

ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ATMOSFERİK OKSİDASYON MEKANİZMASINDAKİ SEÇİLİ
REAKSİYONLARIN KİNETİK SÜREÇLERİNİN MODELLENMESİ VE
HESAPLAMALI KİMYA YÖNTEMLERİYLE İNCELENMESİ

Damla ATAKENT

FİZİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ANKARA
2023

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ATMOSFERİK OKSİDASYON MEKANİZMASINDAKİ SEÇİLİ REAKSİYONLARIN KİNETİK SÜREÇLERİNİN MODELLENMESİ VE HESAPLAMALI KİMYA YÖNTEMLERİYLE İNCELENMESİ

Damla ATAKENT

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ömer YAVAŞ

Eş Danışman: Dr. Aşan BACAK

İklim değişikliği, sera etkisi, hava kirliliği gibi karmaşık mekanizmaların temelinde atmosferik reaksiyonlar önemli bir rol oynamaktadır. Bu mekanizmalardan biri dünya atmosferinin oksidasyon mekanizmasıdır. Atmosferin oksidasyon mekanizması, bir kimyasal türün oksijen içeren bir bileşik ile reaksiyonunu içerir. Hidroksiller (OH ve HO₂) ve azot oksitler (NO, NO₂) gibi katalitik döngülerin de katıldığı, ozonun kaybedildiği ve yeniden üretildiği Chapman döngüsü oksidasyon mekanizmasının en önemli döngüsüdür. Bu mekanizmadaki reaksiyonlar günümüze dek farklı deneysel tekniklerle ve teorik model çalışmaları ile çözümlenmeye çalışılmıştır. Deneysel çalışmalarla belirlenen bu reaksiyonların reaksiyon hız sabitleri, deneysel süreçlerin sebep olduğu belirsizlikleri içermektedir. Bu belirsizlikleri düzeltebilmek için hız sabitlerinin teorik model çalışmaları ile desteklenmesi gerekmektedir. Bu çalışma kapsamında Atmosferimizin oksidasyon mekanizmasında yer alan gaz fazı reaksiyonları TARLA AECL'de bulunan FT-CIMS ile deneysel olarak gerçekleştirilmeden önce, Tıpalı Akış Reaktörü (PFR) modeli seçilerek CHEMKIN Pro ile modellenmiştir. Bunlara ek olarak, Gaussian 16 ve ChemRate yazılımları ile reaksiyonların kinetik süreçleri modellenmiştir.

Temmuz 2023, 107 sayfa

Anahtar Kelimeler: Hesaplamalı kimya, oksidasyon mekanizması, atmosfer kimyası, reaksiyon kinetiği, Gaussian, CHEMKIN Pro, ChemRate, AECL, TARLA

ABSTRACT

MSc. Thesis

SELECTED REACTIONS IN ATMOSPHERIC OXIDATION MECHANISM MODELING OF KINETIC PROCESSES AND INVESTIGATION BY COMPUTATIONAL CHEMISTRY METHODS

Damla ATAKENT

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Ömer YAVAŞ

Co-Supervisor: Dr. Aşan BACAK

Atmospheric reactions play a significant role in the basis of complex mechanisms such as climate change, greenhouse effect and air pollution. One of these mechanisms is the oxidation mechanism of the earth's atmosphere. The oxidation mechanism of the atmosphere involves the reaction of a chemical species with an oxygen-containing compound. The Chapman cycle is the most important cycle of the oxidation mechanism, in which catalytic cycles such as hydroxyls (OH and HO₂) and nitrogen oxides (NO, NO₂) are also involved, and ozone is lost and regenerated. The reactions in this mechanism have been tried to be solved with different experimental techniques and theoretical model studies until today. The reaction rate constants of these reactions, which are determined by experimental studies, include the uncertainties caused by the experimental processes. To correct these uncertainties, rate constants need to be supported by theoretical model studies. In this study, before the gas phase reactions in the oxidation mechanism of our atmosphere were carried out experimentally with FT-CIMS in TARLA AECL, the Plugged Flow Reactor (PFR) model was selected and modeled with CHEMKIN Pro. In addition to these, the kinetic processes of the reactions were modeled with Gaussian 16 and ChemRate software.

July 2023, 107 sayfa

Key Words: Computational chemistry, oxidation mechanism, atmospheric chemistry, reaction kinetics, Gaussian, CHEMKIN Pro, ChemRate, AECL, TARLA

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca çalışmalarına destek olan danışman hocam sayın Prof. Dr. Ömer Yavaş'a, TÜBİTAK Lider Araştırmacı projesinde araştırmacı olarak yer almamı sağlayan ve tezimle ilgili çalışmalarında laboratuvarını ve araştırma altyapısını kullandıran, çalışmamın her aşamasında yaptığı bilimsel mentorluk ile kişisel ve bilimsel gelişimime büyük katkı sağlayan eş danışmanım Dr. Aşan Bacak'a, sürekli desteği ve fedakarlıklarıyla her zaman yanımda olup desteğini esirgemeyen eşim Kemal Atakent'e ve çalışmalarım süresince teşvik eden ve destekleyen arkadaşım Günce Göç'e teşekkür ederim.

Bu tez çalışması, ‘‘TÜBİTAK 2232 Lider Araştırmacılar Programı’’ kapsamındaki 118C211 proje numaralı ‘‘Quantification of natural oxidation capacity of the atmosphere and exploring free radical chemistry’’ isimli proje tarafından desteklenmiştir.

Damla ATAKENT
Ankara, Temmuz 2023

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI

ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ.....	3
2.1 Dünya Atmosferi	3
2.1.1 Dünya atmosferinin oluşumu, bileşimi ve yapısı	3
2.1.2 Dünya atmosferinin oksidasyon mekanizması	7
2.2 Temel Reaksiyon Kinetiği	12
2.2.1 Reaksiyon derecesi ve moleküleritesi.....	12
2.2.2 Çarpışma teorisi.....	14
2.2.3 Reaksiyon mekanizmalarının termodinamik özellikleri.....	16
2.3 Akış Tüpü Kimyasal İyonizasyon Kütle Spektrometresi (FT-CIMS)	17
3. MATERYAL VE YÖNTEM	20
3.1 Tıpalı Akış Tüpü Reaktörü	20
3.2 Hesaplamalı Kimya Yöntemleri	21
3.2.1 Moleküler mekanik.....	21
3.2.1.1 Potansiyel enerji yüzeyleri.....	21
3.2.1.2 Optimizasyon teknikleri	23
3.2.1.3 Kuvvet alanı yöntemleri.....	24
3.2.2 Elektronik YAPI MODELLERİ	25
3.2.2.1 Born-Oppenheimer yaklaşımı	27
3.2.2.2 Geleneksel geçiş durumu teorisi (GGDT)	28
3.2.2.3 Hartree – Fock yöntemi (HF)	29
3.2.2.4 Møller – Plesset pertürbasyon teorisi (MP)	32
3.2.3 Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT, Density Functional Theory).....	32
3.2.3.1 Minnesota fonksiyonelleri (M06-2X)	33

3.2.4 Gaussian temel setleri.....	33
3.2.4.1 Minimal temel setleri	35
3.2.4.2 Bölünmüş - değerlik temel setleri	36
3.2.4.3 Polarizasyon temel setleri	37
3.3 Reaksiyon Hız Sabiti Hesaplama Yöntemleri	38
3.3.1 Rice-Ramsperger-Kessel-Marcus (RRKM) teori	38
3.3.2 Temel denklem.....	38
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	42
4.1 HO ₂ + NO Reaksiyonu	42
4.1.1 Kinetik model sonuçları	43
4.1.2 Hesaplamalı kimya sonuçları	48
4.1.3 Reaksiyon hız sabiti hesaplama sonuçları	50
4.2 OH + NO ₂ reaksiyonu.....	51
4.2.1 Kinetik model sonuçları	53
4.2.2 Hesaplamalı kimya sonuçları	56
4.2.3 Reaksiyon hız sabiti hesaplama sonuçları	58
4.3 CH ₄ + OH Reaksiyonu	59
4.3.1 Kinetik model sonuçları	61
4.3.2 Hesaplamalı kimya sonuçları	64
4.3.3 Reaksiyon hız sabiti hesaplama sonuçları	66
4.4 NO + O ₃ Reaksiyonu.....	66
4.4.1 Kinetik model sonuçları	67
4.4.2 Hesaplamalı kimya sonuçları	69
4.4.3 Reaksiyon hız sabiti hesaplamaları.....	71
4.5 HO ₂ + O ₃ Reaksiyonu.....	72
4.5.1 Kinetik model sonuçları	73
4.5.2 Hesaplamalı kimya sonuçları	76
4.5.3 Reaksiyon hız sabiti hesaplama sonuçları	79
5. TARTIŞMA ve SONUÇ.....	80
5.1 Gelecek Çalışmalar	93
KAYNAKLAR	98
ÖZGEÇMİŞ.....	106

SİMGELER DİZİNİ

°C	Santigrat
A	Frekans Faktörü
CH ₃	Metil
CH ₄	Metan
CO ₂	Karbondiyoksit
E _a	Aktivasyon Enerjisi
F	Demir
H ₂	Hidrojen
H ₂ O	Su
He	Helyum
HO ₂	Hidroperoksil
K	Kelvin
N ₂	Nitrojen
NH ₃	Amonyak
Ni	Nikel
NO	Nitrojen Oksit
NO ₂	Nitrojen Dioksit
O ₂	Oksijen
O ₃	Ozon
OH	Hidroksit
P	Basınç
SiO ₂	Silikat
ν	Titreşim Frekansı
σ	Stefan-Boltzman Sabiti

Kısaltmalar

AECL	Atmosfer ve Çevre Kimyası Laboratuvarı
------	--

AO	Atomik Orbital
B3LYP	Becke-3-parameter-Lee–Yang–Parr Yöntemi
CCSD	Çiftlenmiş Küme Yöntemleri
CFC	Kloroflorokarbonlar
CI	Konfigürasyon Etkileşimi
DEF	Dünya Ekonomik Formu
DFT	Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi
DSÖ	Dünya Sağlık Örgütü
EGU	Avrupa Yerbilimleri Birliği
FF	Kuvvet Alanı
G16	Gaussian 16
GD	Geçiş Durumu
GGDT	Geleneksel Geçiş Durumu Teorisi
HF	Hartree-Fock
IPCC	Uluslararası İklim Değişikliği Paneli
IR	Kızılötesi
IRC	İç Reaksiyon Koordinatı
JPL	Jet İtki Laboratuvarı
M06-2X	Minnesota Fonksiyonelleri
MP	Moller – Plesset
NIST	Ulusal Standartlar ve Teknoloji Enstitüsü
PES	Potansiyel Enerji Yüzeyi
PFR	Tıpalı Akış Reaktörü
PSR	Mükemmel Karışan Reaktör
QST	Eşzamanlı Geçiş Kılavuzlu Yarı Newton
SAR	Yapı-Aktivite İlişkisi Yöntemi
STO	Slater Tipi Orbitaller
UV	Morötesi
UV-VIS	Morötesi-Görünür Bölge
VOC	Organik Uçucu Bileşikler

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Miller-Urey deneyi şematik gösterimi ve sonuçları (Miller 1953).....	3
Şekil 2.2 Modern dünya atmosferinin sıcaklık profili görünümü	5
Şekil 2.3 Dünya'nın kızılötesi spektrumu görünümü	6
Şekil 2.4 1896'da Svante Arrhenius tarafından tanımlanan (Arrhenius 1896), Dünya üzerinde yüzeyden giden kızılötesi radyasyonu emen ve yayan t ek katmanlı atmosfer modeli	6
Şekil 2.5 Dünya atmosferinin oksidasyon mekanizması şeması.....	9
Şekil 2.6 (a) r_A yarıçaplı A molekülünün v bağlı hızıyla r_B yarıçaplı B molekülüne yaklaşımı görünümü	14
Şekil 2.7 Akış Tüpü Kimyasal İyonizasyon Kütle Spektrometresi şematik görünümü.....	18
Şekil 3.1 Tıpalı akış tüpü reaktörü şeması	20
Şekil 3.2 Varsayımsal bir ABC molekülü için PES dört boyutlu olmalıdır ($3N - 6 = 3$ koordinat serbestlik derecesine ek olarak enerji için bir boyut) ..	22
Şekil 3.3 Çok boyutlu potansiyel enerji yüzeyleri	24
Şekil 3.4 Kuvvet alanı enerjisinin temel öğeleri şeması	25
Şekil 3.5 Reaksiyon yolunun şematik gösterimi	28
Şekil 3.6 Gauss fonksiyonunun (mor eğri) hidrojen atomu 1s AO (atomik orbital) ile karşılaştırılması.....	34
Şekil 3.7 2p orbitallerinin Li baz setine dahil edilerek geri bağlanmaya izin verildiği durum (Engel 2013).....	35
Şekil 3.8 Bir atom etrafındaki küresel olmayan elektron dağılımı	37
Şekil 3.9 Elektron dağılımı merkezi, polarizasyon fonksiyonları yardımı ile atomlar arasındaki bağ bölgesine kaymaktadır.....	37
Şekil 4.1 FT-CIMS'te yer alan akış tüpü şeması	44
Şekil 4.2 Kırıy kolda gerçekleşen eşitlik 4.2 sonucunda HO_2 üretilir.	46
Şekil 4.3 Kırıy kolda üretilen HO_2 ile NO ana tüpte eşitlik 4.1 ile OH ve NO_2 oluşturur.....	46
Şekil 4.4 Reaktanların (solda) ve ürünlerin (sağda) minimuma optimize edilmiş geometrik yapıları görünümü	48
Şekil 4.5 Geçiş durumu molekülünün optimize edilmiş geometrik yapısı görünümü	49
Şekil 4.6 $HO_2 + NO$ reaksiyonu için toplam enerji grafiği	50
Şekil 4.7 $HO_2 + NO$ reaksiyonu için Arrhenius grafiği. Kırmızı veri bu çalışma kapsamında yapılan hesaplamalar sonucu elde edilen, mavi veri deneysel (Bardwell, 2003) verilerdir	51

Şekil 4.8 FT-CIMS'te yer alan akış tüpü şeması	53
Şekil 4.9 Yan kolda gerçekleşen eşitlik 4.3 sonucunda OH üretilir	54
Şekil 4.10 Yan kolda üretilen OH ile NO ₂ ana tüpte eşitlik 1.14 ve eşitlik 4.4 ile HNO ₃ ve HO ₂ NO oluşturulur.....	54
Şekil 4.11 Reaktanların (solda) ve ürünlerin (sağda) minimuma optimize edilmiş geometrik yapıları görünümü	56
Şekil 4.12 Geçiş durumu molekülünün optimize edilmiş geometrik yapısı görünümü..	57
Şekil 4.13 OH + NO ₂ reaksiyonu için toplam enerji grafiği	58
Şekil 4.14 OH + NO ₂ reaksiyonu için Arrhenius grafiği. Kırmızı veri bu çalışma kapsamında yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen, mavi veri deneysel (Mornell, 2010) verilerdir	58
Şekil 4.15 FT-CIMS'te yer alan akış tüpü şeması	61
Şekil 4.16 Yan kolda gerçekleşen eşitlik 4.6 sonucunda OH üretilir	62
Şekil 4.17 Yan kolda üretilen OH ile CH ₃ ana tüpte eşitlik 4.7 ve eşitlik 4.8 ile CH ₃ , H ₂ O ve C ₂ H ₆ oluşur	62
Şekil 4.18 Reaktanların (solda) ve ürünlerin (sağda) minimuma optimize edilmiş geometrik yapıları görünümü	64
Şekil 4.19 Geçiş durumu molekülünün optimize edilmiş geometrik yapısı görünümü..	64
Şekil 4.20 CH ₄ + OH reaksiyonu için toplam enerji grafiği.....	65
Şekil 4.21 CH ₄ + OH reaksiyonu için Arrhenius grafiği. Kırmızı veri bu çalışma kapsamında yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen, mavi veri deneysel (Srinivasan, 2005) verilerdir	66
Şekil 4.22 FT-CIMS'te yer alan akış tüpü şeması	68
Şekil 4.23 Ana tüpte gerçekleşen NO + O ₃ reaksiyonu sonucu NO ₂ ve O ₂ oluşur.....	69
Şekil 4.24 Reaktanların (solda) ve ürünlerin (sağda) minimuma optimize edilmiş geometrik yapıları görünümü	70
Şekil 4.25 Geçiş durumu molekülünün optimize edilmiş geometrik yapısı görünümü..	70
Şekil 4.26 NO + O ₃ reaksiyonu için toplam enerji grafiği	71
Şekil 4.27 NO + O ₃ reaksiyonu için Arrhenius grafiği. Kırmızı veri bu çalışma kapsamında yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen, mavi veri deneysel (Atkinson, 2004) verilerdir.....	72
Şekil 4.28 FT-CIMS'te yer alan akış tüpü şeması	74
Şekil 4.29 Kıyı kolda gerçekleşen eşitlik 4.2 sonucunda HO ₂ üretilir.	75
Şekil 4.30 Yan kolda üretilen HO ₂ ile ana tüpte O ₃ eşitlik 4.10 ve eşitlik 4.11 reaksiyonları sonucunda O ₂ , H ₂ O ₂ ve H ₂ O oluşur.....	75
Şekil 4.31 Reaktanların (solda) ve ürünlerin (sağda) minimuma optimize edilmiş geometrik yapıları görünümü	77
Şekil 4.32 Geçiş durumu molekülünün optimize edilmiş geometrik yapısı görünümü..	77

Şekil 4.33 HO ₂ +O ₃ reaksiyonu için toplam enerji grafiği	78
Şekil 4.34 HO ₂ + O ₃ reaksiyonu için Arrhenius grafiği. Kırmızı veri bu çalışma kapsamında yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen, mavi veri deneysel (Atkinson, 2004) verilerdir.....	79
Şekil 5.1 Bir reaksiyon hız sabitindeki belirsizliğe örnek grafik	81
Şekil 5.2 O ₃ troposferik yükünün reaksiyonlara göre fraksiyonel belirsizlikleri (Newsome, 2017)	81
Şekil 5.3 HO ₂ + NO reaksiyonu için (a) PSR teorik, (b) PFR teorik ve (c)FT-CIMS deneysel konsantrasyona karşı temas süresi verilerinin (Bardwell 2003) sonuçları	83
Şekil 5.4 Eşitlik 5.2 yan kol model sonucu.....	85
Şekil 5.5 Eşitlik 5.4 yan kol model sonucu.....	85
Şekil 5.6 (a) Chakraborty'nin makalesinde 6-311 G(d,p) temel seti ile B3LYP yöntemi hesaplanmış olan toplam potansiyel enerji grafiği, (b) bu çalışma kapsamında aynı yöntem ile hesaplanmış olan enerji grafiği.....	86
Şekil 5.7 (a) Bravo-Perez'in çalışmasında (Bravo-Perez 2005) ve (b) B3LYP ve MP2 yöntemi 6-311G(d,p) baz seti ile hesaplanan geçiş durumlarının geometrileri.....	88
Şekil 5.8 CH ₄ + OH reaksiyonu için B3LYP yöntemi 6-311(d,p) temel seti ile hesaplanarak çizdirilmiş Arrhenius grafiği.	89
Şekil 5.9 Eşitlik 5.11 kanalı için enerji grafiği.....	92
Şekil 5.10 Tasarlanan ve tahmin ettirilen geçiş durumu moleküllerinin şemaları.....	97

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1 HO ₂ + NO reaksiyonu için önceki çalışmaların özeti tablosu.....	43
Çizelge 4.2 CHEMKIN arayüzünde PFR modeli için kullanılan giriş konsantrasyonları, akış tüpünde gerçekleşen reaksiyonlar	47
Çizelge 4.3 HO ₂ + NO reaksiyonu için reaktanların, ürünlerin ve geçiş durumunun hesaplanmış harmonik frekans (cm ⁻¹) ve eylemsizlik momenti (GHz) değerleri çizelgesi	49
Çizelge 4.4 HO ₂ + NO reaksiyonu için 300 - 2000 K için hesaplanan kinetik parametrelerin sonuçları	51
Çizelge 4.5 OH + NO ₂ reaksiyonu için önceki çalışmaların özeti tablosu	52
Çizelge 4.6 CHEMKIN arayüzünde PFR modeli için kullanılan giriş konsantrasyonları, akış tüpünde gerçekleşen reaksiyonlar	55
Çizelge 4.7 OH + NO ₂ reaksiyonu için reaktanların, ürünlerin ve geçiş durumunun frekans (cm ⁻¹) ve eylemsizlik momenti (GHz) değerleri çizelgesi	57
Çizelge 4.8 OH + NO ₂ reaksiyonu için 300 - 2000 K için hesaplanan kinetik parametrelerin sonuçları	59
Çizelge 4.9 CH ₄ + OH reaksiyonu için önceki çalışmaların özeti tablosu.....	60
Çizelge 4.10 CHEMKIN arayüzünde PFR modeli için kullanılan giriş konsantrasyonları, akış tüpünde gerçekleşen reaksiyonlar	63
Çizelge 4.11 OH + NO ₂ reaksiyonu için reaktanların, ürünlerin ve geçiş durumunun frekans (cm ⁻¹) ve eylemsizlik momenti (GHz) değerleri çizelgesi	65
Çizelge 4.12 CH ₄ + OH reaksiyonu için 300 - 2000 K için hesaplanan kinetik parametrelerin sonuçları	66
Çizelge 4.13 NO + O ₃ reaksiyonu için önceki çalışmaların özeti tablosu	67
Çizelge 4.14 CHEMKIN arayüzünde PFR modeli için kullanılan giriş konsantrasyonları, akış tüpünde gerçekleşen reaksiyonlar	69
Çizelge 4.15 NO+O ₃ reaksiyonu için reaktanların, ürünlerin ve geçiş durumunun frekans (cm ⁻¹) ve eylemsizlik momenti (GHz) değerleri çizelgesi	71
Çizelge 4.16 NO+O ₃ reaksiyonu için 300 - 2000 K için hesaplanan kinetik parametrelerin sonuçları	72
Çizelge 4.17 CH ₄ + OH reaksiyonu için önceki çalışmaların özeti tablosu	73
Çizelge 4.18 CHEMKIN arayüzünde PFR modeli için kullanılan giriş konsantrasyonları, akış tüpünde gerçekleşen reaksiyonlar	76
Çizelge 4.19 HO ₂ +O ₃ reaksiyonu için reaktanların, ürünlerin ve geçiş durumunun frekans (cm ⁻¹) ve eylemsizlik momenti (GHz) değerleri çizelgesi	78
Çizelge 4. 20. HO ₂ +O ₃ reaksiyonu için 300 - 2000 K için hesaplanan kinetik parametrelerin sonuçları	79

1. GİRİŞ

Dünya Ekonomik Forumu'nun (WEF) son raporuna göre insanlığın karşı karşıya olduğu uzun vadeli en büyük tehdit iklim değişikliğidir (Anonymous 2021). İklim değişikliğinin antropojenik etkiler nedeniyle gerçekleştiği, Uluslararası İklim Değişikliği Paneli'nin (IPCC) bilimsel değerlendirmeleri sonucu kabul edilmiştir. Bu antropojenik etkilere bir örnek, Dünya Sağlık Örgütü'nün (DSÖ) belirlediği kirletici sınır konsantrasyon değerlerinin üzerinde ölçülmüş olan sera gazı salınım miktarlarıdır. Diğer yandan DSÖ istatistiklerine göre, hava kirliliği küresel ölüm sebepleri arasında dördüncü sıradadır ve her yıl yaklaşık 7 milyon erken ölüme yol açmaktadır (Anonymous 2021). Buna ek olarak hava kirliliği, çocuk ve bebeklerin öğrenme, hafıza, sözel ve sayısal IQ'ları üzerinde de olumsuz etki oluşturmaktadır (Castagna vd., 2022).

İklim değişikliği, sera etkisi, hava kirliliği gibi karmaşık mekanizmaların temelinde atmosferik reaksiyonlar önemli bir rol oynamaktadır. Bu mekanizmalardan biri dünya atmosferinin oksidasyon mekanizmasıdır. Atmosferin oksidasyon mekanizması, bir kimyasal türün oksijen içeren bir bileşik ile reaksiyonunu içerir. Hidroksiller (OH ve HO₂) ve azot oksitler (NO, NO₂) gibi katalitik döngülerin de katıldığı, ozonun kaybedildiği ve yeniden üretildiği Chapman döngüsü oksidasyon mekanizmasının en önemli döngüsüdür (Larin 2019). Bu mekanizmadaki reaksiyonlar günümüze dek farklı deneysel tekniklerle ve teorik model çalışmaları ile çözümlenmeye çalışılmıştır. Deneysel çalışmalarla belirlenen bu reaksiyonların reaksiyon hız sabitleri, deneysel süreçlerin sebep olduğu belirsizlikleri içermektedir. Bu belirsizlikleri düzeltebilmek için hız sabitlerinin teorik model çalışmaları ile desteklenmesi gerekmektedir.

Bu tez çalışması kapsamında, Ben Newsome ve Mat Evans'ın makalelerinde derlemiş oldukları, troposferik ozon (O₃) ve hidroksit radikalının (OH) troposfer ve stratosferdeki konsantrasyonlarında en yüksek belirsizliğe sebep olan beş reaksiyon incelenmiştir (Newsome ve Evans, 2017). Bu reaksiyonların optimizasyonları, geçiş durumu (GD) optimizasyonları, frekans ve iç reaksiyon koordinatı (IRC) hesaplamaları, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT), Minnesota Fonksiyonelleri (M06-2X) ve birleşik küme (CCSD) yöntemleri ile Gaussian 16 (G16) ile gerçekleştirilmiştir.

Belirlenen temel parametreler kullanılarak ChemRate yazılımı ile farklı sıcaklıklara ve basınçlara göre reaksiyon hız sabitleri hesaplanmıştır. Hesaplanan hız sabitleri literatürdeki hız sabitleri ile karşılaştırılarak teorik modellerdeki hatalar belirlenmiştir.

Ek olarak, bu reaksiyonların bir akış tüpü reaktörü içerisinde nasıl gerçekleştirilecekleri de CHEMKIN yazılımı ile modellenerek, reaktanların ve ürünlerin giriş ve çıkış konsantrasyonları zamana bağlı olarak hesaplanmıştır.

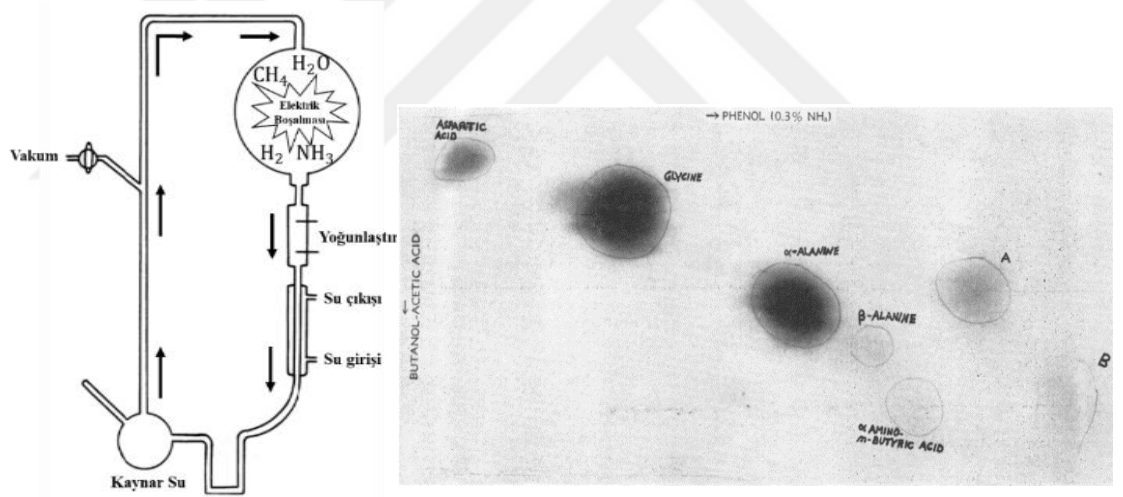
Böylelikle Atmosfer ve Çevre Kimyası Laboratuvarı'nda (AECL) bulunan Kimyasal İyonizasyon Kütle Spektrometresi düzeneği ile yapılacak deneyler için öncül hesaplamalı kimya çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu karmaşık mekanizmaların kinetik özelliklerinin anlaşılması için laboratuvar deneyleri ve teorik model çalışmalarının birbirini destekleyerek geliştirilmesi sağlanmaya çalışılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 Dünya Atmosferi

2.1.1 Dünya atmosferinin oluşumu, bileşimi ve yapısı

Kimyasal evrim ve yaşamın başlangıcı ile ilgili ilk fikir, Alexandre Oparin tarafından ortaya atılmıştır. Bu fikir, Dünya'nın ilk atmosferinin, metan (CH_4), amonyak (NH_3), su (H_2O) ve hidrojen (H_2) oluştuğunu öngörmektedir (Oparin 1938). Bu hipoteze dayanarak Stanley Miller, Dünya'nın ilkel atmosferinde meydana gelmiş olan reaksiyonları taklit eden, indirgeyici bileşikler (CH_4 , NH_3 , H_2) ile H_2O 'nun elektrik boşalmasıyla üretilen serbest radikallerinin reaksiyona girdiği bir deney (Miller-Urey Deneyi) gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.1 Miller-Urey deneyi şematik gösterimi ve sonuçları (Miller 1953)

Bu çalışma, bu reaksiyonların ürünleri arasında farklı aminoasitlerin tespit edilmesi ile sonuçlanarak yaşamın başlangıcı hakkında önemli bilgiler edinilmiştir (Miller 1953).

Bugün sahip olduğumuz en iyi bilgilere göre 13,8 milyar yıl önce evren büyük patlama ile oluşmuştur. Daha sonra gerçekleşen füzyon reaksiyonları sonucunda Güneş ve gezegencikler oluşmaya başlamıştır. 4,6 milyar yıl önce Güneş etrafındaki kütle çekimi

sonucu, çekirdeği nikel (Ni) ve demir (Fe), mantosu silikat (SiO_2) içeren Dünya oluşmuştur (Sugitani 2022).

İlk atmosfer hidrojen (H) ve helyum (He) içermekte olan yoğun ve sıcak bir atmosferdir. H ve He, yüksek sıcaklığın etkisi ile Dünya'nın kütle çekimi etkisinden çıkarak uzaya kaçmıştır.

Dünya üzerindeki volkanik patlamalar dünyanın kendisinde yer alan, su (H_2O), karbondioksit (CO_2), metan (CH_4) ve amonyağın (NH_3) atmosfere salınmasına sebep olmuştur. Volkanlardan kaçan gazlar Dünya etrafında bir atmosfer zarfı oluşturmuş ve Dünya, suyu yoğunlaştıracak kadar soğumaya başlamıştır.

Su ilk göllerde, denizlerde ve okyanuslarda birikmeye başlamıştır. Dünyada yaşam, Mavi-yeşil alg (siyanobakteri) adı verilen ilk su organizmaları ile ortaya çıkmıştır. Mavi-yeşil algler, H_2O ve CO_2 moleküllerini parçalayarak moleküler oksijenin (O_2) serbest kalmasını ve dünya atmosferine ilk defa serbest oksijen salınmasını sağlamıştır (Budyko 1987). Atmosferde bulunan bazı oksijen (O_2) molekülleri, Güneş'in morötesi (UV) ışınlarından enerji emerek atomik oksijen atomlarını oluşturmuştur ve bu atomlar, kalan moleküler oksijenle (O_2) birleşerek ozon (O_3) moleküllerini oluşturmuştur. Serbest oksijenin varlığından önce yaşam okyanusla sınırlı iken ozonun varlığı ile karada da organizmalar gelişmiştir (Wayne 2000). Bütün bu evrelerden sonra güncel atmosferimiz yaklaşık olarak şu anki kompozisyonuna ulaşmıştır. Günümüzde atmosfer kompozisyonu, hacimce yaklaşık %78,08'i nitrojen, %20,95'i oksijen ve %0,93'ü argon, %0,04'ü CO_2 , H_2O , CH_4 ve O_3 'den oluşmaktadır.

Yeryüzüne en yakın katman olan troposfer yaklaşık kabaca ilk 10-17 km yükseklikte, stratosfer ise 30-40 km yükseklikte bulunmaktadır. Bu iki katman arasında sıcaklık gradyanının değiştiği sınır tropopoz olarak adlandırılır. Troposfer boyunca sıcaklık, tropopoza kadar yükseklik ile azalmaktadır. Bu noktadan sonra stratosfer boyunca sıcaklık artar. Diğer yandan atmosferde basınç yükseklikle azalmaktadır. Burada P_0 temel seviye basıncı, g yer çekim ivmesi, m gazların görelî moleküler kütlesi ve z yüksekliktir (Wayne 2000).

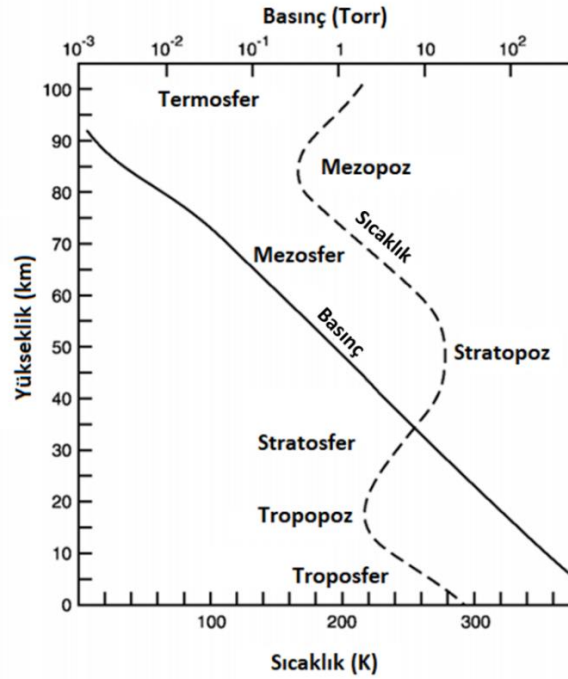
$$P = P_0 e(-mgz/kT) \quad (2.1)$$

Sera gazları atmosferin çok küçük bir yüzdesini oluşturmalarına rağmen, Dünya'nın radyan ısınıpı hapsederek uzaya kaçmasını engellemektedir.

Sera gazları tarafından soğurulan bu enerji, dünya yüzeyinin ısınmasını sağlar ve dünya, sıcaklığının dördüncü kuvvetiyle orantılı olarak kızılötesi (IR) ışıyım yayınlar. Bu olaya siyah cisim ışıması denir ve Stefan Boltzman Yasası ile ifade edilir.

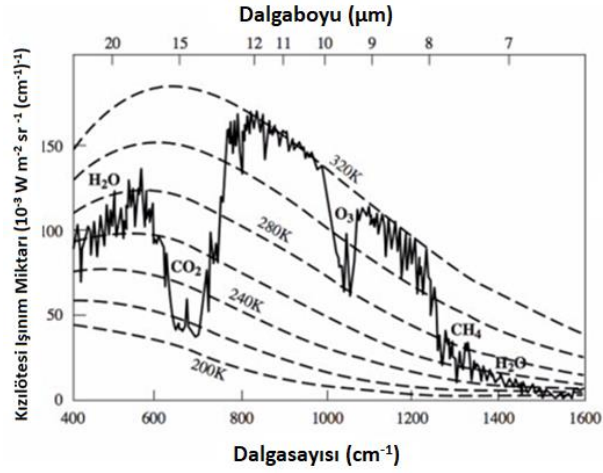
$$E = \sigma \cdot T_e^4 \quad (2.2)$$

Burada E birim alandaki ışıma akısı, σ Stefan- Boltzmann sabiti $5,67 \times 10^{-8} W m^{-2} K^{-4}$ 'dir.



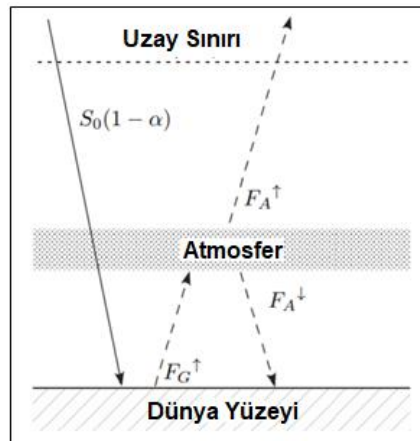
Şekil 2.2 Modern dünya atmosferinin sıcaklık profili görünümü (Finlayson-Pitts 2000)

Sera gazları, doğal yollarla ve insan kaynaklı salınımlarla atmosfere salınırlar. Gravitasyonel etkiler nedeni ile uzaya kaçmadan atmosferde asılı kalırlar. Bu moleküllerin bağ titreşim enerjisi ile uzaya kaçan IR ışıyım enerjisi aynı mertebededir. IR enerji, bu moleküller tarafından soğurulur ve bu da net bir ısı etkisine sebep olur ve bu olaya sera etkisi denir (Wayne 2000).



Şekil 2.3 Dünya'nın kızılötesi spektrumu görünümü (Wayne 2000).

