) arasındaki etkileşim global minimum yapı olup, Şekil 5.4(b)'de gösterilen H_2S molekülünün hidrojeni (proton veren) ile suyun oksijen atomu (proton alan) arasındaki etkileşim ise ikinci kararlı

yapı (lokal minimum) olarak belirlenmiştir (Aleksey vd, 2008). Şekil 5.4(a) ve 5.4(b)'de verilen dimer yapılarının etkileşim enerjileri CCSD(T)/aug-cc-pvdz seviyesinde sırasıyla -2,36 kkal/mol ve -2,29 kkal/mol olarak hesaplanmıştır. M062X/aug-cc-pvdz seviyesinde Şekil 5.4'de belirtilen yapıların etkileşim enerjileri ise sırasıyla -2,97 kkal/mol, -2,64 kkal/mol olarak belirlenmiştir. AIM yaklaşım teorisi ile bağ kritik noktalarındaki (BKN) elektron yoğunluklarının topolojik özellikleri ile etkileşimlerin yapısı incelenmiştir. Bağ kritik noktalarındaki elektron yoğunluklarının değerlerine bakıldığında global minimum yapısından lokal minimum yapılarına geçildiğinde bir azalma olmaktadır.

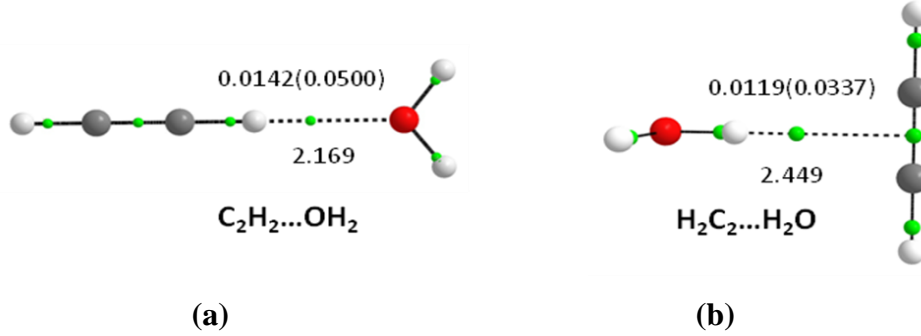
HCN...H₂O dimeri:



Şekil 5.5. HCN molekülü ile H₂O molekülünün oluşturduğu dimer yapıların a) global minimum ve b) lokal minimum geometrileri.

HCN molekülünün H₂O molekülü ile yaptığı dimer etkileşiminde iki farklı yapı söz konusudur. Bunlardan biri Şekil 5.5(a)'da verildiği üzere HCN molekülünün hidrojen atomu (proton veren) ile suyun oksijen atomu (proton alan) arasındaki global minimumdur (Monreal vd, 2011). Bir diğeri Şekil 5.5(b)'de verilen HCN molekülünün azot atomu (proton alan) ile suyun hidrojen atomu (proton veren) etkileşimini içeren lokal minimum yapısıdır (Rivelino ve Canuto 2000). NCH...OH₂ dimer yapısının CCSD(T)/aug-cc-pvdz seviyesinde etkileşim enerjisi -4,59 kkal/mol iken HCN...H₂O dimer yapısının etkileşim enerjisi -3,53 kkal/mol olarak hesaplanmıştır. M062X/aug-cc-pvdz seviyesinde ise sırasıyla -5,23 kkal/mol ve -3,67 kkal/mol olarak etkileşim enerjileri belirlenmiştir. İncelenen dimer yapılarında görüldüğü üzere molekülünün proton verici olarak davrandığı dimer yapısının daha kararlı olduğu görülmektedir. HCN molekülünün hidrojen atomu ile su molekülünün oksijeni arasındaki bağ kritik noktasındaki elektron yoğunluğu değeri azot atomu ile su molekülünün hidrojeni arasındaki elektron yoğunluğuna göre daha fazladır.

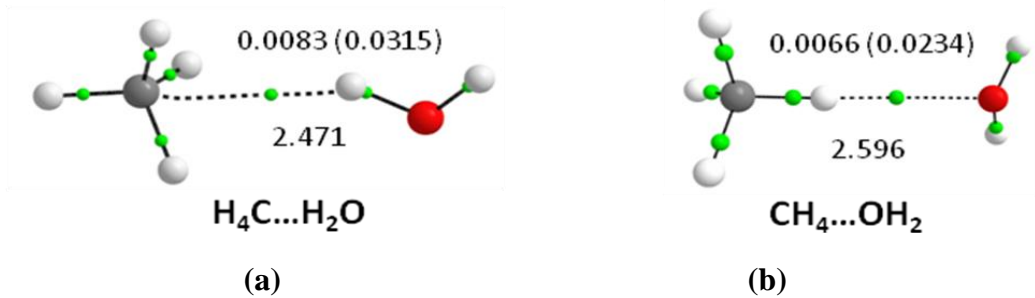
$C_2H_2...H_2O$ dimeri:



Şekil 5.6. C_2H_2 molekülü ile H_2O molekülünün oluşturduğu dimer yapıların a) global minimum ve b) lokal minimum geometrileri.

Hidrojen bağ etkileşimi yapan bir diğer molekül asetilenin su molekülü ile oluşturduğu dimer yapıların global ve lokal minimumları Şekil 5.6'da verilmiştir. C_2H_2 molekülü su ile iki tür etkileşim yapmaktadır (Grabowski ve Sokalski 2005; Monreal vd, 2011). Şekil 5.6(a)'da C_2H_2 molekülünün hidrojen atomu ile (proton veren) H_2O molekülünün oksijen atomu (proton alan) arasındaki CCSD(T)/aug-cc-pvdz seviyesinde etkileşim enerjisi $-2,51$ kkal/mol' dür. Şekil 5.6(b)'de ise C_2H_2 molekülünün karbon atomları arasındaki üçlü bağ ile su molekülünün hidrojen atomu arasındaki etkileşimin aynı seviyeden enerjisi $-1,95$ kkal/mol olarak hesaplanmıştır. Global ve lokal minimum yapılarının M062X/aug-cc-pvdz seviyesindeki etkileşim enerjileri sırasıyla $-2,86$ kkal/mol ve $-2,63$ kkal/mol olarak belirlenmiştir.

$CH_4...H_2O$ dimeri:



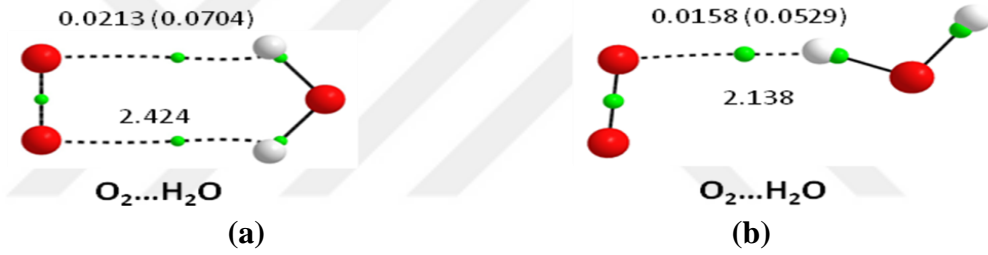
Şekil 5.7. CH_4 molekülü ile H_2O molekülünün oluşturduğu dimer yapıların a) global minimum ve b) lokal minimum geometrileri.

$CH_4...H_2O$ dimeri için, Şekil 5.7(a)'da karbon atomu ile su molekülünün hidrojen atomu arasındaki ($H_4C...H_2O$) etkileşim kararlı yapı olarak (global minimum) elde edilmiştir. Şekil 5.7(b)'de ise CH_4 molekülünün hidrojen atomu ile (proton veren) su

molekülünün oksijen atomu (elektron alan) arasındaki lokal minimum olarak davranış gösteren yapının geometrisi verilmiştir. Bu elde edilen minimumlar ile ilgili literatürde yapılan çalışmalar mevcuttur (Martins vd, 2009).

Şekil 5.7(a)'da $H_4C...H_2O$ arasındaki etkileşimin CCSD(T)/aug-cc-pvdz seviyesinde enerjisi -0,51 kkal/mol iken Şekil 5.7(b)'de $CH_4...OH_2$ arasındaki etkileşimin enerjisi ise -0,50 kkal/mol' dür. Bu yüksek seviyeden yapılan hesaplamalar sonucunda verilen şekillerden etkileşimlerin farklı olmasına rağmen etkileşim enerjileri arasındaki fark 0,01 kkal/mol düzeyindedir. M062X/aug-cc-pvDZ seviyesindeki etkileşim enerjileri global minimum dimeri için -0,94 kkal/mol, lokal minimum dimeri için -0,55 kkal/mol olarak hesaplanmıştır.

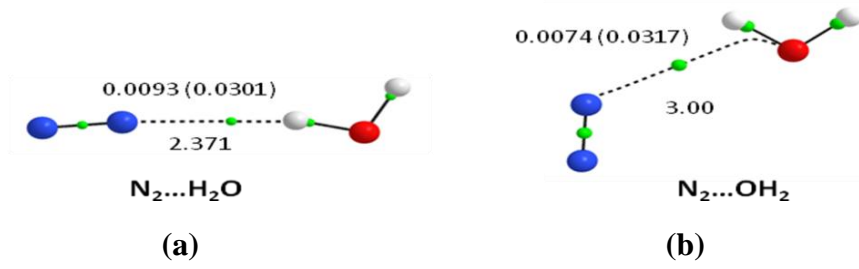
$O_2...H_2O$ dimeri:



Şekil 5.8. O_2 molekülü ile H_2O molekülünün oluşturduğu dimer yapıların a) global minimum ve b) lokal minimum geometrileri.

Di atomik O_2 molekülünün H_2O molekülü ile oluşturduğu dimer yapılarının global ve lokal minimumları Şekil 5.8'de verilmiştir. Burada Şekil 5.8(a)'da su molekülünün her iki hidrojen atomu da O_2 molekülünün oksijen atomları ile etkileşim halindedir. Şekil 5.8(b)'de ise sadece su molekülünün tek bir hidrojen atomu O_2 molekülün bir oksijen atomu ile etkileşimde bulunmaktadır. Bu nedenle her iki minimum yapısında da O_2 molekülünün oksijen atomu ile H_2O molekülünün hidrojen atomu arasında oluşan bir etkileşim söz konusudur (Gomes vd, 2005). $O_2...H_2O$ global minimum dimer yapısında CCSD(T)/aug-cc-pvdz seviyesinde etkileşim enerjisi -0,91 kkal/mol iken lokal minimum dimer yapısının enerjisi -1,09 kkal/mol' dür. M062X/aug-cc-pvdz seviyesinde etkileşim enerjileri ise sırasıyla -1,75 kkal/mol ve -1,49 kkal/mol olarak belirlenmiştir.

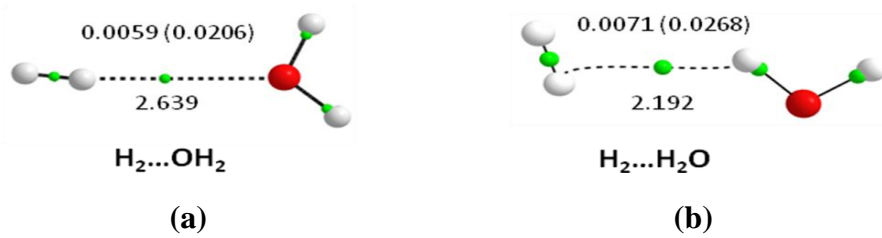
$N_2...H_2O$ dimeri:



Şekil 5.9. N_2 molekülü ile H_2O molekülünün oluşturduğu dimer yapıların a) global minimum ve b) lokal minimum geometrileri.

Di atomik yapılardan bir diğeri olan N_2 molekülünün H_2O molekülü ile oluşturduğu dimer yapılarının global ve lokal minimumları Şekil 5.9'da verilmiştir. N_2 molekülünün azot atomu ile H_2O molekülünün hidrojen atomunun etkileşim halinde olduğu durum global minimum olarak belirlenmiştir. Şekil 5.9(b)'de su molekülünün oksijen atomuyla N_2 molekülünün azot atomu arasında olan etkileşim ise ikinci kararlı yapı lokal minimum olarak belirlenmiştir. Şekil 5.9(a)'da ise sadece H_2O molekülünün tek bir hidrojen atomu O_2 molekülün bir oksijen atomu ile etkileşimde bulunmaktadır. $N_2...H_2O$ dimeri çeşitli seviyelerde teorik olarak çalışılmıştır (Kjaergaard vd, 2003; Barreto vd, 2012). $N_2...H_2O$ global minimum olarak belirlenen dimer yapısının CCSD(T)/aug-cc-pvdz seviyesinde etkileşim enerjisi -1,01 kkal/mol, $N_2...OH_2$ olarak belirlenen lokal minimum dimer yapısının enerjisi ise -0,72 kkal/mol'dür. M062X/aug-cc-pvdz seviyesinde etkileşim enerjileri ise sırasıyla -0,93 kkal/mol ve -0,82 kkal/mol olarak belirlenmiştir.

$H_2...H_2O$ dimeri:



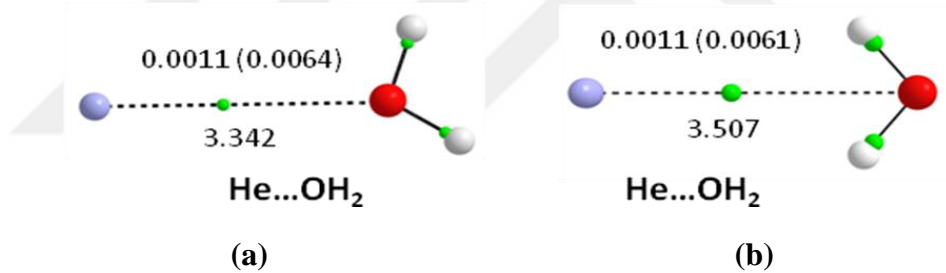
Şekil 5.10. H_2 molekülü ile H_2O molekülünün oluşturduğu dimer yapıların a) global minimum ve b) lokal minimum geometrileri.

$H_2...H_2O$ dimeri için, Şekil 5.10(a)'da hidrojen atomu (proton veren) ile H_2O molekülünün oksijen atomu (proton alan) arasındaki ($H_2...OH_2$) etkileşim kararlı yapı olarak (global minimum) elde edilmiştir. Şekil 5.10(b)'de ise H_2 molekülü

proton alan ve H₂O molekülü proton veren lokal minimum olarak davranış gösterdiği yapının geometrisi verilmiştir. Bu elde edilen minimumlar ile ilgili çalışmalar literatürde mevcuttur (Avoird ve Nesbitt 2011). Şekil 5.10(a)'da H₂...OH₂ arasındaki etkileşimin CCSD(T)/aug-cc-pvdz seviyesinde enerjisi -0,48 kkal/mol iken Şekil 5.10(b)'de H₂...H₂O arasındaki etkileşimin enerjisi ise -0,36 kkal/mol' dür. M062X/aug-cc-pvDZ seviyesindeki etkileşim enerjileri global minimum dimeri için -0,53 kkal/mol, lokal minimum dimeri için -0,47 kkal/mol olarak hesaplanmıştır.

He ve Ar soygaz atomlarının H₂O molekülü ile oluşturduğu dimer yapılarında indüklenmiş dipol-indüklenmiş dipol etkileşimi görülmektedir. Bu soygaz atomlarına yaklaşan polar su molekülü geçici bir dipol oluşumuna neden olmaktadır. Bu nedenle He ve Ar atomlarının H₂O molekülü ile dimer etkileşimleri kendi içlerinde aşağıda tartışılmıştır.

He...H₂O dimeri:



Şekil 5.11. He atomu ile H₂O molekülünün oluşturduğu dimer yapıların a) global minimum ve b) lokal minimum geometrileri.

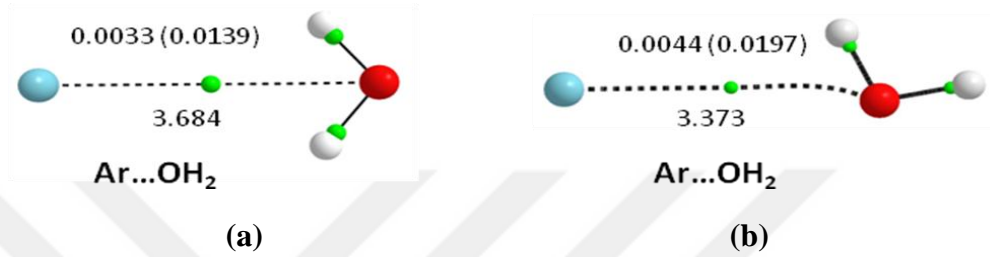
Soygaz He atomunun H₂O molekülü ile oluşturduğu zayıf etkileşimlerin dimer yapıları Şekil 5.11'de gösterilmiştir. He...H₂O dimeri ile ilgili literatürde yapılan çalışma bulunmaktadır (Maroulis ve Haskopoulos 2010). Elde edilen global minimum ve lokal minimum yapılar arasındaki fark, su moleküllerinde hidrojenlerin yönelmelerinin farklı olmasından dolayıdır.

CCSD(T)/aug-cc-pvdz seviyesinde global minimum yapısının etkileşim enerjisi -0,03 kkal/mol iken Şekil 5.11(b)'de lokal minimum yapısının etkileşim enerjisi ise -0,04 kkal/mol' dür. M062X/aug-cc-pvDZ seviyesindeki etkileşim enerjileri global

minimum dimeri için -0,16 kkal/mol, lokal minimum dimeri için -0,18 kkal/mol olarak hesaplanmıştır.

Yapılan hesaplamalar sonucunda elektron yoğunlukları ve Laplasyon değerlerinin bu dimer yapıları için aynı olduğu bulunmuştur.

Ar...H₂O dimeri:



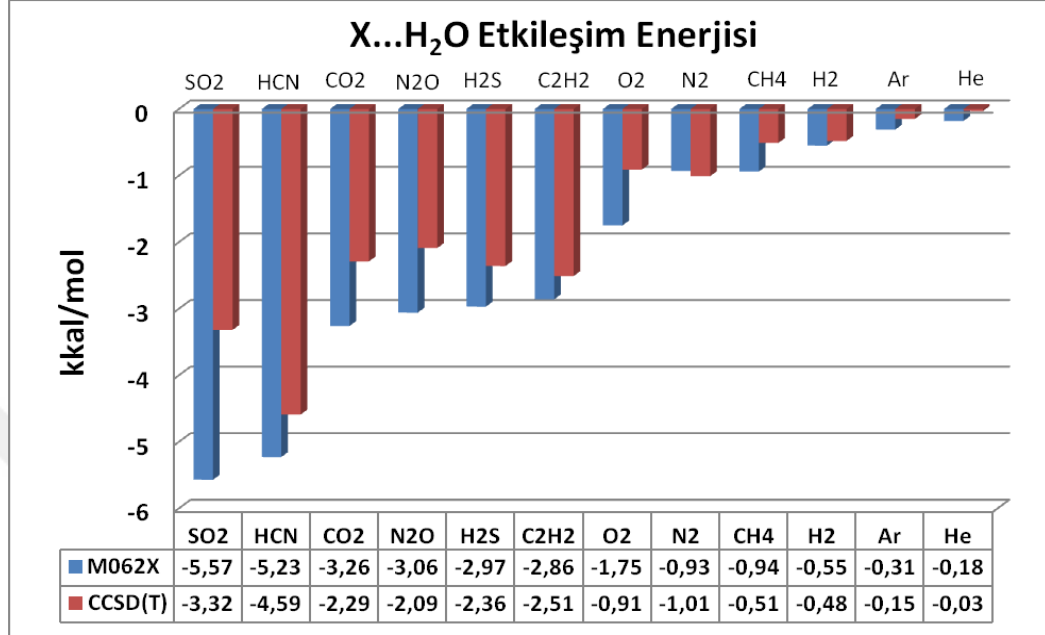
Şekil 5.12. Ar atomu ile H₂O molekülünün oluşturduğu dimer yapıların a) global minimum ve b) lokal minimum geometrileri

Bir diğer soygaz Ar atomunun ise H₂O molekülü ile oluşturduğu zayıf etkileşimlerin dimer yapıları Şekil 5.12'de gösterilmiştir. Ar...H₂O dimeri ile elde edilen global minimum ve lokal minimum yapıları arasındaki fark He...H₂O dimerinde olduğu gibi, H₂O moleküllerinde hidrojenlerin yönelmelerinin farklı olmasıdır (Maroulis ve Haskopoulos 2010). Elde edilen minimumlarda etkileşimler Ar atomu ile su molekülünün oksijen atomu arasında gerçekleşmektedir.

CCSD(T)/aug-cc-pvdz seviyesinde global minimum yapısının etkileşim enerjisi -0,15 kkal/mol iken Şekil 5.12(b)'de lokal minimum yapısının etkileşimin enerjisi ise -0,14 kkal/mol'dür. M062X/aug-cc-pvDZ seviyesindeki etkileşim enerjileri global minimum dimeri için -0,31 kkal/mol, lokal minimum dimeri için -0,27 kkal/mol olarak hesaplanmıştır.

Bu bahsedilen farklı türden etkileşimlerin global minimum olarak belirlenen yapıların CCSD(T), M062X seviyesinde ve aug-cc-pvdz temel setinde etkileşim enerjileri değişiminin gösterildiği grafik Şekil 5.13'de verilmiştir. Genel olarak incelen dimer yapıların sahip olduğu minimum yapılarının bağ kritik noktasındaki

(BCP) elektron yoğunluk değeri, AIM kriterleri içinde mevcut olan hidrojen bağı için tanımlanmış olup $10^{-2} \geq \rho(r_c) > 10^{-3}$ aralığında yer almaktadır (Popelier, 2000).

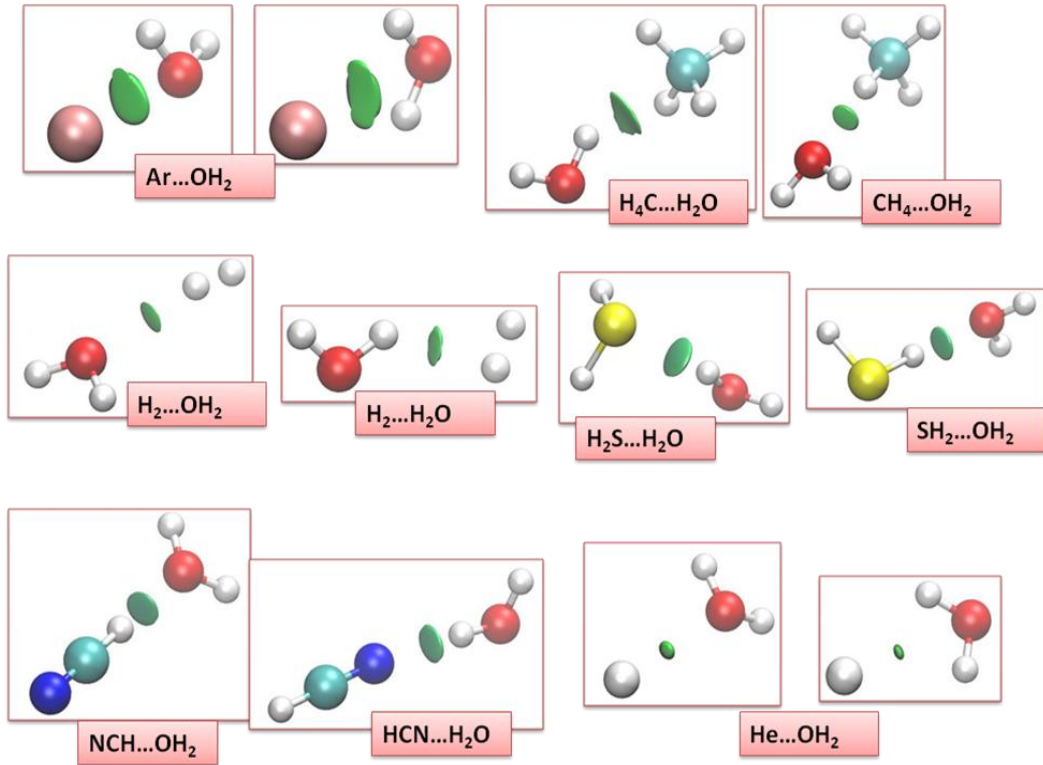


Şekil 5.13. X...H₂O yapıları için M062X ve CCSD(T) seviyesinde ve aug-cc-pvDZ temel seti ile hesaplanmış etkileşim enerjileri (kcal/mol).

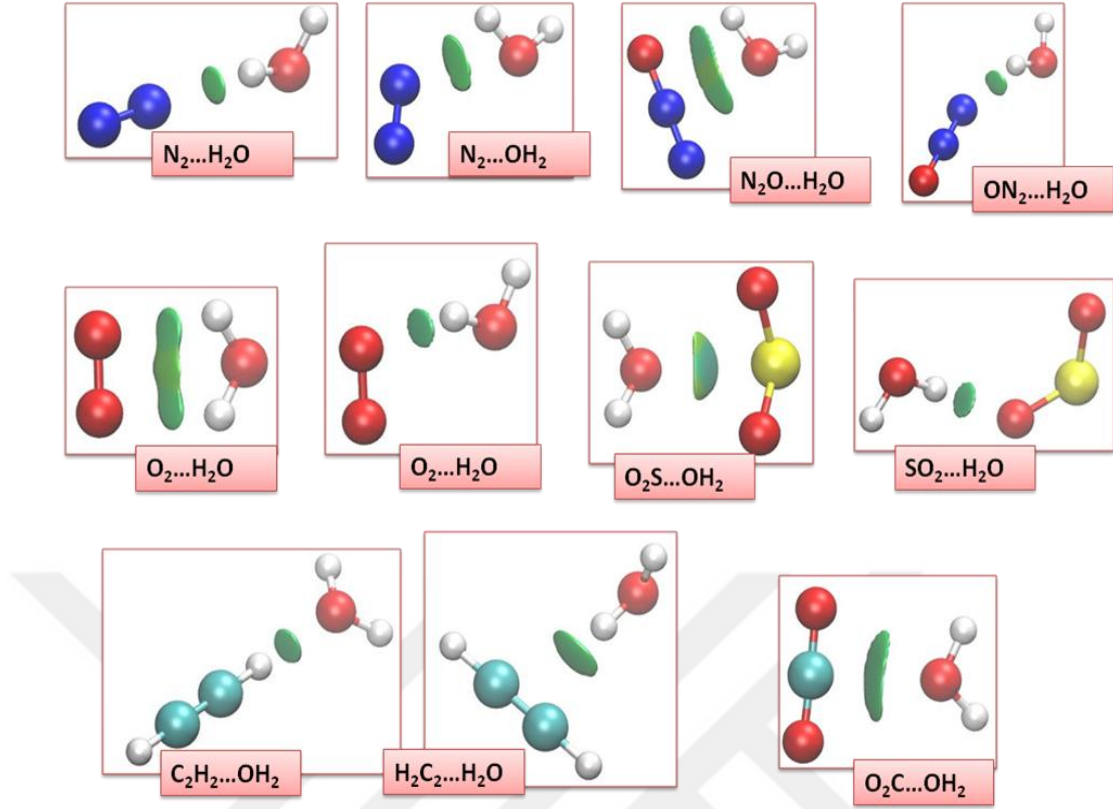
AIM yaklaşım teorisi ile etkileşimlerin yapısı incelenmiştir. Ancak bu teorinin bağ kritik noktaları tanımlamadaki yetersizlik nedeniyle bazı etkileşimleri almayarak elektron yoğunluklarını belirlemektedir (Yang vd, 2011; Lane vd, 2013; Andres vd, 2014). Özellikle kovalent olmayan etkileşimleri tanımlamadaki eksikliği bu türden etkileşimlerin varlığını anlatmakta zorluk yaşanmaktadır. Bu nedenle yeni metod “kovalent olmayan etkileşim” (NCI) yaklaşımı kullanılarak elektron yoğunluklarına bağlı olan etkileşimler topolojik olarak iso-yüzey morfolojisi ile gösterilmeye çalışılmıştır. Kovalent olmayan etkileşim (NCI) yaklaşımı sayesinde özellikle zayıf etkileşimlerin analizlerinin gerçekleştirilmesine olanak sağlamıştır. AIM de bahsedilen yetersizlikler bu programda tanımlı olarak verilmiş olup atom ve moleküllerin birbirleriyle olan etkileşimleri programda belirtilen renk aralığına bağlı olarak anlatılmaya çalışılmıştır. Bu tekniği Atom-Molekül teorisinden elde edeceğimiz sonuçlara eşlik etmesi amacı ile kullanacağız. Atom-Molekül teorisi, moleküller arasındaki etkileşimleri bağ kritik noktaları şeklinde açıklarken, kovalent olmayan etkileşim ise, (NCI) eş-yüzeyler ve bu eş-yüzeyler arasındaki etkileşimleri

anlatmaktadır. Yüzey, $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ değerine göre, mavi-yeşil-kırmızı skalaya göre renklendirilmiştir. Mavi kuvvetli ve çekici, yeşil zayıf, kırmızı kuvvetli ve itici güçleri göstermektedir.

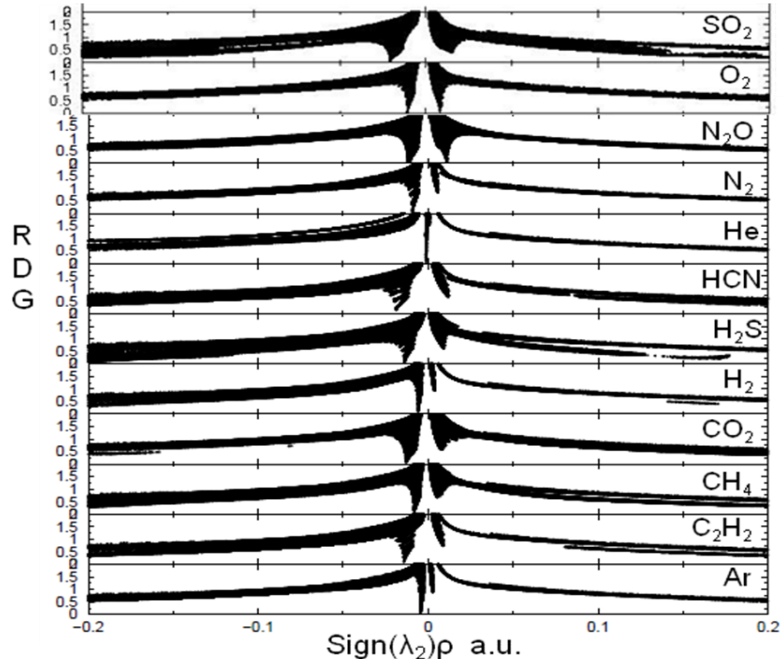
Yukarıda bahsedilen değişik türdeki etkileşimlerin hem global hem de lokal minimumlarının Gaussian 09 paket programından M062X/aug-cc-pvdz seviyesinde hesaplanan dalga fonksiyonları kullanarak NCIPLOT programı yardımıyla yine aynı seviyeden analizi yapılmış ve etkileşimlerin gösterildiği yapılar Şekil 5.14'de verilmiştir. Böylelikle bu yapılar, tek kafes sistemlerine geçildiğinde referans olarak kullanılmış olup çoklu polarizasyon etkisinin olduğu bir ortamda AIM hesaplamasıyla elde edilen değerlere ilave olarak NCIPLOT yardımıyla da etkileşimleri gösterilmiştir. Elde edilen şekillere bakıldığında etkileşim yüzeylerinin genelde renginin yeşilden maviye doğru kayan bir değişim içerisinde olduğu zayıf etkileşimler görülmektedir. Örneğin, Ar ve He atomların etkileşimlerinde yeşil renk olduğu yüzeyler görülmektedir. Ayrıca $\text{O}_2\text{S}\dots\text{OH}_2$ etkileşiminin yüzeyine bakılacak olunursa renginin mavi olduğu böylelikle bu dimer yapısının kuvvetli ve çekici bir etkileşime sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 5.14. X...H₂O yapıları için NCIPLOT ile elde edilen etkileşimlerin gösterimi.



Şekil 5.14. (devam ediyor).



Şekil 5.15. X...H₂O yapıları için NCIPlot ile indirgenmiş yoğunluk eğimine karşı sign(λ_2) ρ grafiği.

Şekil 5.15’de X...H₂O için global minimum olarak elde edilen etkileşimlerin elektron yoğunlukları aralığının değişim grafiği verilmiştir. Şekil 5.15’de gösterilen grafiklerde, negatif değerlerde olan düşük-yoğunluk düşük-gradyan pikleri stabilize edici etkileşimleri gösterirken, pozitif bölgede olan pikler etkileşimin itici olduğunu göstermektedir. Bu grafikten yararlanılarak Çizelge 5.1’de bu elektron yoğunluklarının değişim aralıkları tanımlanmıştır. Bu farklı türdeki global minimum etkileşimlerin elektron yoğunluklarının değişim aralığı düşükten yükseğe doğru sıralandığında Şekil 5.13’de elde edilen enerji sıralamasıyla doğrusal bir korelasyona sahip olduğu görülmektedir.

Çizelge 5.1. X...H₂O için global minimum olarak elde edilen etkileşimlerin elektron yoğunluklarının değişim aralığı.

X...H ₂ O	NCI	
	(-)ρ a.u.	(+)ρ a.u.
SO ₂	0,0203	0,0163
HCN	0,0186	0,0129
H ₂ S	0,0134	0,0105
C ₂ H ₂	0,0140	0,0096
CO ₂	0,0126	0,0088
N ₂ O	0,0101	0,0121
O ₂	0,0095	0,0088
CH ₄	0,0076	0,0063
N ₂	0,0084	0,0071
H ₂	0,0043	0,0047
Ar	0,0035	0,0039
He	-	0,0005

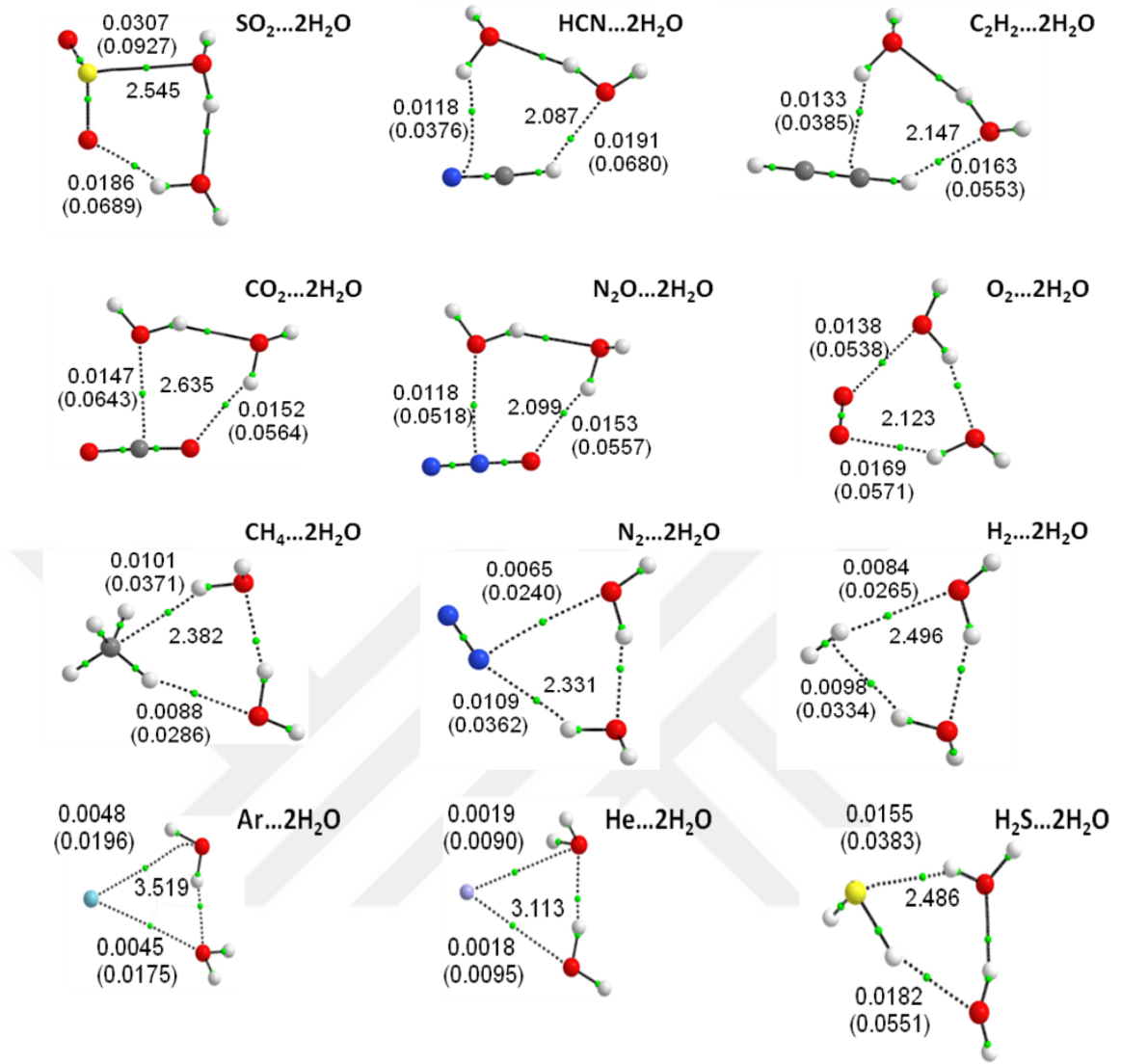
Farklı bağlanma özellikleri, hidrojen bağı ve yük transfer etkilerinin yararlı bir karşılaştırma sunan klatrat hidrat katalizörler ile heterodimerlerin hesaplamaları çalışmada vurgulanmıştır.

5.2. KÜÇÜK KAFES KONUKLARININ SU İLE OLUŞTURDUĞU TRİMER YAPILARI

Önceki kısımda dimerler kendi içlerinde tartışıldıktan sonra bu bölümde $X...H_2O...H_2O$ moleküllerinin biraraya gelerek oluşturdukları üçlü yapılar tartışılacaktır.

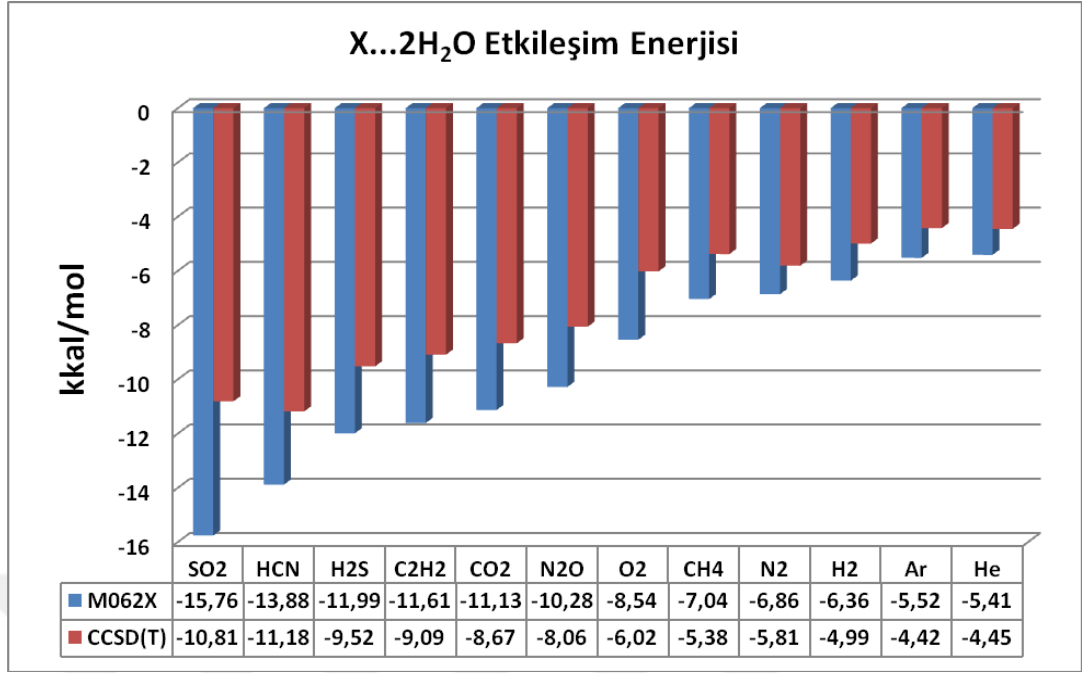
$X...2H_2O$ kompleksi için potansiyel enerji yüzeyinde olası global ve lokal minimum yapılardan, sadece global minimum en kararlı halleri belirlenmiş ve lokal minimum yapılardan bu çalışma kapsamında bahsedilmemiştir. $X...2H_2O$ trimer yapısının M062X seviyesinde ve aug-cc-pvDZ temel setinde geometrik optimizasyonu sonucunda elde edilen yapılar Şekil 5.16'da verilmiştir. Trimer yapılarda sadece X (CO_2, CH_4 gibi) moleküllerin su molekülü ile olan etkileşimlerinin bağ uzunlukları (Å) yapıların içerisinde verilmiştir. Ayrıca bu etkileşimin olduğu yerde Şekil 5.16'da sarı nokta ile gösterilen kısımda bağ kritik noktasında elektron yoğunlukları ve parantez içerisinde Laplasyanları verilmiştir. Şekil 5.16'da verilen yapılar AIM paket programının çalıştırılması sonucu elde edilmiş yapılardır. $X...2H_2O$ trimer yapıları incelenmiş ve M062X seviyesinde aug-cc-pvDZ temel seti ile yapılan optimizasyonun ardından, CCSD(T) seviyesinde yine aynı temel set kullanılarak tek nokta enerjileri ile etkileşim enerjileri belirlenmiş ve Şekil 5.17'de verilmiştir. Burada dimer yapılarından çoklu polarizasyon etkisinin olduğu ikinci bir su molekülü varlığındaki trimer yapılarına geçildiğinde moleküllerin bağ uzunlukları ve topolojik özelliklerindeki değişimler incelenmiştir. Etkileşim enerjileri ile birlikte ikiden fazla molekül içeren bu kümelerin bir özelliği, etkileşim enerjisine katkıda bulunan kooperatif etkisi de incelenmiştir.

Şekil 5.16'da verilen yapılara bakıldığında her bir molekül bir proton alıp, bir de proton veren siklik bir yapıdadır. Genel olarak bu yapılar global minimum olarak adlandırılmaktadır. Literatürde çeşitli moleküllerin oluşturdukları trimer etkileşimlerin global minimumlarının bu şekilde siklik bir görünümde oldukları bilinmektedir (Balci vd, 2007, Monreal vd, 2011).



Şekil 5.16. M062X seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti ile optimize edilen $X...2H_2O$ trimer global minimum yapıları.

Şekil 5.17'de $X...2H_2O$ kompleksi için CCSD(T)/aug-cc-pvDZ seviyesinde etkileşim enerjisinin hesaplamasında gaz molekülleri içerisinde kararlılığı en fazla olan -11,18 kkal/mol ile HCN...2H₂O trimer yapısı olduğu belirlenmiştir. Şekil 5.17'e bakılacak olunursa gaz yapıları içerisinde en kararsız yapının ise yine aynı temel set ve yöntemle -4,42 kkal/mol etkileşim enerjisine sahip Ar...2H₂O trimer yapısı olmuştur.



Şekil 5.17. X...2H₂O yapıları için M062X ve CCSD(T) seviyesinde ve aug-cc-pvDZ temel seti ile hesaplanmış etkileşim enerjileri (kcal/mol).

Kooperatif etki tanımına göre proton verici bir grup ile proton alıcı bir grup arasında proton alıcı grubun diğer üçüncü bir moleküle proton verici olarak davranması sonucunda bu etki artmaktadır. Bu durum bahsedilen şekillerde görülmektedir. Bu yapılara ait hesaplanan toplanamama enerjileri Çizelge 5.2’de verilmiştir.

Çizelge 5.2. X...2H₂O yapılarına ait M062X ve CCSD(T) seviyesinde aug-cc-pvDZ temel setinde hesaplanmış toplanamama enerjileri.

X...2H ₂ O	%Kooperatif etki	
	M062X	CCSD(T)
SO ₂ ...2H ₂ O	22,18	28,5
HCN...2H ₂ O	13,36	13,89
H ₂ S...2H ₂ O	14,82	15,66
C ₂ H ₂ ...2H ₂ O	12,87	13,17
CO ₂ ...2H ₂ O	11,75	11,89
N ₂ O...2H ₂ O	10,88	10,58
O ₂ ...2H ₂ O	13,01	13,12
CH ₄ ...2H ₂ O	10,09	8,77
N ₂ ...2H ₂ O	7,86	6,67
H ₂ ...2H ₂ O	10,12	8,27
Ar...2H ₂ O	0,21	-2,53
He...2H ₂ O	-0,33	0,64

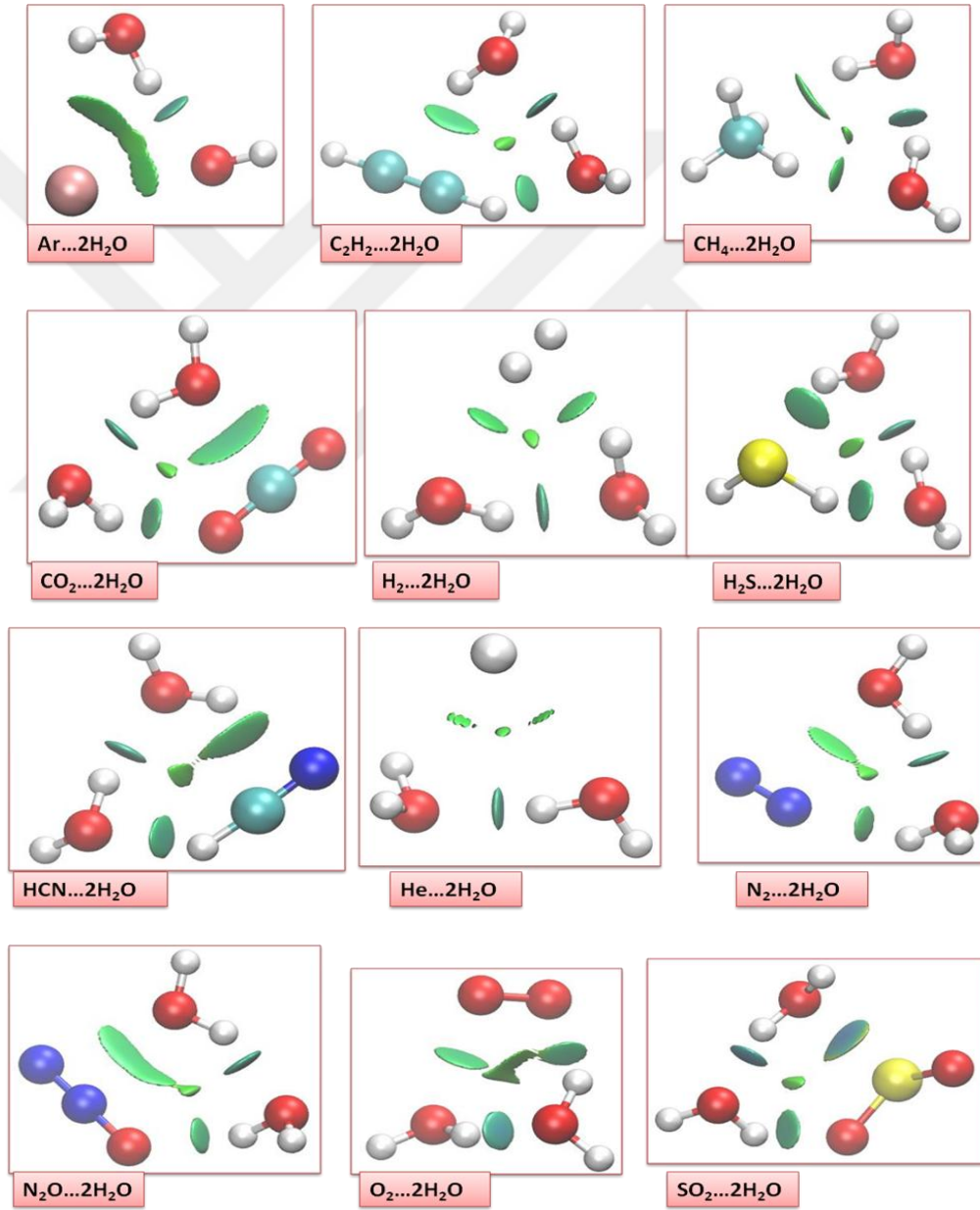
Çizelge 5.2’de verilen yapıların toplanamama (nonadditivity) özelliklerine bakılacak olunursa; toplanamama özelliklerinin her bir dimerin bağlanma enerjisine bağlı olarak değiştiği görülmektedir. $\text{SO}_2 \dots 2\text{H}_2\text{O}$ trimer yapısının etkileşim enerjisi Şekil 5.17’de verildiği üzere (-10,81 kkal/mol) CCSD(T) seviyesinde (aug-cc-pvdz) iken toplanamama özelliğinin katkısının en fazla olduğu yapı % 28,5 lik bir katkıyla yine bu yapıdır. En az katkısı olan ise etkileşim enerjisi düşük olan (-4,42 kkal/mol) % -2,53 lik bir katkı ile $\text{Ar} \dots 2\text{H}_2\text{O}$ trimer yapısıdır. Yapılar arasındaki fark trimer yapıları içindeki dimer yapılarının etkileşim farklarından kaynaklanmaktadır. SO_2 molekülü ile su molekülü arasındaki etkileşim daha kuvvetli olduğundan hidrojen bağı kuvveti daha fazladır. $\text{HCN} \dots 2\text{H}_2\text{O}$ trimer yapısı için etkileşim enerjisi trimer yapıları içerisinde en yüksek iken (-11,18 kkal/mol), toplanamama özelliği bu yapı için % 13,89 luk bir katkıda bulunmaktadır. Burada dikkat çekici nokta $\text{H}_2\text{S} \dots 2\text{H}_2\text{O}$ trimer yapısı için etkileşim enerjisi diğer yapılar içerisinde üçüncü sırada (-9,52 kkal/mol) iken toplanamama özelliği % 15,66 lık katkı yapmaktadır.

Sisteme ilave edilen ikinci bir su molekülü varlığında dimer yapısındaki bağ uzaklığına göre verilen trimer yapıları için bir azalma söz konusudur. Bu durum artan molekül sayısı ile hidrojen bağı kuvvetinin arttığını göstermektedir. Böylelikle artan molekül sayısı ile sistem hem siklik hem de daha kararlı hale gelmektedir.

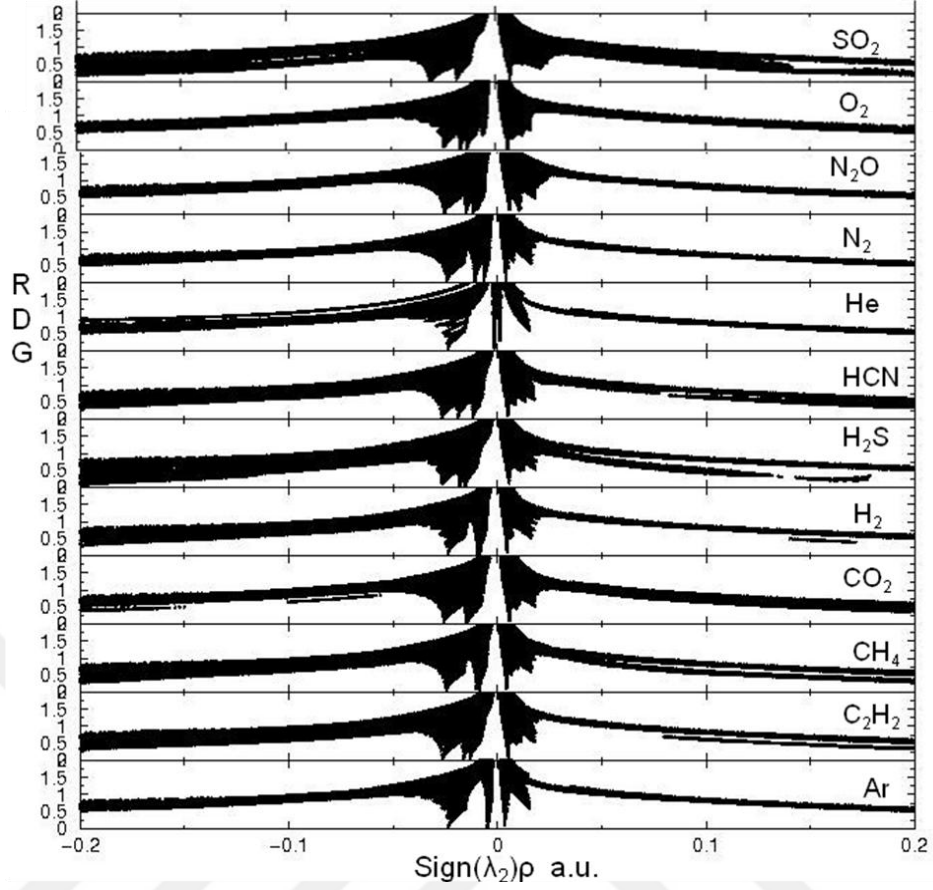
Şekilde 5.16’da trimer kompleksleri için AIM teorisinden hesaplanan bağ kritik noktasında elektron yoğunlukları ve parantez içerisinde Laplasyan değerleri verilmiştir. Trimer yapıların yoğunluk değerlerine bakıldığında, dimer yapısına (Bölüm 5.1’de belirtildiği üzere) göre bir artma söz konusudur. Laplasyanların tamamının pozitif çıktığı görülmektedir. Bu elde edilen sonuçlar, bölüm 4.2’de belirtildiği üzere hidrojen bağı aralığına karşılık gelmektedir. Elde edilen sonuçlardan kooperatif etkinin, çeşitli etkileşimlerin bulunduğu kümelerde $\text{Ar} \dots 2\text{H}_2\text{O}$ trimer yapısı haricinde pozitif bir etki yaptığı görülmüştür. Böylelikle toplam etkileşim enerjisi molekül çiftlerinin toplam etkileşim enerjisinden büyük olmakta ve hidrojen bağı sistemlerdeki kümelerin dipol momentini değiştirmesine neden olmaktadır.

$\text{X} \dots 2\text{H}_2\text{O}$ trimer yapıları içinde sadece global minimumlarından M062X/aug-cc-pvdz seviyesinde hesaplanan dalga fonksiyonları kullanarak NCIPLOT programı ile

elde edilen yapılar Şekil 5.18’de verilmiştir. Burada tek kafes yapılarına geçilmeden önce iki su molekülü varlığında bu atom ve moleküllerin etkileşimlerinde meydana gelen değişimleri anlamamıza olanak sağlayacaktır. Şekil 5.18’de dimer yapılarındaki hem global hem de lokal minimum geometrilerinin bir arada olduğu durumdaki etkileşimlerinin değişimi daha da net olarak görülmektedir. Su molekülleri arasındaki etkileşim maviye doğru kayan bir renkte olduğundan kuvvetli ve çekicidir.



Şekil 5.18. X...2H₂O yapıları için NCIPlot ile elde edilen etkileşimlerin gösterimi.



Şekil 5.19. X...2H₂O yapıları için NCIPLOT ile indirgenmiş yoğunluk eğimine karşı $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ grafiği.

Şekil 5.19'da X...2H₂O için global minimum olarak elde edilen etkileşimlerin elektron yoğunlukları aralığının değişim grafiği verilmiştir. Bu grafikten yararlanılarak Çizelge 5.3'de bu elektron yoğunluklarının değişim aralıkları tanımlanmıştır. Bu farklı türdeki global minimum etkileşimlerin elektron yoğunlukları aralıklarına bakıldığında etkileşim enerjisi küçük olanın elektron yoğunluğunun yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca elektron yoğunluklarının değişim aralığı düşükten yükseğe doğru sıralandığında Şekil 5.17'de elde edilen enerji sıralamasıyla doğrusal bir korelasyona sahip olduğu görülmektedir.

Çizelge 5.3. X...2H₂O için global minimum olarak elde edilen etkileşimlerin elektron yoğunluklarının değişim aralığı.

X...2H ₂ O	NCI	
	(-)ρ a.u.	(+)ρ a.u.
SO ₂	0,0203	0,0163
HCN	0,0186	0,0129
H ₂ S	0,0134	0,0105
C ₂ H ₂	0,0140	0,0096
CO ₂	0,0126	0,0088
N ₂ O	0,0101	0,0121
O ₂	0,0095	0,0088
CH ₄	0,0076	0,0063
N ₂	0,0084	0,0071
H ₂	0,0043	0,0047
Ar	0,0035	0,0039
He	-	0,0005

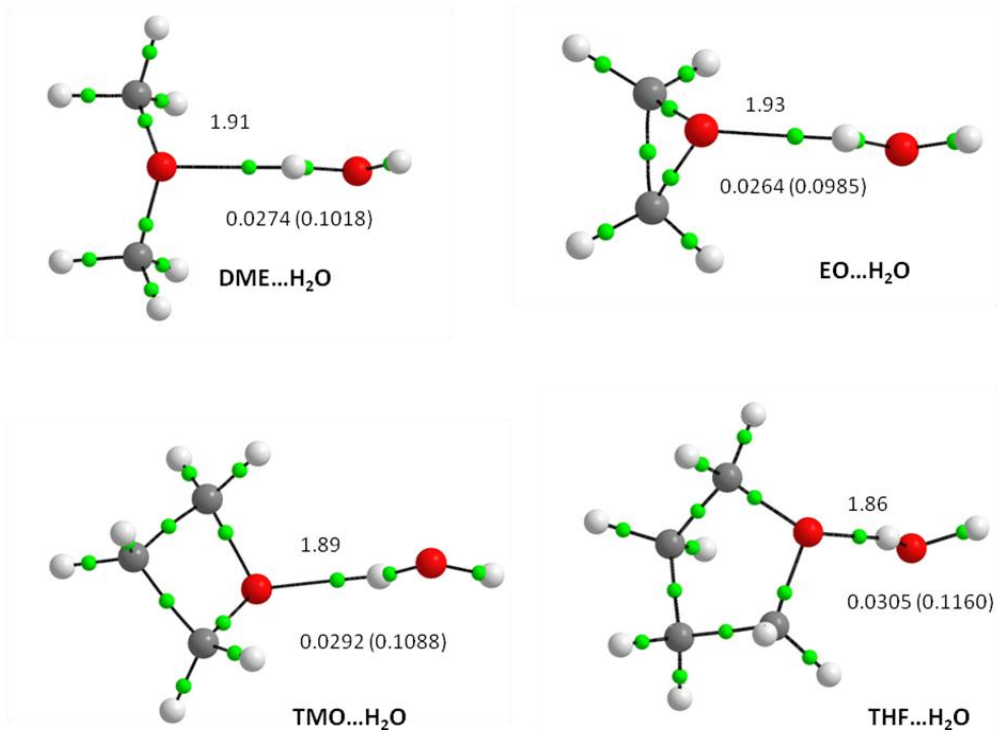
Bu bağlamda elde edilen sonuçlar, daha büyük sistemlere tek kafes yapılarına geçildiğinde sistemimizi enerjik, topolojik ve yapısal olarak daha iyi anlamamıza yardımcı olacaktır.

5.3. BÜYÜK KAFES KONUĞU ETER MOLEKÜLLERİNİN SU İLE OLUŞTURDUĞU DİMER YAPILARI

Bu kısımda büyük kafesin konukları olan eterlerin su ile oluşturdukları dimer etkileşimlerinin enerjik, yapısal ve topolojik özellikleri incelenmiştir. Bu eterler iki metil grubuna oksijen atomu bağlı basit bir eter olan dimetil eter (DME), iki metil grubunun oksijen atomuna halkasal şekilde bağlı etilenoksit (EO), üç metil grubunun ve bir oksijen atomunun oluşturduğu halkalı eterlerden trimetiloksit (TMO) ve dört metil grubu ve bir oksijen atomundan oluşan bir diğer halkalı eter tetrahidrofuran (THF) molekülleridir.

