

2018 - Cilt: 6 Sayı: 1

Sayfa: 8 - 21

DOI: 10.20290/aubtdb.319402

Geliş: 06 Haziran 2017 Düzeltme: 24 Ekim 2017 Kabul: 04 Aralık 2017

(HCl)₂(CH₃OH)₂(X) (X= NH₃ VEYA H₂O) KÜMELERİNDE PROTON DİNAMİĞİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

Fatime Mine BALCI *

Kimya Bölümü, Fen Edebiyat Fakültesi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, Türkiye

ÖZET

Hidrojen bağlı sistemlerde proton transferi, özellikle biyolojik, teknolojik ve atmosferik olaylarda önemli rol oynar. Bu çalışmanın amacı, düşük sıcaklıklarda metanol zincirlerine proton afinitesi metanol den küçük olan H₂O ve metanol den büyük olan NH₃ ilavesi ile proton dinamiğinin metanol zincirleri boyunca değişimini incelemektir. Çalışmada, CP2K paket programının bir parçası olan on the fly moleküler dinamik hesaplamaların bulunduğu yoğunluk fonksiyon kodu olan QUICKSTEP paket programı kullanılmıştır. NH₃ içeren metanol kümelerinde, proton NH₃ üzerine lokalize olurken; su molekülü içeren kümelerde proton metanol zincirleri boyunca de lokalize olmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Proton transferi, Metanol zinciri, NH₃, H₂O

THEORETICAL INVESTIGATION OF PROTON DYNAMICS IN (HCl)₂(CH₃OH)₂(X) (X= NH₃ OR H₂O) CLUSTERS

ABSTRACT

Proton transfer in the hydrogen-bonded systems plays an important role, especially in biological, technological and atmospheric events. The aim of this work is to investigate the change of the proton dynamics along the methanol wires at low temperatures by adding H₂O, which has lower proton affinity than methanol, and NH₃, which has bigger proton affinity than methanol. In this study, the density functional code of QUICKSTEP package program where the on the fly molecular dynamics calculations performed that is part of the CP2K package program was used. In NH₃-containing methanol clusters, the proton is localized on NH₃ while in H₂O-containing clusters, the proton is delocalized along the methanol wires.

Keywords: Proton transfer, Methanol wire, NH₃, H₂O

1. GİRİŞ

Proton transfer reaksiyonları özellikle kimyasal ve biyolojik bir çok sistemde önemli bir rol oynar. Asit-baz kimyasının temelinde proton transferleri bulunmaktadır. Özellikle hidrojen bağlı sistemlerdeki proton çözünmesi ve dinamiği, hem teorik olarak hem de deneysel en çok çalışılan konulardandır. Bu sistemlerin başında da sıvı su ve buz gelmektedir ve proton transferine ilişkin çeşitli teoriler öne sürülmüştür [1-4].

Farklı çözücü ortamlarında kuvvetli asit moleküllerinin çözünmeleri ve iyonlaşmaları bir çok araştırma konuları arasında yer almaktadır. Bu çözücülerin başında da en temel molekül olan su gelmektedir. Su molekülleri kuvvetli hidrojen bağları yapabildiği için özellikle proton transferinin olduğu sistemlerde önemli bir rol oynar. Bunun yanında metanol de hidrojen bağlı sistemler arasındadır ve sıvı fazda protonun nedeni bilinmeyen büyük bir hareketliliği vardır. Metanol sudan farklıdır, çünkü iki hidrojeni ile su üç boyutlu bir yapı gösterirken, CH₃ grubundan dolayı metanol bir H verebilir. Sıvı ve katı fazda bu nedenle 2 boyutlu zig-zag zincir oluşturur ve zincirler van der Waals

*Sorumlu Yazar: minebalci@sdu.edu.tr

kuvvetleri ile bir arada tutunurlar [5]. Nötral ve protonlanmış su ve metanol kümeleri bir çok grup tarafından hem deneysel hem de teorik olarak çalışılmıştır [6-17].