Kesikli çizgiler farklı sıcaklıklarda siyah bir cisimden beklenen spektrumu temsil etmektedir. Spektruma göre, yaklaşık 700 cm^{-1} 'deki soğurma bandıyla CO_2 sera etkisine sebep olan en etkili sera gazıdır. Buna ek olarak, aslında 507 cm^{-1} ve 1050 cm^{-1} bantları ile dünya atmosferindeki en güçlü sera gazı, dağılımı doğrudan kontrol edilemeyen su buharıdır (Wayne 2000). Sera etkisi Joseph Fourier tarafından 1824 yılında ilk kez farkedilmiş ve 1896 yılında Svante Arrhenius tarafından da bilimsel olarak araştırılmaya başlanmıştır. Svante Arrhenius sera etkisi ile ilgili, Fourier'ın teorik ve Tyndall'ın deneysel çalışmalarını, tasarladığı basit iklim modeli ve hesaplamalar ile açıklamaya çalışmıştır.



Şekil 2.4 1896'da Svante Arrhenius tarafından tanımlanan (Arrhenius 1896), Dünya üzerinde yüzeyden giden kızılötesi radyasyonu emen ve yayan tek katmanlı atmosfer modeli (Archer 2006)

Burada S_0 güneşten gelen kısa dalga radyasyon akısı, α yüzey albedosu, $S_0(1 - \alpha)$ güneşten dünyaya gelen toplam elektromanyetik akı, $F_G^\uparrow$ yüzeyden atmosfere yansıyan elektromanyetik akı, $F_A^\uparrow$ atmosferden uzaya yansıyan akı, $F_A^\downarrow$ atmosferden dünyaya yansıyan akıdır (Archer 2006). Arrhenius'un 1896 yılında yayımlanan çalışması, sera etkisi ile ilgili teorilerin temeli olarak değerlendirilmektedir (Archer 2011). Arrhenius, atmosferdeki karbondioksit oranındaki değişimlerin, iklim değişikliklerinde kilit rol oynayabileceğini ileri sürmüştür. Arrhenius yaptığı çalışmalar ile atmosferdeki karbondioksit konsantrasyonunun iki katına ulaşması durumunda yüzeyde 6 C°'lik bir sıcaklık artışının gerçekleşeceğini öngörmüştür (Arrhenius 1896). IPCC değerlendirmelerine göre günümüzde bu değer en iyi senaryoya göre 1,5 C°, en kötü senaryoya göre 4 C° olarak öngörülmektedir (IPCC 2021).

2.1.2 Dünya atmosferinin oksidasyon mekanizması

Ozonun fotokimyasal süreçleri, Güneş radyasyonunun atmosferdeki çeşitli gazlarla, özellikle oksijenle etkileşimi tarafından yönetilmektedir. Ozon tabakasının oluşumu ile ilgili ilk teorik yaklaşım Sydney Chapman tarafından 1930'da önerilmiştir. UV radyasyonunun ozon üretiminden sorumlu olduğunu varsayan ve stratosferik fotokimyanın temelini oluşturan bu mekanizma Chapman mekanizması olarak adlandırılır ve dört farklı adımda incelenebilir (Warneck 1999).

- 1) Mekanizmanın ilk basamağında, 30 km'nin altındaki irtifalarda atomik oksijenin (O), O₂'nin güneşten gelen 242 nm'den daha düşük dalga boylu UV radyasyonu soğurması ile oluştuğunu öngörmüştür:



- 2) İkinci basamakta, 30 km'nin üzerindeki irtifalarda UV radyasyon miktarı keskin bir şekilde düşmektedir. Oksijen moleküllerinin güneş radyasyonu ile fotolize uğrayarak ayrışması, alt ve orta stratosferde daha yavaştır. Bunun sebebi yeterli enerjiye sahip fotonların eşitlik 1.3'te verilen Chapman reaksiyonunda üst stratosferde moleküler

oksijen tarafından emilmesidir. Bu fotonların çok azı atmosferin daha alt irtifalarına erişebilmektedir.

- 3) Oksijen atomları çok reaktif oldukları için oksijen molekülleri ile hızlı bir şekilde reaksiyona girerek ozon oluşturmaktadırlar. O, bir üçüncü molekülün varlığında (genellikle O₂ veya N₂) O₂ ile hızlıca reaksiyona girer.



Bu reaksiyon atmosferde ozon üreten tek reaksiyondur. Bu özel reaksiyon çok hızlı bir oranda ilerler, ömrü stratosferde çok kısadır, tipik olarak 1 saniyeden azdır. Bu nedenle, oksijen atomları ayrıştıktan hemen sonra ozonu oluşturur. Ozon, UV radyasyonunu güçlü bir şekilde emer.

- 4) Ozon, güneşten gelen 240 ve 320 nm aralığındaki radyasyonu soğurarak yeniden O₂ ve O'ya ayrışır.

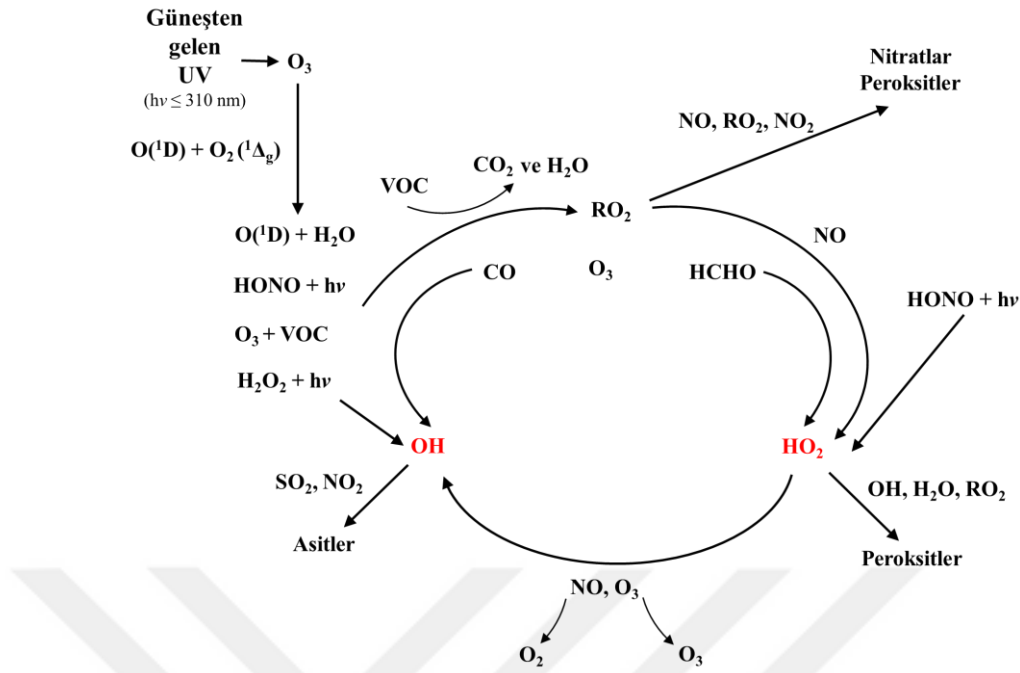


Oksijen atomlarının ömürleri çok kısa olduğundan, ayrışmadan sonra ozonu hızlı bir şekilde yeniden oluştururlar ve bu dalga boylarındaki fotonların enerjisini termal enerjiye dönüştürürler (bu termal enerji, 1.4 eşitliğindeki üçüncü molekül olan M atomuna verilen enerjidir).

- 5) Ek olarak, ozon atomik oksijenle reaksiyona girebilir ve yeniden iki tane oksijen molekülü oluşturabilir



Dünya üzerinde günde üretilen toplam ozon kütlesi yaklaşık 400 milyon ton, küresel ozon kütlesi ise yaklaşık 3 milyar tondur, yani Güneş her gün ozon tabakasının yaklaşık %12'sini üretmektedir (Aquila vd. 2013).



Şekil 2.5 Dünya atmosferinin oksidasyon mekanizması şeması (Kubistin 2010)

Ölçümler, stratosferdeki gerçek ozon miktarının, Chapman mekanizması tarafından tahmin edilenden yaklaşık 2 kat daha az olduğunu göstermiştir.

Bu sonuç, Chapman mekanizmasına ek ozon yıkım mekanizmalarının mevcut olduğunu göstermektedir. Ozon yıkımına katkı sağlayan bu ek mekanizmalar Katalitik Kayıp Döngüleri olarak adlandırılmıştır ve bu mekanizmaya hidrojen radikalleri (HO_x), nitrojen oksit radikalleri (NO_x), halojen oksitler (ClO_x , BrO_x), ve organik uçucu bileşikler (VOC) gibi moleküller katılmaktadır.

- Hidrojen Oksit Radikalleri (HO_x)

OH ve HO_2 molekülleri HO_x kimyasal ailesi olarak adlandırılmaktadır. 1950'lerin sonlarında David Bates ve Marcel Nicolet tarafından, su buharının oksidasyonu ile başlatılan katalitik döngülerin, stratosferde O_3 'ün tüketim mekanizmasında yer alabileceği keşfedilmiştir. Su buharı stratosferde iki şekilde üretilmektedir: CH_4 'ün oksidasyonu ile veya troposferden stratosfere taşınarak. Stratosferde, su buharı eşitlik 1.5 tarafından üretilen $\text{O}(^1\text{D})$ ile oksitlenir:



Eşitlik 2.6 tarafından üretilen hidroksil radikali OH, O₃ ile reaksiyona girerek hidroperoksi radikali (HO₂) üretir ve HO₂ de O₃ ile reaksiyona girer:



Eşitlik 2.6 ile HO_x üretilirken, eşitlik 2.7 ve eşitlik 2.8 reaksiyon dizisi ile O₃ tüketilmektedir. Katalitik döngü HO_x kaybı gerektirir:



HO_x kataliz reaksiyonları alt stratosferde O₃'ün önemli oranda azalmasına neden olmakla beraber O₃'ü yok eden zincirleme reaksiyonları tetiklemektedir (Larin 2019).

- Nitrojen Oksit Radikalleri (NO_x)

NO ve NO₂ molekülleri NO_x kimyasal ailesi olarak adlandırılmaktadır. 1970'lerde ilk olarak Paul Crutzen, NO_x'ların stratosferik katalitik kimyadaki rolünü ortaya çıkarmıştır. Stratosferde NO, O₃ ile hızla reaksiyona girerek NO₂ üretmekte ve daha sonra üretilen NO₂ fotolize uğramaktadır:



NO ve NO₂ arasındaki bu döngü, gündüz saatlerinde yaklaşık bir dakikalık bir zaman ölçeğinde gerçekleşmektedir.

Eşitlik 2.10 ile üretilen NO₂ moleküllerinin bir kısmı eşitlik 2.5 ile üretilmiş olan O'nun bir kısmı ile reaksiyona girebilmektedir:



Döngüdeki hız sınırlayıcı adım eşitlik 2.12'dir, çünkü NO₂'nin fotolize uğrama veya O ile reaksiyona girme ihtimali bulunmaktadır. Katalitik döngü NO radikallerinin tüketilmesi ile gerçekleşir. Gündüz NO, güçlü radikal oksidan OH ile oksidasyona uğrayarak HNO₃ oluşturur:



Geceleri OH yoktur, çünkü H₂O'yu eşitlik 2.6 ile okside edecek uyarılmış oksijen atomları bulunmamaktadır. Geceleri NO_x kaybı, NO₂'nin O₃ ile oksidasyonu ve ardından NO₃ radikalının N₂O₅'e dönüştürülmesi yoluyla gerçekleşmektedir:



N₂O₅'in bu oluşumu sadece geceleri gerçekleşebilmektedir, çünkü gündüz saatlerinde NO₃ birkaç saniyelik bir zaman ölçeğinde fotolize uğrayarak tekrar NO₂ oluşturmaktadır:



NO_x oksidasyonunun ürünleri, HNO₃ ve N₂O₅, radikal olmayan türlerdir ve kimyasal kayıplarına oranla uzun ömürlüdürler (HNO₃ için haftalar, N₂O₅ için saatler ila günler) fakat sonunda NO_x'e geri dönüşmektedirler (Larin 2019).

Bunlara ek olarak, ClO_x ve BrO_x döngüleri de katalitik ozon kaybı döngüsünün bir parçasıdır. Bu döngülerin stratosferik O₃ kaybındaki etkisini ilk olarak 1974'te Mario Molina ve Sherwood Rowland, ortaya çıkarmışlardır. Çalışmalarında O₃ kaybının hızını stratosferdeki kloroflorokarbonların (CFC'lerin) ve diğer halokarbonların konsantrasyon bilgilerinden hesaplayabilmişlerdir (Molina 1974).

2.2 Temel Reaksiyon Kinetiği

2.2.1 Reaksiyon Derecesi ve Moleküleritesi

Bir kimyasal reaksiyon birden fazla adım veya aşamada ilerliyorsa, genel hızı veya hızı en yavaş adım olan hız belirleyici adımla sınırlıdır. Molekülerite, bir reaksiyonun hız belirleme aşamasına katılan moleküllerin veya iyonların sayısı olarak tanımlanır. Hız belirleme aşamasının geçiş durumunda reaksiyona giren iki türün birleştiği bir mekanizmaya bimoleküler denir. Tek bir tür geçiş durumunu oluşturursa, reaksiyon tek molekülü olarak adlandırılır. Üç bağımsız türün geçiş durumunda bir araya gelmesi gibi nispeten olasılık dışı duruma termoleküler denir.

Bir reaksiyonun derecesi, konsantrasyon terimlerinin üslerinin toplanması ile elde edilir. Reaksiyon derecesi, bir türün konsantrasyonunun üstelidir ve türün konsantrasyonunun reaksiyon hızını ne ölçüde etkilediğini gösterir.



Bu reaksiyon genel olarak üçüncü dereceden, A'da birinci dereceden, B'de ikinci dereceden ve C'de sıfır derecelidir (Atkins 2008).

2.1.1 Hız Yasası

Hız yasası, biri hariç tüm reaktanların büyük oranda mevcut olduğu izolasyon yönteminin basitleştirilmesiyle elde edilir. Hız, her bir reaktanın sırayla izole edilmesi ve diğer tüm moleküllerin büyük oranda fazla olmasını sağlayarak bulunur. Örneğin, bir reaktan B'nin konsantrasyonu reaktan A'ya göre çok fazlaysa B'nin konsantrasyonu reaksiyon boyunca sabit olarak kabul edilebilir.

$$v = k[A][B]^2 \quad (2.19)$$

[B]'nin başlangıç konsantrasyon değeri $[B]_0$ (reaksiyon sırasında neredeyse hiç değişmeyen) olarak kabul edilebilir.

$$v = k'[A] \text{ ve } k' = k[B]_0^2 \quad (2.20)$$

Gerçek hız yasası, sabit bir B konsantrasyonu varsayılarak birinci dereceden forma zorlandığı için, etkin hız yasası vekil-birinci dereceden (pseudo first-order) olarak sınıflandırılır ve k, sabit bir B konsantrasyonu için etkin hız sabiti olarak adlandırılır. Bunun yerine, A'nın konsantrasyonu çok fazlaysa ve dolayısıyla fiilen sabit olsaydı, o zaman hız yasası şu şekilde basitleşirdi:

$$v = k''[B]^2 \text{ ve } k'' = k[A]_0 \quad (2.21)$$

Genellikle izolasyon yöntemiyle birlikte kullanılan başlangıç hızları yönteminde, anlık hız, reaktanların birkaç farklı başlangıç konsantrasyonu için reaksiyonun başlangıcında ölçülür.

a) Birinci merteye reaksiyonlar için:

A reaktanından ürüne giden birinci merteye bir reaksiyon için hız yasası

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad \text{integre edilirse:} \quad \ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt \quad (2.22)$$

b) İkinci merteye reaksiyonlar için:

A ve B türlerinin reaktan, C ve D türlerinin ürün olduğu ikinci mertebeden bimoleküler bir reaksiyon için ikinci mertebeden Oran Yasası şu şekilde hesaplanır:

$$\text{Oran} = \frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} \quad (2.23)$$

$[A]_0 \neq [B]_0$ ve t anında her türün konsantrasyonu x olursa:

$$-dx/dt = -k([A]_0 - x) \cdot ([B]_0 - x) \quad (2.24)$$

Eşitlik 1.3'ün integrali alınırsa ürünlerin oluşum konsantrasyonları:

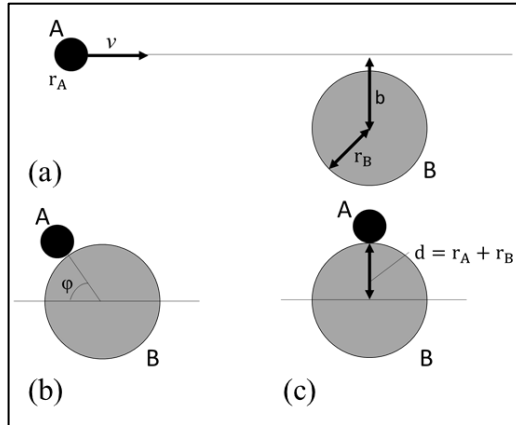
$$[C] = [D] = \frac{[A]_0[B]_0(1 - e^{([A]_0 - [B]_0)kt})}{(1 - e^{([A]_0 - [B]_0)kt})} \quad (2.25)$$

Olarak hesaplanır (Atkins 2008).

2.2.2 Çarpışma Teorisi

Reaksiyonların gerçekleşme mekanizmasını açıklamak için çarpışma teorisi geliştirilmiştir, çarpışma teorisi 1916'da Max Trautz tarafından önerilmiştir. Bu teoriye göre, moleküllerin ve atomların bilardo topları gibi sert ve yapısız küreler olduğu varsayılır. Moleküller temas edene kadar aralarında hiçbir etkileşim olmadığı, çarpışma anında boyutlarının ve şekillerinin korunduğu ve birbirlerine ne kadar sert vururlarsa vursunlar merkezlerinin yarıçaplarının toplamından daha yakın olamayacağı kabul edilmektedir. Moleküller reaksiyona girdiğinde, değerlik (bir atomun en dış kabuğunda bulunan elektronlardır) elektronları yeniden düzenlenir.

Ürünlerdeki son düzenleme daha kararlı olsa bile elektronların ilk düzenlemelerini bozmak için enerji gereklidir. Bu enerji, tepkimeye giren moleküllerin ürünlere dönüşmesi için aşmaları gereken bir enerji bariyeridir. Eğer bu enerji bariyeri aşılabılırsa, ileri yönde reaksiyon gerçekleşir, reaktanların bağları kopar ve farklı enerjilere sahip ürün veya ürünlere dönüşürler. Enerji bariyeri aşılamaz ise tepkime geri yönde gerçekleşir ve reaktanların enerji durumuna dönülür.



Şekil 2.6 (a) r_A yarıçaplı A molekülünün v bağıl hızıyla r_B yarıçaplı B molekülüne yaklaşımı görünümü. Çarpışma parametresi b , iki molekülün merkezleri arasındaki en yakın dikey mesafedir. (b) A ve B'nin ϕ açısı ile çarpışması

(c) A ve B'nin sekerek çarpışması, çarpışma parametresi $b = r_A + r_B$ 'dir. i iç durumundaki A atomu veya molekülünün j iç durumundaki B molekülü ile çarpışması için birkaç olası sonuç vardır (Pilling 1995):

- (i) Esnek çarpışma: Moleküllerin düzeni (bileşimi ve bağlanma modeli), moleküllerin iç durumu ve bağlı öteleme enerjisi değişiklikleri etkili değildir, tek değişiklik moleküllerin görelî hareketi yönündedir.
- (ii) Esnek olmayan çarpışma: İki molekül düzenlerini korur ancak iç durumlarını değiştirir.
- (iii) Reaktif çarpışma: İki molekül bir veya daha fazla yeni molekül oluşturmak üzere reaksiyona girer, örneğin m iç durumunda C ve n iç durumunda D.

Reaktif sert küreler modelinde, yarıçapları r_A ve r_B olan ve hızları v_A ve v_B olan iki A ve B küreleri çarpışmaktadır. B küresinin sabit olduğu ve A küresinin $v_A - v_B$ 'ye eşit görelî v hızıyla hareket ettiği kabul edilir. Çarpma parametresi olan b niceliği, iki molekülün merkezlerinin birbirine en yakın dikey yaklaşma mesafesi olarak tanımlanır. Çarpışmada A, b 'ye bağlı olan bir θ açısı boyunca sapar. Kafa kafaya çarpışma için $b=0$ ve $\theta = \pi$, $b > d$ için $\theta=0$, burada $d=r_A+r_B$ 'dir. Bir sapma meydana gelirse çarpışmanın meydana geldiği kabul edilir.

Toplam kesit S , A'ya B tarafından sunulan etkin hedef alan olarak tanımlanır, böylece $S = \pi d^2$ olur. Birim hacimde bulunan v hızındaki N_B tane B molekülü, merkezi A'nın yörüngesi etrafındaki bir πd^2 alanı içinde yer alan bir A molekülü ile çarpışmaya maruz kalacaktır. Böylece, birim zamanda, bir A molekülünün taradığı çarpışma hacmi $\pi d^2 v$ dir ve $N_B \pi d^2 v$ kadar molekül çarpışmalara maruz kalır.

Birim hacimde N_A tane A molekülü bulunuyorsa, birim zaman başına toplam çarpışma sayısı, $Z' = N_A N_B \pi d^2 v$ olur. T sıcaklığındaki bir gazda, moleküllerin hepsi aynı hıza sahip değildir, bunun yerine bir Maxwell hız dağılımı vardır ve ortalama değeri:

$$\bar{v} = (8k_B T / \pi \mu)^{1/2} \quad (2.26)$$

Burada μ indirgenmiş küttedir ve $m_A m_B / (m_A + m_B)$ 'e eşittir, buradan hareketle çarpışma sayısı:

$$Z' = N_A N_B \pi d^2 (8k_B T / \pi \mu)^{1/2} \quad (2.27)$$

Moleküller reaksiyona girecek kadar yaklaşmadan önce enerji bariyerini, E^0 'ı aşmalıdır. Sadece bu engeli aşmak için yeterli kinetik enerjiye sahip olan moleküller reaksiyona girecektir. Maxwell dağılımı için kesir $\exp(-E^0/RT)$ 'dir, burada $E^0 = L\varepsilon^0$ ve L, Avogadro sayısıdır. Tahmin edilen reaksiyon hızı ρ olur.

$$\rho = N_A N_B \pi d^2 (8k_B T / \pi \mu)^{1/2} \exp(-E^0/RT) \quad (2.28)$$

ve $k = \frac{\rho}{N_A N_B}$ denklemde yerine konulursa:

$$k = Z \exp(-E^0/RT) \quad (2.29)$$

Hız katsayısı için yazılan eşitlik iki bileşenden oluşmaktadır. İlk olarak, $Z = \frac{Z'}{N_A N_B}$ 'dir ve çarpışma frekansı olarak tanımlanır ve ikinci olarak, reaksiyon engelini aşmak için yeterli enerjiye sahip çarpışmaların fraksiyonunu belirleyen bileşen ile Arrhenius Eşitliği' ne ulaşılmış olur (Pilling 1995).

2.2.3 Reaksiyon mekanizmalarının termodinamik özellikleri

1870'li yıllarda Josiah Willard Gibbs tarafından bir sürecin sabit basınç ve sıcaklık koşullarında kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşemeyeceğini tahmin etmek amacıyla Gibbs serbest enerjisi tanımlanmıştır. Gibbs serbest enerjisi bilinmesi gerekenleri tek bir termodinamik işlev altında toplayan bir tanımdır. Matematiksel olarak Gibbs enerjisi aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$\Delta G_T^0(T) = \Delta H_T^0(T) - T \Delta S_T^0(T) \quad (2.30)$$

ΔH_T^0 ve ΔS_T^0 sırasıyla standart durum entalpisi ve reaksiyon entropisidir. Gaz fazı molekülleri için standart durum, 1 atm'lik bir kısmi basınçta veya belirtilen herhangi bir konsantrasyonda, örneğin 1 molekül cm^{-3} veya 1 mol L^{-1} 'de ideal bir gazdır. Genel olarak reaksiyondaki serbest enerji değişimi:

$$\Delta G = R T \ln Q_K/K \quad (2.31)$$

burada R gaz sabitidir, Q_K o standart-durumdaki reaksiyon bölümünün değeridir ve K denge sabitidir.

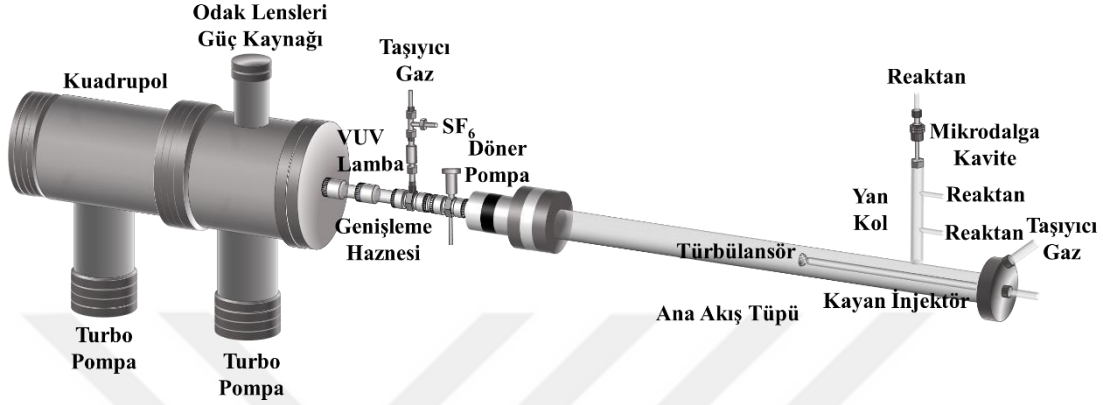
Serbest enerji değişimi sıfır ise reaksiyon dengededir. Reaksiyon entalpisi (sabit basınçta reaksiyon ısısı), ekzotermik bir reaksiyon (ısı veren) için negatif ve endotermik bir reaksiyon (ısıyı emen) için pozitiftir ve belirli bir sıcaklıkta reaktanların ve ürünlerin oluşum entalpilerinden elde edilebilir. Elektronik olarak adyabatik bir reaksiyon için, 0 K'deki reaksiyonun entalpisi, Born-Oppenheimer elektronik enerjisindeki değişim (nükleer itmeyi içeren) ve sıfır noktası titreşim enerjisindeki değişim toplamından oluşan kuantum mekaniksel bir hesaplama ile elde edilebilir. Born-Oppenheimer elektronik enerjisi, nükleer hareket için potansiyel enerji yüzeyini temsil eder. Bir reaksiyon negatif bir potansiyele sahipse, bu reaksiyon ekzoerjik olarak adlandırılırken, pozitif bir potansiyele sahipse endoerjik olarak adlandırılır. Elektronik yapı hesaplamalarında, yaklaşık 50 elektrona kadar olan çoğu sistem için oluşum entalpisi yaklaşık 1 kcal/mol kimyasal doğrulukla hesaplanabilir. Daha büyük sistemler için, kesinlik, bağ başına kcal/mol cinsinden değerlendirilmelidir (Fernańdez-Ramos, 2006).

2.3 Akış Tüpü Kimyasal İyonizasyon Kütle Spektrometresi (FT-CIMS)

Akış Tüpü Kimyasal Kütle Spektrometresi, reaksiyonların gerçekleştirildiği akış tüpü, kimyasal iyonizasyon haznesi ve kütle spektrometresinden oluşmaktadır. Deney düzeneğinin üç boyutlu bir şeması **şekil 2.7'**de verilmiştir. Akış tüpü kısmı, yan kol ve ana akış tüpü olarak iki kısımdan oluşmaktadır. Yan kolda, ana akış tüpündeki reaksiyonda kullanılacak reaktan üretilmektedir. Ana akış tüpü, 22 cm iç çapa sahip Pyrex borudan yapılmıştır. Ana akış tüpüne verilecek gaz, 4 mm iç çaplı Pyrex'ten yapılmış hareketli bir enjektör aracılığıyla enjekte edilebilmektedir. Hareket edebilen enjektörün ucuna türbülanslı karıştırmayı geliştirmek için tasarlanmış pervane şeklindeki bir Teflon parçası "türbülansör" sabitlenmiştir. Deneyler türbülanslı akış koşullarında gerçekleştirilmektedir. Reynolds sayısı Re, 3000'den büyük olduğunda türbülanslı akış oluşur. Bu sayı şu şekilde verilir:

$$Re = \frac{d\bar{u}\rho}{\mu} \quad (2.32)$$

Burada d akış tüpünün iç çapı, $\bar{u}$ taşıyıcı gazın ortalama hızı, ρ taşıyıcı gazın viskozitesi ve μ taşıyıcı gazın yoğunluğudur (Bardwell, 2003).



Şekil 2.7 Akış Tüpü Kimyasal İyonizasyon Kütle Spektrometresi şematik görünümü

Daha sonrasında, kimyasal iyonizasyon haznesinde akış tüpü içindeki tüm türler iyonizasyon kaynağı ile kimyasal olarak iyonize edilmektedir. Ardından, iyonlar bir dört kutuplu kütle spektrometresine taşınarak, kütle/atom numarası (m/z) oranlarına göre kuadropolde ayrılmaktadır. Böylece moleküllerin kütle spektrumu üretilir. Kütle spektrumu, kütle-yük oranına karşı iyon bolluğunun bir grafiğidir (de Hoffman, 2007).

Eşitlik 2.30'da verilmiş olan Arrhenius eşitliğine göre reaksiyonların hızı sıcaklığa eksponansiyel olarak bağlıdır. Deneysel süreçte, farklı sıcaklık ve basınçlarda akış tüpü ekseninde belirlenen enjektör konumlarında (temas süresi) farklı noktalarda ana tüpe ana reaktan konsantrasyonu verilerek her basınç değeri için farklı sıcaklık noktalarında ölçüm alınır. Belirlenen temas süresine karşılık ölçülen konsantrasyon değerleri grafiği çizdirilir. Bu grafiğe sözde-birinci derece grafiği denilir ve matematiksel hesaplamalar sonucunda farklı sıcaklık ve basınç koşulları için reaksiyon hız sabiti buradan hesaplanmaktadır.

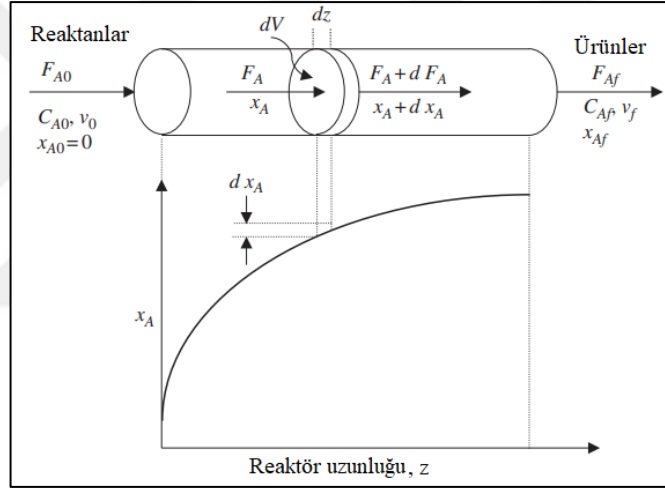
Bu sistemi diğer deneysel sistemlerden ayıran en önemli özellik, atmosferin gerçek basınç ve sıcaklık değerlerinde deneyleri gerçekleştirebilmesidir. Araştırma Bulguları

bölümünde her reaksiyon için reaksiyon hız sabitlerinin farklı yöntemler ile elde edilmiş sonuçları literatür araştırması çizelgelerinde (Çizelge 4.1, Çizelge 4.5, Çizelge 4.9, Çizelge 4.13, Çizelge 4.17), deneysel sıcaklık, basınç ve giriş konsantrasyonları bilgileri yer almaktadır. Tablolardan da görülebileceği gibi akış tüpü dışındaki sistemlerde giriş konsantrasyon değerleri, reaksiyon hız sabiti $\sim 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ olan bir reaksiyon için $\sim 10^{-14} \text{ molekül cm}^{-3}$ mertebesindedir. Fakat akış tüpünde konsantrasyonlar bu hızdaki bir reaksiyon için $\sim 10^{-12} \text{ molekül cm}^{-3}$ mertebesindedir ve deneysel süreçlerde konsantrasyon arttıkça, duvar reaksiyonlarının ve öz tepkimelerin gerçekleşme olasılığı da artmaktadır. FT-CIMS düzeneğinin en büyük avantajı daha düşük konsantrasyonlarda deneylerin yapılabilmesi ile hem duvar reaksiyonlarının hem de öz tepkimelerin izole edilerek gerçekleştirilecek hataların minimuma indirilerek reaksiyonun hızı daha doğru ölçülebilmesini sağlamasıdır (Bacak 2004).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Tıpalı Akış Tüpü Reaktörü

PFR (Tıpalı Akış Reaktörü), reaktanların ileri veya geri yönde hareket ettiği ve akışkanın tüm bileşenleri için reaktörde aynı kalma süresine sahip olduğu durumlarda ideal bir reaktör gibi davranır. Radyal veya eksenel yönde komşu hacim elemanları arasında hiçbir karışımın olmadığı varsayılır. Sistem kararlı duruma ulaştığında, reaktördeki belirli bir noktadaki herhangi bir özellik zamana bağlı olarak değişir. PFR'deki kütle dengesi, **şekil 3.9**'da gösterilen tüm akışları dikkate alarak aşağıdaki şekilde analiz edilebilir.



Şekil 3.1 Tıpalı akış tüpü reaktörü şeması

Kararlı durum koşullarında, birikim olmaz. Sınırlayıcı reaktan A için, A'nın giriş hızı = F_A ve A'nın çıkış hızı = $F_A + dF_A$ ve A'nın kaybolma oranı = $(-r_A)dV$ 'dir. Kararlı durum koşullarında, birikim olmadığı varsayıldığında:

$$\text{Giriş} = \text{Çıkış} + \text{Reaksiyondan kaybolan} \quad (3.1)$$

$$F_A + dF_A + (-r_A)dV \quad \text{ve} \quad -dF_A = (-r_A)dV \quad (3.2)$$

$$F_A = F_{A0}(1 - x_A) \quad \text{ve} \quad dF_A = -F_{A0}dx_A \quad (3.3)$$

$$F_{A0} = C_{A0}v_0 \rightarrow C_{A0}v_0 dx_A = (-r_A)dV \quad (3.4)$$

$$C_{A0} \frac{dx_A}{d(V/v_0)} = C_{A0} \frac{dx_A}{d\tau} = C_{A0} \frac{dx_A}{d(1/SV)} = (-r_A) \quad (3.5)$$

PFR'lerin diferansiyel formdaki tasarımının genel denklemi, **eşitlik 3.6** olarak belirlenir (Marinov vd., 1998).

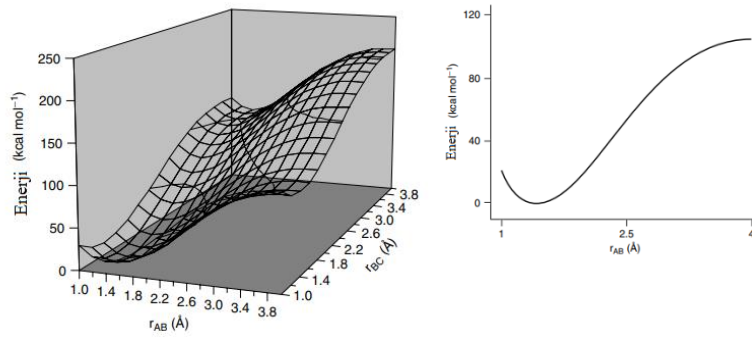
$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{\tau}{C_{A0}} = \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(-r_A)} \quad (3.6)$$

3.2 Hesaplamalı Kimya Yöntemleri

3.2.1 Moleküler mekanik

3.2.1.1 Potansiyel enerji yüzeyleri

Potansiyel Enerji Yüzeyi (PES), tüm olası atomik düzenlemeler üzerinde bir atom koleksiyonunun potansiyel enerjisi tarafından tanımlanan bir hiper yüzeydir. PES, $3N - 6$ koordinat boyutuna sahiptir; burada $N \geq 3$ atom sayısıdır. Bu boyut, kartezyen uzayın üç boyutlu doğasından kaynaklanmaktadır. İlk atomun seçimi, herhangi bir geometrik serbestlik derecesini içermez, sadece atomun orijinini tanımlar. İkinci atomun konumu ise birinciden olan uzaklığıyla belirlenir. Bu nedenle, iki atomlu bir sistemde yalnızca bir serbestlik derecesi bulunur, bağ uzunluğu; bu, doğrusal bir molekül için $3N - 5$ serbestlik derecesine karşılık gelir. Üçüncü atom, önceki atomlara olan uzaklıklarıyla veya iki bağ arasındaki açıyla belirlenir. Eğer sistem doğrusal olacak şekilde zorlanmıyorsa, üç atomlu sistem toplamda 3 serbestlik derecesine sahiptir. Her ek atomun konumunu açıklamak için üç koordinat gereklidir. Bu koordinatları belirlemek için birkaç yöntem kullanılabilir: bağ uzunluğu, valans açısı ve dihedral açısı, veya bir bağ uzunluğu ve iki valans açısı. Ancak, yüzey şekilleri, koordinat sistemi seçimine bağlı olarak değişmektedir (Cramer 2004).