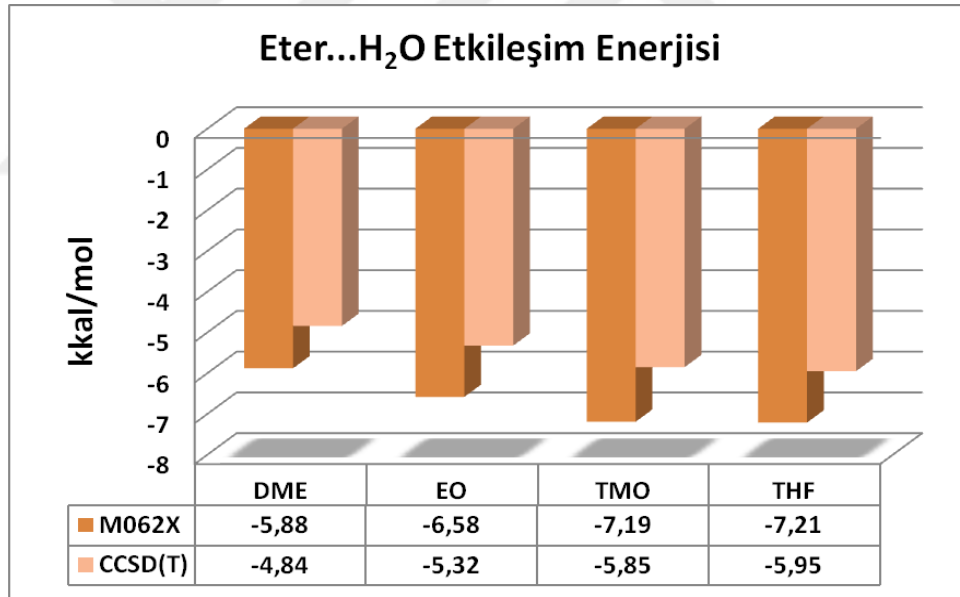
Klatrat hidratların büyük kafeslerinde katalitik maddeler olarak konuk gaz molekülü dimetil eter, etilenoksit, tetrahidrofuran ve trimetiloksit eterlerin incelenmesinden önce küçük su kümelerinde etkin rol oynayan, eter molekülleri ile su arasında oluşan hidrojen bağının özellikleri incelenmiştir.

Bahsi geçen eterlerin su ile oluşturdıkları dimer ve trimer yapılarının etkileşimleri farklı metot ve basis setlerle potansiyel enerji yüzeyi taraması yapılarak daha önce incelenmiştir (Maşlakçı, Tez 2010). Ayrıca literatürde bu etkileşimlerle ilgili olarak hem deneysel hem de teorik olarak yapılan çalışmalar mevcuttur (Abboud vd, 1993; Henry vd, 1996; Jorgensen vd, 1998; Cabaleiro-Lago vd, 2004; Devlin vd, 2004; Kolandaivel ve Vijayakumar 2005; Lee vd, 2004, 2005, 2007; Mizuno ve Masuda 2009; Mayer ve Guest 2009; Monreal vd, 2011). Bu tez kapsamında yapılan çalışmalar daha yüksek seviyeden hesaplamalarla genişletilerek incelenmiştir. Eter...H₂O dimer yapısının M062X seviyesinde ve aug-cc-pvDZ temel setinde geometrik optimizasyonu sonucunda elde edilen yapılar Şekil 5.20’de verilmiştir. Şekilde eter moleküllerin oksijeni ile su moleküllerinin hidrojeni arasında oluşan hidrojen bağ uzunluğu (Å) verilmiştir. Ayrıca bu bağ uzunluklarına ait sarı renkle gösterilen bağ kritik noktasındaki elektron yoğunlukları ve parantez içerisinde Laplasyan değerleri verilmiştir. Şekillere bakıldığında eter moleküllerinin oksijen atomu proton alan, su moleküllerinin hidrojen atomu ise proton veren bir hidrojen bağ etkileşimine sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 5.20. M062X seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti ile optimize edilen Eter...H₂O dimer minimum yapıları.

Eter...H₂O dimer yapıları incelenmiş ve M062X seviyesinde aug-cc-pvDZ temel seti ile yapılan optimizasyonun ardından, CCSD(T) seviyesinde yine aynı temel set kullanılarak tek nokta enerjileri ile etkileşim enerjileri Şekil 5.21’de verilmiştir. Eter...H₂O kompleksi için M062X/aug-cc-pvDZ seviyesinde etkileşim enerjisi hesaplamasında kararlılığı en fazla olan -7,21 kkal/mol ile THF...H₂O dimer yapısı iken en kararsız yapının ise yine aynı temel set ve yöntemle -5,88 kkal/mol etkileşim enerjisine sahip DME...H₂O dimer yapısı olmuştur. Tek nokta enerjisi hesaplamasında CCSD(T) seviyesinde ve aug-cc-pvDZ temel setinde ise -5,95 kkal/mol ile yine THF...H₂O etkileşimi en kararlı yapı ve DME...H₂O yapısı -4,84 kkal/mol ile en kararsız yapı olarak belirlenmiştir. Şekil 5.21’de verilen değerler enerjilerin artan sırasına göre olup, bu sıralamada yapıya su molekülü bağlanmasıyla basit eterden halkalı etere doğru artan karbon sayısı ile birlikte etkileşim enerjisinin arttığı görülmektedir.



Şekil 5.21. Eter...H₂O yapıları için M062X ve CCSD(T) seviyesinde ve aug-cc-pvDZ temel seti ile hesaplanmış etkileşim enerjileri (kkal/mol).

Şekil 5.20’de bağ uzunluklarına bakılacak olunursa hidrojen bağ uzunluğu azaldıkça yapının etkileşiminin arttığı Şekil 5.21’de verilen değerlerden de görülmektedir.

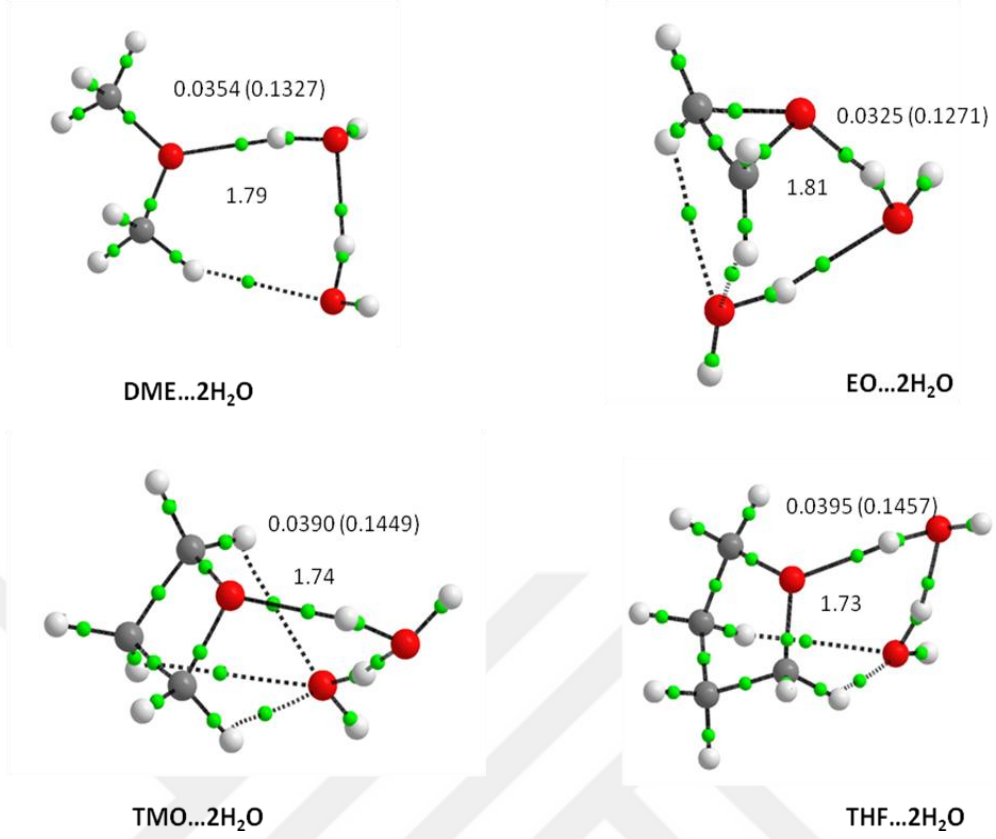
AIM yaklaşım teorisi ile bağ kritik noktalarındaki elektron yoğunluklarının topolojik özellikleri ile etkileşimlerin yapısı incelenmiştir. Buna göre M062X seviyesinde aug-

cc-pvdz temel setinde ise etkileşim enerjisi sırası THF>TMO>EO>DME şeklinde iken elektron yoğunlukları sıralaması Şekil 5.20'de belirtildiği üzere THF>TMO>DME>EO şeklinde değişmektedir. DME...H₂O dimer sapması haricinde etkileşim enerjisi ile elektron yoğunlukları arasında doğrusal bir korrelasyon olduğu görülmektedir. Şekil 5.20'de verilen eterlerin su ile oluşturduğu dimer yapıların Laplasyan değerlerine bakıldığında tamamının pozitif çıktığı görülmektedir. Bu da hidrojen bağının bir başka delili olarak karşımıza çıkmaktadır.

Elde edilen bilgiler eterlerin su ile oluşturdukları trimer ve daha büyük sistemlerde, (tek kafes gibi) büyük kafes konuğu olan eterlerin nasıl davranış gösterdiği hakkında bilgi sahibi olmamıza yardımcı olacaktır.

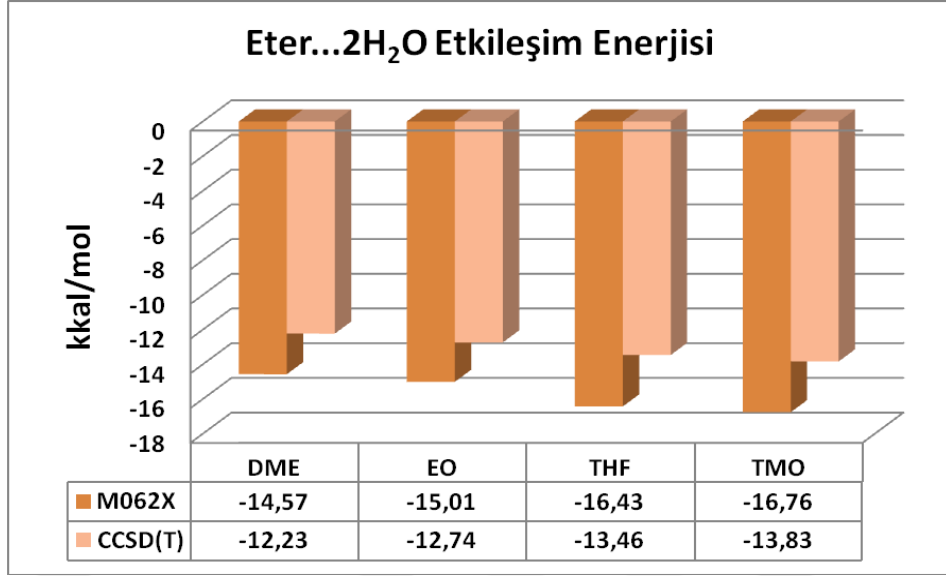
5.4. BÜYÜK KAFES KONUĞU ETER MOLEKÜLLERİNİN SU İLE OLUŞTURDUĞU TRİMER YAPILARI

Bu bölümde eterlerin su molekülleri ile biraraya gelerek oluşturdukları üçlü yapılar tartışılacaktır. Eter...(H₂O)₂ kompleksi için çeşitli başlangıç konfigürasyonları oluşturulmuş ve potansiyel enerji yüzeyinde olası global ve lokal minimum yapıları daha önce bulunmuştur (Maşlakcı, Tez 2010). Bu elde edilen sonuçlardan en kararlı hali belirlenen global minimum yapıları alınarak M062X seviyesinde aug-cc-pvDZ temel seti ile yeniden optimizasyona tabi tutulmuş ve elde edilen yapılar Şekil 5.22'de verilmiştir. Burada verilen şekiller AIM paket programından elde edilmiştir. Şekil 5.22'de eter moleküllerin oksijen atomu (proton alan) ile su moleküllerin hidrojen atomu (proton veren) arasındaki bağ uzunlukları ve bu noktadaki sarı renk ile gösterilen bölgedeki elektron yoğunlukları ile parantez içerisinde Laplasyan değerleri verilmiştir.



Şekil 5.22. M062X seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti ile optimize edilen Eter...2H₂O trimer global minimum yapıları.

Eter...2H₂O trimer yapılarının M062X seviyesinde aug-cc-pvDZ temel seti ile yapılan optimizasyonun ardından, CCSD(T) seviyesinde yine aynı temel set ile tek nokta enerjileri ile etkileşim enerjileri belirlenmiş ve elde edilen enerjilere göre en kararsız yapıdan en kararlı yapıya kadar olan enerjileri Şekil 5.23’de verilmiştir.



Şekil 5.23. Eter...2H₂O yapıları için M062X ve CCSD(T) seviyesinde ve aug-cc-pvDZ temel seti ile hesaplanmış etkileşim enerjileri (kcal/mol).

Eter...2H₂O kompleksi için M062X/aug-cc-pvDZ seviyesinde etkileşim enerjisi hesaplamasında kararlılığı en fazla olan -16,76 kkal/mol ile TMO...2H₂O trimer yapısı olduğu belirlenmiştir. En kararsız yapı ise yine aynı temel set ve yöntem ile -14,57 kkal/mol etkileşim enerjisine sahip DME...2H₂O trimer yapısı olmuştur. Tek nokta enerjisi hesaplamasında CCSD(T) seviyesinde ve aug-cc-pvDZ temel setinde de -13,83 kkal/mol ile TMO...2H₂O etkileşimi en kararlı yapı iken, DME...2H₂O yapısı -12,23 kkal/mol ile en kararsız yapı olarak belirlenmiştir. Eterlerin su molekülleri ile olan etkileşimleri arasındaki geometri farkından dolayı bu durum gözlenmektedir.

Trimer sonuçları dimer yapıları ile karşılaştırıldığında dimer yapılarında en kararlı yapı tetrahidrofuran molekülü iken, eter moleküllerine ikinci bir su molekülü bağlandığında trimer yapılarında ise en kararlı trimetiloksit molekülü olduğu görülmüştür.

AIM yaklaşım teorisi ile bağ kritik noktalarındaki elektron yoğunluklarının topolojik özellikleri ile trimer yapıları incelendiğinde M062X seviyesinde aug-cc-pvdz temel setinde etkileşim enerjisi sırası TMO>THF>EO>DME şeklinde iken Şekil 5.22'de verilen değerlerden elektron yoğunlukları sıralaması THF>TMO>DME>EO şeklinde değiştiği görülmektedir. Elde edilen sonuçlardan eter serisinin dimer yapısında ikinci

bir su molekülü ilavesiyle elde edilen trimer etkileşimlerde elektron yoğunlukları arasında doğrusal bir korrelasyon olmadığı belirlenmiştir. Ayrıca Laplasyanların tamamının pozitif çıktığı ve bu durumun da hidrojen bağı'nın bir başka kanıtı olarak söylenebilir.

Kooperatif etki tanımına göre proton verici bir grup ile proton alıcı bir grup arasında oluşan hidrojen bağı, proton alıcı grubun diğer üçüncü bir moleküle proton verici olarak davranması ile bu etki artmaktadır. Eterlerin su ile olan trimer etkileşiminin optimizasyonu sonucunda elde edilen global minimum olarak ifade edilen yapılarda bu durum görülmektedir.

Çizelge 5.4'de verilen yapıların toplanamama (nonadditivity) özelliklerine bakıldığında toplanamama özelliklerinin her bir dimerin bağlanma enerjisine bağlı olarak değiştiği görülmektedir. M062X seviyesinde (aug-cc-pvDZ) toplanamama özelliğinin eter yapılarına katkısının en fazla olduğu yapı %14,96 lık katkısıyla TMO...2H₂O' dır. Yapılar arasındaki fark trimer yapıları içindeki dimer yapılarının etkileşim farklarından kaynaklanmaktadır. Trimetiloksitin oksijeni ile suyun hidrojen atomu arasındaki etkileşim daha kuvvetli olduğundan hidrojen bağı kuvveti daha fazladır. Trimetiloksitten sonra, toplanamama özelliğinin en fazla olduğu yapı %14,36 lık katkısıyla etilenoksit olduğu görülmektedir. En az katkı ise %13,72 ile tetrahidrofuran olarak belirlenmiştir. Aynı sıralama CCSD(T)/aug-cc-pvdz seviyesinde elde edilen sonuçlarda da görülmektedir.

Çizelge 5.4. Eter...2H₂O yapılarına ait farklı seviyelerde farklı temel setlerde hesaplanmış toplanamama enerjileri.

Eter...2H ₂ O	% Kooperatif etki	
	M062X	CCSD(T)
DME	14,15	14,39
EO	14,36	14,78
TMO	14,96	14,95
THF	13,72	13,81

Ayrıca AIM teorisi hidrojen bağına kuvvetini anlamak amacıyla kooperatif etkisi ile değişimine bakıldığında elektron yoğunluğu ile kooperatif etkisi arasında da doğrusal bir korrelasyon görülmektedir.

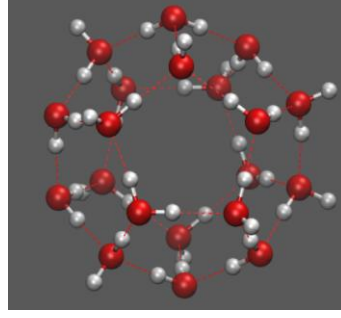
Sisteme ilave edilen su molekülü ile trimer yapılarda, eter molekülünün oksijen atomu ile su molekülünün hidrojen atomu arasındaki O...H uzaklığı, dimer yapısındaki bağ uzunluğuna göre yaklaşık 0,1 Å kadar kısalmıştır. Bu durum artan molekül sayısı ile hidrojen bağı kuvvetinin arttığını göstermektedir. Bunun birinci sebebi artan molekül sayısı ile sistem hem siklik hem de daha kararlı hale gelmektedir. İkinci sebebi ise dimer etkileşimlerinin, Eter...Eter ve H₂O...H₂O dimer etkileşimlerine göre daha kuvvetli olmasından kaynaklanmaktadır.

Çalışmanın bu kapsamında elde edilen veriler hem kafes sistemlerinde hem de kristal yapı çalışmaları için referans olarak kullanılacak olup AIM çalışması, eter...su dimer ve trimerleri için elde edilen sonuçlar, kafes yapılarındaki eter-kafes sistemleri ile karşılaştırılacaktır.

5.5. KAFES YAPILARI

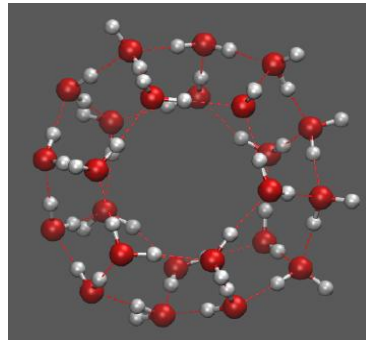
5.5.1. Tek Kafes İçeren Yapılar

sI ve sII olarak adlandırılan klatrat hidrat yapılarının küçük kafesleri aynı olup, küçük kafeste 20 tane su molekülü bulunmaktadır. Su molekülleri 5¹² yapısında 12 tane 5'li halkadan oluşmaktadır (Bölüm 2.2' de gösterilmiştir). Küçük kafes yapısı, Xantheas tarafından çalışılmış ve birbirine komşu su moleküllerinin bağlantılarını cis ve trans yönlendirmelerine bağlı olarak güçlü ya da zayıf komşu etkileşimleri MP2 metodu ve aug-cc-pvDZ temel seti ile belirlenmiştir (Xantheas vd, 2008). Başlangıç konfigürasyonu olarak bizde bu yapıyı kullanarak, kafesin içerisine farklı konuk gaz molekülleri yerleştirilmesi suretiyle optimizasyonu yapılmıştır. Şekil 5.24'de bu küçük kafes içerisinde konuk gaz molekülü olmadan yapısı verilmiştir.



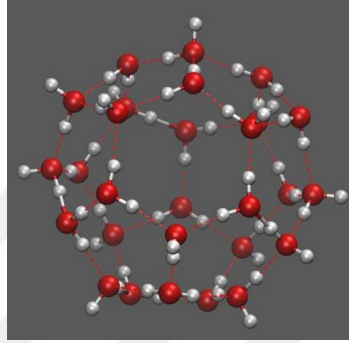
Şekil 5.24. M062X/aug-cc-pvDZ seviyesinde optimizasyonu sonucu elde edilen 5^{12} küçük kafes yapısı.

sI ve sII nin ise büyük kafesleri farklıdır. sI de büyük kafeste 24 tane su molekülü bulunmaktadır. Bu su molekülleri $5^{12}6^2$ yapısında 12 tane 5'li ve 6 tane 2'li halkadan oluşmaktadır (Bölüm 2.2'de gösterilmiştir). Bu büyük kafes yapısının içerisinde konuk molekül olmadan kararlılığı ile ilgili literatürde yapılan çalışmalar bulunmaktadır (Xantheas vd, 2009; Ramya ve Venkatnathan 2012; Ida vd, 2013; Cao vd, 2014). Belirtilen referanslardaki boş kafes yapıları alınarak içerisinde konuk gaz molekülü olmadan optimize edilmiştir. Daha sonra büyük kafes konduğu eter molekülleri ile optimize edilmeye çalışılmıştır. Ancak optimizasyon sırasında yapıların bozulduğu (hidrojenlerin yönelmelerinin değiştiği gözlenmiştir). Alavi (Alavi vd, 2013) tarafından verilen sI kristal yapısından, büyük kafes yapısı alınarak içerisinde konuk gaz molekülü olmadan optimizasyonu yapılmış ve daha sonra içerisine eter molekülleri (dimetil eter, etilenoksit ve trimetiloksit) tek tek konularak optimizasyonları gerçekleştirilmiştir. Sonuçta yapılarda herhangi bir düzensizliğe rastlanılmamıştır. Bu bağlamda boş sI tek büyük kafes yapısı M062X/aug-cc-pvDZ seviyesinde optimizasyonu yapılmıştır. Elde edilen yapı Şekil 5.25'de verilmiştir.



Şekil 5.25. M062X/aug-cc-pvDZ seviyesinde optimizasyonu sonucu elde edilen sI için büyük kafes yapısı $5^{12}6^2$.

sII hidratının büyük kafesinde 28 tane su molekülü bulunmaktadır. Bu $5^{12}6^4$ yapısı 12 tane 5'li ve 4 tane 6'lı halkadan oluşmaktadır. Cao tarafından B97-D/6-311++G(2d,2p) seviyesinde içerisinde konuk gaz molekülü olmadan büyük kafes yapısının optimizasyonu yapılmıştır (Cao vd, 2014). sII tek büyük kafesi için bu yapı belirtilen referanstan alınarak M062X/aug-cc-pvDZ seviyesinde optimizasyonu (içerisinde konuk gaz molekülü olmadan) yapılmış ve elde edilen yapı Şekil 5.26'da verilmiştir.

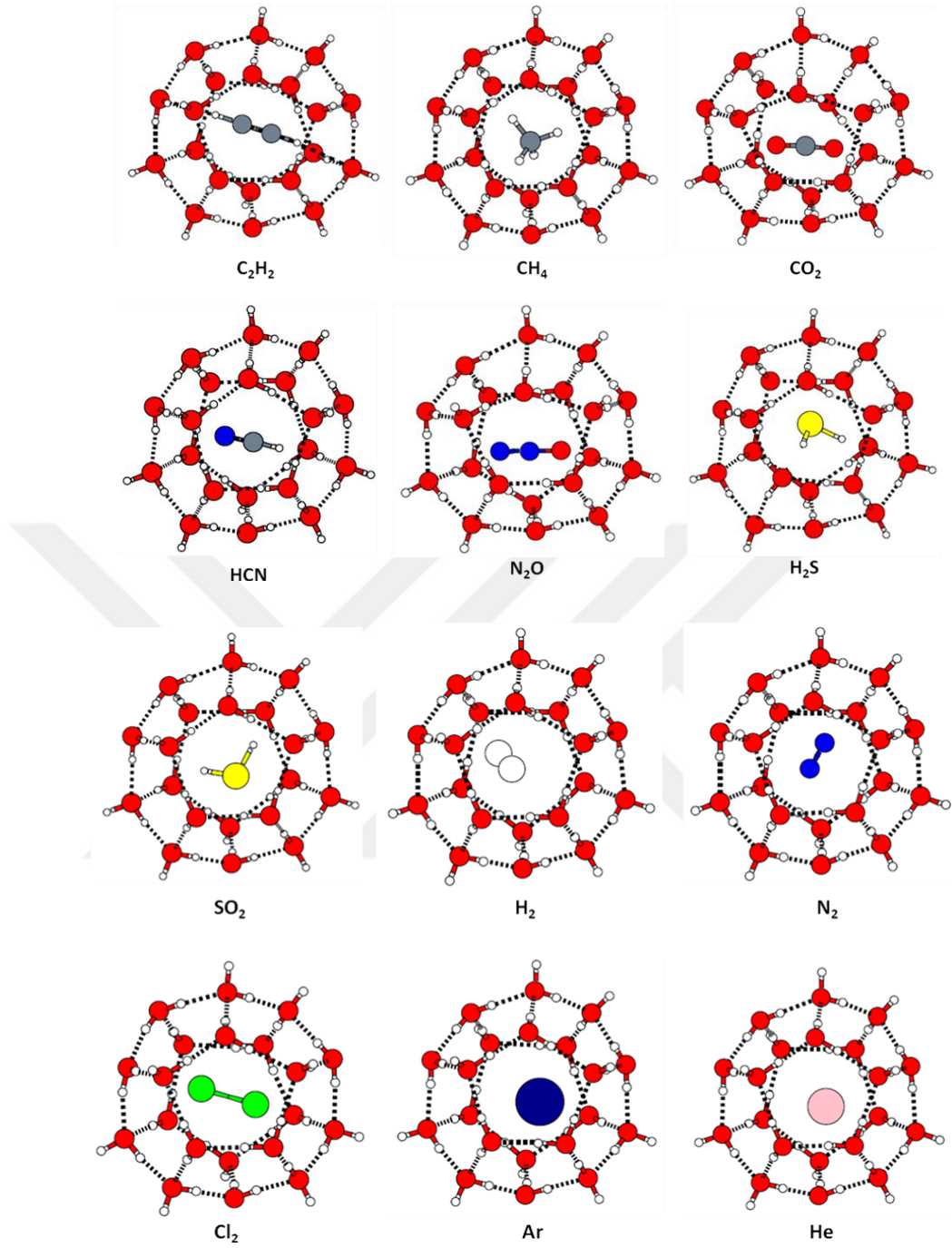


Şekil 5.26. M062X/aug-cc-pvDZ seviyesinde optimizasyonu sonucu elde edilen sII için büyük kafes yapısı $5^{12}6^4$.

Çalışmanın bu kısmı değişik büyüklükteki klatrat hidrat modelleri ve bunlara ait kafes yapılarında konuk moleküllerin etkileşimlerini içermektedir. Kafes yapıları, tek ve çift kafes yapıları olmak üzere iki farklı başlık altında incelenmiştir. Çalışma boyunca, küçük ya da büyük kafesler sadece bir tane konuk içerecektir.

5.5.1.2. Küçük Kafes (5^{12}) Yapılarında Konuk Gaz Molekülleri

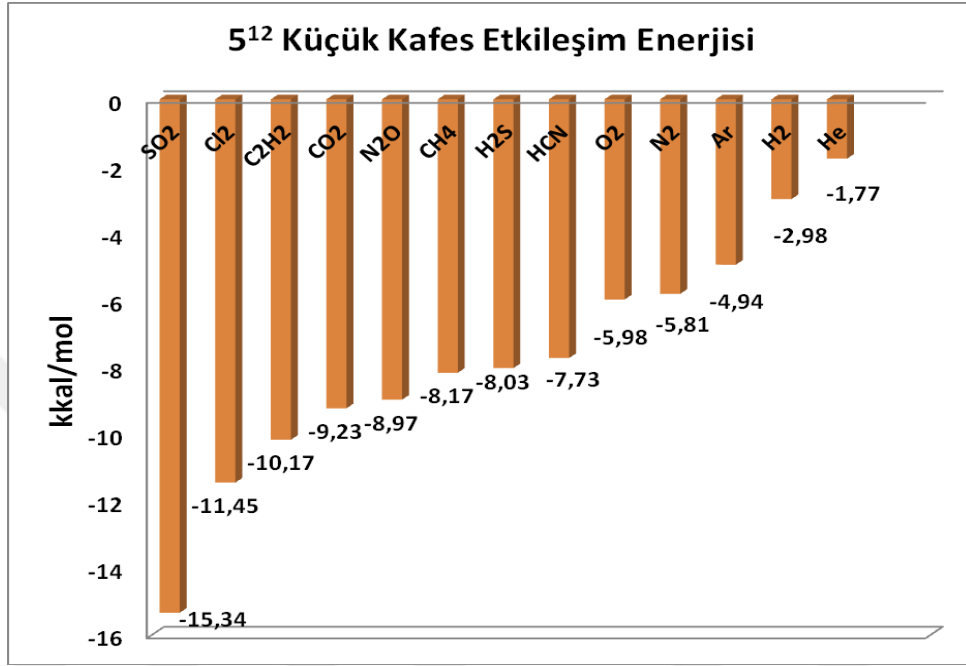
Küçük kafeslere SO_2 , H_2S , N_2O , H_2 , N_2 , O_2 , Cl_2 , CH_4 , HCN , C_2H_2 , CO_2 , Ar ve He gaz molekülleri ilave edilmiş ve yapılan optimizasyonlar sonucunda elde edilen yapılar Şekil 5.27'de gösterilmiştir.



Şekil 5.27. M062X/aug-cc-pvdz ile optimize edilmiş farklı konuk molekülleri içeren (5^{12}) küçük kafes yapıları.

Şekil 5.27’de konuk gaz molekülü varlığında kafeste yer alan su moleküllerinin serbest halde olan hidrojenlerin yönelmeleri optimizasyon boyunca değişmemektedir. Bu durum kafeslerin kararlılığı açısından önemli bir faktör oluşturmaktadır. Şekil 5.27’de elde edilen yapılar konuk gaz moleküllerin kafesin merkezine yerleştirilmesiyle yapılan optimizasyon sonucunda oluşan şekillerdir.

5^{12} küçük kafes yapılarının M062X seviyesinde aug-cc-pvDZ temel seti ile (BSSE eklenmiş) yapılan optimizasyonun ardından (konuk gaz moleküllerin kafesteki su molekülleri ile bağ yapmadığı durumda) elde edilen enerjiler sıralaması Şekil 5.28'de verilmiştir.



Şekil 5.28. Farklı konuk molekülleri içeren 5^{12} küçük kafes yapıları için M062X seviyesinde ve aug-cc-pvDZ temel seti ile hesaplanmış etkileşim enerjileri (kcal/mol).

5^{12} küçük kafes yapıları için M062X/aug-cc-pvDZ seviyesinde etkileşim enerjisi hesaplamasında, kafes içerisinde kararlılığı en fazla olan konuk gaz molekülü -16,17 kkal/mol ile SO₂ molekülü olduğu belirlenmiştir. Şekil 5.28'e bakılacak olunursa en düşük enerjiye sahip konuk gaz molekülünün ise -1,42 kkal/mol etkileşim enerjisine sahip He yapısıdır.

Bundan önceki bölümlerde bu konuk gazların dimer ve trimer etkileşim enerjileri aynı temel set ve yöntemle tartışılmıştı. Elde edilen sonuçlara göre en kararlı yapının SO₂ molekülü iken en düşük enerjili yapının ise yine aynı temel set ve yöntemle He yapısının olduğu belirlenmiştir. Aynı sıralama küçük kafes yapılarında da görülmektedir. Bu nedenle, bahsi geçen gazların küçük kafesin konuğu olduğu durumda, küçük kafes ile bu konuk gaz molekülleri arasındaki etkileşimi de teorik

olarak incelenmiş ve su damlacıklarına en kuvvetli tutunan gazın, aynı zamanda oluşan klatrat hidratta küçük kafes misafiri olabileceği belirlenmiştir.

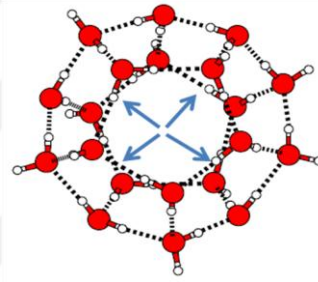
Daha önce 2.6.2 bölümünde bu tür yapılarla ilgili literatürdeki çalışmalardan bahsedilmişti. Ancak yapılan çalışmalarda DFT teorisi bu metot ve temel set için dağılma (dispersion) etkileşimlerini içermemektedir. Bahsi geçen moleküllerde bu tür etkileşimlerin yadsınamaz boyutta olduğu bir gerçektir. Genel olarak literatürde CH₄ ve CO₂ moleküllerinin kafes içerisindeki kararlılıkları incelenerek karşılaştırma yapılmıştır. Düşük seviyelerde yapılan çalışmalarda CH₄ molekülü CO₂ molekülüne göre daha kararlı olduğu bulunmuştur (Khan, 1999; 2003; Geng vd, 2009; Srivastava ve Sastry 2011). Yeni fonksiyonların eklenmesiyle birlikte yapılan çalışmalarda ise bu türden etkileşimlerin B3LYP metodunda başarısız iken M062X gibi yeni fonksiyonların daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. Bu bağlamda CO₂ molekülünün CH₄ molekülüne göre daha kararlı olduğu bulunmuştur (Liu vd, 2013; Kumar vd, 2014;2011). Bizimde M062X/aug-cc-pvdz seviyesinde dağılma (dispersion) etkileşimi ilavesiyle birlikte elde ettiğimiz sonuçlara göre CO₂ molekülünün CH₄ molekülüne göre daha kararlı olduğu görülmektedir.

Diğer konuk gaz molekülleri ile ilgili literatürde yapılan çalışmalarda her biri birbirinden ayrı olarak farklı seviyelerde incelenmeye çalışılmıştır (Bölüm 2.6.2'de bahsedilmişti). Sadece bu türden bir karşılaştırma için CH₄, CO₂, N₂, O₂ ve H₂ varlığında kafesin kararlılıkları farklı seviyelerde incelenmiştir (Kumar vd, 2014). Buradaki kafesin kararlılıkları sıralaması CH₄, CO₂, N₂, O₂ ve H₂ şeklinde olmaktadır. Bizim elde ettiğimiz sonuçlara bakıldığında bu sıralamada sadece oksijen molekülü ile azot molekülünün yer değiştirdiği görülmektedir.

Diğer konuk gaz molekülleri olan H₂S, SO₂, HCN ve C₂H₂ için bu türden çalışmaya rastlanılmamıştır. Sadece moleküler mekanik olarak incelemenin olduğu ve ayrıca kafesteki moleküller sabitlenmiş şekilde hesaplamalar yapılmıştır (Fleischer ve Janda 2013). Burada diğer önemli bir nokta HCN ve H₂S moleküllerinin su molekülü ile oluşturdukları trimer yapılarına bakıldığında C₂H₂ molekülüne göre daha kararlı iken, su moleküllerinin oluşturduğu kafesin içerisine konulduğunda, polarizasyon etkisinin

olduğu bir ortamda C_2H_2 molekülünün bu moleküllerden daha kararlı olduğu belirlenmiştir.

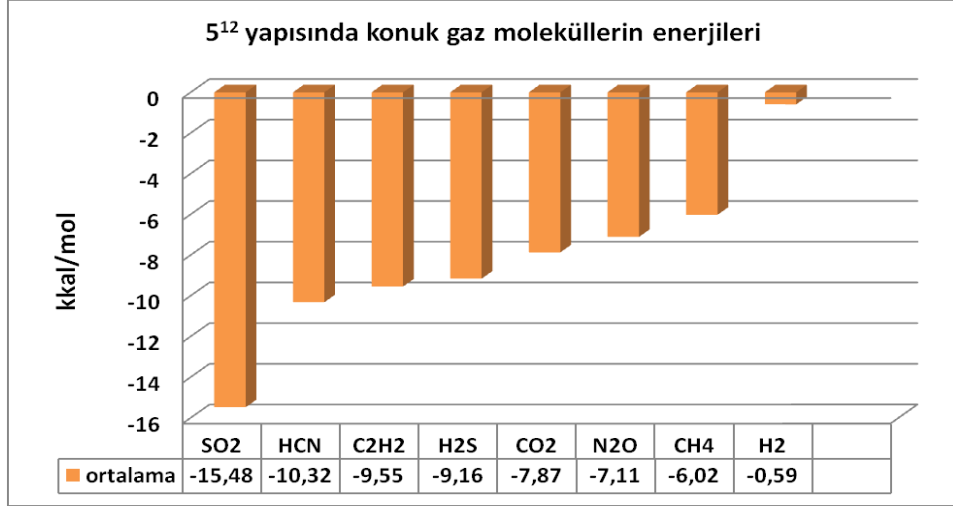
Bu çalışma kapsamında tüm hesaplamalarda, konuk molekülleri kafesin merkezine konularak hesaplama yapılmıştır. Ancak, kristal yapı sonuçlarında tartışılacağı üzere, gerçek sistemlerde kafesteki moleküller kafesin farklı yerlerini ziyaret edebilirler. Bu bağlamda, hangi molekülün kafes içerisinde daha kararlı olduğu sorusu, moleküllerin kafesin içerisinde farklı konumlara konularak optimizasyonları yapılarak bulunabilir. Literatürde, tek bir çalışmada bu konu incelenmiştir. Khan (Khan, 1999), CH_4 molekülünü kafesin içerisinde farklı konumlara yerleştirerek optimizasyonlar yapmış ve farklı sonuçlar elde etmiştir.



Şekil 5.29. Boş küçük kafes yapısında içerisine farklı konuk gaz moleküllerinin mavi renkli oklarla gösterilen farklı noktalara konumlandırılmasının gösterimi.

Tez kapsamında, her bir küçük kafes molekülü, kafesin içerisine Şekil 5.29'da okların gösterdiği yerlere konularak olasılıklar oluşturulmuştur. Optimizasyonlar sonucunda konuk moleküller merkezde ve kafesin farklı noktalarında iken elde edilen etkileşim enerjilerinin ortalamasının alınmasıyla, kafesteki konuk moleküllerin kararlılığındaki değişim sıralaması Şekil 5.30'da gösterilmiştir.

Gerçekleştirilen optimizasyonların ardından elde edilen yapıların minimum yapı olup olmadığının kontrolü için frekans analizi yapılmış ve her bir yapının birer minimum yapı olduğu belirlenmiştir.



Şekil 5.30. 5¹² küçük kafesinin içerisinde farklı konumlara yerleştirilerek M062X seviyesinde ve aug-cc-pvDZ temel seti ile hesaplanmış etkileşim enerjileri (kkal/mol).

Şekil 5.30'a bakıldığında etkileşim enerjisine hem merkezde hem de farklı pozisyonlara yerleştirildiğinde bağ yapan durumdaki enerjileri de dahil edildiğinde sıralamanın konuk moleküllerin merkezde iken olduğu duruma göre (Şekil 5.28'de verilen) değiştiği görülmektedir.

Tamamı buhar yöntemi kullanılarak yapılan deneysel çalışmada küçük kafes konuklarının küçük kafesin içerisinde iken birbirlerine göre kararlılıklarının nasıl değiştiği araştırılmıştır (Uras-Aytemiz vd, 2012). Eşitlik oranları (equivalency ratios) olarak adlandırılan bu değişimde 160 K' de küçük kafes konuklarının birbirlerine göre kararlılıkları sırasıyla SO₂>C₂H₂>N₂O>CH₄>O₂~Ar>N₂>H₂~He elde edilmiştir. Yapılan kuantum mekaniksel hesaplamalar sonucunda da Şekil 5.30'da belirtildiği üzere bu sıralamanın aynısı elde edilmiştir. Bölüm 4.2' de küçük kafes konuklarının su ile oluşturduğu dimer yapıları için verilen enerji değerlerine bakıldığında yine bu sıralamaya benzer HCN>SO₂>C₂H₂>H₂S>CO₂>N₂O>N₂>O₂>CH₄>H₂>Ar>He durum söz konusudur. Bu elde edilen sonuçlara göre dimerlerdeki bu etkileşimlerin tek kafes yapılarında da olduğu ve klasik olmayan sistemlerin (konuk moleküllerin su molekülleri ile hidrojen bağı yapmaları) davranışları burada kafesin kararlılığını belirlemede etkin bir rol oynadığı görülmektedir.

Küçük kafeste konuk gaz moleküllerinin konak su molekülleri ile arasındaki bağ uzunlukları Çizelge 5.5’de verilmiştir. Burada verilen konuk gaz molekülleri kafesin merkezinde ve kafesin köşelerine konulması (Çizelge 5.5’ de belirtildiği üzere ; 1,2,3,4,) sonucu durumundaki bağ uzunlukları değerlendirilmiştir. Örneğin CH₄ molekülünün hidrojen atomu ile su moleküllerinin oksijen atomu arasındaki bağ uzunluğu 2,66, 2,59, 2,60, 2,63 Å olarak elde edilmiş ve bu durum zayıf hidrojen bağı olasılığını göstermektedir. Aynı zamanda bu değer klasik olmayan etkileşimlerin varlığını da göstermektedir.

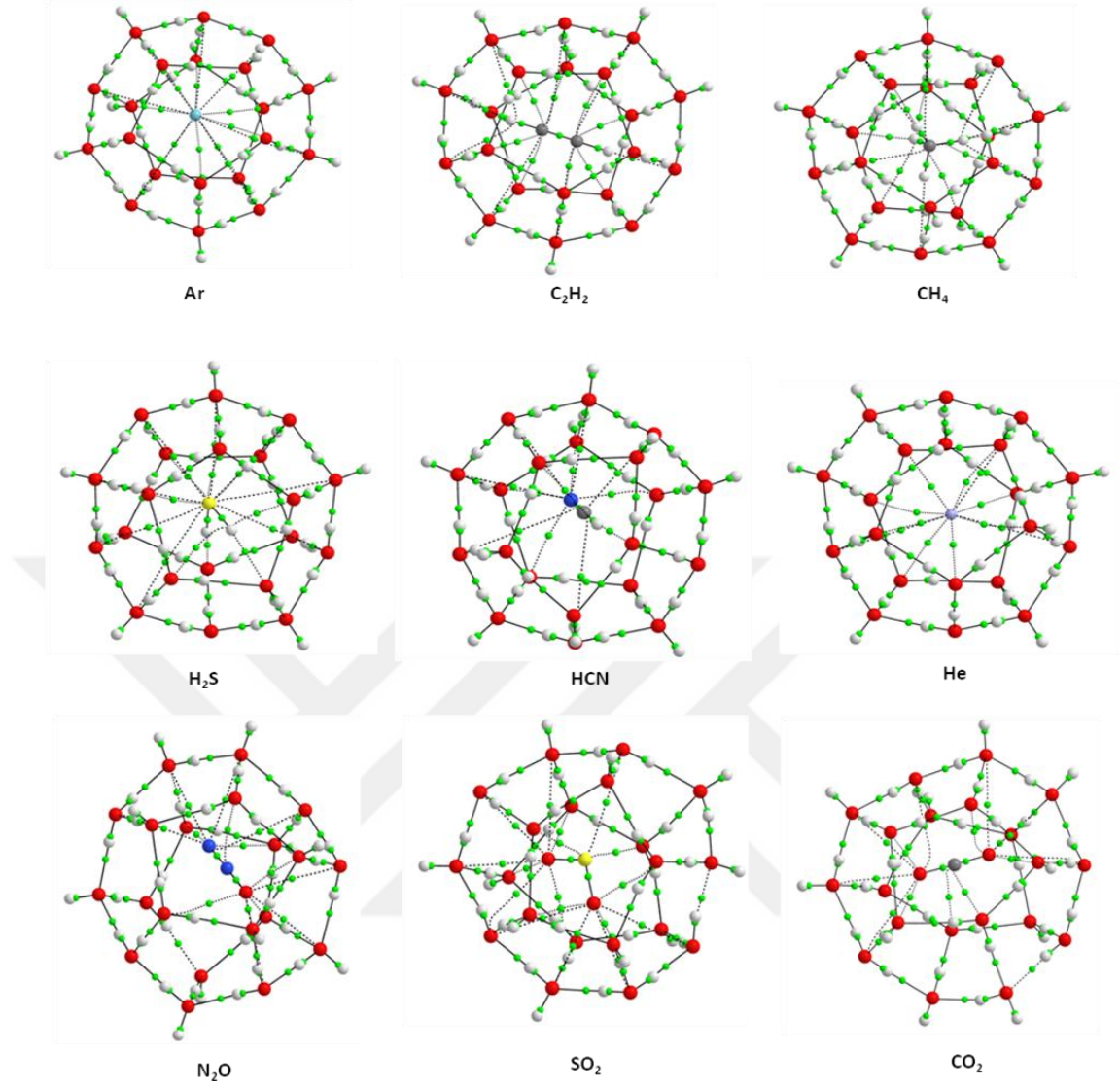
Çizelge 5.5. 5¹² Küçük kafes yapılarının içerisinde yer alan konuk gaz molekülleri için M062X seviyesinde aug-cc-pvDZ temel setinde bağ uzunlukları.

5 ¹² küçük kafes konuk gaz molekülleri	Konak...Konuk bağ uzunluğu (Å)					
		merkez	1	2	3	4
SO ₂	S...O	2,72	2,78	2,72	2,62	2,61
	O...H	2,44	2,44	2,46	2,45	2,51
HCN	H...O	2,70	1,91	1,90	1,90	1,93
	N...H	2,61	2,67	2,61	2,67	2,62
C ₂ H ₂	H...O	2,23	2,19	2,24	2,20	2,19
		2,30	2,32	2,29	2,38	2,32
	C...H	3,16	3,24	3,19	3,21	3,24
H ₂ S	S...H	3,11	3,05	3,29	3,05	3,07
	H...O	2,21	2,30	2,29	2,21	2,30
CO ₂	C...O	2,82	2,75	2,70	2,72	2,77
	O...H	2,62	2,51	2,52	2,54	2,54
N ₂ O	O...H	2,62	2,58	2,54	2,51	2,55
	N...H	2,71	2,64	2,73	2,71	2,62
CH ₄	C...H	3,35	3,11	3,05	3,18	3,12
	H...O	2,66	2,59	2,60	2,63	2,64
N ₂	N...H	2,92	2,74	2,76	2,75	2,79
O ₂	O...H	2,57	2,58	2,56	2,58	2,59
H ₂	H...O	2,98	2,64	2,83	2,60	2,64
Ar	Ar...O	3,43	-	-	-	-
He	He...O	3,43	-	-	-	-

Konuk moleküllerin kafes içerisindeki davranışları kafesin merkezine konulduktan sonra gerçekleştirilen optimizasyonlar sonucunda incelenmiştir. SO₂ molekülünün

kükürt atomu kafesin su moleküllerinin oksijenini kendine doğru çekmesiyle su moleküllerinin oksijeni ile olan etkileşim davranışı (dimer yapısında global minimum olarak belirtilen) göstermiştir. Aynı şekilde CO₂ molekülü de karbon atomu ile su molekülünün oksijen atomu arasında ve N₂O molekülünde azot atomu ile su molekülünün oksijen atomu arasındaki çekim nedeniyle de kafeste düzensizliğe neden olmuştur. Ancak bu durumlar serbest halde olan su moleküllerinin hidrojenlerinin sayısını değiştirmemiştir. HCN molekülü ise kolay bir şekilde kafesteki su molekülleri ile etkileşime girerek hidrojen bağı oluşturma eğiliminden dolayı kafesin merkezine sabitlenmiş şekilde optimize edilmiştir (Ancak kafesin farklı yerlerinde konumlandırıldığı zaman sabitlenmemiştir). C₂H₂ molekülü doğrusal bir yapıya sahip ve kafesin genişliğine yakın bir yarıçapı bulunmaktadır. Optimizasyon sonucunda da yine kafesin merkezinde olacak şekilde yer almıştır. CH₄, H₂, O₂, N₂, He ve Ar molekülleri kafeste herhangi bir düzensizliğe neden olmamıştır.

Değişik büyüklükteki klatrat hidrat modelleri ve bunlara ait kafes yapılarına konuk moleküllerin etkileşimleri için AIM teorisi kullanılmıştır. Farklı gaz molekülleri ile oluşturulan tek küçük kafesli klatrat hidrat modellerindeki farklı tür etkileşimler (hidrojen bağı veya daha zayıf etkileşimler gibi), bağ kritik noktalarındaki elektron yoğunlukları (ρ) ve elektron yoğunluklarının Laplasyanları ($\nabla^2\rho$) analiz edilmiştir. Bahsi geçen gaz moleküllerin su molekülleri ile olan dimer etkileşimlerinde farklı türden etkileşimlerin varlığı belirtilmiş ve su molekülleri ile olan trimer yapılarında da bu etkileri incelenmiştir. Çoklu su moleküllerinin bulunduğu kafes yapılarında bu belirtilen etkileşimlerin kafesin kararlılığı üzerindeki etkileri bu bağlamda tekrar gözden geçirilmiştir. Tek küçük kafes yapılarının AIM hesaplamaları doğrultusunda elde edilen yapıları Şekil 5.31’de verilmiştir.



Şekil 5.31. M062X seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti ile optimize edilen ve daha sonra AIMALL paket programı ile dalga fonksiyonlarından yararlanılarak yapılan çalışma sonucunda elde edilen içerisinde konuk gaz moleküllerin olduğu tek kafes yapıları.

Şekil 5.31’de sarı nokta ile gösterilenler bağ kritik noktalarının (elektron yoğunluğu ve Laplasyan) olduğu bölgelerdir. Dimer yapılarındaki etkileşimler baz alınarak kafes sistemlerinde de M062X/aug-cc-pvdz seviyesinde bağ kritik noktalarındaki elektron yoğunlukları incelenmiş ve Çizelge 5.6’da verilmiştir. Çizelgeye bakıldığında belirli konuk gaz molekülleri dışında diğer konuk gaz moleküllerin elektron yoğunlukları belirlenememiştir. AIM programında bazı etkileşimlerin tanımlı olmaması nedeniyle özellikle büyük sistemlerde bu etkileşimlerin bağlı olduğu elektron yoğunlukları belirlenemektedir.

Çizelge 5.6. 5¹² Küçük kafes yapılarının içerisinde yer alan konuk gaz moleküllerinin M062X seviyesinde aug-cc-pvDZ temel setinde bağ kritik noktalarında toplam elektron yoğunluğu ve Laplasyanları.

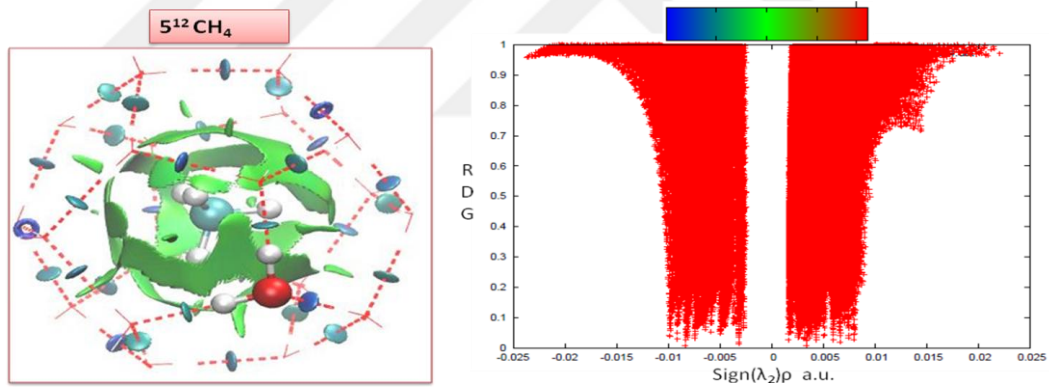
	Elektron yoğunluğu	Laplasyan
SO ₂	0,021339	0,067387
HCN	0,024809	0,087721
H ₂ S	-	-
C ₂ H ₂	0,014987	0,045008
CO ₂	0,010749	0,045070
N ₂ O	-	-
CH ₄	-	-
Ar	0,004247	0,016281
H ₂	-	-
O ₂	-	-
N ₂	-	-
He	0,001257	0,006165

Farklı gaz molekülleri ile oluşturulan tek küçük kafesli klatrat hidrat modellerindeki farklı tür etkileşimler için elektron yoğunluklarına bakıldığında dimer yapılarında elde edilen elektron yoğunluklarına kıyasla bir artma söz konusudur. Diğer taraftan Laplasyanların tamamının pozitif çıktığını görmekteyiz. Ayrıca belirlenen elektron yoğunluğu değerleriyle etkileşim enerjileri arasında doğrusal bir korrelasyon bulunmamaktadır.

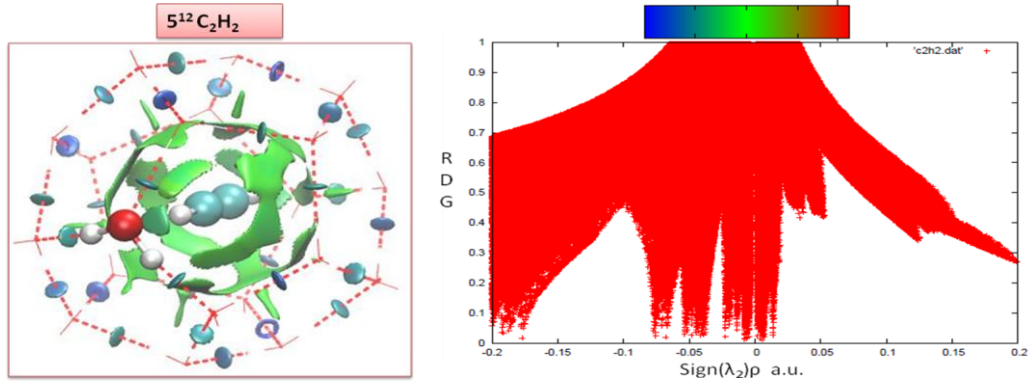
AIMALL programında görülemeyen etkileşimler için kovalent olmayan etkileşim (NCI) yaklaşımıyla NCIPLOT programı kullanılarak bu etkileşimler tanımlanmıştır. M062X/aug-cc-pvdz seviyesinde yapılan analiz sonucunda elde edilen yapılar Şekil 5.32 ile 5.43 arasında verilmiştir. Ayrıca şekillerin yanında tek kafes yapılarında içerisinde konuk gaz molekülü varlığında elektron yoğunluklarının değişim grafiği verilmiştir. Verilen grafiklerin üstlerinde bu elektron yoğunluklarının değişim aralığına bağlı olarak mavi-yeşil-kırmızı şeklinde renk aralığı tanımlanmıştır (Bu renk aralığı ile elektron yoğunluklarının gösterildiği grafiklerdeki kırmızı renkli grafiklerin hiçbir ilişkisi yoktur. Grafiklerin gösterimin daha net olması için kırmızı

renk kullanılmıştır). Gösterilen grafiklerde, $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ nin büyük negatif değerleri çekici etkileşimlerin göstergesi (hidrojen bağı veya dipol-dipol gibi) iken büyük pozitif değerleri ise bağlanmamış etkileşimleri göstermektedir. Sıfıra yakın değerler ise çok zayıf van der Waals etkileşimlerini göstermektedir.

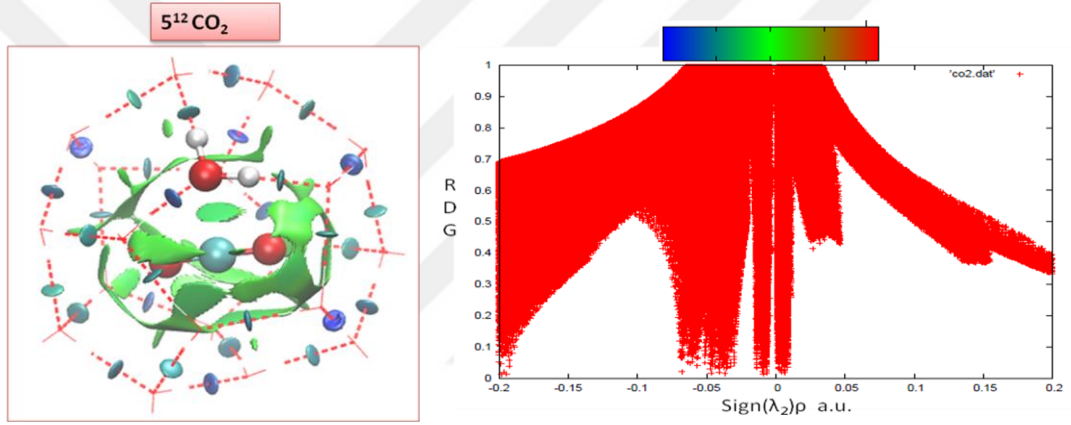
Tek bir örnek üzerinden sistem anlatılacak olunursa Şekil 5.35’de gösterilen 5^{12}SO_2 sisteminde, çubuk şeklinde verilenler su molekülleri olup, su molekülleri arasındaki etkileşimin rengi mavi ve kuvvetli bir etkileşim söz konusudur. Kafesin içerisinde yer alan ve kalın olarak verilen SO_2 molekülünün hem oksijen atomu ucundan hem de kükürt atomu ucundan etrafındaki kafesin su molekülleri ile yapmış olduğu etkileşimlere ait yüzey değişimleri görülmektedir. Dimer sistemlerinde belirtilen global ve lokal minimumları burada da tanımlamak amacıyla su moleküllerinden bazıları kalın olarak verilmiş ve SO_2 molekülü ile yapmış olduğu etkileşim gösterilmeye çalışılmıştır.



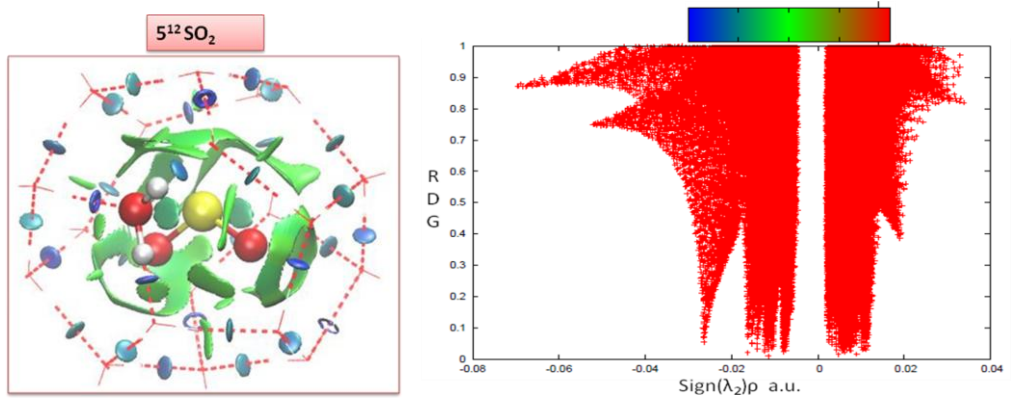
Şekil 5.32. 5^{12}CH_4 konuk gaz molekülü varlığında NCIPlot ile elde edilen etkileşimler ve elektron yoğunluklarının değişim grafiği gösterimi.



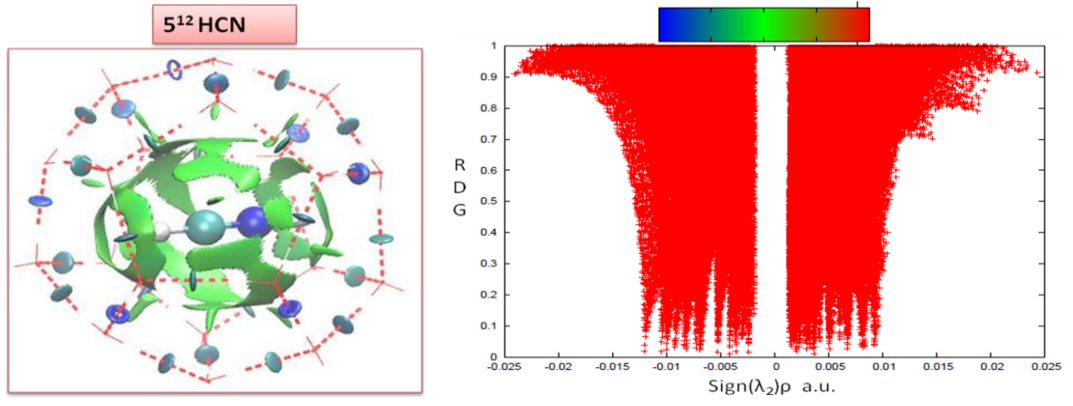
Şekil 5.33. 5^{12} C_2H_2 konuk gaz molekülü varlığında NCIPlot ile elde edilen etkileşimler ve elektron yoğunluklarının değişim grafiği gösterimi.