Kuvvetli bir asit olan HCl atmosferik açıdan önemli bir molekül olduğu için [18,19] su kümelerinde ve buz yüzeyinde sıkça çalışılmıştır [20-24]. HCl'ün su kümeleri içerisindeki iyonlaşma prosesi, HCl' ün üç koordinasyonlu olduğu zaman gerçekleşmektedir. Bu koordinasyonlardan biri HCl' ün H ucu, diğer iki koordinasyonda Cl⁻ ucundandır. Bunun yanında, HCl' ün buz partiküllerinde çözünmesi üzerine yapılan deneysel ve teorik çalışmalar, kararlı H₃O⁺Cl⁻ iyon çiftinin oluşmasının sıcaklık ve HCl konsantrasyonlarına bağlı olduğunu göstermiştir. Ayrıca, çözünme olayında son basamağın su molekülleri arasında proton transferinin olduğu belirtilmiştir [23,24]. Proton transferleri özellikle kimyasal ve biyolojik reaksiyonlarda yer aldığı için, HCl' ün iyonlaşması NH₃ ve CH₃OH gibi farklı hidrojen bağlı sistemlerde de çalışılmıştır [7,11,25-29]. Örneğin; HCl-(CH₃OH)₂ ve (HCl)₂-CH₃OH kümeleri kuantum mekaniksel olarak çalışılmış ve frekans analizleri ve toplanmazlık özellikleri incelenmiştir [7]. Bunun yanında, (HCl)_n(CH₃OH)_m sistemi çalışılarak, HCl' ün çözünmesi incelenmiştir [11]. Buna göre HCl eğer üç koordinasyona sahip ise (ikisi Cl ucundan, biri H ucundan) iyonlaştığı gözlenmiştir. Cl ucu çözünmesi ekstra bir HCl ve metanol ile, veya iki metanol ile yapılmıştır. HCl...NH₃ sistemi de basit ve aynı zamanda tipik bir kuvvetli asit-baz çiftine örnektir. Bundan dolayı, özellikle biyolojik sistemlerdeki proton transferi olaylarının anlaşılmasına yardımcı olması açısından önemlidir. Deneysel ve teorik çalışmalar gaz fazında NH₃...HCl sisteminin hidrojen bağlı bir sistem oluşturduğunu göstermiştir [30,31]. Sulu çözeltide NH₄⁺Cl⁻ iyon çifti daha karardır ve protonun HCl' den NH₃' a gittiğini gösteren kuvvetli asit-baz reaksiyonuna örnektir. Azot bilinen en kuvvetli proton afiniteye sahip olduğu için amonyak, hidrojen klorür için sudan daha kuvvetli bir bazdır. (NH₃)_m(HCl)_n sistemi de farklı hesaplama teknikleri kullanılarak çalışılmıştır [16,21,27,32-35]. (NH₃)_m...HCl m=1-4 kümeleri ab initio Monte Carlo simülasyonları ile incelenmiştir ve minimum enerjili yapılar, HCl' ün hem iyonik hem de moleküler formunun olduğu daha büyük kümeler için analiz edilmiştir [27]. NH₃-HCl-CH₃OH trimeri ise MP2 yöntemi ile kuantum mekaniksel olarak incelenmiştir [16]. HCl-CH₃OH-X X= NH₃ veya H₂O üçlü kümeler için etkileşim enerjileri ve hidrojen bağ özellikleri hem statik hem de dinamik olarak çalışılmıştır [35].

Bu çalışmada, literatürden farklı olarak katı fazda (HCl)₂(CH₃OH)₂(X) (X=NH₃ veya H₂O) kümelerinde, metanol zinciri boyunca proton hareketinin değişimi incelenmektedir. Katı fazdaki mekanizma, sıvı fazdan oldukça farklıdır, çünkü moleküler hareketler katı fazda daha sınırlıdır. Kuantum mekaniksel çalışmalar genellikle dinamik ile ilgili sorulara cevap verememektedir. Çünkü kuantum mekanik yöntemler genellikle bir sistemin en kararlı halini bulmak ve bunun özelliklerini hesaplamakta kullanılmaktadır. Bununla birlikte yalnızca klasik mekaniği içeren yöntemler kullanılarak (Moleküler Dinamik gibi) sistemlerin simülasyonu da şu an için mümkün değildir. Çünkü proton transferi esnasında oluşan bağ kırılmaları ve oluşumlarını tanımlayan bir analitik potansiyel fonksiyon yoktur. Dolayısıyla, bu çalışmada proton transferleri on-the-fly Moleküler Dinamik hesaplamaları ile incelenmiştir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

(HCl)₂(CH₃OH)₂(X) (X=NH₃ veya H₂O) kümeleri, teorik olarak düşük sıcaklıklarda CP2K paketinin bir parçası olan QUICKSTEP programı [36,37] ile önce optimizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Bunun için, HCl₂(CH₃OH)₂X (X=NH₃ veya H₂O) kümelerinde NH₃ ve H₂O' un pozisyonları dikkate alınarak çeşitli başlangıç konfigürasyonları oluşturulmuştur. Her bir yapı BLYP/QZV3P [38,39] seviyesinde geometri optimizasyonuna tabi tutulup, daha sonra sabit enerji (NVE) ab initio Moleküler Dinamik Simülasyonları gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmada proton, HCl' ün çözünmesinden elde edilmektedir. Programın çıktılarından zamana ve konfigürasyona bağlı özellikleri analiz edilmiştir.