Şekil 3.2 Varsayımsal bir ABC molekülü için PES dört boyutlu olmalıdır ($3N - 6 = 3$ koordinat serbestlik derecesine ek olarak enerji için bir boyut).

Üç boyutlu çizim (solda), ABC açısı için sabit bir değer alır. Bu yüzeyin (sağda) başka bir dilimi, enerjiyi tek bir boyutun, AB bağ uzunluğunun bir fonksiyonu olarak verir; burada BC bağ uzunluğu da sabit olarak ele alınır (Cramer 2004)

Bunun haricinde, minimumları birleştiren yollardaki en düşük enerji engeller eyer noktası olarak adlandırılır ve eyer noktaları geçiş durumu ile ilişkilendirilebilir. Bir Potansiyel Enerji Yüzeyi (PES), belirli bir atom grubu için tüm olası kimyasal yapıları ve bu yapıları birbirine bağlayan tüm izomerleşme yolları hakkında bilgi sağlar. Çok atomlu moleküller için tam PES'leri görselleştirmek zordur çünkü birçok boyutu içerirler.

Genel olarak PES, yalnızca tek bir koordinat (örneğin, bir bağ uzunluğu) veya belki iki koordinat içeren potansiyel enerji yüzeylerinden dilimlere karşılık ilgili indirgenmiş boyutlu enerji eğrilerini veya yüzeyleri ile gösterilir. Örneğin, görselleştirilmemiş koordinatlar, görselleştirilmiş koordinatların değerleri verildiğinde potansiyel enerjiyi en aza indirmek için uygun değerler alabilir. Bu nedenle, görselleştirilmiş tek bir boyut durumunda, eğri, görselleştirilmiş koordinatın değiştirilmesiyle ilişkili minimum enerji yolunu göstermeye çalışır. Eğer tüm Potansiyel Enerji Yüzeyi (PES) elde edilirse, istatistiksel mekaniğin standart ilkelerinden yararlanarak çoklu kararlı moleküler yapıları içeren durumlar için geçiş durumu molekülleri tahmin edilebilir (Cramer 2004).

3.2.1.2 Optimizasyon teknikleri

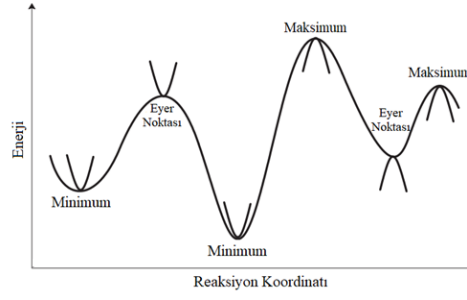
Optimizasyon, genel bir terim olup bir fonksiyonun durağan noktalarını bulmak için kullanılır. Durağan noktalar, birinci türevin sıfır olduğu noktalardır. Genellikle, çoğu durumda durağan noktalar minimum değerlere denk gelir ve tüm ikinci türevler pozitif olarak ifade edilir. Bazı durumlarda, durağan nokta birinci dereceden bir eyer noktasıdır, yani ikinci türev bir yönde negatif ve diğer tüm yönlerde pozitiftir. Optimizasyon yöntemi, en yakın durağan noktayı tespit ederek çalışır; ancak çok boyutlu bir fonksiyon, birden fazla farklı durağan noktayı içerebilir. En düşük değere sahip olan minimum nokta, global minimum olarak adlandırılırken, diğer durağan noktalar yerel minimumlar olarak adlandırılır.

Örnek olarak aşağıda üç farklı durum ele alınmıştır:

- Nükleer koordinatların bir fonksiyonu olarak enerji: Hem minimum hem de birinci dereceden eyer noktaları (geçiş yapıları) ilgi çekicidir. Enerji fonksiyonu, kuvvet alanı tipinde veya elektronik Schrödinger denklemini çözmekten olabilir.
- Parametrelere bağlı bir hata fonksiyonu: Yalnızca minimumlar ilgi çekicidir ve genel minimum genellikle (ancak her zaman değil) istenir.

Bu, örneğin bir kuvvet alanındaki, bir dizi atomik yükteki veya bir dizi lokalize moleküler orbitaldeki parametrelerin belirlenmesi olabilir.

- Hartree–Fock (bir Slater determinantı) veya çok konfigürasyonlu (birçok Slater determinantı) dalga fonksiyonu gibi değişken parametreler içeren bir dalga fonksiyonunun enerjisi: Parametreler tipik olarak moleküler orbital ve konfigürasyon durumu katsayılarıdır, ancak örneğin temel fonksiyon üsleri de olabilir.

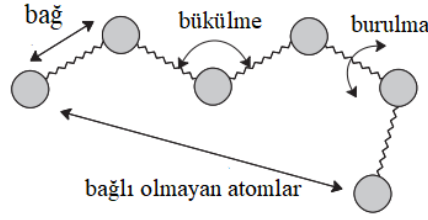


Şekil 3.3 Çok boyutlu potansiyel enerji yüzeyleri (Jensen 2007)

Genellikle sadece minimumlar istenir, ancak bazı durumlarda eyer noktaları da ilgi çekici olabilir (uyarılmış durumlar). Parametreler ikinci dereceden bir şekilde optimize edilecek fonksiyona girdiğinde, standart matris teknikleriyle bir dizi doğrusal denklem çözülerek durağan noktalar elde edilebilir. Bununla birlikte, çoğu durumda, parametreler fonksiyona doğrusal olmayan bir şekilde girer ve bu, durağan noktaların yerini belirlemek için yinelemeli yöntemler gerektirir. düşünülebilecek reaksiyon yollarını takip etmek için yöntemleri açıklamaktadır (Jensen 2007).

3.2.1.3 Kuvvet alanı yöntemleri

Belirli bir nükleer konfigürasyon için bir potansiyel enerji yüzeyi verecek elektronik enerji birçok farklı yaklaşım ile hesaplanabilir. Kuvvet alanı (FF), bu yöntemlerden en yaygın kullanılanıdır. FF yöntemlerinde, elektronik enerji nükleer koordinatlara bağlı bir fonksiyon şeklinde yazılarak parametreler deneysel veya daha yüksek seviyeli (daha fazla parametrenin hesaba katıldığı) hesaplama verilerine yakınsatılır. Bu yaklaşımla elektronik enerjilerin hesaplama adımı atlanmış olur. FF yönteminin yapı taşı atomlardır, yani elektronlar bireysel parçacıklar olarak hesaba katılmaz. Bunun yanında çekirdek hareketinin kuantum yönleri de ihmal edilir. FF yönteminde, atomların dinamikleri klasik mekaniksel yöntemlerle ele alınmaktadır (Jensen 2006).



Şekil 3.4 Kuvvet alanı enerjisinin temel öğeleri şeması (Jensen 2007).

Kuvvet alanı enerjisi, bir molekülü belirli bir şekilde bozmak için gereken enerjiyi tanımlayan terimlerin toplamı olarak yazılabilir.

$$E_{FF} = E_{bağ} + E_{bükülme} + E_{burulma} + E_{vdw} + E_{el} + E_{bağlı} \quad (3.7)$$

Burada $E_{bağ}$, iki atom arasındaki bir bağı germek için gerekli olan enerji, $E_{bükülme}$ bir açığı bükmek için gerekli olan enerji, $E_{burulma}$ bir bağı kendi etrafında burulması için gerekli enerji, E_{vdw} , E_{el} , $E_{bağlı}$ ise bağlı olmayan atomların etkileşim enerjilerini tanımlamaktadır.

Atomların konumları bir enerji fonksiyonuyla belirtildiğinde, yapılar ve bağıl enerjiler optimize edilebilir. Kuvvet alanı enerji fonksiyonu, her terim için seçilen referans noktalarıyla dolaylı olarak belirlenen bir başlangıç noktasına sahiptir. Esneme, bükülme ve burulma gibi üç bağ terimi için enerji eğrisi, doğal bağ uzunlukları ve açılara bağlı olarak minimum değeri alırken, bağısız iki terim için sonsuz bir ayrılık bulunur. Bu nedenle, bütünleşik kuvvet alanı enerjisi için sıfır noktası, tüm bağ uzaklıklarının, açılarının ve torsiyon açılarının denge değerlerinde olduğu ve ayrıca tüm bağlı olmayan atomların birbirinden sonsuz mesafede olduğu kurgusal bir sistem olarak kabul edilir. Kuvvet alanı enerjisi, sterik enerji olarak adlandırılır, kuvvet alanı fonksiyonunun sayısal değerinin fiziksel bir anlamı yoktur (Jensen 2007).

3.2.2 Elektronik yapı modelleri

Elektronik yapı modellerinin temelinde Schrödinger denkleminin zamandan bağımsız çözümleri yer almaktadır.

$$\mathbf{H}\Psi = E\Psi \quad (3.8)$$

Deneyssel verilere başvurulmadan çözümlerin üretildiği yöntemlere *ab initio* (latince "baştan") yöntemleri denilir. Schrödinger denklemi çözülürken, Born-Oppenheimer yaklaşımı kullanılmaktadır.

Bu yaklaşım, elektronik parametrelerin çekirdek koordinatları ile çözülmesini sağlar ve ortaya çıkan potansiyel enerji yüzeyi (PES), çekirdek hareketi için temel oluşturur. Bir hesaplama süreci, belirli bir dizi için elektronik Schrödinger denkleminin çözümüyle başlar. Çok elektronlu bir sistemin dinamikleri oldukça karmaşıktır ve bu nedenle karmaşık hesaplama yöntemleri kullanılması gerekmektedir. Hem kavramsal hem de hesaplama açısından önemli bir basitleştirme, bir elektronun hareketinin diğer tüm elektronların dinamiklerinden bağımsız olduğu kabul edilen bağımsız parçacık modellerinin kabul edilmesiyle elde edilmektedir.

Bağımsız parçacık modeli, parçacıklar arasındaki etkileşimlerin ya en önemlisi hariç hepsini ihmal ederek ya da tüm etkileşimleri ortalama bir şekilde hesaba katıldığı modeldir. Elektronik yapı teorisi içerisinde, yalnızca ikinci yaklaşım kabul edilebilir bir doğruluk seviyesine sahiptir ve bu yaklaşım Hartree-Fock (HF) teorisi olarak bilinir. HF modeli, her bir elektronun bir orbital tarafından tanımlandığı ve toplam dalga fonksiyonunun bu orbital kombinasyonlarıyla ifade edildiği bir yapıya sahiptir. Elektronlar ayırt edilemez fermiyonlar (1/2 spinli parçacıklar) olduklarından, genel dalga fonksiyonu antisimetrik olmalıdır (herhangi iki elektronun yer değiştirmesi üzerine işaret değiştirir), bu da orbitalleri bir Slater determinantında düzenleyerek kolayca elde edilmektedir.

En iyi orbital seti, varyasyon ilkesiyle belirlenir. HF orbitalleri, tek bir Slater determinantı olan dalga fonksiyonunun kısıtlaması dahilinde en düşük enerjiyi verir. Belirli bir moleküler orbitalin şekli, tüm çekirdeklere yönelik çekim ve diğer tüm elektronlara yönelik ortalama itme dahil edildiğinde, bir elektron bulma olasılığını tanımlar. Diğer elektronlar, ilgili orbitaller tarafından tanımlanırken, Hartree-Fock (HF) denklemleri kendi çözümlerine bağlıdır. Moleküler orbitaller, bir temel küme ile genişletildiğinde,

ortaya çıkan denklemler matris özdeğer problemini ifade eder. Fock matrisindeki elemanlar, yoğunluk matrisi elemanlarıyla çarpılarak temel fonksiyonlardan oluşan bir ve iki elektronlu operatörlerin integral değerlerine karşılık gelir. Bir temel kümedeki HF denklemleri, Fock matrisinin tekrar tekrar köşegenleştirilmesiyle bulunabilir. HF modeli, ek yaklaşımların çağrılabilmesi veya ek belirleyicilerin eklenerek iyileştirilebileceği bir dönüm noktasıdır, böylece kesin çözüme doğru yakınsamak için yapılabilecek modellerin üretilabileceği bir alanı temsil eder. HF teorisi, sadece elektron-elektron etkileşimlerinin bir ortalamasıdır ve elektronlar arasındaki korelasyonu göz ardı eder. Elektron korelasyonunu içeren yöntemler, çoklu determinant dalga fonksiyonları gerektirdiğinden HF, en iyi tek determinantlı dalga fonksiyonunu sağlar.

Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT), HF'ye benzer şekilde bağımsız bir parçacık modelidir ve hesaplama açısından HF ile karşılaştırılabilir, ancak önemli ölçüde daha iyi sonuçlar sağlar (Jensen 2007).

3.2.2.1 Born-Oppenheimer yaklaşımı

Sabit fiziksel koşullar altında, moleküler sistemlerin çekirdekleri elektronlardan çok daha yavaş hareket etmektedir. Sabit çekirdek konumunun elektronik enerjisini hesaplamak için bu iki hareketi ayırmak gerekmektedir. Bu nedenle, çekirdeğin kinetik enerji terimi elektronlardan bağımsız olarak alınarak, çekici elektron-çekirdek potansiyel enerji terimindeki korelasyon ortadan kaldırılır ve itici çekirdek-çekirdek potansiyel enerji terimi, belirli bir geometri için sabit olarak alınabilir. Böylece, elektronik Schrödinger denklemi şu şekilde yazılabilir:

$$(H_{el} + V_N)\Psi_{el}(\mathbf{q}_i ; \mathbf{q}_k) = E_{el}\Psi_{el}(\mathbf{q}_i ; \mathbf{q}_k) \quad (3.9)$$

'el' alt simgesi, Born-Oppenheimer yaklaşımını ifade etmek için kullanılan indistir, V_N çekirdek-çekirdek itme enerjisidir ve elektronik koordinatlar q_i ve çekirdek koordinatları q_k bağımsız değişkenlerdir. Elektronik Schrödinger denkleminin özdeğerine 'elektronik enerji' denir. V_N terimi belirli bir sabit çekirdek koordinat seti için sabittir. Born-Oppenheimer yaklaşımının en büyük avantajı, potansiyel enerji yüzeyi (PES) kavramının elde edilmesini sağlamasıdır (Engel 2013).

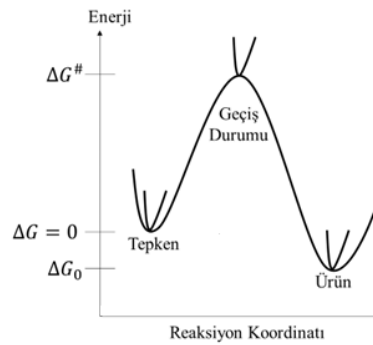
3.2.2.2 Geleneksel geçiş durumu teorisi (GGDT)

Reaktanları A ve B, ürünleri C ve D olan bir bimoleküler reaksiyon için reaksiyonun oranı, k_{oran} hız sabiti olmak üzere şu şekilde yazılabilir:

$$\frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k_{\text{oran}}[A][B] \quad (3.10)$$

k_{oran} biliniyorsa, çeşitli türlerin konsantrasyonu herhangi bir zamanda başlangıç konsantrasyonlarından hesaplanabilir. Mikroskobik seviyede, hız sabiti, elektronik, öteleme, dönme ve titreşim kuantum sayıları olarak bilinen A, B, C ve D'nin durumlarına bağlıdır. Makroskobik hız sabiti ise, belirli bir küme kuantum sayılarına sahip bir molekülün, ağırlıklandırılmış "mikroskobik" hız sabitlerinin ortalamasıyla ilişkilendirilmiştir. Denge halindeki sistemler için, belirli bir durumda bir molekül bulma olasılığı Boltzmann dağılımına göre molekülün enerjisine bağlıdır ve bu yüzden makroskobik hız sabiti sıcaklığın bir fonksiyonudur.

Kararlı moleküller, Born-Oppenheimer yaklaşımı içinde potansiyel enerji yüzeyindeki minimumlara karşılık gelir ve bir kimyasal reaksiyon, çekirdeklerin bir minimumdan diğerine hareket etmesi olarak tanımlanabilir.



Şekil 3.5 Reaksiyon yolunun şematik gösterimi (Jensen 2007)

En temel seviyede, hareketin en düşük enerjili yol boyunca gerçekleştiği varsayılır ve bu yol, geçiş durumu teorisinin temelini oluşturur. **Şekil 3.5**'teki şemaya bakıldığında, tek bir enerji yüzeyi üzerinde meydana gelen kimyasal reaksiyonlara odaklanılmıştır. Geçiş

durumu, reaktan ve ürün bölümlerini ayıran bir konfigürasyondur (geçiş durumuna ulaşan bir molekül, ürün haline dönüşmeye devam edecektir), reaksiyon yolunda ise en yüksek enerjiye sahip geometrik yapıya "Geçiş Yapısı" denir. Dolayısıyla, geçiş durumu, makroskobik bir topluluk olan Boltzmann enerji dağılımına sahipken, geçiş yapısı mikroskobik sistemini ifade eder. Belirli bir kuantum durumunda bir molekülün var olma olasılığı, $e^{-\Delta E/kT}$ ile orantılı olan Boltzmann dağılımına bağlıdır. GD'deki moleküllerin reaktan ile dengede olduğu varsayılarak, makroskobik hız sabiti:

$$k_{\text{oran}} = \frac{kT}{h} e^{-\Delta G^\ddagger/RT} \quad (3.11)$$

$$= \Delta G_{\text{GD}} - \Delta G_{\text{reaktan}} \quad (3.12)$$

$\Delta G^\ddagger$, GD ile reaktan arasındaki Gibbs serbest enerjisi farkıdır ve k, Boltzmann sabitidir.

GGDT ifadesi yalnızca, reaktanların geçiş durumu üzerinden ürüne geçtiği durumlar için geçerlidir. Gibbs serbest enerjisi, entalpi ve entropi cinsinden verilir ve makroskobik bir parçacık topluluğu için entalpi ve entropi istatistiksel mekanik aracılığıyla moleküllerin özelliklerinden hesaplanabilir (Jensen 2007). Bu çalışma kapsamında reaksiyonlar için yazılımlara geleneksel geçiş durumu molekülleri tahmin ettirilerek hesaplamalar yapılmıştır.

3.2.2.3 Hartree – Fock yöntemi (HF)

Schrödinger denkleminin, hidrojen atomu dışında elektron durumları için çözülemez olduğu 1929 yılında P.A.M. Dirac tarafından kanıtlanmıştır. Çok çekirdekli ve çok elektronlu bir sistem için Schrödinger denklemini çözebilmek için gerekli üç yaklaşım vardır:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3.13)$$

burada E, sistemin toplam enerjisidir ve hem çekirdeklerin konumlarına hem de toplam elektron sayısına bağlı olan n-elektron dalga fonksiyonudur. Hamiltoniyen, parçacıkların her biri için kinetik ve potansiyel enerjileri belirler:

$$\begin{aligned}
\hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^{\text{elektronlar}} \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_A^{\text{çekirdek}} \nabla_A^2 \\
& - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^{\text{elektronlar}} \sum_A^{\text{çekirdek}} \frac{Z_A}{r_{iA}} \\
& + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^{\text{elektronlar}} \sum_j^{\text{elektronlar}} \frac{1}{r_{ij}} \\
& + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_A^{\text{çekirdek}} \sum_B^{\text{çekirdek}} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}
\end{aligned} \tag{3.14}$$

burada Z_A çekirdeğin yükü, M_A A çekirdeğinin kütlesi, m_e elektronun kütlesi, R_{AB} A ve B çekirdekleri arasındaki mesafe, r_{ij} i ve j elektronları arasındaki mesafe, r_{iA} i elektronu ve çekirdek A arasındaki mesafe, ϵ_0 boş uzayın geçirgenliğidir ve $\hbar$ Planck sabitinin 2π 'ye bölümüdür. İlk yaklaşım, Born-Oppenheimer yaklaşımı olarak bilinen elektronlar açısından çekirdeklerin durağan olduğunun kabul edildiği yaklaşımdır.

Bu yaklaşım, **eşitlik 3.14** 'deki ikinci terim olan çekirdeğin kinetik enerji teriminin ve son terim olan çekirdek-çekirdek Coulomb enerji teriminin sıfır kabul edilebilmesini sağlar. Bu işlemden sonra elektronik Schrödinger denklemi şu şekilde yazılabilir:

$$\hat{H}^{\text{el}}\Psi^{\text{el}} = E^{\text{el}}\Psi^{\text{el}} \tag{3.15}$$

$$\begin{aligned}
\hat{H}^{\text{el}} = & -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^{\text{elektronlar}} \nabla_i^2 \\
& - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^{\text{elektronlar}} \sum_A^{\text{çekirdek}} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_j^{\text{elektronlar}} \sum_i^{\text{elektronlar}} \frac{1}{r_{ij}}
\end{aligned} \tag{3.16}$$

Eşitlik 3.8'in son terimi çekirdek-çekirdek Coulomb enerjisine, toplam enerjiyi elde etmek için E_{el} 'e eklenir. Çekirdek kütlesi elektronik Schrödinger denkleminde yoktur. **Eşitlik 3.16**, genel (çok elektronlu) durum için çözülemez ve daha fazla yaklaşım yapılması gerekir. Diğer bir yaklaşım Hartree-Fock yaklaşımıdır, bu yaklaşım elektronların birbirinden bağımsız hareket ettiğini varsaymaktadır. Tek tek elektronların spin orbitalleri fonksiyonlarının, örneğin N elektronun olduğu durumda, diğer tüm

elektronlardan oluşan ortalama bir alanın hesabı yapılır. Toplam (çok elektronlu) dalga fonksiyonunun elektron koordinatlarının yer değiştirmesi üzerine anti simetrik olmasını sağlamak için, Slater determinantı adı verilen tek bir determinant kullanılır:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \dots & \chi_n(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \dots & \chi_n(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \chi_1(n) & \chi_2(n) & \dots & \chi_n(n) \end{vmatrix} \quad (3.17)$$

Tek tek elektronlar, determinantta farklı sıralarla temsil edilir. İki elektronun koordinatlarının yer değiştirmesi, determinanttaki iki sıranın yer değiştirmesine eşdeğerdir ve değeri -1 ile çarpılır. Yalnızca iki tür spin fonksiyonu vardır, belirli bir moleküler orbitali en fazla iki elektronun işgal edebilir. Üçüncü bir elektron yörüngeyi işgal ederse, determinanttaki iki sıra aynı olacaktır. Bu nedenle, determinantın değeri sıfır olacaktır. Elektronların eşleştiği sonucu, dalga fonksiyonu için bir determinantın kullanılması yoluyla Hartree-Fock yaklaşımı ile elde edilir.

Hartree-Fock yaklaşımı, tek tek her elektronun koordinatlarını içeren birçok diferansiyel denklemden oluşmaktadır. Matematiksel olarak çözülebilmelerine rağmen, Hartree-Fock denklemlerini cebirsel denklemlere ile ifade etmek için başka bir yaklaşım gerekmektedir. Bu yaklaşım, çok elektronlu moleküller için tek elektronlu çözümlerin, hidrojen atomu için tek elektronlu dalga fonksiyonlarına çok benzemesi temel alınarak yapılır. En düşük enerjiye götüren moleküler orbitaller seti, atomlar ve moleküller için kendi kendine tutarlı alan (SCF, Self Consistent Field) prosedürü olarak adlandırılan bir işlemlle elde edilir.

$$\Psi_i = \sum_{\mu}^{\text{temel fonksiyonlar}} c_{\mu i} \varphi_{\mu} \quad (3.18)$$

Bu denklemde, $c_{\mu i}$ katsayıları (bilinmeyen) moleküler yörünge katsayılarıdır ve **eşitlik 3.12** atomik orbitallerin lineer kombinasyonu olarak adlandırılır (Engel 2013).

3.2.2.4 Møller – Plesset pertürbasyon teorisi (MP)

Møller Plesset modelleri, Hartree–Fock hamiltoniyeni içeren bir problemin kesin çözümleri olduğunun kabulüne dayanır. Hartree-Fock dalga fonksiyonunun ve enerjisinin aslında tam dalga fonksiyonuna ve temel durum enerjisine çok yakın olduğu varsayılırsa, Hamiltoniyen şu şekilde yazılabilir:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V} \quad (3.19)$$

Eşitlik 3.13'de, $\hat{V}$ küçük pertürbasyon, λ boyutsuz bir parametredir. Pertürbasyon teorisi kullanılarak, dalga fonksiyonu ve enerji, Hartree-Fock dalga fonksiyonu ve enerji verimleri açısından genişletilebilmektedir (Engel 2013).

3.2.3 Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT, Density Functional Theory)

HF yöntemi temel bir model olmakla beraber bazı kavramları açıklamakta yetersiz kalmıştır. Bu yüzden HF'nin ötesine geçmek için yöntemler geliştirilerek yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) modeli oluşturulmuştur. DFT, ideal çok elektronlu bir problem için kesin bir çözümün, kararlı yoğunluğa sahip bir elektron gazının varlığına dayandığını kabul etmektedir. Bu çözümün sadece elektron değişimi ve korelasyonu katkılarını içeren bölümü çıkarılarak, doğrudan Hartree-Fock (HF) formülasyonuna oldukça benzeyen SCF (Self-Consistent Field) yaklaşımı dahil edilir. Yeni elektron değişimi ve korelasyonu terimleri ideal problemlerden türetildiği için, DFT modelleri, konfigürasyon etkileşimi (CI) ve Møller-Plesset (MP) modellerinden farklı olarak, Schrödinger denkleminin tam çözümüyle sınırlı değildir. DFT modellerinin yaygın kullanım sebebi, CI veya MP modellerinden daha az hesaplama süresine sahip olmasıdır. HF enerjisi, elektron-elektron etkileşim enerjisinin bileşenleri olan kinetik enerjinin (E_T), elektron-çekirdek potansiyel enerjisinin (E_V), Coulomb (E_J) ve elektron değişimi enerjilerinin (E_K) toplamı olarak yazılabilir:

$$E^{HF} = E_T + E_V + E_J + E_K \quad (3.20)$$

Bu terimlerin ilk üçü doğrudan yoğunluk fonksiyonel modellerine aktarılırken, HF elektron değişim enerjisinin yerini, ideal elektron gazı probleminin çözümünden çıkan, sözde bir değişim/korelasyon enerjisi, E_{XC} alır:

$$E^{DFT} = E_T + E_V + E_J + E_{XC} \quad (3.21)$$

E_T hariç, tüm bileşenler toplam elektron yoğunluğu $\rho(r)$ 'ye bağlıdır:

$$\rho(r) = 2 \sum_i^{\text{orbitaller}} |\Psi_i(r)|^2 \quad (3.22)$$

İyi tanımlanan yoğunluk fonksiyonel modelleri benzersiz sonuçlar vermektedir. Bu tür fonksiyoneller, ne boyuta bağlı ne de değişkendirler. Bu nedenle, daha iyi performans gösteren fonksiyonel formları sürekli olarak geliştirilmektedir. Ancak, şu an itibarıyla, daha yüksek doğruluk seviyesine ulaşmak için fonksiyonellerin sistematik bir şekilde geliştirilmesi için kesin bir yöntem bulunmamaktadır (Engel 2013).

3.2.3.1 Minnesota fonksiyonelleri (M06-2X)

Minnesota Fonksiyonelleri (Myz), DFT yüksek oranda parametrize edilmiş değişim-korelasyon enerji fonksiyonelleri grubudur. Minnesota Üniversitesi'nde Prof. Dr. Donald Truhlar ve grubu tarafından geliştirilmiştir. Bu fonksiyoneller, kuantum kimyasal ve katı hal fiziği hesaplamalarında kullanılmaktadır. Minnesota fonksiyonelleri, ilk olarak hem ana grup hem de geçiş metali kimyası için kullanılmak üzere yazılmıştır (Zhao ve Truhlar 2008). Bunun dışında, son çalışmalar halojen içeren moleküllerde M06-2X yönteminin farklı baz setleri ile kullanımının DFT yönteminden daha az hatalı sonuçlar verdiğini göstermiştir (Siiskonen ve Priimagi 2017).

3.2.4 Gaussian temel setleri

LCAO yaklaşımı, her bir atom merkezli iyi tanımlanmış fonksiyonlardan oluşan bir temel setin kullanılmasını gerektirmektedir. Fonksiyonlar için seçim, hidrojen atomunun tam çözümüne karşılık gelen, kartezyen koordinatlardaki bir polinomun r 'deki bir üstel ile çarpılması olarak yazılabilir. Fakat bu fonksiyonların kullanımı uzun hesap zamanı aldığı

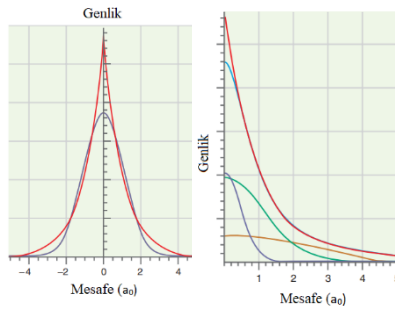
için bu hesaplamalar ilk sayısal hesaplamalar tarafından tanımlanan Slater tipi orbitaller (STO'lar) ile gerçekleştirilmiştir.

$$\Phi(r, \theta, \phi) = \frac{(2\zeta/a_0)^{n+\frac{1}{2}}}{[(2n)!]^{\frac{1}{2}}} r^{n-1} e^{-\frac{\zeta r}{a_0}} Y_l^m(\theta, \phi) \beta \quad (3.23)$$

n , m ve l sembolleri olağan kuantum sayılarını gösterir ve ζ etkin nükleer yüküdür. Daha fazla çalışma, Gauss fonksiyonları açısından genişletildiğinde hesaplama süresinin daha da azaltılabileceğini gösterdi:

$$g_{ijk}(r) = N x^i y^j z^k e^{-\alpha r^2} \quad (3.24)$$

Bu denklemde x , y ve z , bir atomun çekirdeğinden ölçülen konum koordinatlarıdır; i , j ve k negatif olmayan tam sayılardır ve yörünge üssüdür. s -tipi bir fonksiyon (sıfırcı dereceden Gauss) şu şekilde oluşturulur; i , j ve k 'den biri 1 ve geri kalan ikisi 0 ise bir p -tipi fonksiyon (birinci dereceden Gauss) üretilir; ve tüm kombinasyonlar tarafından bir d -tipi fonksiyon (ikinci dereceden Gauss) üretilir. Gauss fonksiyonları, kolayca değerlendirilen integrallere yol açar. Çok sayıda zor integralin değerlendirilmediği yarı ampirik modeller dışında, kimyasal modellerin çoğunda Gauss fonksiyonlarını kullanmaktadır.



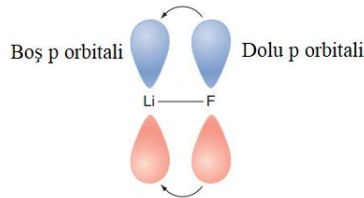
Şekil 3.6 Gauss fonksiyonunun (mor eğri) hidrojen atomu 1s AO (atomik orbital) ile karşılaştırılması

Ayrıca Gauss fonksiyonu r^2 bağımlılığı nedeniyle mesafeyle daha hızlı düşmektedir. (Sağda) Bir hidrojen atomu 1s atomik orbital, farklı değerlere sahip üç Gauss fonksiyonuna sığdırılabilir. Gauss fonksiyonlarının çarpanı olan katsayılar optimize edilmiştir (Engel 2013). **Şekil 3.6** solda, iki fonksiyonel formun karşılaştırmasını göstermektedir. Farklı değerlere sahip Gauss fonksiyonlarının doğrusal bir

kombinasyonu ile STO'ya yaklaşılarak bu sorun çözülebilmektedir. Üç Gauss kullanan 1s tipi bir STO ile **şekil 3.6'**da sağda yer alan en iyi uyum gösterilmiştir. Çekirdeğe yakın bölge iyi oturmasa da, a_0 'ın 0.5'ten büyük olduğu bölgede bağ bölgesi ile uyumludur. Çekirdeğe yakın uyum, Gauss fonksiyonlarının daha fazla kullanılması ile geliştirilmektedir. Uygulamada, temel kümenin elemanları olarak bireysel Gauss fonksiyonlarını kullanmak yerine, en iyi uyumu sağlamak için Gauss fonksiyonlarının sabit katsayılı ve normalleştirilmiş bir doğrusal kombinasyonu oluşturulur. Her bir katsayı değeri, minimum atom enerjilerinin aranması veya deneysel sonuçlarla karşılaştırılması ile optimize edilir. Bu doğrusal kombinasyonlar literatürde sözleşmeli fonksiyonlar olarak yer almaktadır (Engel 2013).

3.2.4.1 Minimal temel setleri

Bir atoma yerleştirilebilecek fonksiyonların sayısında bir üst sınır yokken, minimum bir sınır vardır. Minimum sınır, atomun küresel yapısını korunduğu durumda tüm elektronlar için gereken fonksiyonların sayısıdır. En basit gösterim veya minimum temel seti, hidrojen ve helyum için tek bir (1s) fonksiyonu, lityumdan neona beş fonksiyonluk bir dizi (1s, 2s, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$) ve (1s, 2s, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$, 3s, $3p_x$, $3p_y$, $3p_z$) sodyumdan argona dokuz fonksiyonluk bir dizi içermektedir. Lityum veya berilyum atomlarında 2p işlevleri bulunmasa da (ve sodyum veya magnezyum atomlarında 3p işlevleri bulunmasa da), moleküler sistemlerdeki bağların uygun tanımlarını sağlamak için bunlara ihtiyaç duyulmaktadır.



Şekil 3.7 2p orbitallerinin Li baz setine dahil edilerek geri bağlanmaya izin verildiği durum (Engel 2013)

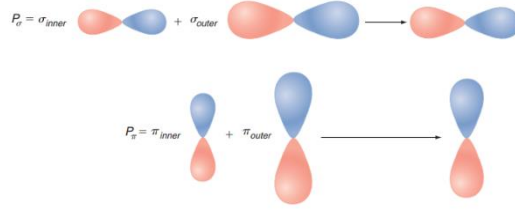
Tasarlanmış asgari temel setler arasında en yaygın kullanılan ve kapsamlı bir şekilde belgelenen set, STO-3G temel setidir. Bu temel sette, her bir temel fonksiyon üç Gauss

fonksiyonu ile genişletilir. Gauss üssel terimlerin değerleri ve doğrusal katsayıları, en küçük kareler yöntemi kullanılarak Slater tipi (üstel) fonksiyonlara en iyi uyan şekilde belirlenir. STO-3G temel seti ve diğer tüm minimal temel setlerin iki eksikliği bulunmaktadır. İlk olarak, tüm temel fonksiyonlar kendileri küreseldir veya bir araya geldiklerinde bir küreyi tanımlayan setler oluştururlar. Bu, küresel moleküler ortamlara veya küresele yakın moleküler ortamlara sahip atomların, küresel olmayan ortamlara sahip atomlardan daha iyi tanımlanacağı anlamına gelmektedir. Farklı moleküller arasındaki karşılaştırmalar küresel atomları içerenler için uygun olmayacaktır. İkinci eksiklik, temel fonksiyonların atom merkezli olmasından kaynaklanmaktadır. Bu durum, küresel veya küresel yakın moleküler ortamlara sahip atomların, küresel olmayan ortamlara sahip atomlardan daha iyi bir şekilde tanımlanabileceği anlamına gelir. Farklı moleküller arasındaki karşılaştırmalar, küresel atomları içeren sistemler için uygun olmayabilir. İkinci eksiklik, temel fonksiyonların atom merkezli olmasından kaynaklanır. Bu durum, kimyasal bağların temel bir özelliği olan elektron dağılımlarını çekirdekler arasında tanımlama yeteneklerini kısıtlar. Minimum temel setler, örneğin STO-3G, bu iki eksikliği büyük ölçüde gidermek için bölünmüş - değerlik temel setleri ve polarizasyon temel setleriyle değiştirilmiştir (Engel 2013).

3.2.4.2 Bölünmüş - değerlik temel setleri

Bir moleküler orbital, iç temel fonksiyonu çarpan küçük bir katsayı (iç) ve dış temel işlevi çarpan büyük bir katsayı (dış) içeriyorsa bağlanmaya uygun durumdadır. Üç Kartezyen yönün birbirinden bağımsız olarak ele alınması, moleküldeki atomun küresel olmayabileceği anlamına gelmektedir. Bölünmüş - değerlik temel seti, çekirdek atomik orbitallerini bir fonksiyon seti ve değerlik atomik orbitalleri iki fonksiyon seti ile temsil eder: $1s, 2s^i, 2p_x^i, 2p_y^i, 2p_z^i, 2s^0, 2p_x^0, 2p_y^0, 2p_z^0$ lityumdan neona kadar ve $1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z, 3s^i, 3p_x^i, 3p_y^i, 3p_z^i, 3s^0, 3p_x^0, 3p_y^0, 3p_z^0$ ise sodyumdan argona kadar olanlar içindir.