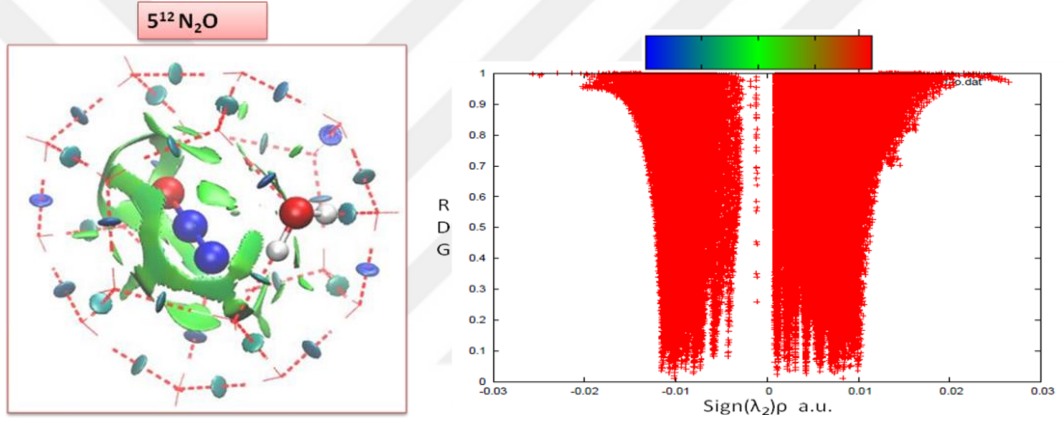
Şekil 5.34. 5^{12} CO_2 konuk gaz molekülü varlığında NCIPlot ile elde edilen etkileşimler ve elektron yoğunluklarının değişim grafiği gösterimi.



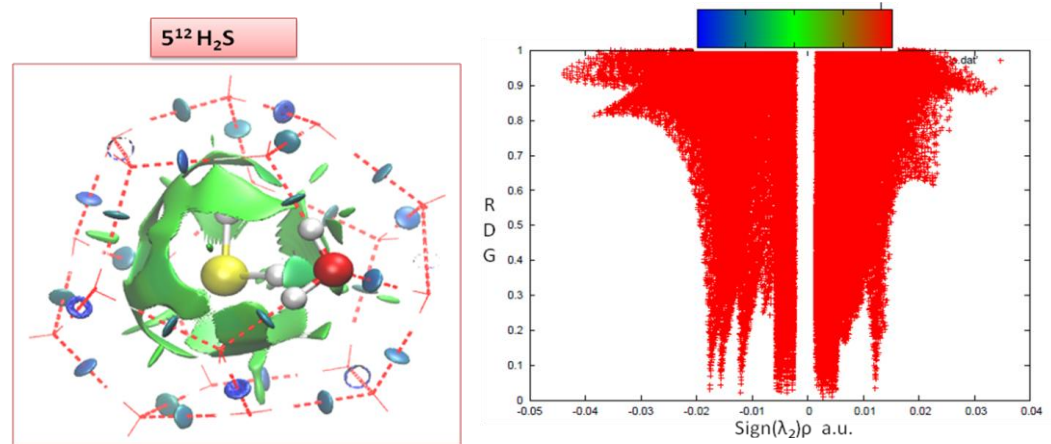
Şekil 5.35. 5^{12} SO_2 konuk gaz molekülü varlığında NCIPlot ile elde edilen etkileşimler ve elektron yoğunluklarının değişim grafiği gösterimi.



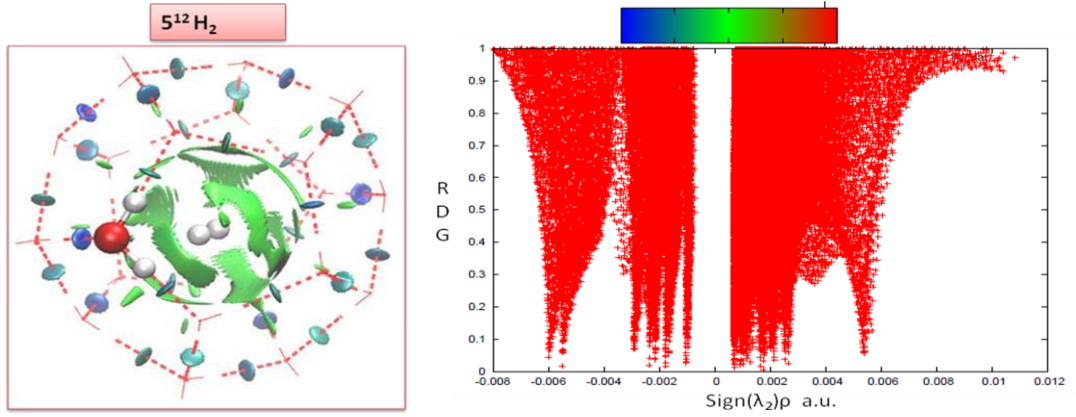
Şekil 5.36. 5^{12} HCN konuk gaz molekülü varlığında NCIPlot ile elde edilen etkileşimler ve elektron yoğunluklarının değişim grafiği gösterimi.



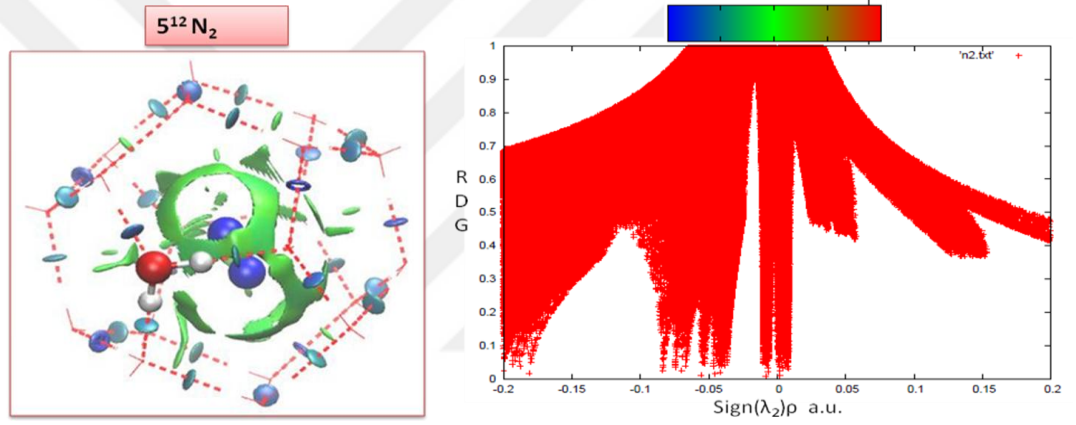
Şekil 5.37. 5^{12} N₂O konuk gaz molekülü varlığında NCIPlot ile elde edilen etkileşimler ve elektron yoğunluklarının değişim grafiği gösterimi.



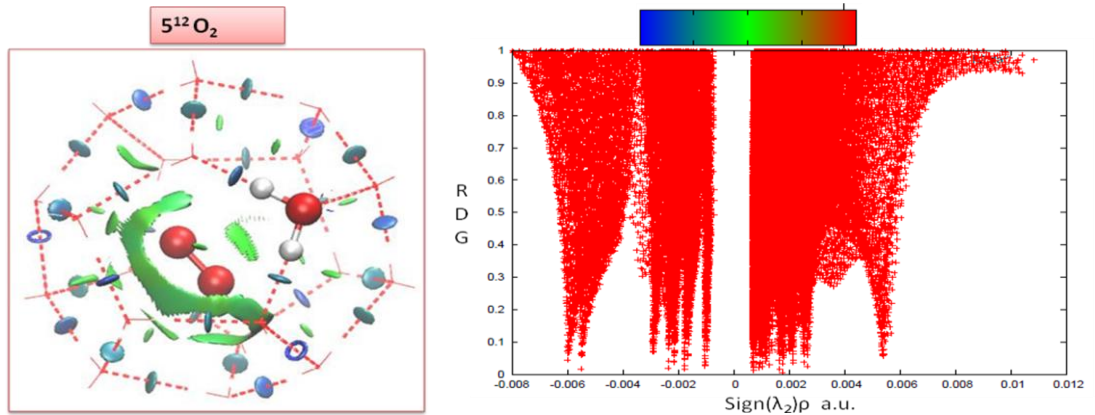
Şekil 5.38. 5^{12} H₂S konuk gaz molekülü varlığında NCIPlot ile elde edilen etkileşimler ve elektron yoğunluklarının değişim grafiği gösterimi.



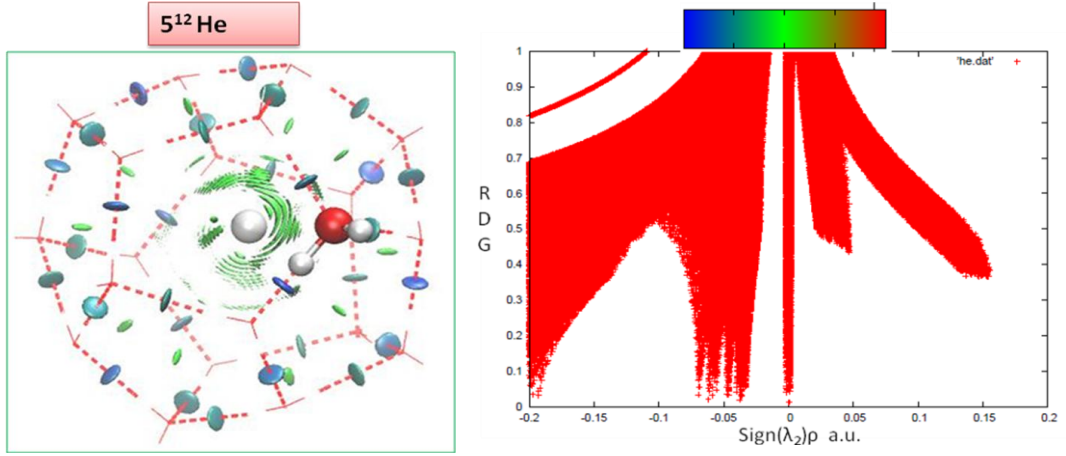
Şekil 5.39. 5^{12}H_2 konuk gaz molekülü varlığında NCIPlot ile elde edilen etkileşimler ve elektron yoğunluklarının değişim grafiği gösterimi.



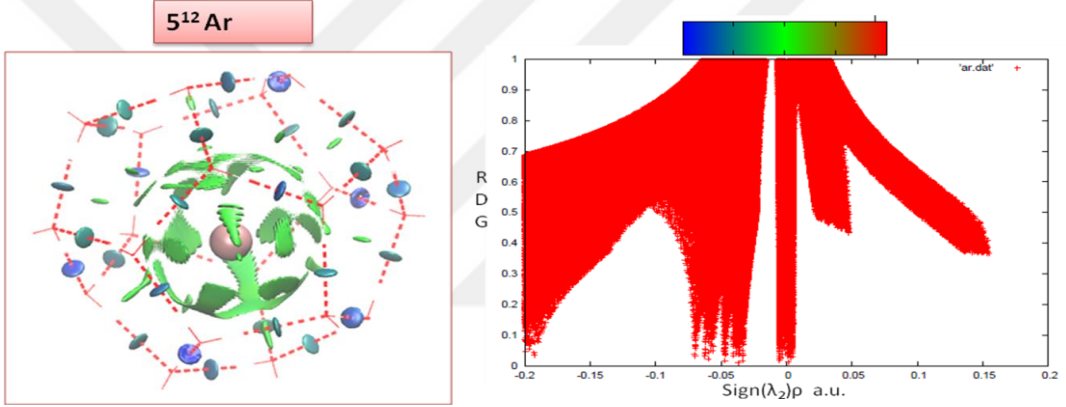
Şekil 5.40. 5^{12}N_2 konuk gaz molekülü varlığında NCIPlot ile elde edilen etkileşimler ve elektron yoğunluklarının değişim grafiği gösterimi.



Şekil 5.41. 5^{12}O_2 konuk gaz molekülü varlığında NCIPlot ile elde edilen etkileşimler ve elektron yoğunluklarının değişim grafiği gösterimi.



Şekil 5.42. 5^{12}He konuk gaz molekülü varlığında NCIPlot ile elde edilen etkileşimler ve elektron yoğunluklarının değişim grafiği gösterimi.



Şekil 5.43. 5^{12}Ar konuk gaz molekülü varlığında NCIPlot ile elde edilen etkileşimler ve elektron yoğunluklarının değişim grafiği gösterimi.

Bu grafiklerden yararlanılarak Çizelge 5.7’de bu elektron yoğunluklarının değişim aralıkları tanımlanmıştır. 5^{12} küçük kafes konuk gaz molekülleri varlığında etkileşimlerin elektron yoğunlukları aralıklarına bakıldığında etkileşim enerjisi küçük olanın elektron yoğunluğunun yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca elektron yoğunluklarının değişim aralığı düşükten yükseğe doğru sıralandığında Şekil 5.28’de elde edilen enerji sıralamasıyla doğrusal bir korelasyona sahip olduğu görülmektedir. Tek kafes yapıların kararlılıklarının belirlenmesinde elektron yoğunluklarının önemli bir faktör olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 5.7. 5^{12} küçük kafes konuk gaz molekülleri varlığında etkileşimlerin elektron yoğunluklarının değişim aralığı.

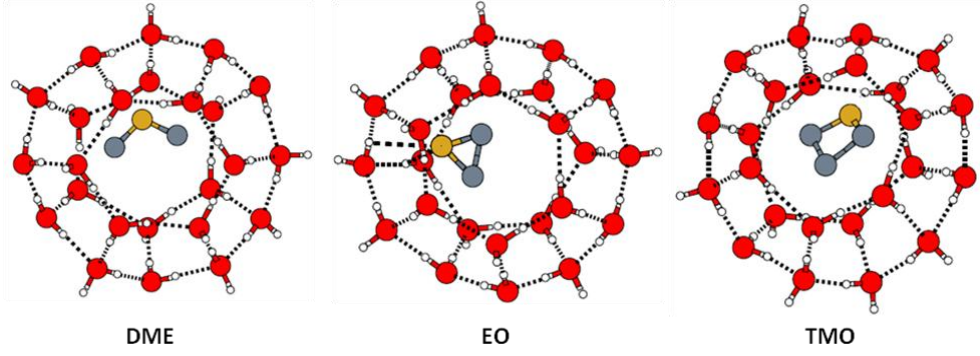
5^{12}	NCI	
	(-)ρ a.u.	(+)ρ a.u.
SO ₂	0,0122	0,0115
C ₂ H ₂	0,0118	0,0120
CO ₂	0,0097	0,0091
N ₂ O	0,0086	0,0084
CH ₄	0,0080	0,0081
N ₂	0,0071	0,0073
H ₂ S	0,0054	0,0055
HCN	0,0051	0,0052
O ₂	0,0043	0,0042
Ar	0,0035	0,0031
H ₂	0,0029	0,0027
He	0,0013	0,0013

5.5.1.3. Büyük Kafes ($5^{12}6^2$ ve $5^{12}6^4$) Yapılarında Konuk Gaz Molekülleri

Tek kafes yapıları, sI ($5^{12}6^2$) ve sII ($5^{12}6^4$) klatrat hidratların büyük kafeslerinde sadece bir tane konuk eter molekülü içeren DME, EO, TMO ve THF moleküllerinin ilave edilmesiyle incelenmiştir.

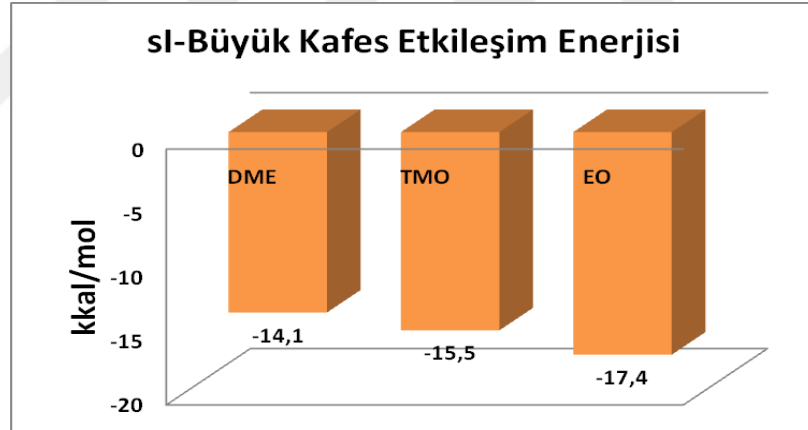
$5^{12}6^2$ Büyük Kafes Konuk Gaz Molekülleri

İlk olarak tek kafes yapılarında klatrat hidrat sI büyük kafesleri incelenmiştir. sI büyük kafes yapısı ($5^{12}6^2$) için içerisine DME, EO ve TMO konuk eter moleküllerinin yerleştirilmesi suretiyle optimizasyonları M062X seviyesinde ve aug-cc-pvdz temel seti ile elde edilen büyük kafes yapıları Şekil 5.44'de verilmiştir.



Şekil 5.44. $5^{12}_6^2$ Tek büyük kafes yapılarında yer alan konuk eter moleküllerinin gösterimi.

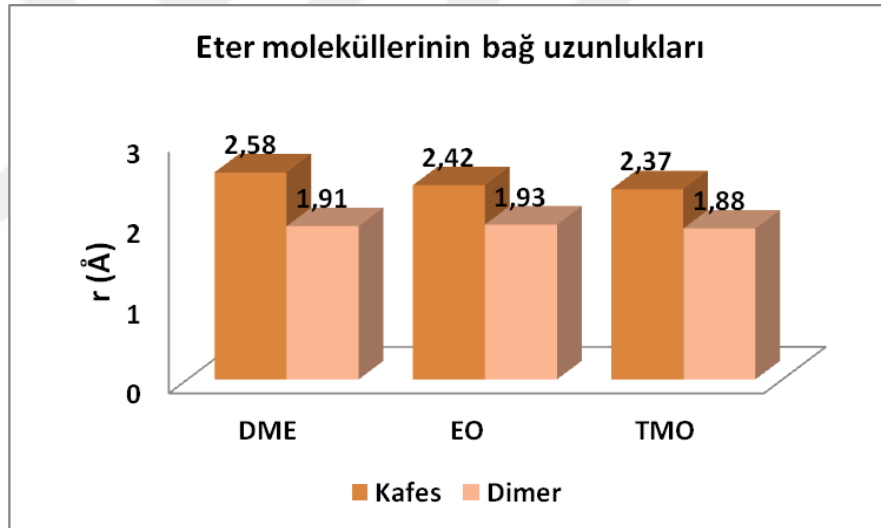
$5^1_6^2$ tek büyük kafes yapılarında yer alan konuk eter moleküllerinin yapılarının optimizasyonunun ardından, etkileşim enerjileri belirlenmiş ve elde edilen enerjilere göre en kararsız yapıdan en kararlı yapıya doğru olan enerjileri Şekil 5.45'de verilmiştir.



Şekil 5.45. $5^{12}_6^2$ Tek büyük kafes yapılarında yer alan konuk eter moleküllerinin yapıları için M062X seviyesinde ve aug-cc-pvDZ temel seti ile hesaplanmış etkileşim enerjileri (kcal/mol).

$5^1_6^2$ tek büyük kafes yapıları için M062X/aug-cc-pvDZ seviyesinde etkileşim enerjisi hesaplamasında kararlılığı en fazla olan -17,4 kkal/mol ile etilenoksitin yer aldığı kafes yapısı olduğu belirlenmiştir. En kararsız yapının ise yine aynı temel set ve yöntemle -14,1 kkal/mol etkileşim enerjisine sahip dimetilelerin yer aldığı kafes yapısı olmuştur.

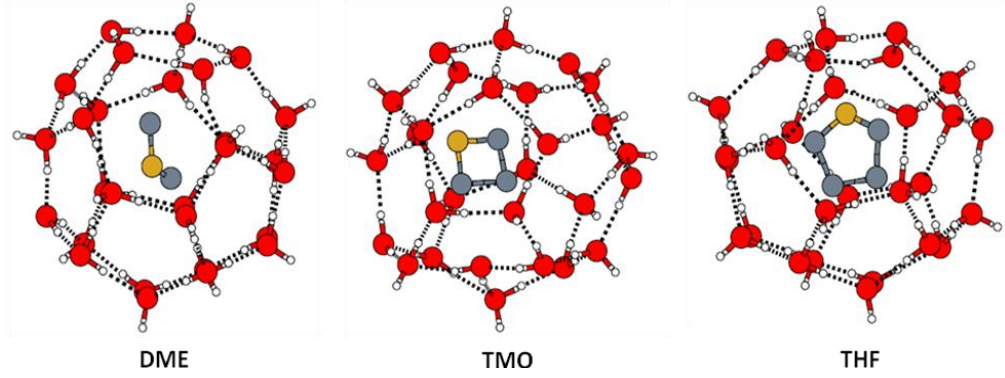
$5^{12}6^2$ tek büyük kafes yapılarının, yapısal özelliklerine bakıldığında eter moleküllerinin oksijeni ile su molekülünün hidrojeni arasındaki bağ uzunlukları, eter moleküllerinin su molekülü ile oluşturdukları dimer yapılarındaki (aynı metot ve temel set ile yapılan optimizasyon sonucunda) bağ uzunlukları ile karşılaştırılması Şekil 5.46’da verilmiştir. Kafes yapısında konuk eter molekülleri varlığında hidrojen bağ uzunluklarının sıralaması DME > EO > TMO şeklindedir. Hidrojen bağının kuvveti, bağ uzunluğundaki azalma ile arttığı varsayılarak, incelenen konuk eter moleküllerin konak-konuk hidrojen bağlanması, artan kuvveti ile sıralama TMO > EO > DME olarak belirlenmiştir. Hidrojen bağ uzunlukları, kafes yapıları ile eterlerin su molekülü ile oluşturdukları dimer yapılarıyla karşılaştırılacak olunursa; dimer yapılarındaki bağ uzunlukları kafes yapılarındaki bağ uzunluklarına göre daha kısadır.



Şekil 5.46. Eter moleküllerin oksijeni ile suyun hidrojeni arasındaki hidrojen bağ oluşumunda O...H bağ uzunlukları.

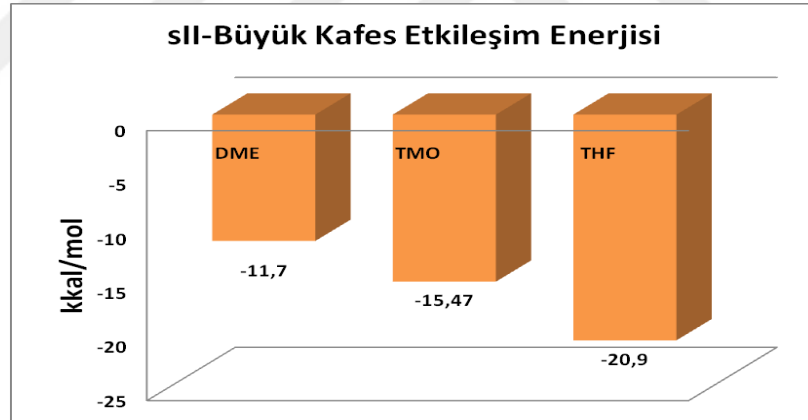
$5^{12}6^4$ Büyük Kafes Konuk Gaz Molekülleri

Tek kafes yapılarında klatrat hidrat sII büyük kafesleri incelenerek, sII büyük kafes yapısı ($5^{12}6^4$) için içerisine DME, TMO ve THF konuk eter moleküllerinin yerleştirilmesi suretiyle optimizasyonları M062X seviyesinde ve aug-cc-pvdz temel seti ile yapılmış ve elde edilen büyük kafes yapıları Şekil 5.47’de verilmiştir.



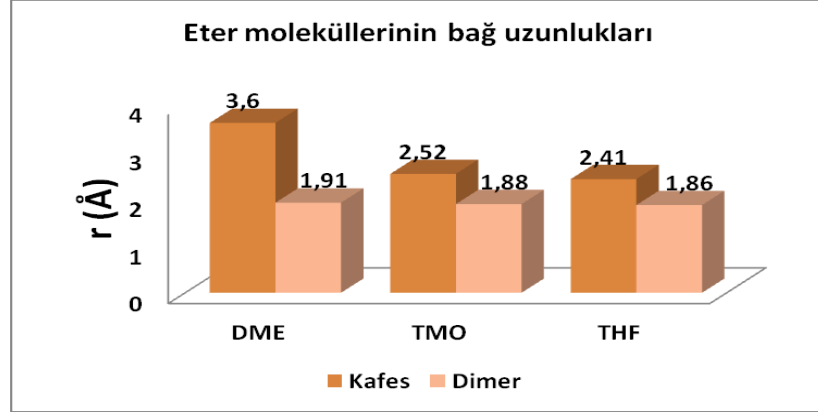
Şekil 5.47. $5^{12} 6^4$ Tek büyük kafes yapılarında yer alan konuk eter moleküllerin gösterimi.

$5^{12} 6^4$ tek büyük kafes yapılarında yer alan konuk eter moleküllerin yapılarının optimizasyonunun ardından, etkileşim enerjileri belirlenmiş ve elde edilen enerjilere göre en kararsız yapıdan en kararlı yapıya doğru olan enerjileri Şekil 5.48’de verilmiştir.



Şekil 5.48. $5^{12} 6^4$ Tek büyük kafes yapılarında yer alan konuk eter moleküllerin yapıları için M062X seviyesinde ve aug-cc-pvDZ temel seti ile hesaplanmış etkileşim enerjileri (kcal/mol).

sII tek büyük kafes yapıları için verilen Şekil 5.48’de, M062X/aug-cc-pvDZ seviyesinde etkileşim enerjisi hesaplamasında kararlılığı en fazla olan -20,9 kcal/mol ile tetrahidrofuranın yer aldığı kafes yapısı olduğu belirlenmiştir. En kararsız yapının ise yine aynı temel set ve yöntemle -11,7 kcal/mol etkileşim enerjisine sahip dimetilelerin yer aldığı kafes yapısı olmuştur.

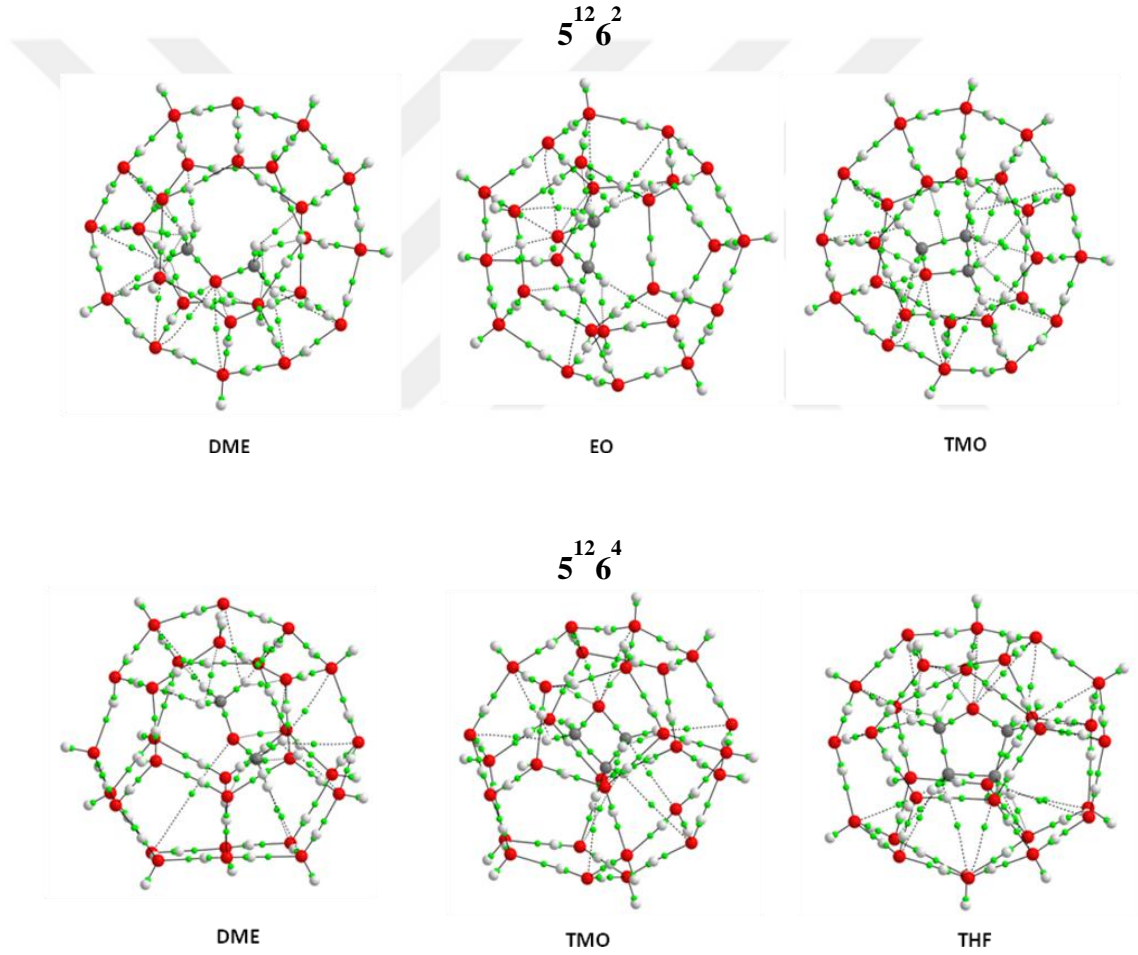


Şekil 5.49. Eter moleküllerin oksijeni ile suyun hidrojeni arasındaki hidrojen bağ oluşumunda O...H bağ uzunlukları.

$5^{12} 6^4$ tek büyük kafes yapılarının, yapısal özelliklerine bakılacak olunursa eter moleküllerinin oksijeni ile su molekülünün hidrojeni arasındaki bağ uzunluklarının, bu eter moleküllerinin su molekülü ile oluşturdukları dimer yapılarındaki (aynı metot ve temel set ile yapılan optimizasyon sonucunda) bağ uzunluklarının karşılaştırılması Şekil 5.49'da verilmiştir. Kafes yapısında konuk eter molekülleri varlığında hidrojen bağ uzunluklarının sıralaması DME > TMO > THF şeklindedir. Hidrojen bağının kuvveti, bağ uzunluğundaki azalma ile arttığı varsayılarak, incelenen konuk eter moleküllerin konak-konuk hidrojen bağlanması, artan kuvveti ile sıralama THF > TMO > DME olarak belirlenmiştir. Hidrojen bağ uzunlukları, kafes yapıları ile eterlerin su molekülü arasında oluşturdukları dimer yapılarıyla karşılaştırılacak olunursa; dimer yapılarındaki bağ uzunlukları, kafes yapılarındaki bağ uzunluklarına göre daha kısadır.

$5^{12} 6^2$ ve $5^{12} 6^4$ tek büyük kafeslerinde elde edilen genel sonuç olarak, hacimli misafir (EO, TMO, THF) konukların büyüklüğünün artmasıyla konak-konuk etkileşiminde hidrojen bağını kısaltır ve daha güçlü hale getirir. Bu durum konuk moleküllerin ve kafesin polar olmayan parçaları arasındaki itici etkileşimlerin bir sonucudur. Diğer konuk molekül DME için ise tam tersi bir etki meydana gelir. Yani, itici konuk kafes etkileşimleri konak-konuk yapısında hidrojen bağının uzamasına neden olur. Bu durum hidrojen bağının kuvvetinin, kuvvetli bir konuk molekülün şekline bağlı olduğunu göstermektedir.

Değişik büyüklükteki $5^{12}6^2$ ve $5^{12}6^4$ klatrat hidrat modellerin içerisinde yer alan konuk eter moleküllerin etkileşimleri için AIM teorisi kullanılmıştır. AIM çalışması, eter...su dimer ve trimerleri için daha önceki bölümde anlatılmıştı. Buradan elde edilen sonuçlar aynı zamanda kafes yapılarındaki eter-kafes sistemleri için de karşılaştırılmış ve bağ kritik noktalarındaki elektron yoğunlukları (ρ) ve elektron yoğunluklarının Laplasyanları ($\nabla^2\rho$) ile kıyaslanarak bir skala oluşturulmuş ve analiz edilmiştir. Tek büyük kafes yapılarının AIM hesaplamaları doğrultusunda elde edilen yapılar Şekil 5.50'de verilmiştir.



Şekil 5.50. M062X seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti ile optimize edilen ve daha sonra AIMALL paket programı ile dalga fonksiyonlarından yararlanılarak yapılan çalışma sonucunda elde edilen içerisinde konuk gaz moleküllerin olduğu $5^{12}6^2$ ve $5^{12}6^4$ tek büyük kafes yapıları.

Şekilde sarı nokta ile gösterilenler bağ kritik noktalarının (elektron yoğunluğu ve Laplasyan) olduğu bölgelerdir. Çizelge 5.8’de küçük kafes içerisinde konuk molekül varlığında M062X seviyesinde ve aug-cc-pvDZ basis setinde etkileşim enerjisiyle birlikte AIM teorisinden hesaplanan bağ kritik noktasında elektron yoğunlukları ve Laplasyan değerleri verilmiştir.

Çizelge 5.8. $5^{12}_6{}^2$ ve $5^{12}_6{}^4$ için tek büyük kafes yapılarının içerisinde yer alan konuk eter moleküllerine ait M062X seviyesinde aug-cc-pvDZ temel setinde etkileşim enerjileri ile birlikte bağ kritik noktalarında toplam yoğunluk ve Laplasyanları.

$5^{12}_6{}^2$	M062X/aug-cc-pvDZ Etkileşim enerjisi (kkal/mol)	Elektron yoğunluğu	Laplasyan
DME	-11,7	0,165939	0,59106
EO	-15,47	0,118002	0,435988
TMO	-20,9	0,158641	0,541499
$5^{12}_6{}^4$			
DME	-14,1	0,098841	0,343597
TMO	-15,5	0,104386	0,344119
THF	-17,4	0,158843	0,570418

Çizelge 5.8’de farklı gaz molekülleri ile oluşturulan tek büyük kafesli klatrat hidrat modellerinde $5^{12}_6{}^2$ için elektron yoğunluklarına bakıldığında kafes içerisinde kararlılığı en az olan DME konuk gaz molekülünün elektron yoğunluğunun en yüksek olduğu görülmektedir. $5^{12}_6{}^4$ için ise konuk eter moleküllerin etkileşimleri için elektron yoğunluklarına bakıldığında kafes içerisinde kararlılığı en fazla olan THF konuk eter molekülünün elektron yoğunluğunun da en yüksek olduğu görülmektedir. Aynı şekilde kafes içerisinde kararlılığı en az olan DME konuk eter molekülünün elektron yoğunluğunun da en düşük olduğu belirlenmiştir. Söz konusu verilerden görüldüğü üzere etkileşimlerin elektron yoğunluğu ile etkileşim enerjileri arasında

doğrusal korrelasyon olduğu söylenebilir. Yoğunluk değerleri hidrojen bağı için beklenen aralığa ($10^{-1} \geq \rho(r_c) > 10^{-2}$) düşmektedir. Ancak değerlerden bu etkileşimlerin zayıf olduğunu çıkarabiliriz. Diğer taraftan Laplasyanların tamamının pozitif çıktığını görmekteyiz.

Değişik büyüklükteki $5^{12} 6^2$ ve $5^{12} 6^4$ klatrat hidrat modellerinde içerisinde yer alan konuk eter moleküllerin etkileşimleri ile eter...su dimer ve trimerleri için bağ kritik noktalarındaki elektron yoğunlukları ve elektron yoğunluklarının Laplasyanları parantez içerisinde Çizelge 5.9’da verilmiştir.

Çizelge 5.9. M062X seviyesinde aug-cc-pvDZ temel setinde Eter...su dimer ve trimerleri ve kafes yapılarındaki eter-kafes sistemleri için bağ kritik noktalarındaki elektron yoğunlukları (ρ) ve elektron yoğunluklarının Laplasyanları.

	Elektron yoğunluğu (Laplasyan)			
	Eter-H ₂ O	Eter-2H ₂ O	$5^{12} 6^2$	$5^{12} 6^4$
DME	0,027458 (0,101859)	0,063945 (0,245292)	0,158641 (0,591060)	0,098841 (0,343597)
EO	0,026444 (0,098563)	0,062597 (0,245266)	0,118002 (0,435988)	-
TMO	0,029215 (0,108858)	0,069128 (0,264075)	0,165939 (0,541499)	0,104386 (0,344119)
THF	0,030523 (0,116038)	0,068841 (0,260626)	-	0,158843 (0,570418)

Çizelge 5.9’da verilen $5^{12} 6^2$ tek büyük kafes yapısının elektron yoğunlukları sıralaması büyükten küçüğe doğru ; TMO > DME > EO iken, eterlerin su molekülü ile oluşturduğu dimer ve trimer yapılarının elektron yoğunluklarıyla karşılaştırıldığında yine aynı sıralama görülmektedir.

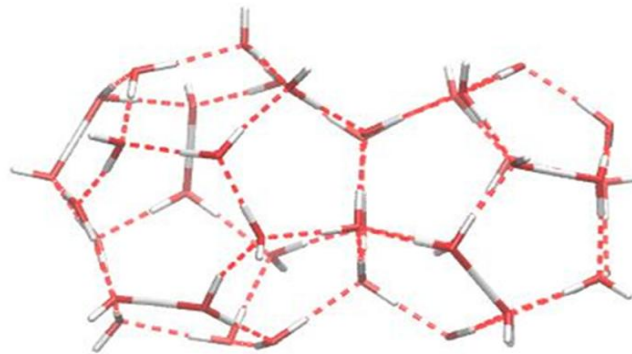
$5^{12} 6^4$ tek büyük kafeste ise, eter konuk moleküllerin arasındaki elektron yoğunlukları sıralaması büyükten küçüğe doğru ; THF > TMO > DME şeklinde iken, eterlerin su molekülü ile oluşturduğu dimer elektron yoğunluklarında da aynı sıralama görülmektedir. Eterlerin su molekülü ile oluşturduğu trimer yapılarının elektron yoğunluklarında ise sıralama TMO > THF > DME şeklinde elde edilmiştir.

Genel olarak dimer ve trimer yapılarından, kafes yapılarına geçildiğinde artan su molekülü sayısı ile elektron yoğunluğu ve Laplasyan değerleri de artmıştır.

5.5.2. Çift Kafes İçeren Yapılar ($5^{12}+5^{12}6^2$, $5^{12}+5^{12}6^4$)

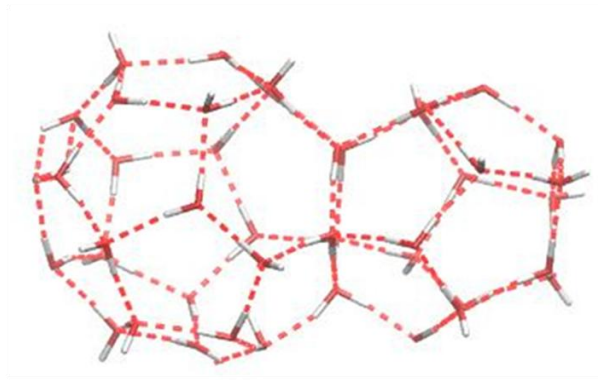
Bu kısımda, çift kafesler varlığında, büyük kafeslerde bulunan eter moleküllerinin kararlılıklarının, küçük kafese yerleştirilen küçük farklı konuk gaz molekülleri varlığında nasıl değiştiği ya da büyük kafesteki eter molekülleri değiştirilerek küçük kafesteki farklı konuk gaz moleküllerinin kararlılıklarının nasıl değiştiği incelenmiştir. Bu yapılar hem küçük kafesi hem de büyük kafesi bir arada içeren çift kafes yapılarıdır. sI ve sII için küçük kafesler aynı olup 12 tane 5' li halka (5^{12}) bulunmaktadır. sI için büyük kafeste 12 tane 5'li halka ve 2 tane 6'lı halka ($5^{12}6^2$) bulunmaktadır. sII için ise büyük kafeste 12 tane 5'li halka ve 4 tane 6'lı halka ($5^{12}6^4$) bulunmaktadır. Hem sI hem de sII çift kafes yapıları Alavi (Alavi vd, 2013) tarafından verilen sI ve sII kristal yapısından, çift kafes yapıları alınarak elde edilmiştir. Optimizasyonlar Gaussian09 paket programı ile kuantum mekaniksel olarak gerçekleştirilmiştir. Bu çift kafes yapılarının içerisinde konuk gaz molekülü olmadan belirlenen yapıları Şekil 5.51 ve 5.52'de verilmiştir.

Bilgisayarlarımızın kapasitesi ve bu yapıların büyüklüğü nedeniyle çift kafes yapıları cc-pvDZ temel setinde gerçekleştirilmiştir.



Büyük kafes + Küçük kafes

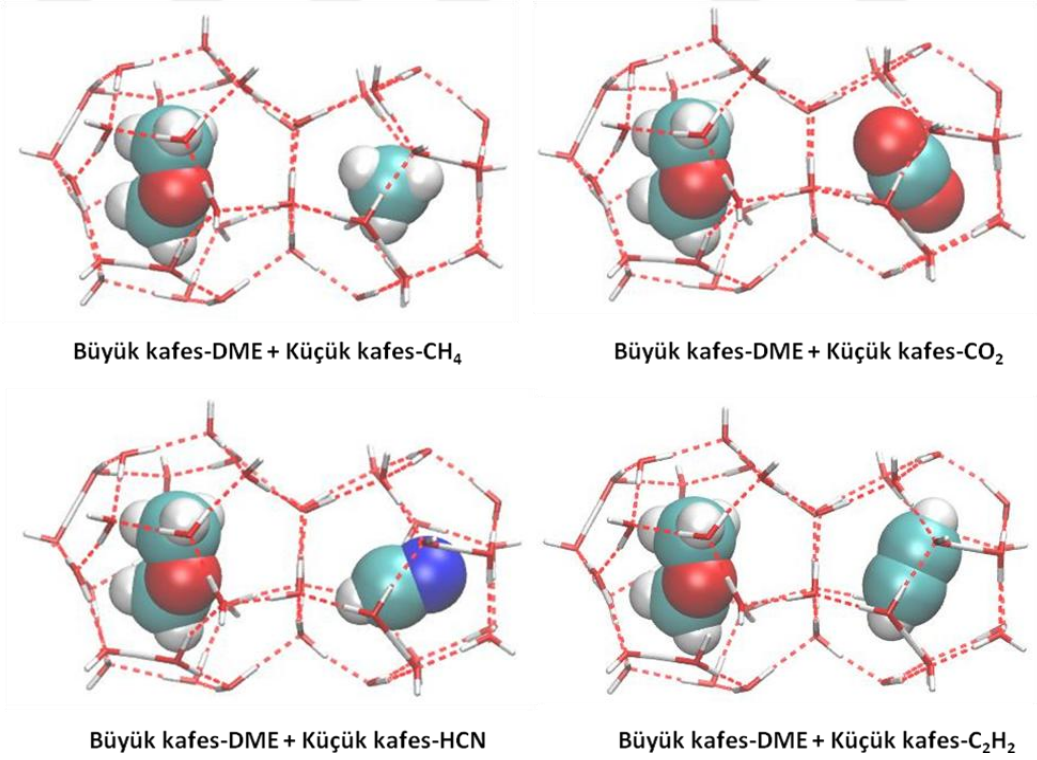
Şekil 5.51. M062X/cc-pvDZ seviyesinde optimizasyonu sonucu elde edilen $5^{12}+5^{12}6^2$ için çift kafes yapısı.



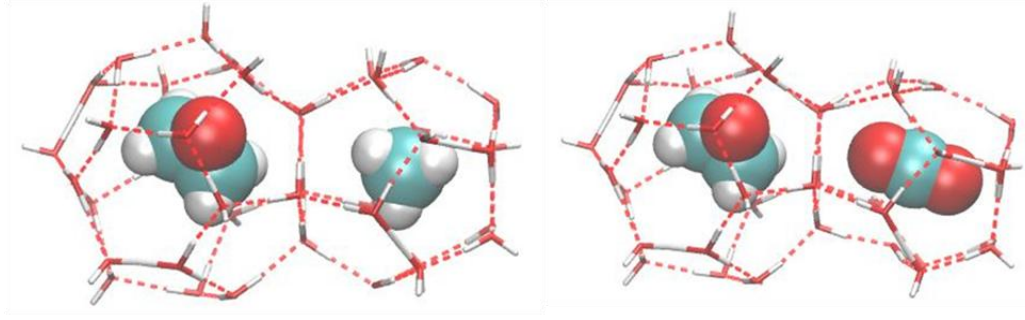
Büyük kafes + Küçük kafes

Şekil 5.52. M062X/cc-pvDZ seviyesinde optimizasyonu sonucu elde edilen $5^{12}+5^{12}6^4$ için çift kafes yapısı.

Çift kafes yapılarında küçük kafeslere C_2H_2 , CO_2 , CH_4 , HCN konuk gaz molekülleri, büyük kafeslere ise $5^{12}+5^{12}6^2$ için DME, EO, TMO ve $5^{12}+5^{12}6^4$ için ise DME, TMO ve THF konuk eter molekülleri yerleştirilerek cc-pvDZ temel setinde ve M062X seviyesinde optimizasyonları gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.53 ile 5.58 arasında konuk gaz moleküllerinin olduğu çift kafes yapıları gösterilmiştir.

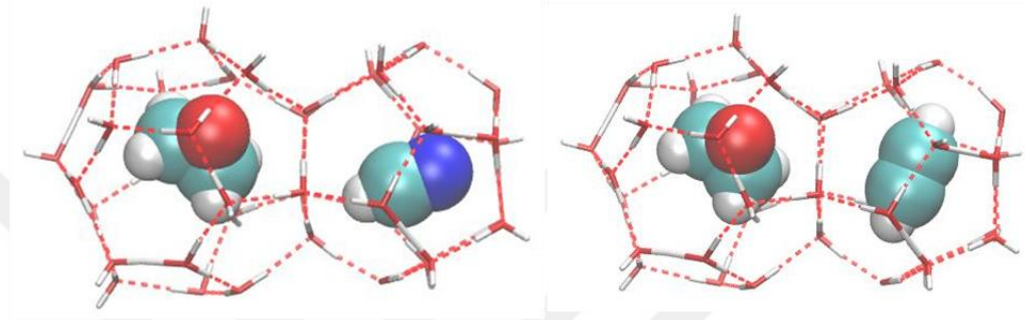


Şekil 5.53. Büyük kafeste DME molekülü küçük kafeste farklı konuk molekülleri içeren $5^{12}+5^{12}6^2$ için çift kafes yapıları.



Büyük kafes-EO+ Küçük kafes-CH₄

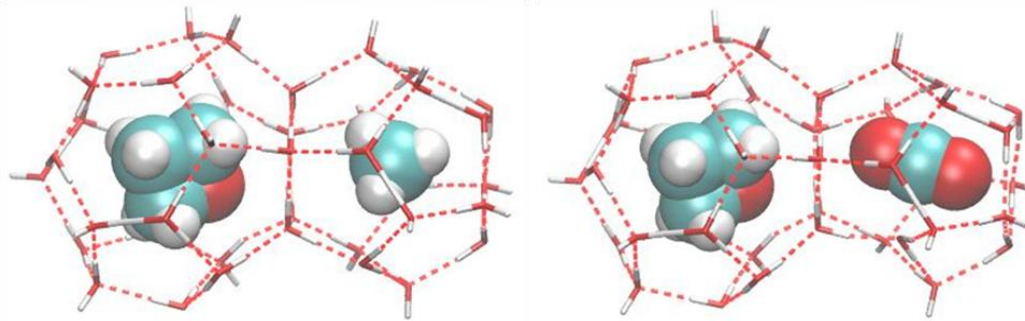
Büyük kafes-EO+ Küçük kafes-CO₂



Büyük kafes-EO+ Küçük kafes-HCN

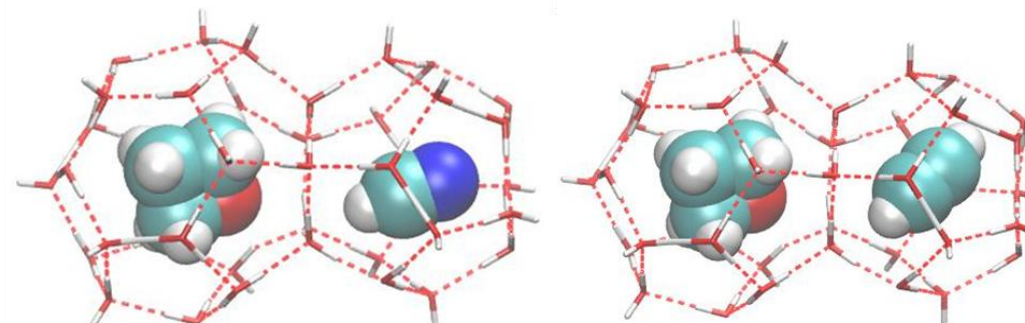
Büyük kafes-EO+ Küçük kafes-C₂H₂

Şekil 5.54. Büyük kafeste EO molekülü küçük kafeste farklı konuk molekülleri içeren $5^{12}+5^{12}6^2$ için çift kafes yapıları.



Büyük kafes-TMO+ Küçük kafes-CH₄

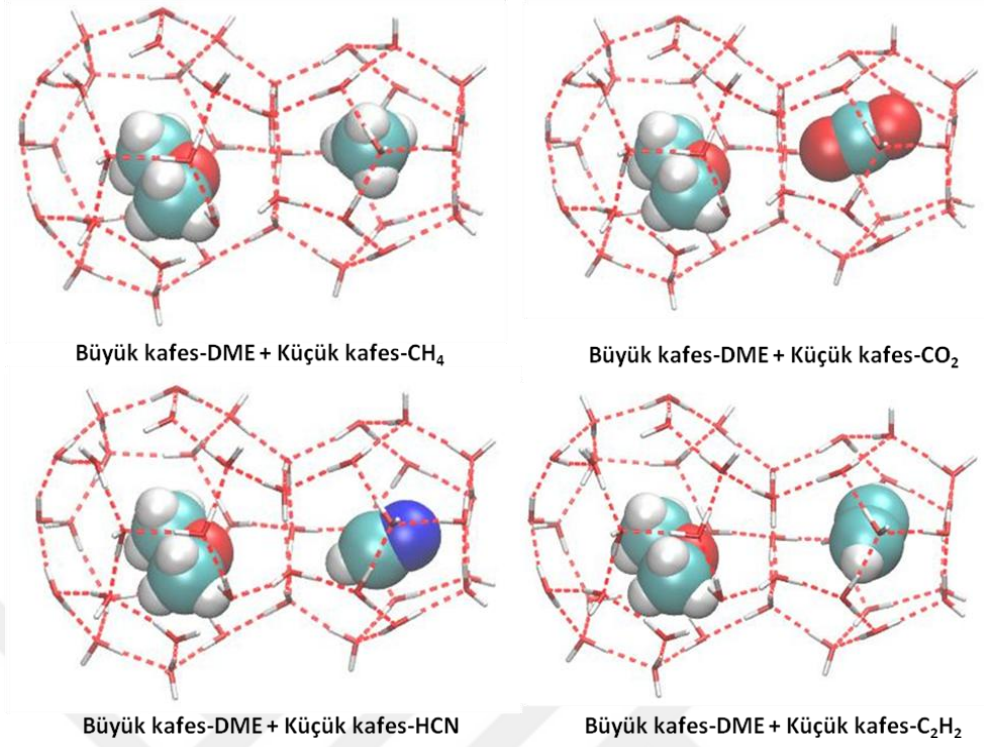
Büyük kafes-TMO+ Küçük kafes-CO₂



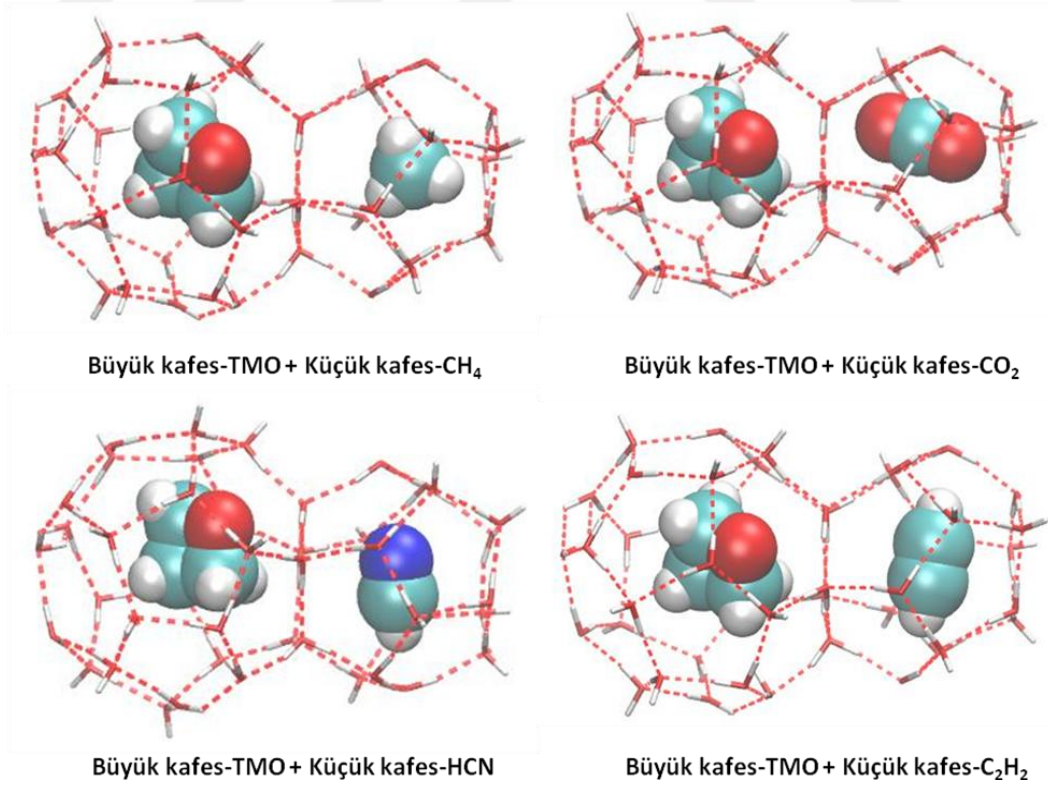
Büyük kafes-TMO+ Küçük kafes-HCN

Büyük kafes-TMO+ Küçük kafes-C₂H₂

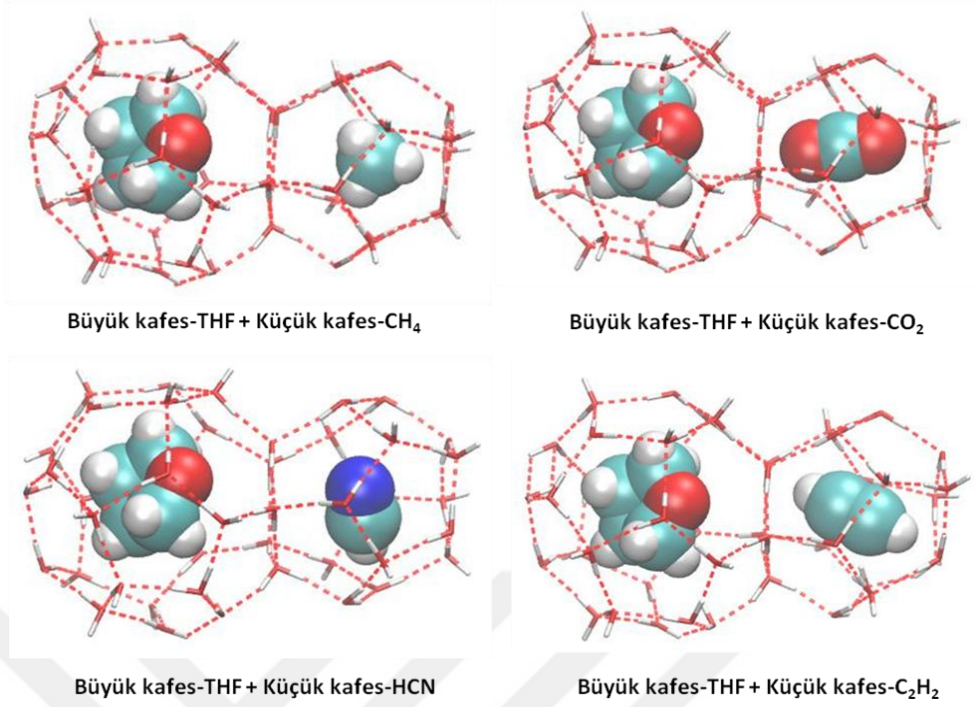
Şekil 5.55. Büyük kafeste TMO molekülü küçük kafeste farklı konuk molekülleri içeren $5^{12}+5^{12}6^2$ için çift kafes yapıları.



Şekil 5.56. Büyük kafeste DME molekülü küçük kafeste farklı konuk molekülleri içeren $5^{12}+5^{12}6^4$ için çift kafes yapıları.

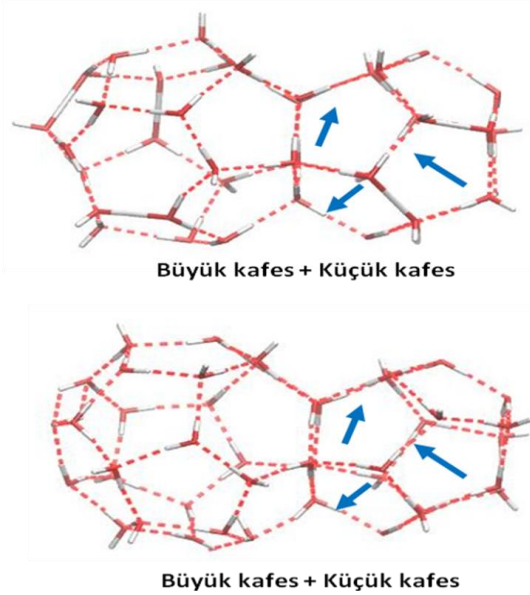


Şekil 5.57. Büyük kafeste TMO molekülü küçük kafeste farklı konuk molekülleri içeren $5^{12}+5^{12}6^4$ için çift kafes yapıları.



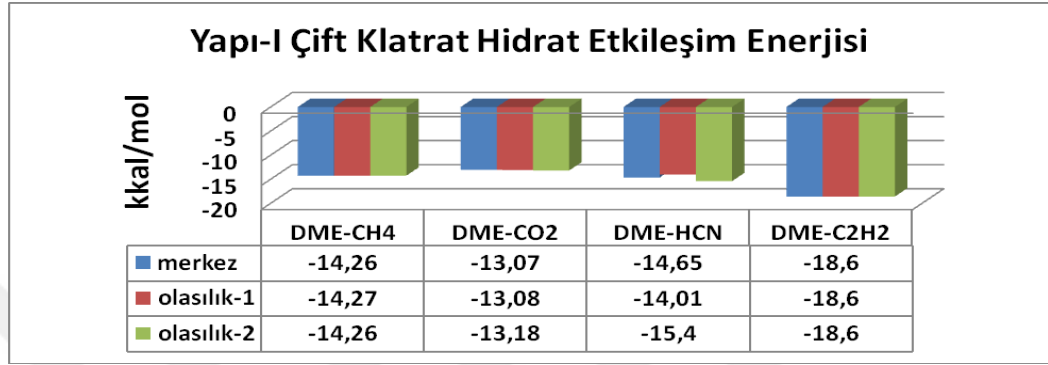
Şekil 5.58. Büyük kafeste THF molekülü küçük kafeste farklı konuk molekülleri içeren $5^{12}+5^{12}6^4$ için çift kafes yapıları.

Bu çalışma kapsamında tüm hesaplamalarda, konuk molekülleri kafesin merkezine ve Şekil 5.59'da gösterilen mavi oklarla belirtilen noktalara konularak hesaplama yapılmıştır.

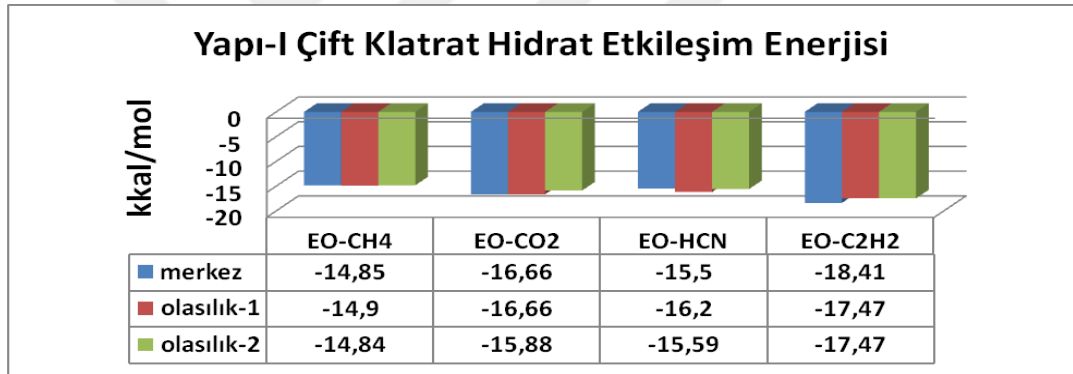


Şekil 5.59. Boş $5^{12}+5^{12}6^2$ ve $5^{12}+5^{12}6^4$ çift kafes yapısında içerisine farklı konuk gaz moleküllerinin mavi renkli oklarla gösterilen farklı noktalara konumlandırılmasının gösterimi.

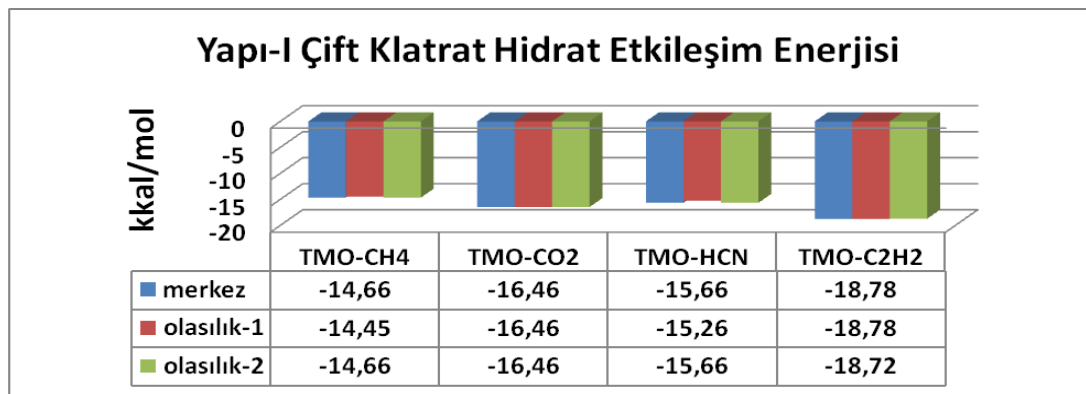
Tez kapsamında, M062X/cc-pvDZ seviyesinde konuk moleküllerin kafeslere Şekil 5.59'da boş çift kafeste gösterilen farklı konumlara yerleştirilmesiyle konuk moleküllerin kararlılıkları hesaplanmıştır. Elde edilen optimizasyonlar sonucunda etkileşim enerjilerinin değişim sıralaması Şekil 5.60'da gösterilmiştir.



A



B



C

Şekil 5.60. $5^{12}+5^{12}6^2$ çift kafesinin küçük kafesinde farklı konumlara yerleştirilen konuk gaz moleküllerinin M062X seviyesinde ve cc-pvDZ temel seti ile hesaplanmış etkileşim enerjileri (kkal/mol).

$5^{12}+5^{12}6^2$ çift kafes yapılarında büyük kafeste eterler varlığında küçük kafeste CO_2 , CH_4 , HCN ve C_2H_2 ilave edildiğinde her bir eterin kararlılığı hesaplanmıştır. Buna göre Şekil 5.60'da A kısmında, $5^{12}+5^{12}6^2$ çift kafes yapısının büyük kafesinde DME molekülü varlığında küçük kafesteki konuk gaz moleküllerinin değiştirilmesi ile dimetil eter molekülünün kararlılığının nasıl değiştiği gösterilmiştir. Konuk gaz moleküllerinin kafesin merkezinde iken DME molekülünün kararlılığının değişim sıralaması $C_2H_2 > HCN > CH_4 > CO_2$ şeklindedir. DME molekülünün kararlılığını en fazla artıran $-18,6$ kkal/mol ile C_2H_2 molekülü olmuştur. Kararlılığına en az katkı ise $-13,07$ kkal/mol ile CO_2 molekülüdür. Konuk gaz moleküllerin kafesin farklı yerlerindeki optimizasyonları sonucunda elde edilen sonuçlara bakıldığında aynı sıralama görülmektedir. Kendi aralarında kıyaslandığında konuk gaz moleküllerin farklı olasılıklardaki pozisyonlarında enerji değerleri genelde aynı eğilimdedir. Sadece büyük kafeste DME molekülü küçük kafeste HCN molekülü varlığında (Şekil 5.60 A kısmında olasılık-2 değerinde verildiği üzere) diğer pozisyonlardaki (Şekil 5.60 A kısmında merkez ve olasılık-1 değerinde verildiği üzere) enerji değerlerine göre daha fazla olmaktadır. Şekil 5.60 A kısmında olasılık-2 değerinde elde edilen sonuca göre HCN molekülünün kafesin içerisinde hidrojen ucunun büyük kafes ile küçük kafesin birleştiği duvar kısmına doğru değil, küçük kafesin su moleküllerinden birinin oksijenine doğru kafesin merkezinde bulunacak şekilde yöneldiğini göstermektedir. Şekil 5.60 A kısmında merkezde ve olasılık-1 pozisyonlarında iken, HCN molekülün hidrojeni kafeslerin birleştiği yöne doğru bakacak şekilde yönelmiştir.

Şekil 5.60 B kısmında $5^{12}+5^{12}6^2$ çift kafes yapısının büyük kafesinde EO molekülü varlığında ise, konuk gaz moleküllerinin kafesin merkezinde iken kararlılığının değişim sıralaması $C_2H_2 > CO_2 > HCN > CH_4$ şeklindedir. EO molekülünün kararlılığını en fazla artıran $-18,41$ kkal/mol ile C_2H_2 molekülü olmuştur. EO molekülünün kararlılığına en az katkı ise $-14,85$ kkal/mol ile CH_4 molekülüdür. Konuk gaz moleküllerin kafesin farklı yerlerindeki optimizasyonları sonucunda elde edilen sonuçlarda da aynı sıralama görülmektedir. Kendi aralarında kıyaslandığında konuk gaz moleküllerin farklı olasılıklardaki pozisyonlarında enerji değerlerinin konuk gaz moleküllerin farklı yönelmeleri nedeniyle değiştiği belirlenmiştir.

Şekil 5.60 C kısmında $5^{12}+5^{12}6^2$ çift kafes yapısının büyük kafesinde TMO molekülü için konuk gaz moleküllerinin kafesin merkezinde iken kararlılığının değişim sıralaması $C_2H_2>CO_2>HCN>CH_4$ şeklindedir. TMO molekülünün kararlılığını en fazla artıran -18,78 kkal/mol ile C_2H_2 molekülü olmuştur. -14,66 kkal/mol ile CH_4 molekülü TMO molekülünün kararlılığına en az katkı sağlayan moleküldür. Konuk gaz moleküllerin kafesin farklı yerlerindeki optimizasyonları sonucunda elde edilen sonuçlardan da aynı sıralama görülmektedir. Kendi aralarında kıyaslandığında konuk gaz moleküllerin farklı olasılıklardaki pozisyonlarında enerji değerlerinin hemen hemen aynı olduğu belirlenmiştir.

Şekil 5.60 B ve C kısmında CO_2 molekülü HCN molekülüne göre eterlerin kararlılığına DME molekülü dışında (A kısmında) daha fazla katkı sağladığı görülmektedir. Optimizasyonlar sonucunda elde edilen yapılar incelendiğinde CO_2 molekülünün karbon atomu küçük kafesin su moleküllerinden oksijen atomunu kendine doğru çektiği ve küçük kafesin yapısını değiştirdiği görülmüştür. Ancak bu değişiklik kafes yapılarında yer alan su moleküllerinin serbest halde olan hidrojenlerin ve birbirlerine bağlı olan hidrojenlerin yönlendirmelerinde bir düzensizliğe yol açmamıştır. Bölüm 5.1’de bahsedildiği üzere konuk gaz moleküllerinin su molekülleri ile dimer etkileşimlerinin global minimumlarını belirlediğimizde CO_2 molekülü su molekülü ile karbon ucundan daha kararlı bir etkileşime sahip olduğu görülmüştür.

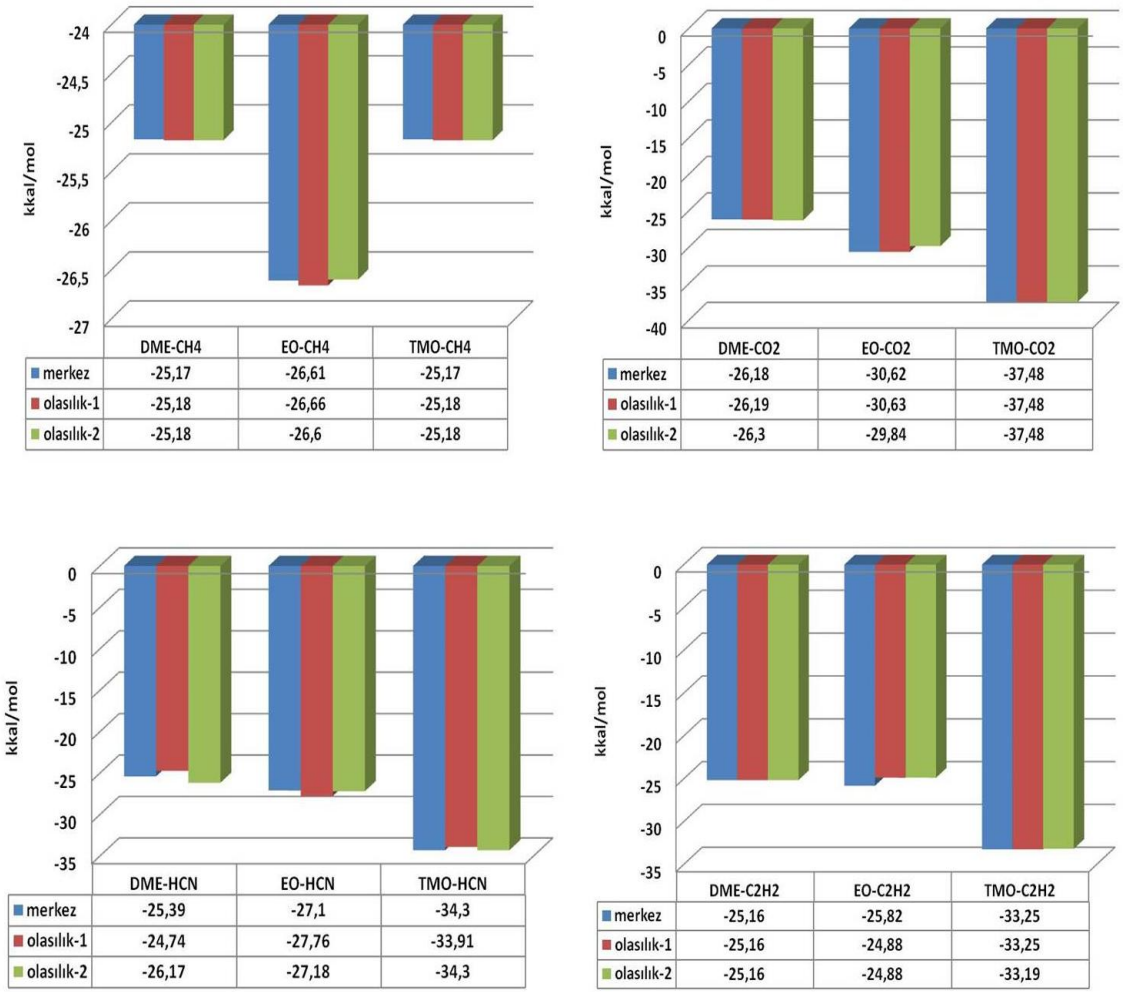
Şekil 5.61’de $5^{12}+5^{12}6^2$ çift klatrat hidratlar için küçük kafeste CO_2 , CH_4 , HCN ve C_2H_2 varlığında büyük kafesteki eter molekülleri değiştirilerek her bir küçük kafes konuk gaz molekülleri için kararlılıkları hesaplanmıştır. Şekil 5.61’de $5^{12}+5^{12}6^2$ çift kafes yapısının küçük kafesinde CH_4 molekülü varlığında büyük kafesteki eter moleküllerinin değiştirilmesi ile metan molekülünün kararlılığının nasıl değiştiği gösterilmiştir. Konuk gaz molekülü metan kafesin merkezinde iken eter moleküllerine bağlı olarak metan molekülünün kararlılığının değişim sıralaması $EO>DME=TMO$ şeklindedir. CH_4 molekülünün kararlılığını en fazla artıran -26,61 kkal/mol ile EO molekülü olmuştur. DME molekülü ile TMO molekülü metan molekülünün kararlılığına aynı değerde katkıda bulunmuşlardır.

$5^{12}+5^{12}6^2$ çift kafes yapısının küçük kafesinde CO_2 molekülü varlığında büyük kafesteki eter moleküllerinin değiştirilmesi ile karbondioksit molekülünün kararlılığının nasıl değiştiği Şekil 5.61’de gösterilmiştir. Konuk gaz molekülü CO_2 kafesin merkezinde iken eter moleküllerine bağlı olarak karbondioksit molekülünün kararlılığının değişim sıralaması TMO>EO>DME şeklindedir. CO_2 molekülünün kararlılığını en fazla artıran -37,48 kkal/mol ile TMO molekülü olmuştur. DME molekülü ise -26,18 kkal/mol ile karbondioksit molekülünün kararlılığına en az katkıda bulunmuştur.

Şekil 5.61’de $5^{12}+5^{12}6^2$ çift kafes yapısında büyük kafesteki eter moleküllerinin değiştirilmesi ile küçük kafes içerisinde bulunan HCN molekülünün kararlılığının nasıl değiştiği gösterilmiştir. Konuk gaz molekülü HCN kafesin merkezinde iken eter moleküllerine bağlı olarak HCN molekülünün kararlılığının değişim sıralaması TMO>EO>DME şeklindedir. HCN molekülünün kararlılığını en fazla artıran -34,3 kkal/mol ile TMO molekülü olmuştur. HCN molekülünün kararlılığına en az katkıda bulunan -25,39 kkal/mol ile DME molekülüdür.

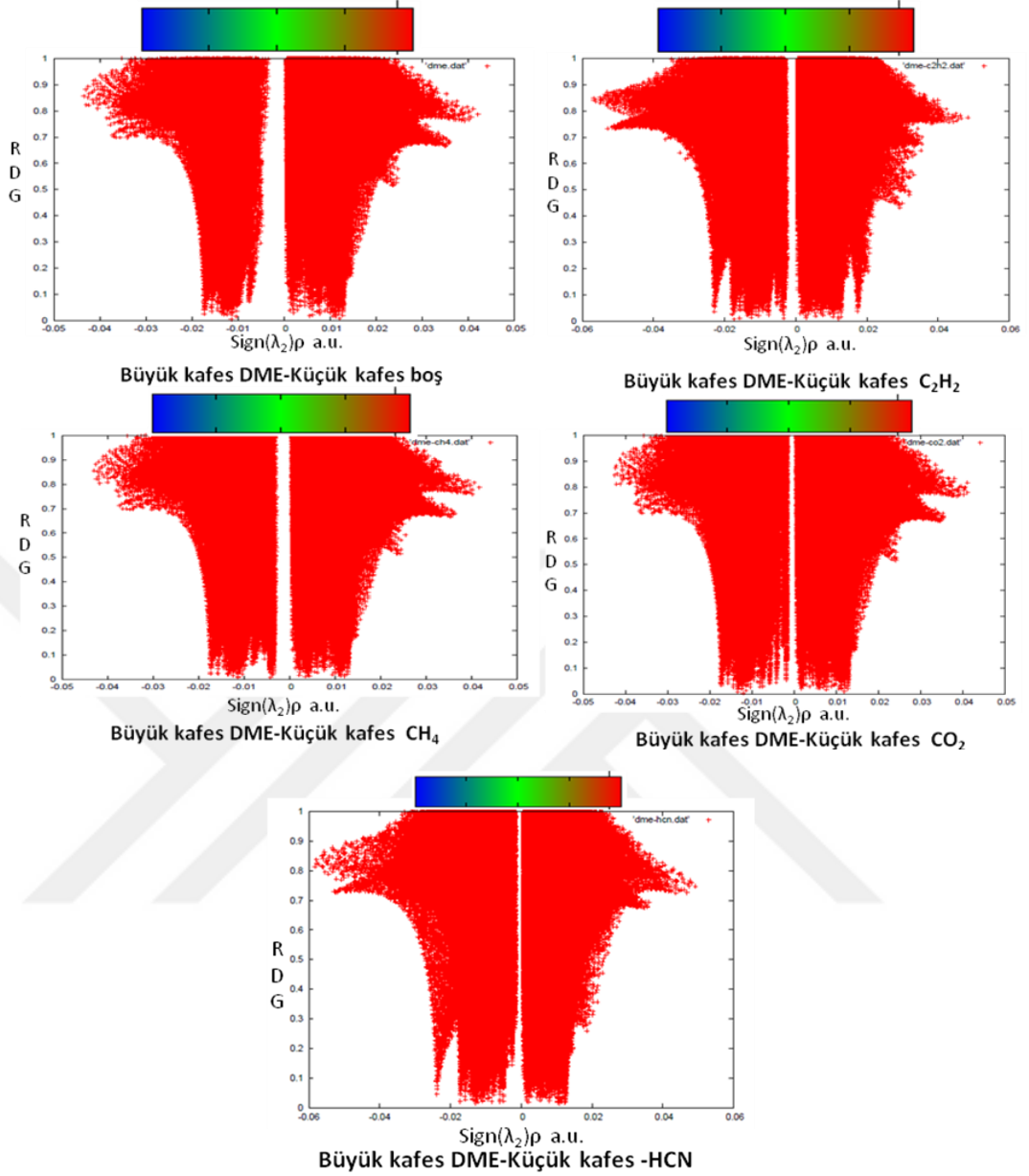
Konuk gaz moleküllerin kafesin farklı yerlerindeki optimizasyonları sonucunda elde edilen sonuçlardan da yine aynı sıralama görülmektedir.

Konuk gaz molekülü C_2H_2 kafesin merkezinde iken eter moleküllerine bağlı olarak asetilen molekülünün kararlılığının değişim sıralaması TMO>EO>DME şeklindedir. C_2H_2 molekülünün kararlılığını en fazla artıran -33,25 kkal/mol ile TMO molekülü olmuştur. C_2H_2 molekülünün kararlılığına en az katkıda bulunan -25,16 kkal/mol ile DME molekülüdür. Konuk gaz moleküllerin kafesin farklı yerlerindeki optimizasyonları sonucunda elde edilen sonuçlardan da TMO molekülünün asetilenin kararlılığına daha fazla katkı sağladığı görülmektedir.

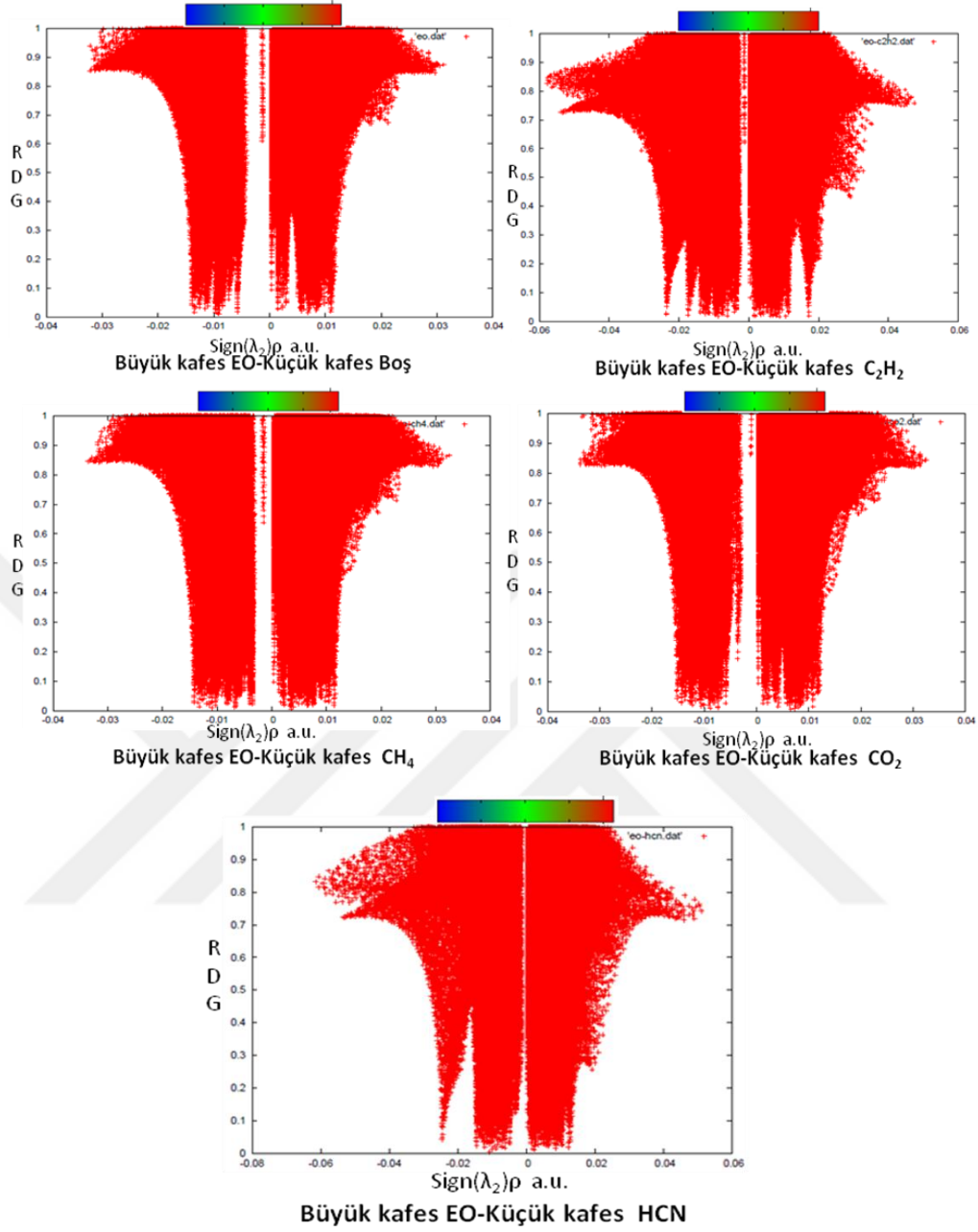


Şekil 5.61. $5^{12}+5^{12}6^2$ çift kafesinin içerisinde farklı konumlara yerleştirilen konuk gaz moleküllerinin M062X seviyesinde ve cc-pvDZ temel seti ile hesaplanmış etkileşim enerjileri (kcal/mol).

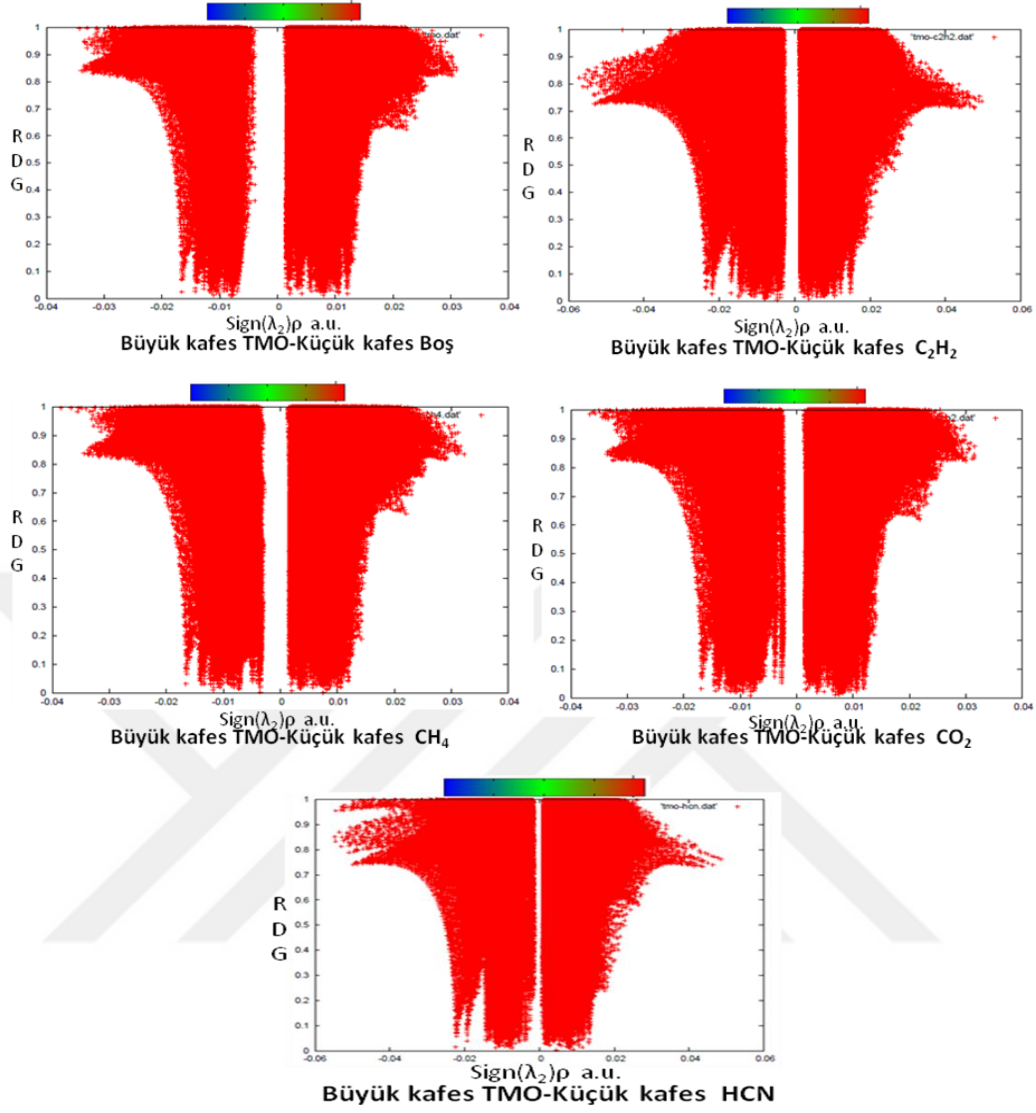
Amacımız, büyük ve küçük kafeslerdeki moleküllerin birbirinin kararlılığını nasıl etkiliyor sorusunu araştırmak olduğundan, bu metodu, küçük kafes konuklarını değiştirdiğimizde bu farklı türdeki etkileşimlerin elektron yoğunluğundaki değişimler NCI teorisi ile incelenmiş ve karşılaştırma yapılmıştır. Bilgimiz dahilinde NCI teorisi çift kafes yapılarına şimdiye kadar hiç uygulanmamıştır. M062X seviyesinde ve cc-pvDZ temel seti ile NCIplot uygulamaları gerçekleştirilmiş ve yoğunlukların değişim grafikleri aşağıdaki şekillerde belirtilmiştir. Ayrıca her bir grafiğin üstünde mavi-yeşil-kırmızı renk aralığında değişen elektron yoğunluklarının aralığı gösterilmiştir (Bu renk aralığı ile elektron yoğunluklarının gösterildiği grafiklerdeki kırmızı renkli grafiklerin hiçbir ilişkisi yoktur. Grafiklerin gösteriminin daha net olması için kırmızı renk kullanılmıştır).



Şekil 5.62. $5^{12}+5^{12}6^{-2}$ çift kafesinde büyük kafeste dimetil eter küçük kafeste ise gaz molekülleri varlığında moleküller arasında NCIplot ile elde edilen elektron yoğunlukları değişim grafiği.



Şekil 5.63. $5^{12}+5^{12}6^2$ çift kafesinde büyük kafeste etilenoksit küçük kafeste ise gaz molekülleri varlığında moleküller arasında NCIplot ile elde edilen elektron yoğunlukları değişim grafiği.



Şekil 5.64. $5^{12}+5^{12}6^2$ çift kafesinde büyük kafeste trimetiloksit küçük kafeste ise gaz molekülleri varlığında moleküller arasında NCIplot ile elde edilen elektron yoğunlukları değişim grafiği.

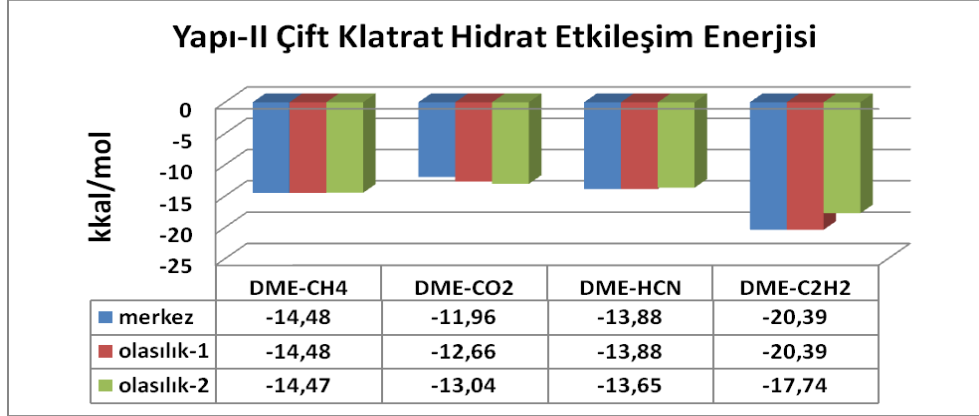
Şekillerde gösterilen grafiklerde, $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ nin büyük negatif değerleri çekici etkileşimlerin göstergesi (hidrojen bağı veya dipol-dipol gibi) iken büyük pozitif değerleri ise bağlanmamış etkileşimleri göstermektedir. Sıfıra yakın değerler ise çok zayıf van der Waals etkileşimlerini göstermektedir. Bu grafikten yararlanılarak Çizelge 5.10'da bu elektron yoğunluklarının değişim aralıkları tanımlanmıştır. $5^{12}+5^{12}6^2$ çift kafes yapılarında etkileşimlerin elektron yoğunlukları aralıklarına bakıldığında etkileşim enerjisi küçük olanın elektron yoğunluğunun yüksek olduğu görülmektedir. Bu bağlamda elektron yoğunluklarının değişim aralığı düşüktür.

yükseğe doğru sıralandığında Şekil 5.60’da elde edilen enerji sıralamasıyla doğrusal bir korelasyona sahip olduğu görülmektedir.

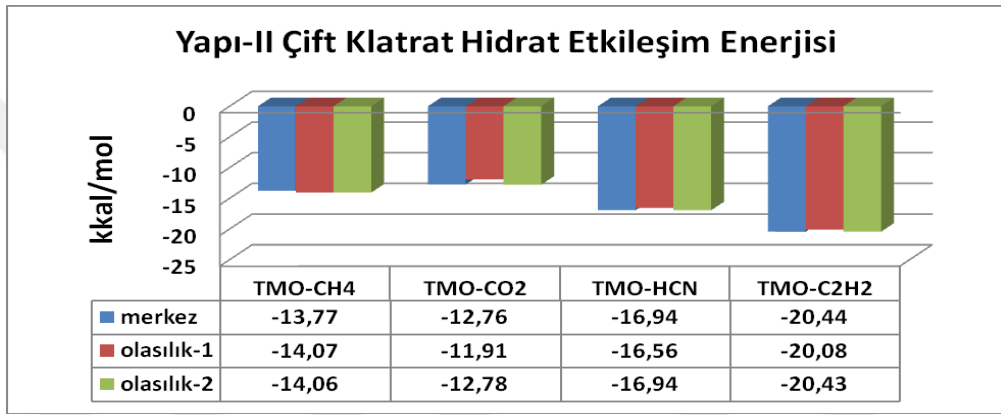
Çizelge 5.10. $5^{12}+5^{12}6^2$ çift kafes varlığında etkileşimlerin elektron yoğunluklarının değişim aralığı.

Küçük kafes konuk gaz molekülleri	Büyük kafes konuk gaz molekülleri	NCI	
		(-)ρ a.u.	(+)ρ a.u.
C ₂ H ₂	DME	0,0176	0,0174
CO ₂		0,0126	0,0131
CH ₄		0,0131	0,0129
HCN		0,0172	0,0178
	EO		
C ₂ H ₂		0,0172	0,0172
CO ₂		0,0152	0,0122
CH ₄		0,0142	0,0116
HCN		0,0149	0,0131
	TMO		
C ₂ H ₂		0,0172	0,0151
CO ₂		0,0166	0,0138
CH ₄		0,0138	0,0141
HCN		0,0143	0,0135

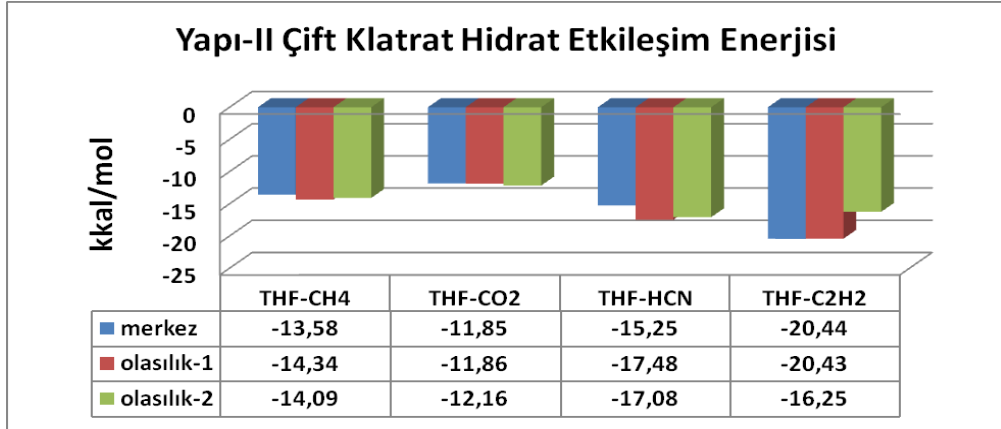
$5^{12}+5^{12}6^4$ çift kafes yapısı için elde edilen optimizasyonlar sonucunda etkileşim enerjilerinin değişim sıralaması Şekil 5.65’de gösterilmiştir.



A



B



C

Şekil 5.65. $5^{12}+5^{12}6^4$ çift kafesinin içerisinde küçük kafeste farklı konumlara yerleştirilen konuk gaz moleküllerinin M062X seviyesinde ve cc-pvDZ temel seti ile hesaplanmış etkileşim enerjileri (kkal/mol).

Şekil 5.65'de $5^{12}+5^{12}6^4$ çift klatrat hidratlar için büyük kafeste eterler varlığında küçük kafeste CO_2 , CH_4 , HCN ve C_2H_2 ilave edildiğinde her bir eterin kararlılığı hesaplanmıştır. Şekil 5.65'de A kısmında $5^{12}+5^{12}6^4$ çift kafes yapısının büyük kafesinde DME molekülü varlığında küçük kafesteki konuk gaz moleküllerinin

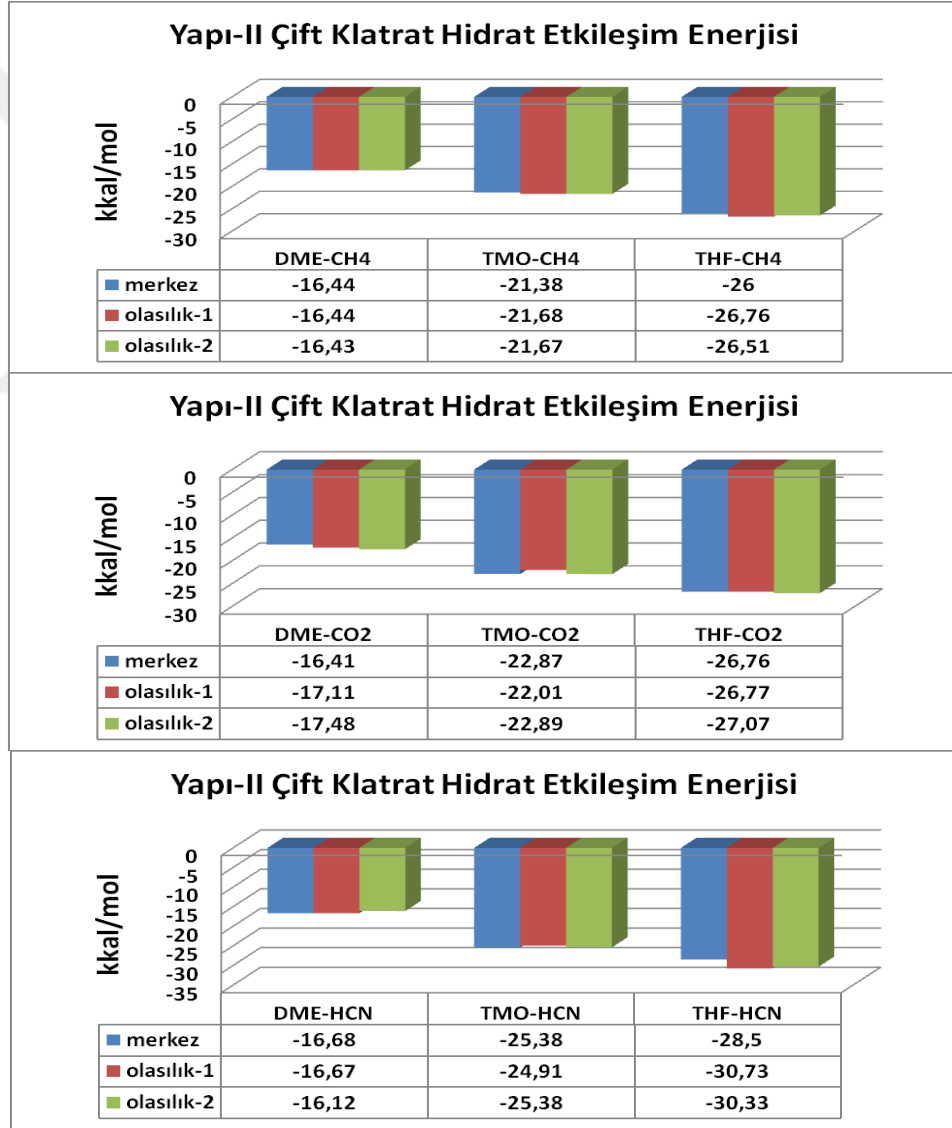
değiştirilmesi ile dimetil eter molekülünün kararlılığının nasıl değiştiği gösterilmiştir. Konuk gaz moleküllerinin kafesin merkezinde iken DME molekülünün kararlılığının değişim sıralaması $C_2H_2 > CH_4 > HCN > CO_2$ şeklindedir. DME molekülünün kararlılığını en fazla artıran $-20,39$ kkal/mol ile C_2H_2 molekülü olmuştur. Kararlılığına en az katkı sağlayan ise $-11,96$ kkal/mol ile CO_2 molekülüdür. Konuk gaz moleküllerin kafesin farklı yerlerindeki optimizasyonları sonucunda elde edilen sonuçlarda da aynı sıralama görülmektedir. Kendi aralarında kıyaslandığında konuk gaz moleküllerin farklı olasılıklarda belirlenen pozisyonlardaki yönelmeye bağlı enerji değerlerinin CH_4 molekülü dışında değişmektedir.

Şekil 5.65 B kısmında $5^{12}+5^{12}6^4$ çift kafes yapısının büyük kafesinde TMO molekülü varlığında ise konuk gaz molekülleri kafesin merkezinde iken kararlılığının değişim sıralaması $C_2H_2 > HCN > CH_4 > CO_2$ şeklindedir. TMO molekülünün kararlılığını en fazla artıran $-20,44$ kkal/mol ile C_2H_2 molekülü olmuştur. Kararlılığına en az katkı ise $-12,76$ kkal/mol ile CO_2 molekülüdür. Konuk gaz moleküllerin kafesin farklı yerlerindeki optimizasyonları sonucunda elde edilen sonuçlardan da aynı sıralama elde edilmiştir.

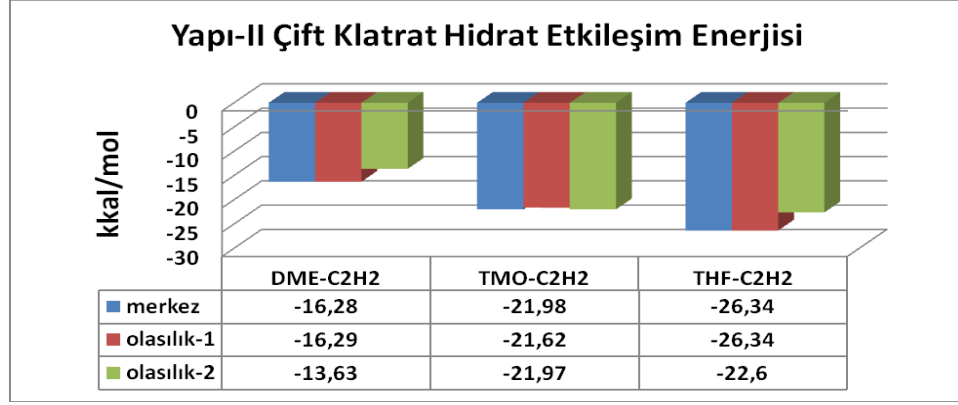
$5^{12}+5^{12}6^4$ çift kafes yapısının büyük kafesinde THF molekülü için konuk gaz moleküllerinin kafesin merkezinde iken kararlılığının değişim sıralaması Şekil 5.65 C kısmında belirtildiği üzere $C_2H_2 > HCN > CH_4 > CO_2$ şeklindedir. $-20,44$ kkal/mol ile THF molekülünün kararlılığını en fazla artıran C_2H_2 molekülüdür. THF molekülünün kararlılığına en az katkı sağlayan molekül ise $-11,85$ kkal/mol ile CO_2 molekülüdür. Konuk gaz moleküllerin kafesin farklı yerlerindeki optimizasyonları sonucunda elde edilen sonuçlara göre de aynı sıralama görülmektedir.

Kendi aralarında kıyaslandığında konuk gaz moleküllerin farklı olasılıklarda bulunan pozisyonlarındaki enerji değerlerinin konuk gaz moleküllerin farklı yönelmeleri nedeniyle değiştiği belirlenmiştir. Şekil 5.65 B ve C kısmı dışında CH_4 molekülü HCN molekülüne göre, DME molekülünün kararlılığına (A kısmında) daha fazla katkı sağladığı görülmektedir. Klatrat hidratlarda su ve metil grupları arasındaki itmeden dolayı molekülün genişliği ve güçlü sterik etkiden dolayı DME molekülünde C-O-C açısının yüksek bir değere sahip olması bu değişimin nedenleri arasında

sayılabilir. DME molekülünün yarıçapı 4.1 Å iken EO molekülünün yarıçapı 2.6 Å' dur. Bu yarıçap farklılığı DME molekülünün metil gruplarının kafesin duvarlarına olan yakınlığı nedeniyle kafesle etkileşimini sınırlandırmakta ancak EO gibi bir molekülün ise kafes içerisinde daha rahat hareket edebilmesi nedeniyle kafesle etkileşimi daha kolay olmaktadır. Ayrıca bir diğer önemli nokta DME molekülü dışında sII çift klatrat hidratlarda TMO ve THF molekülleri büyük kafeste yer alan altılı halkalara doğru yönelme yaparken, DME molekülü büyük kafeste yer alan beşli halkaya doğru yönelmiştir. Bu halkalardaki suların polarizasyon etkileri de küçük kafeste yer alan moleküllerle birlikte kafesin kararlılığına etki etmektedir.



Şekil 5.66. $5^{12}+5^{12}6^4$ çift kafesinin içerisinde farklı konumlara yerleştirilen konuk gaz moleküllerinin M062X seviyesinde ve cc-pvDZ temel seti ile hesaplanmış etkileşim enerjileri (kkal/mol).



Şekil 5.66. (devam ediyor).

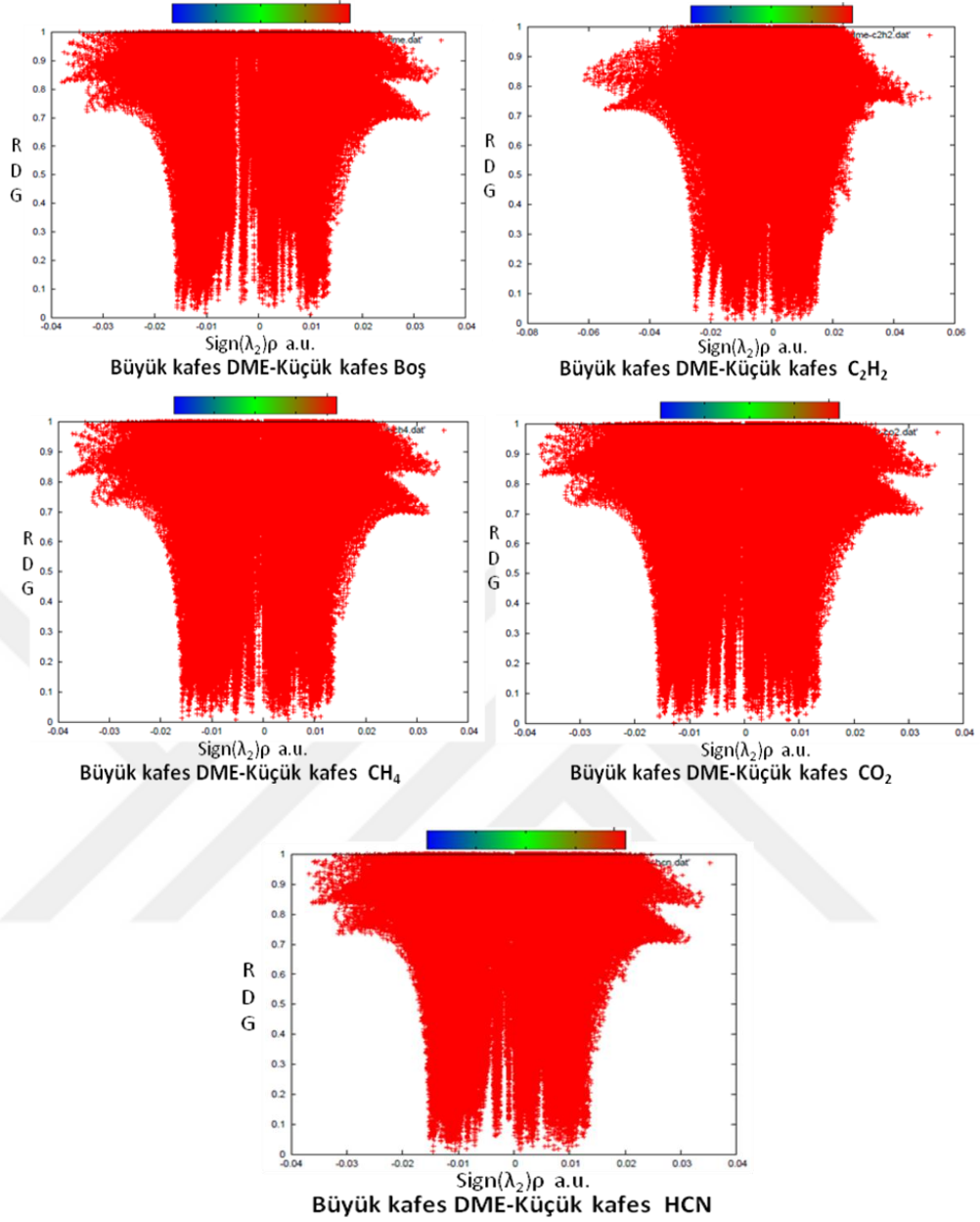
Şekil 5.66'da $5^{12}+5^{12}6^4$ çift klatrat hidratlar için küçük kafeste CO_2 , CH_4 , HCN ve C_2H_2 varlığında büyük kafesteki eter molekülleri değiştirilerek her bir küçük kafes konuk gaz molekülleri için kararlılıkları hesaplanmıştır. Şekil 5.66'da $5^{12}+5^{12}6^4$ çift kafes yapısının küçük kafesinde CH_4 molekülü varlığında, büyük kafesteki eter moleküllerinin değiştirilmesi ile konuk gaz molekülü metan kafesin merkezinde iken eter moleküllerine bağlı olarak metan molekülünün kararlılığının değişim sıralaması $THF>TMO>DME$ şeklindedir. CH_4 molekülünün kararlılığını en fazla artıran -26 kkal/mol ile THF molekülü olmuştur. DME molekülü ise -16,44 kkal/mol ile metan molekülünün kararlılığına en az katkı sağlayan eter olmuştur.

$5^{12}+5^{12}6^4$ çift kafes yapısının küçük kafesinde CO_2 molekülü varlığında büyük kafesteki eter moleküllerinin değiştirilmesi ile CO_2 molekülü kafesin merkezinde iken eter moleküllerine bağlı olarak karbondioksit molekülünün kararlılığının değişim sıralaması $THF>TMO>DME$ şeklindedir. CO_2 molekülünün kararlılığını en fazla artıran -26,76 kkal/mol ile THF molekülü olmuştur. DME molekülü ise -16,41 kkal/mol ile karbondioksit molekülünün kararlılığına en az katkıda bulunmuştur.

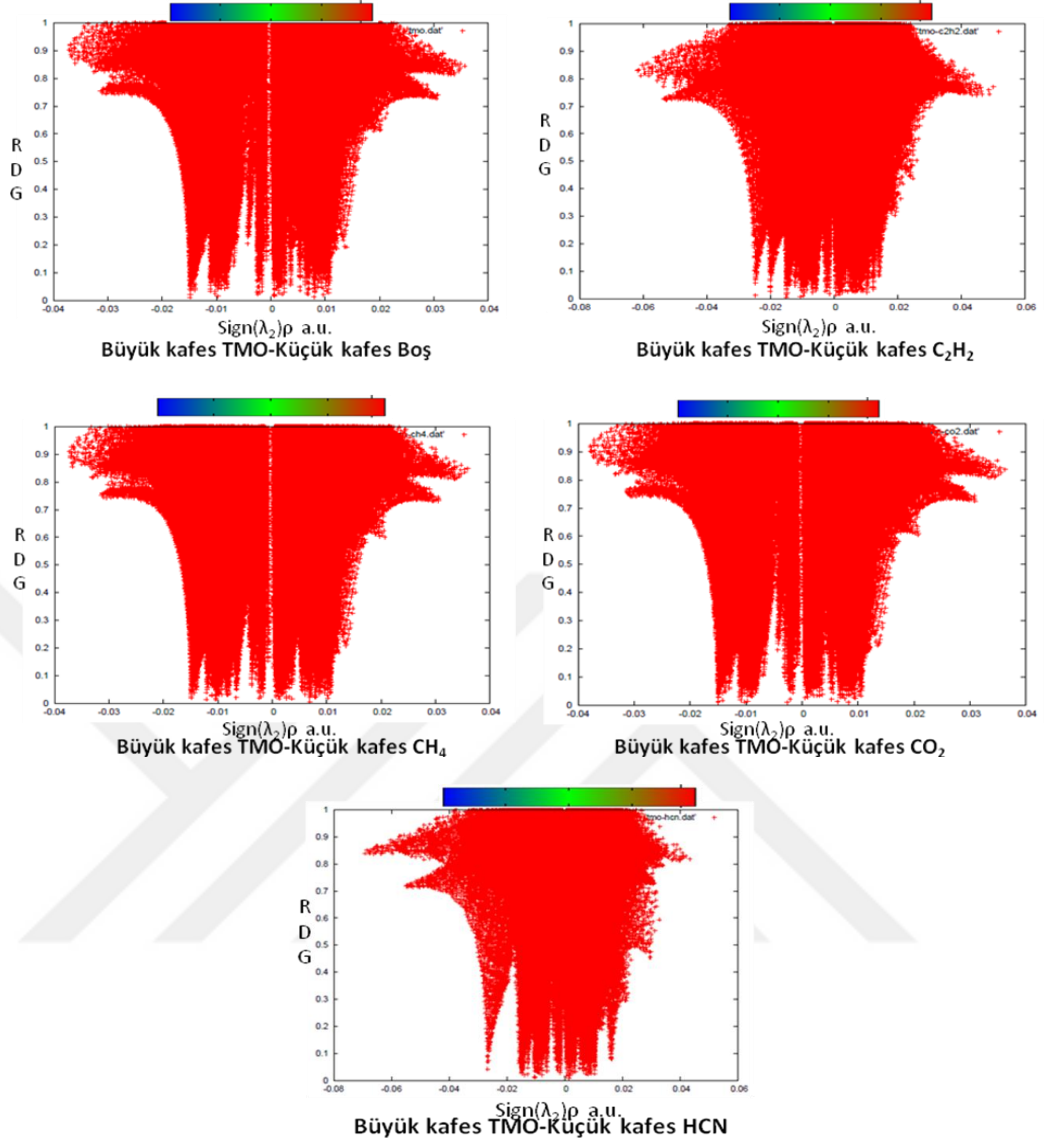
Küçük kafeste HCN molekülü varlığında, $5^{12}+5^{12}6^4$ çift kafes yapısında büyük kafesteki eter moleküllerinin değiştirilmesi ile HCN molekülünün kararlılığı kafesin merkezinde iken değişim sıralaması $THF>TMO>DME$ şeklindedir. HCN molekülünün kararlılığını en fazla artıran -28,5 kkal/mol ile THF molekülü olmuştur. HCN molekülünün kararlılığına en az katkıda bulunan -16,68 kkal/mol ile DME molekülüdür.

Konuk gaz molekölü C_2H_2 kafesin merkezinde iken eter moleküllerine bağlı olarak asetilen molekölünün kararlılığının değişim sıralaması THF>TMO>DME şeklindedir. C_2H_2 molekölünün kararlılığını en fazla artıran -31,34 kkal/mol ile THF molekölü olmuştur. C_2H_2 molekölünün kararlılığına en az katkıda bulunan -16,28 kkal/mol ile DME molekölüdür. Konuk gaz moleküllerin kafesin farklı yerlerindeki optimizasyonları sonucunda elde edilen sonuçlara göre THF molekölünün asetilenin kararlılığına daha fazla katkı sağladığı görölmektedir. Konuk gaz moleküllerin kafesin farklı yerlerindeki optimizasyonları sonucunda elde edilen sonuçlardan da aynı sıralama görölmektedir.

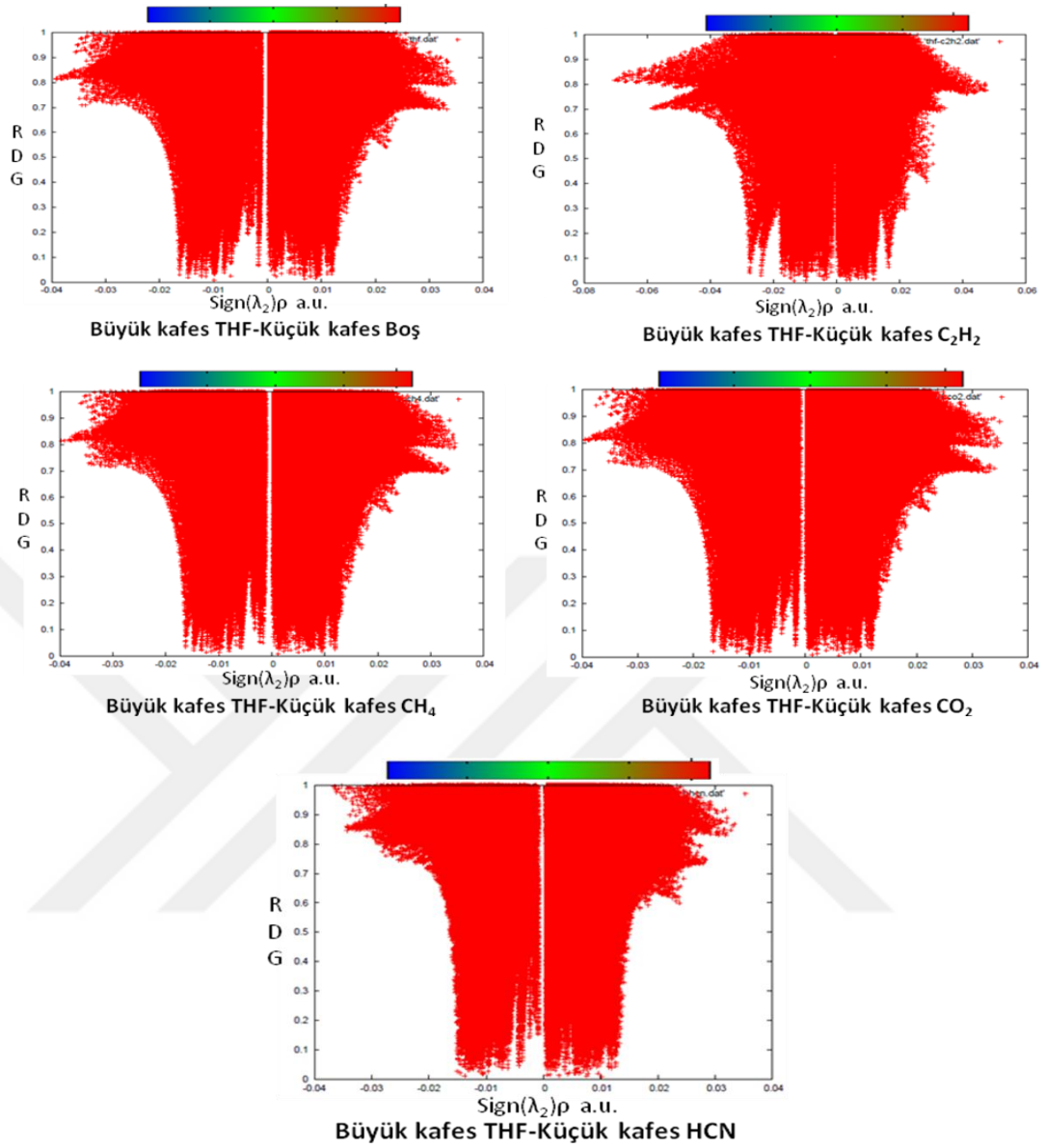
$5^{12}+5^{12}6^4$ çift kafes yapısının M062X seviyesinde ve cc-pvDZ temel seti ile NCIPLOT uygulamaları gerçekleştirilmişt ve yoğunlukların değişim grafikleri aştğıdaki şekillerde belirtilmiştir.



Şekil 5.67. $5^{12}+5^{12}6^4$ çift kafesinde büyük kafeste dimetil eter küçük kafeste ise gaz molekülleri varlığında moleküller arasında NCIplot ile elde edilen elektron yoğunlukları değişim grafiği.



Şekil 5.68. $5^{12}+5^{12}6^4$ çift kafesinde büyük kafeste trimetiloksit küçük kafeste ise gaz molekülleri varlığında moleküller arasında NCIplot ile elde edilen elektron yoğunlukları değişim grafiği.



Şekil 5.69. $5^{12}+5^{12}6^4$ çift kafesinde büyük kafeste tetrahidrofuran küçük kafeste ise gaz molekülleri varlığında moleküller arasında NCIplot ile elde edilen elektron yoğunlukları değişim grafiği.

Bu grafiklerden yararlanılarak Çizelge 5.11’de bu elektron yoğunluklarının değişim aralıkları tanımlanmıştır. $5^{12}+5^{12}6^4$ çift kafes yapılarında etkileşimlerin elektron yoğunlukları aralıklarına bakıldığında etkileşim enerjisi küçük olanın elektron yoğunluğunun yüksek olduğu görülmektedir. Elektron yoğunluklarının değişim aralığı düşükten yükseğe doğru sıralandığında Şekil 5.65’de elde edilen enerji sıralamasıyla doğrusal bir korelasyona sahip olduğu görülmektedir.

Çizelge 5.11. $5^{12}+5^{12}6^4$ çift kafes varlığında etkileşimlerin elektron yoğunluklarının değişim aralığı.

Küçük kafes konuk gaz molekülleri	Büyük kafes konuk gaz molekülleri	NCI	
		(-)ρ a.u.	(+)ρ a.u.
C ₂ H ₂	DME	0,0200	0,0192
CO ₂		0,0152	0,0133
CH ₄		0,0160	0,0158
HCN		0,0156	0,0149
	TMO		
C ₂ H ₂		0,0205	0,0196
CO ₂		0,0148	0,0142
CH ₄		0,0152	0,0134
HCN		0,0158	0,0157
	THF		
C ₂ H ₂		0,0237	0,0220
CO ₂		0,0162	0,0122
CH ₄		0,0166	0,0145
HCN		0,0152	0,0132

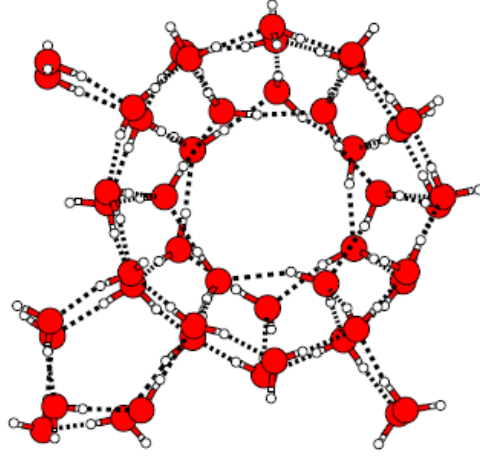
Hem $5^{12}+5^{12}6^2$ hem de $5^{12}+5^{12}6^4$ çift kafesinde yapıların kararlılıklarının belirlenmesinde elektron yoğunluklarının önemli bir faktör olduğu belirlenmiştir. Çift kafeslerde yer alan konuk moleküllerin birbirlerine göre kararlılıklarının incelenmesiyle elde edilen sonuçlardan kafeslerdeki konuk moleküllerin varlığının birbirlerini etkiledikleri ortaya çıkmıştır. Özellikle klatrat hidratlarda katalitik etki yapan eter moleküllerinin varlığında küçük kafeste konuk moleküllerin davranışları neticesinde bu yapıların klatrat hidrat oluşumlarında kafesin yapısı, kullanılan konuk molekülün türü, eter moleküllerinin hacimsel yapısına bağlı olarak metil gruplarının etkisi gibi faktörler kafesin kararlılığını belirlemede temel faktörlerdir. Buna bağlı olarak elde edilen sonuçlar kristal yapılarda elde edilen sonuçlarla kullanılarak değerlendirilmiştir.