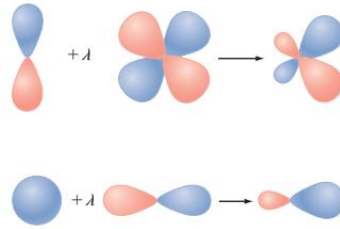
6-31G temel kümeleri, altı Gauss cinsinden temsil edilen çekirdek orbitalleri ve üç ve bir Gauss bileşenine bölünmüş değerlik orbitalleri ile benzer şekilde yazılmıştır. 3-21G ve 6-31G temel kümeleri için genişleme katsayıları ve Gauss üsleri, atomik temel durumlarda Hartree-Fock enerji minimizasyonu ile belirlenmiştir (Engel 2013).



Şekil 3.8 Bir atom etrafındaki küresel olmayan elektron dağılımı (Engel 2013)

3.2.4.3 Polarizasyon temel setleri

Temel fonksiyonların atomlar arasında değil atomlarda merkezlenmesi, ana grup elemanları üzerinde d-tipi fonksiyonlar sağlanarak ele alınabilmektedir. Bu, **şekil 3.8**'de gösterildiği gibi, elektron dağılımlarının nükleer konumlardan uzağa yer değiştirmesine izin vermektedir. Polarizasyon fonksiyonlarının dahil edilmesi, hibrit orbitaller, örneğin pd ve sp hibritleri veya alternatif olarak bir fonksiyonun Taylor serisi açılımıdır.



Şekil 3.9 Elektron dağılımı merkezi, polarizasyon fonksiyonları yardımı ile atomlar arasındaki bağ bölgesine kaymaktadır (Engel 2013)

En basit polarizasyon temel setlerinden biri, hidrojen olmayan atomlar için tek bir Gauss tipi polarizasyon fonksiyonunu içeren 6-31G temel setinden türetilen 6-31G* setidir. 6-31G* setinde altı adet ikinci dereceden Gauss fonksiyonu eklenir. Polarizasyon fonksiyonlarının Gauss üsleri, temsili moleküller için en düşük enerjileri vermesi için seçilir. Hidrojen atomlarının s-orbital polarizasyonu, birçok sistemde (özellikle hidrojenin bir köprü atomu olduğu sistemlerde) bağın doğru bir şekilde tanımlanabilmesi için gereklidir. 6-31G** temel seti, 6-31G* setiyle aynıdır ancak hidrojen için üç adet p-tipi polarizasyon fonksiyonu sağlar (Engel 2013).

3.3 Reaksiyon Hız Sabiti Hesaplama Yöntemleri

3.3.1 Rice-Ramsperger-Kessel-Marcus (RRKM) teori

Tek moleküllü (unimolecular) gaz fazı reaksiyonlarının hız sabitleri, Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus modeline (RRKM modeli) dayalı bir hesaplama ile tahmin edilebilir. 1926'da, O. K. Rice ve H. C. Ramsperger ve aynı anda L. S. Kassel tarafından geliştirilmiş bir model önerilmiştir (Atkins vd., 2008). Bu modelde her bir molekül, ν frekansına sahip eş harmonik osilatörler olarak tanımlanmıştır. Bir molekülün s özdeş harmonik osilatörden oluştuğu varsayılır, enerji verilmiş A^* molekülünün ürünlere bozunması için molekülün olmayan hız sabitinin Kassel formu şu şekilde yazılır:

$$k_b(E) = \left(1 - \frac{E^*}{E}\right)^{s-1} \quad (3.25)$$

burada k_b , enerji verilmiş molekülün ayrışması için orijinal kullanılan hız sabitidir ve E^* , bir bağın kırılması için birikmesi gereken minimum enerjidir. Modelin temel özelliği, bir bileşiğin reaksiyona girebilmesi için yeterli enerjiye sahip olmasına rağmen, bu enerjinin molekülün farklı hareket modları arasında dağılmış olması ve reaksiyonun gerçekleşmesi için bu enerjinin belirli bir kısmının (örneğin, bir bağa) aktarılması gerekmesidir. Başka bir yaklaşım, Rice ve Marcus tarafından kullanılarak, aktiveleştirilmiş kompleks teorisi ile RRKM formülasyonunu oluşturmayı amaçlamıştır. Belirli bir enerjideki reaksiyon hızını ve enerji verilmiş A molekülünün toplam açısal momentumunu elde etmek için geçiş durumunun hızı, tüm hızlar üzerinden integre edilir ve geçiş durumunun tüm titreşim-dönme kuantum durumları ile toplanır. RRKM yöntemi, istatistiksel mekaniği kullanarak her koordinat birimi için olasılık yoğunluğunu hesaplama prosedürüdür (Di Giacomo 2014).

3.3.2 Temel denklem

RRKM analizi, çarpışma ile enerji vermenin ve almanın tek adımlı süreçler olduğu temeline dayanmaktadır. Enerji durumlarının sürekli dağılımına sahip bir moleküler sistem için temel denklem geliştirilmiştir. Bu yaklaşıma göre temel denklem, enerji

durumlarının ayrı taneler halinde toplandığı kabul edilerek formüle edilmiştir (Holbrook vd., 1996). Temel denklem şu şekilde yazılabilir:

$$\frac{dn_i(t)}{dt} = \sum_j (p_{ij}n_j(t) - p_{ji}n_i(t)) \quad (3.26)$$

burada $n_i(t)$, molekülün t zamanında i durumunda bulma olasılığıdır ve p_{ij} , j durumundan i durumuna geçişin birim zaman başına olasılığıdır. Bu model, molekül içi hareket sürecinin, çarpışmalar arasındaki süreçten küçük olduğu durumlar için tanımlanmıştır. Bu koşul seyreltik gazlar için her zaman sağlanır ve bu nedenle temel denklemi neredeyse tüm gaz fazı koşullarında uygulanabilir.

Çok atomlu moleküller için, ilgilenilen enerjilerde hepsini çözmek için çok fazla durum vardır. Sözde birinci dereceden koşullar altında bir bimoleküler $R + X$ reaksiyonu için temel denklemin doğrusal olması için:

$$n_B \gg n_X \gg n_R \quad (3.27)$$

burada n_B , inert bir seyreltici için sayı yoğunluğudur, n_X , fazla miktarda bulunan tepkenin sayı yoğunluğudur ve n_R , sınırlayıcı reaktanın sayı yoğunluğudur. R ve X 'in çarpışması üzerine, RX 'in M konfigürasyonlarından birini veya diğerini oluşturduğunu varsayılabilir. Bu koşullar için, RX kompleksinin i izomerinin E, J -çözülmüş sayı yoğunluğu için ana denklem şu şekilde yazılabilir:

$$\begin{aligned} \frac{dn_i(E, J)}{dt} &= Z \sum_{J'} \int_{E_0}^{\infty} P_i(E, J; E', J') n_i(E', J') dE' - Z n_i(E, J) \\ &\quad - \sum_{j \neq i}^M k_{ji}(E, J) n_i(E, J) \\ &\quad + \sum_{j \neq i}^M k_{ij}(E, J) n_j(E, J) - k_{d_i}(E, J) n_i(E, J) + K_{eq_i} k_{d_i}(E, J) F_i(E, J) n_R n_X \\ &\quad - \sum_{p=1}^{N_p} k_{p_i}(E, J) n_i(E, J), i \\ &= I, \dots, M \end{aligned} \quad (3.28)$$

burada $n_i(E,J)dE$, enerjisi E ile $E + dE$ arasında ve açısal momentum kuantum sayısı J olan RX izomeri i'nin sayı yoğunluğudur, Z , RX 'in banyo gazıyla çarpışma oranıdır, $E_0^{(i)}$, izomer i'nin temel durum enerjisidir, $P_i(E,J;E',J')$, bir çarpışmanın i kuyusundaki bir molekülü E' ve $E' + dE'$ arasında enerjiye ve J' açısal momentum kuantum sayısına sahip bir durumdan a 'ya aktarma olasılığıdır. E ve $E + dE$ arasında enerjiye ve bir açısal momentum kuantum sayısı J 'ye sahip durum; $k_{ij}(E,J)$, j kuyusundan i kuyusuna izomerizasyon için tek moleküllü, RRKM hız katsayısıdır; $k_{di}(E,J)$, izomer i'nin orijinal reaktanlara (X ve R) ayrışması için RRKM hız katsayısıdır; $k_{pi}(E,J)$, i kuyusundan bir bimoleküler ürün p setine ayrışma için benzer hız katsayısıdır; N_p , bu tür ürün setlerinin sayısıdır ve K_{eqi} , $X + R \leftrightarrow i$ reaksiyonu için denge sabitidir. $F_i(E,J)$ fonksiyonu T sıcaklığında i kuyusundaki denge dağılımıdır:

$$F_i(E,J) = \frac{\rho_i(E,J)e^{-\beta E}}{Q_i(T)} \quad (3.29)$$

burada $Q_i(T)$, i kuyusu için titreşim-dönme bölme işlevidir ve $F_i(E,J)$, durumlarına karşılık gelen J -çözümlemiş yoğunluğudur. E 'nin tek bağımsız değişken olduğu (hem E hem de J değil) kimyasal kinetik problemlerinde, **eşitlik 3.27**'nin daha basit bir versiyonu kullanılmaktadır:

$$\begin{aligned} \frac{dn_i(E)}{dt} = & Z \sum_{J'} \int_{E_0^{(i)}}^{\infty} P_i(E,E')n_i(E')dE' - Zn_i(E) \\ & - \sum_{j \neq i}^M k_{ji}(E)n_i(E) \\ & + \sum_{j \neq i}^M k_{ij}(E)n_j(E) - k_{di}(E)n_i(E) + K_{eqi}k_{di}(E)F_i(E)n_Rn_X \\ & - \sum_{p=1}^{N_p} k_{pi}(E)n_i(E), i \\ & = 1, \dots, M \end{aligned} \quad (3.30)$$

$F_i(E,J)$ 'yi içeren **eşitlik 3.28**'deki terim, $k_{ai}(E,J)n_R n_X \rho_{R,X}(E,J) e^{-\beta E} / Q_{R,X}$ şeklinde yazılır. Burada $k_{ai}(E,J)$, reaktanlardan izomer i oluşumu için ilişkilendirme oranı katsayısıdır, $Q_{R,X}$, reaktanların birim hacmi başına bölme fonksiyonudur (bağıl öteleme hareketi dahil) ve $\rho_{R,X}(E,J)$, durumlara karşılık gelen yoğunluğudur. **Eşitlik 3.30**'da gösterilen formun

avantajı, R ve X'in durum yoğunluklarının karmaşık bir konvolüsyonu olan $\rho_{R,X}(E,J)$ 'nin açık bir şekilde hesaplanmasını gerektirmemesidir. Reaksiyon boyunca reaktanların termal dengede tutulduğunu tekrar varsayılırsa temel denklem:

$$\frac{dn_R}{dt} = \sum_{i=l}^M \int_{E_0^{(i)}}^{\infty} k_{d_i}(E) n_i(E) dE - n_R n_X \sum_{i=l}^M K_{eq} \int_{E_0^{(i)}}^{\infty} k_{d_i}(E) F_i(E) dE \quad (3.31)$$

Bu eşitlikler bir boyut için yazılmıştır, iki boyuta genişletme (yani, hem E hem de J'nin bağımsız değişkenler olduğu durumlarda) yapılabilmektedir (Ferna'ndez-Ramos vd., 2006).

Bu çalışma kapsamında kullanılan ChemRate yazılımı, farklı sıcaklık ve basınçlarda zamana bağlı ve sabit durum oran katsayılarının hesaplanmasını sağlar. Tersine çevrilebilir izomerizasyon, ayrışma ve termal ve kimyasal aktivasyon içeren yüksek karmaşıklığa sahip sistemler için seçenekler vardır. Durumların yoğunluğu ve toplamı, giriş parametreleri olarak titreşim frekansları ve atalet momentleri ile doğrudan sayım veya Whitten-Rabinovitch algoritmaları kullanılarak hesaplamalar yapılmaktadır. Mikroskobik hız katsayıları $k(E)$, RRKM teorisi kullanılarak hesaplanmaktadır. Sistemdeki her bir türün popülasyonunun zaman evrimi, ana denklem tarafından tanımlanmaktadır (Bedanov vd., 1995).

Ana denklemin çözümü, Lennard-Jonnes potansiyelinin, frekansların, eylemsizlik momentlerinin ve optimize edilmiş geometrilerin sisteme eklenmesi ile gerçekleşmektedir. ChemRate arayüzü seçilen reaksiyon çeşidine ve derecesine göre Gaussian'den elde edilen bu bilgilerin sisteme girilmesi ile istenilen sıcaklık ve basınç aralığı için reaksiyon hız sabiti değerlerini bu şekilde hesaplamaktadır. Lennard-Jonnes potansiyeli, moleküler etkileşimlerin basit bir modelini temsil eden bir potansiyel enerji fonksiyonudur. Lennard-Jones potansiyeli, genellikle gaz fazı, sıvı fazı veya katı fazı gibi basit sistemlerin davranışını anlamak için kullanılan bir modeldir (Evans ve McDonald, 1977). Eğer bu hesaplama yapılmamış ise ChemRate arayüzü ile kritik sıcaklık, kritik basınç ve asentrik faktör değerleri girilerek hesaplanabilmektedir .

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1 HO₂ + NO Reaksiyonu

ÜTAS (üst troposfer alt stratosfer) bölgesinde HO_x'in katalitik döngüleri (HO ve HO₂'nin toplamı) ozon konsantrasyonunun belirlenmesinde önemlidir. Üst troposferde HO₂ radikali, NO_x konsantrasyonu ile ilişkilidir. HO₂, **eşitlik 1.9**'da gösterildiği gibi ozonla reaksiyona girerek OH ve O₂ oluşturmaktadır.



Bununla birlikte NO konsantrasyonunun yüksek olduğu bölgelerde HO₂, NO ile reaksiyona girer ve **eşitlik 1.4**'deki reaksiyon sonucunda ozon yeniden üretilir.

Bu reaksiyon için farklı deneysel sistemler ve teorik çalışmalar sonucunda üretilmiş olan veriler **çizelge 4.1**'de, NIST (Ulusal Standartlar ve Teknoloji Enstitüsü) kinetik veri tabanından derlenmiştir. NIST kinetik veri tabanı dışında, atmosferik reaksiyonların ölçülmüş veya teorik hesaplamalar ile elde edilmiş kinetik özellikleri, JPL (Jet İtke Laboratuvarı) Değerlendirme Kitapçığında veya EGU (Avrupa Yerbilimleri Birliği) makalelerinden elde edilebilir. HO₂ + NO reaksiyonu, JPL Değerlendirme Kitapçığında, Dr. Aşan Bacak'ın doktora tezi çalışmasından yayınlanan makalesi (Barwell 2003) FT-CIMS deneysel düzeneği ile ölçmüş olduğu reaksiyon hız sabiti ile yer almıştır (JPL 2019).

Bu sebeplerle bu reaksiyon, AECL'de yer alan FT-CIMS düzeneğinde test ve kalibrasyon reaksiyonu olarak kullanılacaktır.

4.1.1 Kinetik model sonuçları

Reaksiyonun, FT-CIMS düzeneğinde deneysel olarak gerçekleştirilmeden önce, ANSYS arayüzlerinden biri olan CHEMKIN Pro. ile öncül kinetik modeli yapılmıştır. CHEMKIN Pro. arayüzü, deney düzeneğine en yakın kimyasal reaktörde reaksiyonların teorik olarak gerçekleştirilmesi ile reaktanların ve ürünlerin konsantrasyonlarının zamana göre değişimini modellemektedir.

Veri tabanlarından alınan kinetik veriler derlenerek giriş dosyası ve hazır (GRIMECH 3.0 vb.) veya teorik hesaplanmış termodinamik veri dosyası oluşturulur (Kee 2000).

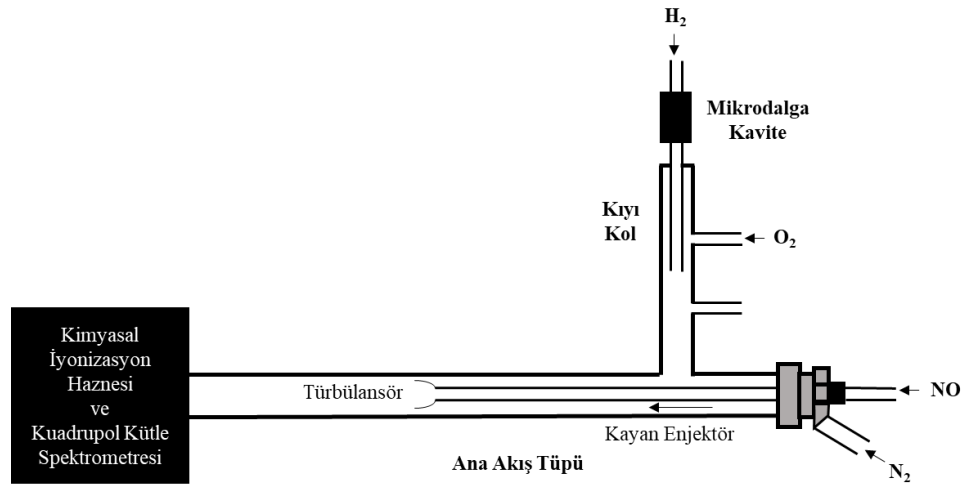
Çizelge 4.1 HO₂ + NO reaksiyonu için önceki çalışmaların özeti tablosu

Referans	Sıcaklık (K)	Basınç (Torr)	Yöntem	[X] ₀ (molekül cm ⁻³)	Hız Sabiti (cm ³ molekül ⁻¹ s ⁻¹)
Simonaitis ve Heicklen, 1973	298	968	Vis-UV Abs.		1.50 x 10 ⁻¹³
Hack vd., 1974	298 - 669		ESR	[HO ₂] ₀ =1.63x10 ¹³	2.74 x 10 ⁻¹³
Cox, 1975	300	758	Gaz kromatografisi		5.31 x 10 ⁻¹²
Hack vd., 1975	298 - 670	2	ESR	[HO ₂] ₀ =1.00x10 ¹³	3.55x 10 ⁻¹³
Glaenger ve Troe, 1975	1350 - 1700	758 - 1522	Teorik		7.47 x 10 ⁻¹²
Simonaitis ve Heicklen, 1976	296	638 - 758	Kemilüminesans		1.00 x 10 ⁻¹²
Howard ve Evenson, 1977	296	1.1 – 1.7	Lazer Manyetik Rezonans (LMR)	[NO] ₀ =1.06x10 ¹⁴	8.10 x 10 ⁻¹²
Simonaitis ve Heicklen, 1977	245 - 328	758	Vis-UV Abs.		1.14 x 10 ⁻¹²
Burrows vd., 1979	298	2	LMR	[HO ₂] ₀ =(1-100)x10 ¹³	8.20 x 10 ⁻¹²
Howard, 1980	232 - 1270	1 -3	LMR	[NO] ₀ =~1x10 ¹⁴	7.80 x 10 ⁻¹²
Thrush ve Wilkinson, 1981	298	2	LMR		6.91 x 10 ⁻¹²

Çizelge 4.1 HO₂ + NO reaksiyonu için önceki çalışmaların özeti tablosu (devam)

Referans	Sıcaklık (K)	Basınç (Torr)	Yöntem	[X] ₀ (molekül cm ⁻³)	Hız Sabiti (cm ³ molekül ⁻¹ s ⁻¹)
Rozenshtein vd., 1984	300	7 - 10	ESR	[HO ₂] ₀ =(3-7)x10 ¹²	7.01 x 10 ⁻¹²
Seeley vd., 1996	206 - 295	70 - 188	Kütle Spektrometresi (KS)	[NO] ₀ =(5.5-14)x10 ¹³	3.01 x 10 ⁻¹²
Bohn ve Zetzsch, 1997	298	70 - 750	Vis-UV Abs.	[NO] ₀ =(7-15)x10 ¹³	9.60 x 10 ⁻¹²
Chakraborty vd., 1998	300 - 1500		Teorik		9.53 x 10 ⁻¹⁴
Bardwell vd., 2003	298	200	FT-CIMS	[HO ₂] ₀ =(1-10)x10 ¹⁰	8.09 x 10 ⁻¹²
Zhao vd., 2018	300 - 4000		Teorik		3.02 x 10 ⁻¹²
Kovacs vd., 2020	300		Teorik		8.78 x 10 ⁻¹²

FT-CIMS’de yer alan akış tüpüne, CHEMKIN Pro. arayüzünde en yakın model PFR (Tıpalı Akış Reaktörü) olarak belirlenmiştir. Deneysel düzenekteki akış tüpü şeması HO₂ + NO reaksiyonu için **şekil 4.1**’de verilmiştir.



Şekil 4.1 FT-CIMS’te yer alan akış tüpü şeması (Bacak 2004)

HO₂ + NO reaksiyonunun akış tüpünde gerçekleştirilme süreci iki aşamadan oluşmaktadır.

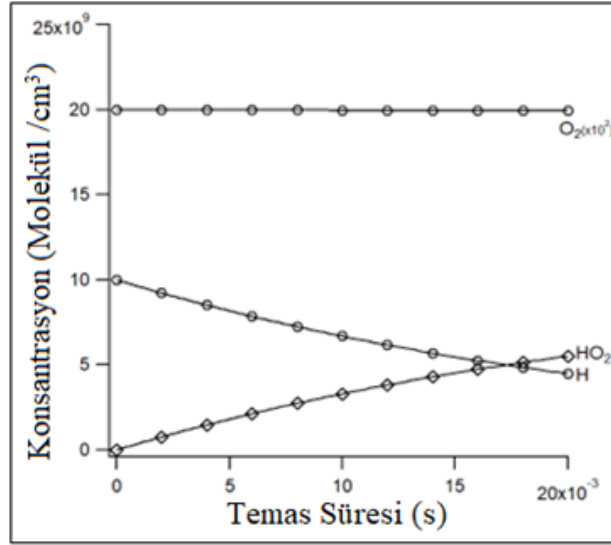
- Yan Kol Reaksiyonu:

Öncelikle akış tüpünün kıyı kol kısmında HO₂ oluşturmak için **eşitlik 4.2**'deki reaksiyon gerçekleştirilir (Bacak 2004).



Referans makalede, yan kolda He akışı ile birleştirilen H₂ karışımının mikrodalga kaviteden geçirilmesi ile hidrojen atomları üretilmiştir. Normal çalışma koşulları altında akış tüpündeki hidrojen atomlarının başlangıç konsantrasyonu (1–10) 10¹⁰ molekül cm⁻³ aralığında olduğu ölçülmüştür. HO₂ üretmek için, hidrojen atomları ile O₂ karıştırılır ve **eşitlik 4.2** gerçekleştirilir. Ana akış tüpüne N₂ akışıyla beraber hareketli enjektör aracılığıyla NO verilir. [NO]>>[HO₂] ile sözde-birinci derece koşulu sağlanır. Sözde-birinci derece koşulunda, yüksek konsantrasyonda verilen reaktantın konsantrasyonundaki azalma düşük konsantrasyonda verilen reaktanta göre ihmal edilebilecek kadar azdır. Böylelikle, ikinci dereceden bir reaksiyon birinci dereceden bir reaksiyona indirgenebilir (Bacak 2004).

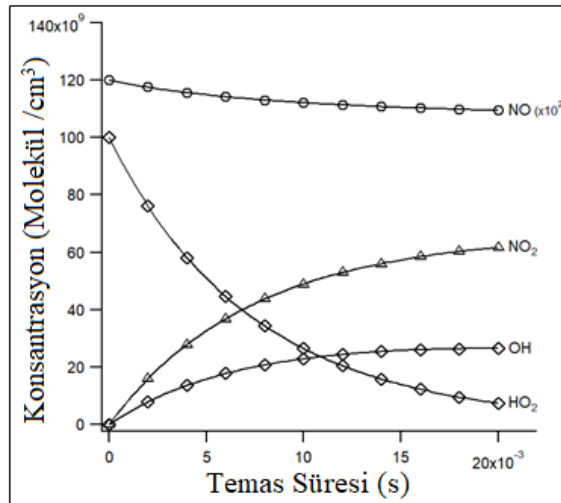
Eşitlik 4.2 gerçekleştirilirken, sisteme O₂ atomlarının konsantrasyonundan en az 10¹ molekül cm⁻³ fark kadar konsantrasyonda verilen H molekülleri, bu reaksiyon ile tamamen tüketilerek, bu süreçte H atomları ile farklı reaksiyonların gerçekleştirilme riskini minimuma indirmektedir. Bu koşullar uygulanarak yapılan modeller ile erişilen sonuçlar aşağıdaki gibidir.



Şekil 4.2 K1y1 kolda gerçekleşen eşitlik 4.2 sonucunda HO_2 üretilir.

- Ana Tüp Reaksiyonu:

Yan kolda üretilen HO_2 molekülleri ana tüpe giriş yapar. NO molekülleri ana tüpe, N_2 taşıyıcı gazı ile karıştırılarak tüp içerisinde yer alan enjektör aracılığıyla verilir. Hareket edebilen enjektörün ucuna türbülanslı karıştırmayı geliştirmek için tasarlanmış pervane şeklinde teflon bir türbülansör sabitlenmiştir. Enjektör ise ana akış tüpünün eksenine doğrultusunda istenilen noktada sisteme NO enjekte edilmesini sağlamaktadır.



Şekil 4.3 K1y1 kolda üretilen HO_2 ile NO ana tüpte eşitlik 4.1 ile OH ve NO_2 oluşturur

Çizelge 4.2 CHEMKIN arayüzünde PFR modeli için kullanılan giriş konsantrasyonları, akış tüpünde gerçekleşen reaksiyonlar

Türler	Giriş Konsantrasyonları (molekül .cm ⁻³)	
H	1.00 x 10 ¹⁰	
O ₂	2.00 x 10 ¹²	
NO	1.20 x 10 ¹³	
Reaksiyonlar	Reaksiyon Hız Sabiti (cm ³ /molekül.s)	Referans
H + O ₂ + M → HO ₂ + M	2.05 x 10 ⁻¹¹	Duchovic R.J., 1996
HO ₂ + NO → OH + NO ₂	8.41 x 10 ⁻¹²	Bardwell A., 2003
OH + NO → HONO	3.30 x 10 ⁻¹¹	Atkinson R., 2004
Reaktörün Fiziksel Özellikleri	Değer	
Sıcaklık	298 K	
Basınç	200 Torr	
Uzunluk / Çap	90 cm / 22 mm	
Hacimsel Akış Oranı	7600.46 cm ³ /s	

Belirtilen koşullar altında CHEMKIN Pro. arayüzü ile yapılan modelden, konsantrasyona karşı temas süresi grafikleri elde edilmiştir. Model yapılmadan önce literatür araştırması ile kıyı kolda ve ana tüpte gerçekleşme ihtimali olan ve deneysel olarak gerçekleştikleri belirlenmiş reaksiyonlar **çizelge 4.2**'de belirtilmiştir. Deneysel ve teorik çalışmalar sonucunda ana tüpte gerçekleşen **eşitlik 4.1** dışında bir reaksiyon gerçekleştiği (Eşitlik 4.3) ve sisteme fazla konsantrasyonda verilen NO moleküllerinin reaksiyona üretilen OH molekülleri ile reaksiyona girdiği belirlenmiştir (Bardwell 2003).

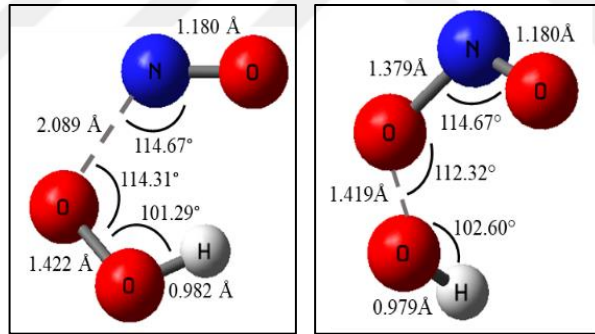


Şekil 4.3'de üretilen HONO moleküllerinin konsantrasyonuna yer verilmemiştir. HONO moleküllerinin oluşma oranı OH konsantrasyonunun azalma oranından belirlenebilir. Bu modeller deneyler gerçekleştirildiğinde giriş konsantrasyonları ve çıkabilecek sonuçlar için birer öncül çalışma olarak yapılmıştır.

4.1.2 Hesaplamalı kimya sonuçları

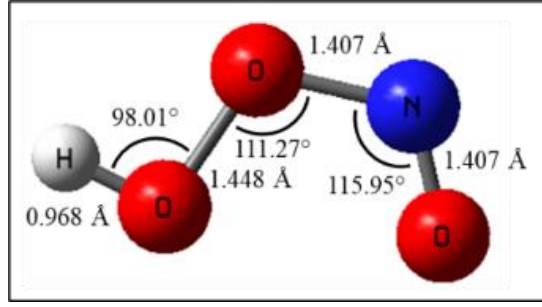
Deneysel süreçler için yapılan modellerin yanı sıra $\text{HO}_2 + \text{NO}$ reaksiyonunun kinetik süreçleri tamamen teorik olarak ab-initio hesaplamalı kimya yöntemleri ile modellenmiştir. Tüm hesaplamalar Gaussian 16 yazılımı yardımıyla yapılmıştır. Reaktanların ve geçiş durumlarının (GD'ler) geometrileri, 6-311 ++G temel seti ile B3LYP yöntemi kullanılarak optimize edilmiştir.

Daha sonra, GD'nin doğru olup olmadığını doğrulamak adına, GD'nin geometrisini optimize etmek için uygulanan aynı yöntemle içsel reaksiyon koordinatı (IRC) hesaplamaları yapılmıştır. Hız sabitinin hesaplanması için gerekli olan optimize edilmiş yapıların geometrileri, rotasyon değerleri ve titreşim frekansları hesaplamaları bu yöntemlerle elde edilmiştir. Minimuma optimize edilen reaktan ve ürünlerin geometrileri **şekil 4.4** ile verilmiştir.



Şekil 4.4 Reaktanların (solda) ve ürünlerin (sağda) minimuma optimize edilmiş geometrik yapıları görünümü

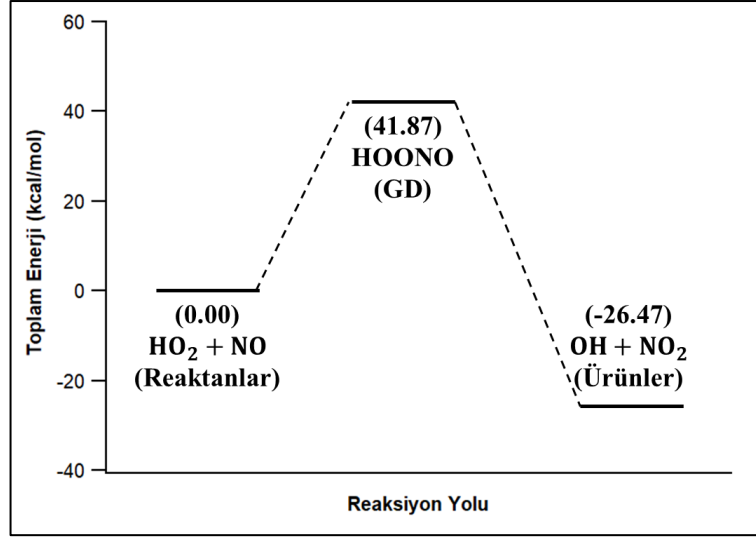
Gaussview 6.0 ile tasarlanarak minimuma optimize edilmiş **şekil 4.4**'teki reaktanlar ve ürünler kullanılarak geçiş durumu Eşzamanlı Geçiş Kılavuzlu Yarı Newton (QST) yöntemi ile yazılıma tahmin ettirilmiştir. Geçiş durumunun onay hesapları yapıldıktan sonra 6-311 ++G temel seti ile CCSD yöntemi kullanılarak frekans hesapları yapılmıştır.



Şekil 4.5 Geçiş durumu molekülünün optimize edilmiş geometrik yapısı görünümü

Çizelge 4.3 HO₂ + NO reaksiyonu için reaktanların, ürünlerin ve geçiş durumunun hesaplanmış harmonik frekans (cm⁻¹) ve eylemsizlik momenti (GHz) değerleri çizelgesi

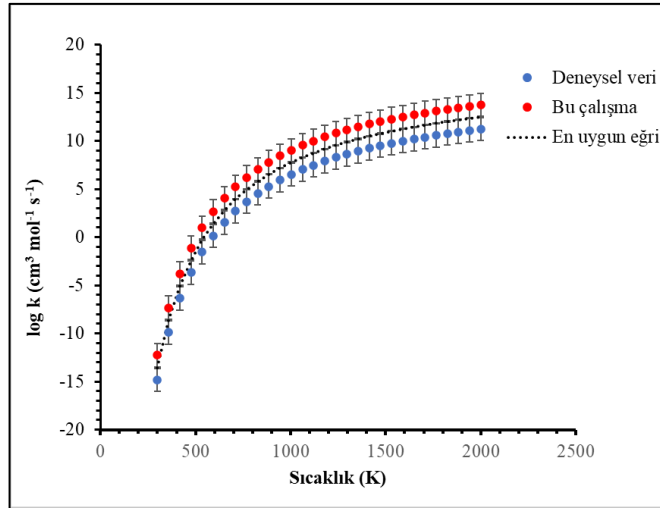
	HO ₂	NO	OH	NO ₂	HOONO
ν_1	1163.85	1988.26	3704.74	766.61	149.08
ν_2	1429.60			1399.10	270.62
ν_3	3605.69			1706.26	441.98
ν_4					746.93
ν_5					894.55
ν_6					1399.74
ν_7					1650.82
ν_8					3439.69
I_a	610.30			226.66	24.31
I_b	29.75	47.13	540.78	12.11	5.16
I_c	28.37	47.13	540.78	11.49	4.76



Şekil 4.6 HO₂ + NO reaksiyonu için toplam enerji grafiği

4.1.3 Reaksiyon hız sabiti hesaplama sonuçları

ChemRate yazılımı NASA'ya ait olan ücretsiz reaksiyon hız sabiti hesaplamak için yazılmış bir yazılımdır (Bedanov, 1995). Hesaplamalı kimya metotları ile hesaplanan frekans, enerji, eylemsizlik momenti sabitleri ve optimize edilmiş geometrik bilgiler ile reaksiyon hız sabiti hesaplamaları yapılabilmektedir. Bu çalışma kapsamında literatürde kullanılmış olan yöntemler ve baz setleri kullanılarak Gaussian yazılımı ile hesaplanmış model sonuçları kullanılarak reaksiyon hız sabitleri, çarpışma frekansı, sıcaklık sabiti ve aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır, bu veriler **çizelge 4.4**'te belirtilmiştir. HO₂ + NO reaksiyonu için reaksiyon hız sabiti sonuçları **şekil 4.7**'daki Arrhenius grafiğinde verilmiştir.



Şekil 4.7 HO₂ + NO reaksiyonu için Arrhenius grafiği. Kırmızı veri bu çalışma kapsamında yapılan hesaplamalar sonucu elde edilen, mavi veri deneysel (Bardwell, 2003) verilerdir

Çizelge 4.4 HO₂ + NO reaksiyonu için 300 - 2000 K için hesaplanan kinetik parametrelerin sonuçları

	log A	E _a
Bu çalışma	14.79	40.63
Deneysel Referans Makale	12.29	40.73

Not: Frekans faktörü A birimi (cm³mol⁻¹s⁻¹), aktivasyon enerjisi E_a birimi (kcal/mol)'dür.

En uygun eğri terimi, verilere en iyi şekilde uyan veya en iyi uyum sağlayan fonksiyonu ifade etmektedir. Bu, bir veri setine dayalı olarak bir matematiksel modelin veya fonksiyonun parametrelerinin belirlenmesiyle elde edilen eğridir (Antoniou ve Lu, 2006).