BÖLÜM 6

KRİSTAL YAPILAR

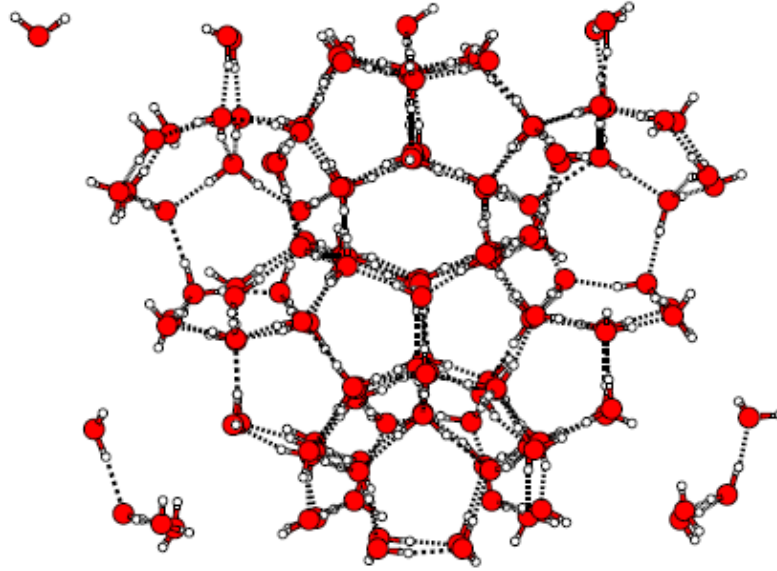
Çalışmamızın bu kısmında, sI ve sII kristal yapılarının moleküler dinamik koşurmaları yapılmıştır. Metot doğrulaması sonucunda (Bölüm 3.2.1) elde ettiğimiz PBE/DZVP seviyesinden hesaplamalar yapılmıştır. Bu çalışmanın amacı belirli sıcaklıklarda kafes yapılarına eklenen gaz moleküllerinin hidrojen bağ ömürlerinin simülasyon süresince nasıl değiştiğini gözlemektir (kafes içerisine yerleştirilen konuk moleküllerin birbirlerine etkisinin araştırılmasıdır). Buna göre konuk moleküllerin simülasyon süresince yaptıkları hidrojen bağları ve ortalama pozisyonları Radyal Dağılım Eğrisi (RDF) ile hesaplanmış ve bunun yanında farklı gaz moleküllerin yapısal parametreleri simülasyon süresince nasıl değiştiği analiz edilerek büyük kafes yapılarının konukları olan eter serilerinin ve küçük kafes yapılarına konuk olan moleküllerin (HCN, CH₄, CO₂, C₂H₂) belirli sıcaklık aralıklarında klasik ve klasik olmayan davranışları incelenmiştir.

sI ve sII klatrat hidratların başlangıç konfigürasyonları oluşturulurken, büyük ve küçük kafes konuk molekülleri kafeslerin kütle merkezleri dikkate alınarak yerleştirilmiştir (Alavi vd, 2013). Bu yerleştirmede büyük kafeste konuk eter moleküllerinin oksijen atomları merkezde, küçük kafeslerde ise, konuk gaz moleküllerin merkez atomları kafesin merkezinde olacak şekilde konumlandırılmıştır. Bu konumlandırmanın ardından kafeslerin içerisinde konuk moleküller olmadan belirlenen metot ve yöntem ile sI ve sII yığın (kristal) kafes yapılarının optimizasyonları gerçekleştirilmiş ve elde edilen yapılar sırasıyla Şekil 6.1 ve Şekil 6.2’de verilmiştir. sI klatrat hidratlarda, birim hücrede 2 küçük kafes ve 6 büyük kafes bulunmaktadır. Bu çalışmada 1x1x1 birim hücre alınmış ve periyodik sınır koşulu kullanılarak kristal çalışması yapılmıştır. Ab initio moleküler dinamik simülasyonu sırasında kullanılan kristal kübik yapıda olmaktadır. Bu yapının bir kenarı ise (sırası ile x,y ve z boyutları olmak üzere) 12,03 Å’dır.



Şekil 6.1. PBE/DZVP seviyesinde optimizasyonu sonucu elde edilen sI kristal birim hücre yapısı.

sII klatrat hidratlarda ise, birim hücrede 16 küçük kafes ve 8 büyük kafes içermektedir. Bu çalışma kapsamında, birim hücre 1x1x1 periyodik sınır koşulu kullanılarak yığın çalışması yapılmıştır. Birim hücre kübik olup bir boyutu 17,31 Å'dır.



Şekil 6.2. PBE/DZVP seviyesinde optimizasyonu sonucu elde edilen sII kristal kafes birim hücre yapısı.

Simülasyon prosesinde aşağıdaki adımlar uygulanmıştır:

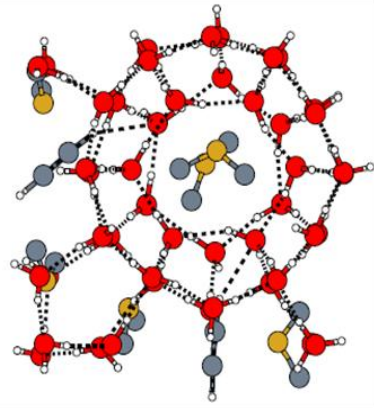
- a) sI klatrat hidratlarda büyük kafeste (DME, EO, TMO) eterler ve küçük kafeste ise herhangi bir konuk molekül olmadan
- b) sI klatrat hidratlarda büyük kafeste (DME, EO, TMO) eterler ve küçük kafeste ise (HCN, CH₄, CO₂ ve C₂H₂) konuk molekülleri varlığında
- c) sII klatrat hidratlarda büyük kafeste (DME, THF) eterler ve küçük kafeste ise herhangi bir konuk molekül olmadan
- d) sII klatrat hidratlarda büyük kafeste (DME, THF) eterler ve küçük kafeste ise (HCN, CH₄ ve CO₂) konuk molekülleri varlığında,

hem optimizasyonları hem de moleküler dinamik simülasyonları gerçekleştirilmiştir. sI klatrat hidrat yığın çalışmalarımızın moleküler dinamik koşturması 10,000 (fs) adımda, sII klatrat hidrat yığın çalışmalarımızın moleküler dinamik koşturması 5,000 (fs) adımda ve 160 K ortalama sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.

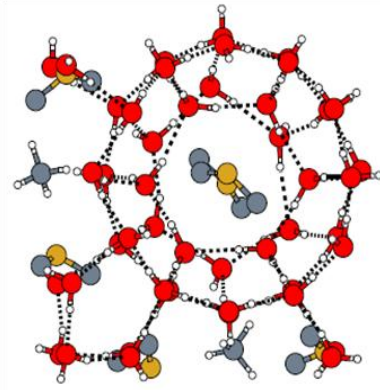
6.1. YAPI-I (sI) KRİSTAL KLATRAT HİDRATLAR

sI klatrat hidratlarda, küçük kafeslere öncelikle HCN, CH₄, CO₂ ve C₂H₂ konuk gaz molekülleri, büyük kafeslere ise dimetil eter (DME), etilenoksit (EO) ve trimetiloksit (TMO) eter molekülleri yerleştirilmiştir. Kristal yapısı, önce PBE/DZVP yöntemiyle optimizasyonları yapılmış daha sonra 160 K'de moleküler dinamik koşturması gerçekleştirilmiştir. sI kristal için bütün kafes yapıları doldurulmuştur.

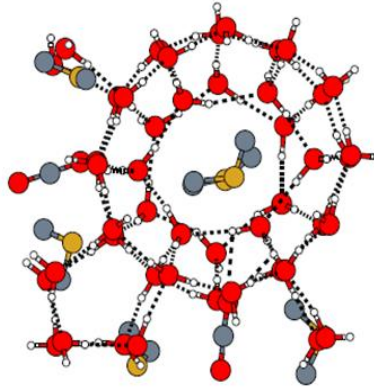
Büyük kafeslerde DME molekülleri ve küçük kafeslerde farklı konuk molekülleri içeren sI kristal için gerçekleştirilen moleküler dinamik koşturmasının ardından elde edilen yapılar Şekil 6.3'de verilmiştir.



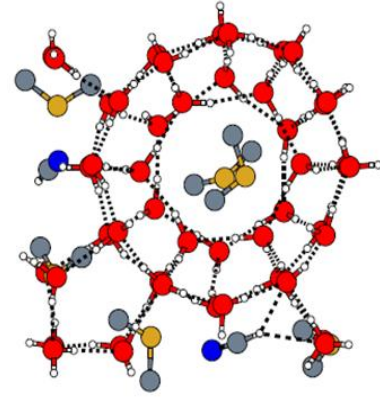
2C₂H₂-Küçük Kafes + 6DME-Büyük Kafes



2CH₄-Küçük Kafes + 6DME-Büyük Kafes



2CO₂-Küçük Kafes + 6DME-Büyük Kafes



2HCN-Küçük Kafes + 6DME-Büyük Kafes

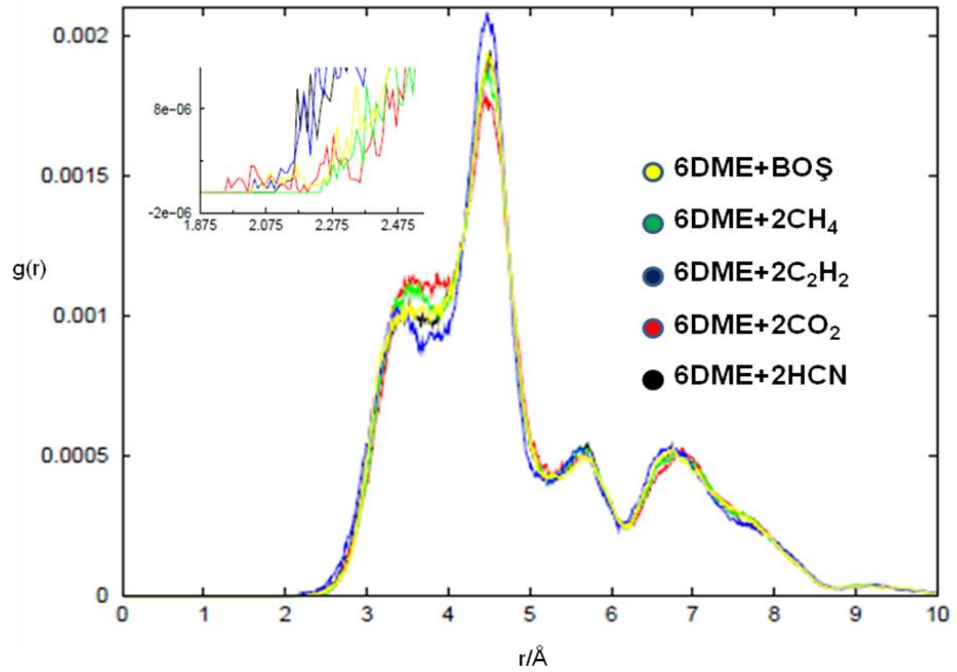
Şekil 6.3. Büyük kafeslerde DME molekülü ve küçük kafeslerde farklı konuk gaz molekülleri içeren sI kristalleri birim hücreleri. Şekillerde eter moleküllerinin daha iyi gösterilmesi için metil gruplarının hidrojenleri silinmiştir. Turuncu renkte gösterilen eter molekülünün oksijeni, gri renk karbon atomunu, kırmızı renk oksijen atomunu, mavi renk azot atomunu ve beyaz renk ise hidrojenleri göstermektedir.

sI klatrat hidratlarda büyük kafeslerde DME molekülleri küçük kafeslerde konuk gaz molekülleri varlığında gerçekleştirilen ab initio moleküler dinamik koşturmasıyla yapısal özellikleri incelenmiştir. Genellikle konuk moleküller klasik olarak davranmaktadır. Ancak, daha öncede belirtildiği gibi klasik olmayan, örneğin eterin oksijen atomu ve suyun hidrojen atomları arasında oluşan hidrojen bağı gibi davranışlar gözlemlenebilir. Bu amaçla, farklı türden moleküllerin etkileşimlerini anlayabilmek için, radyal dağılım eğrileri (RDF) kullanılmıştır. Ayrıca konuk moleküllerin moleküler dinamik koşturma boyunca yapmış oldukları hidrojen bağ sayıları Çizelge 6.1'de verilmiştir. Bu çizelgede verilen değerler Eşitlik 6.1'de belirtilen denklem kullanılarak elde edilmiştir.

$$HBST = \frac{KHBST / KT}{AS} \times 100 \quad (6.1)$$

Eşitlik 6.1’de gösterilen HBST bir konuk moleküle ait moleküler dinamik koşturma boyunca yapmış olduğu ‘hidrojen bağ sayıları toplamı’ nın yüzdesini ifade etmektedir. KHBST ‘konuk türlerin hidrojen bağ sayıları toplamı’dır ve moleküler dinamik koşturma boyunca belirtilen konuk molekülün yapmış olduğu bağ sayıları toplamıdır. KT ise ‘kafes türleri’ nin sayısını belirtmektedir. Bu kafes türleri küçük ve büyük kafesler olup, küçük kafesler için iki ve büyük kafesler için altı olarak alınmıştır. AS, moleküler dinamik koşturması için gerçekleştirilen ‘adım sayısı’ ifade etmektedir.

İlk olarak, sI klatrat hidratlarda büyük kafeslerde DME molekülleri küçük kafeslerde ise sırasıyla boş, CH₄, C₂H₂, CO₂ ve HCN ile doldurulduğunda DME moleküllerinin davranışı incelenmiştir. Şekil 6.4’de 160 K’de DME molekülünün oksijeni ve suların hidrojen atomu arasındaki radyal dağılımı verilmiştir.



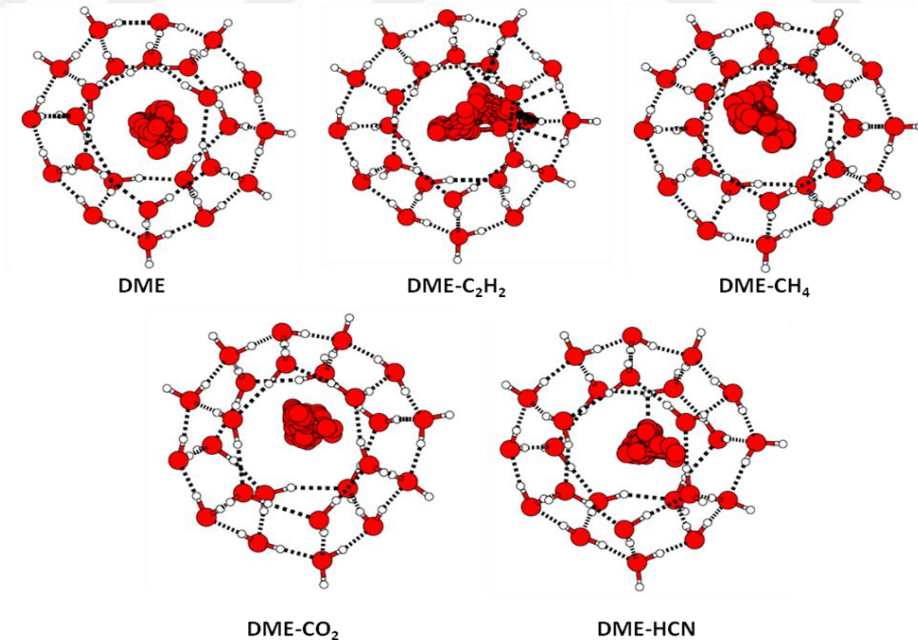
Şekil 6.4. 160 K’de sI klatrat hidrat kristal yapısında küçük kafeslerde yer alan konuk gaz molekülleri varlığında, büyük kafeslerdeki dimetil eter molekülünün oksijen atomu ile konak su moleküllerinin hidrojen atomu arasındaki DME(O)...HOH hidrojen bağ uzunluğunun radyal dağılım eğrileri.

Çizelge 6.1. 160 K' de sI klatrat hidrat kristal yapısında, büyük kafeslerde eter moleküllerinin oksijen atomu ile konak su moleküllerinin hidrojen atomu arasında, küçük kafeslerde ise konuk gaz moleküllerinin karbon, hidrojen, oksijen ve azot atomu ile konak su moleküllerinin hidrojen veya oksijen atomu arasındaki bağ sayıları toplamının yüzde (%) olarak değerleri.

Klatrat Hidrat Tipi	Sıcaklık (K)	Büyük Kafes	Bağ sayıları	Küçük Kafes	Bağ sayıları			
					Gaz...H ₂ O			
			Eter(O)...H ₂ O(H)		C..	H..	O..	N..
s-I	160 (10,000 fs)	DME	2,58	CH ₄	1,12	2,92	-	-
			2,72	CO ₂	0,04	-	0,31	-
			5,97	HCN	-	1,16	-	1,11
			7,77	C ₂ H ₂	0,58	2,51	-	-
			3,51	Boş	-	-	-	-
		EO	2,21	CH ₄	1,95	4,62	-	-
			3,97	CO ₂	0,25	-	0,55	-
			6,38	HCN	-	1,57	-	1,40
			4,70	C ₂ H ₂	1,22	1,65	-	-
			3,06	Boş	-	-	-	-
		TMO	10,28	CH ₄	1,41	4,32	-	-
			20,08	CO ₂	0,25	-	0,49	-
			21,75	HCN	-	3,47	-	0,69
			31,94	C ₂ H ₂	1,29	2,13	-	-
			16,15	Boş	-	-	-	-

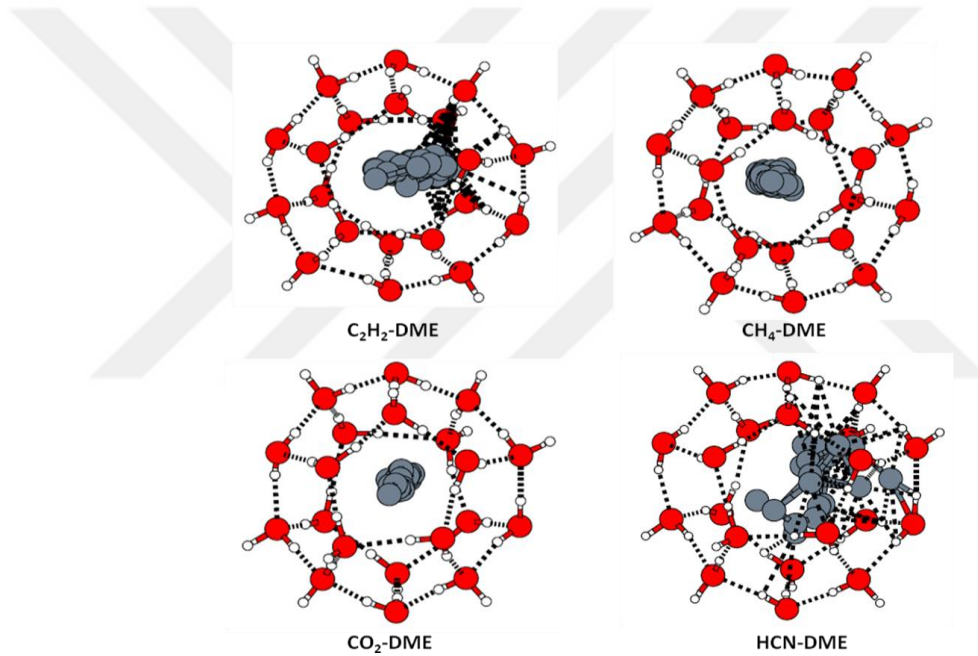
DME(O)...HOH hidrojen bağ uzunluğu, Şekil 6.4'de farklı durumlar için radyal dağılım fonksiyon eğrilerinin üst üste koyulmasıyla kesim noktası 2,60 Å bulunmuştur. Belirlenen referans uzaklık ile simülasyon süresince, DME molekülünün su ile oluşturduğu hidrojen bağ sayıları hesaplanmış ve bu değerler Çizelge 6.1'de verilmiştir. Küçük kafeslerde konuk moleküller olmadan, DME(O)...HOH için hidrojen bağ sayıları toplamı %3,51 olarak belirlenmiştir. Buna göre küçük kafeste CH₄ (%2,58) ve CO₂ (%2,72) konuk molekülleri varlığında DME(O)...HOH için hidrojen bağ sayıları toplamı yüzdesi, küçük kafeste konuk moleküllerin olmadığı duruma göre azalma göstermiştir. Bu durum CH₄ ve CO₂

konuk moleküllerinin dimetil eterin bağ yapma sayısına katkısının az olduğunu göstermektedir. Ancak C_2H_2 (%7,77) ve HCN (%5,97) varlığında tam tersi olmuş ve dimetil eterin oksijeninin kafeste yer alan su moleküllerinin hidrojenleri ile yaptığı hidrojen bağ sayıları toplamı yüzdesinde artma gözlenmiştir. Burada dimetil eterin bağ yapma sayısına en fazla katkının küçük kafeslerde C_2H_2 molekülleri olduğu durumda belirlenmiştir. Simülasyon süresince büyük kafeslerde DME konuk moleküllerinin, küçük kafeslerde farklı konuk gaz molekülleri varlığında kafesin içerisindeki bireysel davranışları incelenmiştir. Bu bağlamda altı büyük kafesteki DME moleküllerinin moleküler dinamik koşullarında her bir 100 adımdaki davranışı hakkında bilgi alınmaya çalışılmıştır. Şekil 6.5’de incelenen altı büyük kafesten sadece bir tanesi gösterilmiş ve genel eğilimlerinin nasıl olduğu tartışılmıştır. DME molekülünün oksijen atomu belirtilerek (metil grupları gösterilmeden) kafesin içerisindeki dağılımı verilmiştir. Bu türden gösterim diğer bütün konuk eter molekülleri için yapılmıştır. Ayrıca sırasıyla küçük kafeslerde boş, C_2H_2 , CH_4 , CO_2 ve HCN molekülleri varlığında, DME molekülünün yapmış olduğu davranışlar da Şekil 6.5’de belirtilmiştir.



Şekil 6.5. Büyük kafeslerde DME molekülü ile küçük kafeslerin boş ve farklı konuk molekülleri olduğu durumda, DME(O)...HOH etkileşimi sırasında sI kristal yapılarında DME moleküllerinin sadece oksijen atomu belirtilerek kafesin içerisindeki dağılımlarının simülasyon süresince her bir 100 adımdaki gösterimi.

Şekil 6.5’de elde edilen pozisyonlardan DME molekülünün küçük kafesinde herhangi bir konuk gaz molekülü olmadığı durumda zamanlarının büyük bir çoğunluğunu kafeslerin merkezinde geçirdiği (Şekil 6.5’de DME olarak belirtilen) belirlenmiştir. Küçük kafeslerde CH_4 konuk gaz molekülleri varlığında DME molekülünün büyük kafeslerde, kafesin köşelerine doğru hareket ettiği gözlenmiştir. Aynı eğilim HCN ve C_2H_2 konuk gaz molekülleri varlığında da belirlenmiş ve DME molekülleri zamanlarının büyük bir çoğunluğunu kafesin köşelerinde geçirmektedir. CO_2 konuk gaz molekülü varlığında ise DME molekülleri, büyük kafeslerde genel olarak kafesin merkezinde zamanlarını geçirdiği gözlenmiştir.

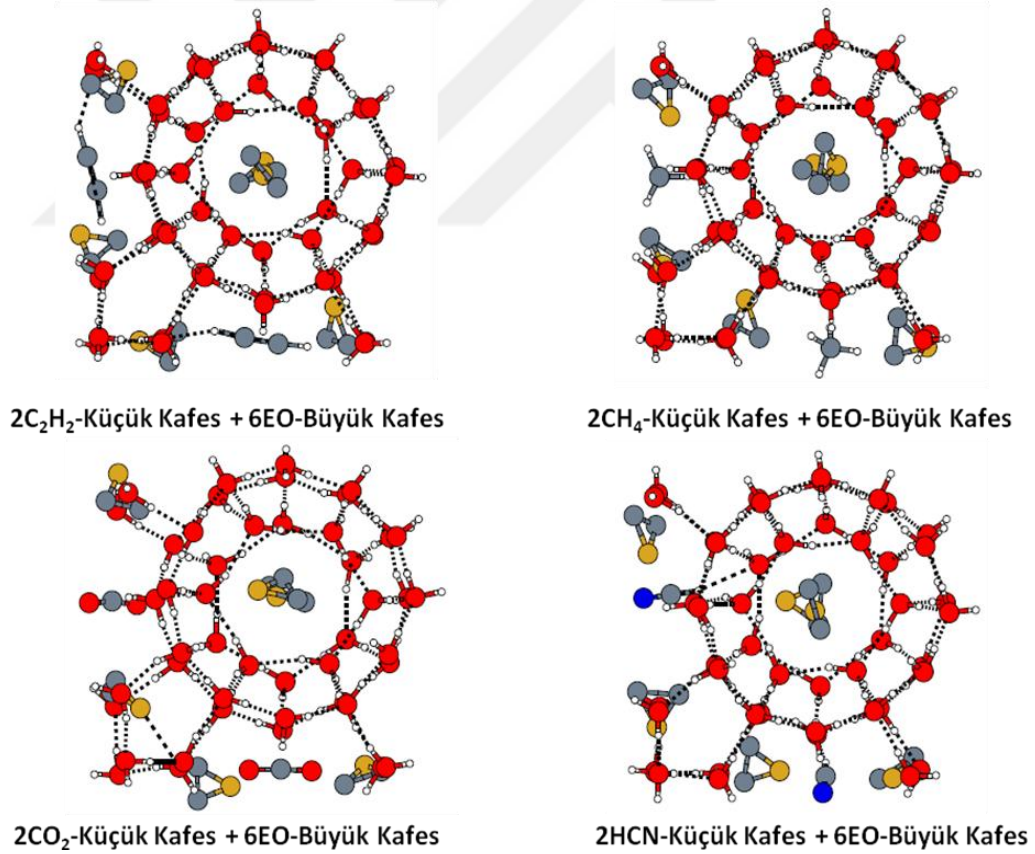


Şekil 6.6. Küçük kafeslerde farklı konuk molekülleri ve büyük kafeslerde DME molekülü varlığında, farklı konuk gaz moleküllerinin kafesteki su molekülleri ile yapmış olduğu etkileşim sırasında sI kristal yapılarında kafesin içerisindeki dağılımlarının simülasyon süresince her bir 100 adımdaki gösterimi.

Küçük kafeslerdeki konuk gaz moleküllerinin de (C_2H_2 , CH_4 , CO_2 ve HCN), büyük kafeslerde DME konuk molekülleri varlığında moleküler dinamik koşturma süresince bireysel davranışları incelenmiştir. sI kristal yapılarında yer alan iki küçük kafesteki konuk gaz moleküllerin davranışları her bir 100 adımda incelenmiş ve sadece bir küçük kafesteki yapmış oldukları davranışlar Şekil 6.6’da gösterilmiştir. C_2H_2 ve HCN moleküllerinin sadece hidrojeni, CO_2 ve CH_4 moleküllerinin ise

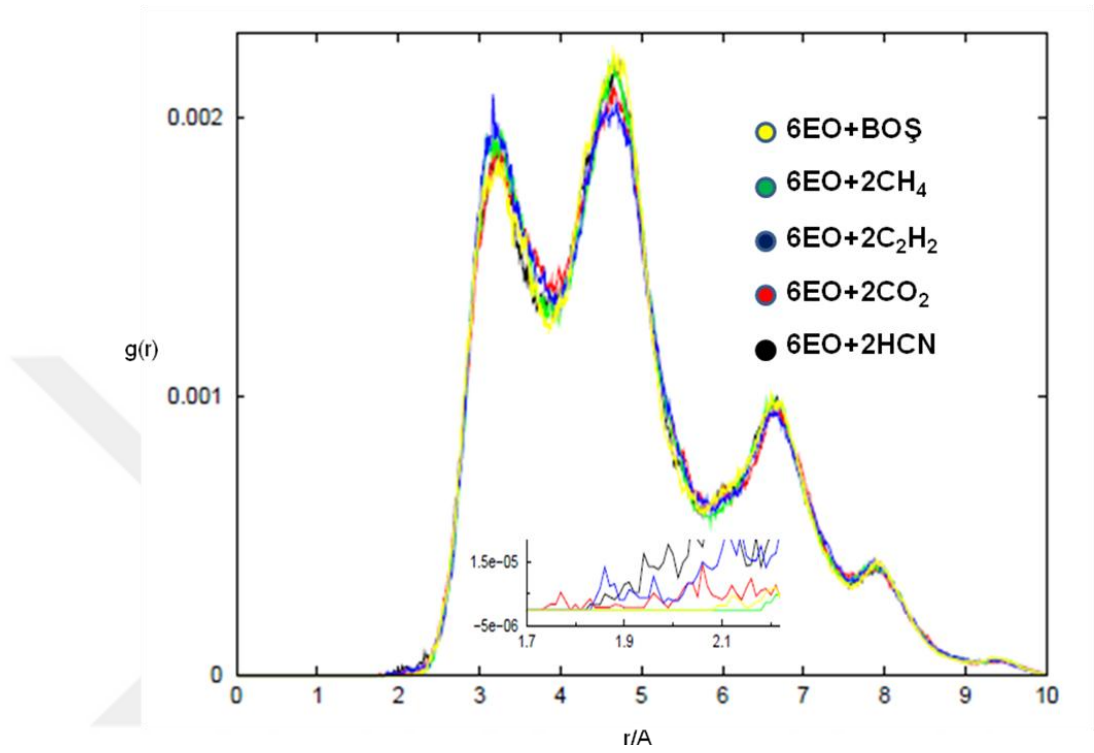
sadece karbon atomu alınarak kafesin içerisindeki dağılımları verilmiştir. Bu türden gösterim büyük kafeslerdeki farklı konuk eter molekülleri varlığında, küçük kafeslerdeki diğer konuk gaz moleküllerinin davranışlarını belirlemek için de yapılmıştır. Küçük kafeslerdeki konuk gaz moleküllerinden asetilen ve hidrojen siyanür molekülleri kafesin köşelerinde (C₂H₂-DME ve HCN-DME) daha fazla zaman geçirdiği, metan ve karbondioksit moleküllerinin ise kafesin merkezinde (CH₄-DME ve CO₂-DME) zaman geçirdiği Şekil 6.6'da görülmektedir.

sI kristal yapısında, bir diğer büyük kafeslerin konuğu olan, halkasal yapıya sahip EO molekülleri varlığında ve küçük kafeslerde farklı konuk molekülleri olduğu durumdaki moleküler dinamik koşullarlarıyla elde edilen yapılar Şekil 6.7'de gösterilmiştir.



Şekil 6.7. Büyük kafestlerde EO molekülü ve küçük kafeslerde farklı konuk gaz molekülleri içeren sI kristalleri birim hücreleri.

EO(O)...H₂O hidrojen bağ kesim noktasını belirlemek için 160 K'de EO molekülünün oksijen atomu ile konak su moleküllerinin hidrojen atomu arasındaki radyal dağılım fonksiyonu (RDF) Şekil 6.8'de verilmiştir.

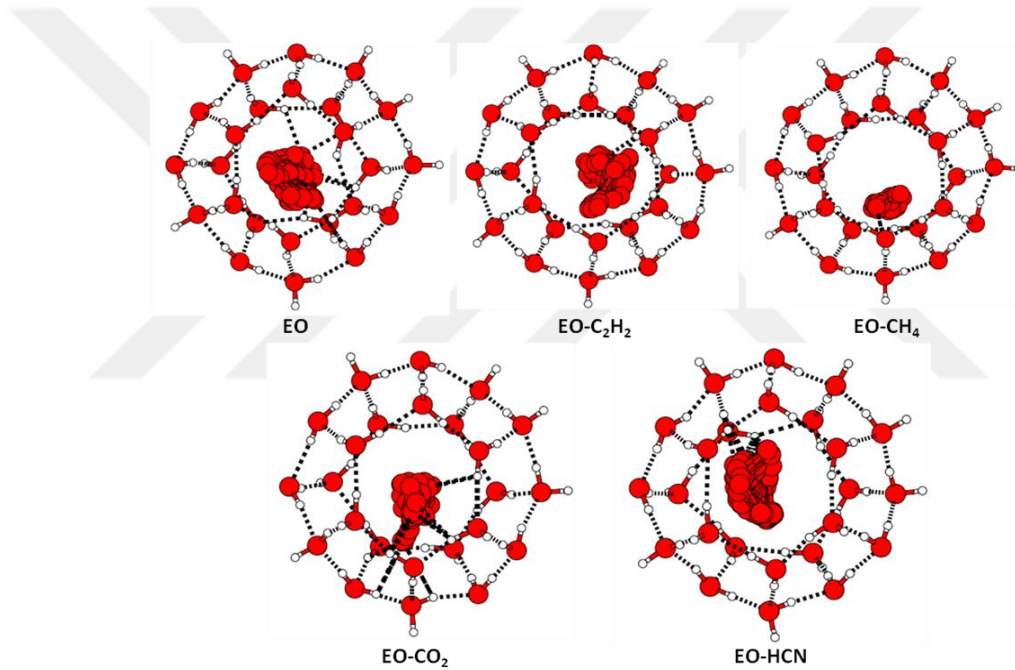


Şekil 6.8. 160 K' de sI klatrat hidrat kristal yapısında küçük kafeslerde yer alan konuk gaz moleküllerinin varlığında, büyük kafeslerdeki etilenoksit molekülünün oksijen atomu ile konak su moleküllerinin hidrojen atomu arasındaki EO(O)...HOH hidrojen bağ uzunluğunun radyal dağılım eğrileri.

EO(O)...HOH hidrojen bağının, küçük kafeslerin boş olduğu ve küçük kafeslerin farklı konuk molekülleri varlığında dolu olduğunda radyal dağılım fonksiyon eğrilerinin üst üste koyulmasıyla 2,44 Å kesim noktasına sahip olduğu belirlenmiştir. Bu kesim noktası ile elde edilen hidrojen bağ sayıları toplamı Çizelge 6.1'de belirtilmiştir. Küçük kafeslerde konuk moleküller olmadan EO(O)...HOH için hidrojen bağ sayısı toplamı %3,06 olarak belirlenmiştir. Küçük kafeslerde CH₄ konuk molekülleri varlığında EO(O)...HOH için hidrojen bağ sayısı toplamı %2,21 iken, küçük kafeslerde konuk moleküllerin olmadığı duruma göre bağ sayısı toplamı yüzdesinde azalma olmuştur. Küçük kafeslerde CO₂ (%3,97), C₂H₂ (%4,70) ve HCN (%6,38) varlığında, etilenoksit molekülünün oksijen atomu ile kafeste yer alan su

moleküllerinin hidrojen atomlarının yaptığı hidrojen bağ sayılarında artma gözlenmiştir. Burada etilenoksit molekülünün hidrojen bağı yapma sayısına en fazla katkının küçük kafeslerde HCN molekülleri olduğu durumda belirlenmiştir.

Büyük kafeslerde EO moleküllerinin, küçük kafeslerde farklı konuk gaz molekülleri varlığında moleküler dinamik koşuturma sırasında her bir 100 adımda kafesin içerisindeki bireysel davranışları incelenmiştir. Şekil 6.9'da sadece EO olarak belirtilen resimde küçük kafeste herhangi bir konuk gaz molekülü olmadan EO molekülünün yapmış olduğu davranışlar gösterilmiştir. Diğer resimlerde farklı konuk gaz molekülleri varlığında EO molekülünün davranışları görülmektedir.

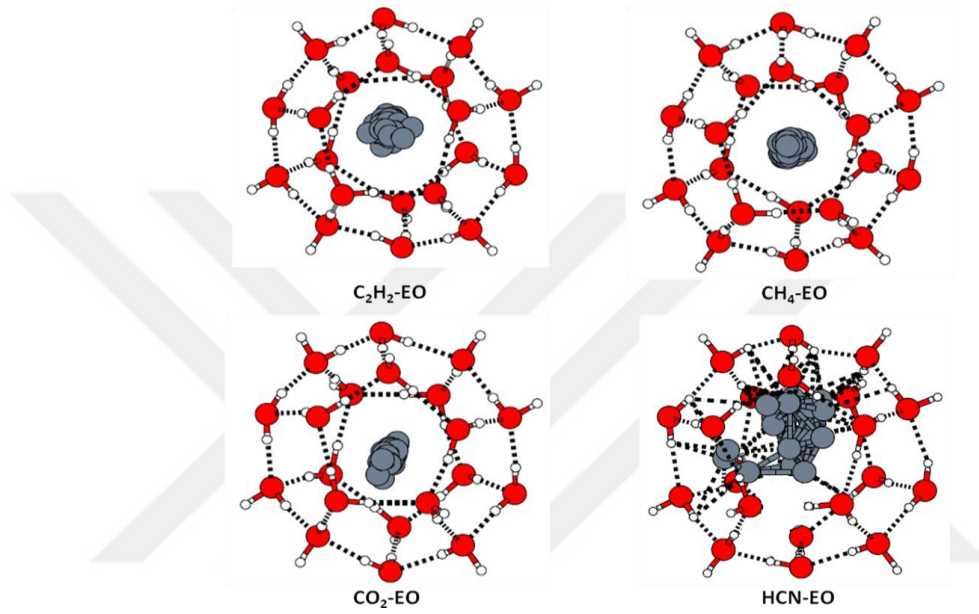


Şekil 6.9. Büyük kafeslerde EO molekülü ile küçük kafeslerin boş ve farklı konuk molekülleri olduğu durumda, EO(O)...HOH etkileşimi sırasında sI kristal yapılarında EO moleküllerinin sadece oksijen atomu belirtilerek kafesin içerisindeki dağılımlarının simülasyon süresince her bir 100 adımdaki gösterimi.

Büyük kafeslerde EO molekülünün, küçük kafeslerde herhangi bir konuk gaz molekülü olmadığı durumda genellikle kafesin merkezinde zamanını geçirmektedir. Küçük kafeslerde C₂H₂ molekülü varlığında konuk EO molekülü, hem kafesin merkezinde hem de kafesin köşelerine doğru hareket ettiği gözlenmiştir. HCN konuk molekülü varlığında ise zamanının büyük çoğunluğunu kafesin köşelerinde geçirdiği

belirlenmiştir. CH_4 ve CO_2 konuk gaz molekülleri varlığında EO molekülleri, büyük kafeslerde genel olarak kafesin merkezinde zamanlarını geçirdiği gözlenmiştir.

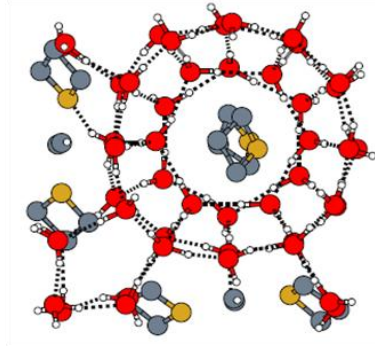
Büyük kafeslerde EO molekülü varlığında küçük kafeslerde C_2H_2 , CH_4 , CO_2 ve HCN moleküllerinin, simülasyon süresince her bir 100 adımda yapmış oldukları bireysel davranışlar Şekil 6.10'da belirtilmiştir.



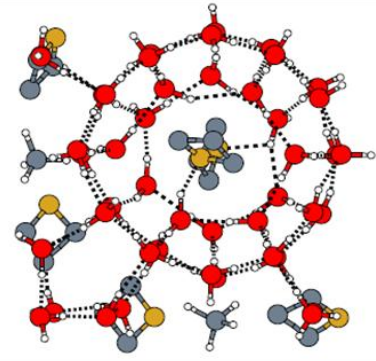
Şekil 6.10. Küçük kafeslerde farklı konuk molekülleri ve büyük kafeslerde EO molekülü varlığında, farklı konuk gaz moleküllerinin kafesteki su molekülleri ile yapmış olduğu etkileşim sırasında sI kristal yapılarında kafesin içerisindeki dağılımlarının simülasyon süresince her bir 100 adımdaki gösterimi.

Şekil 6.10'da küçük kafeslerde yer alan asetilen, metan ve karbondioksit moleküllerinin hem kafesin merkezinde hem de kafesin köşelerinde daha fazla zaman geçirdiği görülmektedir (C_2H_2 -EO, CH_4 -EO, CO_2 -EO). Hidrojen siyanür molekülünün ise zamanını kafesin köşelerinde geçirdiği gözlenmiştir (HCN-EO).

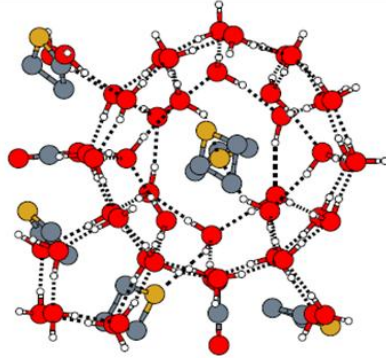
Bir diğer halkasal eterlerden TMO molekülünün, büyük kafeslerin konuğu olduğu durumda ve küçük kafeslerde ise farklı konuk molekülleri içermesiyle oluşturulan sI kristali için, yapılan moleküler dinamik koşturmasıyla elde edilen yapılar Şekil 6.11'de verilmiştir.



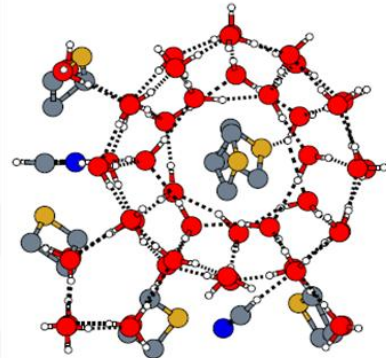
2C₂H₂-Küçük Kafes + 6TMO-Büyük Kafes



2CH₄-Küçük Kafes + 6TMO-Büyük Kafes



2CO₂-Küçük Kafes + 6TMO-Büyük Kafes

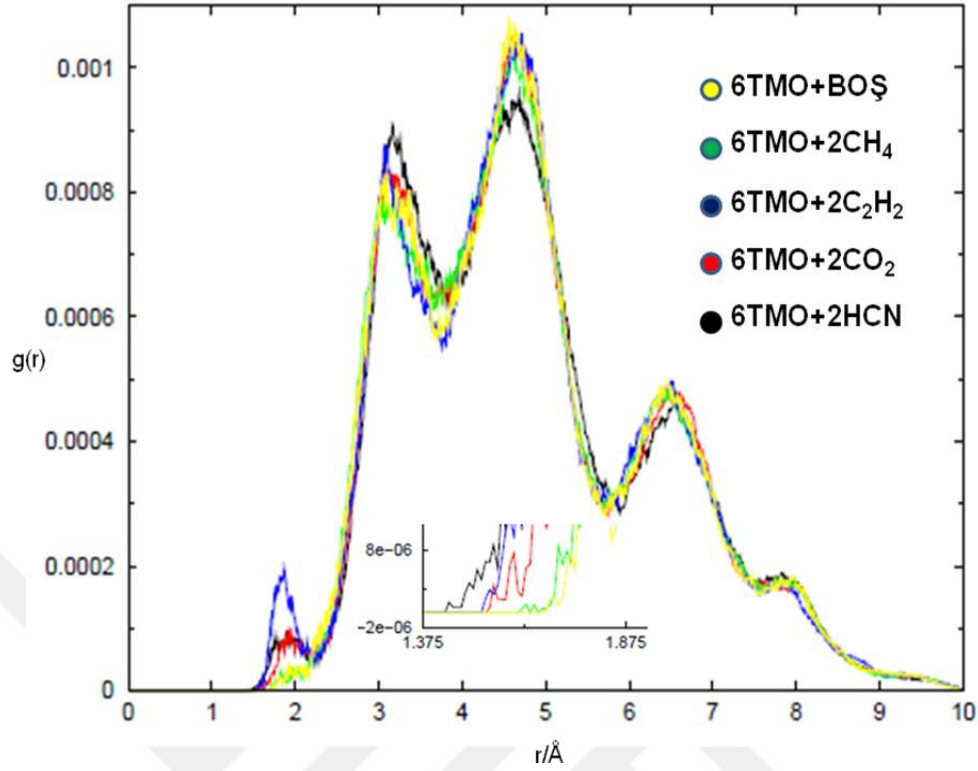


2HCN-Küçük Kafes + 6TMO-Büyük Kafes

Şekil 6.11. Büyük kafeslerde TMO molekülü ve küçük kafeslerde farklı konuk gaz molekülleri içeren si kristalleri birim hücreleri.

160 K'de TMO molekülünün oksijeni ve suların hidrojen atomu arasında (TMO(O)...HOH) hidrojen bağ kesim noktasının belirlenmesi için yapılan radyal dağılım fonksiyonu Şekil 6.12'de verilmiştir.

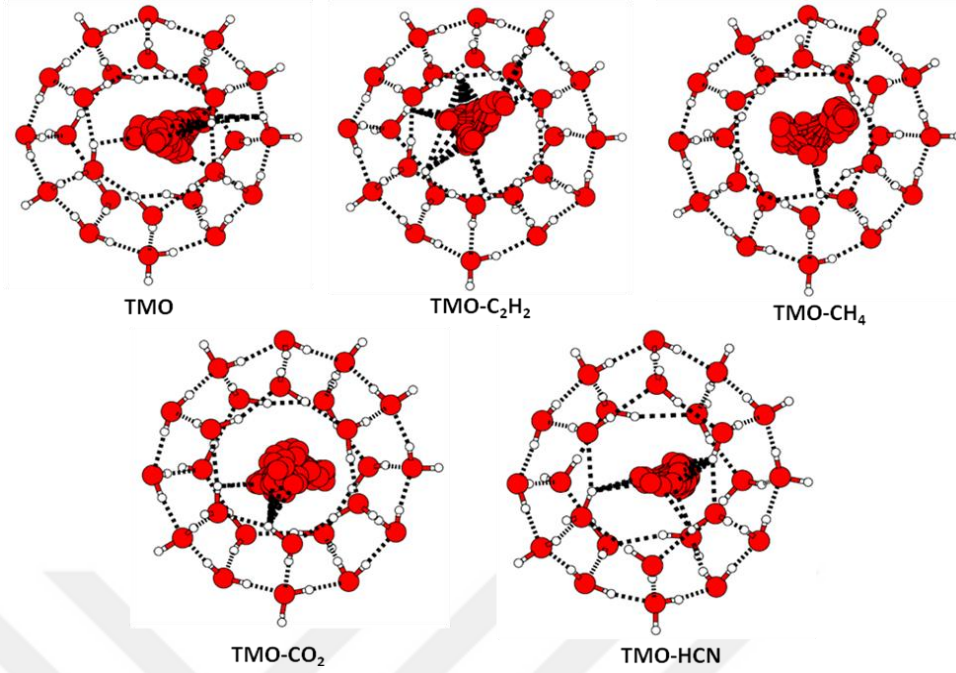
Küçük kafeslerin boş olduğu ve küçük kafeslerin farklı konuk gaz molekülleri varlığında radyal dağılım fonksiyon eğrilerinin üst üste koyulmasıyla TMO(O)...H₂O hidrojen bağının 2,31 Å kesim noktasına sahip olduğu belirlenmiştir. Belirlenen referans uzaklık ile küçük kafeslerin boş olduğu durumda TMO(O)...HOH için hidrojen bağ sayısı toplamı %16,15 olarak elde edilmiştir (Çizelge 6.1).



Şekil 6.12. 160 K’ de sI klatrat hidrat kristal yapısında küçük kafeslerde yer alan konuk gaz moleküllerinin varlığında, büyük kafeslerdeki trimetiloksit molekülünün oksijen atomu ile konak su moleküllerinin hidrojen atomu arasındaki TMO(O)...HOH hidrojen bağ uzunluğunun radyal dağılım eğrileri.

Küçük kafeslerde CH_4 konuk molekülleri varlığında TMO(O)...HOH için hidrojen bağ sayısı toplamı %10,28 olarak belirlenmiştir. Küçük kafeslerde CO_2 varlığında %20,08, HCN varlığında %21,75 ve C_2H_2 varlığında ise %31,94 olarak TMO(O)...HOH için hidrojen bağ sayıları toplamı yüzdeleri belirlenmiştir. Küçük kafeslerde C_2H_2 molekülü varlığında, trimetiloksit molekülünün oksijen atomu kafeste yer alan su moleküllerinin hidrojen atomları ile yaptığı hidrojen bağ sayısı toplamı yüzdesinin daha fazla olduğu gözlenmiştir.

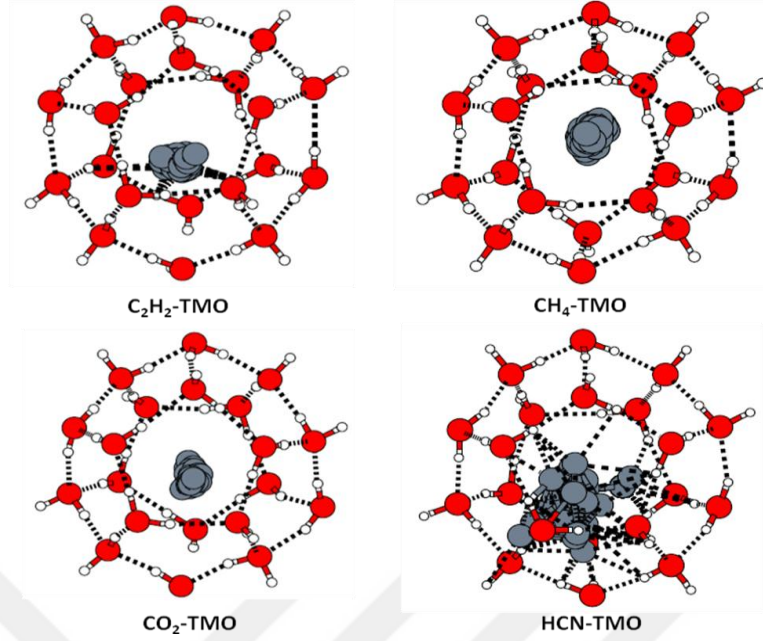
Büyük kafeslerde yer alan TMO moleküllerinin moleküler dinamik koşurmasında, küçük kafeslerin boş ve farklı konuk gaz molekülleri varlığında kafesin içerisindeki pozisyonları Şekil 6.13’de gösterilmiştir.



Şekil 6.13. Büyük kafeslerde TMO molekülü ile küçük kafeslerin boş ve farklı konuk molekülleri olduğu durumda, TMO(O)...HOH etkileşimi sırasında sI kristal yapılarında TMO moleküllerinin sadece oksijen atomu belirtilerek kafesin içerisindeki dağılımlarının simülasyon süresince her bir 100 adımdaki gösterimi.

Bireysel davranışlar incelendiğinde TMO molekülünün küçük kafeslerinde herhangi bir konuk gaz molekülü olmadığı durumda kafesin merkezinde zamanını geçirmektedir (Şekil 6.13’de TMO olarak belirtilen). Küçük kafeslerde CH_4 ve CO_2 molekülü varlığında da genelde kafesin merkezinde zamanını geçirmektedir (TMO- CH_4 , TMO- CO_2). C_2H_2 ve HCN molekülleri varlığında ise zamanının büyük çoğunluğunu TMO molekülünün kafesin köşelerinde geçirdiği gözlenmiştir (TMO- C_2H_2 , TMO-HCN).

Küçük kafeslerde C_2H_2 , CH_4 , CO_2 ve HCN moleküllerinin, büyük kafeslerde TMO molekülleri varlığında moleküler dinamik koşturmasında her 100 adımda yapmış oldukları bireysel davranışlar Şekil 6.14’de belirtilmiştir.

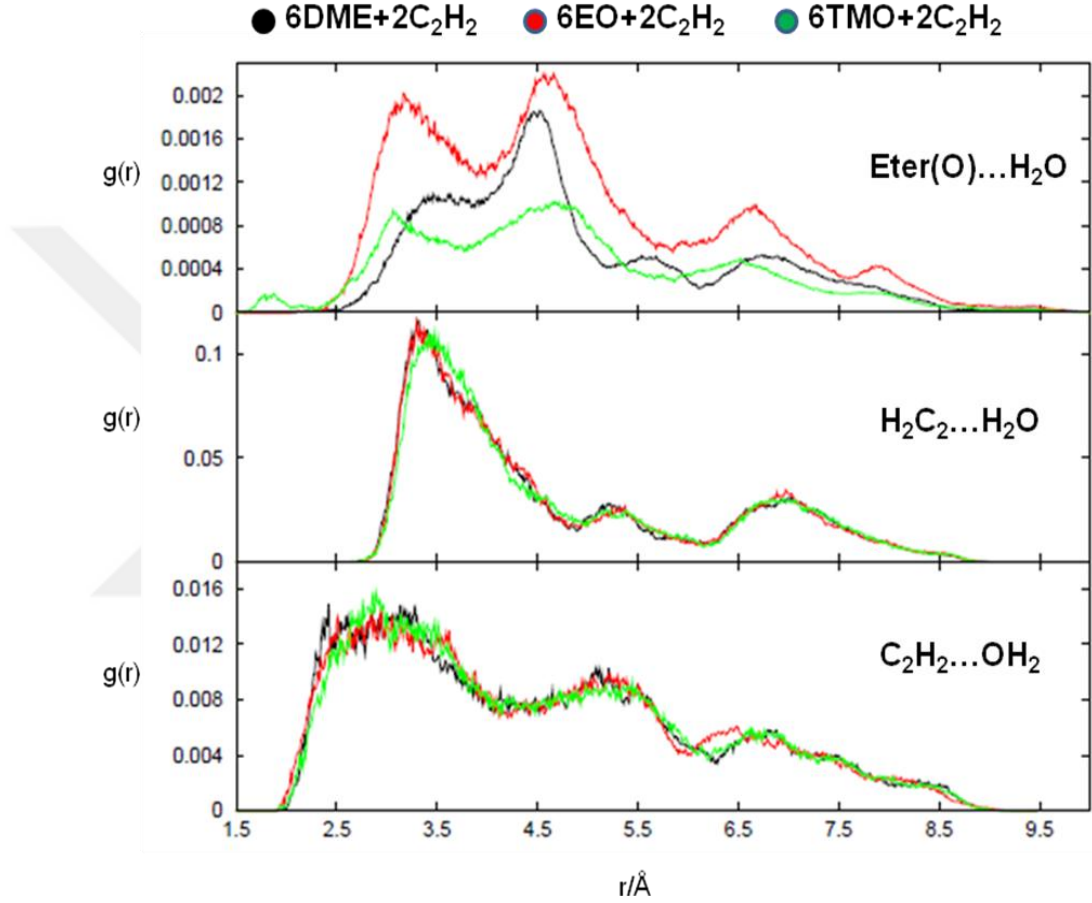


Şekil 6.14. Küçük kafeslerde farklı konuk molekülleri ve büyük kafeslerde TMO molekülü varlığında, farklı konuk gaz moleküllerinin kafesteki su molekülleri ile yapmış olduğu etkileşim sırasında sI kristal yapılarında kafesin içerisindeki dağılımlarının simülasyon süresince her bir 100 adımdaki gösterimi.

Küçük kafeslerde konuk gaz moleküllerin davranışlarının gösterildiği Şekil 6.14’de, asetilen ve hidrojen siyanür molekülleri kafesin köşelerinde daha fazla zaman geçirdiği (C_2H_2 -TMO ve HCN-TMO), metan ve karbondioksit molekülünün ise daha çok kafesin ortasında zamanını geçirdiği görülmektedir (CH_4 -TMO, CO_2 -TMO). Böylelikle konuk moleküllerin varlığının birbirlerinin davranışlarını etkilediği yapılan bu farklı analizlerle bir kez daha farklı şekilden kanıtlanmıştır.

Büyük kafeslerdeki farklı konuk eter moleküllerinin, küçük kafeslerdeki farklı konuk gaz molekülleri ve boş olduğu durumdaki özellikleri incelenmiş ve küçük kafeslerin büyük kafeslere etkileri belirtilmiştir. Bunun tam tersi durumda büyük kafeslerdeki eter molekülleri değiştiği zaman küçük kafeslerdeki konuk moleküllerinin davranışları da incelenmiştir. İlk olarak, 160 K’de sI klatrat hidrat kristal yapısındaki büyük kafeslerde eter molekülleri DME, EO ve TMO iken, küçük kafeslerde C_2H_2 molekülünün davranışını inceleyelim. Bölüm 5’de küme çalışmaları kapsamında küçük kafes konuklarının, su molekülü ile yaptıkları dimer yapıları incelenmişti. Burada asetilenin su molekülü ile oluşturduğu iki tür etkileşimden bahsedilmişti. Bir

tanesi asetilenin hidrojeni ile suyun oksijeni arasında, bir diğeri ise asetilenin karbon atomları arasındaki üçlü bağ ile su molekülünün hidrojen atomu arasındaki etkileşimdir. Potansiyel enerji yüzeyinde en etkin olan etkileşim hidrojen ucundan olduğu belirtilmiştir. Çizelge 6.1’de belirtildiği üzere en fazla etkileşimin hidrojen ucundan olduğu görülmüştür.

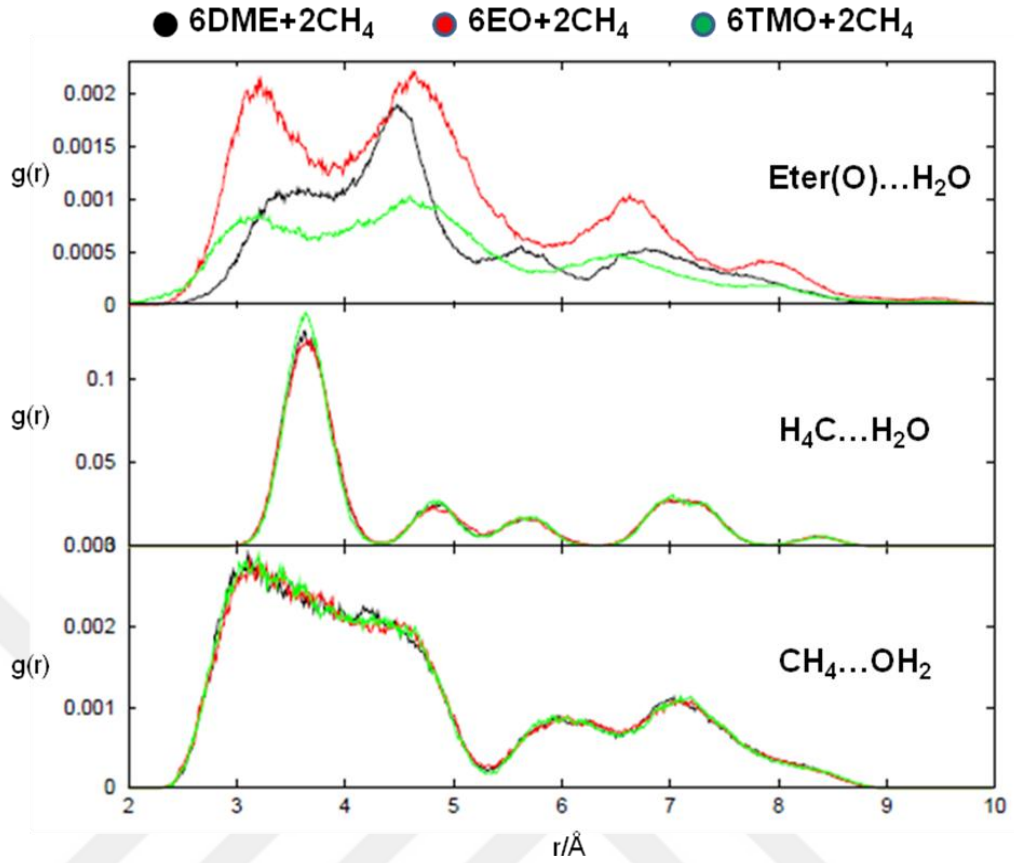


Şekil 6.15. 160 K’ de sI klatrat hidrat kristal yapısında büyük kafeslerde eter molekülleri varlığında, küçük kafeslerde yer alan C_2H_2 konuk gaz molekülleri ile konak su molekülleri arasındaki hem $C_2H_2...OH_2$ hem de $H_2C_2...H_2O$ için bağ uzunluğunun radyal dağılım eğrileri. Grafiğin en üst sütununda küçük kafeslerde C_2H_2 konuk gaz molekülleri varlığında farklı eter moleküllerinin oksijen atomu ile konak su moleküllerinin hidrojen atomu arasındaki radyal dağılım eğrileri verilmiştir.