4.2 OH + NO₂ Reaksiyonu

Nitrojen oksitler (NO ve NO_x) atmosfer kimyasında özellikle de radikal kimyada, troposferik ve stratosferik ozonun üretimi ve yıkımında oynadıkları rol gereği çok önemlidir. OH + NO₂ reaksiyonu, reaktif hidrojeni ve reaktif nitrojeni uzun ömürlü nitrik asit olarak ayırarak atmosferik ömürlerini kısaltmaktadır. Bu süreç, troposferde ozon ve nitrik asit gibi kirleticilerin oluşumunu etkilediği için hava kirliliği oluşumundan ve stratosferde ozon tabakasının incelmelerinden sorumlu olan katalitik döngülerin

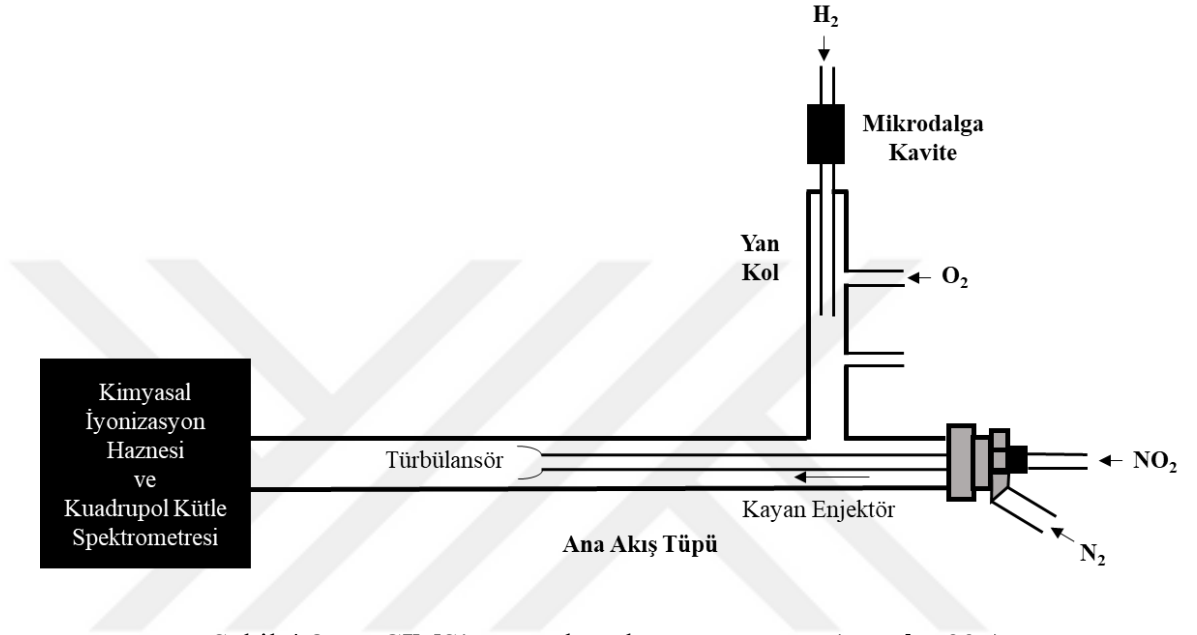
yavaşlamasına neden olmaktadır (Mollner 2010). Bu reaksiyon için farklı deneysel sistemler ve teorik çalışmalar sonucunda üretilmiş olan veriler **çizelge 4.4**'de, NIST (Ulusal Standartlar ve Teknoloji Enstitüsü) kinetik veri tabanından derlenmiştir.

Çizelge 4.5 OH + NO₂ reaksiyonu için önceki çalışmaların özeti tablosu

Referans	Sıcaklık (K)	Basınç (Torr)	Yöntem	Konsantrasyon (molekül/cm ³)	Hız Sabiti (cm ³ molekül ⁻¹ s ⁻¹)
Glaenger ve Troe, 1974	300	758 - 1.9 x 10 ⁻⁰⁴	Vis-UV Abs.	[HNO ₃]= 1.32 x 10 ¹⁷	5.18 x 10 ⁻¹²
Atkinson, Perry ve Pitts, 1976	300	25 - 648	Rezonans Floresans		8.50 x 10 ⁻¹²
Wine vd., 1979	300	585	Rezonans Floresans		5.70 x 10 ⁻¹²
Robertshaw ve Smith, 1982	298	300	Lazer K. Floresans		3.01 x 10 ⁻¹¹
Audley vd., 1984	298	300	Gaz Kromatografisi	[NO ₂]= (1-9)x 10 ¹⁶	2.16 x 10 ⁻¹¹
Forster vd., 1995	298	758 - 1.1 x 10 ⁻⁰⁵	Lazer K. Floresans	[OH]= 6.3x 10 ¹⁴	7.51 x 10 ⁻¹¹
DeMore vd., 1997	300		Teorik		8.06 x 10 ⁻¹²
Chakraborty vd., 1998	300		Teorik		5.36 x 10 ⁻¹¹
Fulle vd., 1998	298	1725 - 3.0 x 10 ⁻⁰⁵	Lazer K. Floresans		7.50 x 10 ⁻¹¹
D'Ottone vd., 2001	298	97.5 - 697.5	Lazer K. Floresans	[NO ₂]= (0.05-2)x 10 ¹⁶	2.40 x 10 ⁻¹¹
Golden vd., 2003	298	0.3 - 1.0 x 10 ⁻⁰⁶	Teorik		2.80 x 10 ⁻¹¹
Hippler vd., 2006	298	1500 - 3.8 x 10 ⁵	Lazer K. Floresans		2.80 x 10 ⁻¹¹
Mollner vd., 2010	298	97.5 - 765	Lazer K. Floresans		2.58 x 10 ⁻¹¹

4.2.1 Kinetik model sonuçları

FT-CIMS’de yer alan akış tüpüne, CHEMKIN Pro. arayüzünde en yakın model PFR (Tıpalı Akış Reaktörü) olarak belirlenmiştir. Deneysel düzende akış tüpü şeması $\text{HO}_2 + \text{NO}$ reaksiyonu için **şekil 4.8**’de verilmiştir.



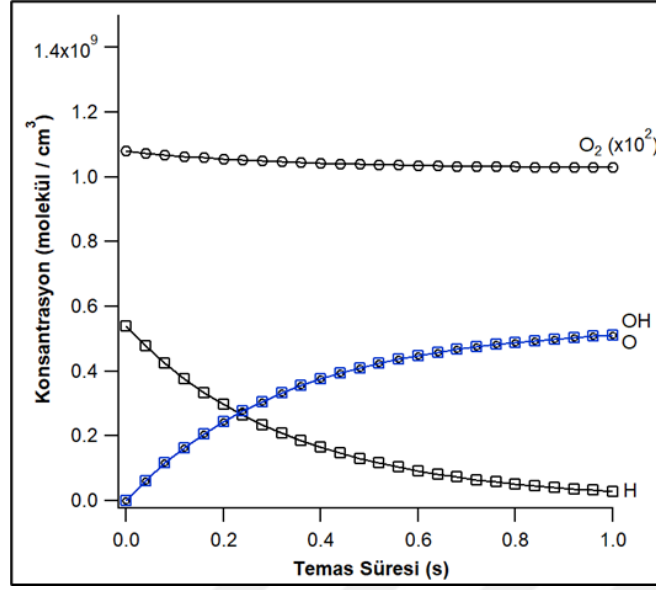
$\text{OH} + \text{NO}_2$ reaksiyonunun akış tüpünde gerçekleştirilme süreci iki aşamadan oluşmaktadır.

- Yan Kol Reaksiyonu:

Öncelikle akış tüpünün yan kol kısmında OH oluşturmak için **eşitlik 4.3**’teki reaksiyon gerçekleştirilir.



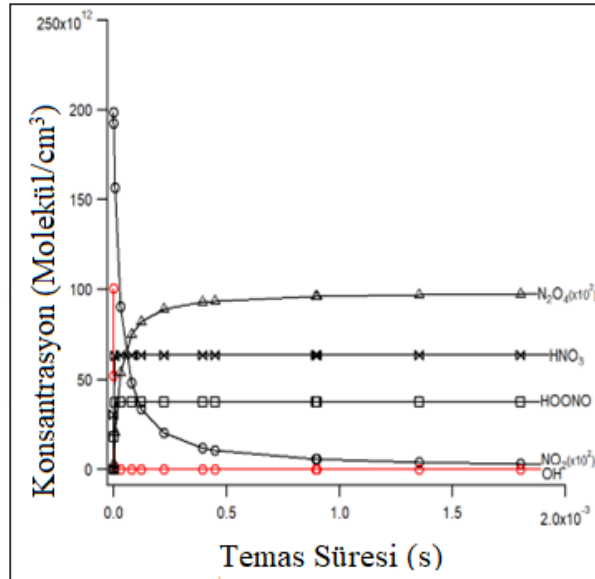
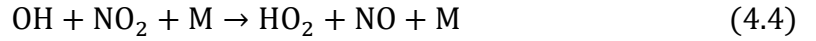
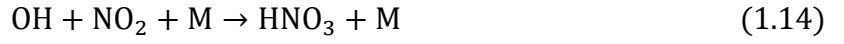
Yan koldaki alıktan H_2 molekülleri verilir, bu moleküller mikrodalga kavite ile H atomlarına ayrıştırılır. Kaviteden sonraki ilk alıktan O_2 molekülleri verilir ve yan kolun ana tüpe bağlandığı bölgede OH molekülleri ve O atomları oluşur.



Şekil 4.9 Yan kolda gerçekleşen eşitlik 4.3 sonucunda OH üretilir

- Ana Tüp Reaksiyonu:

Yan kolda üretilen OH molekülleri ana tüpe giriş yapar. Ana tüpe N₂ taşıyıcı gazı ve tüp içerisinde yer alan enjektör aracılığıyla NO₂ molekülleri verilerek OH + NO₂ reaksiyonunun iki kanalı olan eşitlik 1.14 ve eşitlik 4.4 gerçekleştirilir.



Şekil 4.10 Yan kolda üretilen OH ile NO₂ ana tüpte eşitlik 1.14 ve eşitlik 4.4 ile HNO₃ ve HO₂NO oluşturulur.

Çizelge 4.6 CHEMKIN arayüzünde PFR modeli için kullanılan giriş konsantrasyonları, akış tüpünde gerçekleşen reaksiyonlar

Türler	Giriş Konsantrasyonları (molekül/cm ³)
H	2.15 x 10 ¹⁴
O ₂	4.30 x 10 ¹⁶
NO ₂	2.00 x 10 ¹⁶

Reaksiyonlar	Reaksiyon Hız Sabiti (cm ³ /molekül.s)	Referanslar
H + O ₂ → OH + O	2.81 x 10 ⁻¹⁰	Kurzius, S.C., 1968
OH + NO ₂ → HNO ₃	2.70 x 10 ⁻¹¹	Troe J., 2012
OH + NO → HONO	3.30 x 10 ⁻¹¹	Atkinson R., 2004
OH + NO ₂ → HO ₂ NO	4.10 x 10 ⁻¹¹	Atkinson R., 2004
NO ₂ + NO ₂ → N ₂ O ₄	1.00 x 10 ⁻¹²	Atkinson R., 2004

Fiziksel Reaktör Parametreleri	Değer
Sıcaklık	298 K
Basınç	200 Torr
Uzunluk / Çap	90 cm / 22 mm
Hacimsel Akış Oranı	7600.46 cm ³ /s

Belirtilen koşullar altında CHEMKIN Pro. arayüzü ile yapılan modelden, konsantrasyona karşı temas süresi grafikleri elde edilmiştir. Model yapılmadan önce literatür araştırması ile kıyı kolda ve ana tüpte gerçekleşme ihtimali olan ve deneysel olarak gerçekleştikleri belirlenmiş reaksiyonlar **çizelge 4.6**'de belirtilmiştir. Model sonucunda sistemdeki NO₂'lerin **çizelge 4.6**'de belirtildiği gibi **eşitlik 4.5**'teki reaksiyonu gerçekleştirerek N₂O₄ oluşturdıkları belirlenmiştir.

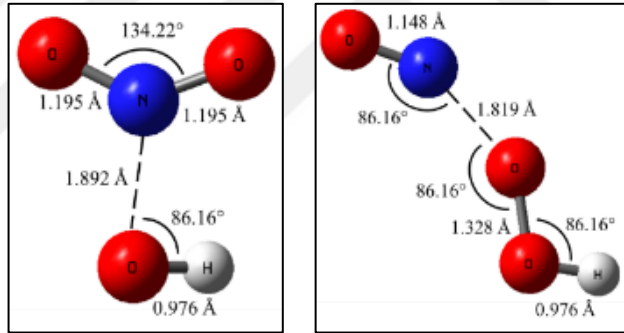


Deneysel koşullar altında, sistemde oluşan N₂O₄'ün ömrü, karıştırma süresi ile karşılaştırılmıştır. Bu varsayıma göre bu reaksiyonun gerçekleştirilen ana reaksiyona minimum düzeyde etkisi olduğu belirlenmiştir (Bardwell 2003).

4.2.2 Hesaplamalı kimya sonuçları

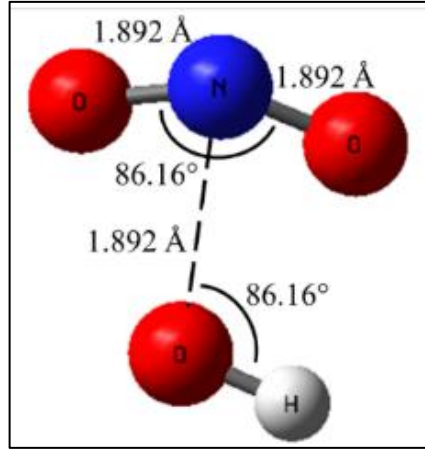
Deneysel süreçler için yapılan modellerin yanı sıra $\text{HO}_2 + \text{NO}$ reaksiyonunun kinetik süreçleri tamamen teorik olarak ab-initio hesaplamalı kimya yöntemleri ile modellenmiştir. Tüm hesaplamalar Gaussian 16 yazılımı ile yapılmıştır. Reaktanların ve geçiş durumlarının (GD'ler) geometrileri, 6-311 G(d,p) temel seti ile B3LYP yöntemi kullanılarak optimize edilmiştir.

Daha sonra, GD'nin doğru olup olmadığını doğrulamak adına, GD'nin geometrisini optimize etmek için uygulanan aynı yöntemle içsel reaksiyon koordinatı (IRC) hesaplamaları yapılmıştır. Hız sabitinin hesaplanması için gerekli olan optimize edilmiş yapıların geometrileri, rotasyon değerleri ve titreşim frekansları hesaplamaları bu yöntemlerle elde edilmiştir. Minimuma optimize edilen reaktan ve ürünlerin geometrileri **şekil 4.11** ile verilmiştir.



Şekil 4.11 Reaktanların (solda) ve ürünlerin (sağda) minimuma optimize edilmiş geometrik yapıları görünümü

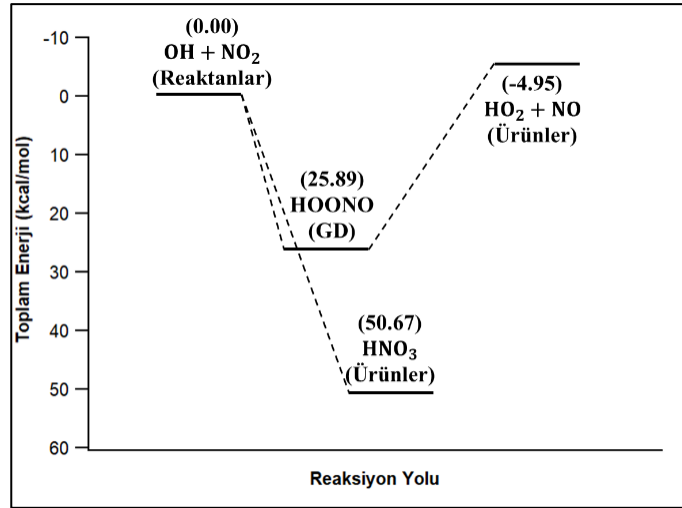
Gaussview 6.0 ile tasarlanarak minimuma optimize edilmiş **şekil 4.11**'deki reaktanlar ve ürünler kullanılarak geçiş durumu Eşzamanlı Geçiş Kılavuzlu Yarı Newton (QST) yöntemi ile yazılıma tahmin ettirilmiştir. Geçiş durumunun onay hesapları yapıldıktan sonra 6-311 G(d,p) temel seti ile B3LYP yöntemi ve CCSD yöntemi ile aynı baz seti kullanılarak frekans hesapları yapılmıştır.



Şekil 4.12 Geçiş durumu molekülünün optimize edilmiş geometrik yapısı görünümü

Çizelge 4.7 OH + NO₂ reaksiyonu için reaktanların, ürünlerin ve geçiş durumunun frekans (cm⁻¹) ve eylemsizlik momenti (GHz) değerleri çizelgesi

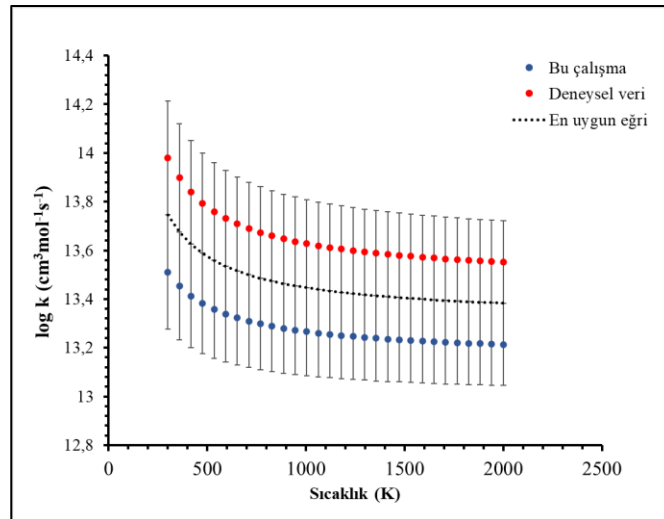
	OH	NO ₂	HO ₂	NO	HNO ₃	HO ₂ NO
ν_1	3704.74	766.61	1163.85	1988.26	480.88	204.42
ν_2		1399.10	1429.60		588.17	255.11
ν_3		1706.26	3605.69		652.45	337.19
ν_4					775.70	428.60
ν_5					909.08	737.16
ν_6					1327.63	867.57
ν_7					1359.05	1304.14
ν_8					1780.21	1642.99
ν_9					3736.21	3556.31
I_a		226.66	610.30		13.03	20.57
I_b	540.78	12.11	29.75	47.13	12.04	6.54
I_c	540.78	11.49	28.37	47.13	6.26	5.03



Şekil 4.13 OH + NO₂ reaksiyonu için toplam enerji grafiği

4.2.3 Reaksiyon hız sabiti hesaplama sonuçları

OH + NO₂ reaksiyonu için literatürde kullanılmış olan yöntemler ve baz setleri kullanılarak Gaussian yazılımı ile hesaplanmış model sonuçları kullanılarak reaksiyon hız sabitleri, çarpışma frekansı, sıcaklık sabiti ve aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır, bu veriler **çizelge 4.8**'te belirtilmiştir. HO₂ + NO reaksiyonu için reaksiyon hız sabiti sonuçları **şekil 4.14**'daki Arrhenius grafiğinde verilmiştir.



Şekil 4.14 OH + NO₂ reaksiyonu için Arrhenius grafiği. Kırmızı veri bu çalışma kapsamında yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen, mavi veri deneysel (Mornell, 2010) verilerdir

Çizelge 4.8 OH + NO₂ reaksiyonu için 300 - 2000 K için hesaplanan kinetik parametrelerin sonuçları

	log A	E _a
Bu çalışma	13.19	-0.43
Deneysel Referans Makale	12.48	-0.69

Not: Frekans faktörü A birimi (cm³mol⁻¹s⁻¹), aktivasyon enerjisi E_a birimi (kcal/mol)'dür.

4.3 CH₄ + OH Reaksiyonu

Metan, atmosferin ısı dengesinde önemli rol oynayan bir sera gazıdır. Atmosferde OH radikalleri, atmosfere CH₄ molekülleri için bir yutak görevi görmektedir. Metanın atmosferik ömrü, OH etkisi ile yaklaşık 12–17 yıl olarak belirlenmiştir (Rigby, 2017).



Eşitlik 4.6 sonucunda üretilen metil radikali, metil peroksi radikalini (CH₃O₂) oluşturmak için oksijenle hızla reaksiyona girer. Bundan dolayı, paralel reaksiyon zincirleri, güneş ışığı etkisiyle yaklaşık 5-8 saatlik bir süre boyunca daha kararlı formaldehit molekülünü (HCHO) oluşturur. Farklı metan oksidasyon zincirlerinin önemi, kirleticilerin yoğunluğuna bağlı olarak belirlenir. Bu zincirler arasında en önemli olanı, özellikle kentsel bölgelerde nitrik oksittir. NO açısından zengin bir ortamda, oksidasyon zinciri insan sağlığı için tehlikeli düzeylerde ozon üretme eğilimindedir. Formaldehit doğrudan UV ışığı yoluyla ve OH yoluyla karbon monoksit (CO) oksitlenerek yeniden OH üretilmesini sağlar. Metan kaynaklı veya ayrı olarak salınan karbon monoksit, OH yıkımının yaklaşık %75'ini oluşturan başlıca reaktandır (Riedel, 2008).

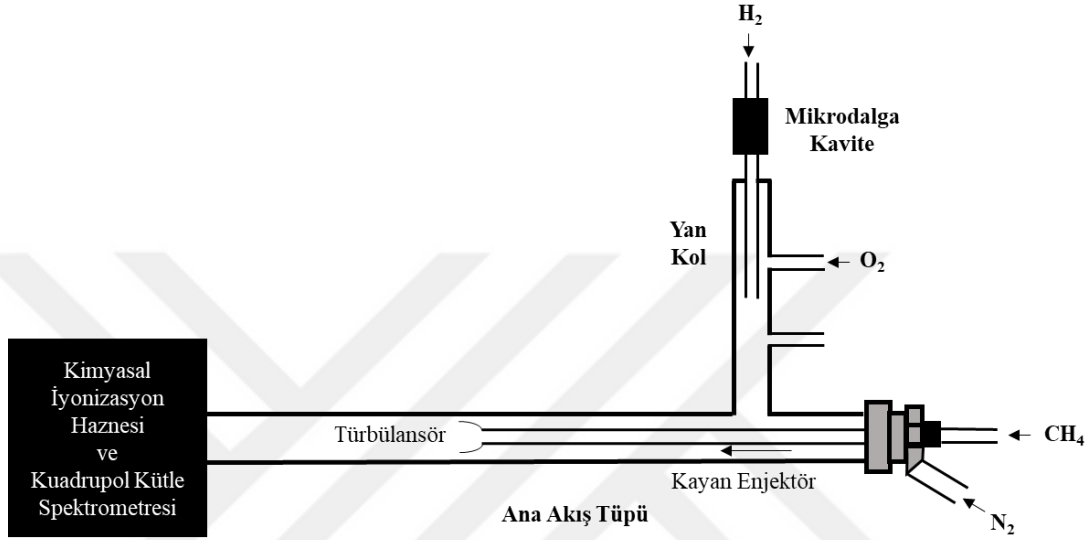
Bu reaksiyon için farklı deneysel sistemler ve teorik çalışmalar sonucunda üretilmiş olan veriler **çizelge 4.9**'de, NIST (Ulusal Standartlar ve Teknoloji Enstitüsü) kinetik veri tabanından derlenmiştir.

Çizelge 4.9 CH₄ + OH reaksiyonu için önceki çalışmaların özeti tablosu

Referans	Sıcaklık (K)	Basınç (Torr)	Yöntem	Konsantrasyon (molekül/cm ³)	Hız Sabiti (cm ³ molekül ⁻¹ s ⁻¹)
Fristrom vd., 1963	372 - 1340	38	Vis-UV Abs.		3.61 x 10 ⁻¹⁴
Greiner vd., 1967	301	20 - 100	Vis-UV Abs.		8.80 x 10 ⁻¹⁵
Peeters ve Mahnen, 1973	1100-1900	40	KS		3.20 x 10 ⁻¹²
Davis vd., 1974	240 - 373	20 - 100	Rezonans Floresans (RF)		1.90 x 10 ⁻¹⁵
Cox vd., 1976	298	758	Kemi.		7.61 x 10 ⁻¹⁵
Tully ve Ravishankara, 1980	298 - 1020	50	RF	[OH] ₀ = (1-5)x10 ¹¹	7.75 x 10 ⁻¹⁵
Jeong ve Kaufman, 1982	278 - 473	3	RF	[OH] ₀ ≈ 5x10 ¹¹	7.87 x 10 ⁻¹⁵
Felder ve Madronich, 1986	298 - 1510	38 - 150	RF	[OH] ₀ = (1-5)x10 ¹³	7.90 x 10 ⁻¹⁵
Cohen ve Benson, 1987	298 - 1500		Teorik		7.97 x 10 ⁻¹⁵
Finlayson-Pitts vd., 1992	278 - 378	1	RF	[OH] ₀ = (0.5-1.5)x10 ¹²	3.73 x 10 ⁻¹⁵
Mellouki vd., 1994	233 - 343	100 - 110	LKS		1.34 x 10 ⁻¹⁵
Schwartz vd., 1998	200 - 2500		Teorik		8.50 x 10 ⁻¹⁵
Masgrau vd., 2001	200 - 1500		Teorik		3.58 x 10 ⁻¹⁵
Bonard vd., 2002	295 - 668	100	LKF	[CH ₄] ₀ = (0.6-8.7)x10 ¹⁶ [OH] ₀ = (1.1-1.6)x10 ¹¹	6.61 x 10 ⁻¹⁵
Bryukov vd., 2004	298 - 1009	50 - 180	LKF	[CH ₄] ₀ = 3.89x10 ¹⁶	6.53 x 10 ⁻¹⁵
Srinivasan vd., 2005	195 - 2025		Şok tüpü	[OH] ₀ = 3.50x10 ¹³	6.97 x 10 ⁻¹⁵
Amedro vd., 2012	296	758	LKF	[CH ₄] ₀ = 1.43x10 ¹⁶	7.20 x 10 ⁻¹⁵
Wei vd., 2020	298	38	IR Abs.		6.59 x 10 ⁻¹⁵

4.3.1 Kinetik model sonuçları

FT-CIMS’de yer alan akış tüpüne, CHEMKIN Pro. arayüzünde en yakın model PFR (Tıpalı Akış Reaktörü) olarak belirlenmiştir. Deneysel düzenekteki akış tüpü şeması $\text{CH}_4 + \text{OH}$ reaksiyonu için **şekil 4.15**’de verilmiştir.



Şekil 4.15 FT-CIMS’te yer alan akış tüpü şeması (Bacak 2004)

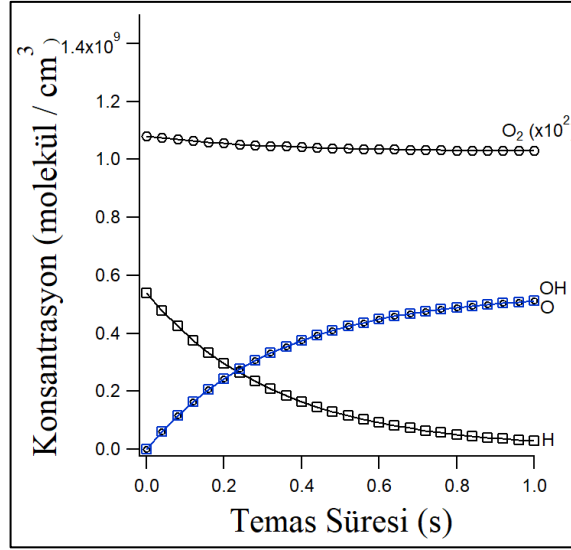
$\text{OH} + \text{NO}_2$ reaksiyonunun akış tüpünde gerçekleştirilme süreci iki aşamadan oluşmaktadır.

- Yan Kol Reaksiyonu:

Öncelikle akış tüpünün yan kol kısmında OH oluşturmak için **eşitlik 4.3**’teki reaksiyon gerçekleştirilir.



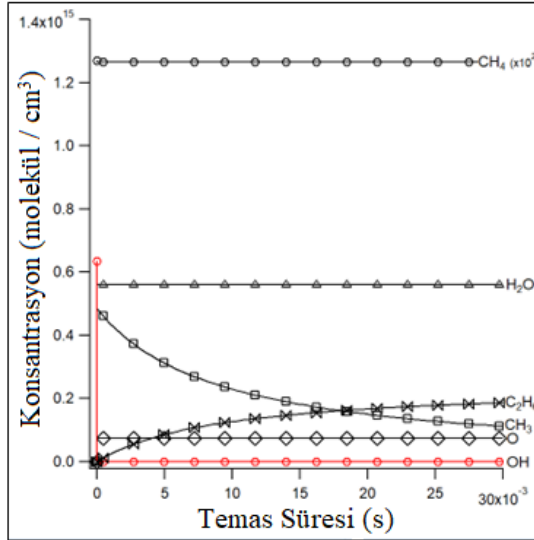
Yan koldaki alıktan H_2 molekülleri verilir, bu moleküller mikrodalga kavite ile H atomlarına ayrıştırılır. Kaviteden sonraki ilk alıktan O_2 molekülleri verilir ve yan kolun ana tüpe bağlandığı bölgede OH molekülleri ve O atomları oluşur.



Şekil 4.16 Yan kolda gerçekleşen eşitlik 4.6 sonucunda OH üretilir

- Ana Tüp Reaksiyonu:

Yan kolda üretilen OH molekülleri ana tüpe giriş yapar. Ana tüpe N₂ taşıyıcı gazı ve tüp içerisinde yer alan enjektör aracılığıyla CH₄ molekülleri verilerek CH₄ + OH reaksiyonunun iki kanalı olan eşitlik 4.7 gerçekleştirilir.



Şekil 4.17 Yan kolda üretilen OH ile CH₃ ana tüpte eşitlik 4.7 ve eşitlik 4.8 ile CH₃, H₂O ve C₂H₆ oluşur

Çizelge 4.10 CHEMKIN arayüzünde PFR modeli için kullanılan giriş konsantrasyonları, akış tüpünde gerçekleşen reaksiyonlar

Türler	Giriş Konsantrasyonları (molekül/cm ³)
CH ₄ (Yan Kol)	2.32 x 10 ¹⁷
O	1.66 x 10 ¹⁵
CH ₄ (Ana Tüp)	1.27 x 10 ¹⁷

Reaksiyonlar	Reaksiyon Hız Sabiti (cm ³ /molekül.s)	Referanslar
CH ₄ + O → OH + CH ₃	1.45 x 10 ⁻¹⁷	Barassin J., 1974
CH ₄ + OH → H ₂ O + CH ₃	6.68 x 10 ⁻¹⁵	Srinivasan, N.K., 2005
OH + OH → H ₂ O + O	1.48 x 10 ⁻¹²	Atkinson R., 2004
CH ₃ + CH ₃ → C ₂ H ₆	6.00 x 10 ⁻¹¹	Robertson, S.H., 1995

Fiziksel Reaktör Parametreleri	Değer
Sıcaklık	298 K
Basınç	200 Torr
Uzunluk / Çap	90 cm / 22 mm
Hacimsel Akış Oranı	7600.46 cm ³ /s

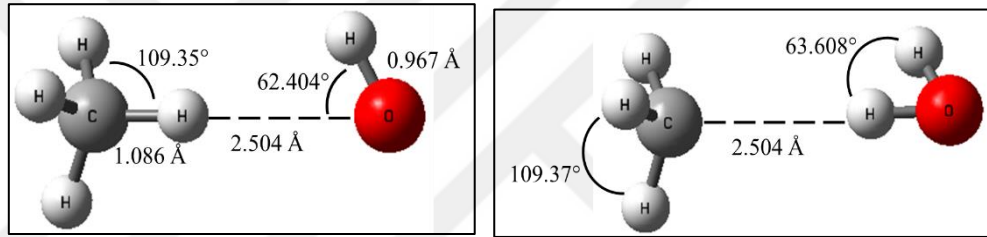
Belirtilen koşullar altında CHEMKIN Pro. arayüzü ile yapılan modelden, konsantrasyona karşı temas süresi grafikleri elde edilmiştir. Model yapılmadan önce literatür araştırması ile kıyı kolda ve ana tüpte gerçekleşme ihtimali olan ve deneysel olarak gerçekleştikleri belirlenmiş reaksiyonlar **çizelge 4.8**'de belirtilmiştir.

Model sonucunda sistemdeki CH₃'lerin **çizelge 4.8**'de belirtildiği gibi **eşitlik 4.8**'teki reaksiyonu gerçekleştirerek C₂H₆ oluşturdıkları belirlenmiştir.



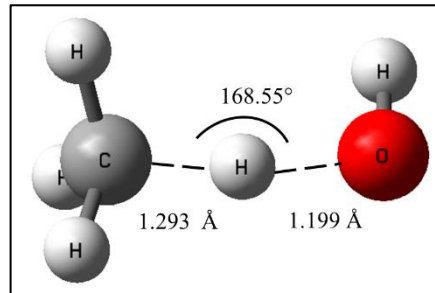
4.3.2 Hesaplamalı Kimya Sonuçları

Deneysel süreçler için yapılan modellerin yanı sıra $\text{CH}_4 + \text{OH}$ reaksiyonunun kinetik süreçleri tamamen teorik olarak ab-initio hesaplamalı kimya yöntemleri ile modellenmiştir. Tüm hesaplamalar Gaussian 16 yazılımı ile yapılmıştır. Reaktanların ve geçiş durumlarının (GD'ler) geometrileri, 6-311 G(d,p) temel seti ile B3LYP yöntemi kullanılarak optimize edilmiştir. Daha sonra, GD'nin doğru olup olmadığını doğrulamak adına, GD'nin geometrisini optimize etmek için uygulanan aynı yöntemle içsel reaksiyon koordinatı (IRC) hesaplamaları yapılmıştır. Hız sabitinin hesaplanması için gerekli olan optimize edilmiş yapıların geometrileri, rotasyon değerleri ve titreşim frekansları hesaplamaları bu yöntemlerle elde edilmiştir. Minimuma optimize edilen reaktan ve ürünlerin geometrileri şekil 4.18 ile verilmiştir.



Şekil 4.18 Reaktanların (solda) ve ürünlerin (sağda) minimuma optimize edilmiş geometrik yapıları görünümü

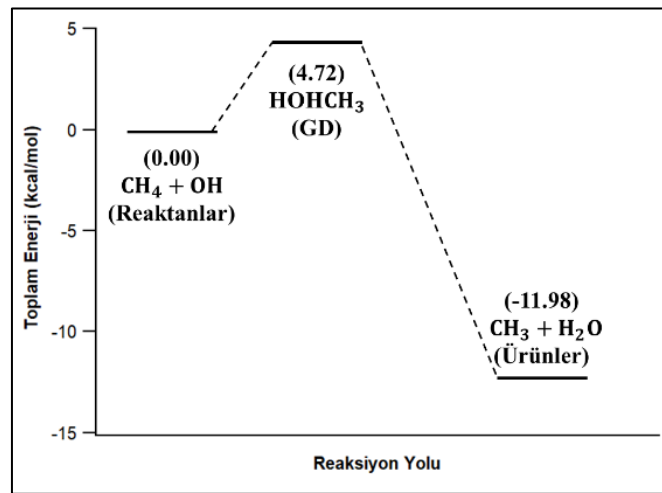
Gaussview 6.0 ile tasarlanarak minimuma optimize edilmiş **şekil 4.18**'deki reaktanlar ve ürünler kullanılarak geçiş durumu Eşzamanlı Geçiş Kılavuzlu Yarı Newton (QST) yöntemi ile yazılıma tahmin ettirilmiştir. Geçiş durumunun onay hesapları yapıldıktan sonra aynı baz seti ve yöntem kullanılarak frekans hesapları yapılmıştır.



Şekil 4.19 Geçiş durumu molekülünün optimize edilmiş geometrik yapısı görünümü

Çizelge 4.11 OH + NO₂ reaksiyonu için reaktanların, ürünlerin ve geçiş durumunun frekans (cm⁻¹) ve eylemsizlik momenti (GHz) değerleri çizelgesi

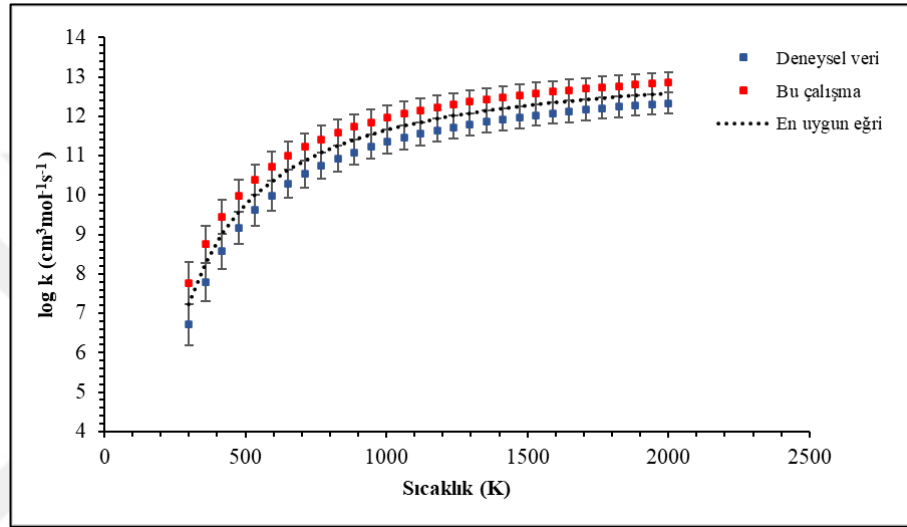
	CH ₄	OH	CH ₃	H ₂ O	CH ₃ HOH
<i>v</i> ₁	3132.4	3704.7	3283.0	3906.9	3830.9
<i>v</i> ₂	3026.3		3103.9	3809.8	3233.7
<i>v</i> ₃	1561.3		1403.2	1638.6	3230.4
<i>v</i> ₄	1341.8		505.6		3108.8
<i>v</i> ₅					1503.5
<i>v</i> ₆					1469.6
<i>v</i> ₇					1399.5
<i>v</i> ₈					1305.7
<i>v</i> ₉					1213.5
<i>v</i> ₁₀					912.5
<i>v</i> ₁₁					779.8
<i>v</i> ₁₂					306.1
<i>v</i> ₁₃					150.9
<i>v</i> ₁₄					128.4
<i>I</i> _a	158.06	560.49	286.35	801.42	120.76
<i>I</i> _b	158.06		286.35	437.46	9.43
<i>I</i> _c	158.06		143.18	282.98	9.28



Şekil 4.20 CH₄ + OH reaksiyonu için toplam enerji grafiği

4.3.3 Reaksiyon hız sabiti hesaplama sonuçları

CH₄ + OH reaksiyonu için literatürde kullanılmış olan yöntemler ve baz setleri kullanılarak Gaussian yazılımı ile hesaplanmış model sonuçları kullanılarak reaksiyon hız sabitleri, çarpışma frekansı, sıcaklık sabiti ve aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır, bu veriler çizelge 4.4'te belirtilmiştir. CH₄ + OH reaksiyonu için reaksiyon hız sabiti sonuçları şekil 4.21'deki Arrhenius grafiğinde verilmiştir.



Şekil 4.21 CH₄ + OH reaksiyonu için Arrhenius grafiği. Kırmızı veri bu çalışma kapsamında yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen, mavi veri deneysel (Srinivasan, 2005) verilerdir

Çizelge 4.12 CH₄ + OH reaksiyonu için 300 - 2000 K için hesaplanan kinetik parametrelerin sonuçları

	log A	E _a
Bu çalışma	13.76	8.22
Deneysel Referans Makale	13.33	9.08

Not: Frekans faktörü A birimi (cm³ mol⁻¹ s⁻¹), aktivasyon enerjisi E_a birimi (kcal/mol)'dür

4.4 NO + O₃ Reaksiyonu

Azot oksitler (NO_x) troposferik kimyada önemli bir rol oynamaktadır. Atmosfere salınan NO_x'in en az % 95'i birincil kirlenici NO'dur. Atmosferde en bol bulunan fotokimyasal oksidan olan ozon ile aralarındaki reaksiyon temel bir öneme sahiptir.



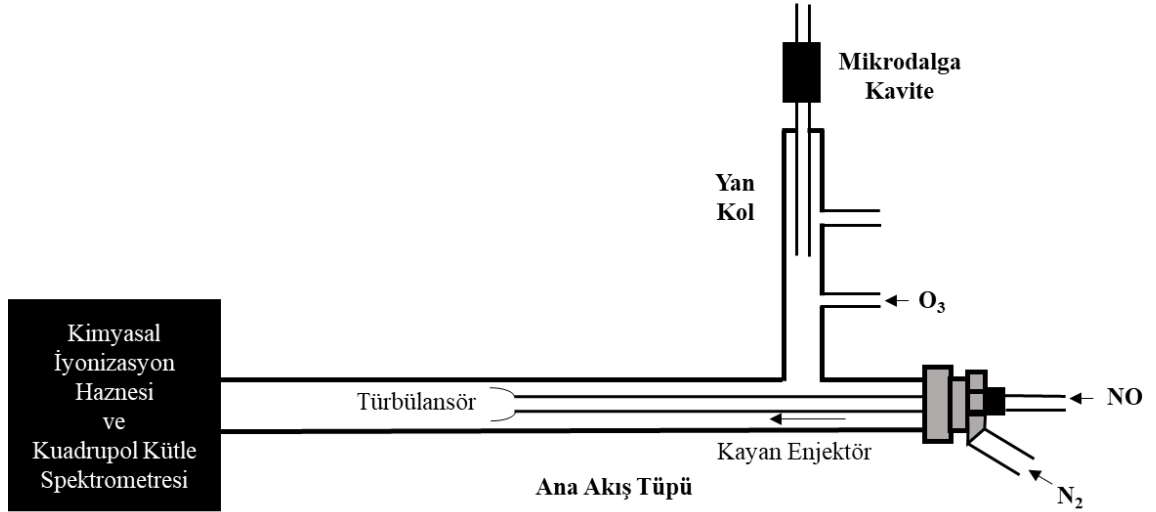
Bu reaksiyon için farklı deneysel sistemler ve teorik çalışmalar sonucunda üretilmiş olan veriler **çizelge 4.13**'de, NIST (Ulusal Standartlar ve Teknoloji Enstitüsü) kinetik veri tabanından derlenmiştir.

Çizelge 4.13 NO + O₃ reaksiyonu için önceki çalışmaların özeti tablosu

Referans	Sıcaklık (K)	Basınç (Torr)	Yöntem	Konsantrasyon (molekül/cm ³)	Hız Sabiti (cm ³ molekül ⁻¹ s ⁻¹)
Johnston, 1951	298 - 230	758	Vis-UV Abs.	[NO] ₀ =(1.12-11.5)x10 ¹⁵ [O ₃] ₀ =1.28-16.3x10 ¹⁵	1.33 x 10 ⁻¹⁴
Clyne vd., 1964	298		Kemilüminesans		1.43 x 10 ⁻¹⁴
Sharma vd., 1970	298		Uçuş Zamanlı Kütle Spektrometresi	[NO] ₀ =1.81x10 ¹⁶	2.06 x 10 ⁻¹⁴
Ghormley vd., 1973	298		Vis-UV Abs.		1.41 x 10 ⁻¹⁴
Becker vd., 1974	298		Vis-UV Abs.	[O ₃] ₀ =5.72x10 ¹⁵	1.69 x 10 ⁻¹⁴
Bemand vd., 1974	298	2.25	Atomik RF ve Kütle Spektrometresi	[NO] ₀ =(4.8-37.8)x10 ¹⁴	1.81 x 10 ⁻¹⁴
Huie vd., 1975	224 - 364	3.3	Akış Reaktörü Kütle Spektrometresi (Laminar akış)	[NO] ₀ =(0.3-2.7)x10 ¹² [O ₃] ₀ =~7x10 ¹⁰	2.04 x 10 ⁻¹⁴
Borders ve Birks, 1982	200 - 350		Kemilüminesans	[NO] ₀ =(0.5-6)x10 ¹⁵ [O ₃] ₀ =(0.005-1)x10 ¹³	1.96 x 10 ⁻¹⁴

4.4.1 Kinetik model sonuçları

FT-CIMS'de yer alan akış tüpüne, CHEMKIN Pro. arayüzünde en yakın model PFR (Tıpalı Akış Reaktörü) olarak belirlenmiştir. Deneysel düzenekteki akış tüpü şeması NO + O₃ reaksiyonu için **şekil 4.22**'de verilmiştir.



Şekil 4.22 FT-CIMS'te yer alan akış tüpü şeması (Bacak 2004)

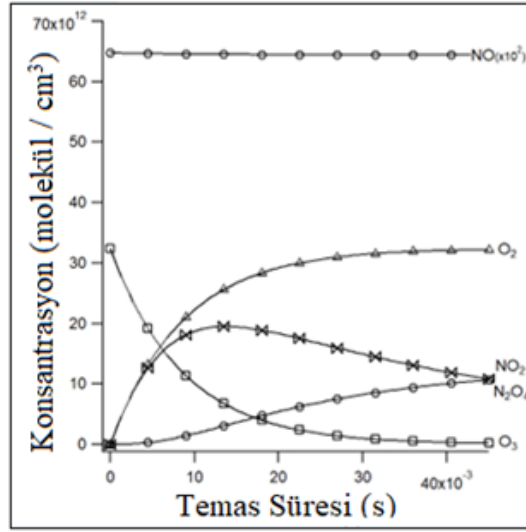
NO + O₃ reaksiyonunun akış tüpünde gerçekleştirilme süreci tek aşamadan oluşmaktadır. Akış tüpünün yan kol kısmından verilen O₃ ile ana tüpe N₂ taşıyıcı gazı ve tüp içerisinde yer alan enjektör aracılığıyla NO molekülleri **eşitlik 4.9**'daki reaksiyonu gerçekleştirir.



Belirtilen koşullar altında CHEMKIN Pro. arayüzü ile yapılan modelden, konsantrasyona karşı temas süresi grafikleri elde edilmiştir. Model yapılmadan önce literatür araştırması ile kıyı kolda ve ana tüpte gerçekleşme ihtimali olan ve deneysel olarak gerçekleştikleri belirlenmiş reaksiyonlar **çizelge 4.14**'de belirtilmiştir.

Model sonucunda ana tüpte ürün olarak oluşan NO₂'lerin **çizelge 4.14**'de belirtildiği gibi **eşitlik 4.5**'teki reaksiyonu gerçekleştirerek N₂O₄ oluşturdıkları belirlenmiştir.





Şekil 4.23 Ana tüpte gerçekleşen $\text{NO} + \text{O}_3$ reaksiyonu sonucu NO_2 ve O_2 oluşur

Çizelge 4.14 CHEMKIN arayüzünde PFR modeli için kullanılan giriş konsantrasyonları, akış tüpünde gerçekleşen reaksiyonlar

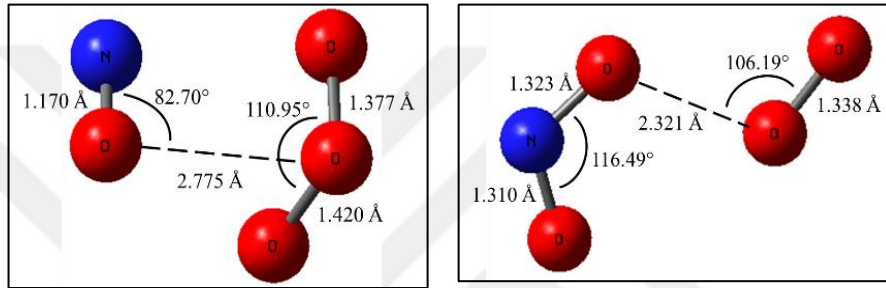
Türler	Giriş Konsantrasyonları (molekül/cm ³)	
O ₃	3.24 x 10 ¹³	
NO	6.48 x 10 ¹⁵	
Reaksiyonlar	Reaksiyon Hız Sabiti (cm ³ /molekül.s)	Referanslar
O ₃ +NO → O ₂ + NO ₂	1.73 x 10 ⁻¹	Atkinson R., 2004
NO ₂ + NO ₂ → N ₂ O ₄	1.00 x 10 ⁻¹²	Atkinson R., 2004
Fiziksel Reaktör Parametreleri	Değer	
Sıcaklık	298 K	
Basınç	200 Torr	
Uzunluk / Çap	90 cm / 22 mm	
Hacimsel Akış Oranı	7600.46 cm ³ /s	

4.4.2 Hesaplamalı KİMYA SONUÇLARI

Deneyssel süreçler için yapılan modellerin yanı sıra $\text{NO} + \text{O}_3$ reaksiyonunun kinetik süreçleri tamamen teorik olarak ab-initio hesaplamalı kimya yöntemleri ile modellenmiştir. Tüm hesaplamalar Gaussian 16 yazılımı ile yapılmıştır. Reaktanların ve

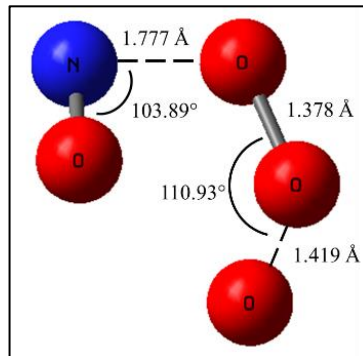
geçiş durumlarının (GD'ler) geometrileri, 6-311 G(d,p) temel seti ile UMP2 yöntemi kullanılarak optimize edilmiştir.

Daha sonra, GD'nin doğru olup olmadığını doğrulamak adına, GD'nin geometrisini optimize etmek için uygulanan aynı yöntemle içsel reaksiyon koordinatı (IRC) hesaplamaları yapılmıştır. Hız sabitinin hesaplanması için gerekli olan optimize edilmiş yapıların geometrileri, rotasyon değerleri ve titreşim frekansları hesaplamaları bu yöntemlerle elde edilmiştir. Minimuma optimize edilen reaktan ve ürünlerin geometrileri **şekil 4.24** ile verilmiştir.



Şekil 4.24 Reaktanların (solda) ve ürünlerin (sağda) minimuma optimize edilmiş geometrik yapıları görünümü

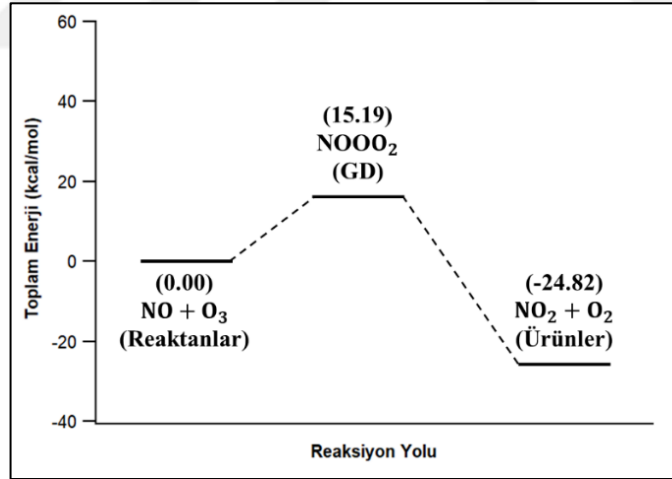
Gaussview 6.0 ile tasarlanarak minimuma optimize edilmiş **şekil 4.24**'deki reaktanlar ve ürünler kullanılarak geçiş durumu Eşzamanlı Geçiş Kılavuzlu Yarı Newton (QST) yöntemi ile yazılıma tahmin ettirilmiştir. Geçiş durumunun onay hesapları yapıldıktan sonra aynı baz seti ve yöntem kullanılarak frekans hesapları yapılmıştır.



Şekil 4.25 Geçiş durumu molekülünün optimize edilmiş geometrik yapısı görünümü

Çizelge 4.15 NO + O₃ reaksiyonu için reaktanların, ürünlerin ve geçiş durumunun frekans (cm⁻¹) ve eylemsizlik momenti (GHz) değerleri çizelgesi

	NO	O ₃	NO ₂	O ₂	NOO ₂ O
ν_1	2802.1	1107.7	1658.8	1306.8	1820.0
ν_2		846.5	1408.0		918.4
ν_3		846.4	1018.4		829.4
ν_4					708.2
ν_5					563.9
ν_6					388.9
ν_7					270.9
ν_8					138.09
I_a	52.709	94.775	81.778	7816.4	10.157
I_b		12.764	16.953		4.779
I_c		11.249	14.043		3.722

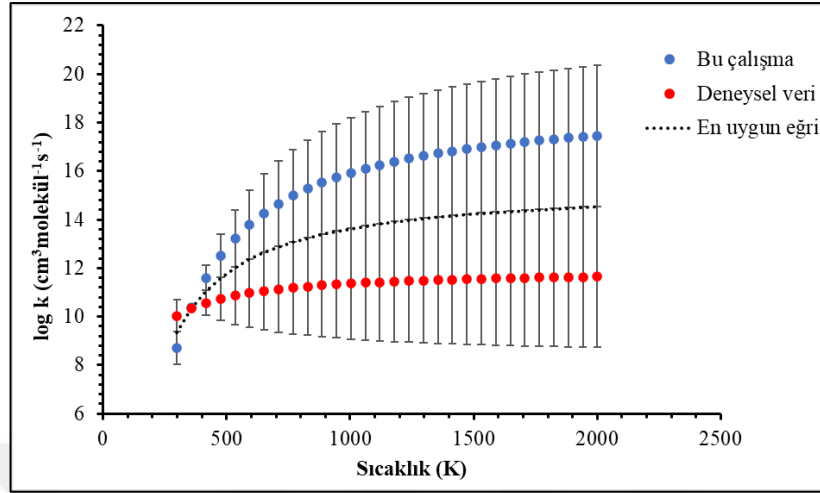


Şekil 4.26 NO + O₃ reaksiyonu için toplam enerji grafiği

4.4.3 Reaksiyon Hız Sabiti Hesaplamaları

NO + O₃ reaksiyonu için literatürde kullanılmış olan yöntemler ve baz setleri kullanılarak Gaussian yazılımı ile hesaplanmış model sonuçları kullanarak reaksiyon hız sabitleri, çarpışma frekansı, sıcaklık sabiti ve aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır, bu veriler

çizelge 4.16’te belirtilmiştir. NO + O₃ reaksiyonu için reaksiyon hız sabiti sonuçları şekil 4.27’deki Arrhenius grafiğinde verilmiştir.



Şekil 4.27 NO + O₃ reaksiyonu için Arrhenius grafiği. Kırmızı veri bu çalışma kapsamında yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen, mavi veri deneysel (Atkinson, 2004) verilerdir

Çizelge 4.16 NO + O₃ reaksiyonu için 300 - 2000 K için hesaplanan kinetik parametrelerin sonuçları

	log A	E _a
Bu çalışma	19.01	14.15
Deneyssel Referans Makale	11.93	2.60

A birimi (cm³mol⁻¹s⁻¹), aktivasyon enerjisi E_a birimi (kcal/mol)’dür.

4.5 HO₂ + O₃ Reaksiyonu

Hidroperoksil radikalının ozonla reaksiyonu, alt stratosferin temel gaz fazı reaksiyonlarından biridir. Katalitik ozon tüketme döngüsündeki hız sınırlayıcı reaksiyondur.



Eşitlik 1.9 özellikle alt stratosferde önemlidir çünkü atomik oksijen gerektirmeden katalitik olarak ozonu yok eden reaksiyondur (Herndon vd., 2001). Bu reaksiyon için

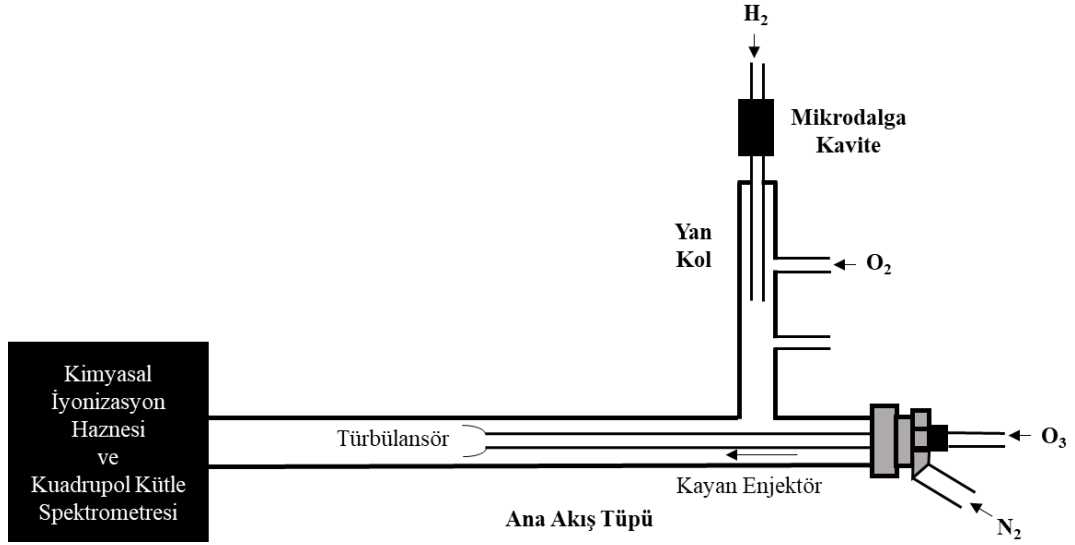
farklı deneysel sistemler ve teorik çalışmalar sonucunda üretilmiş olan veriler **çizelge 4.17**'de, NIST (Ulusal Standartlar ve Teknoloji Enstitüsü) kinetik veri tabanından derlenmiştir.

Çizelge 4.17 HO₂ + O₃ reaksiyonu için önceki çalışmaların özeti tablosu

Referans	Sıcaklık (K)	Basınç (Torr)	Yöntem	Konsantrasyon (molekül/cm ³)	Hız Sabiti (cm ³ molekül ⁻¹ s ⁻¹)
DeMore vd., 1973	200 - 300		O ₂ -H ₂ O karışımlarının 84.9 nm'de 300 Torr O ₂ ve 4.6 torr H ₂ O ile statik bir sistemde fotolizi.		2.99 x 10 ⁻¹⁵
Anderson ve Kaufman, 1973	220-450	44	Rezonans Floresans ve Abs. Fotometrisi	[O ₃] ₀ = (1-6)x10 ¹⁴	4.98 x 10 ⁻¹⁵
Zahniser ve Howard, 1980	200-450	1.5-4	Akış Tüpü ve Lazer Magnetik Rezonans	[HO ₂] ₀ = (0.01-5)x10 ⁸ [O ₃] ₀ = (0.01-1)x10 ¹⁶	1.98 x 10 ⁻¹⁵
Manzanares vd., 1986	298	1.6-2.0	Deşarj Akış Sistemi ve Floresans	[HO ₂] ₀ = (0.97-1.19)x10 ¹¹ [O ₃] ₀ = (0-2.61)x10 ¹⁶	1.90 x 10 ⁻¹⁵
Kulcke vd., 1998	298		IR Abs.	[O ₃] ₀ = (0.09-9.5)x10 ¹⁶	8.40 x 10 ⁻¹⁴
Herndon, 2001	197 - 297	70 - 174	IR Abs.	[HO ₂] ₀ = ~5x10 ¹⁰ [O ₃] ₀ = (0.1-2.5)x10 ¹⁶	2.04 10 ⁻¹⁵

4.5.1 Kinetik model sonuçları

FT-CIMS'de yer alan akış tüpüne, CHEMKIN Pro. arayüzünde en yakın model PFR (Tıpalı Akış Reaktörü) olarak belirlenmiştir. Deneysel düzenekteki akış tüpü şeması HO₂ + NO reaksiyonu için şekil 4.28'de verilmiştir.



Şekil 4.28 FT-CIMS'te yer alan akış tüpü şeması (Bacak 2004)

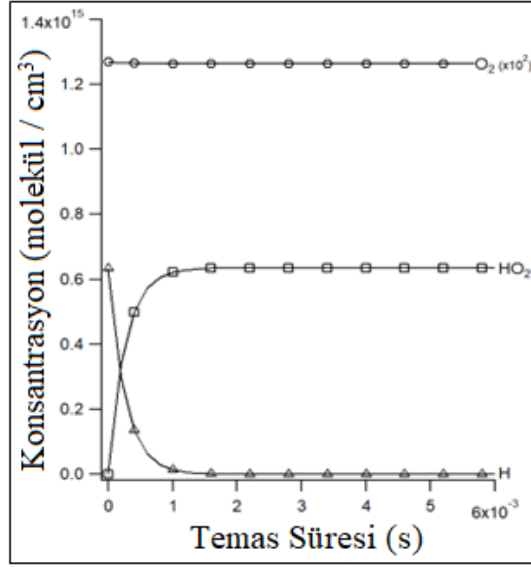
HO₂ + O₃ reaksiyonunun akış tüpünde gerçekleştirilme süreci iki aşamadan oluşmaktadır.

- Yan Kol Reaksiyonu:

Öncelikle akış tüpünün kıyı kol kısmında HO₂ oluşturmak için **eşitlik 4.2**'deki reaksiyon gerçekleştirilir.



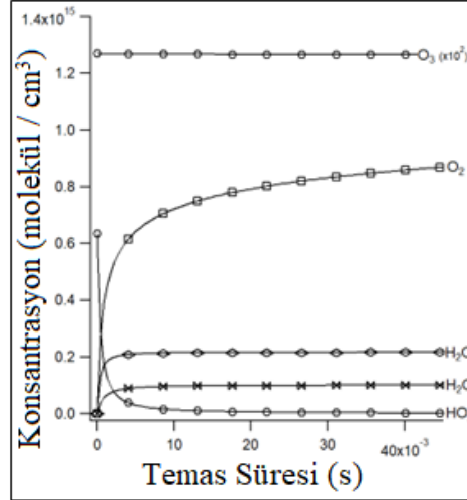
Kıyı koldaki alıktan H₂ molekülleri verilir, bu moleküller mikrodalga kavite ile H atomlarına ayrıştırılır. Kaviteden sonraki ilk alıktan O₂ molekülleri verilir ve kıyı kolun ana tüpe bağlandığı bölgede HO₂ molekülleri oluşur.



Şekil 4.29 Kırıy kolda gerçekleşen eşitlik 4.2 sonucunda HO₂ üretilir.

- Ana Tüp Reaksiyonu:

Yan kolda üretilen HO₂ molekülleri ana tüpe giriş yapar. Ana tüpe N₂ taşıyıcı gazı ve tüp içerisinde yer alan enjektör aracılığıyla O₃ molekülleri verilerek eşitlik 4.6 reaksiyonu gerçekleşir.



Şekil 4.30 Yan kolda üretilen HO₂ ile ana tüpte O₃ eşitlik 4.10 ve eşitlik 4.11 reaksiyonları sonucunda O₂, H₂O₂ ve H₂O oluşur

Çizelge 4.18 CHEMKIN arayüzünde PFR modeli için kullanılan giriş konsantrasyonları, akış tüpünde gerçekleşen reaksiyonlar

Türler	Giriş Konsantrasyonları (molekül/cm ³)
H	3.24 x 10 ¹⁴
O ₂	1.27 x 10 ¹⁷
O ₃	1.27 x 10 ¹⁷

Reaksiyonlar	Reaksiyon Hız Sabiti (cm ³ /molekül.s)	Referanslar
H + O ₂ → HO ₂	2.05 x 10 ⁻¹¹	Duchovic R. J., 1996
HO ₂ + O ₃ → OH + 2O ₂	8.41 x 10 ⁻¹²	Atkinson R., 2004
HO ₂ + HO ₂ → H ₂ O + O	1.60 x 10 ⁻¹²	Atkinson R., 2004
O ₃ + OH → HO ₂ + O ₂	7.30 x 10 ⁻¹⁴	Atkinson R., 2004
HO ₂ + OH → HO ₂ + O ₂	1.10 x 10 ⁻¹⁰	Atkinson R., 2004

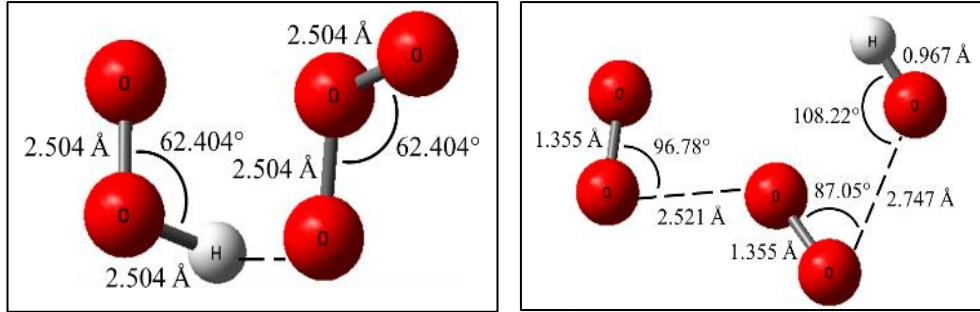
Fiziksel Reaktör Parametreleri	Değer
Sıcaklık	298 K
Basınç	200 Torr
Uzunluk / Çap	90 cm / 22 mm
Hacimsel Akış Oranı	7600.46 cm ³ /s

4.5.2 Hesaplamalı kimya sonuçları

Deneysel süreçler için yapılan modellerin yanı sıra HO₂ + O₃ reaksiyonunun kinetik süreçleri tamamen teorik olarak ab-initio hesaplamalı kimya yöntemleri ile modellenmiştir. Tüm hesaplamalar Gaussian 16 yazılımı ile yapılmıştır. Reaktanların ve geçiş durumlarının (GD'ler) geometrileri, 6-311 G(2df,2p) temel seti ile B3LYP yöntemi kullanılarak optimize edilmiştir.

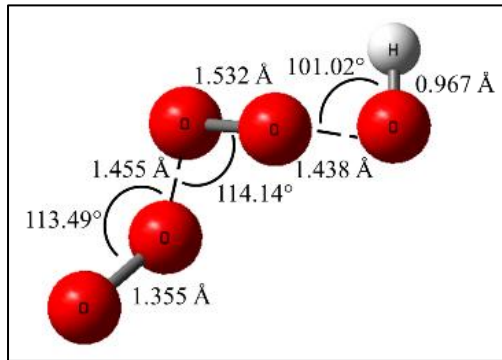
Daha sonra, GD'nin doğru olup olmadığını doğrulamak adına, GD'nin geometrisini optimize etmek için uygulanan aynı yöntemle içsel reaksiyon koordinatı (IRC) hesaplamaları yapılmıştır.

Hız sabitinin hesaplanması için gerekli olan optimize edilmiş yapıların geometrileri, rotasyon değerleri ve titreşim frekansları hesaplamaları bu yöntemlerle elde edilmiştir. Minimuma optimize edilen reaktan ve ürünlerin geometrileri şekil 4.31 ile verilmiştir.



Şekil 4.31 Reaktanların (solda) ve ürünlerin (sağda) minimuma optimize edilmiş geometrik yapıları görünümü

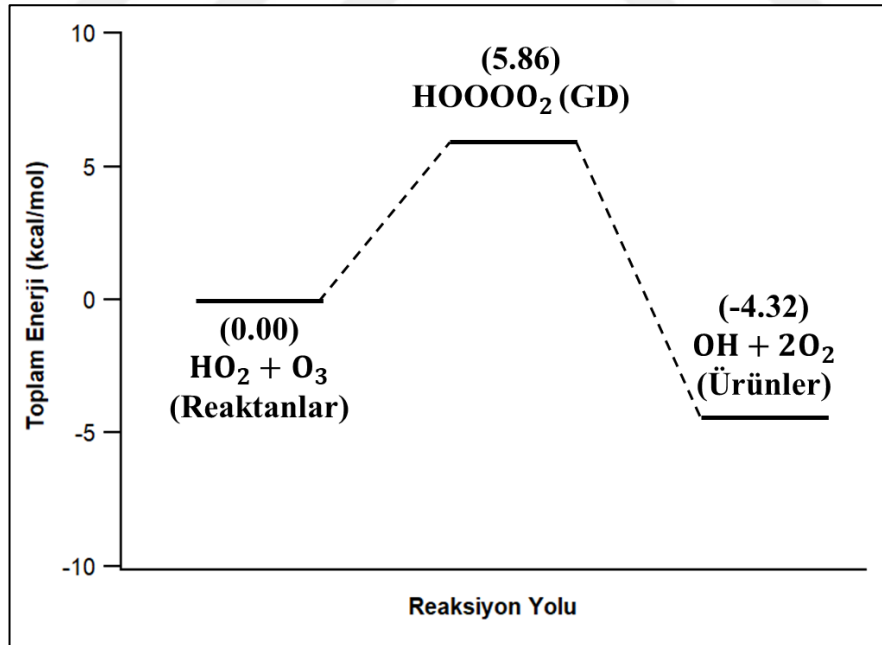
Gaussview 6.0 ile tasarlanarak minimuma optimize edilmiş **şekil 4.31**'deki reaktanlar ve ürünler kullanılarak geçiş durumu Eşzamanlı Geçiş Kılavuzlu Yarı Newton (QST) yöntemi ile yazılıma tahmin ettirilmiştir. Geçiş durumunun onay hesapları yapıldıktan sonra aynı baz seti ve yöntem kullanılarak frekans hesapları yapılmıştır.



Şekil 4.32 Geçiş durumu molekülünün optimize edilmiş geometrik yapısı görünümü

Çizelge 4.19 HO₂ + O₃ reaksiyonu için reaktanların, ürünlerin ve geçiş durumunun frekans (cm⁻¹) ve eylemsizlik momenti (GHz) değerleri çizelgesi

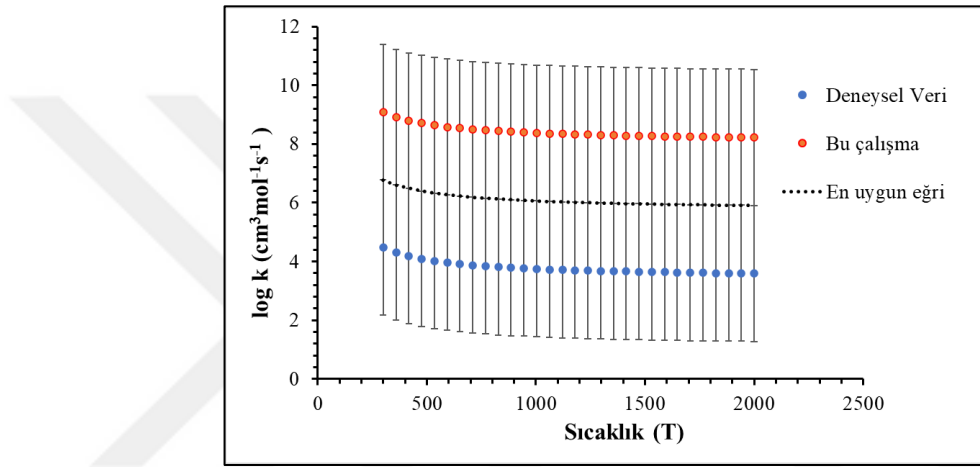
	HO ₂	O ₃	OH	O ₂	O ₂ HO ₃
ν_1	3838.6	1020.3	3658.7	1445.2	3764.8
ν_2	1141.0	745.0			1389.8
ν_3	758.2	644.7			894.8
ν_4					841.9
ν_5					647.7
ν_6					604.7
ν_7					514.0
ν_8					349.9
ν_9					283.6
ν_{10}					234.7
ν_{11}					161.3
I_a	743.91	86.453	556.489	41.258	15.165
I_b	27.869	12.584			2.694
I_c	26.863	10.985			2.683



Şekil 4.33 HO₂+O₃ reaksiyonu için toplam enerji grafiği

4.5.3 Reaksiyon hız sabiti hesaplama sonuçları

$\text{HO}_2 + \text{O}_3$ reaksiyonu için literatürde kullanılmış olan yöntemler ve baz setleri kullanılarak Gaussian yazılımı ile hesaplanmış model sonuçları kullanılarak reaksiyon hız sabitleri, çarpışma frekansı, sıcaklık sabiti ve aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır, bu veriler çizelge 4.4'te belirtilmiştir. $\text{HO}_2 + \text{O}_3$ reaksiyonu için reaksiyon hız sabiti sonuçları şekil 4.34'daki Arrhenius grafiğinde verilmiştir.



Şekil 4.34 $\text{HO}_2 + \text{O}_3$ reaksiyonu için Arrhenius grafiği. Kırmızı veri bu çalışma kapsamında yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen, mavi veri deneysel (Atkinson, 2004) verilerdir

Çizelge 4.20 $\text{HO}_2 + \text{O}_3$ reaksiyonu için 300 - 2000 K için hesaplanan kinetik parametrelerin sonuçları

	log A	E_a
Bu çalışma	7.31	2.79
Deneysel Referans Makale	8.08	1.38

Not: Frekans faktörü A birimi ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$), aktivasyon enerjisi E_a birimi (kcal/mol)'dür

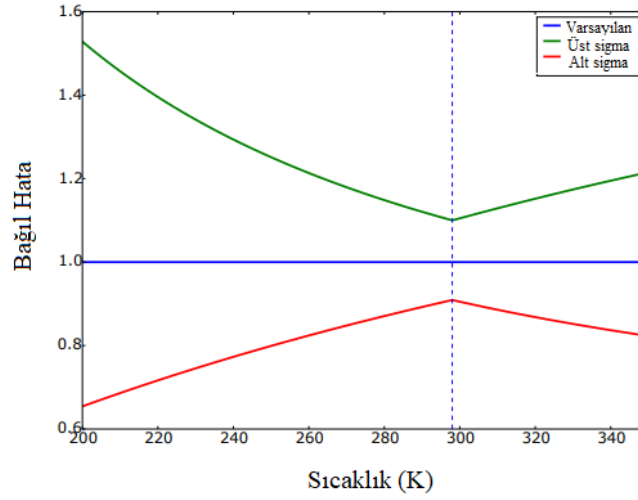
5. TARTIŞMA ve SONUÇ

“TÜBİTAK 2232 Uluslararası Lider Araştırmacılar Programı” kapsamındaki 118C211 proje numaralı “Quantification of natural oxidation capacity of the atmosphere and exploring free radical chemistry” isimli proje ile Dr. Aşan Bacak tarafından bilimsel ve finansal olarak desteklenen bu tez çalışması kapsamında, dünya atmosferinin oksidasyon mekanizmasındaki bazı reaksiyonlar modellenmiştir. Reaksiyon modelleri, reaksiyon hız sabitlerinin hesaplamalı kimya yöntemleri ile hesaplanmasını ve FT-CIMS ile deneysel olarak gerçekleştirilmeden önce deneysel sürecin matematiksel yaklaşımlar ile modellenmesini içermektedir.

Bu modeller, atmosferik süreçlerin, iklim değişikliği ve hava kirliliği gibi problemlerin mekanizmalarının anlaşılmasında önemli rol oynamaktadır. Model çalışmalarının çoğunda, EGU (Avrupa Yerbilimleri Birliği), NASA (Ulusal Havacılık ve Uzay Dairesi) ve NIST (Ulusal Standartlar ve Teknoloji Enstitüsü) tarafından belirlenmiş olan temel kimyasal hız sabitleri kullanılmaktadır. Kimyasal hız sabitleri, atmosferin bileşimini ve bu bileşimin zaman içinde nasıl değiştiğini belirlemektedir. Bu reaksiyonların hız sabitlerindeki belirsizliğin atmosferik bileşimdeki belirsizliğe neden olduğu tahmin edilmektedir.