Asetilen için, $C_2H_2...OH_2$ ve $H_2C_2...H_2O$ hidrojen bağı sayısını belirlemek için, proton alan ve proton veren asetilen ile kafesteki su molekülleri arasındaki radyal dağılım fonksiyonları farklı eterler içeren durumlarda Şekil 6.15’de verilmiştir.

Büyük kafeslerde farklı eter molekülleri varlığında, küçük kafeslerde $C_2H_2...OH_2$ etkileşiminin 2,05 Å kesim noktasına sahip olduğu belirlenmiştir. Belirlenen referans uzaklık ile Çizelge 6.1’de büyük kafeslerde farklı eter konuk molekülleri ile küçük kafeslerde asetilen konuk moleküllerinin hidrojen bağ sayıları toplamı yüzdesi verilmiştir. Buradan $C_2H_2...OH_2$ hidrojen bağı toplamı yüzdesi için, en az katkı etilenoksit (%1,65) için gözlenmiştir. Büyük kafeslerde dimetil eter varlığında bağ sayısı toplamı %2,51 iken trimetiloksit varlığında %2,13 olarak elde edilmiştir. $C_2H_2...OH_2$ nin bağ yapma sayısına en fazla katkının büyük kafeslerde eter molekülleri arasında DME olduğu durumda belirlenmiştir. Büyük kafeslerde eter molekülleri varlığında küçük kafeslerde $H_2C_2...H_2O$ etkileşiminin 2,8 Å kesim noktasına sahip olduğu belirlenmiştir (Şekil 6.15). Bu duruma bağlı olarak en az katkının olduğu eter molekülü dimetil eterdir (%0,58). Büyük kafeslerde etilenoksit varlığında bağ sayısı toplamı %1,22 iken, trimetiloksit varlığında %1,29 olarak elde edilmiştir. Burada $H_2C_2...H_2O$ nin bağ yapma sayısına en fazla katkının büyük kafeslerde eter molekülleri arasında TMO olduğu durumda belirlenmiştir.

sI klatrat hidrat kristal yapısında büyük kafeslerde eter molekülleri DME, EO ve TMO iken küçük kafeslerde CH_4 molekülü varlığında hem $CH_4...OH_2$ hem de $H_4C...H_2O$ davranışları incelenmiştir. Metanın su molekülü ile oluşturduğu iki tür etkileşim Bölüm 5’de belirtilmişti. Bu etkileşimler metan molekülünün karbon atomu ile su molekülünün hidrojen atomu arasındaki ve metan molekülünün hidrojen atomu ile (proton veren) su molekülünün oksijen atomu (elektron alan) arasındaki davranışı gösteren etkileşimlerdir. Bu bağlamda hidrojen bağ kesim noktasını belirlemek için proton alan ve proton veren metan ile kafesteki su molekülleri arasındaki 160 K’de radyal dağılım fonksiyonları (RDF) Şekil 6.16’da verilmiştir.

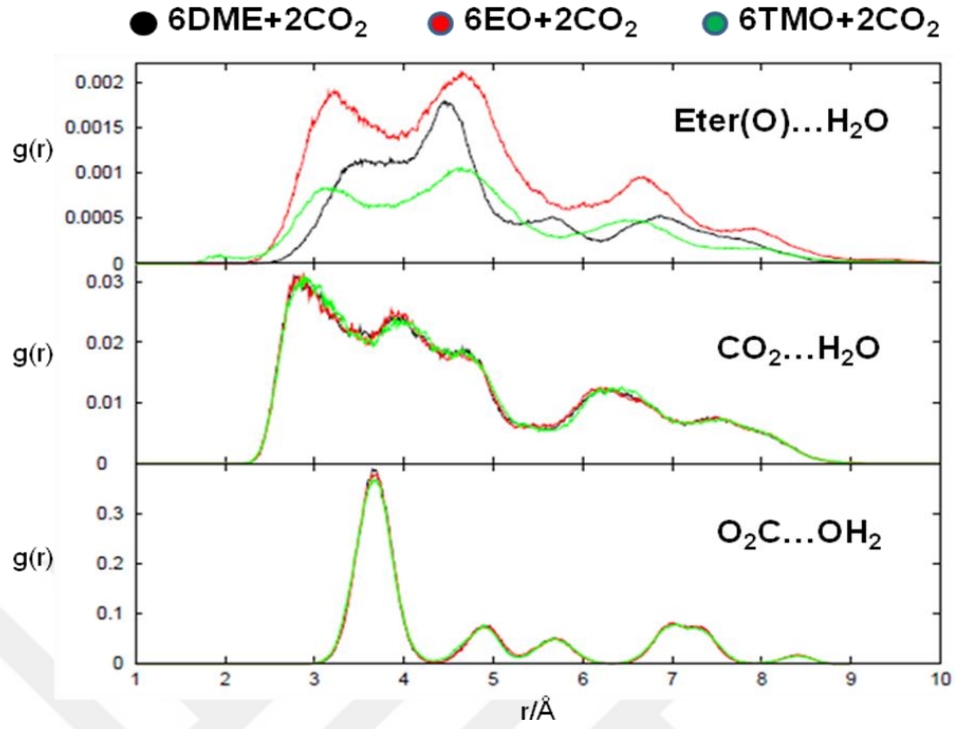


Şekil 6.16. 160 K’ de sI klatrat hidrat kristal yapısında büyük kafeslerde eter molekülleri varlığında, küçük kafeslerde yer alan CH_4 konuk gaz molekülleri ile konak su molekülleri arasındaki hem $\text{CH}_4\cdots\text{OH}_2$ hem de $\text{H}_4\text{C}\cdots\text{H}_2\text{O}$ için bağ uzunluğunun radyal dağılım eğrileri. Grafiğin en üst sütununda küçük kafeslerde CH_4 konuk gaz molekülleri varlığında farklı eter moleküllerinin oksijen atomu ile konak su moleküllerinin hidrojen atomu arasındaki radyal dağılım eğrileri verilmiştir.

Büyük kafeslerde eter molekülleri varlığında küçük kafeslerde $\text{CH}_4\cdots\text{OH}_2$ etkileşiminin 2,44 Å kesim noktasına sahip olduğu belirlenmiştir. Belirlenen referans uzaklık ile Çizelge 6.1’de belirtildiği gibi büyük kafeslerde dimetil eter konuk molekül küçük kafeslerde metan konuk molekül varlığında $\text{CH}_4\cdots\text{OH}_2$ için bağ sayısı toplamı %2,92 olarak elde edilmiştir. Büyük kafeslerde etilenoksit varlığında bağ sayısı toplamı %4,62 ve trimetiloksit varlığında ise %4,32 olarak belirlenmiştir. $\text{CH}_4\cdots\text{OH}_2$ nin bağ yapma sayısına en fazla katkının büyük kafeslerde eter molekülleri arasında EO olduğu durumda belirlenmiştir. Küçük kafeslerde $\text{H}_4\text{C}\cdots\text{H}_2\text{O}$ ve büyük kafeslerde eter molekülleri varlığında etkileşimin 3,05 Å kesim noktasına sahip olduğu belirlenmiştir (Şekil 6.16). $\text{H}_4\text{C}\cdots\text{H}_2\text{O}$ için bağ sayısı toplamı yüzdesi büyük kafeslerde dimetil eter molekülü olduğu durumda %1,12 olarak elde

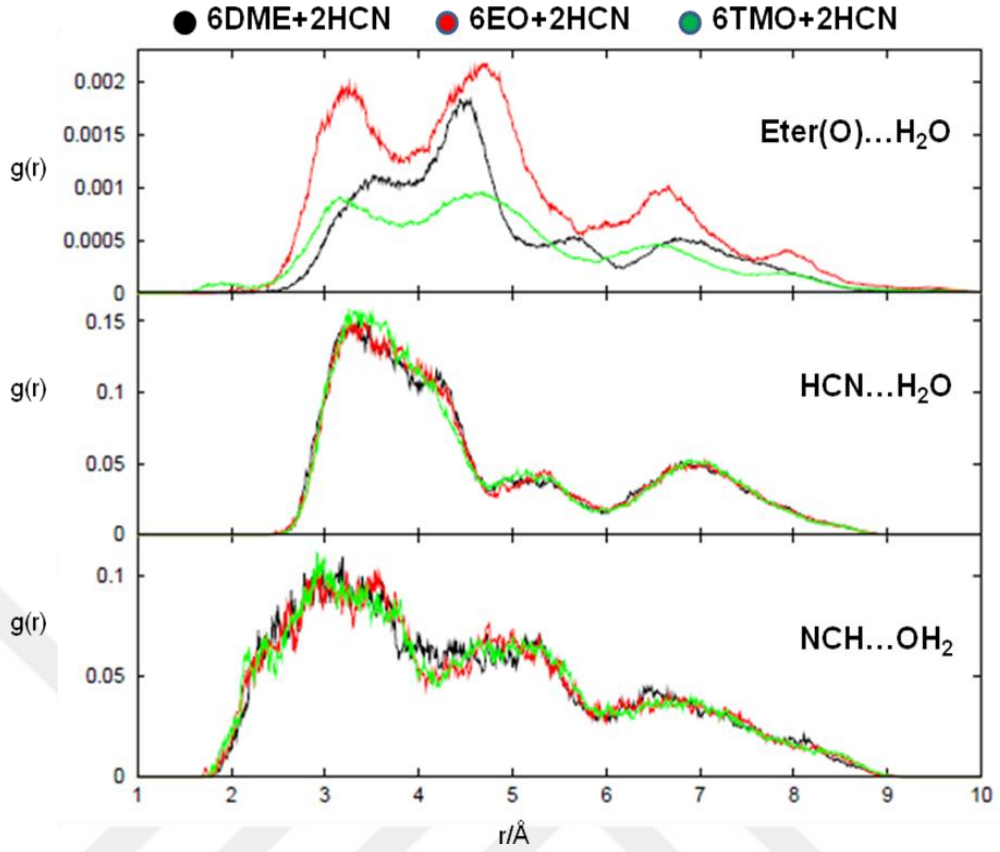
edilmiştir. Büyük kafeslerde etilenoksit varlığında bağ sayısı toplamı %1,95 iken trimetiloksit varlığında %1,41 olarak elde edilmiştir. Büyük kafeslerde eter molekülleri arasında EO molekülünün olduğu durumda $H_4C...H_2O$ nin bağ yapma sayısına en fazla katkıda bulunduğu belirlenmiştir.

CO_2 molekülü varlığında $CO_2...H_2O$ ve $O_2C...OH_2$ davranışları, büyük kafeslerde konuk eter molekülleri varlığında incelenmiştir. Karbondioksit molekülünün oksijen atomu ile su molekülünün hidrojeni ve karbondioksit molekülünün karbon atomu ile su molekülünün oksijeni arasında olmak üzere iki tür etkileşim bulunmaktadır (Bölüm 5' de belirtildiği üzere). Bu etkileşimler dikkate alınarak, 160 K'de sI klatrat hidrat kristal yapısında büyük kafeslerde eter molekülleri DME, EO ve TMO iken küçük kafeslerde CO_2 molekülü varlığında $CO_2...H_2O$ ve $O_2C...OH_2$ için hidrojen bağ kesim noktası belirlenmiştir. Karbondioksit ile kafesteki su molekülleri arasındaki radyal dağılım fonksiyonları (RDF) Şekil 6.17'de verilmiştir. Büyük kafeslerde eter molekülleri varlığında küçük kafeslerde $CO_2...H_2O$ etkileşiminin 2,27 Å kesim noktasına sahip olduğu belirlenmiştir. $CO_2...H_2O$ için hidrojen bağ sayısı toplamı yüzdesinin, büyük kafeslerde dimetil eter molekülü varlığında %0,31 iken, trimetiloksit molekülü varlığında %0,49 olarak elde edilmiştir. Burada $CO_2...H_2O$ nin bağ yapma sayısına en fazla katkının, büyük kafeslerde etilenoksit olduğu durumda (%0,55) belirlenmiştir. CO_2 molekülünün karbon atomunun su moleküllerinin oksijen atomu ile yapmış olduğu ($O_2C...OH_2$) bağ sayısı için 3,06 Å kesim noktasına sahiptir (Şekil 6.17). Bu bağlamda büyük kafeslerde DME molekülü olduğu durumda $O_2C...OH_2$ için bağ sayısı toplamı %0,04 olarak elde edilmiştir. EO ve TMO molekülleri varlığında ise bağ sayıları toplamı (%0,25) aynı bulunmuştur.



Şekil 6.17. 160 K' de sI klatrat hidrat kristal yapısında büyük kafeslerde eter molekülleri varlığında, küçük kafeslerde yer alan CO₂ konuk gaz molekülleri ile konak su molekülleri arasındaki hem CO₂...H₂O hem de O₂C...OH₂ için bağ uzunluğunun radyal dağılım eğrileri. Grafiğin en üst sütununda küçük kafeslerde CO₂ konuk gaz molekülleri varlığında farklı eter moleküllerinin oksijen atomu ile konak su moleküllerinin hidrojen atomu arasındaki radyal dağılım eğrileri verilmiştir.

Küçük kafeslerde HCN molekülünün davranışları, büyük kafeslerde eter molekülleri DME, EO ve TMO varlığında incelenmiştir. HCN molekülünün H₂O molekülü ile yaptığı dimer etkileşiminde iki farklı yapı söz konusudur (Bölüm 5'de belirtildiği üzere). Bunlardan biri HCN molekülünün hidrojen atomu (proton veren) ile suyun oksijen atomu (proton alan) arasındadır. Bir diğeri HCN molekülünün azot atomu (proton alan) ile suyun hidrojen atomu (proton veren) etkileşimini içeren yapısıdır. Potansiyel enerji yüzeyinde en etkin olan etkileşim hidrojen ucundan olduğu belirtilmişti. Çizelge 6.1'de ifade edildiği üzere en fazla etkileşimin hidrojen ucundan olduğu görülmüştür. Hem NCH...OH₂ hem de HCN...H₂O hidrojen bağ kesim noktasını belirlemek için proton alan ve proton veren HCN ile kafesteki su molekülleri arasındaki 160 K'de radyal dağılım fonksiyonları (RDF) Şekil 6.18'de verilmiştir.



Şekil 6.18. 160 K' de sI klatrat hidrat kristal yapısında büyük kafeslerde eter molekülleri varlığında, küçük kafeslerde yer alan HCN konuk gaz molekülleri ile konak su molekülleri arasındaki hem NCH...OH₂ hem de HCN...H₂O için bağ uzunluğunun radyal dağılım eğrileri. Grafiğin en üst sütununda küçük kafeslerde HCN konuk gaz molekülleri varlığında farklı eter moleküllerinin oksijen atomu ile konak su moleküllerinin hidrojen atomu arasındaki radyal dağılım eğrileri verilmiştir.

Küçük kafeslerde NCH...OH₂ etkileşiminin, büyük kafeslerde eter molekülleri varlığında 1,94 Å kesim noktasına sahip olduğu belirlenmiştir. Belirlenen referans uzaklık ile NCH...OH₂ için bağ sayısı toplamı yüzdesi, büyük kafeslerde dimetil eter molekülü varlığında iken %1,16 olarak en az katkı yaptığı gözlenmiştir. Bu katkı büyük kafeslerde etilenoksit varlığında %1,57 iken, trimetiloksit varlığında ise %3,47 olarak belirlenmiştir. NCH...OH₂ nin bağ yapma sayısına en fazla katkının büyük kafeslerde eter molekülleri arasında TMO olduğu durumda elde edilmiştir. HCN...H₂O etkileşiminin, büyük kafeslerde eter molekülleri varlığında 2,56 Å kesim noktasına sahip olduğu belirlenmiş ve bu referans uzaklık ile büyük kafeslerde trimetil oksit molekülü varlığında HCN...H₂O için bağ sayısı toplamı %0,69 olarak

belirlenmiştir. Büyük kafeslerde dimetil eter varlığında bağ sayısı toplamı %1,11 elde edilmiştir. Etilenoksit varlığında HCN...H₂O için bağ sayısı toplamı %1,40 olarak belirlenmiştir. Etilenoksit molekülü, HCN...H₂O nin bağ yapma sayısına en fazla katkı sağlamaktadır.

Elde edilen sonuçlar özetlenecek olunursa, küçük kafes misafirleri konuk su etkileşimlerine katkıda bulunarak klatrat hidrat yapısını kararlılığını etkilemekte, aynı zamanda küçük kafeslerde su-su etkileşimlerini de etkilemektedir. Çizelge 6.1'de görüldüğü üzere bu küçük kafes misafirlerinin yapısal özellikleri eterlerin hidrojen bağı yapma kapasitelerini etkilemektedir. Örneğin, C₂H₂ konuk gaz molekülü varlığında bu molekülünün büyüklüğü (çapı) ve lokalize gerilimi nedeniyle eter moleküllerinin hidrojen bağı oluşturma kapasitesini artırmaktadır.

Elde edilen sonuçlardan Çizelge 6.1'e göre büyük kafeslerde DME, küçük kafeslerde konuk gaz molekülleri varlığında DME molekülünün oksijeni ile kafes yapısındaki suların hidrojenleri arasında moleküler dinamik koşturma boyunca yaptığı hidrojen bağ sayıları toplamı yüzdesi göz önüne alındığında C₂H₂>HCN>Boş>CO₂>CH₄ şeklinde bir sıralama elde edilmiştir. DME molekülün hidrojen bağı yapma sayısını en fazla artıran konuk gaz molekülü asetilen molekülü en az katkı sağlayan ise metan molekülü olmuştur. Diğer bir sI büyük kafeslerin konuğu EO molekülünün, küçük kafeslerde konuk gaz molekülleri varlığında EO molekülünün oksijeni ile kafes yapısındaki suların hidrojenleri arasındaki hidrojen bağ sayıları toplamı yüzdesi için sıralama HCN>C₂H₂>CO₂>Boş>CH₄ şeklindedir. Buna göre EO molekülün hidrojen bağı yapma sayısını en fazla artıran konuk gaz molekülü HCN molekülü en az katkı yapan CH₄ molekülü olmuştur. Aynı şekilde TMO molekülü için bağ yapma sayıları toplamı yüzdesi karşılaştırıldığında ise sıralama C₂H₂>HCN>CO₂>Boş>CH₄ şeklinde olmaktadır. TMO molekülün hidrojen bağı yapma sayısını en fazla artıran konuk gaz molekülü C₂H₂ molekülü iken en az katkı yapan yine CH₄ molekülü olmuştur.

Büyük kafeslerde konuk eter molekülleri varlığında küçük kafeslerdeki konuk gaz moleküllerinin gösterdiği davranışları incelendiğinde; Küçük kafeslerde CH₄ molekülü varlığında, metan molekülünün hidrojeni ile kafes yapısındaki suların

hidrojenleri arasındaki bağ yapma sayısı toplamı yüzdesine göre sıralama EO>TMO>DME şeklinde elde edilmiştir. Aynı sıralama metan molekülünün karbon atomu ile su moleküllerinin hidrojeni arasında olduğu durumda görülmektedir. Küçük kafeslerde CO₂ molekülü varlığında CO₂ molekülünün oksijeni ile suların hidrojenleri arasındaki bağ yapma sayısı toplamı yüzdesine göre sıralama EO>TMO>DME şeklinde iken CO₂ molekülünü karbon atomu ile suların oksijenleri arasında bağ sayısına göre sıralama EO=TMO>DME olarak belirlenmiştir. Bir diğer küçük kafes konuğu HCN molekülü varlığında HCN molekülünün hidrojeni ile kafes yapısındaki suların oksijeni arasındaki hidrojen bağı yapma sayısı toplamı yüzdesine göre sıralama TMO>EO>DME olarak belirlenmiştir. HCN molekülünün azot ucundan ile suların hidrojenleri arasındaki bağ sayısı toplamı yüzdesi için EO>DME>TMO şeklinde sıralama elde edilmiştir. C₂H₂ molekülü küçük kafeslerin konuğu olduğu durumda C₂H₂ molekülünün hidrojeni ile kafes yapısındaki suların oksijeni arasındaki hidrojen bağı yapma sayısı toplamı yüzdesi bakımından elde edilen sıralama DME>TMO>EO şeklindedir. C₂H₂ molekülünün karbon atomu ile kafes yapısındaki su moleküllerinin hidrojen atomu arasındaki sıralama TMO>EO>DME olarak belirlenmiştir.

Bu çalışmada, hem çift kafes yapıları hem de kristal yapılar tarafından oluşturulan modeller ile küçük ve büyük kafes konuklarının, konak molekülleri ile olan etkileşimlerinin sI çift kafes yapılarında etkileşim enerjilerine göre karşılaştırılması sıralamasında büyük kafeste DME molekülü varlığında ve küçük kafes konukların etkisine göre C₂H₂>HCN>CH₄>CO₂, EO molekülü varlığında C₂H₂>CO₂>HCN>CH₄ ve TMO molekülü varlığında ise C₂H₂>CO₂>HCN>CH₄ şeklinde olduğu belirlenmiştir. Bu sıralama sI kristal kafes yapılarında elde edilen sıralamayla hemen hemen benzer olduğu görülmektedir. HCN molekülünün sI kristal yapısında hidrojen bağı yapma eğilimin fazla olması nedeniyle (kuantum mekaniksel sonuçlardan) sI kristal yapısında sıralamanın değişmesi beklenen bir sonuçtur. Diğer taraftan EO molekülü varlığında sI kristal yapısında HCN molekülün diğer büyük kafesteki eter moleküllerine göre daha etkin olduğu görülmektedir. Bu durum literatürde yapılan çalışmalar tarafından da desteklenmiş olup (Monreal vd, 2011) eterler arasında, EO molekülünün yalnızca klasik olmayan geçiş için kesin belirtileri gösterdiği ve etilenoksit molekülünün klatrat hidrat sistemleri için katalitik etkisinin

bu geçiş durumunda etkin olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle, konuk moleküllerinin katalitik eylemleri ve klasik olmayan yapılar arasında doğrudan bir ilişki olduğu da görülmektedir. Klatrat hidratların termodinamik çalışmaları ve kararlılıklarında van der Waals-Platteeuw (Van Der Waals ve Platteeuw 1959) teorisi kullanılmaktadır. Bu teoride yer alan varsayımlardan ifade edilen “konuk molekülleri birbiri ile etkileşmezler”, “bir kafesin içerisindeki konuk molekülünün hareketi, mevcuttaki konuk moleküllerinin sayısına ve türüne bağlı değildir” durumları elde ettiğimiz sonuçlardan (Monreal vd, 2011), (Çizelge 6.1’de ve şekillerde belirtildiği üzere) geçerliliğini kaybetmiştir ve bu teorinin yeniden güncellenmesi gerekliliğini ortaya koymuştur.

6.1.1. Sıcaklık Etkisi

Literatürde sıcaklığın artması veya azalması ile bağ sayılarının değişiminden bahsedilmiş (Monreal vd, 2011) ve bu çalışmada parametrelerinden biri olan sıcaklığın etkisi incelenmiştir. sI kristal yapısında büyük kafeslerde DME molekülü, küçük kafeslerde HCN ve C₂H₂ konuk molekülleri varlığında 130 K ve 160 K’de 5000 adımda moleküler dinamik koşturması gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Eşitlik 6.1’de belirtilen denkleme göre hesaplanarak Çizelge 6.2’de belirtilmiştir.

Çizelge 6.2. 160 K ve 130 K’de sI klatrat hidrat kristal yapısında, büyük kafeslerde eter moleküllerinin oksijen atomu ile konak su moleküllerinin hidrojen atomu arasında, küçük kafeslerde ise HCN ile C₂H₂ konuk gaz molekülleri (hidrojen atomu ve karbon atomu) ile konak su molekülleri (hidrojen veya oksijen atomu) arasındaki bağ sayıları toplamının yüzde (%) olarak değerleri.

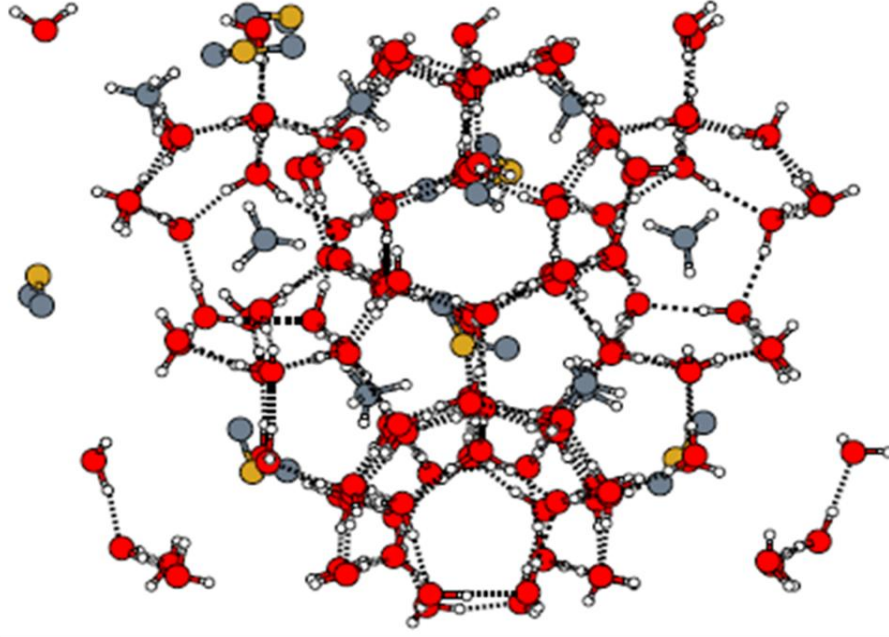
Klatrat Hidrat Tipi	Sıcaklık (K)	Büyük Kafes	Bağ sayıları	Küçük Kafes	Bağ sayıları	
			Eter(O)...H ₂ O(H)		Gaz...H ₂ O	
					C..	H..
s-I		DME				
	160		1,08	HCN	-	1,59
	130		1,96		-	0,54
	160	DME	7,61	C ₂ H ₂	3,19	0,81
	130		11,9		0,54	0,60

Buna göre sıcaklığın azalmasıyla birlikte küçük kafeslerde HCN molekülü varlığında, DME molekülünün oksijeni ile kafes yapısındaki su moleküllerinin hidrojeni arasındaki hidrojen bağ sayıları toplamı yüzdesi artmıştır. Aynı durum küçük kafeslerde C₂H₂ olduğu durumda da gözlenmiştir. Bu durum deneysel olarak da (Monreal vd, 2011) belirlenmiş olup DME molekülünün sıcaklığa ve kullanılan konuk moleküle bağlı olmaksızın daima klasik olmayan bir etkileşime sahip olduğu gerçekleştirilen moleküler dinamik koştuirmalardan da anlaşılmıştır. Küçük kafeslerde ise sıcaklığın artmasıyla birlikte HCN ve C₂H₂ moleküllerinin bağ yapma sayıları artmıştır.

6.2. YAPI-II (SII) KLATRAT HİDRATLAR

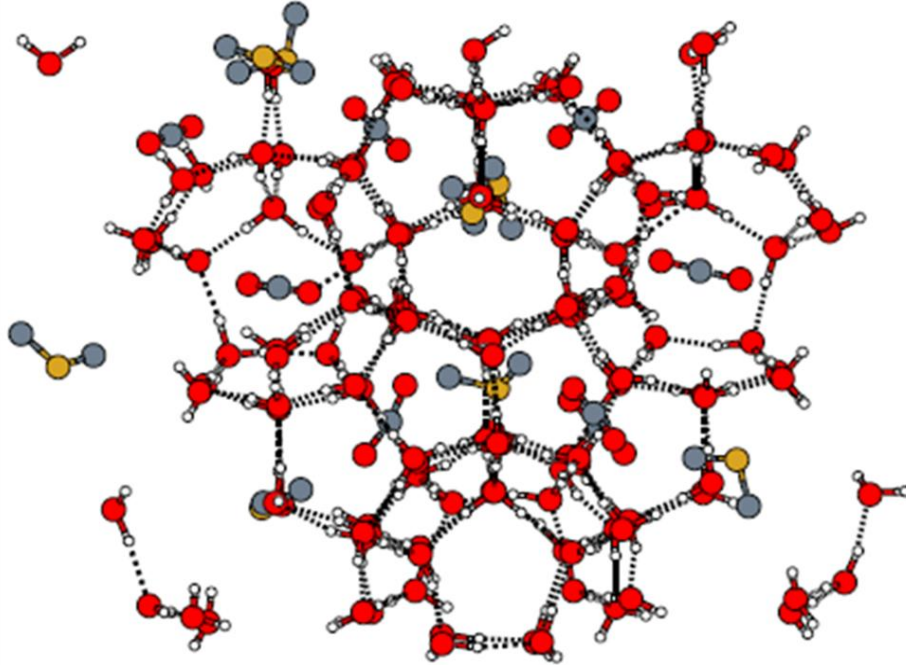
sII kristal klatrat hidratlarda küçük kafeslere öncelikle sırasıyla; HCN, CH₄ ve CO₂ konuk gaz molekülleri, büyük kafeslere ise sırasıyla; dimetil eter (DME) ve tetrahidrofuran (THF) eter molekülleri yerleştirilmiştir. Daha sonra bu yapıların PBE/DZVP yöntemiyle önce optimizasyonları gerçekleştirilmiş ve ardından 160 K'de moleküler dinamik koştuirmaları gerçekleştirilmiştir. Burada büyük kafeslerin sekiz tanesi de eter molekülleri ile dolu iken 16 tane olan küçük kafeslerin sadece 8 tanesi doldurularak optimizasyonu yapılmıştır. Moleküler dinamik koştuirmaları ise bilgisayarlarımızın kapasitesi ve bu yapıların büyüklüğü nedeniyle 5000 adımda (fs) gerçekleştirilmiştir.

Büyük kafeslerde DME molekülleri ve küçük kafeslerde ise CH₄, CO₂ ve HCN konuk molekülleri varlığında sII kristalleri için gerçekleştirilen moleküler dinamik koştuirmalarının ardından elde edilen yapılar sırasıyla Şekil 6.19, Şekil 6.20 ve Şekil 6.21'de verilmiştir.



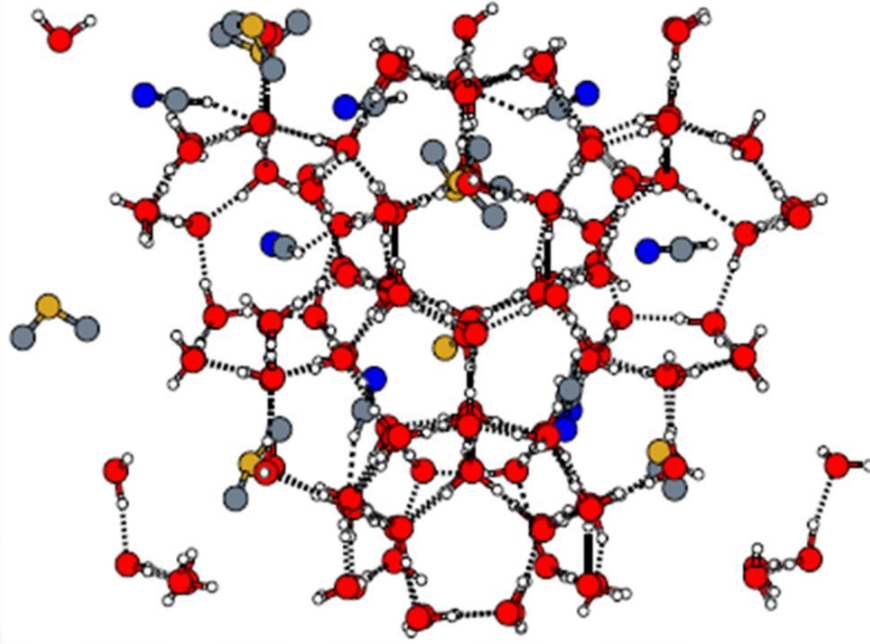
8CH₄-Küçük Kafes + 8DME-Büyük Kafes

Şekil 6.19. Büyük kafeslerde DME molekülü ve küçük kafeslerde CH₄ konuk molekülü içeren sII kristalleri birim hücresi.



8CO₂-Küçük Kafes + 8DME-Büyük Kafes

Şekil 6.20. Büyük kafeslerde DME molekülü ve küçük kafeslerde CO₂ konuk molekülü içeren sII kristalleri birim hücresi.



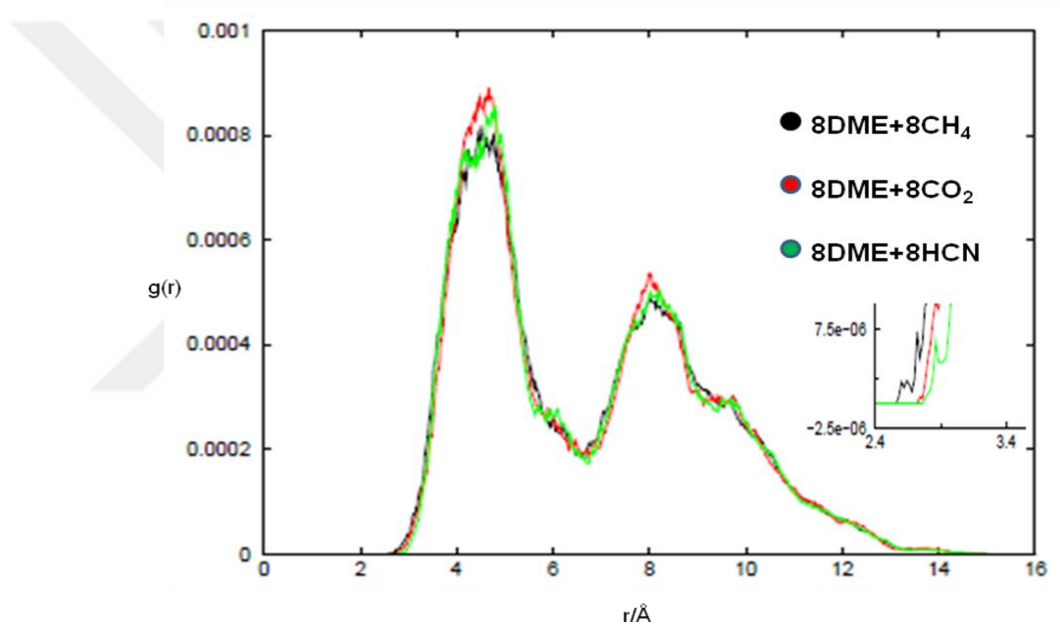
8HCN-Küçük Kafes + 8DME-Büyük Kafes

Şekil 6.21. Büyük kafeslerde DME molekülü ve küçük kafeslerde HCN konuk molekülü içeren sII kristalleri birim hücresi.

Çizelge 6.3. 160 K' de sII klatrat hidrat kristal yapısında, büyük kafeslerde eter moleküllerinin oksijen atomu ile konak su moleküllerinin hidrojen atomu arasında, küçük kafeslerde ise konuk gaz moleküllerinin karbon, hidrojen, oksijen ve azot atomu ile konak su moleküllerinin hidrojen veya oksijen atomu arasındaki bağ sayıları toplamının yüzde (%) olarak değerleri.

Klatrat Hidrat Tipi	Sıcaklık (K)	Büyük Kafes	Bağ sayıları		Bağ sayıları			
			Eter(O)...H ₂ O(H)	Küçük Kafes	Gaz...H ₂ O			
					C..	H..	O..	N..
s-II	160 (5000 fs)	DME	4,28	CH ₄	0,50	4,51	-	-
			1,69	CO ₂	0,13	-	0,38	-
			0,63	HCN	-	0,84	-	0,49
			0,35	Boş	-	-	-	-
		THF	1,15	CH ₄	0,68	4,86	-	-
			2,08	CO ₂	1,83	-	0,42	-
			7,34	HCN	-	0,98	-	0,25
			0,64	Boş	-	-	-	-

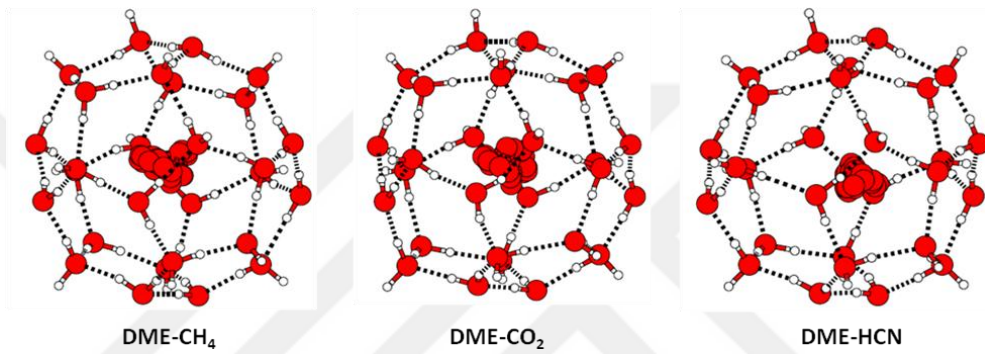
Klatrat hidrat sII kristal yapısında DME(O)...H₂O hidrojen bağ kesim noktasını belirlemek için 160 K'de DME molekülünün oksijeni ile konak su moleküllerinin hidrojen atomu arasındaki radyal dağılım fonksiyonu (RDF) Şekil 6.22'de verilmiştir. Burada DME(O)...HOH hidrojen bağının, küçük kafeslerin boş olduğu ve küçük kafeslere farklı konuk molekülleri varlığında radyal dağılım fonksiyon eğrilerinin üst üste koyulmasıyla 2,90 Å kesim noktasına sahip olduğu belirlenmiştir. Belirlenen referans uzaklık ile moleküler dinamik koşturma süresince Eşitlik 6.1' de belirtilen denklem kullanılarak hidrojen bağ sayıları toplamı yüzdesi hesaplanmış ve Çizelge 6.3'de verilmiştir.



Şekil 6.22. 160 K'de sII klatrat hidrat kristal yapısında küçük kafeslerde yer alan konuk gaz molekülleri varlığında, büyük kafeslerdeki dimetil eter molekülünün oksijen atomu ile konak su moleküllerinin hidrojen atomu arasındaki DME(O)...HOH hidrojen bağ uzunluğunun radyal dağılım eğrileri.

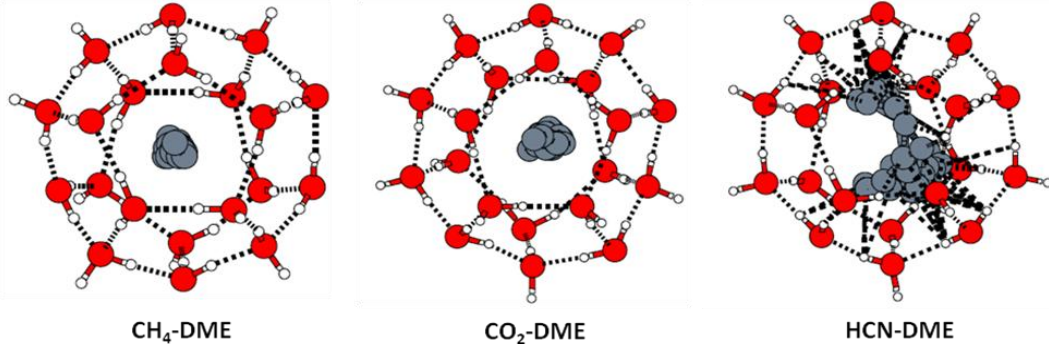
Küçük kafeslerde konuk molekül olmadan DME(O)...HOH için hidrojen bağ sayısı toplamı yüzdesi %0,35 olarak belirlenmiştir. Buna göre küçük kafeslerde CH₄ (%4,28), CO₂ (%1,69) ve HCN (%0,63) konuk molekülleri varlığında, DME(O)...HOH için hidrojen bağ sayısı toplamı yüzdesi, küçük kafeslerde konuk moleküllerin olmadığı duruma göre artma göstermiştir. Elde edilen sonuçlar CH₄ konuk moleküllerinin, dimetil eterin bağ yapma sayısına katkısının oldukça fazla olduğunu göstermektedir.

Moleküler dinamik koşturma süresince hem konuk eter moleküllerin hem de konuk gaz moleküllerinin kafesin içerisindeki bireysel davranışları sII klatrat hidrat kristal yapısı için de incelenmiştir. Büyük kafeslerde yer alan DME moleküllerinin moleküler dinamik koşturmasında, küçük kafeslerde farklı konuk gaz molekülleri varlığında kafesin içerisindeki her bir 100 adımda pozisyonları Şekil 6.23’de gösterilmiştir. Burada sekiz tane olan büyük ve küçük kafeslerden sadece bir tanesi gösterilmiş ve diğer kafeslerdeki davranışları da dikkate alınarak değerlendirme yapılmıştır.



Şekil 6.23. Büyük kafeslerde DME molekülü ile küçük kafeslerde farklı konuk molekülleri olduğu durumda, DME(O)...HOH etkileşimi sırasında sII kristal yapılarında DME moleküllerinin sadece oksijen atomu belirtilerek kafesin içerisindeki dağılımlarının simülasyon süresince her bir 100 adımdaki gösterimi.

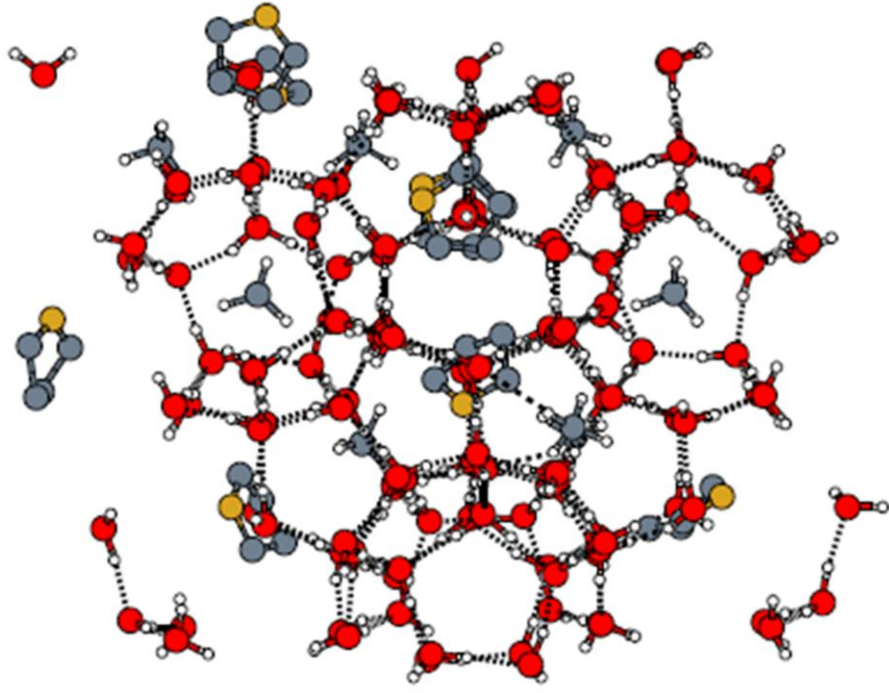
Büyük kafeslerde DME molekülü, küçük kafeslerde CH₄ ve CO₂ konuk gaz molekülü varlığında genellikle kafesin merkezinde zamanını geçirmektedir. Küçük kafeslerde HCN molekülü varlığında ise DME molekülünün, kafesin köşelerine doğru hareket ettiği gözlenmiştir.



Şekil 6.24. Küçük kafeslerde farklı konuk molekülleri ve büyük kafeslerde DME molekülü varlığında, farklı konuk gaz moleküllerinin kafesteki su molekülleri ile yapmış olduğu etkileşim sırasında sII kristal yapılarında kafesin içerisindeki dağılımlarının simülasyon süresince her bir 100 adımdaki gösterimi.

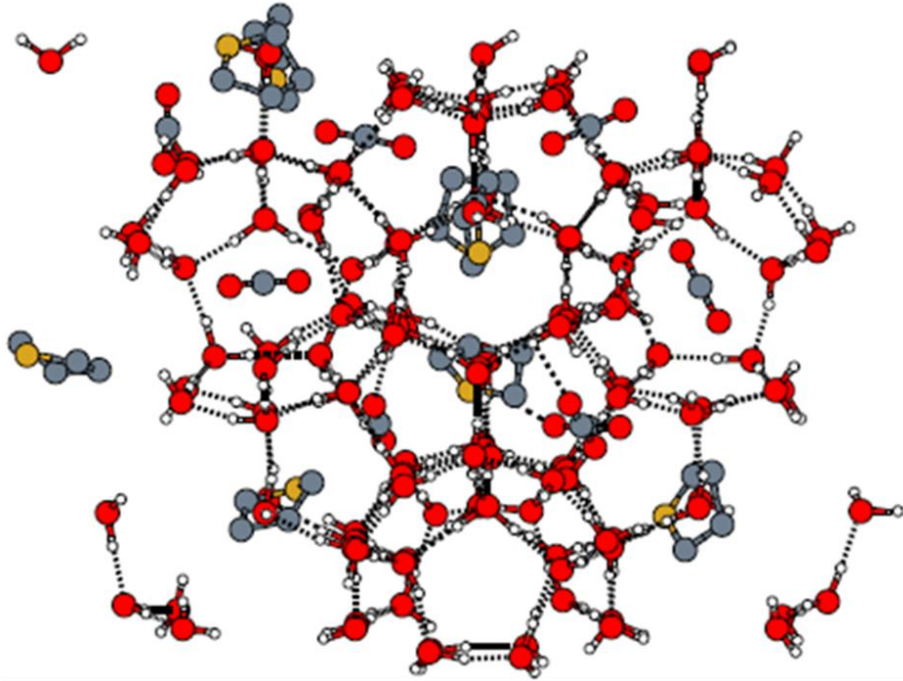
Küçük kafeslerde CH_4 , CO_2 ve HCN moleküllerinin, büyük kafeslerde DME molekülleri varlığında moleküler dinamik koşturmasında her bir 100 adımda yapmış oldukları bireysel davranışlar Şekil 6.24’de belirtilmiştir.

Küçük kafeslerde CH_4 ve CO_2 konuk gaz moleküllerinin davranışlarının gösterildiği Şekil 6.24’de, bu moleküllerin genel olarak kafesin merkezinde daha fazla zaman geçirdiği ($\text{CH}_4\text{-DME}$ ve $\text{CO}_2\text{-DME}$), HCN molekülünün ise daha çok kafesin köşelerinde zamanını geçirdiği görülmektedir (HCN-DME). Büyük kafeslerde THF konuk molekülleri ve küçük kafeslerde ise CH_4 , CO_2 ve HCN konuk molekülleri olduğu durumda, sII kristalleri için gerçekleştirilen moleküler dinamik koşturması sonucunda elde edilen yapılar sırasıyla Şekil 6.25, Şekil 6.26 ve Şekil 6.27’de verilmiştir.



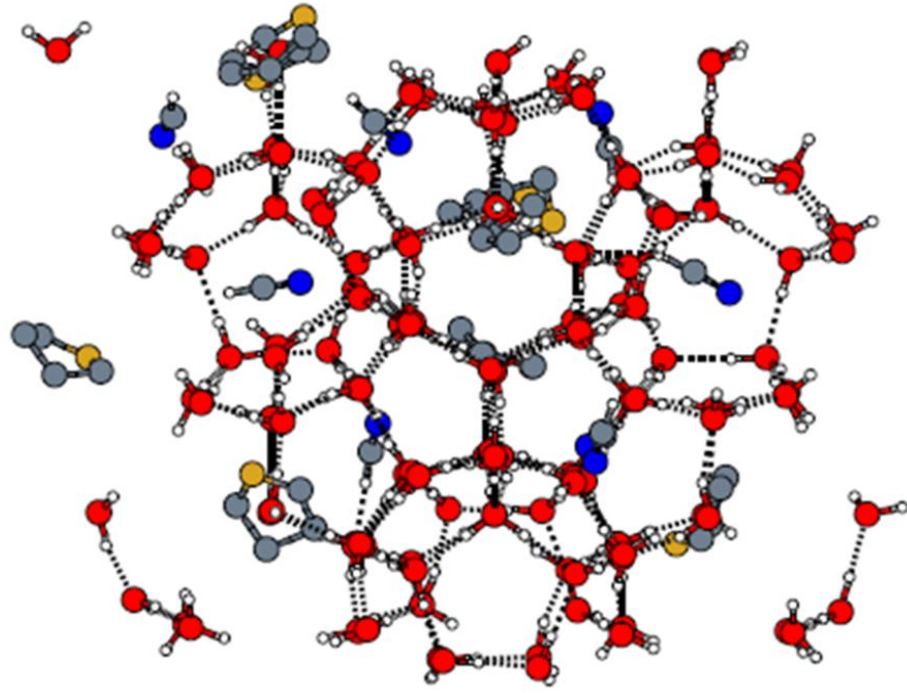
8CH₄-Küçük Kafes + 8THF-Büyük Kafes

Şekil 6.25. Büyük kafeslerde THF molekülü ve küçük kafeslerde CH₄ konuk molekülü içeren sII kristalleri birim hücresi.



8CO₂-Küçük Kafes + 8THF-Büyük Kafes

Şekil 6.26. Büyük kafeslerde THF molekülü ve küçük kafeslerde CO₂ konuk molekülü içeren sII kristalleri birim hücresi.

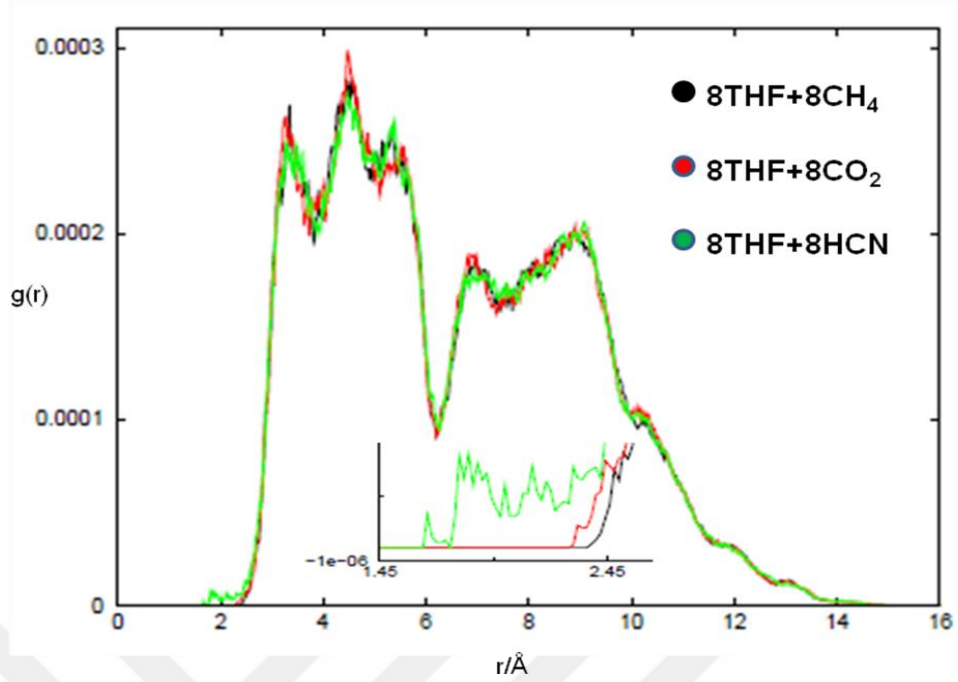


8HCN-Küçük Kafes + 8THF-Büyük Kafes

Şekil 6.27. Büyük kafeslerde THF molekülü ve küçük kafeslerde HCN konuk molekülü içeren sII kristalleri birim hücresi.

Elde edilen yapılarda THF molekülünün oksijeni ile H₂O molekülünün hidrojeni arasındaki hidrojen bağ kesim noktası, 160 K'de radyal dağılım fonksiyonu (RDF) Şekil 6.28'de verilmiştir.

Küçük kafeslerin boş olduğu ve küçük kafeslerde farklı konuk molekülleri varlığında radyal dağılım fonksiyon eğrilerinin üst üste koyulmasıyla THF(O)...HOH hidrojen bağının 2,52 Å kesim noktasına sahip olduğu belirlenmiştir. Buna bağlı olarak moleküler dinamik koşurma süresince hidrojen bağ sayıları toplamı yüzdesi hesaplanmış ve Çizelge 6.3'de verilmiştir.

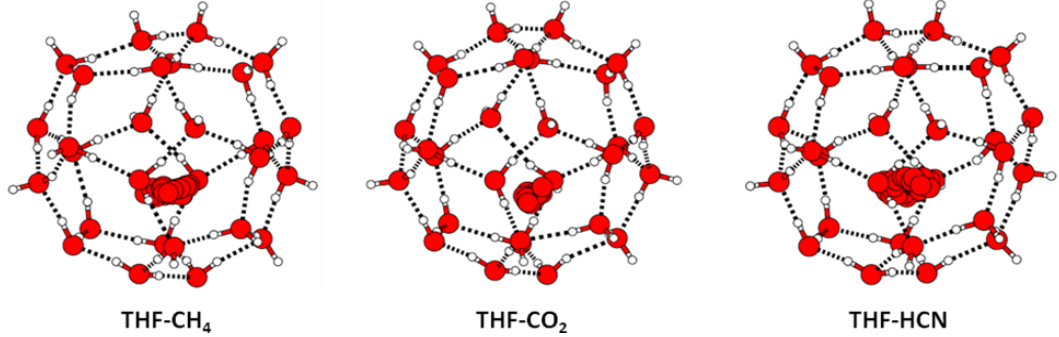


Şekil 6.28. 160 K’de sII klatrat hidrat kristal yapısında küçük kafeslerde yer alan konuk gaz molekülleri varlığında, büyük kafeslerdeki tetrahidrofuran molekülünün oksijen atomu ile konak su moleküllerinin hidrojen atomu arasındaki THF(O)...HOH hidrojen bağ uzunluğunun radyal dağılım eğrileri.

THF(O)...HOH için hidrojen bağ sayısı toplamı yüzdesi, küçük kafeslerde konuk moleküller olmadan %0,64 olarak belirlenmiştir. Küçük kafeslerde CH_4 molekülleri varlığında THF(O)...HOH için hidrojen bağ sayısı toplamı %1,15 ve CO_2 konuk molekülleri varlığında ise %2,08 olarak belirlenmiş ve küçük kafeslerde konuk moleküllerin olmadığı duruma göre bağ sayısında artma olmuştur. Bu durum CH_4 ve CO_2 konuk moleküllerin tetrahidrofuranın bağ yapma sayısı toplamı yüzdesine katkısının fazla olduğunu göstermektedir. Küçük kafeslerde HCN molekülü varlığında, tetrahidrofuranın oksijeninin kafeste yer alan su moleküllerinin hidrojenleri ile yaptığı hidrojen bağ sayıları toplamı yüzdesinde (%7,34) daha da fazla artış olduğu görülmüştür.

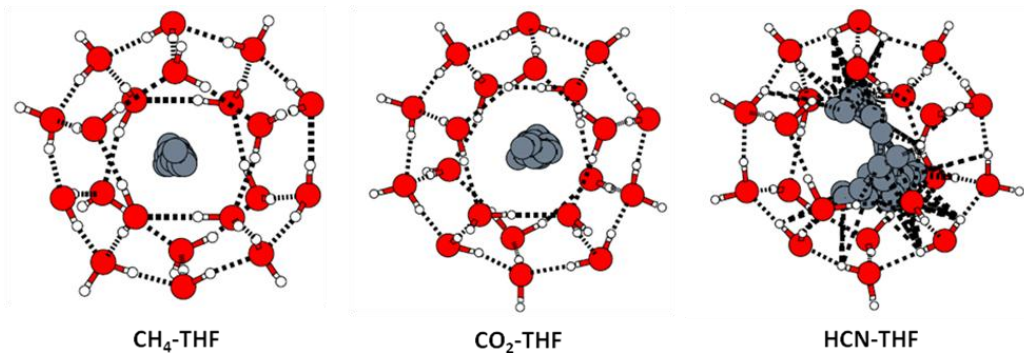
Moleküler dinamik koşturma süresince, THF konuk eter moleküllerinin küçük kafeslerde konuk gaz molekülleri varlığında kafesin içerisindeki bireysel davranışları incelenmiştir. Bu bağlamda büyük kafeslerde yer alan THF moleküllerinin moleküler

dinamik koşturmasında, küçük kafeslerde farklı konuk gaz molekülleri varlığında kafesin içerisindeki her bir 100 adımda pozisyonları Şekil 6.29'da gösterilmiştir.



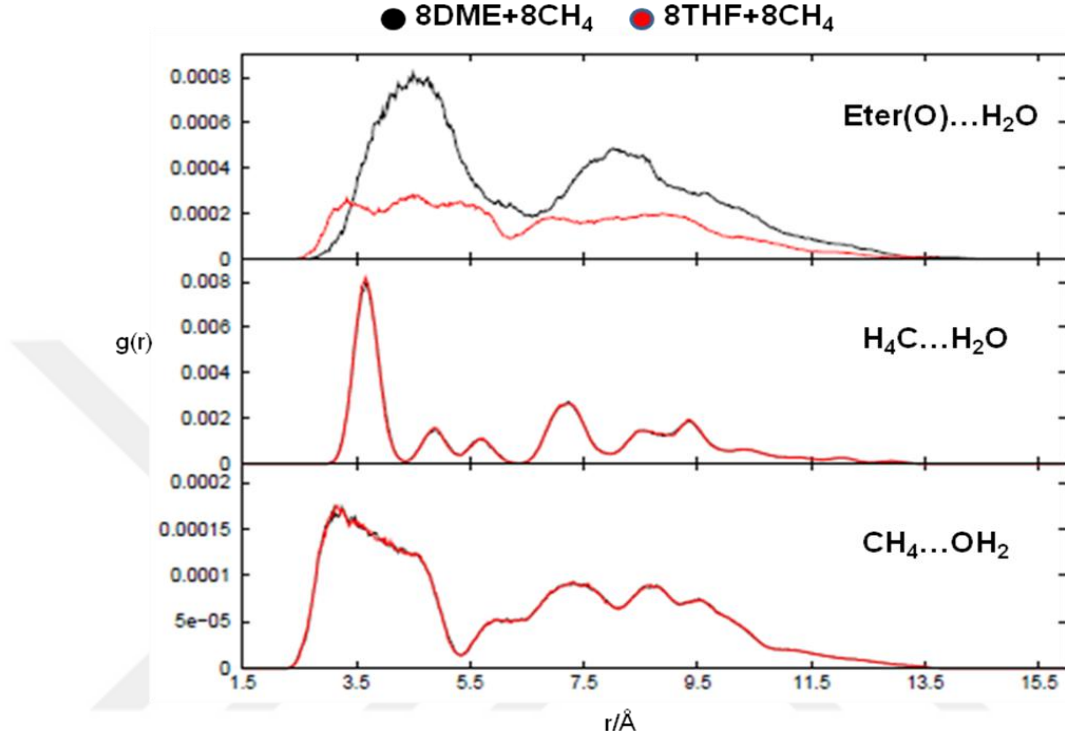
Şekil 6.29. Büyük kafeslerde THF molekülü ile küçük kafeslerde farklı konuk molekülleri olduğu durumda, THF(O)...HOH etkileşimi sırasında sII kristal yapılarında THF moleküllerinin sadece oksijen atomu belirtilerek kafesin içerisindeki dağılımlarının simülasyon süresince her bir 100 adımdaki gösterimi.

Şekil 6.29'da THF molekülünün, küçük kafeslerde CH₄ ve CO₂ konuk gaz molekülü olduğu durumda genellikle kafesin merkezinde zamanını geçirmektedir. HCN molekülü varlığında ise THF molekülünün, genellikle kafesin köşelerine doğru hareket ettiği gözlenmiştir. CH₄, CO₂ ve HCN küçük kafes moleküllerinin, büyük kafeslerde THF molekülleri varlığında moleküler dinamik koşturmasında her bir 100 adımda yapmış oldukları bireysel davranışlar incelenmiş ve elde edilen yapılar Şekil 6.30'da verilmiştir.



Şekil 6.30. Küçük kafeslerde farklı konuk molekülleri ve büyük kafeslerde THF molekülü varlığında, farklı konuk gaz moleküllerinin kafesteki su molekülleri ile yapmış olduğu etkileşim sırasında sII kristal yapılarında kafesin içerisindeki dağılımlarının simülasyon süresince her bir 100 adımdaki gösterimi.