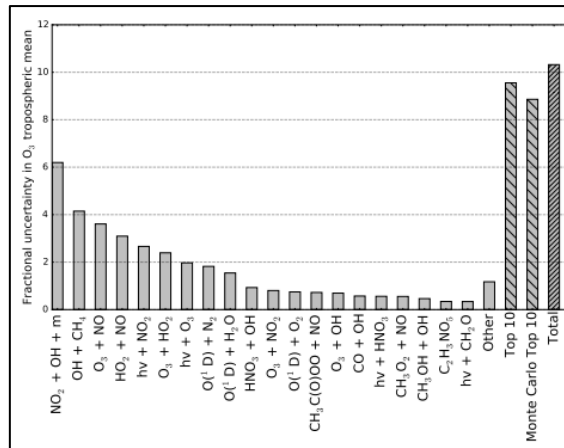
Ben Newsome ve Mat Evans, GEOS-Chem (Goddard Yer Gözlem Sistemi Kimyası) kimya taşıma modelini kullanarak bu belirsizliklerin troposferin bileşimi üzerindeki etkisini araştırmıştır. Atmosferde meydana gelen reaksiyonların hız sabitleri, IUPAC (Uluslararası Saf ve Uygulamalı Kimya Birliği) ve JPL (Jet Tahrik Laboratuvarı) panelleri gibi gruplar tarafından sentezlenen bir dizi laboratuvar çalışması ile belirlenmiştir. Bu çalışmalar, hem hız sabitleri hem de hız sabitleri ile ilişkili belirsizlikler için öneriler sağlamaktadır. Bu reaksiyonlar tipik olarak sıcaklık bağımlılığını temsil etmek için bir Arrhenius formunda ifade edilmektedir. Bir sıcaklıkta (T) bir hız sabitindeki 1δ belirsizlik, belirsizliğin 298K'dan uzaklaştıkça ne kadar hızlı arttığını ifade eden bir terim (g) ile birlikte 298K'da (f (298)) bir belirsizlik olarak ifade edilir.

$$f(T) = f(298) \exp \left| g \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298K} \right) \right| \quad (5.1)$$



Şekil 5.1 Bir reaksiyon hız sabitindeki belirsizliğe örnek grafik (Newsome, 2017)

Şekil 5.1’de $\text{NO} + \text{O}_3$ reaksiyonu için sıcaklığa karşı bağıl hata grafiği verilmiştir. Düşük ve yüksek sıcaklıklarda hata marjini artmaktadır, en düşük belirsizlik oda sıcaklığındadır (298K). Makale kapsamında incelenen reaksiyonlar için, 298K'daki belirsizlik iyi anlaşılmış reaksiyonlar için %5'ten, önemli belirsizliğe sahip olanlar için %30'a kadar değişmektedir. Diğer reaksiyonlar, burada belirtilenden daha büyük belirsizliklere sahip olabilir. 298K'dan uzaktaki sıcaklıklarda belirsizlikteki artış %40'a kadar değişmektedir, bu da bazı reaksiyonlara soğuk üst troposferde %50'nin üzerinde toplam belirsizlik vermektedir.



Şekil 5.2 O_3 troposferik yükünün reaksiyonlara göre fraksiyonel belirsizlikleri (Newsome, 2017)

Tez çalışması kapsamında, tez önerisinde belirtildiği üzere **Şekil 5.2**'de yer alan belirsizliğe katkıda bulunan $\text{HO}_2 + \text{NO}$, $\text{OH} + \text{NO}_2$, $\text{CH}_4 + \text{OH}$, $\text{NO} + \text{O}_3$ ve $\text{HO}_2 + \text{O}_3$ reaksiyonlarının hem kinetik süreçlerinin model çalışmalarının yapılacağı hem de TARLA AECL'de bulunan FT-CIMS düzeneği ile atmosfer şartlarında deneylerin gerçekleştirileceği taahhüt edilmiştir. Fakat proje ve tez süreci boyunca, deneysel sürecin kimyasal iyonizasyon kısmı için gerekli olan radyasyon TARLA alt yapısından teknik yetersizlikler sebebiyle karşılanamamıştır. ileriki süreçte hızlandırıcı kaynaklı radyasyon üretilmeye başlanır başlanmaz deneyler gerçekleştirilerek model sonuçları ile karşılaştırılacak ve deneysel ile teorik verilerin birbirini desteklenmesi sağlanacaktır.

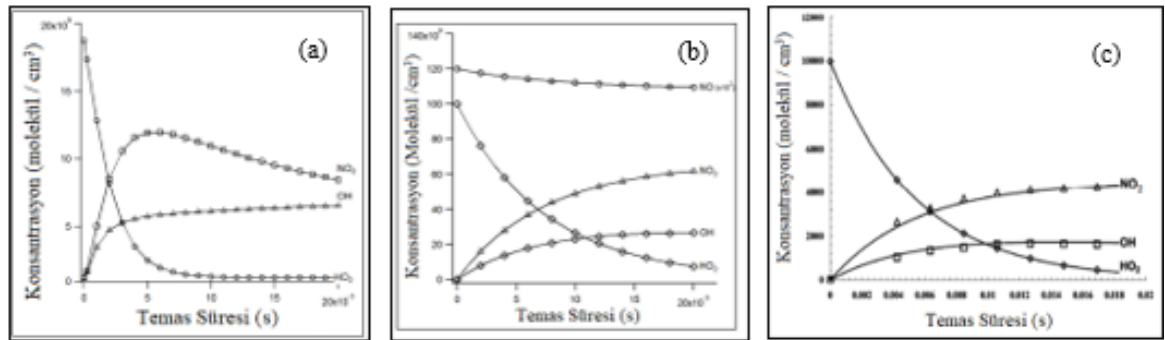
Bu sebeple bu tez kapsamında, FT-CIMS'in akış tüpü kısmında reaksiyonların kinetik süreçleri modellenmiş aynı zamanda hesaplamalı kimya ile reaksiyon hız sabitleri ve kimyasal özellikleri hesaplanmıştır. Model sonuçları Araştırma Bulguları (4.Bölüm) kısmında paylaşılmış, Tartışma ve Sonuç kısmında ise bu bulguların yorumları yapılmıştır. CHEMKIN Pro. modeli, Dr. Aşan Bacak'ın tez çalışması ve makalesinde yer alan $\text{HO}_2 + \text{NO}$ reaksiyonunun FT-CIMS deneysel verileri ve sonuçlarından elde edilen bilgiler ile geliştirilmiş ve bu reaksiyon ile gerçekleştirilen model diğer reaksiyonların modelleri için referans olarak kullanılmıştır (Bardwell, 2003; Bacak).

- $\text{HO}_2 + \text{NO}$ reaksiyonunun kinetik modeli için ilk olarak Mükemmel Karışan Reaktör (PSR: Perfect Stirred Reactor) modeli kullanılmıştır. PSR modelinin seçilme nedeni, türbülans akışıyla birlikte akış tüpü içindeki moleküllerin tamamen karışarak reaksiyonun gerçekleşmesidir. Ancak, modelin fiziksel parametrelerine akış rejimi bilgisi giriş parametresi olarak eklenemediği için, PSR'nin deneysel düzenek içerisindeki fiziksel koşulları sağlamadığı sonucuna varılmıştır.

Arayüz içerisinde yer alan modeller incelenerek PFR modelinin, hem akış rejimi hem de akış tüpünün geometrik özellikleri açısından deneysel düzeneğe en yakın yaklaşımı sağlayan model olduğu belirlenmiştir. **Şekil 5.2**'de (c) PSR model sonuçları (a), PFR model sonuçları (b) ve referans makalede elde edilmiş olan deneysel sonuçlar karşılaştırılmıştır. PSR modelinde moleküllerin mükemmel bir şekilde karıştığı kabul

edilmektedir. Ancak, deneysel süreçte moleküllerin tamamen karışması belli bir hata oranı ile gerçekleşmektedir.

Bu yüzden deneysel sonuçlarda HO₂'nin sistemde kalma süresi 18 ms iken PSR modelinde 10 ms olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, deneysel süreçte NO₂'nin ana tüp reaksiyonu ile %100 oluştuğu, ana tüpte OH moleküllerinin ana tüpte yüksek konsantrasyondaki NO ile OH+NO reaksiyonuna girerek ana reaksiyonun hızından (8.09×10^{-12}) daha hızlı (3.30×10^{-11}) tükendiği belirlenmiştir.



Şekil 5.3 HO₂ + NO reaksiyonu için (a) PSR teorik, (b) PFR teorik ve (c) FT-CIMS deneysel konsantrasyona karşı temas süresi verilerinin (Bardwell 2003) sonuçları

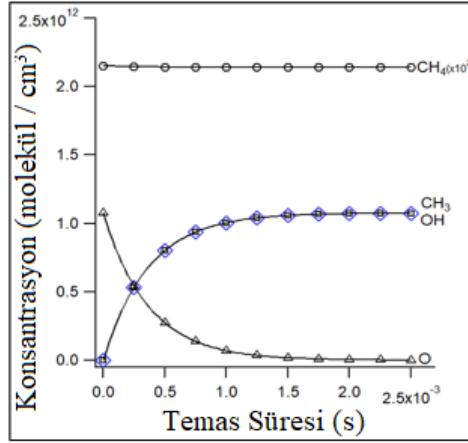
Makale referans alınarak, PFR modeli için hacimsel akış oranları, giriş konsantrasyonları hesaplanmış ve reaksiyon hız sabiti aynı mertebede olan ana tüpte gerçekleşecek reaksiyonlar ile Boolean tablosu hazırlanmıştır. Bu veriler ile yapılan PFR modeli, makaledeki deneysel sonuçlar ile doğrulanarak diğer reaksiyonların modelleri için referans oluşturmuştur.

HO₂ + NO reaksiyonu, Seeley tarafından kütle spektrometresi ile (Seeley, 1996), Bohn ve Zetzsch tarafından UV-VIS ile, Bacak ve Bardwell tarafından FT-CIMS ile (Bardwell 2003) gerçekleştirilerek reaksiyon hız sabitleri 298 K için sırasıyla 3.01×10^{-12} cm³ molekül⁻¹s⁻¹, 9.60×10^{-12} cm³ molekül⁻¹s⁻¹ ve 8.09×10^{-12} cm³ molekül⁻¹s⁻¹ bulunmuştur. Teorik olarak, Chakraborty B3LYP yöntemi 6-311 G(d,p) baz seti ile (Chakraborty 1998), Zhao B3LYP yöntemi 6-311 ++G baz seti ile (Zhao 2018) 298 K için sırasıyla 9.53×10^{-14} cm³ molekül⁻¹s⁻¹ ve 3.02×10^{-12} cm³ molekül⁻¹s⁻¹ hesaplamışlardır.

Teorik hesaplamalarda deneysel en yakın sonuç verdiği belirlenen B3LYP yöntemi 6-311 ++G baz seti kullanılarak 298 K için $1.31 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ hesaplanmıştır. Sıcaklık arttıkça teorik hız sabiti artmış fakat deneysel reaksiyon hız sabitinden eksponensiyel olarak uzaklaşmaya başlamıştır. Yüksek sıcaklıklarda model hesaplarının deneysel veriden uzaklaşmasının, model kaynaklı olma olasılığı teorik fizik ve kimyacılar tarafından kabul edilen bir görüştür. Modellerde, düşük sıcaklıklarda yapılan matematiksel hesaplamalar kullanılarak yüksek sıcaklıklardaki veriler hesaplanmaktadır. Modellerimizdeki matematiğin düzeltilebilmesi için yüksek sıcaklık ve bağ yapıları gözlemlendiği deneysel süreçlere hala ihtiyaç vardır. Chakraborty'nin çalışmasındaki B3LYP yöntemi 6-311 G(d,p) baz seti kullanılarak frekans hesapları 298 K için reaksiyon hız sabiti $1.28 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ hesaplanmıştır ve yüksek sıcaklıklarda deneysel veri ile fark $10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ mertebesine çıkmıştır. İki teorik yöntemin karşılaştırılması sonucunda Zhao'nun önerdiği B3LYP yöntemi 6-311 ++G baz seti ile optimizasyon hesapları ve CCSD yöntemi 6-311 ++G baz seti ile frekans hesapları yapıldığında bu reaksiyon için düşük sıcaklıklarda deneysel veriye daha yakın sonuç verdiği belirlenmiştir. Bunun sebebi, 6-311G++ temel setinde, daha geniş bir baz fonksiyon kümesinin kullanılması ve daha yüksek düzeyde elektronik korelasyonun ele alınmasıdır. 6-311G(d,p) temel seti, daha sınırlı bir baz fonksiyon kümesi kullanır ve daha düşük düzeyde elektronik korelasyonu ele almaktadır.

- OH + NO₂ reaksiyonu için CHEMKIN Pro. modelleme sürecinde, yan kolda OH oluşturmak için farklı reaksiyonlar ile model yapılmıştır. Bu reaksiyonlar **Eşitlik 5.2** ve **eşitlik 5.4**'de verilmiştir.





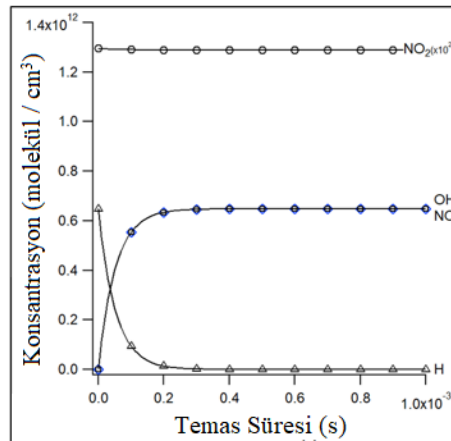
Şekil 5.4 Eşitlik 5.2 yan kol model sonucu

Yan kolda **eşitlik 5.2** ile OH ve CH₃ oluşmaktadır. Oluşan CH₃'ler ile ana tüpte yüksek konsantrasyondaki NO₂ molekülleri **eşitlik 5.3**'teki $2.26 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ reaksiyon hız sabitine sahip reaksiyonu gerçekleştirebilirler.



Bu reaksiyonun hızı, ana tüpte gerçekleştirilmek istenen OH + NO₂ reaksiyonunun hızından daha yüksektir, bu sebeple yan kolda bu reaksiyon ile OH oluşturulduğunda, ana tüp reaksiyonunu ölçmek deneysel süreçler için daha zor olacaktır.

Yan kolda OH oluşturmak için kullanılabilecek diğer reaksiyon **eşitlik 5.4**'te verilmiştir.



Şekil 5.5 Eşitlik 5.4 yan kol model sonucu

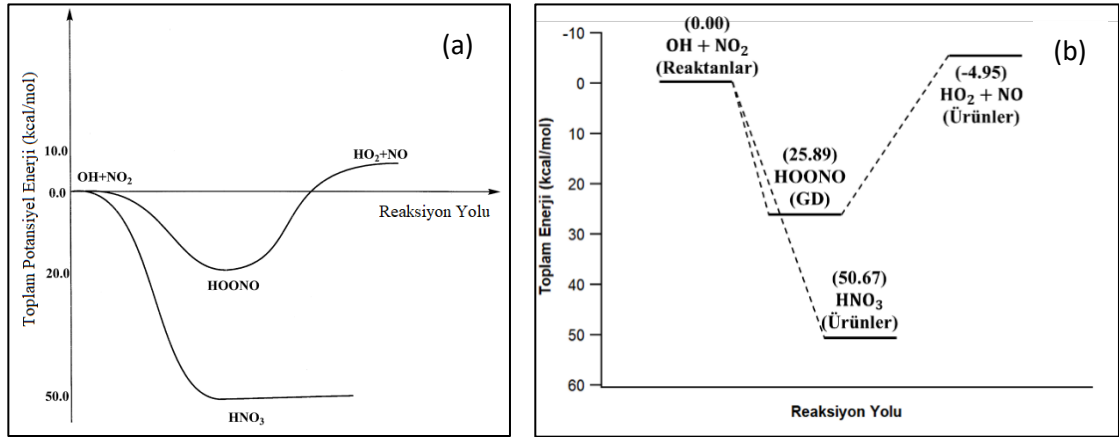
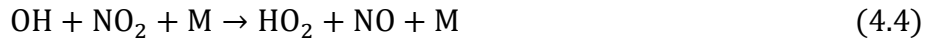
Yan kolda **eşitlik 5.3** ile OH ve NO oluşmaktadır. Oluşan NO molekülleri ile ana tüpte yüksek konsantrasyondaki NO₂ molekülleri **eşitlik 5.5**'deki $7.83 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ reaksiyon hız sabitine sahip reaksiyonu gerçekleştirebilirler.



Her iki reaksiyon da hedeflenen ana tüp reaksiyonunun izole edilerek gerçekleştirilmesini engellediği için modelde kullanılmamıştır. OH + NO₂ reaksiyonu için yan kol reaksiyonu Araştırma Bulguları bölümünde verildiği gibi H + O₂ reaksiyonu ile gerçekleştirilmiştir.

OH + NO₂ reaksiyonu, Mollner tarafından lazer kaynaklı floresans ile (Mollner, 2010), Audley tarafından gaz kromatografisi ile (Audley, 1984) ve Wine tarafından rezonan floresans ile gerçekleştirilerek 298 K için reaksiyon hız sabitleri sırasıyla $2.58 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $2.16 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ve $5.70 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bulunmuştur.

Teorik olarak Chakraborty, B3LYP yöntemi 6-311 G(d,p) baz seti ile (Chakraborty 1998) reaksiyon hız sabitini $5.36 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ olarak hesaplamıştır. Bu makale temel alınarak yapılan hesaplamalar 6-311 G(d,p) temel seti ile B3LYP yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Reaksiyonun iki farklı kanalı için enerji ve frekans hesaplamaları yapılırken, reaksiyon hız sabiti sadece **eşitlik 1.14** için hesaplanmış ve $1.28 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bulunmuştur.



Şekil 5.6 (a) Chakraborty'nin makalesinde 6-311 G(d,p) temel seti ile B3LYP yöntemi hesaplanmış olan toplam potansiyel enerji grafiği, (b) bu çalışma kapsamında aynı yöntem ile hesaplanmış olan enerji grafiği

Şekil 5.5'te verilen grafiklerde hesaplanan ve temel alınan makaledeki enerji değerleri arasında ~5kcal/mol fark vardır. Bu farkın sebebi makalede bu kanal için MP2 yöntemi ve CCSD yöntemi 6-311 G(d,p) baz seti kullanılarak enerji değerlerinde yapılan hesaplama düzeltmeleridir. CCSD, Hartree-Fock (HF) temeline dayanan bir yöntemdir ve elektron korelasyonunu daha ayrıntılı bir şekilde ele almaktadır. Tek ve çift elektron çiftleri arasındaki etkileşimleri hesaplayarak daha doğru sonuçlar elde etmeye çalışmaktadır.

DFT ise elektron yoğunluğunu temel alan bir teoridir ve elektronik yapıyı elektron yoğunluğu üzerinden optimize etmeyi hedefler ve zaman maliyeti açısından CCSD metodundan daha avantajlıdır.

- $\text{CH}_4 + \text{OH}$ reaksiyonu için, OH + NO_2 CHEMKIN Pro. modellerinde olduğu gibi yan kolda OH üretecek farklı reaksiyonların modelleri yapılmıştır. Modeller için **eşitlik 5.1** ve **eşitlik 5.3** kullanılmıştır.



Yan kolda **eşitlik 5.1** ile OH ve CH_3 oluşmaktadır. Oluşan CH_3 'ler OH ile reaksiyona girerek **eşitlik 5.6**'daki $2.13 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ reaksiyon hız sabitine sahip reaksiyonu gerçekleştirebilirler (Baulch 1994).



Bu reaksiyonun hızı, ana tüpte gerçekleştirilmek istenen $\text{CH}_4 + \text{OH}$ reaksiyonunun hızından ($6.68 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$) daha yüksektir, bu sebeple yan kolda bu reaksiyon ile OH oluşturulduğunda, H_2O ve CH_2 ana tüpe ulaşarak **eşitlik 5.7** ($5.00 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$) (Pilling 1975) reaksiyonlarının oluşma ihtimali olacaktır



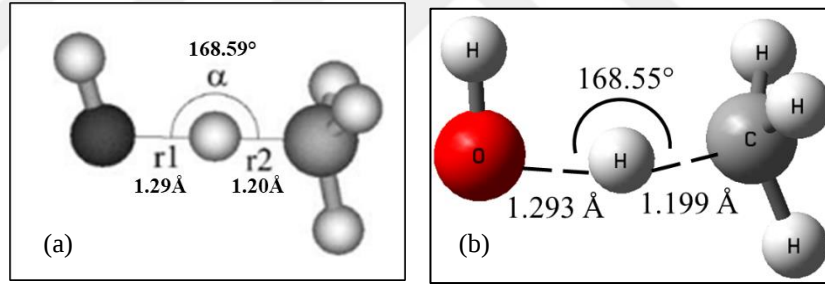
Yan kolda **eşitlik 5.3** ile OH ve NO oluşmaktadır. Oluşan NO molekülleri ile ana tüpte oluşan CH_3 molekülleri **eşitlik 5.8**'deki $1.10 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ reaksiyon hız sabitine sahip reaksiyonu gerçekleştirebilirler (Jodkowski 1993).



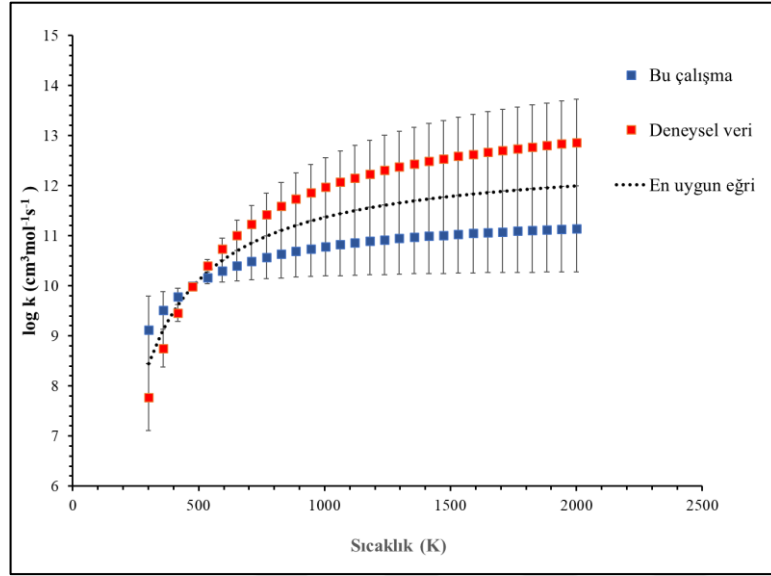
Her iki reaksiyon da hedeflenen ana t p reaksiyonunun izole edilerek gerçekleştirilmesini engellediği için modelde kullanılmamıştır. $\text{CH}_4 + \text{OH}$ reaksiyonu için yan kol reaksiyonu Araştırma Bulguları bölümünde verildiği gibi $\text{H} + \text{O}_2$ reaksiyonu ile gerçekleştirilmiştir.

$\text{CH}_4 + \text{OH}$ reaksiyonu, Wei tarafından IR absorbsiyonu ile (Wei 2020), Srinivasan tarafından şok tüpü ile (Srinivasan 2005) ve Finlayson-Pitts tarafından rezonans floresans ile gerçekleştirilerek hız sabitleri sırasıyla $6.59 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $6.97 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ve $3.73 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bulunmuştur.

Teorik olarak Bravo-Perez, B3LYP ve MP2 yöntemi 6-311G(d,p) baz setini kullanarak reaksiyon hız sabitini $2.07 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ hesaplamıştır (Bravo-Perez 2005). Bu makale temel alınarak yapılan hesaplamalarda aynı yöntem ve temel set kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda reaksiyon hız sabiti $3.23 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ hesaplanmıştır



şekil 5.7 (a) Bravo-Perez'in çalışmasında (Bravo-Perez 2005) ve (b) B3LYP ve MP2 yöntemi 6-311G(d,p) baz seti ile hesaplanan geçiş durumlarının geometrileri



Şekil 5.8 $\text{CH}_4 + \text{OH}$ reaksiyonu için B3LYP yöntemi 6-311(d,p) temel seti ile hesaplanarak çizdirilmiş Arrhenius grafiği.

Reaktanların, ürünlerin ve geçiş durumunun geometrileri, frekansları ve reaksiyon koordinatı hesaplamaları öncelikle referans makale temel alınarak B3LYP yöntemi 6-311G(d,p) temel seti ile hesaplanmıştır (Bravo-Perez 2005). Şekil 5.7’de yer alan Arrhenius grafiğinde görüldüğü gibi 300-500 K arasında ve 700-2000 K arasında teorik veriler ile deneysel veriler arasındaki fark eksponansiyel olarak artmaktadır. Reaktanların, ürünlerin ve geçiş durumunun geometrileri ve IRC, MP2 yöntemi 6-311G(d,p) temel seti ile, geçiş durumu frekansı CCSD yöntemi 6-311G(d,p) temel seti ile hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar deneysel veriler ile uyum içindedir. Deneysel veri 840-2025K sıcaklık aralığında elde edildiğinden teorik verilerin uydurulma sonuçları yüksek sıcaklıklarda birbirlerine yakınsamaktadır. MP2 yönteminin deneysel veriye daha yakın sonuç vermesinin sebebi ise, MP2 yönteminin daha yüksek düzeyde elektron korelasyonunu ele alması ve elektronik yapının daha hassas bir şekilde hesaplanmasına izin vermesidir. Öte yandan, B3LYP yöntemi yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) temelli bir yöntemdir ve baz seti ve fonksiyonellerin seçimine bağlı olarak deneysel sonuçlar ile daha az yakınlık sağlayabilmektedir (Schwartz, 1998).

Bunun yanı sıra, farklı çalışmalarda OH radikalının bazı reaksiyonları, $1/T$ ölçeğinde geniş bir sıcaklık aralığında incelenerek Arrhenius olmayan davranış sergilediği belirlenmiştir. Özellikle 300 ila 500 K arasındaki sıcaklıklarda, yeterli OH algılama

duyarlılığına sahip statik flaş fotoliz çalışmaları ve doğru hız verilerinin kullanılmasıyla deneysel olarak kanıtlanmıştır. Daha yüksek sıcaklıklara deneysel sistemlerde çıkmak zordur, yüksek sıcaklık elde etmek için Zellner'in çalışmasında flaş fotoliz/rezonans soğurma (FPRA) tekniği, geleneksel bir şok tüpü ile birleştirilerek deneyler yapılmıştır. $\text{CH}_4 + \text{OH}$ reaksiyonu için statik koşullar altında yapılan ölçümler, 900 K'de reaksiyon hız sabitinin elde edilebildiğini göstermiştir (Zellner 1979).

$\text{CH}_4 + \text{OH}$ reaksiyonunun Arrhenius grafiğinde deneysel veri olarak yer alan Srinivasan'ın çalışmasında da şok tüpü kullanılarak yüksek sıcaklıklarda $\text{CH}_4 + \text{OH}$ reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Şok tüpü gibi sistemler yüksek sıcaklıklarda deney yapma imkânı sağlamaktadır. Fakat bu gibi kapalı hacim sistemlerinde yüksek sıcaklıklarda yüksek konsantrasyonlarda (3.5×10^{13} molekül cm^{-3}) deneyler gerçekleştirildiğinde, öz tepkimeler (self reaction) ve duvar reaksiyonları izole edilememektedir. Çünkü $\text{CH}_4 + \text{OH}$ reaksiyonunun hızı 300 K'de 6.59×10^{-15} 'dir ve bu hız reaksiyonun Booleon tablosunda yer alan öz tepkimelerden **eşitlik 5.9** ve **eşitlik 5.10**'un sırasıyla 2.15×10^{-11} $\text{cm}^3 \text{molekül}^{-1} \text{s}^{-1}$ (Cody vd., 2002) ve 2.40×10^{-11} $\text{cm}^3 \text{molekül}^{-1} \text{s}^{-1}$ (Sangwan vd., 2012) olan reaksiyonların hızından yavaştır.



Bu reaksiyonların izole edilememesi gerçekleştirilmek istenen ana reaksiyon için farklı reaksiyon kanallarının gerçekleşmesine ve ana reaksiyonun reaksiyon hız sabitinin daha hatalı ölçülmesine sebep olmaktadır (Srinivasan vd., 2005).

- $\text{NO} + \text{O}_3$ reaksiyonu, Moonen tarafından UV-VIS spektroskopisi ile (Moonen 1998), Borders ve Birks tarafından kütle spektrometresi ile (Borders ve Birks 1982) ve Huie tarafından kütle spektrometresi ile (Herron 1975) gerçekleştirilerek hız sabitleri sırasıyla 1.95×10^{-14} $\text{cm}^3 \text{molekül}^{-1} \text{s}^{-1}$, 1.96×10^{-14} $\text{cm}^3 \text{molekül}^{-1} \text{s}^{-1}$ ve 2.94×10^{-14} $\text{cm}^3 \text{molekül}^{-1} \text{s}^{-1}$ bulunmuştur.

Teorik olarak Peiro-Garcia tarafından UMP-2 yöntemi ve 6-31G(d) temel seti kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır (Peiro-Garcia 2002). Bu makale temel alınarak

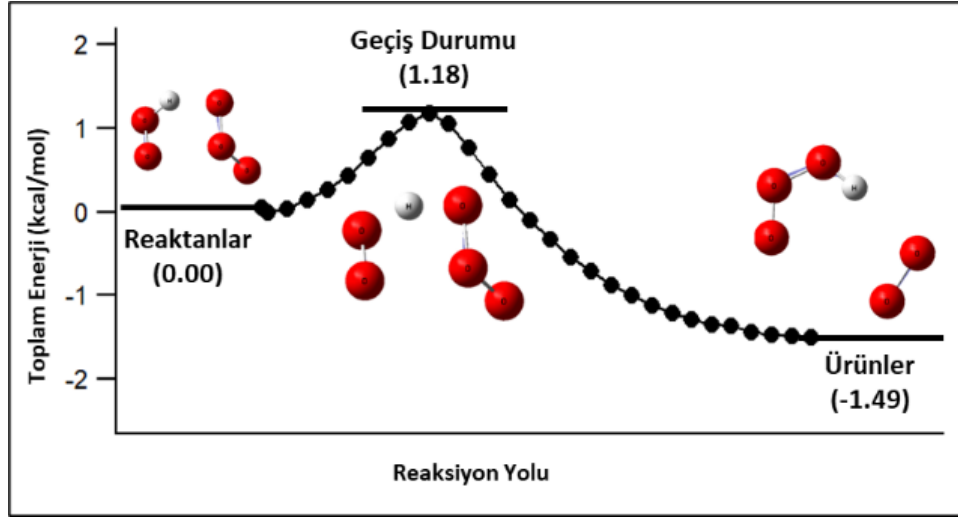
yapılan hesaplamalarda UMP-2 ve UHF yöntemi 6-31G(d) temel seti kullanılmıştır. Deneysel verilere (Atkinson 2004) en yakın sonucu UMP-2 yöntemi, sadece 400 K için hesaplanan reaksiyon hız sabiti değerinde vermiştir. Bu reaksiyon için tek bir geçiş durumu tahmin ettirilerek hesap yapılmış, diğer geçiş durumları ve ara ortam molekülleri için reaksiyon yolu hesapları yapılmamıştır. Buna ek olarak, oksijen molekülünün izotopları için farklı hesaplamaların yapılması ve potansiyel enerji yüzeyinin hesaplanması ile daha doğru sonuçlar elde edilecektir.

- $\text{HO}_2 + \text{O}_3$ reaksiyonu için, Herndon'un çalışmasında türbülans akış tüpü ile reaksiyon gerçekleştirmiş ve IR spektroskopisi ile 298 K için reaksiyon hız sabitini $2.04 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ölçmüştür (Herndon 2001). Kulcke tarafından IR spektroskopisi ile yapılan deneysel çalışmalar sonucu reaksiyon hız sabiti $8.40 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bulunmuştur (Kulcke 1998).

Teorik olarak bu reaksiyon için Xu tarafından BH&HLYP yöntemi (şu anda B3LYP olarak geliştirilmiş olan yöntem) 6-311++G(2df,2p) temel seti ile yapılmış olan hesaplamalar temel alınmıştır (Xu 2005). Reaksiyon iki kola ayrılarak önce **eşitlik 5.11** modellenmiştir.



Literatürde yapılan teorik çalışmalar bu reaksiyon için daha fazla geçiş durumu ve ara ortam molekülü belirlendiğini göstermiştir. Bu çalışma kapsamında bu reaksiyon için iki farklı geçiş durumu yazılıma tahmin ettirilerek reaksiyon yolu belirlenmiştir. **Eşitlik 5.11** için enerji grafiği **şekil 5.9**'da yer almaktadır.



Şekil 5.9 Eşitlik 5.11 kanalı için enerji grafiği

Bu veriler ile elde edilen reaksiyon hız sabiti 298 K için $2.21 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ olmuştur. Bu sonuç Xu'nun çalışmasında aynı yöntem ve baz seti ile yapılmış hesaplama sonuçları enerji grafiği açısından uyum içindedir fakat reaksiyonun hız sabiti için deneysel veri ile yakınlık göstermemektedir. Bu sebeple araştırma bulguları bölümünde bu reaksiyon için verilen sonuçlar tek bir geçiş durumu kullanılarak hesaplamalar tekrar edilmiştir. Bu hesaplamalar sonucu reaksiyon hız sabiti 298 K için $3.04 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ hesaplanmıştır. Deneysel veriler ile yaklaşık $10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ fark görülmektedir.

Bunun sebebi bu reaksiyon için literatürde yapılan araştırmalar sonucu belirlendiği üzere CASSCF yönteminin (The complete active space self-consistent field) deneysel verilere daha yakın sonuçlar verdiğinin belirlenmesidir. Bu çalışma kapsamında yapılan modeller, $\text{HO}_2 + \text{NO}$ reaksiyonu referans seçilerek literatür araştırması ile kullanılan reaktörler ve hesaplama yöntemlerinin doğrulaması ile desteklenmiştir. Her bir reaksiyon için farklı geçiş durumları ara durum molekülü tasarımları yapılarak reaksiyon yolu ve potansiyel enerji yüzeyleri çizdirilebilir ve modeller daha sağlıklı hale getirilebilir.

5.1 Gelecek Çalışmalar

Reaksiyonlar için gerçekleştirilen hesaplamalı kimya modellerinin her birinde tek bir geçiş durumu molekülü, bir yöntem ve baz seti ile tahmin ettirilerek reaksiyon hız sabiti hesaplanmıştır. Hesaplanan hız sabitlerindeki hatanın kaynağını araştırmak için, reaksiyon yolu enerjileri hesaplamaları daha yüksek bir teori seviyesinde tekrarlanmalıdır. Bir reaksiyon için IRC, teorinin çeşitli seviyelerinde belirlendiğinde, genişliği, tepe konumu ve bariyer yüksekliği dahil olmak üzere PES'in şekli, seçilen temel sete ve elektron korelasyon düzeltme seviyesine bağlıdır. . Bütün reaksiyonlar için doğruluk seviyesi daha yüksek yöntemler kullanılarak potansiyel enerji yüzeyleri çizdirilerek karşılaştırılabilir, her reaksiyon için daha doğru sonuç veren yöntem ve baz seti belirlenebilir. Gelecek çalışmalarda bu yöntemler uygulanarak reaksiyonların model sonuçları geliştirilecektir.

Bu çalışma kapsamında edinilen model bilgi ve becerisi, farklı oksidasyon reaksiyonları mekanizmalarını modellemek için de kullanılmıştır. Dr. Aşan Bacak'ın yazarları arasında bulunduğu “Acyclic halogenated monoterpenes from marine macroalgae” başlıklı makalede, deniz kırmızı makroalglerinden (Rhodophyta) izole edilen asiklik halojenli monoterpen moleküllerinin atmosferin oksidasyon mekanizmasına olan katkıları ilk defa ele alınmıştır (Khan 2022). Bu reaksiyonların ürünleri veya reaktanları şimdiye dek ne açık atmosferde ölçülmüş ne de laboratuvar ortamında kinetik ölçümleri alınmıştır. Bu reaksiyonların açık atmosfer ölçümlerinin, laboratuvar kinetik ölçümlerinin, teorik modellerinin ve küresel iklim modellerinin gerçekleştirilerek, gerçek atmosferik koşulları sağlayıp sağlamadığı test edilecektir. Bu konuda yapılan modeller, reaksiyonların atmosferdeki gerçek etkilerinin anlaşılabilmesi için, AECL iş birlikçilerinden Bristol Üniversitesi Kimya bölümünden bilim insanı Prof. Dr. Dudley Shallcross ile paylaşarak, WRF-CHEM modeli (Kimya ile birleştirilmiş Hava Durumu Araştırma ve Tahmin Modeli) ile yapılacak hesaplamalara katılacaktır. Model sonuçları bu yöntemle test edilerek geliştirilecek ve doğrulukları arttırılacaktır.