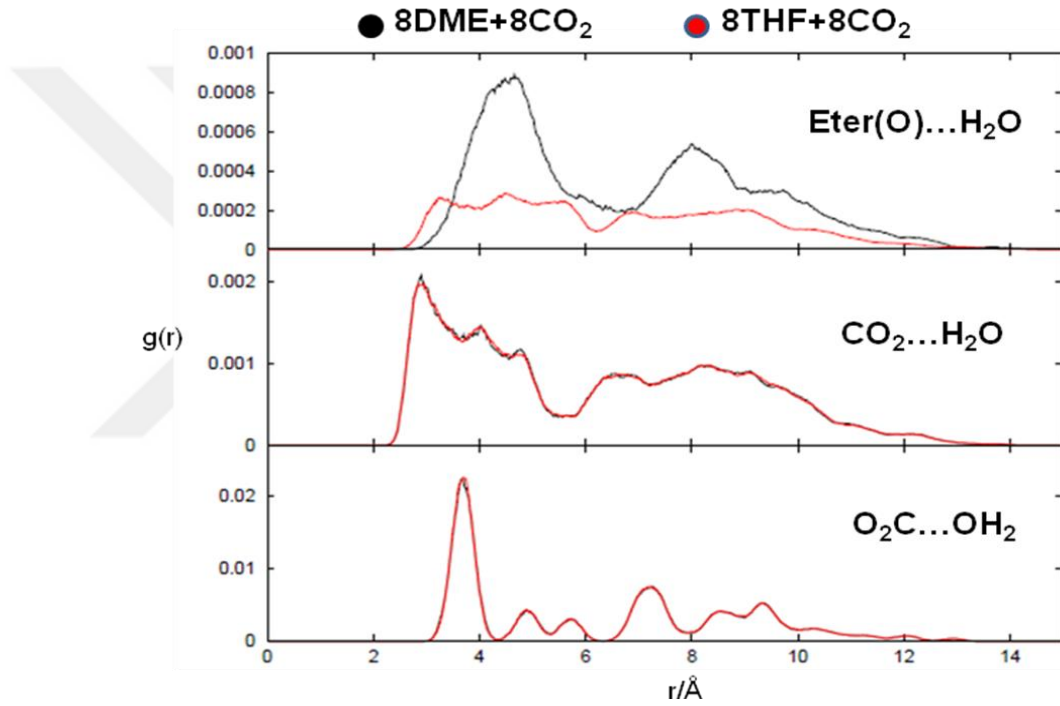
Konuk gaz moleküllerinden CH_4 ve CO_2 , daha çok kafesin merkezinde zaman geçirmekte iken, HCN molekülünün ise genellikle kafesin köşelerine doğru hareket ettiği gözlenmiştir.



Şekil 6.31. 160 K' de sII klatrat hidrat kristal yapısında büyük kafeslerde eter molekülleri varlığında, küçük kafeslerde yer alan CH_4 konuk gaz molekülleri ile konak su molekülleri arasındaki hem $\text{CH}_4\cdots\text{OH}_2$ hem de $\text{H}_4\text{C}\cdots\text{H}_2\text{O}$ için bağ uzunluğunun radyal dağılım eğrileri. Grafiğin en üst sütununda küçük kafeslerde CH_4 konuk gaz molekülleri varlığında farklı eter moleküllerinin oksijen atomu ile konak su moleküllerinin hidrojen atomu arasındaki radyal dağılım eğrileri verilmiştir.

sII klatrat hidrat kristal yapısında büyük kafeslerde eter molekülleri DME ve THF varlığında, küçük kafeslerde CH_4 molekülünün hem $\text{CH}_4\cdots\text{OH}_2$ hem de $\text{H}_4\text{C}\cdots\text{H}_2\text{O}$ (Bölüm 5'de bu tür etkileşimler bahsedilmişti) hidrojen bağ sayısını belirlemek için, proton alan ve proton veren metan ile kafesteki su molekülleri arasındaki 160 K'de radyal dağılım fonksiyonları (RDF) Şekil 6.31'de verilmiştir. Büyük kafeslerde eter molekülleri varlığında küçük kafeste $\text{CH}_4\cdots\text{OH}_2$ etkileşiminin 2,44 Å kesim noktasına sahip olduğu belirlenmiştir. Bu bağlamda belirlenen kesim noktasına göre büyük kafeslerde dimetil eter varlığında $\text{CH}_4\cdots\text{OH}_2$ için bağ sayısı toplamı yüzdesinin 5,000 adımda (fs) %4,51 iken, tetrahidrofuran molekülleri varlığında ise %4,86

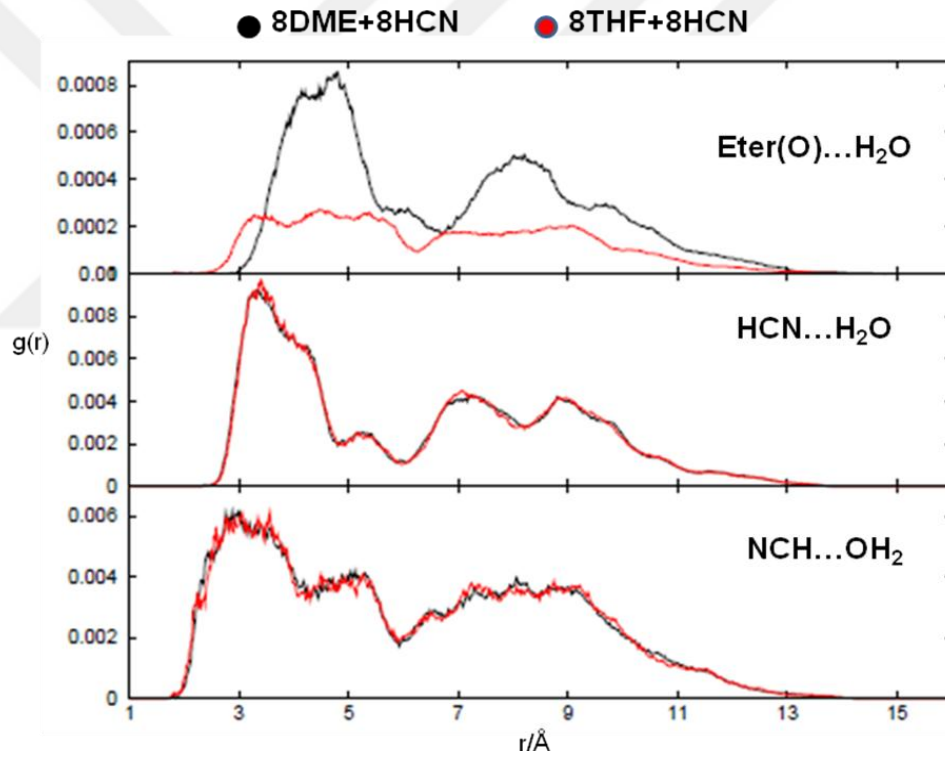
olarak belirlenmiştir (Çizelge 6.3). $H_4C...H_2O$ hidrojen bağ sayısının, büyük kafeslerde eter molekülleri varlığında 3,01 Å kesim noktasına sahip olduğu belirlenmiştir. Belirlenen bu referans uzaklığına bağlı olarak $H_4C...H_2O$ için bağ sayısı toplamı yüzdesinin, büyük kafeslerde dimetil eter molekülü varlığında %0,50 olarak belirlenmiştir. Büyük kafeslerde THF molekülü varlığında $H_4C...H_2O$ için bağ sayısının ise %0,68 olarak elde edilmiştir. Büyük kafeslerde eter molekülleri arasında THF molekülünün olduğu durumda, hem $CH_4...OH_2$ hem de $H_4C...H_2O$ için bağ yapma sayısına en fazla katkıda bulunduğu belirlenmiştir.



Şekil 6.32. 160 K' de sII klatrat hidrat kristal yapısında büyük kafeslerde eter molekülleri varlığında, küçük kafeslerde yer alan CO_2 konuk gaz molekülleri ile konak su molekülleri arasındaki hem $CO_2...H_2O$ hem de $O_2C...OH_2$ için bağ uzunluğunun radyal dağılım eğrileri. Grafiğin en üst sütununda küçük kafeslerde CO_2 konuk gaz molekülleri varlığında farklı eter moleküllerinin oksijen atomu ile konak su moleküllerinin hidrojen atomu arasındaki radyal dağılım eğrileri verilmiştir.

160 K'de sII klatrat hidrat kristal yapısında büyük kafeslerde eter molekülleri DME ve THF iken küçük kafeslerde CO_2 molekülü varlığında hidrojen bağ sayısını belirlemek için karbondioksit molekülü ile kafesteki su molekülleri arasındaki radyal dağılım fonksiyonları Şekil 6.32'de verilmiştir. Bölüm 5'de CO_2 molekülünün $CO_2...H_2O$ ve $O_2C...OH_2$ olmak üzere iki tür etkileşime sahip olduğu belirtilmiştir.

Burada Şekil 6.32’de verilen grafikten $\text{CO}_2\cdots\text{H}_2\text{O}$ için 2,25 Å kesim noktasına sahip olduğu belirlenmiştir. Dimetil eter molekülleri varlığında, $\text{CO}_2\cdots\text{H}_2\text{O}$ için hidrojen bağ sayısı toplamı yüzdesi %0,38 iken, tetrahidrofuran varlığında %0,42 olarak (Çizelge 6.3) elde edilmiştir. $\text{CO}_2\cdots\text{H}_2\text{O}$ bağ yapma sayısına en fazla katkının büyük kafeslerde eter molekülleri arasında THF olduğu durumda gözlenmiştir. Bir diğer etkileşim $\text{O}_2\text{C}\cdots\text{OH}_2$ için ise Şekil 6.32’den 3,01 kesim noktasına sahip olduğu belirlenmiştir. Büyük kafeslerde DME molekülü varlığında $\text{O}_2\text{C}\cdots\text{OH}_2$ için bağ sayısı toplamı %0,13 olarak elde edilmiştir. Diğer eter THF molekülü varlığında ise bağ sayısı toplamı %1,83 bulunmuş ve $\text{O}_2\text{C}\cdots\text{OH}_2$ için bağ sayısına en fazla katkı bu eter varlığında olmuştur.



Şekil 6.33. 160 K’ de sII klatrat hidrat kristal yapısında büyük kafeslerde eter molekülleri varlığında, küçük kafeslerde yer alan HCN konuk gaz molekülleri ile konak su molekülleri arasındaki hem $\text{NCH}\cdots\text{OH}_2$ hem de $\text{HCN}\cdots\text{H}_2\text{O}$ için bağ uzunluğunun radyal dağılım eğrileri. Grafiğin en üst sütununda küçük kafeslerde HCN konuk gaz molekülleri varlığında farklı eter moleküllerinin oksijen atomu ile konak su moleküllerinin hidrojen atomu arasındaki radyal dağılım eğrileri verilmiştir.

Küçük kafeslerde HCN molekülünün, hidrojen atomundan (NCH...OH₂) ve azot atomundan (HCN...H₂O) olmak üzere yaptığı iki tür etkileşimlere bağlı olarak (Bölüm 5’de belirtildiği üzere) hidrojen bağ sayısını belirlemek amacıyla, proton alan ve proton veren HCN ile kafesteki su molekülleri arasındaki 160 K’de radyal dağılım fonksiyonları (RDF) Şekil 6.33’de verilmiştir. Büyük kafeslerde eter molekülleri varlığında küçük kafeslerde NCH...OH₂ için hidrojen bağ sayısı 1,93 Å kesim noktasına sahiptir. NCH...OH₂ için hidrojen bağ sayısı toplamı yüzdesi, büyük kafeslerde DME molekülü olduğu durumda %0,84 iken, THF molekülü olduğu durumda ise %0,98 olarak belirlenmiştir. NCH...OH₂ nin bağ yapma sayısına en fazla katkının büyük kafeslerde THF olduğu durumda gözlenmiştir. HCN molekülünün azot ucundan (HCN...H₂O) konuk su molekülleri ile yaptığı etkileşimin 2,58 Å kesim noktasına sahip olduğu belirlenmiş ve büyük kafeslerde DME molekülü varlığında %0,49 olarak THF molekülleri varlığında ise %0,25 olarak bağ sayıları toplamı yüzdeleri elde edilmiştir (Çizelge 6.3). Büyük kafeslerde eter molekülleri arasında DME molekülünün olduğu durumda HCN...H₂O nin bağ yapma sayısına en fazla katkıda bulunduğu belirlenmiştir.

sI klatrat hidrat kısmında anlatıldığı üzere aynı şekilde sII klatrat hidratlar içinde konuk-konak etkileşimlerinin küçük veya büyük kafesleri belirtilen moleküllerle doldurulduğunda bir türün diğer bir türe göre baskın olup olmadığı incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre küçük kafeslerde konuk gaz molekülleri varlığında, büyük kafeslerde DME molekülünün oksijeni ile kafes yapısındaki suların hidrojenleri arasında simülasyon boyunca yaptığı bağ sayıları toplamı yüzdesi göz önüne alındığında CH₄>CO₂>HCN>Boş şeklinde bir sıralama elde edilmiştir (Çizelge 6.3). Belirtilen durumda DME molekülün hidrojen bağı yapma sayısını en fazla artıran konuk gaz molekülü CH₄ iken en az katkı sağlayan ise HCN molekülü olmuştur. Diğer bir büyük kafes konuğu THF molekülü ise küçük kafeslerde konuk gaz molekülleri varlığında, THF molekülünün oksijeni ile kafes yapısındaki suların hidrojenleri arasında simülasyon boyunca yaptığı hidrojen bağ sayıları toplamı yüzdesi göz önüne alındığındaki sıralama HCN>CO₂>CH₄>Boş şeklindedir. Buna göre THF molekülün hidrojen bağı yapma sayısını en fazla artıran konuk gaz molekülü HCN molekülü, en az katkı yapan CH₄ molekülü olmuştur.

Büyük kafeslerde konuk eter molekülleri ile küçük kafeslerdeki konuk gaz moleküllerinin gösterdiği davranışları açıklamak için ise; küçük kafeslerde metan molekülünün hidrojeni ile kafes yapısındaki suların oksijenleri arasındaki bağ yapma sayısı toplamı yüzdesine göre sıralama THF>DME şeklinde elde edilmiştir. Küçük kafeslerde CO₂ oksijeni ile kafes yapısındaki H₂O moleküllerinin hidrojenleri arasındaki bağ yapma sayısına göre sıralama DME>THF şeklinde elde edilmiştir. Bir diğer küçük kafes konugu HCN molekülünün hidrojen atomu ile kafes yapısındaki su molekülünün oksijen atomu arasındaki hidrojen bağı toplamı yüzdesine bağlı olarak THF>DME olarak sıralama belirlenmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre sII klatrat hidrat yapısında büyük kafeslerde DME molekülünün küçük kafeslerde CH₄ molekülü varlığında, büyük kafeslerde yer alan THF molekülüne göre daha fazla bağ yaptığı görülmüştür. Elde edilen sonuçlar yapılan deneysel çalışmalar tarafından da desteklenmiştir. Buna göre DME molekülü sII klatrat hidrat yapısında küçük kafesin dolu olup olmadığına bakılmaksızın hep klasik olmayan davranışlar gösterdiği belirlenmiştir (Monreal vd, 2011).

Tez kapsamında konuk moleküllerin su ile yaptığı etkileşimleri incelenmesiyle birlikte, yapılan deneysel çalışmalarda da (Buch vd, 2009; Alavi vd, 2009; Susilo vd, 2009; Monreal vd, 2010; Monreal vd, 2011; Alavi vd, 2011) konuk molekül ile konak molekül arasında hidrojen bağı olduğu bildirilmiştir. sI yapısında etanol-CO₂ çifte klatrat hidratını (Alavi vd, 2011), sII yapısında alkol (etanol, 1-propanol, 2-propanol), propan, bütan moleküllerini (büyük kafes konugu) ve CH₄ molekülünü (küçük kafes konugu) (Alavi vd, 2010), bir başka çalışmada eter (THF ve THP gibi) moleküllerini basit hidrat olarak sII yapısında incelenmiştir. Sonuç olarak eterlerin ve alkollerin, konak su molekülleri ile hidrojen bağı yaptığı bildirilmiştir. Deneysel verilerde gözlenen çeşitli konuk molekülleri ile konak su molekülleri arasındaki hidrojen bağlanmasının incelenmesi ile ilgili yığın çalışması, Alavi tarafından bildirilmiştir (Alavi ve Ripmeester 2012). Küçük kafes molekülünün, büyük kafes molekülünün konak su molekülleri ile yaptığı hidrojen bağlanmasına katkısı araştırılmış ve küçük kafes konukları CO₂, H₂S, CH₄, Xe seçilmiş, CO₂ molekülünün ve THF molekülünün su ile yaptığı hidrojen bağı stabilize ettiği ifade edilmiştir. Ayrıca, aynı çalışmada 183-263 K sıcaklık aralığında CO₂ molekülü küçük kafes

konuğu, THF büyük kafes konuğu olan sistemde, THF molekülünün hidrojen bağı yapması çalışılmıştır. Bu çalışmada, klasik moleküler dinamik simülasyonu kullanılmış ve konuk-konuk arasındaki etkileşim göz önünde bulundurulmamıştır (van der Waals-Platteeuw teorisinde söylendiği gibi).

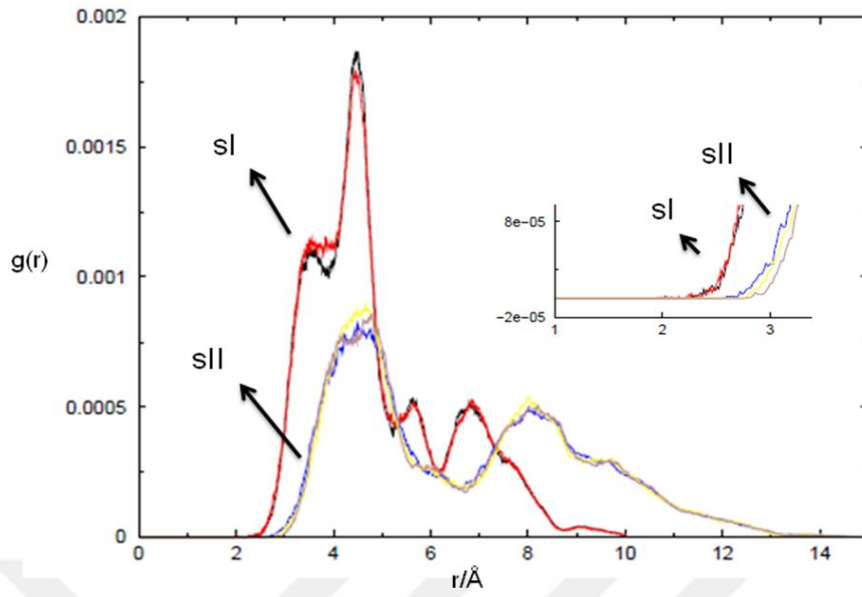
Değişik türden küçük kafes konukları ile deneyleri yapılan ve bir kısmına kuantum mekaniksel olarak katkıda bulunduğumuz çalışmada, konuk moleküllerinin doğası, bazı eterlerin hidrojen bağı stabilize ederken (HCN-THF gibi), bazısında küçük kafes konuğu olup olmaması eterin hidrojen bağı yapma davranışını değiştirmedeği önerilmiştir (DME gibi) (Monreal vd, 2011).

Alavi ve arkadaşları, klasik simülasyonlarda, incelenen sistemin büyüklüğü ve simüle edilen zaman skalası bakımından avantaja sahip olsalar da yaptıkları çalışmalarda küçük kafes konuklarının davranışlarını açıklamamıştır. Ancak yapılan diğer deneylerde, eter molekülleri konak su molekülleri ile hidrojen bağı yaparken, duvardan kopan hidrojen atomunun stabilizasyonunu, küçük kafes konuklarının temin ettiği önerilmiştir (Monreal vd, 2011). Ayrıca tez kapsamında elde edilen sonuçlardan da küçük kafes konuklarının varlığının etkisi kesin olarak belirlenmiştir. Dolayısıyla bu çalışmayla, hem çift kafes yapıları hem de kristal yapılar, oluşturulan modeller ile küçük ve büyük kafes konuklarının kafes yapısındaki su molekülleri ile olan etkileşimleri ile sII içinde karşılaştırmaları yapılmıştır. Buna göre sII çift kafes yapılarında etkileşim enerjisi sıralaması DME molekülü varlığında $C_2H_2 > CH_4 > HCN > CO_2$ şeklinde iken, THF molekülü varlığında $C_2H_2 > HCN > CH_4 > CO_2$ şeklinde olduğu belirlenmiştir. Bu sıralama sII kristal yapısında asetilen molekülü dışında kullanılan konuk gaz moleküllerine göre elde edilen bağ yapma sayılarını karşılaştırıldığında da örtüştüğü görülmektedir.

sI yığın çalışmasında da bahsedildiği üzere van der Waals-Platteeuw (Van Der Waals ve Platteeuw 1959) teorisinde yer alan varsayımların yeniden gözden geçirilmesi gerekliliği sII yığın çalışması içinde (Çizelge 6.3'de verildiği üzere) geçerli olup konuk moleküllerin birbirlerine olan etkilerinin yadsınamaz bir gerçek olduğu ortaya konulmuştur.

Tamamı buhar yönteminde konuk-konak etkileşimlerinin küçük veya büyük kafesi belirtilen moleküllerle doldurulduğunda bir türün diğer bir türe göre baskın olup olmayacağına dair (örneğin CO₂ ve CH₄ gibi küçük kafes konuklarının karşılaştırılması) incelemeler yapılmış olup bu konu “Eşitlik oranları” şeklinde ifade edilen terim ile anlatılmaya çalışılmıştır (Uras-Aytemiz vd, 2011; 2012). “Eşitlik oranları” şeklinde ifade edilen terimde incelenen sistemlerde moleküllerin zamanlarının büyük bir çoğunluğunu kafesin ortasında geçirdiği zamanki sıcaklık ve şartlar sağlanarak yapılmıştır. Bu durumda moleküller hidrojen bağı yapmamaktadır. Öyle ki spektroskopik gözlemlerde de hidrojen bağı yaptığına dair bir bulguya rastlanılmamıştır. Tez kapsamında elde ettiğimiz sonuçlar “Eşitlik oranları” şeklinde ifade edilen terimi anlatmak için kullanılabilir. Bu bağlamda elde edilen sonuçlarla klasik olmayan bu sistemlerin, “Eşitlik oranlarını” belirlemede katkısının olup olmadığına dair yeni bir soru oluşturmuştur. Klasik olmayan sistemlerin bu durumu belirlemede önemli bir faktör olarak görülmüş ve bu bilgiler ışığında deneysel çalışmalar tekrar gözden geçirilmeye başlanmıştır.

Kafes konukları birbirlerini davranışı etkiliyor mu etkilemiyor mu sorusuna cevap aranmış ve klasik olmayan etkileşimler değerlendirilmiştir. Çizelge 6.1 ve Çizelge 6.3’de belirtildiği üzere klasik ve klasik olmayan etkileşimler tanımlanmaya çalışılmıştır. Ayrıca moleküler dinamik koşuturma boyunca kafeslerin içerisinde yer alan moleküllerin bireysel davranışları da incelenmiştir. Bu bağlamda konuk moleküllerin sI ve sII klatrat hidrat yapılarında olması moleküllerin davranışlarını etkileyen önemli özelliklerden birisi olmaktadır. Öyle ki bu durum Çizelge 6.1 ve Çizelge 6.3’de elde edilen değerlerden de görülmektedir. Bu klatrat hidrat tiplerinin rolünü daha iyi anlamak için her iki klatrat hidrat tipinde de yer alan DME molekülünü referans alınmıştır. Küçük kafeslerde CH₄, CO₂ ve HCN varlığında büyük kafeslerdeki dimetil eter molekülünün oksijen atomu ile konak su moleküllerinin hidrojen atomu arasındaki DME(O)...HOH hidrojen bağ uzunluğunun radyal dağılım eğrileri hem sI hem de sII için Şekil 6.34’de gösterilmiştir.



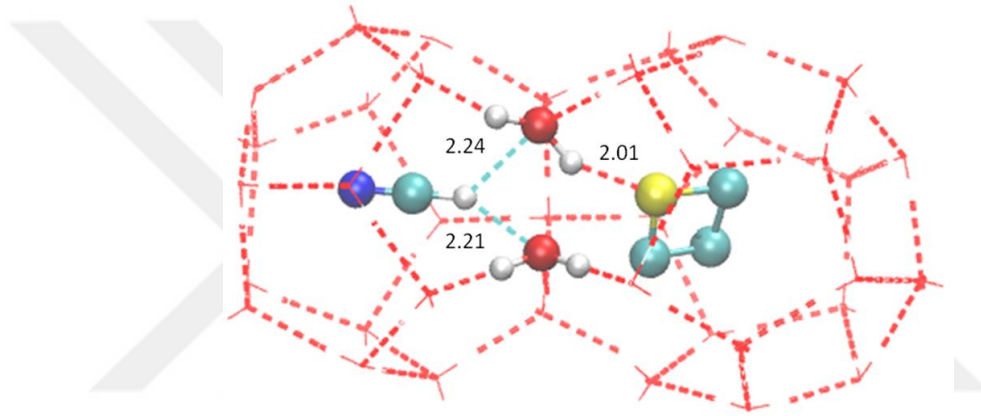
Şekil 6.34. Küçük kafeslerde CH_4 , CO_2 ve HCN varlığında, büyük kafeslerdeki dimetil eter molekülünün oksijen atomu ile konak su moleküllerinin hidrojen atomu arasındaki DME(O)...HOH hidrojen bağ uzunluğunun hem sI hem de sII kristalleri için radyal dağılım eğrileri.

Radyal dağılım eğrilerine bakıldığında sI ve sII arasındaki fark açıkça görülmektedir. Kafes yapılarının büyüklükleri farklı olduğundan (Çizelge 2.1) ve DME molekülünün de yarıçapından dolayı (Çizelge 2.2) sI ve sII deki davranışları farklı olmaktadır. Ayrıca Çizelge 6.1'e bakıldığında DME molekülünün yapmış olduğu hidrojen bağ sayılarından diğer eterlerin (EO ve TMO) yapmış oldukları hidrojen bağ sayılarıyla davranışları aynı eğilimdedir. Böylelikle bu durumun kafesin yapısına bağlı olduğunu göstermektedir. Şekil 6.34'e bakıldığında sI ve sII arasında yaklaşık 0.6 \AA mesafe farkı bulunmaktadır. sI yapısında konuk moleküllerin, kafesteki su moleküllerine daha yakın iken, sII yapısında biraz daha uzak kaldığı görülmektedir. Bu durumu daha iyi anlamak için tek kafes yapılarına bakıldığında DME molekülü sI yapısında $14,1 \text{ kkal/mol}$ (Şekil 5.43) iken sII yapısında $11,7 \text{ kkal/mol}$ (Şekil 5.46) bir enerjiye sahiptir ve sI yapısında daha aktif olduğu görülmüştür.

Kafeslerde yer alan moleküllerin birbirleri üzerine etkilerindeki bir diğer önemli nokta sI ve sII yapısında, büyük ve küçük kafeslerin komşularının hangi kafes yapıları olduğudur. sI yapısında her bir küçük kafeslerin etrafında komşu üç tane büyük kafes bulunmaktadır. Sadece iki tane büyük kafes yapısı birbiri ile komşudur. sII yapısında ise genel olarak küçük kafesler birbirleri ile büyük kafeslerde birbirleri

ile komşudurlar. Bir küçük kafesin etrafında sadece bir tane büyük kafes bulunmaktadır. Bu durum elde edilen sonuçlardan da görüldüğü üzere, eterlerin bireysel davranışlarını ve buna bağlı olarak hidrojen bağ sayılarını etkilemektedir.

Büyük ve küçük kafeslerde yer alan konuk moleküllerin birbirlerine olan etkilerini daha net olarak ifade etmek için, sI klatrat hidrat kristal yapısında büyük kafeslerde TMO molekülü küçük kafeslerde HCN molekülü varlığında yapılan moleküler dinamik koştırmada 7789. adımda alınan yapı Şekil 6.35’de verilmiştir. Gösterimin net olması için TMO molekülündeki metil grupları silinmiştir.



Şekil 6.35. sI klatrat hidrat yapısında, kristal yapıdan çift kafes yapısı alınarak, büyük kafeste TMO molekülü küçük kafeste HCN molekülü varlığında 7789. adımda su molekülü ile oluşturdukları NCH...H₂O...TMO trimer yapısı.

Burada TMO molekülü, küçük ve büyük kafesleri birleştiren duvar olarak adlandırılan kısımdaki su moleküllerinden birinin hidrojeni kendine doğru yönelmekte iken aynı anda HCN molekülü de bu duvara hidrojen atomunu yönlendirerek buradaki su molekülleri ile etkileşmektedir. Literatürde bu türden eterlerin kafesteki su moleküllerinin hidrojenini kendine doğru yönelmesiyle sular arasında O-O (oksijen-oksijen) kusur (defect) oluşumlarının varlığı ‘transient H-bonding’ yapılan çalışmada belirtilmiştir (Buch vd, 2009). Yapılan deneylerde de, eter molekülleri konak su molekülleri ile hidrojen bağı yaparken, duvardan kopan bu hidrojen atomunun stabilizasyonunu, küçük kafes konuklarının temin ettiği önerilmiştir (Monreal vd, 2011).

NCIplot çalışmaları ile özellikle küçük kafes konuk moleküllerin su molekülleri ile oluşturdukları dimer ve trimer yapılarında etkileşim yüzeyleri tanımlanmıştır (Bölüm 5.1 ve 5.2’de belirtildiği üzere). Daha sonra bu konuk gaz molekülleri su moleküllerinin oluşturduğu kafesin içerisine konulduğunda, polarizasyon etkisinin olduğu bir ortamda farklı etkileşimlerin özellikleri NCIplot ile elektron yoğunlukları incelenerek belirlenmiştir (Bölüm 5.5’de belirtildiği üzere). Burada kafes yüzeyinde elektron yoğunluklarının dağılımı konuk gaz moleküllerinin kafesteki su molekülleri ile etkileşimlerinin nasıl olduğu hakkında bilgi vermiştir. Ayrıca çift kafes yapılarında da NCIplot uygulanarak büyük kafeste ve küçük kafeste yer alan moleküllerin birbirlerini nasıl etkiledikleri incelenmiştir (Bölüm 5.5.2). Konuk moleküllerin birbirlerine göre kararlılıklarına bakıldığında birbirlerini etkiledikleri gözlenmiştir. Çift kafes varlığında konuk moleküllerin kafesteki su molekülleri ile olan etkileşimlerin elektron yoğunluklarına bakıldığında aralığın kullanılan konuk moleküle göre değiştiği belirlenmiştir. Bu değişim kristal yapılarda elde edilen sonuçlardan görülmüş ve konuk türlerin birbirlerine olan etkisi, değişik yöntem analizleriyle birkez daha ortaya koyulmuştur.

BÖLÜM 7

HALOJEN KLATRAT HİDRATLAR

Bilimsel Araştırma Projesi Önerisi olarak sunulan halojen klatrat hidratlarda, büyük kafes yapılarına klor ve brom konuk moleküllerin ilave edilmesiyle birlikte davranışları incelenmiştir. Öncelikle klor ve brom moleküllerin tek ve ikili su kümeleri ile olan etkileşimleri incelenmiş ve büyük kafes yapılarına geçildiğinde sistemi daha iyi anlamamıza yardımcı olmuştur. Bu halojenlerin CO₂, CH₄, O₂, N₂, He, SO₂, N₂O ve HCN gaz molekülleri ile olan dimer etkileşimleri gerçekleştirilmiş ve Halojen...su dimer ve trimerlerin yapılmasıyla, kafes yapılarındaki halojen-kafes sistemleri için karşılaştırılmıştır.

Çift kafes yapılarında ise yukarıda bahsedilen gaz molekülleri konuk moleküller olarak küçük kafes yapılarına, halojen molekülleri ise büyük kafes yapılarına konulmasıyla etkileşimleri incelenmiştir.

7.1. X...Y, (X=Cl₂, Br₂ ; Y= CO₂, CH₄, O₂, N₂, He, SO₂, N₂O, HCN, H₂O, 2H₂O) ENERJİK, YAPISAL VE TOPOLOJİK SONUÇLARI

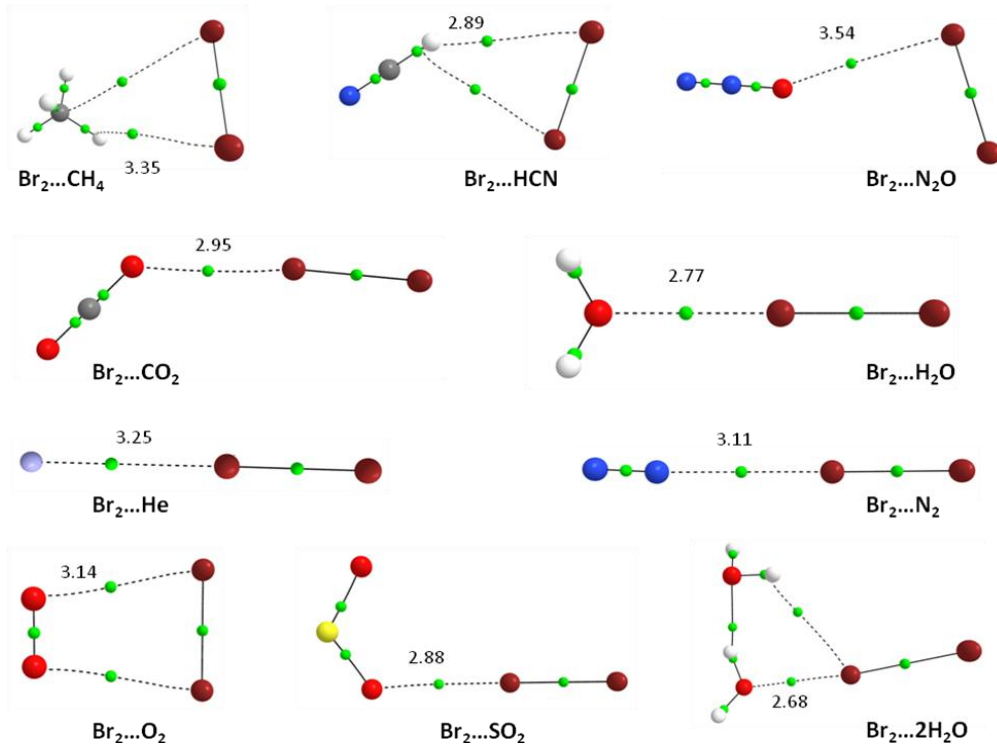
X...Y dimer yapısının M062X seviyesinde ve aug-cc-pvDZ temel setinde geometrik optimizasyonu sonucunda elde edilen yapılar Şekil 7.1 ve 7.2'de verilmiştir. Şekillerde brom ve klor moleküllerinin gaz molekülleri arasında oluşan bağ uzunlukları (Å) verilmiştir. Şekillerde belirtilen sarı noktalar elektron yoğunluklarını göstermektedir. Belirtilen gaz moleküllerinin su molekülü ve halojen moleküllerle olan etkileşimlerinden elde edilen bağ uzunluklarının karşılaştırılması Çizelge 7.1'de verilmiştir.

Literatürde, bahsi geçen dimerlerin büyük bir kısmı çalışılmıştır (Alkorta vd, 1998; Ramondo vd, 2000; Davey vd, 2001; Legon vd, 2002; Janda vd, 2008; Pathak vd, 2008; Franklin-Mergarejo vd, 2009; Janda vd, 2009; Ford ve Ramasami 2012). Trimer yapıları için ise çok rastlanılmasa da $(\text{H}_2\text{O})_2\cdots\text{Cl}_2$ ve $(\text{H}_2\text{O})_2\cdots\text{Br}_2$ için literatürde çalışma mevcuttur (Janda vd, 2009).

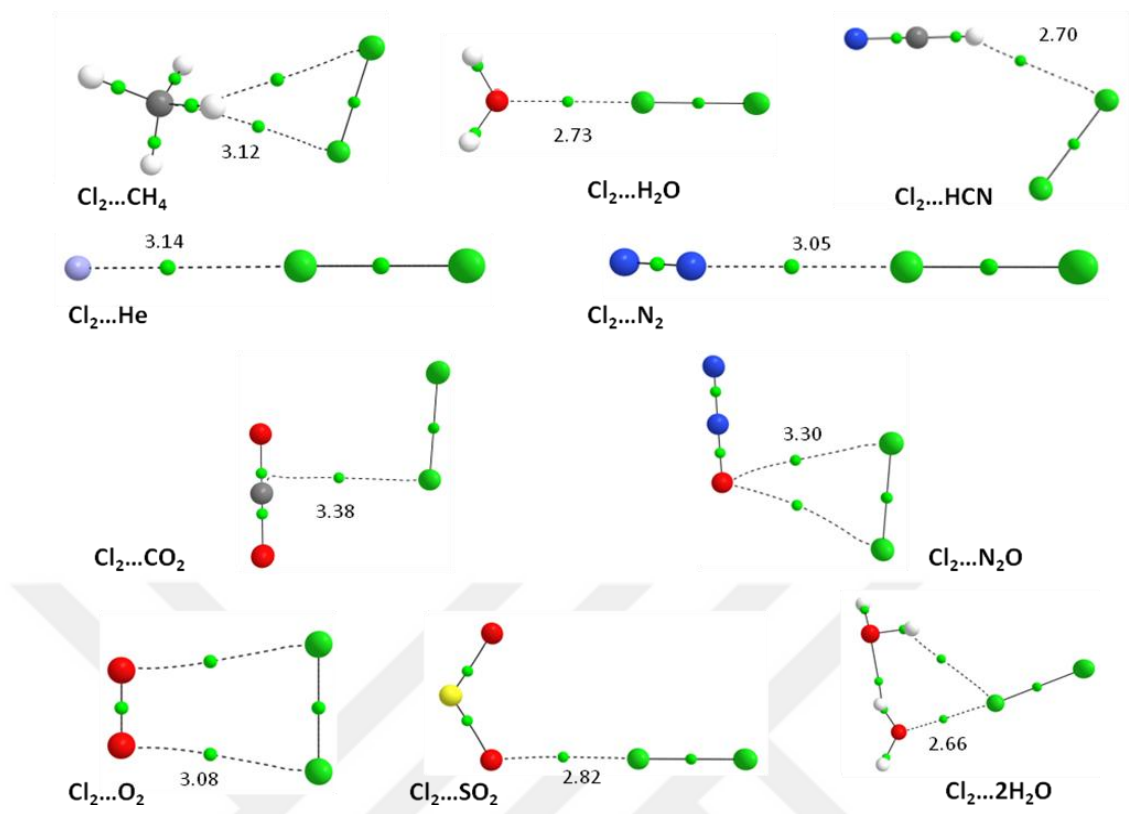
Çizelge 7.1. M062X seviyesinde ve aug-cc-pvDZ temel setinde gaz moleküllerinin su molekülüyle ve halojen moleküllerle olan etkileşimlerinden elde edilen bağ uzunlukları (Å).

	H ₂ O	CO ₂	CH ₄	HCN	SO ₂	N ₂ O	O ₂	N ₂	He
Br ₂	2,77	2,95	3,35	2,89	2,88	3,54	3,14	3,11	3,25
Cl ₂	2,73	3,38	3,12	2,70	2,88	3,30	3,08	3,05	3,14
H ₂ O	1,94	2,66	2,47	2,03	2,71	2,43	2,42	2,37	3,34

Gaz moleküllerin halojen moleküllerle yaptıkları etkileşimlerde bağ uzunluklarının, su molekülü ile yaptıkları etkileşimlerden elde edilen bağ uzunluklarına göre arttığı gözlenmiştir (Çizelge 7.1).



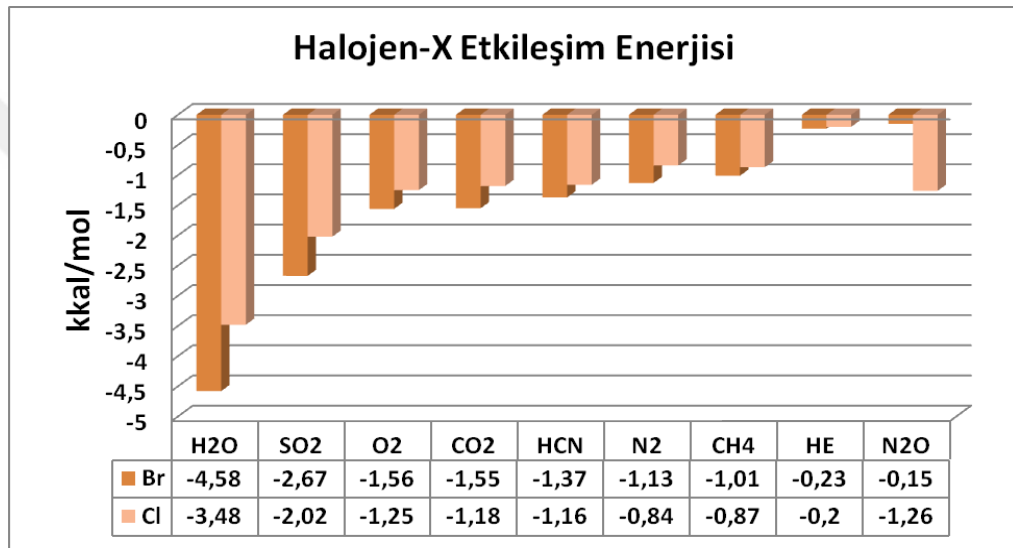
Şekil 7.1. M062X seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti ile optimize edilen $\text{Br}_2\cdots\text{Y}$ dimer minimum yapıları.



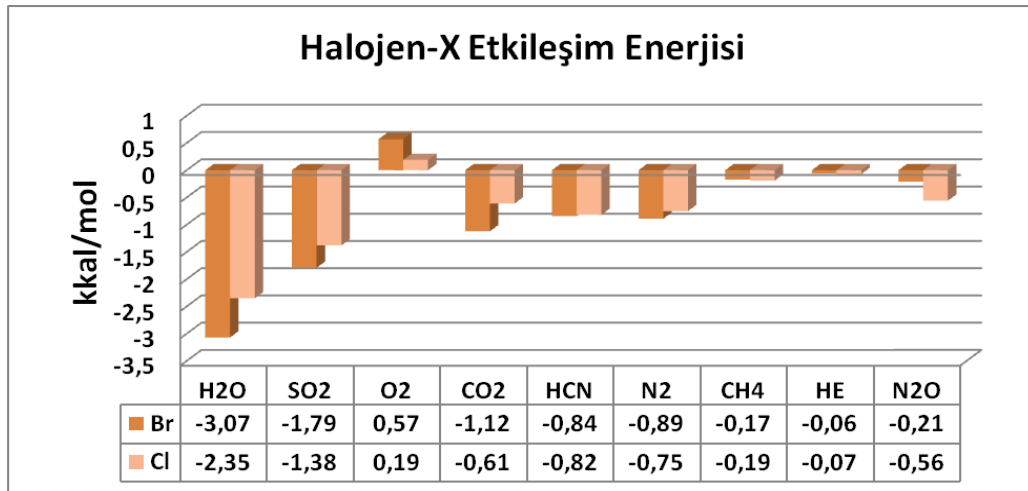
Şekil 7.2. M062X seviyesinde aug-cc-pvdz basis seti ile optimize edilen $\text{Cl}_2\cdots\text{Y}$ dimer minimum yapıları.

$\text{Br}_2\cdots\text{Y}$ dimer yapıları incelenmiş ve M062X seviyesinde aug-cc-pvDZ temel seti ile yapılan optimizasyonun ardından elde edilen enerji değerleri Şekil 7.3’de verilmiştir. Ardından CCSD(T) seviyesinde yine aynı temel set ile tek nokta enerjilerinin değerleri Şekil 7.4’de verilmiştir. $\text{Br}_2\cdots\text{Y}$ kompleksi için M062X/aug-cc-pvDZ seviyesinde etkileşim enerjisi hesaplamasında kararlılığı en fazla olan -4,58 kkal/mol ile $\text{Br}_2\cdots\text{H}_2\text{O}$ dimer yapısı iken en kararsız yapının ise -0,15 kkal/mol etkileşim enerjisine sahip $\text{Br}_2\cdots\text{N}_2\text{O}$ dimer yapısı olmuştur. Tek nokta enerjisi hesaplamasında CCSD(T) seviyesinde ve aug-cc-pvDZ temel setinde ise -3,07 kkal/mol ile yine $\text{Br}_2\cdots\text{H}_2\text{O}$ etkileşimi en kararlı yapı ve $\text{Br}_2\cdots\text{N}_2\text{O}$ yapısı -0,21 kkal/mol ile en kararsız yapı olarak belirlenmiştir. Gaz molekülleri arasında karşılaştırma yapıldığında kararlılığı en fazla olan -2,67 kkal/mol ile (M062X/aug-cc-pvDZ) $\text{Br}_2\cdots\text{SO}_2$ dimer yapısıdır. CCSD(T)/aug-cc-pvDZ seviyesinde de kararlılığı en fazla olan dimer yapısı -1,79 kkal/mol ile $\text{Br}_2\cdots\text{SO}_2$ ’dir. $\text{Cl}_2\cdots\text{Y}$ kompleksi için M062X/aug-cc-pvDZ seviyesinde etkileşim enerjisi hesaplamasında kararlılığı en fazla olan -3,48 kkal/mol ile $\text{Cl}_2\cdots\text{H}_2\text{O}$ dimer yapısı iken en kararsız yapının ise -1,26 kkal/mol

etkileşim enerjisine sahip $\text{Cl}_2 \dots \text{N}_2\text{O}$ dimer yapısı olmuştur. Tek nokta enerjisi hesaplamasında CCSD(T) seviyesinde ve aug-cc-pvDZ temel setinde ise -2,35 kkal/mol ile yine $\text{Cl}_2 \dots \text{H}_2\text{O}$ etkileşimi en kararlı yapı ve $\text{Cl}_2 \dots \text{N}_2\text{O}$ yapısı -0,56 kkal/mol ile en kararsız yapı olarak belirlenmiştir. Gaz molekülleri arasında karşılaştırma yapıldığında ise kararlılığı en fazla olan -2,02 kkal/mol ile (M062X/aug-cc-pvDZ) $\text{Cl}_2 \dots \text{SO}_2$ dimer yapısıdır. CCSD(T)/aug-cc-pvDZ seviyesinde de kararlılığı en fazla olan dimer yapısı -1,38 kkal/mol ile yine $\text{Cl}_2 \dots \text{SO}_2$ ' dir.



Şekil 7.3. Br_2 ve $\text{Cl}_2 \dots \text{Y}$ yapıları için M062X seviyesinde ve aug-cc-pvDZ temel seti ile hesaplanmış etkileşim enerjileri (kkal/mol).



Şekil 7.4. Br_2 ve $\text{Cl}_2 \dots \text{Y}$ yapıları için CCSD(T) seviyesinde ve aug-cc-pvDZ temel seti ile hesaplanmış etkileşim enerjileri (kkal/mol).

Elde edilen sonuçlardan halojenlerin etkileşimleri birbirleriyle kıyaslanacak olunursa, M062X seviyesinde ve aug-cc-pvDZ temel setinde Şekil 7.3’de görüldüğü üzere Br₂...Y dimer etkileşimleri Cl₂...Y dimer etkileşimlerine göre daha karardır. Sadece Cl₂..N₂O dimer etkileşimi Br₂...N₂O etkileşiminden daha karardır. CCSD(T) seviyesinde ve aug-cc-pvDZ temel setinde de genel olarak aynı eğilim söz konusu olmasına rağmen halojen yapıların HCN, CH₄ ve He ile olan dimer etkileşimlerinin enerjilerinin hemen hemen aynı olduğu görülmektedir.

AIM yaklaşım teorisi ile bağ kritik noktalarındaki elektron yoğunluklarının topolojik özellikleri ile etkileşimlerin yapısı incelenmiştir. Çizelge 7.2’de M062X ve CCSD(T) seviyesinde aug-cc-pvdz temel setinde X...Y dimer yapılarına ait etkileşim enerjileri ile elde edilen elektron yoğunlukları ve Laplasyan değerleri verilmiştir. Br₂...Y dimer için M062X seviyesinde aug-cc-pvdz temel setinde Çizelge 7.2’de etkileşim enerjisi sırası ile elektron yoğunlukları sıralaması arasında doğrusal bir korrelasyon olmadığı görülmektedir. Aynı durum çizelgede CCSD(T) seviyesinde ve aug-cc-pvdz temel setinde de görülmektedir.

Çizelge 7.2. Br₂...Y yapılarına ait M062X ve CCSD(T) seviyesinde aug-cc-pvDZ temel setinde etkileşim enerjileri ile birlikte bağ kritik noktalarında toplam yoğunluk ve Laplasyanları.

	M062X/aug-cc-pvDZ Etkileşim enerjisi (kcal/mol)	CCSD(T)/aug-cc-pvDZ Etkileşim enerjisi (kcal/mol)	Elektron yoğunluğu	Laplasyan
H ₂ O	-4,58	-3,07	0,018845	0,067873
SO ₂	-2,67	-1,79	0,014007	0,052966
O ₂	-1,56	0,57	0,01999	0,067362
CO ₂	-1,55	-1,12	0,011238	0,044850
HCN	-1,37	-0,84	0,007367	0,021911
N ₂	-1,13	-0,89	0,009307	0,034037
CH ₄	-1,01	-0,17	0,005120	0,016709
He	-0,23	-0,06	0,002674	0,011118
N ₂ O	-0,15	-0,21	0,004375	0,015452
2H ₂ O	-12,3	-8,96	0,023867	0,080663

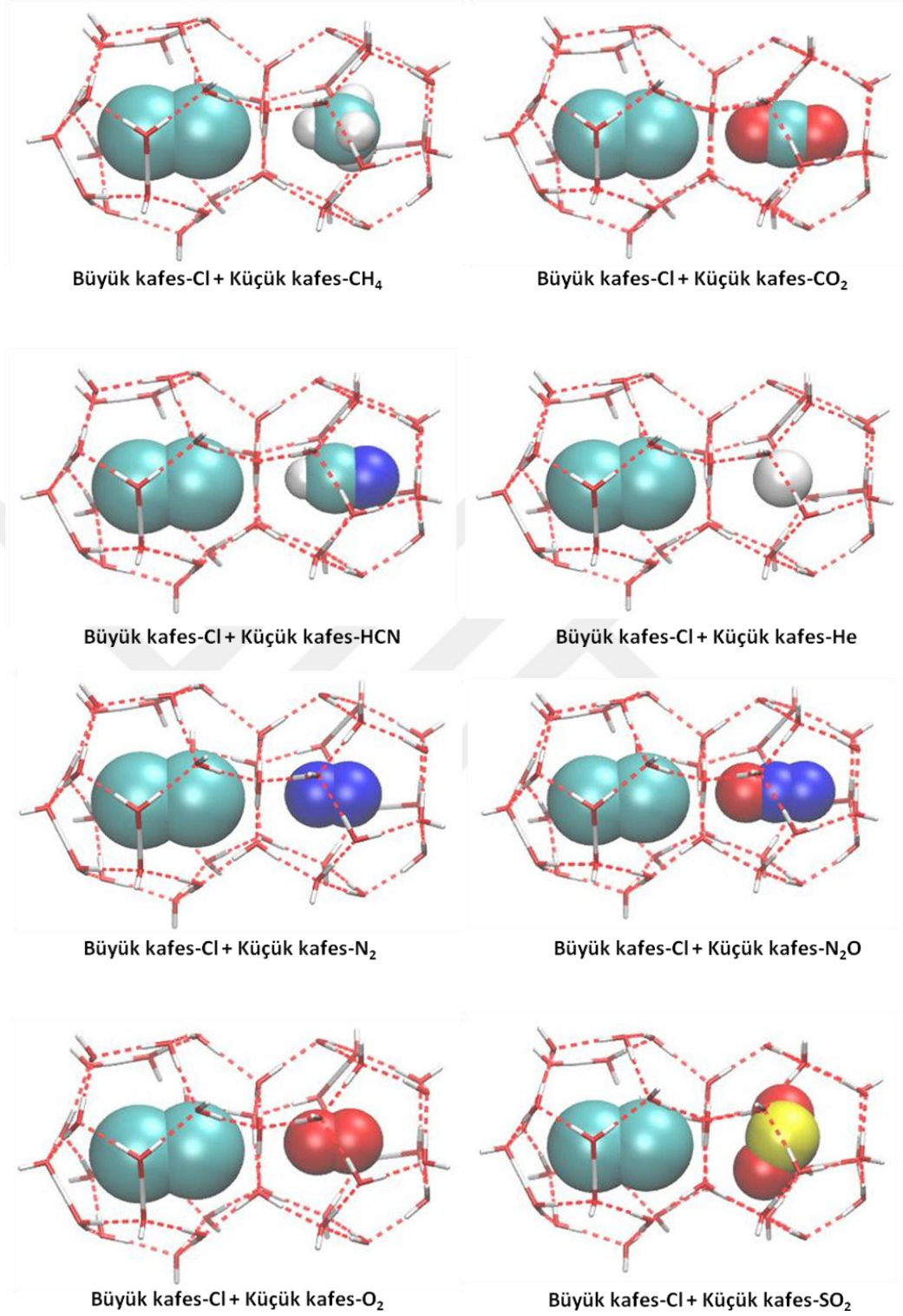
Cl₂...Y dimer için de M062X seviyesinde aug-cc-pvdz temel setinde Çizelge 7.3’de etkileşim enerjisi sırası ile elektron yoğunlukları sıralaması arasında doğrusal bir korelasyon olmadığı görülmektedir. Aynı durum Çizelge 7.3’de CCSD(T) seviyesinde ve aug-cc-pvdz temel setinde de görülmektedir.

Çizelge 7.3. Cl₂...Y yapılarına ait M062X ve CCSD(T) seviyesinde aug-cc-pvDZ temel setinde etkileşim enerjileri ile birlikte bağ kritik noktalarında toplam yoğunluk ve Laplasyanları.

	M062X/aug-cc-pvDZ Etkileşim enerjisi (kkal/mol)	CCSD(T)/aug-cc-pvDZ Etkileşim enerjisi (kkal/mol)	Elektron Yoğunluğu	Laplasyan
H ₂ O	-3,48	-2,35	0,017223	0,067122
SO ₂	-2,02	-1,38	0,013284	0,053431
N ₂ O	-1,26	-0,56	0,013808	0,049199
O ₂	-1,25	0,19	0,017996	0,065486
CO ₂	-1,18	-0,61	0,007401	0,029936
HCN	-1,16	-0,82	0,008408	0,026339
CH ₄	-0,87	-0,19	0,005295	0,018618
N ₂	-0,84	-0,75	0,008769	0,034262
He	-0,2	-0,07	0,002610	0,011832
2H ₂ O	-10,62	-7,85	0,020799	0,077474

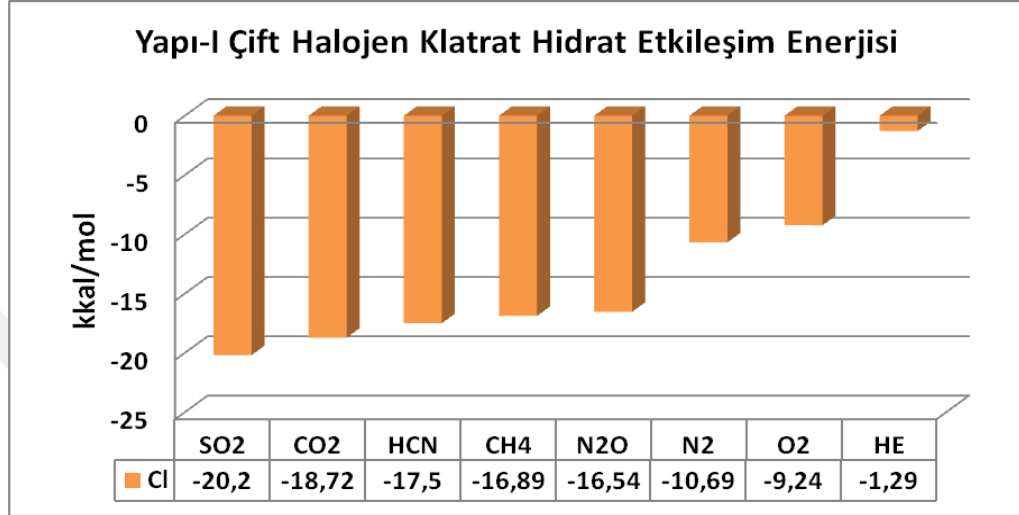
7.2. ÇİFT KAFES İÇEREN YAPILAR ($5^{12}+5^{12}6^2$, $5^{12}+5^{12}6^4$)

Çift kafes yapılarında küçük kafeslere CO₂, CH₄, O₂, N₂, He, SO₂, N₂O ve HCN gaz molekülleri, büyük kafeslere ise sI için ise Cl₂ ve sII için Br₂ konuk halojen molekülleri yerleştirilerek cc-pvDZ temel setinde ve M062X seviyesinde optimizasyonları gerçekleştirilmiştir. Şekil 7.5’de sI Cl₂ için konuk gaz moleküllerinin olduğu çift kafes yapıları gösterilmiştir.



Şekil 7.5. Büyük kafeste Cl₂ molekülü küçük kafeste farklı konuk molekülleri içeren sI için çift kafes yapıları.

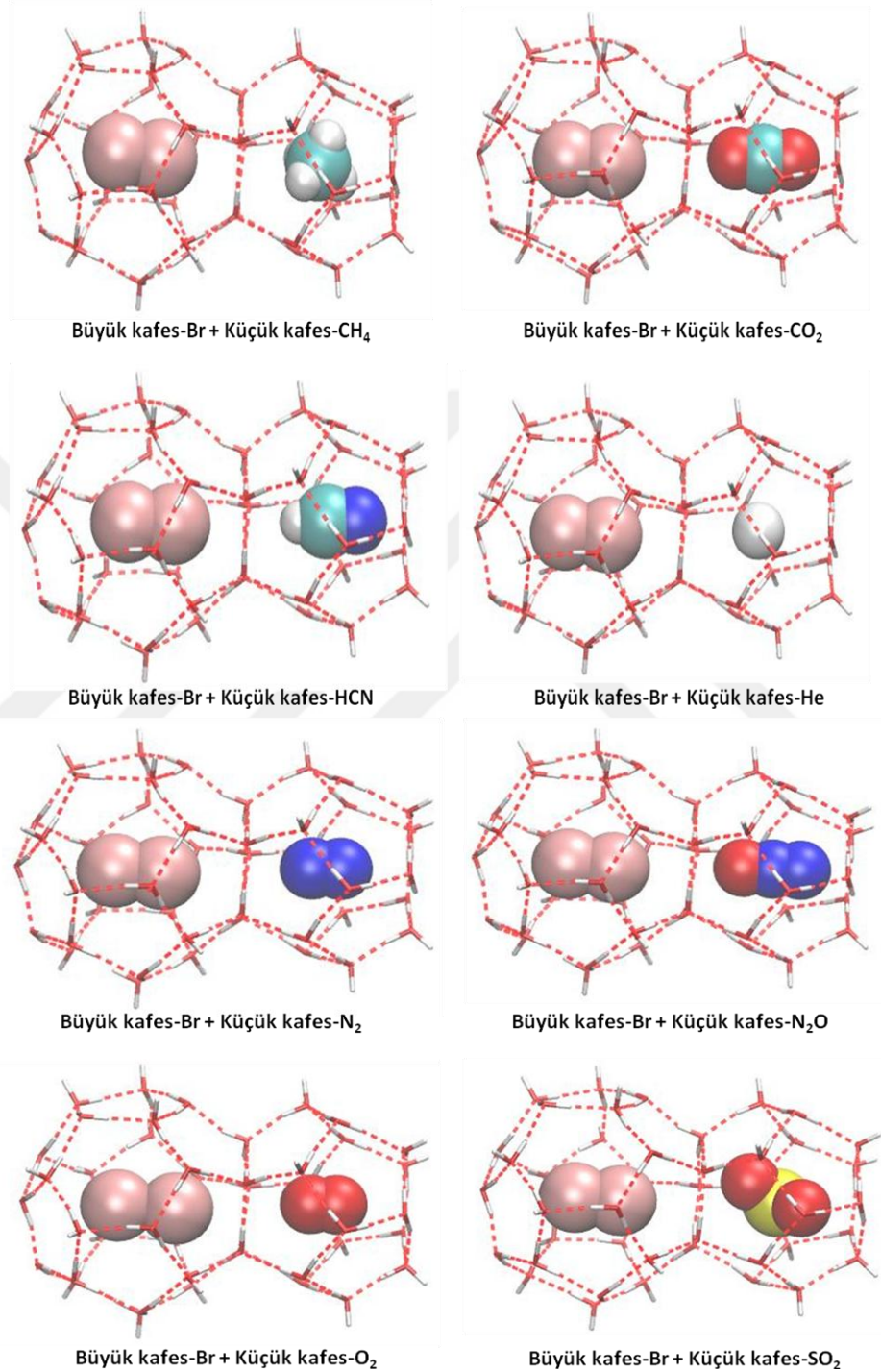
Tez kapsamında, M062X/cc-pvDZ seviyesinde konuk moleküllerin kafeslere yerleştirilmesiyle konuk moleküllerin kararlılıkları hesaplanmıştır. Elde edilen optimizasyonlar sonucunda etkileşim enerjilerinin değişim sıralaması Şekil 7.6'da gösterilmiştir.