Makale kapsamında asiklik halojenlenmiş monoterpen moleküllerinden on dokuz tanesi için SAR (Structure-Activity Relationship) teorik metodu ile oksidasyon reaksiyonlarının

reaksiyon hız sabitleri hesaplanmıştır. Structure-Activity Relationship (SAR), bir bileşiğin

yapısının biyolojik aktivite üzerindeki etkisini belirlemek için moleküler tasarım ve ilişkisel analizlerin kullanıldığı teorik bir yöntemidir. İdeal olarak, belirli bir hedefe (enzim, reseptör, vb.) yönelik olarak etkili bir bileşik serisi oluşturulması amaçlanır. SAR analizi, kimyasal grupların, fonksiyonel grupların, yan zincirlerin ve diğer yapısal unsurların biyolojik aktivite üzerindeki etkisini anlamak için yapısal modifikasyonların yapılmasını içermektedir (Zhang, 2016). Makale kapsamında, OH ve O₃ ile olan reaksiyonların hız sabitlerini belirlemek için monoterpenlerin içerdiği alken ve alkin gruplarının OH ve O₃ reaksiyon hız sabitlerinden yararlanılmış ve moleküllere özgü bazı kabuller yapılmıştır (Khan 2022).

Bu çalışma kapsamındaki hesaplamanın ilk kısmında bu moleküllerden üç monoterpen molekülünün (C₁₀H₁₂Cl₄, C₁₀H₁₄Br₂Cl₂ ve C₁₀H₁₄BrClO) OH ve O₃ ile gerçekleşen reaksiyonlarının teorik modelleri yapılmıştır. Makalede bu moleküllerin seçilme sebebi, bu bileşikler üreten üç alg türünün gelgite maruz kaldığında, aerosol üretimini makro ölçekte etkileyebileceğinin varsayılmasıdır. Bu reaksiyonlar için yapılan modeller öncül çalışma olarak yapılmıştır ve SAR metodu sonuçları ile karşılaştırılmıştır. İlk hesaplamalar B3LYP yöntemi 6-311 G(d,p) temel seti ile yapılmıştır. Bu yöntemin seçilme sebebi zaman maliyeti açısından olan avantajıdır. Yapılan literatür araştırmasında, son çalışmaların halojen içeren moleküllerde M06-2X yönteminin farklı baz setleri ile kullanımının DFT yönteminden daha az hatalı sonuçlar verdiği belirlenmiştir (Siiskonen 2017). Bu sebeple modeller hem B3LYP yöntemi hem de M06-2X yöntemi DGDZVP temel seti ile tekrarlanarak reaksiyon hız sabitleri yazılıma tahmin ettirilmiştir. Frekans hesaplamalarında zaman maliyetinden dolayı CCSD(T) yöntemi kullanılamamıştır.

Hesaplamalar sırasında C₁₀H₁₂Cl₄ ve C₁₀H₁₄BrClO molekülleri için geçiş durumu molekülleri tasarlanarak hesaplamalar yapılmıştır. Her reaksiyon için şu ana dek bir geçiş durumu molekülü tasarlanarak reaksiyonlar modellenmiştir. Tasarlanan geçiş durumları, reaksiyon koordinatında yer alması beklenen, ozon molekülünün bağlarının kırılma ve

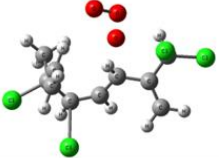
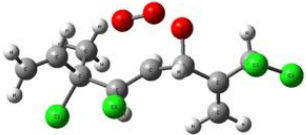
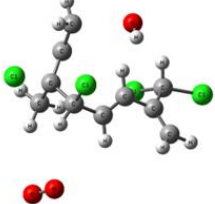
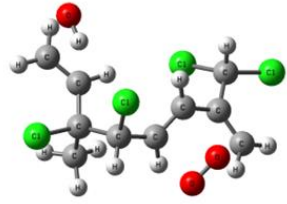
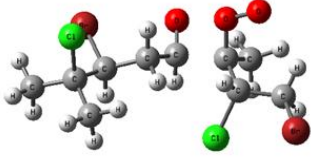
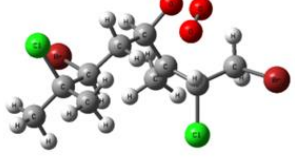
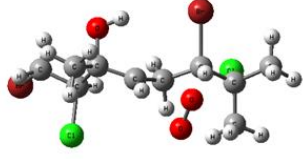
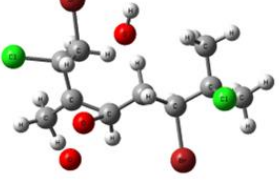
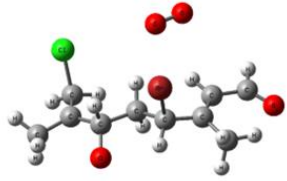
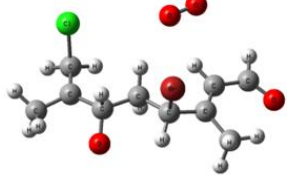
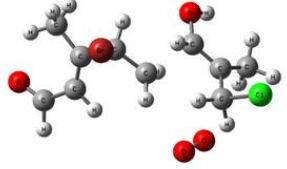
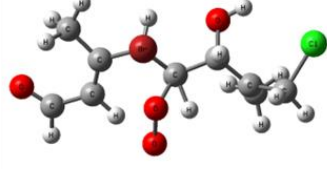
monoterpen moleküllerinin farklı karbon atomları ile bağlanma durumları göz önüne alınarak tasarlanmıştır. Monoterpenlerin çift karbon bağlarının kırılmadığı, ozon veya hidroksil radikalının halojenler ile bağlandığı farklı geçiş durumlarının reaksiyon koordinatları hesaplamaları devam etmektedir.

$C_{10}H_{12}Cl_4$ için OH ile $C_{10}H_{14}BrClO$ için O_3 ile olan reaksiyonların reaksiyon hız sabiti değerleri SAR metodu ile hesaplanmış değerlerle farklılık göstermiştir. İleriki aşamada hem birden fazla geçiş durumu ve araortam molekülünün tasarlanarak her reaksiyon için daha doğru PES grafiklerinin çizdirilmesi hem de daha yüksek doğrulukta yöntemlerin kullanılarak reaksiyonların teorik modellerinin güvenilirliğinin artması sağlanacaktır. Halojenlenmiş monotерpenlerin oksidasyon reaksiyonları ile ilgili model çalışması sonuçlarının hem proje işbirlikçisi Prof. Dr. Dudley Shallcross tarafından gerçekleştirilecek WRF-CHEM modelleri ile birleştirilerek hem de açık atmosfer ölçümleri ve FT-CIMS deney ölçümleri ile desteklenerek ayrı ayrı SCI kapsamlı bir dergide yayınlanması planlanmaktadır.

Model sonuçları **çizelge 5.1**'de, tasarlanan ve tahmin ettirilen geçiş durumu moleküllerinin şemaları **şekil 5.10**'da verilmiştir.

Çizelge 5.1 Asiklik halojenlenmiş monotermen moleküllerinin DFT, M06-2X ve SAR metodu ile hesaplanmış enerji ve reaksiyon hız sabiti değerleri tablosu

Reaktan 1	Reaktan 2	Yöntem	Hız Sabiti (300K) (cm ³ molekül ⁻¹ s ⁻¹)	Ürünlerin Toplam Enerjisi (kcal/mol)	Geçiş Durumu Enerjisi (kcal/mol)
C₁₀H₁₂Cl₄ (3)	O₃	M06-2X	1.54 x 10 ⁻¹⁸	28.58	75.53
		DFT	4.12 x 10 ⁻¹⁹	-13.43	13.54
		SAR	7.01 x 10 ⁻¹⁸	---	---
	OH	M06-2X	7.62 x 10 ⁻²⁹	-37.69	29.40
		DFT	3.84 x 10 ⁻⁴⁵	-6.70	51.93
		SAR	1.29 x 10 ⁻¹⁰	---	---
C₁₀H₁₄Br₂Cl₂ (11)	O₃	M06-2X	2.57 x 10 ⁻¹⁷	-60.26	2.35
		DFT	1.58 x 10 ⁻¹⁴	-57.98	7.33
		SAR	9.60 x 10 ⁻¹⁷	---	---
	OH	M06-2X	5.75 x 10 ⁻¹⁸	-17.34	4.64
		DFT	8.34 x 10 ⁻¹²	-0.04	18.02
		SAR	6.80 x 10 ⁻¹¹	---	---
C₁₀H₁₄BrClO (13)	O₃	M06-2X	2.95 x 10 ⁻⁵³	-11.35	69.27
		DFT	6.22 x 10 ⁻⁴⁵	-23.32	58.79
		SAR	1.07 x 10 ⁻¹⁶	---	---
	OH	M06-2X	6.39 x 10 ⁻²¹	-41.91	12.83
		DFT	6.01 x 10 ⁻¹⁷	-16.15	7.93
		SAR	1.06 x 10 ⁻¹²	---	---

Reaktan 1	Reaktan 2	Geçiş Durumu Molekülleri	
		DFT	M06-2X
$C_{10}H_{12}Cl_4$ (3)	O_3		
	OH		
$C_{10}H_{14}Br_2Cl_2$ (11)	O_3		
	OH		
$C_{10}H_{14}BrClO$ (13)	O_3		
	OH		

Şekil 5.10 Tasarlanan ve tahmin ettirilen geçiş durumu moleküllerinin şemaları

KAYNAKLAR

- Amedro, D. Miyazaki, K. Parker, A. Schoernaecker, C. Fittschen, C. 2012. Atmospheric and kinetic studies of OH and HO₂ by the FAGE technique. *Environ. Sci. Chi.*, Vol. 24, 78 – 86.
- Anderson, J.G. ve Kaufman, F. 1973. Kinetics of the reaction OH ($v = 0$) + O₃ → HO₂ + O₂. *Chemical Physics Letters*, Vol.19, Issue 4, 483-486.
- Anonymous. 2021. Web Sitesi: IPCC_AR6_WGI_Full_Report.pdf, Erişim Tarihi: 27.11.2021.
- Anonymous. 2021. Web Sitesi: WHO-AQR.pdf, Erişim Tarihi: 24.12.2021.
- Anonymous. 2022. Web Sitesi: WEF_Annual_Report_2021_22.pdf, Erişim Tarihi: 01.10.2022.
- Anonymous. 2023. Web Sitesi: <https://kinetics.nist.gov>, Erişim Tarihi: 12.06.2023.
- Antoniou, A. ve Lu, W. (2006). *Practical Optimization: Algorithms and Engineering Applications*. Springer Science & Business Media.
- Aquila, V. Oman, L. D. Stolarski, R. Douglass, A. R. Newman, P. A. 2013. The Response of Ozone and Nitrogen Dioxide to the Eruption of Mt. Pinatubo at Southern and Northern Midlatitudes. *J. Atmos. Sci.*, 70, 894–900.
- Archer, D. 2006. *Global Warming: Understanding the Forecast*. Blackwell-Wiley, Chicago.
- Atkins P. ve de Paula, J. 2008, *Physical Chemistry for the Life Sciences*. Oxford University Press, 243-248, New York.
- Atkinson, R. Baulch, D. L. Cox, R. A. Crowley, J. N. Hampson, R. F. Hynes, R. G. Jenkin, M. E. Rossi, M. J. Troe, J. 2004. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry. *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 1461–1738.
- Atkinson, R. Baulch, D.L. Cox, R.A. Crowley, J.N. Hampson, R.F. Hynes, R.G. Jenkin, M.E. Rossi, M.J. Troe, J. 2004. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I - gas phase reactions of Ox, HOx, NOx and SOx species. *Atmos. Chem. Phys.*, Vol. 4, 1461 – 1738.
- Atkinson, R. Perry, R.A. Pitts, J.N., Jr. 1976. Rate Constants for the Reactions of the OH Radical with NO₂(M = Ar and N₂) and SO₂(M = Ar). *J. Chem. Phys.*, Vol. 65.
- Audley, G.J. Baulch, D.L. Campbell, I.M. 1984. Formation of organic nitro-compounds in flowing H₂O₂+NO₂+N₂+organic vapour systems. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, Vol. 80.
- Bacak, A. 2004. *Laboratory Studies of Peroxy Radical Reactions with NOx Species using Turbulent Flow Chemical Ionisation Mass Spectroscopy*, Nottingham Trent Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya ve Fizik Ana Bilim Dalı, Nottingham.
- Barassin, J. ve Combourieu, J. 1974. Etude cinetique des reactions entre l'oxygene atomique et les derives chlores du methane. II. Reactions CH₃Cl + OCHCl₃ + OCCl₄ + O et CH₄ + O: resultats experimentaux, *Bull. Soc. Chim. Fr.*

- Bardwell, M. W. Bacak, A. Raventos, M. T. Percival, C. J. Sanchez-Reyna, G. Shallcross, D. E. 2003. Kinetics of the HO₂ + NO reaction: A temperature and pressure dependence study using chemical ionization mass spectrometry. *Phys. Chem.*, Vol. 5, 2381–2385.
- Baulch, D.L. Cobos, C.J. Cox, R.A. Frank, P. Hayman, G. Just, Th. Kerr, J.A. Murrells, T. Pilling, M.J. Troe, J. Walker, R.W. Warnatz, J. 1994. Evaluated kinetic data for combustion modelling. Supplement I. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 23, 847 – 1033.
- Becker, K.H. ve Schurath, U. Seitz, H. 1974. Ozone-Olefin Reactions in the Gas Phase I. Rate Constants and Activation Energies. *Int. J. Chem. Kinet.*, Vol. 6.
- Bedanov, V. M. Tsang, W. Zachariah, M. R. 1995. Master equation analysis of thermal activation reactions - reversible isomerization and decomposition. *J. Phys. Chem.* 99, 11452-11457.
- Bemand, P.P. Clyne, M.A.A. Watson, R.T. 1974. Atomic Resonance Fluorescence and Mass Spectrometry for Measurements of the Rate Constants for Elementary Reactions: O₃Pj + NO₂ → NO + O₂ and NO + O₃ → NO₂ + O₂. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, Vol.70.
- Bohn, B. ve Zetzsch, C. 1997. Rate constants of HO₂ + NO covering atmospheric conditions. 1. HO₂ formed by OH + H₂O₂. *J. Phys. Chem. A*, Vol. 101, 1488 – 1493.
- Bonard, A. Daele, V. Delfau, J.-L Vovelle, C. 2002. Kinetics of OH Radical Reactions with Methane in the Temperature Range 295-660 K and with Dimethyl Ether and Methyl-tert-butyl Ether in the Temperature Range 295-618 K. *J. Phys. Chem. A*, Vol. 106, 4384 – 4389.
- Borders, R.A. ve Birks, J.W. 1982. High-Precision Measurements of Activation Energies over Small Temperature Intervals: Curvature in the Arrhenius Plot for the Reaction NO + O₃ → NO₂ + O₂. *J. Phys. Chem.*, Vol. 86.
- Bravo-Pérez G., Raúl Alvarez-Idaboy J., Jiménez A. G, Cruz-Torres A. 2005. Quantum chemical and conventional TST calculations of rate constants for the OH+alkane reaction, *Chemical Physics*, Volume 310, Issues 1–3, 213-223.
- Bravo-Pérez G., Raúl Alvarez-Idaboy J., Jiménez A. G, Cruz-Torres A. 2005. Quantum chemical and conventional TST calculations of rate constants for the OH+alkane reaction, *Chemical Physics*, Volume 310, Issues 1–3, 213-223
- Bryukov, M.G. Knyazev, V.D. Lomnicki, S.M. McFerrin, C.A. Dellinger, B. 2004. Temperature-dependent kinetics of the gas-phase reactions of OH with Cl₂, CH₄, and C₃H₈. *J. Phys. Chem. A*, Vol. 108, 10464 – 10472.
- Burkholder, J. B. Sander, S. P. Abbatt, J. Barker, J. R. Cappa, C. Crounse, J. D. Dibble, T. S. Huie, R. E. Kolb, C. E. Kurylo, M. J. Orkin, V. L. Percival, C. J. Wilmouth, D. M. Wine, P. H. 2019. Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, Evaluation No. 19, JPL Publication 19-5, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena.

- Burrows, J.P. Cliff, D.I. Harris, G.W. Thrush, B.A. Wilkinson, J.P.T. 1979. Atmospheric Reactions of the HO₂ Radical Studied by Laser Magnetic Resonance Spectroscopy. *Proc. R. Soc. London A*. Vol. 368.
- Castagna, A. Mascheroni E. Fustinoni S. Montirosso R. 2021. Air pollution and neurodevelopmental skills in preschool- and school-aged children: A systematic review. *Neuroscience and Biobehavioral Reviews*.
- Chakraborty, D. Park, J. Lin, M.C. 1998. Theoretical study of the OH + NO₂ reaction: formation of nitric acid and the hydroperoxyl radical. *Chem. Phys.* Vol. 231, 39 – 49.
- Clyne, M.A.A.; Thrush, B.A.; Wayne, R.P. 1964. Kinetics of the chemiluminescent reaction between nitric oxide and ozone. *Faraday Soc.*, Vol. 60, 359 – 370.
- Cody, R.J. Payne, W.A., Jr. Thorn, R. P., Jr. Nesbitt, F.L.; Iannone, M.A. Tardy, D.C. Stief, L.J. 2002. Rate Constant for the Recombination Reaction CH₃ + CH₃ → C₂H₆ at T = 298 and 202 K. *J. Phys. Chem. A*, Volume: 106, 6060 – 6067.
- Cohen, N. ve Benson, S.W. 1987. Transition-state-theory calculations for reactions of OH with haloalkanes. *J. Phys. Chem.*, Vol. 91, 162 – 170.
- Cox, R.A. 1975. The Photolysis of Gaseous Nitrous Acid - A Technique for Obtaining Kinetic Data on Atmospheric Photooxidation Reactions. *Proc. Symp. Chem. Kinet. Data Upper Lower Atmos.* 1974.
- Cox, R.A. Derwent, R.G. Holt, P.M. 1976. Relative Rate Constants for the Reactions of OH Radicals with H₂, CH₄, CO, NO and HONO at Atmospheric Pressure and 296 K. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, Vol. 72.
- Cramer, J. C. 2004. *Essentials of Computational Chemistry Theories and Models*. John Wiley & Sons, 6-10, West Sussex.
- Davis, D.D. Fischer, S. Schiff, R. 1974. Flash Photolysis-Resonance Fluorescence Kinetics Study: Temperature Dependence of the Reactions OH + CO → CO₂ + H and OH + CH₄ → H₂O + CH₃. *J. Chem. Phys.*, Vol. 61.
- de Hoffmann, E. Stroobant, V. 2007. *Mass Spectrometry Principles and Applications*. John Wiley & Sons Inc., 1-4, West Sussex.
- DeMore, W. B. 1973. Rate Constants for the Reactions of Hydroxyl and Hydroperoxyl Radicals with Ozone. *Science*, Vol. 180, 735-737.
- DeMore, W.B. Sander, S.P. Golden, D.M. Hampson, R.F. Kurylo, M.J. Howard, C.J. 1997. Ravishankara, A.R.; Kolb, C.E.; Molina, M.J. 1997. Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling. Evaluation number 12. JPL Publication 97-4, 1 – 266.
- Di Giacomo, F. 2014. A Short Account of RRKM Theory of Unimolecular Reactions and of Marcus Theory of Electron Transfer in a Historical Perspective. *J. Chem. Educ.* 2015, 92, 476–481.
- Dixon-Lewis, G. Williams, A. 1967. Some observations on the combustion of methane in premixed flames. *Symp. Int. Combust. Proc.*, Vol. 11, 951 – 958.
- Dobbs, K.D. Dixon, D.A. Komornicki, A. 1993. Ab initio prediction of the barrier height for abstraction of H from CH₄ by OH. *J. Chem. Phys.* Vol. 98.

- D'Ottone, L. Campuzano-Jost, P. Bauer, D. Hynes, A.J. 2001. Pulsed Laser Photolysis-Pulsed Laser Induced Fluorescence Study of the Kinetics of the Gas-Phase Reaction of OH. *J. Phys. Chem. A.*, Vol. 105, 10538 – 10543.
- Duchovic, R.J. Pettigrew, J.D. Welling, B. Shipchandler, T. 1996. Conventional transition state theory/Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus theory calculations of thermal termolecular rate coefficients for $\text{H(D)} + \text{O}_2 + \text{M}$. *J. Chem. Phys.*, Vol. 105, 10367 – 10379.
- Engel, T. ve Reid P. 2013. *Physical Chemistry*. Pearson, 643-652, Boston.
- Evans D.F. ve McDonald H.D. 1977. Phase transitions in Lennard-Jones systems," *Journal of Chemical Physics*, Vol.67, 918-929.
- Felder, W. ve Madronich, S. 1986. High temperature photochemistry (HTP): kinetics and mechanism studies of elementary combustion reactions over 300-1700 K. *Combust. Sci. Technol.*, Vol. 50, 135 – 150.
- Fernández-Ramos, A. Miller, J. A. Klippenstein, S. J. Truhlar, D. G. 2006. Modeling the Kinetics of Bimolecular Reactions. *Chem. Rev.* 106, 11, 4518–4584.
- Finlayson-Pitts, B. J. ve Pitts, J. N. 2000. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications*, Academic Press, Florida.
- Finlayson-Pitts, B.J. Ezell, M.J. Jayaweera, T.M. Berko, H.N. Lai, C.C. 1992. Kinetics of the reactions of OH with methyl chloroform and methane: implications for global tropospheric OH and the methane budget. *Geophys. Res. Lett.*, Vol. 19, 1371 – 1374.
- Forster, R. Frost, M. Fulle, D. Hamann, H.F. Hippler, H. Schlepegrell, A. Troe, J. 1995. High pressure range of the addition of HO to HO, NO, NO₂, and CO. I. Saturated laser induced fluorescence measurements at 298 K. *J. Chem. Phys.*, Vol. 103, 2949 – 2958.
- Fristrom, R.M. 1963. Radical concentrations and reactions in a methane-oxygen flame. *Symp. Int. Combust. Proc.*, Vol. 9.
- Fulle, D. Hamann, H.F. Hippler, H. Troe, J. 1998. Temperature and pressure dependence of the addition reactions of HO to NO and to NO₂. IV. Saturated laser-induced fluorescence measurements up to 1400 bar. *J. Chem. Phys.*, Vol. 108, 5391 – 5397.
- Ghormley, J.A. Ellsworth, R.L. Hochanadel, C.J. 1973. Reaction of Excited Oxygen Atoms with Nitrous Oxide. Rate Constants for Reaction of Ozone with Nitric Oxide and with Nitrogen Dioxide, *J. Phys. Chem.*, Vol. 77.
- Glaenzer, K. ve Troe, J. 1974. Thermal Decomposition of Nitrocompounds in Shock Waves. IV: Decomposition of Nitric Acid. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* Vol. 78.
- Glaenzer, K. ve Troe, J. 1975. HO₂ Formation in Shock Heated HNO₃-NO₂ Mixtures. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* Vol. 79.
- Golden, D.M. Barker, J.R. Lohr, L.L. 2003. Master equation models for the pressure- and temperature-dependant reactions $\text{HO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HONO}_2$ and $\text{HO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HOONO}$. *J. Phys. Chem. A.*, Vol. 107, 11057 – 11071.

- Greiner, N.R. 1967. Hydroxyl-radical kinetics by kinetic spectroscopy. I. reactions with H₂, CO, and CH₄ at 300°K. J. Chem. Phys., Vol. 46.
- Hack, W. Hoyeremann, K. Wagner, H.G. 1974. Ueber einige Radikalreaktionen im H-O-N-System. Z. Naturforsch. A Vol 29.
- Hack, W. Hoyeremann, K. Wagner, H.G. 1975. The Reaction of NO + HO₂ → NO₂ + OH with OH + H₂O₂ → HO₂ + H₂O as an HO₂-Source. Proc. Symp. Chem. Kinet. Data Upper Lower Atmos. 1974.
- Herndon, S. C. Villalta, P. W. Nelson, D. D. Jayne, J. T. Zahniser, Mark S. 2001. The Journal of Physical Chemistry A., 105 (9), 1583-1591.
- Hippler, H. Krasteva, N. Nasterlack, S. Striebel, F. 2006. Reaction of OH + NO₂: High pressure experiments and falloff analysis. J. Phys. Chem. A., Vol. 110, 6781 – 6788.
- Howard, C.J. 1980. Kinetic Study of the Equilibrium HO₂ + NO = OH + NO₂ and the Thermochemistry of HO₂. J. Am. Chem. Soc. Vol.102.
- Howard, C.J. ve Evenson, K.M. 1977. Kinetics of the Reaction of HO₂ with NO. Geophys. Res. Lett. Vol. 4.
- Huie, R.E. Herron, J.T. Brown, R.L. 1975. The Rate Constant for the Reaction O₃ + NO → O₂ + NO₂ Over the Temperature Range 224-364 K. Int. Symp. Gas Kinet.
- Jemi-Alade, A.A. ve Thrush, B.A. 1990. Reactions of HO₂ with NO and NO₂ studied by mid-infrared laser magnetic resonance. J. Chem. Soc. Faraday Trans. Vol. 86, 3355 – 3363.
- Jensen, F. 2007. Introduction to Computational Chemistry. John Wiley & Sons, 22-25, West Sussex.
- Jeong, K-M. ve Kaufman, F. 1982. Kinetics of the Reaction of Hydroxyl Radical with Methane and with Nine Cl- and F-Substituted Methanes. 1. Experimental Results, Comparisons, and Applications. J. Phys. Chem., Vol. 86.
- Jodkowski, J.T. Ratajczak, E. Sillesen, A. Pagsberg, P. 1993. Kinetics of the addition reaction of methyl radicals with nitric oxide studied by pulse radiolysis combined with infrared diode laser spectroscopy, Chem. Phys. Lett., 203, 490 – 496.
- Johnston, H.S. ve Crosby, H.J. 1951. Rapid gas phase reaction between nitric oxide and ozone. J. Chem. Phys., Vol.19.
- Khan M. A.H., Shallcross D. E., Harrison T. G., Booth A. M., Bacak A., Percival C.J., Beukes D. R., Davies-Coleman M. T. 2022. Acyclic halogenated monoterpenes from marine macroalgae: Estimated atmospheric lifetimes, potential degradation products, and their atmospheric impacts. Transactions of the Royal Society of South Africa.
- Kee, R. J. Rupley, F. M. Miller, J. A. Coltrin, M. E. Grcar, J. F. Meeks, E. Moffat, H. K. Lutz, A. E. DixonLewis, G. Smooke, M. D. Warnatz, J. Evans, G. H. Larson, R. S. Mitchell, R. E. Petzold, L. R. Reynolds, W. C. Caracotsios, M. Stewart, W. E. Glarborg, P. Wang, C. Adigun, O. 2000. CHEMKIN Collection, Release 3.6, Reaction Design, Inc., San Diego.

- Kovacs, M. Papp, M. Zsely, I.G. Turanyi, T. 2020. Determination of rate parameters of key N/H/O elementary reactions based on H-2/O-2/NO_x combustion experiments. *Fuel*, Vol. 264.
- Kubistin, D. and Harder, H. and Martinez, M. and Rudolf, M. and Sander, R. and Bozem, H. and Eerdekens, G. and Fischer, H. and Gurk, C. and Klüpfel, T. and Königstedt, R. and Parchatka, U. and Schiller, C. L. and Stickler, A. and Taraborrelli, D. and Williams, J. and Lelieveld, J. 2010. Hydroxyl radicals in the tropical troposphere over the Suriname rainforest: comparison of measurements with the box model MECCA. *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 9705–9728.
- Kulcke, A. Blackmon, B. Chapman, W. B. Kim, I. K. Nesbitt, D. J. 1998. Time-Resolved O₃ Chemical Chain Reaction Kinetics via High-Resolution IR Laser Absorption Methods .*The Journal of Physical Chemistry A.*, Vol. 102 (11), 1965-1972.
- Kurzus, S.C. ve Boudart, M. 1968. Kinetics of the branching step in the hydrogen-oxygen reaction. *Combust. Flame*, Vol.12, 477 – 491.
- Larin, I. K. 2019. On the Theory of Chain Processes in the Ozone Layer. *Russian Journal of Physical Chemistry B* volume 13, pages548–553.
- Manzanares, E. R. Long, M. S. Lee C. Coffey D. 1986. Reaction rate constant of HO₂+O₃ measured by detecting HO₂ from photofragment fluorescence. *J. Chem. Phys.*, Vol. 85 (9): 5027–5034.
- Marinov, N. M., Pitz, W. J., Westbrook, C. K., Hori, M., and Matsunaga, N. 1998. An Experimental and Kinetic Calculation of the Promotion Effect of Hydrocarbons on the NO-NO₂ Conversion in a Flow Reactor. *Proceedings of the Combustion Institute*, Volume 27, 389-396.
- Masgrau, L. Gonzalez-Lafont, A. Lluch, J.M. 2001. The Reactions CH_nD_{4-n} + OH -> P and CH₄ + HOD -> CH₃ + HOD as a Test of Current Direct Dynamics Multicoefficient Methods to Determine Variational Transition State Rate constants. II. *J. Chem. Phys.*, Vol. 115, 4515 – 4526.
- Mellouki, A. Teton, S. Laverdet, G. Quilgars, A.; Le Bras, G. 1994. Kinetic studies of OH reactions with H₂O, C₃H₈ and CH₄ using the pulsed laser photolysis - laser induced fluorescence method. *J. Chim. Phys.*, Vol. 91, 473 – 487.
- Michael, J.V. Allen, J.E., Jr. Brobst, W.D. 1981. Temperature Dependence of the NO + O₃ Reaction Rate from 195 to 369 K. *J. Phys. Chem.*, Vol. 85.
- Miller, S. L. 1953. A Production of Amino Acids Under Possible Primitive Earth Conditions. *Science*, 117 (3046).
- Molina, M. J. ve Rowland, F. S. 1974. Stratospheric sink for chlorofluoromethanes : chlorine atomc-atalsyed destruction of ozone. *Nature* Vol. 249, 810-812.
- Mollner, A.K. Valluvadasan, S. Feng, L. Sprague, M.K. Okumura, M. Milligan, D.B. Bloss, W.J. Sander, S.P. Martien, P.T. Harley, R.A. McCoy, A.B. Carter, W.PL. 2010. Rate of Gas Phase Association of Hydroxyl Radical and Nitrogen Dioxide. *Science*, Vol. 330, 646 – 649.
- Moonen, P.C. Cape, J.N. Storeton-West, R.L. McColm, R. 1998. Measurement of the NO + O₃ reaction rate at atmospheric pressure using realistic mixing ratios. *J. Atmos. Chem.*, Vol. 29, 299 – 314.

- Newsome, B. ve Evans, M. 2017. Impact of uncertainties in inorganic chemical rate constants on tropospheric composition and ozone radiative forcing. *Atmos. Chem. Phys.*, 17, 14333–14352.
- Oparin, A. I. 1938. The Origin of Life. *Science*, 88 (2272).
- Peeters, J. ve Mahnen, G. 1973. Reaction Mechanisms and Rate Constants of Elementary Steps in Methane-Oxygen Flames. *Symp. Int. Combust. Proc.*, Vol.14.
- Pilling, M. J. ve Seakins P. W. 1995. *Reaction Kinetics*. Oxford University Press, 59-66, New York.
- Robertshaw, J.S. ve Smith, I.W.M. 1982. Kinetics of the $\text{OH} + \text{NO}_2 + \text{M}$ Reaction at High Total Pressures. *J. Phys. Chem.*, Vol. 86.
- Robertson, S.H. Pilling, M.J. Baulch, D.L. Green, N.J.B. 1995. Fitting of pressure-dependent kinetic rate data by master equation/inverse laplace transform analysis. *J. Phys. Chem.*, Vol. 99, 13452 – 13460.
- Rozenshtein, V.B. Gershenzon, Yu.M. Il'in, S.D. Kishkovitch, O.P. 1984. Reactions of HO_2 with NO , OH and HO_2 studied by EPR/LMR spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.* Vol. 112.
- Sangwan, M. Chesnokov, E.N. Krasnoperov, L.N. 2012. Reaction OH plus OH Studied over the 298-834 K Temperature and 1-100 bar Pressure Ranges. *J. Phys. Chem. A*, Volume:116, 6282 – 6294.
- Schwartz, M. Marshall, P. Berry, R. J. Ehlers, C. J. Petersson, G. A. 1998. Computational Study of the Kinetics of Hydrogen Abstraction from Fluoromethanes by the Hydroxyl Radical. *J. Phys. Chem. A*, 102, 49, 10074–10081.
- Schwartz, M. Marshall, P. Berry, R.J. Ehlers, C.J. Petersson, G.A. 1998. Computational study of the kinetics of hydrogen abstraction from fluoromethanes by the hydroxyl radical. *J. Phys. Chem. A.*, Vol. 102, 10074 – 10081.
- Seeley, J.V. Meads, R.F. Elrod, M.J. Molina, M.J. 1996. Temperature and pressure dependence of the rate constant for the $\text{HO}_2 + \text{NO}$ reaction. *J. Phys. Chem.*, Vol.100, 4026 – 4031.
- Sharma, H.D. Jervis, R.E. Wong, K.Y. 1970. Isotopic exchange reactions in nitrogen oxides. *J. Phys. Chem.*, Vol. 74, 923 – 933.
- Siiskonen, A. ve Priimagi A. 2017. Benchmarking DFT methods with small basis sets for the calculation of halogen-bond strengths. *Journal of Molecular Modeling* volume 23.
- Simonaitis R. ve Heicklen J. 1973. Reaction of HO_2 with O_3 . *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 77, No. 16.
- Simonaitis, R. ve Heicklen, J. 1973. Reactions of HO_2 with Carbon Monoxide and Nitric Oxide and of $\text{O}(1\text{D})$ with Water. *J. Phys. Chem.* Vol. 77.
- Simonaitis, R. ve Heicklen, J. 1976. Reactions of HO_2 with NO and NO_2 and of OH with NO . *J. Phys. Chem.* Vol. 80.
- Simonaitis, R. ve Heicklen, J. 1977. The Temperature Dependence of the Reactions of HO_2 with NO and NO_2 . *NASA Contract. Rep.*

- Srinivasan, N.K.; Su, M.C.; Sutherland, J.W.; Michael, J.V. 2005. Reflected shock tube studies of high-temperature rate constants for $\text{OH} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ and $\text{CH}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{NO}$. *J. Phys. Chem. A*, Vol. 109, 1857 – 1863.
- Sugitani, K. 2022. Early Life on Earth Evolution, Diversification, and Interactions. CRC Press, 30, Boca Raton.
- Thrush, B.A. Wilkinson, J.P.T. 1981. The Rate of Reaction of HO_2 Radicals with HO and with NO . *Chem. Phys. Lett.* Vol. 81.
- Troe, J. 2012. Refined Representation of Falloff Curves for the Reaction $\text{HO} + \text{NO}_2 + \text{N}_2 \rightarrow (\text{HONO}_2, \text{HOONO}) + \text{N}_2$. *J. Phys. Chem. A*, Vol. 116, 6387 – 6393.
- Tully, F.P. ve Ravishankara, A.R. 1980. Flash Photolysis-Resonance Fluorescence Kinetic Study of the Reactions $\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ and $\text{OH} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3$ from 298 to 1020 K. *J. Phys. Chem.*, Vol. 84.
- Warneck P. 2000. Chemistry of the natural atmosphere. Academic Press: International Geophysics Vol. 71, San Diego.
- Wayne, R. P. 2000. Chemistry of Atmospheres. Oxford University Press, New York.
- Wei Na-Na, Zhao Wei-Xiong, Fang Bo, Wang Chun-Hui, Yang Na-Na, ; Zhang Wei-Jun, 2020. Kinetic Studies of Reaction between OH Radical and Alkanes. *Chin. J. Anal. Chem.*, Vol. 48, 1050–1057.
- Wine, P.H. Kreutter, N.M. Ravishankara, A.R. 1979. Flash Photolysis-Resonance Fluorescence Kinetics Study of the Reaction $\text{OH} + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{M}$. *J. Phys. Chem.*, Vol. 83.
- Wu, C.H. ve Niki, H. 1975. Methods for Measuring NO_2 Photodissociation Rate. Application to Smog Chamber Studies. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 9.
- Xu Z.F., Lin M.C. 2005. Ab initio study on the kinetics and mechanisms for O_3 reactions with HO_2 and HNO . *Chemical Physics Letters* 440, 12-18.
- Zahniser, M. S. ve Howard C. J. 1980. Kinetics of the reaction of HO_2 with ozone. *J. Chem. Phys.*, Vol. 73 (4): 1620–1626.
- Zellner R. 1979. Non-Arrhenius Behavior in Bimolecular Reactions of the OH Radical, *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 83, No. 1, 18-23.
- Zhang, W. Urban, G. Winkler, D. A. 2016. Optimization of Molecular Structures: A General Approach Based on Molecular Quantum Similarity. *J Med Chem*, 59(23):10843-10854.
- Zhao, R.; Gao, D.; Pan, X.; Xia, W.; Yu, H.; Yu, S.; Yao, L. 2018. Theoretical studies of anharmonic effect on the main reactions involving in NO_2 in fuel burning. *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 703, 97 – 105.
- Zhao, Y. ve Truhlar D. G. 2008. 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* volume 120, 215–241.