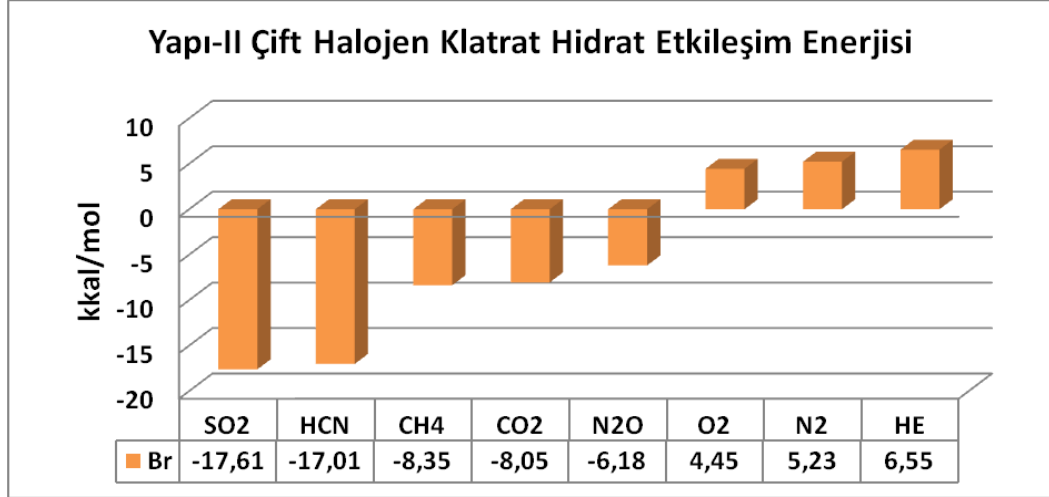
Şekil 7.6. sI çift kafesinde büyük kafesinde Cl_2 varlığında küçük kafeste farklı gaz moleküllerinin M062X seviyesinde ve cc-pvDZ temel seti ile hesaplanmış etkileşim enerjileri (kcal/mol).

Şekil 7.6'da sI çift halojen klatrat hidratlar için büyük kafeste Cl_2 molekülü varlığında küçük kafeste CO_2 , CH_4 , O_2 , N_2 , He, SO_2 , N_2O ve HCN ilave edildiğinde Cl_2 molekülünün kararlılığı hesaplanmıştır. Konuk gaz moleküllerinin kafesin merkezinde iken Cl_2 molekülünün kararlılığının değişim sıralaması $SO_2 > CO_2 > HCN > CH_4 > N_2O > N_2 > O_2 > He$ şeklindedir. Cl_2 molekülünün kararlılığını en fazla artıran -20,2 kkal/mol ile SO_2 molekülü olmuştur. Kararlılığına en az katkı ise -1,29 kkal/mol ile He molekülüdür. Şekil 7.6'da CO_2 molekülünün, HCN molekülüne göre halojen Cl_2 molekülünün kararlılığına daha fazla katkı sağladığı görülmektedir. Optimizasyonlar sonucunda elde edilen yapılar incelendiğinde CO_2 molekülünün karbon atomu küçük kafesin su moleküllerinden oksijen atomunu kendine doğru çektiği ve küçük kafesin yapısını değiştirdiği görülmüştür. Ancak bu değişiklik kafes yapılarında yer alan su moleküllerinin serbest halde olan hidrojenlerin ve birbirlerine bağlı olan hidrojenlerin yönlendirmelerinde bir düzensizliğe yol açmamıştır. Şekil 7.7'de sII Br_2 için konuk gaz moleküllerinin

olduğu çift kafes yapıları gösterilmiştir. Elde edilen optimizasyonlar sonucunda etkileşim enerjilerinin değişim sıralaması Şekil 7.8’de gösterilmiştir.



Şekil 7.7. Büyük kafeste Br₂ molekülü küçük kafeste farklı konuk molekülleri içeren sII için çift kafes yapıları.



Şekil 7.8. sII çift kafesinde büyük kafesinde Br₂ varlığında küçük kafeste farklı gaz moleküllerinin M062X seviyesinde ve cc-pvDZ temel seti ile hesaplanmış etkileşim enerjileri (kcal/mol).

Şekil 7.8’de sII çift halojen klatrat hidratlar için büyük kafeste Br₂ molekülü varlığında, küçük kafeste CO₂, CH₄, O₂, N₂, He, SO₂, N₂O ve HCN ilave edildiğinde Br₂ molekülünün kararlılığının nasıl değiştiği gösterilmiştir. Konuk gaz moleküllerinin kafesin merkezinde iken Br₂ molekülünün kararlılığının değişim sıralaması SO₂>HCN>CH₄>CO₂>N₂O>O₂>N₂>He şeklindedir. Br₂ molekülünün kararlılığını en fazla artıran -17,61 kcal/mol ile SO₂ molekülü olmuştur. Kararlılığına en az katkı ise 6,55 kcal/mol ile He molekülüdür.

Çizelge 7.4’de sI çift kafes için halojen Cl₂ molekülünün eter molekülleri ile klatrat hidratların kararlılıkları değerlendirilmiştir.

Çizelge 7.4. sI çift kafes için M062X/cc-PVDZ ile seviyesinde halojen Cl₂ molekülünün ve eter moleküllerinin etkileşim enerjileri.

sI	(kcal/mol)	CO ₂	HCN	CH ₄
Cl ₂		-18,72	-17,5	-16,89
DME		-13,07	-14,65	-14,26
EO		-16,66	-15,5	-14,85
TMO		-16,46	-15,66	-14,66

Çizelge 7.4'e bakıldığında büyük kafeste halojen Cl₂ molekülü küçük kafeste gaz molekülleri varlığında kafesin kararlılığı, büyük kafeste eter molekülleri konulduğundaki duruma göre daha fazladır.

Çizelge 7.5'de ise sII çift kafes için halojen Br₂ molekülünün eter molekülleri ile klatrat hidratların kararlılıkları değerlendirilmiştir.

Çizelge 7.5. sII çift kafes için M062X/cc-PVDZ ile seviyesinde halojen Br₂ molekülünün ve eter moleküllerinin etkileşim enerjileri.

sII	kkal/mol	HCN	CH ₄	CO ₂
Br ₂		-17,01	-8,35	-8,05
DME		-13,88	-14,48	-11,96
TMO		-16,94	-13,77	-12,76
THF		-15,25	-13,58	-11,85

sII çift klatrat hidratlarda ise Çizelge 7.5'e bakıldığında büyük kafeste halojen Br₂ molekülü küçük kafeste gaz molekülleri varlığında kafesin kararlılığı, büyük kafeste eter molekülleri konulduğundaki duruma göre sadece küçük kafeste HCN molekülü varlığında artmış, CH₄ ve CO₂ varlığında büyük kafeste halojen Br₂ molekülü kafesin kararlılığını eter moleküllerine göre azaltmıştır.

Metan klatrat hidratların artan önemiyle birlikte halojen klatrat hidratlarla daha çok ilgilenilmeye başlanmıştır. Diğer bütün jeolojik hidrokarbonlardan, hidratlarda çok daha fazla metan depolanmaktadır. Bu metan gelecekte de ekonomi için enerji sağlama fırsatı ve küresel ısınma tehlikesinden uzaklaşılmasına olanak sağlayacaktır.

BÖLÜM 8

SONUÇLAR

Deneysel olarak sadece konuk (misafir) moleküller varlığında oluşturulabilen klatrat hidratlarda, konak-konuk etkileşimleri farklı boyuttaki modeller ile çalışılmıştır. Sistematik bir çalışma ile, bu etkileşimi içine alan en küçük yapıdan başlayarak ($X...(H_2O)_n$, X=küçük kafes konuğu; SO_2 , H_2S , CH_4 , CO_2 , C_2H_2 , HCN , N_2O , H_2 , O_2 , N_2 , He, Ar veya büyük kafes konuğu, eter molekülleri; dimetil eter, etilenoksit, trimetil oksit ve tetrahidrofuran; $n=1,2$), kristal yapılar dahil bu etkileşimler incelenmiştir. Çalışma kapsamında kullanılan ana araçlar; Gaussian 09, Quickstep, Aimall ve NCI paket programlarıdır. Sonuçlar, enerji (Gaussian 09 ve Quickstep paket programından), yapısal (Gaussian 09 ve Quickstep paket programından), dinamik (Quickstep paket programından) ve topolojik (Aimall ve NCI paket programından) açıdan incelenmiştir.

Çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar kısaca şöyle özetlenebilir: Bölüm 4’de bahsedildiği üzere, tamamı buhar yöntemiyle oluşan klatrat hidratların oluşum süreçlerine ait bilgi birikimine katkıda bulunmak amacıyla, $X...Eter$ ($X=CO_2$ ve N_2O , Eter= DME, EO, TMO, THF) dimerleri kuantum mekaniksel olarak çalışılmıştır. Bu etkileşimler M062X seviyesinde ve aug-cc-pvDZ temel seti ile optimizasyonları gerçekleştirilmiş ve daha yüksek seviyeden CCSD(T)/aug-cc-pvDZ ile tek-nokta enerjileri hesaplanmasıyla enerji, yapısal ve topolojik özellikleri incelenmiştir.

Bölüm 5 küme çalışmaları kısmında, küçük kafes konuklarının (Ar, He, N_2 , O_2 , H_2 , CH_4 , CO_2 , HCN , C_2H_2 , N_2O , SO_2 , H_2S) su ile olan etkileşimleri M062X/aug-cc-pvDZ seviyesinde geometri optimizasyonuna tabi tutup, CCSD(T) seviyesinde tek nokta enerjileri hesaplanmıştır. Yapısal ve topolojik özellikleri öncelikle AIM teorisi ile incelenmiştir. Heterodimerlerin bağ kritik noktalarındaki (BCP) elektron

yoğunlukları incelenmiştir. Ancak bu teorinin bağ kritik noktaları tanımlamadaki yetersizlik nedeniyle bazı etkileşimleri almayarak elektron yoğunluklarını belirlemektedir (Andres, 2014; Yang, 2011; Lane, 2013). Özellikle kovalent olmayan etkileşimleri tanımlamadaki eksiklikten dolayı “kovalent olmayan etkileşim” (NCI) yaklaşımı kullanılarak elektron yoğunluklarına bağlı olan etkileşimler topolojik olarak çalışılmıştır. Kovalent olmayan etkileşim (NCI) yaklaşımı sayesinde özellikle zayıf etkileşimlerin analizlerinin gerçekleştirilmesine olanak sağlamıştır.

Aynı metot ve temel set ile eter moleküllerinin su ile oluşturdukları küme yapıları da incelenmiştir. Böylelikle farklı bağlanma özellikleri ve hidrojen bağı etkilerinin yararlı bir karşılaştırma sunan, klatrat hidratlarda katalizör görevi yapan eter molekülleri ile heterodimerlerin hesaplamaları çalışmada vurgulanmıştır.

Kafeslere (hem tek hem de çift kafeslerde), farklı konumlarda yerleştirilen konuk moleküllerinin, kararlılıkları M062X/cc-pvdz yöntemiyle hesaplanmıştır. Böylelikle literatürde çok büyük bir eksiklik olduğunu düşündüğümüz kafes içerisindeki konuk moleküllerinin pozisyonlarına bağlı olan enerji değerleri (bu kararlılığı değiştirebilecek bir durum) incelenmiştir. Dimerlerdeki etkileşimlerin enerji sıralaması, tek kafes yapılarında da olduğu ve klasik olmayan sistemlerin (konuk moleküllerin su molekülleri ile hidrojen bağı yapıları) davranışları burada kafesin kararlılığını belirlemede etkin bir rol oynadığı belirlenmiştir.

Çift kafes yapılarında da aynı temel set ve metotla, büyük kafeslerde bulunan eter moleküllerinin kararlılıklarının, küçük kafese yerleştirilen küçük konuk moleküller varlığında nasıl değiştiği incelenmiştir. Aynı şekilde büyük kafesteki eter molekülleri değiştirilerek küçük kafesteki gaz moleküllerinin kararlılıklarının nasıl değiştiği incelenmiştir. Elde edilen sonuçlardan ilk kez yapılan bu sistemli çalışmayla konuk moleküllerin birbirlerinin kararlılıklarını etkiledikleri (hem enerji değerlerinden hem de NCIplot ile belirlenen elektron yoğunluğu değişim aralıklarından da analiz edilmesiyle) belirlenmiştir.

Bölüm 6’da kristal yapılar kısmında bahsedildiği üzere, büyük kafes konuğu olan eter molekülleri değiştirildiğinde, küçük kafes konuklarının hidrojen bağı yapma

eğilimleri, küçük kafes konukları değiştirildiğinde, eterlerin hidrojen bağı yapma davranışları incelenmiştir. Eter molekülleri konak su molekülleri ile hidrojen bağı yaparken, duvardan kopan bu hidrojen atomunun stabilizasyonunu, küçük kafes konuklarının temin ettiği elde edilen sonuçlardan belirlenmiştir. Literatürde bahsedilen klasik simülasyonlarda, konuk moleküllerin birbirleriyle olan etkileşimleri göz ardı edilmiştir. Dolayısıyla bu çalışmada, sistem elektronik olarak incelendiği için elde edilen sonuçlarla, küçük kafesin büyük kafes konuğuna etkisi veya tersi şu ana kadar literatürde bahsedilmemiş olup ilk kez bu etki rapor edilmiştir.

Tez kapsamında elde ettiğimiz sonuçlarla klasik olmayan sistemlerin, ‘‘Eşitlik oranlarını’’ belirlemede katkısının olup olmadığına dair yeni bir soru belirlenmiştir. Klasik olmayan sistemlerin bu durumu belirlemede önemli bir faktör olduğu görülmüştür.

Klatrat hidratların termodinamik çalışmaları ve kararlılıklarında kullanılan van der Waals-Platteeuw (Van Der Waals, 1959) teorisinde yer alan varsayımlardan ‘‘konuk molekülleri birbiri ile etkileşmezler’’, ‘‘bir kafesin içerisindeki konuk molekülünün hareketi, mevcuttaki konuk moleküllerinin sayısına ve türüne bağlı değildir’’ durumları elde ettiğimiz sonuçlarla geçerliliğini kaybetmiştir ve bu teorisin yeniden güncellenmesi gerekliliğini ortaya koymuştur.

Deneysel çalışmaların analizi ve yorumlanması için, moleküler düzeyde çalışmalar gerektiği günümüz bilim dünyasında kabul edilen bir gerçektir. Tez çalışmasına konu olan deneysel yöntemler oldukça özgün yöntemlerdir. Dolayısı ile yapılan hesaplamalı kimya çalışmalarına da özgünlük katmaktadır. Özellikle, tamamı buhar yöntemi ilerde ticari amaçlı kullanılma potansiyeline sahiptir.

Bunlara ilave, daha spesifik anlamda bu tezin konusu, şu an bilim dünyasının aktif ve rekabetçi konuları arasında yer almaktadır. Tez kapsamında yapılan çift kafes ($5^{12}+5^{12}6^2$ ve $5^{12}+5^{12}6^4$) çalışmaları ve elektronik hesaplamalara dayanan kristal çalışmaları ilk kez sistematik olarak incelenmiş olup, deneysel verilere ışık

tutacaktır. Özellikle, kafes yapılarında yapılan NCI teorisinin uygulamaları ile farklı türden etkileşimlerin açıklamalarında detaylı bilgi elde edilmiştir.

Son çalışmalar bireysel su-halojen moleküller arası etkileşimleri tipik hidrojen bağları kadar güçlü olduğunu ve bu etkileşimlerin su ile etkileşim halinde olan dihalojen moleküllerinin spektroskopik güçlü etkileri olduğunu göstermiştir. Böylece su-di halojen sistemi moleküler düzeyde yoğunlaştırılmış bir faz sorunun karmaşıklığını anlamak için spektroskopik özellikler kullanılarak zengin örnekler sunmaktadır. Bunun da ötesinde, bulunan yeni enerji türlerini depolama, saklama ve taşıma gibi problemlerde, alternatif materyal arayışlarını beraberinde getirmiştir. Buzlu yüzeylerde halojen ile etkileşimler atmosfer kimyası için çok önemlidir. Esas olarak amaç, moleküler düzeyde ayrıntı vermek olsa da, bu tür ayrıntılı fikirler ile küresel ölçekte doğasını anlamak için önemli olan karmaşık kimyasal sistemleri anlamak için kullanılacak yeni çözümler sağlamaktır. Bölüm 7’de bahsedilen çalışmalarımız bize halojen gaz klatrat ve hatta çift halojen gaz klatratlar için bir başka anlayış elde etmek için yardımcı olacaktır. Dolayısıyla, temel bilim bakış açısı ile gerçekleştirdiğimiz bu çalışma, klatrat hidratlara ait bilgi birikimine katkıda bulunulacaktır.

KAYNAKLAR

Abboud, J . L . M., Bordeje, M . C., Herreros, M., and Yanez, M., “Cyclization Effects on the gas-phase basicities of esters and ethers. An experimental and MO study”, *Journal of the American Chemical Society*, 115: 7389-7396 (1993).

AIMAll (Version 13.02.26), Todd A. Keith, *TK Gristmill Software*, Overland Park KS, USA, 2012 (aim.tkgristmill.com).

Alavi, S, Susilo, R., and Ripmeester J . A., “Linking microscopic guest properties to macroscopic observables in clathrate hydrates: Guest-host hydrogen bonding”, *Journal of Chemical Physics*, 130: 174501 (2009).

Alavi, S., Udachin, K. A., and Ripmeester J. A., “Effect of Guest-Host Hydrogen Bonding on the Structures and Properties of Clathrate Hydrates”, *Chemistry-A European Journal*, 16: 1017-1025 (2010).

Alavi, S., Ohmura, R., and Ripmeester, J. A., “A molecular dynamics study of ethanol–water hydrogen bonding in binary structure I clathrate hydrate with CO₂”, *Journal of Chemical Physics*, 134: 054702 (2011).

Alavi, S., and Ripmeester, J. A., “Effect of small cage guests on hydrogen bonding of tetrahydrofuran in binary structure II clathrate hydrates”, *Journal of Chemical Physics*, 137: 054712 (2012).

Alavi, S., Takeuchi, F., Hiratsuka, M., Ohmura, R., Sum, A. K., and Yasuoka, K., “Water proton configurations in structures I, II, and H clathrate hydrate unit cells”, *Journal of Chemical Physics*, 138: 124504 (2013).

Aleksey, A., Zakharenko, S., Karthikyan, and Kim, K. S., “Ab Initio Study of Different Acid Molecules Interacting with H₂O”, *Chemical Physics*, 1, 22 (2008).

Alkorta, I., Rozas, I., and Elguero, J., “Charge transfer complexes between dihalogen compounds and electron donors”, *Journal of Physical Chemistry A*, 102: 9278-9285 (1998).

Andres, J., Berski, S., Contreras-García, J., and Gonzalez-Navarrete, P., “Following the molecular mechanism for the NH₃ + LiH → LiNH₂ + H₂ chemical reaction: a study based on the joint use of the quantum theory of atoms in molecules (QTAIM) and noncovalent interaction (NCI) index”, *Journal of Physical Chemistry A*, 118: 1663-72 (2014).

Arunan, E., Desiraju, G. R., Klein, R. A., Sadlej, J., Scheiner, S., Alkorta, I., Clary, D. C., Crabtree, R. H., Dannenberg, J. J., Hobza, P., Kjaergaard, H. G., Legon, A. C.,

Mennucci, B., and Nesbitt, D. J., “Defining the hydrogen bond: An account” (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*, 83: 1619–1636 (2011a).

Arunan, E., Desiraju, G. R., Klein, R.A., Sadlej, J., Scheiner, S., Alkorta, I., Clary, D. C., Crabtree, R. H., Dannenberg, J. J., Hobza, P., Kjaergaard, H. G., Legon, A. C., Mennucci, B., and Nesbitt, D. J., “Definition of the hydrogen bond” (IUPAC Recommendations 2011), *Pure and Applied Chemistry*, 83: 1637–1641 (2011b).

Atamas, A. A., Cuppen, H. M., Koudriachova, M. V., and de Leeuw, S. W., “Monte Carlo Calculations of the Free Energy of Binary SII Hydrogen Clathrate Hydrates for Identifying Efficient Promoter Molecules”, *Journal of Physical Chemistry B*, 117: 1155-1165 (2013).

Atilhan, M., Pala, N., and Aparicio, S., “A quantum chemistry study of natural gas hydrates”, *Journal of Molecular Modeling*, 20: 2182 (2014).

Avoird, A., and Nesbitt, D. J., “Rovibrational states of the H₂O-H₂ complex: An ab initio calculation”, *The Journal of Chemical Physics*, 134: 044314 (2011).

Balci, M., Boylu, O., and Uras-Aytemiz, N., “Nonadditive effects in the mixed trimers of HCl and methanethiol”, *Journal of Chemical Physics*, 126: 244308-244315 (2007).

Balci, F. M., and Uras-Aytemiz, N., “Interaction in the ternary complexes of HNO₃···HCl···H₂O: A Theoretical study on energetics, structure, and spectroscopy”, *Journal of Physical Chemistry A*, 115: 5943-5954 (2011).

Barreto, P. R. B., Albernaz, A. F., Capobianco, A., Palazzetti, F., Lombardi A., Grossi, G., and Aquilanti, V., “Potential energy surfaces for interactions of H₂O with H₂, N₂ and O₂: A hyperspherical harmonics representation, and a minimal model for the H₂O–rare-gas-atom systems”, *Computational and Theoretical Chemistry*, 990: 53–61 (2012).

Bjerrum, N., “Structure and properties of ice,” *Matematisk-Fysiske Meddelelser kongelige danske videnskabernes selskab*, 27: 1 (1951).

Boys, S. F., and Bernardi, F., “The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors”, *Molecular Physics*, 19: 553 (1970).

Brown, W. B., “Photonucleation of water vapour in the presence of oxygen”, *Chemical Physics Letters*, 235: 94-98 (1995).

Buch, V., Devlin, J. P., Monreal, I. A., Jagoda-Cwiklik, B., Uras-Aytemiz, N., and Cwiklik, L., “Clathrate hydrates with hydrogen-bonding guests”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11: 10245–10265 (2009).

Cabaleiro-Lago, E. M., Hermida-Ramón, J. M., and Rodríguez-Otero, J., “Computational study of the interaction in $(\text{CH}_3)_2\text{X}$ dimer and trimer ($\text{X} = \text{O}, \text{S}$)”, *The Journal of Physical Chemistry A*, 108: 4923–4929 (2004).

Cao, X., Su, Y., Liu, Y., Zhao, J., and Liu, C., “Storage Capacity and Vibration Frequencies of Guest Molecules in CH_4 and CO_2 Hydrates by First-Principles Calculations”, *Journal of Physical Chemistry A*, 118: 215–222 (2014).

Chatti, I., Delahaye, A., Fournaison, L., and Petitet, J. P., “Benefits and drawbacks of clathrate hydrates: a review of their areas of interest”, *Energy Conversion and Management*, 46: 1333–1343 (2005).

Coussan, S., Loutellier, A., Perchard, J. P., Racine, S., and Bouteiller, Y., “Matrix isolation infrared spectroscopy and DFT calculations of complexes between water and nitrogen”, *Journal of Molecular Structure*, 471: 37–47 (1998).

Cubero, E., Orozco, M., Hobza, P., and Luque, F. J., “Hydrogen bond versus anti-hydrogen bond: A comparative analysis based on the electron density topology”, *Journal of Physical Chemistry A*, 103: 6394–6301 (1999).

Cukras, J., and Sadlej, J., “Structure and energetics of weakly bound water–sulfur dioxide complexes”, *Journal of Molecular Structure: Theochem*, 819: 41–51 (2007).

Davey, J. B., Legon, A. C., and Thumwood, J. M. A., “Interaction of water and dichlorine in the gas phase: An investigation of $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Cl}_2$ by rotational spectroscopy and ab initio calculations”, *Journal of Chemical Physics*, 114: 6190–6202 (2001).

Davy, H., “On a combination of oxymuriatic gas and oxygene gas”, *Philosophical Transactions of the Royal Society*, London, 101: 155–162 (1811).

Devlin, J. P., “Vibrational spectra and point defect activities of icy solids and gas phase clusters” *International Reviews in Physical Chemistry*, 9: 29–65 (1990).

Devlin, J. P., Sadlej, J., Hollman, M., and Buch, V., “Solvation stages of HCl and HBr in crystalline phases with methanol and small ethers: Acid-ether cluster complexes in amorphous and crystal phases”, *The Journal of Physical Chemistry A*, 108: 2030–2043 (2004).

Devlin, J. P., and Monreal, I. A., “Instant conversion of air to a Clathrate Hydrate: CO_2 hydrates directly from moist air and moist $\text{CO}_2(\text{g})$ ”, *Journal of Physical Chemistry A*, 114: 13129–13133 (2010a).

Devlin, J. P., and Monreal, I. A., “Clathrate–hydrate ultrafast nucleation and crystallization from supercooled aqueous nanodroplets”, *Chemical Physics Letters*, 492: 1–8 (2010b).

Devlin, J. P., Balci, F. M., Maşlakçı, Z., and Uras-Aytemiz, N., “CO₂ and C₂H₂ in cold nanodroplets of oxygenated organic molecules and water”, *The Journal of Chemical Physics*, 141: 18C506 (2014).

Dornan, P., Alavi, S., and Woo, T. K., “Free energies of carbon dioxide sequestration and methane recovery in clathrate hydrates”, *Journal of Chemical Physics*, 127: 124510 (2007).

Dyadin, Y. A., Mikina, T. V., Zhurko, F. V., Mironov, Y. I., Manuilov, A. V., and Skripko, G., “Clathrate Hydrates in the Water-Tetrahydropyran System at High Pressure” *Mendeleev Communications*, 2: 62–63 (1995).

Fan, X., Xu, L., Liu, L., Yang, M., Zeng, Q., and Yang, M., “Polarization response of methane encapsulated in water cages”, *Computational and Theoretical Chemistry* 1013: 52–56 (2013).

Fleischer, E. B., and Janda, K. C., “Prediction of Clathrate Structure Type and Guest Position by Molecular Mechanics”, *Journal of Physical Chemistry A*, 117: 4001–4010 (2013).

Fleyfel, F., and Devlin, J. P., “FT-IR spectra of 90 K films of simple, mixed and double clathrate hydrates of trimethylene oxide, methyl chloride, CO₂, THF and ethylene oxide containing decoupled D₂O”, *Journal of Physical Chemistry*, 92: 631 (1988).

Fleyfel, F., Richardson, H. H., and Devlin, J. P., “Comparative SO₂ infrared spectra: type I and II clathrate hydrate films, large gas-phase clusters and anhydrous crystalline films”, *Journal of Physical Chemistry*, 92: 36 (1990).

Ford, T. A., and Ramasami, P., “Ab initio studies of the properties of some halogen-bonded complexes of ammonia, water, phosphine and hydrogen sulphide”, *Computational and Theoretical Chemistry*, 990: 227–235 (2012).

Frank, H. S., and Wen, W. Y., “III. Ion-solvent interaction. Structural aspects of ion-solvent interaction in aqueous solutions: a suggested picture of water structure”, *Discussions of the Faraday Society*, 24: 133-140 (1957).

Franklin-Mergarejo, R., Rubayo-Soneira, J., Halberstadt, N., Ayed, T., Bernal-Uruchurtu, M. I., Hernández-Lamoneda, R., and Janda, K. C., “An ab Initio Calculation of the Valence Excitation Spectrum of H₂O...Cl₂: Comparison to Condensed Phase Spectra”, *Journal of Physical Chemistry A*, 113: 7563–7569, (2009).

Gaussian 09, Revision A.1, FRISCH, M. J.; Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H. P., Izmaylov, A. F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J. L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, Jr., J. A., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J.

J., Brothers, E., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J. M., Klene, M., Knox, J. E., 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., Martin, R. L., Morokuma, K., Zakrzewski, V. G., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Dapprich, S., Daniels, A. D., Farkas, Ö., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cioslowski, J., and Fox, D. J. *Gaussian, Inc.*, Wallingford CT, (2009).

Geng, C. Y., Wen, H., and Zhou, H., “Molecular Simulation of the Potential of Methane reoccupation during the Replacement of Methane Hydrate by CO₂”, *Journal of Physical Chemistry A*, 113: 5463–5469 (2009).

Ginderen, P. V., Herrebout, W. A., and van der Veken, B. J., “van der Waals Complex of Dimethyl Ether with Carbon Dioxide”, *Journal of Physical Chemistry A*, 107: 5391-5396 (2003).

Goedecker, S., Teter, M., Hutter, J., “Separable dual-space Gaussian pseudopotentials”, *Journal of Physical Review B*, 54: 1703-1710 (1996).

Gomes, J.A.G., Gossage, J.L., Balu, H., Kesmez, M., Bowen, F., Lumpkin, R.S., Cocke, D.L., “Experimental and theoretical study of the atmospherically important O₂- H₂O complex”, *Spectrochimica Acta Part A*, 61: 3082–3086 (2005).

Grabowski, S.J., “Ab Initio Calculations on Conventional and Unconventional Hydrogen Bonds Study of the Hydrogen Bond Strength”, *Journal of Physical Chemistry A*, 105: 10739 (2001).

Grabowski, S.J., Sokalski, W.A., “Different types of hydrogen bonds: correlation analysis of interaction energy components”, *Journal of Physical Organic Chemistry*, 18: 779–784 (2005).

Grimme, S., Antony, J., Schwabe, T., Mück-Lichtenfeld, C., “Density functional theory with dispersion corrections for supramolecular structures, aggregates, and complexes of (bio)organic molecules” *Organic and Biomolecular Chemistry*, 5: 741–758 (2007).

Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S., Krieg, H., “A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H–Pu”, *The Journal of Chemical Physics*, 132: 154104–154119 (2010).

Gulluru, D.B., Devlin, J.P., “Rates and mechanisms of conversion of ice nanocrystals to ether clathrate hydrates: Guest-Molecule catalytic effects at -120 K”, *Journal of Physical Chemistry A*, 110: 1901-1906 (2006).

Hassel, O., “Structural aspects of interatomic charge-transfer bonding”, *Nobel Lectures in Chemistry*, 1963–1970; Elsevier: Amsterdam (1972).

Henry, B.R., Turnbull, D.M., Sowa, M.G., “CH stretching overtone spectra of trimethylene oxide and trimethylene sulfide”, *The Journal of Physical Chemistry*, 100: 13433-13438 (1996).

Hernandez, J., Uras, N., Devlin, J.P., “Coated ice nanocrystals from water-adsorbate vapor mixtures: Formation of ether-CO₂ clathrate hydrate nanocrystals at 120 K”, *Journal of Physical Chemistry B*, 102: 4526 (1998).

Ida, T., Mizuno, M., Endo, K., “Electronic state of small and large cavities for methane hydrates”, *Journal of Computational Chemistry*, 23: 1071-1075 (2002).

Ida, T., Endo, K., Matsumoto, D., Kato, N., Mizuno, M., Suzuki, Y., Tadokoro, M., “Dynamic and static behaviors of CH₄ and CO₂ in small and large cavities of hydrate”, *Journal of Molecular Structure*, 1032: 275-280 (2013).

Inerbaev, T.M., Belosludov, V.R., Belosludov, R.V., Sluiter, M., Kawazoe, Y., Kudoh, J.-I., “Theoretical Study of Clathrate Hydrates with Multiple Occupation”, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 48: 55-60 (2004).

Internet: “The use of halogen bonding to address interactions in which halogen atoms function as electron-donors is conceptually misleading and contrasts with the clear tendency, well-documented in the literature, to name such $-X\cdots H-Y$ interactions differently (i.e., hydrogen bonds)”, <http://www.iupac.org/web/ins/>, See 2009-032-1-100.

Jacobson, L.C., Matsumoto, M., Molinero, V., “Order parameters for the multistep crystallization of clathrate hydrates”, *Journal of Chemical Physics*, 135: 074501-1074501-7 (2011a).

Jacobson, L.C., Molinero, V., “Can Amorphous Nuclei Grow Crystalline Clathrates? The Size and Crystallinity of Critical Clathrate Nuclei”, *Journal of the American Chemical Society*, 133: 6458-6463 (2011b).

Janda, K.C., Kerenskaya, G., Goldscheleger, I.U., Apkarian, V.A., Fleischer, E.B., “UV-Visible and Resonance Raman Spectroscopy of halogen molecules in clathrate-hydrates”, *Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2008)*, Vancouver, British Columbia, CANADA, July 6-10, (2008).

Janda, K.C., Bernal-Uruchurtu, M. I.; Hernández-Lamonedá, R., “On the Unusual Properties of Halogen Bonds: A Detailed ab Initio Study of X₂-(H₂O) (1-5) clusters (X = Cl and Br)”, *Journal of Physical Chemistry A*, 113: 5496-5505 (2009).

Janda, K.C., Franklin-Mergarejo, R. Rubayo-Soneira, J. Halberstadt, N. Ayed, T. Bernal-Uruchurtu, M. I., Hernández-Lamonedá, R., “Large Shift and Small Broadening of Br₂ Valence Band upon Dimer Formations with H₂O: An ab initio study”, *Journal of Physical Chemistry A*, 115: 5983-5991 (2011).

Johnson, E.R., Keinan, S., Mori-Sánchez, P., Contreras-García, J. Cohen, A.J., Yang, W. “Revealing Noncovalent Interactions”, *Journal of the American Chemical Society*, 132: 6498–6506 (2010).

Jones, C.Y., Marshall, S.L., Chakoumakos, B.C., Rawn, C.J., Ishii, Y., “Structure and Thermal Expansivity of Tetrahydrofuran Deuterate Determined by Neutron Powder Diffraction”, *Journal of Physical Chemistry B*, 107: 6026 (2003).

Jorgensen, W.L., Rablen, P.R., Lockman, J.W., “Ab initio study of hydrogenbonded complexes of small organic molecules with water”, *The Journal of Physical Chemistry A*, 102: 3782-3797 (1998).

Kerenskaya, G., Goldschleger, I.U., Apkarian, V.A., Janda, K.C., “Spectroscopic Signatures of Halogens in Clathrate Hydrate Cages. 1. Bromine”, *Journal of Physical Chemistry A*, 110: 13792-13798 (2006).

Kerenskaya, G., Goldschleger, I. U., Apkarian, V. A., Janda, K.C., “Polymorphism in Br₂ Clathrate Hydrates”, *Journal of Physical Chemistry A*, 112: 787 (2008).

Kerenskaya, G., Bernal-Uruchurtu, M.I., Janda, K.C., “Structure, spectroscopy and dynamics of halogen molecules interacting with water”, *International Reviews in Physical Chemistry*, 28: 223-265 (2009).

Khan, A., “Theoretical studies of CH₄(H₂O)₂₀, (H₂O)₂₁, (H₂O)₂₀, and fused dodecahedral and tetrakaidecahedral structures: How do natural gas hydrates form?”, *Journal of Chemical Physics*, 110: 11884-11889 (1999).

Khan A., “Theoretical studies of CO₂(H₂O)_{20,24,28} clusters: stabilization of cages in hydrates by CO₂ guest molecules”, *Journal of Molecular Structure: Theochem*, 664-665: 237-245 (2003).

Kim, D.Y., Park, Y., Lee, H., “Tuning clathrate hydrates: Application to hydrogen storage”, *Catalysis Today*, 120: 257–261 (2007).

Kim, K.H., Kim Y., “Theoretical Studies for Lewis Acid-Base Interactions and C-H...O Weak Hydrogen Bonding in Various CO₂ Complexes”, *Journal of Physical Chemistry A*, 112: 1596-1603 (2008).

Kjaergaard, H.G., Robinson, T.W., Howard, D.L., Daniel, J.S., Headrick, J.E., Vaida, V., “Complexes of Importance to the Absorption of Solar Radiation”, *Journal of Physical Chemistry A*, 107: 10680-10686 (2003).

Koh, C.A., “Towards a fundamental understanding of natural gas hydrates”, *Chemical Society Reviews*, 31: 157-167 (2002).

Kolandaivel, P., Vijayakumar, S., “Red-shifted and improper blue-shifted hydrogen bonds in dimethyl ether (DME)(n) (n=1-4) and hydrated (DME)(n) (n=1-4) clusters. A theoretical study”, *Journal of Molecular Structure*, 734: 157–169 (2005).

- Krallafa, A., Lebsir, F., Bouyacoub, A., Bormann, D., “Theoretical investigations of CH₄, C₂H₆, CO₂ and N₂ guest molecules into a dodecahedron water cluster cavities”, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 864: 42–47 (2008).
- Kulig, W., Kubisiak, P., Cwiklik, L., “Steric and Electronic Effects in the Host-Guest Hydrogen Bonding in Clathrate Hydrates”, *Journal of Physical Chemistry A*, 115: 6149–6154 (2011).
- Kumar, P., Sathyamurthy, N., “Theoretical studies of host-guest interaction in gas hydrates”, *Journal of Physical Chemistry A*, 115: 14276–14281 (2011).
- Kumar, P., Mishra, B.K., Sathyamurthy, N., “Density functional theoretic studies of host–guest interaction in gas hydrates”, *Computational and Theoretical Chemistry*, 1029: 26–32 (2014).
- Kundu, T.K., Pal, S., “Pentagonal dodecahedron methane hydrate cage and methanol system-An ab initio study”, *Journal of Chemical Sciences*, 125: 379–385 (2013).
- Lane, J.R., Contreras-Garca, J., Piquemal, J.P., Miller, B.J., Kjaergaard, H.G., “Are bond critical points really critical for hydrogen bonding?”, *Journal of Chemical Theory and Computation*, 9: 3263–3266 (2013).
- Lee, S.L., Sahu, P.K., Chaudhari, A., “Theoretical investigation for the hydrogen bond interaction in THF-water complex”, *Chemical Physics Letters*, 386: 351–355 (2004).
- Lee, S.L., Sahu, P.K., “Hydrogen-bond interaction in 1:1 complexes of tetrahydrofuran with water, hydrogen fluoride, and ammonia: A theoretical study”, *The Journal of Chemical Physics*, 123: 044308 (2005).
- Lee, S.L., Sahu, P.K., “Hydrogen-bond interactions in THF-H₂O-HF: A theoretical study”, *International Journal of Quantum Chemistry*, 107: 2015–2023 (2007).
- Legon, A. C., Thumwood, J. M. A., Waclawik, E.R., “The Interaction of Water and Dibromine in the Gas Phase: An Investigation of the Complex H₂O...Br₂ by Rotational Spectroscopy and Ab Initio Calculations”, *Chemistry-A European Journal*, 8: 940–950, (2002).
- Lemke, K.H., Seward, T.M., “Ab initio investigation of the structure, stability, and atmospheric distribution of molecular clusters containing H₂O, CO₂, and N₂O”, *Journal of Geophysical Research*, 113: D19304 (2008).
- Liang, S., Kusalik, P.G, “Explorations of gas hydrate crystal growth by molecular simulations”, *Chemical Physics Letters*, 494: 123–133 (2010).
- Liang, S., Kusalik, P.G, “The Mobility of Water Molecules through Gas Hydrates”, *Journal of the American Chemical Society*, 133: 1870–1876 (2011a).

Liang, S., Rozmanov, D., Kusalik, P. G., “Crystal Growth Simulations of Methane Hydrates in The Presence of Silica Surfaces”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13: 19856-74 (2011b).

Liu, Y., Zhao, J., Xu, J., “Dissociation mechanism of carbon dioxide hydrate by molecular dynamic simulation and ab initio calculation”, *Computational and Theoretical Chemistry*, 991: 165–173 (2012).

Liu, Y., Zhao, J., Li, F., Chen, Z., “Appropriate Description of Intermolecular Interactions in the Methane Hydrates: An Assessment of DFT Methods”, *Journal of Computational Chemistry*, 34: 121–131 (2013).

Loboda, O., Goncharuk, V., “Theoretical study on icosahedral water clusters”, *Chemical Physics Letters*, 484: 144–147 (2010).

Lowig, C., “Über eine Bromverbindungen und über BromDarstellung”, *Annales de chimie et de physique*, 42: 113-119 (1829).

Makarewicz, J., “Ab initio Intermolecular Potential Energy Surfaces of The Water-Rare Gas Atom Complexes”, *Journal of Chemical Physics*, 129: 184310 (2008).

Maroulis, G., Haskopoulos, A., “Interaction Electric Hyperpolarizability Effects in Weakly Bound H₂O...Rg (Rg, He, Ne, Ar, Kr and Xe) Complexes”, *Journal of Physical Chemistry A*, 114: 8730–8741 (2010).

Martins, J.B.L., Politi, J.R.S., Garcia, E., Vilela, A.F.A., Gargano, R., “Theoretical Study of CH₄-CH₄, CHF₃-CH₄, CH₄-H₂O, and CHF₃-H₂O Dimers”, *Journal of Physical Chemistry A*, 113: 14818–14823 (2008).

Martins, J.B., Politi, J.R., Garcia, E., Vilela, A.F., Gargano, R., “Theoretical study of CH₄-CH₄, CHF₃-CH₄, CH₄-H₂O, and CHF₃-H₂O dimers”, *Journal of Physical Chemistry A*, 113: 14818-23 (2009).

Marx, D., Hutter, J., “In Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry Proceedings, 2nd ed.”: Grotendorst, J., Ed.; *John von Neumann Institut für Computing 3*; Forschungszentrum Jülich: Jülich, Germany, (2000).

Maşlakçı, Z., “Etilen Oksit, Dimetil Eter, Trimetilen Oksit ve Tetrahidrofuran Eterlerinin H₂O ile Oluşturdukları Komplekslerinin Teorik Olarak İncelenmesi”, (Yüksek Lisans Tezi), *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta, (2010).

Mayer, P.M., Guest, M.F., “Does tetrahydrofuran ring open ionization and dissociation? A TPES and TPEPICO investigation”, *The Journal of Physical Chemistry A*, 113: 10923-10932 (2009).

Mizuno, K., Masuda, Y., “Roles of the ether oxygen in hydration of tetrahydrofuran studied by IR, NMR, and DFT calculation methods”, *The Journal of Physical Chemistry B*, 113: 906-915 (2009).

Moin, S.T., Lim, L.H.V., Hofer, T.S., Randolf, B.R., Rode, B.M., “Sulfur Dioxide in Water: Structure and Dynamics Studied by an Ab Initio Quantum Mechanical Charge Field Molecular Dynamics Simulation”, *Inorganic Chemistry*, 50: 3379–3386 (2011).

Monreal, I.A., Cwiklik, L., Jagoda-Cwiklik, B., Devlin J.P., “Classical to Nonclassical Transition of Ether-HCN Clathrate Hydrates at Low Temperature”, *Journal of Physical Chemistry Letters*, 1: 290-294 (2010).

Monreal, I.A., Devlin, J.P., Maslakci, Z., Cicek, M.B., Uras-Aytemiz, N., “Controlling Nonclassical Content of Clathrate Hydrates Through the Choice of Molecular Guests and Temperature”, *Journal of Physical Chemistry A*, 115: 5822-5832 (2011).

Newby, J.J., Peebles, R.A., Peebles, S.A., “Structure of the Dimethyl Ether van der Waals Complex from Microwave Spectroscopy”, *Journal of Physical Chemistry A*, 108: 11234-11240 (2004).

Nohra, M., Wooo, T.K., Alavi, S., Ripmeester, J.A., “Molecular dynamics Gibbs free energy calculations for CO₂ capture and storage in structure I clathrate hydrates in the presence of SO₂, CH₄, N₂, and H₂S impurities”, *Journal of Chemical Thermodynamics*, 44: 5-12 (2012).

Nowaczyk, A., Geil, B., Schildmann, S., Böhmer, R., “Guest motion in tetrahydrofuran clathrate hydrate studied by deuterium nuclear magnetic resonance”, *Physical Review B*, 80: 144303 (2009).

Park, Y., Kim, D.Y., Lee, J.W., Huh, D.G., Park, K.P., Lee, J., Lee, H., “Sequestering carbon dioxide into complex structures of naturally occurring gas hydrates”, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103: 12690–12694 (2006).

Pathak, A.K., Mukherjee, T., Maity, D.K., “Microhydration of X₂ gas (X = Cl, Br, and I): a theoretical study on X₂.nH₂O clusters (n = 1-8)”, *Journal of Physical Chemistry A*, 112: 744 (2008).

Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M., “Generalized Gradient Approximation Made Simple”, *Physical Review Letters*, 77: 3865 (1996).

Peterson, K.A., Dunning, T.H., “Benchmark calculations with correlated molecular wave functions. VII. Binding energy and structure of the HF dimer”, *Journal of Chemical Physics*, 102: 2032-2041 (1995).

Prasad, P.S.R., Sowjanya, Y., Prasad, K.S., “Micro-Raman investigations of mixed gas hydrates”, *Vibrational Spectroscopy*, 50: 319–323 (2009).

Popelier, P.L.A., “Characterization of a Dihydrogen Bond on the Basis of the Electron Density”, *Journal of Physical Chemistry A*, 102: 1873-1878 (1998).

Popelier, P., "Atoms in Molecules", ISBN: 0 582 36798 0, **Pearson Education Limited**, England, Pp: 164, (2000).

Ramachandran, C.N., Ruckenstein, E., "Water Clustering in the Presence of a CO₂ Molecule", **Computational and Theoretical Chemistry**, 966: 84-90 (2011).

Ramya, K.R., Venkatnathan, A., "Stability and reactivity of methane clathrate hydrates: Insights from density functional theory", **Journal of Physical Chemistry A**, 116: 7742-7745 (2012).

Ramya, K.R., Venkatnathan, A., "Characterization of interaction energy and vibrational Raman spectra of nitrogen clathrate hydrates", **Computational and Theoretical Chemistry**, 1023: 1-4 (2013).

Ramya, K.R., Kumar, R., Venkatnathan, A., "Energy and spectral characteristics of hydrogen occupied pure and tetrahydrofuran doped water cages", **Computational and Theoretical Chemistry**, 1039: 28-32 (2014).

Ramondo, F., Sodeau, J.R., Roddis, T.B., Williams, N.A., "An ab initio and experimental study of bromine on low-temperature water clusters and ice surfaces", **Physical Chemistry Chemical Physics**, 2: 2309-2318 (2000).

Richardson, H.H., Wooldridge, P.J., Devlin, J.P., "FT-IR spectra of vacuum deposited clathrate hydrates of oxirane H₂S, THF and ethane", **Journal of Chemical Physics**, 83: 4387 (1985).

Ripmeester, J.A., Ratcliffe, C.I., "¹²⁹Xe NMR studies of clathrate hydrates: New guests for structure II and structure H", **Journal of Physical Chemistry**, 94: 8773-8776 (1990).

Rivelino, R., Canuto, S., "An ab initio study of the hydrogen-bonded H₂O:HCN and HCN:H₂O isomers", **Chemical Physics Letters**, 322: 207-212 (2000).

Rousina-Webb, A., Leek, D.M., Ripmeester, J., "Effect of Clathrate Hydrate Formation and Decomposition on NMR Parameters in THF-D₂O Solution", **Journal of Physical Chemistry B**, 116: 7544-754 (2012).

Scheiner, S., Grabowski, S.J., Kar, T., "Influence of Hybridization and Substitution on the Properties of the CH...O Hydrogen Bond", **Journal of Physical Chemistry A**, 105: 10607-10612 (2001).

Siuda, P., Uras-Aytemiz, N., Sadlej, J., "Microsolvation of HCl within the cold NH₃ clusters", **Journal of Physical Chemistry A**, 112: 11423-11430 (2008).

Sloan, E.D., "Fundamental principles and applications of natural gas hydrates", **Nature**, 426: 353-359 (2003).

Sloan, E.D., Koh, C.A., "Clathrate Hydrates of Natural Gases. 3rd Ed., CRC Press, **Taylor & Francis Group**, New York, (2008).

Solimannejad, M., Alkorta, I., Elguero, J., “Weakly Bound Complexes of N₂O: Ab Initio Theoretical Analysis Toward the Design of N₂O Receptors”, *Journal of Physical Chemistry A*, 111: 2077-2083 (2007).

Srivastava, H.K., Sastry, G.N., “Viability of Clathrate Hydrates as CO₂ Capturing Agents: A Theoretical Study”, *Journal of Physical Chemistry A*, 115: 7633–7637 (2011).

Stackelberg, Von M., “Solid gas hydrates”, *Naturwissenschaften*, 36: 327-33;359-62 (1949).

Strobel, T.A., Hester, K.C., Koh, C.A., Sum, A.K., Sloan, E.D., “Properties of the clathrates of hydrogen and developments in their applicability for hydrogen storage”, *Chemical Physics Letters*, 478: 97–109 (2009).

Struzhkin, V.V., Militzer, B., Mao, W.L., Mao, H.K., Hemley, R.J., “Hydrogen Storage in Molecular Clathrates”, *Chemical Reviews*, 107: 4133-4151 (2007).

Sum, A.K., Burruss, R.C., Sloan, Jr. E.D., “Measurement of clathrate hydrates via Raman spectroscopy”, *Journal of Physical Chemistry*, 101: 7371 (1997).

Susilo, R., Alavi, S., Moudrakovski, I.L., Englezos, P., Ripmeester, J.A., “Guest-host hydrogen bonding in structure H clathrate hydrates”, *Chemical Physics and Physical Chemistry*, 10: 824 (2009).

Takeya, S., Udachin, K.A., Moudrakovski, I.L., Susilo, R., Ripmeester, J.A., “Direct Space Methods for Powder X-ray Diffraction for Guest-Host Materials: Applications to Cage Occupancies and Guest Distributions in Clathrate Hydrates”, *Journal of the American Chemical Society*, 132: 524–531 (2010).

Thanthiriwatte, K.S., Duke, J.S., Jackson, V.E, Felmy, A.R., Dixon, D.A., “High-Level Ab Initio Predictions of the Energetics of mCO₂·(H₂O)_n (n= 1-3, m = 1-12) Clusters”, *Journal of Physical Chemistry A*, 116: 9718-9729 (2012).

Truhlar, D.G., Zhao, Y., “The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four m06-class functionals and 12 other functionals”, *Theoretical Chemistry Accounts*, 120: 215–241 (2008).

Tsimpanogiannis, I.N., Stubos, A.K., “Chapter:5 Evaluation of Hydrogen Storage in Clathrate Hydrates: Review of Recent Advances”, *Clean Technology*, (ISBN 978-1-4398-3419-0), Pp:482, (2010).

Udachin, K., Enright, G.D., Ratcliffe, C.I., Ripmeester, J.A., “The Crystal Structure, Composition and Morphology of Bromine Hydrate”, *Journal of the American Chemical Society*, 119: 11481-11486 (1997).

Udachin, K.A., Ratcliffe, C.I., Ripmeester, J.A., “Structure, Composition, and Thermal Expansion of CO₂ Hydrate from Single Crystal X-ray Diffraction Measurements”, *Journal of Physical Chemistry B*, 105: 4200-4204 (2001).

Udachin, K., Alavi, S., Ripmeester, J.A., “Communication: Single crystal x-ray diffraction observation of hydrogen bonding between 1-propanol and water in a structure II clathrate hydrate”, *Journal of Chemical Physics*, 134: 121104 (2011).

Uras-Aytemiz, N., Sadlej, J., Devlin, J. P., Buch, V., “HCl Solvation at the Surface and within Methanol Clusters/Nanoparticles II: Evidence for Molecular Wires”, *Journal of Physical Chemistry B*, 110: 21751-21763 (2006).

Uras-Aytemiz, N., Monreal, I.A., Devlin, J. P., “Communication: Quantitative Fourier-transform infrared data for competitive loading of small cages during all-vapor instantaneous formation of gas-hydrate aerosols”, *Journal of Chemical Physics*, 135: 141103 (2011).

Uras-Aytemiz, N., Cwiklik, L., Devlin, J.P., “Tracking all-vapor instant gas-hydrate formation and guest molecule populations: A possible probe for molecules trapped in water nanodroplets”, *Journal of Chemical Physics*, 137: 204501 (2012).

Uras-Aytemiz, N., and Devlin, J.P., “Fourier-transform infrared probing of remarkable quantities of gas trapped in cold homogeneously nucleated nanodroplets” *Journal of Chemical Physics*, 139: 021107 (2013).

Van der waals, J.H., Platteuw, J. C., “Clathrate Solutions”, *Advances in Chemical Physics*, 2: 1–57 (1959).

Vandevonede, J., Krack, M., Mohamed, F., Parrinello, M., Chassaing, T., Hutter, J., “Quickstep: fast and accurate density functional calculations using a mixed Gaussian and plane waves approach”, *Computer Physics Communications*, 167: 103-128 (2005).

Van Mourik, T., Dunning, T.H., “Ab initio characterization of the structure and energetics of the ArHF complex”, *Journal of Chemical Physics*, 107: 2451-2462 (1997).

Vatamanu, J., Kusalik, P.G., “Molecular Insights into the Heterogeneous Crystal Growth of sI Methane Hydrate”, *Journal of Physical Chemistry B*, 110: 15896-15904 (2006).

Vatamanu, J., Kusalik, P.G., “Observation of two-step nucleation in methane hydrates”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12: 15065-15072 (2010).

Verges, M.B., Kitchin, S.J., Harris, K.D.M., Zugic, M., Koh, C.A., “Dynamic Properties of the Tetrahydrofuran Clathrate Hydrate, Investigated by Solid State ²H NMR Spectroscopy”, *Journal of Physical Chemistry B*, 105: 2699-2706 (2001).

Warshel, A., “Computer Modeling of Chemical Modeling in Enzymes and Solutions”, ISBN: 0-471-18440-3, *Wiley*, New York, Pp:236, (1997).

Wojtulewski, S., Grabowski, S., “Blue-shifting C-H...Y intramolecular hydrogen bonds – DFT and AIM analyses”, *Journal of Chemical Physics*, 309: 183-188 (2005).

Woon, D.E., Dunning, T.H., Peterson, K.A., “An ab initio investigation of the N₂-HF complex: Accurate structure and energetic”, *Journal of Chemical Physics*, 104: 5883-5891 (1996).

Xantheas, S.S., Kirov, M.V., Fanourgakis, G.S., “Identifying the most stable networks in polyhedral water clusters”, *Chemical Physics Letters*, 461: 180–188 (2008).

Xantheas, S.S., Yoo, S., Kirov, M.V., “Low-Energy Networks of the T-Cage (H₂O)₂₄ Cluster and Their Use in Constructing Periodic Unit Cells of the Structure I (sI) Hydrate Lattice”, *Journal of the American Chemical Society*, 131: 7564–7566 (2009).

Xantheas, S.S., Yoo, S., "Communication: The Effect of Dispersion Corrections on the Melting Temperature of Liquid Water", *Journal of Chemical Physics*, 134: 121105 (2011).

Xu, L., Wang, X., Liu, L., Yang, M., “First-principles investigation on the structural stability of methane and ethane clathrate hydrates”, *Computational and Theoretical Chemistry*, 977: 209–212 (2011).

Yang, W., Contreras-García, J., Johnson, E.R., “Analysis of hydrogen–bond interaction potentials from the electron density: Integration of non-covalent interaction regions”, *Journal of Physical Chemistry B*, 115: 12983–12990 (2011).

Yedlapalli, P., Lee, S., Lee, J.W., “Stable Occupancy of Hydrogen Molecules in H₂ Clathrate Hydrates and H₂ + THF Clathrate Hydrates Determined by Ab Initio Calculations”, *Journal of Thermodynamics*, 2010: 1 (2010).

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Zafer MAŞLAKCI

Doğum Yeri ve Yılı : ERMENEK, 1983

Medeni Hali : Evli

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Konya Gazi Lisesi

Lisans : Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi,
Kimya Bölümü

Yüksek Lisans : SDÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya

Bilimsel Makaleler

Aysegul Uygun, Songul Şen, Nevin Aytemiz, Tahir Tilki, Ayse Gul Yavuz, **Zafer Maşlakçı**, Çiğdem Karabacak, Mustafa Yavuz, Some Novel Conducting Polythiophene Derivatives: Theoretical Analysis, Synthesis, Characterization and Electroreological Properties, Journal of Macromolecular Science Part A, Part A, Vol. 47, No. 5, 2010.

Abrey Monreal and J. Paul Devlin, **Zafer Maşlakçı**, M. Bora Çiçek, and Nevin Uras-Aytemiz, Controlling Nonclassical Content of Clathrate Hydrates Through the Choice of Molecular Guests and Temperature, J. Phys. Chem. A, 115, 5822-5832, 2010.

J. Paul Devlin, F. Mine Balcı, **Zafer Maşlakcı** and Nevin Uras-Aytemiz, CO₂ and C₂H₂ in cold nanodroplets of oxygenated organic molecules and water, J. Chem. Phys. 141, 18C506, 2014.

Nevin Uras-Aytemiz, F.Mine Balcı, **Zafer Maşlakcı**, Hasan Özsoy, and J. Paul Devlin, Molecular Modes and Dynamics of HCl and DCl Guests of Gas Clathrate Hydrates, J. Phys. Chem. A, 119, 9018-9026, 2015.

Uluslararası kongre ve sempozyum

A.Uygun, S.Sen, AG. Yavuz, T.Tilki, Ç.Karabacak, **Zafer Maşlakcı**, M.Yavuz, N.Aytemiz, A.F.Özdemir, Synthesis and Characterization of Poly[3-(2,5-Dimethyl-4-tienyl) Phenyl Tiyophene] (P3DMTPT): Electrorheological Properties the some Electrical Properties of the P3DMTPT/n-InP Structure,, New Delhi, India, APA 2008.

Zafer Maşlakcı, Nevin Uras-Aytemiz, First Principles Study on Orientational Defects in Ice Ih: Effect of Adsorbates, EGU General Assembly 2009, held 19-24 April, 2009 in Vienna, Austria, 2009.

Özgün Boylu, **Zafer Maşlakcı** and Nevin Uras-Aytemiz, A Theoretical Study of the Structure of Nitric Acid Hydrates Crystals, Chemical Physics IX Çeşme/İzmir 14-16 October, Turkey, 2010.

Zafer Maşlakcı and Nevin Uras-Aytemiz, Molecular Cluster of X-(H₂O)_m (m=1-2) (X=DME, EO, TMO, THF): Structure, Energy and Spectroscopy, Chemical Physics IX Çeşme/İzmir 14-16 October, Turkey, 2010.

Zafer Maşlakcı, Nevin Uras-Aytemiz, M. Bora Çiçek, J. Paul Devlin, Comparison of Classical and Nonclassical Infrared-Band Frequencies for Clathrate Hydrates of Ethers with HCN, SO₂ and C₂H₂ as Small Cage Guests, The 2nd International Conference on Computation for Science and Technology, Niğde, 09-11 July, Turkey, 2012.

Zafer Maşlakcı, Nevin Uras-Aytemiz, J. Paul Devlin, Comparison of Classical and Nonclassical Infrared-Band Frequencies for Clathrate Hydrates of Ethers with HCN and C₂H₂ as Small Cage Guests, Chemical Physics Congress-X, Ankara, 10-12 Ekim, 2012.

Nevin Uras-Aytemiz, **Zafer Maşlakcı**, F.Mine Balcı, Paul Devlin, Clathrate Hydrates From All-Vapor Method: Experiment and Theory, XI. Chemical Physics Congress, İstanbul, 17-18 October, 2014.

Nevin Uras-Aytemiz, **Zafer Maşlakcı**, Paul Devlin, Clathrate hydrates from all-vapor method: competition for small cage guest molecule occupancy, International Symposium on Molecular Chemistry, İstanbul, 18-19, December, 2014.

Ulusal kongre ve sempozyum

Zafer Maşlakcı and Nevin Uras-Aytemiz, Dimetil Eter, Etilen Oksit, Trimetilen Oksit ve Tetrahidrofuran Eterlerinin H₂O ile Oluşturdukları Hidrojen Bağlı Kümelerin Spektroskopik Olarak incelenmesi, XI. Ulusal Spektroskopi Kongresi, 23-26 Haziran, Ankara, 2009.

Zafer Maşlakcı and Nevin Uras-Aytemiz, Dimetil Eter, Etilen Oksit, Trimetilen Oksit ve Tetrahidrofuran Eterlerinin H₂O ile Oluşturdukları Hidrojen Bağlı Kümelerin Spektroskopik Olarak incelenmesi, 24. Ulusal Kimya Kongresi, 29 Haziran-2 Temmuz, Zonguldak, 2010.

Zafer Maşlakcı, Nevin Uras-Aytemiz, Klatrat Hidratlarda Küçük ve Büyük Kafes Konuk Moleküllerin Etkileşimlerinin Teorik olarak İncelenmesi, 5. Fiziksel Kimya Kongresi, Konya, 16-19 Mayıs 2015.