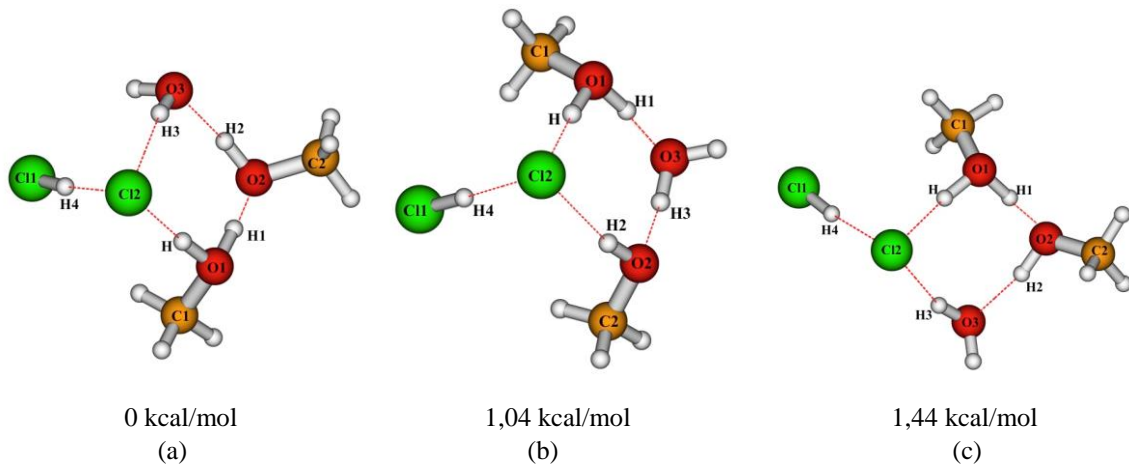
Ancak QUICKSTEP programı elektronik hesaplamada görece (örneğin post-HF yöntemlere göre) ucuz olan yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) kullandığı için, bu karıştırılmış kümeler, yüksek

seviyeden MP2 yöntemi ile aug-cc-pVDZ temel seti kullanılarak kuantum mekaniksel olarak optimize edilmişlerdir. Daha sonra, her bir yapı için frekans hesabı yapılarak potansiyel enerji yüzeyinde bir minimuma karşılık gelip gelmedikleri kontrol edilmiştir. Her bir kümenin bağlanma enerjisi, kümenin enerjisinden izole haldeki monomer moleküllerin enerjilerinin çıkarılmasıyla hesaplanmıştır. Enerji değerleri, her bir yapının sıfır nokta enerji (SNE) değerleri ile düzeltilmiştir. MP2/aug-cc-pVDZ hesaplamaları Gaussian 09 paket programı ile gerçekleştirilmiştir [40]. Program çıktılarında önemli bağ uzunlukları ve frekansları her iki yöntem ile de karşılaştırılmıştır.

3. SONUÇLAR

3.1. (HCl)₂(CH₃OH)₂H₂O Kümeleri Ab Initio ve On-The-Fly Moleküler Dinamik Sonuçları

Farklı başlangıç konfigürasyonlarına sahip üç tane yapı oluşturulmuştur. QUICKSTEP ile optimize edilmiş yapılar Şekil 1a-c' de verilmiştir.



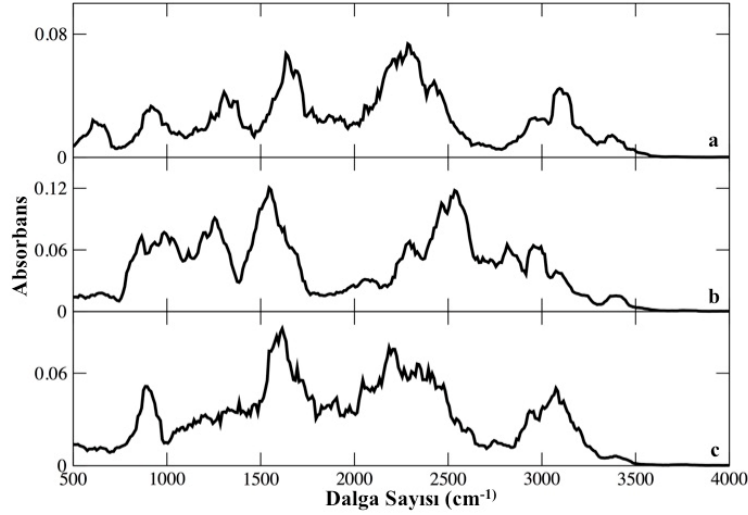
Şekil 1. QUICKSTEP ile optimize edilmiş (HCl)₂(CH₃OH)₂H₂O yapıları. MP2/aug-cc-pVDZ seviyesinde hesaplanmış göreceli etkileşim enerjileri (kcal/mol) her bir şeklin altında verilmiştir.

Şekil 1a yapısında zincir, O3 atomunun bağlı olduğu su molekülü ile başlamakta ve O1 atomunun bağlı olduğu metanol molekülü ile sonlanmaktadır. Yapıda Cl2...O3...O2...O1 atomları sırasında halkalı yapı meydana gelmektedir. Şekil 1a yapısında, diğer iki yapıdan farklı olarak (Şekil 1b ve Şekil 1c) optimizasyon sırasında protonun metanol molekülleri arasında transfer olduğu görülmüştür. Bunun sebebi gaz fazında, metanolün proton afinitesinin, suyun proton afinitesinden büyük olmasıdır [17]. Şekil 1b yapısında zincir, O1 atomunun bağlı olduğu metanol molekülü ile başlayıp, O2 atomunun bulunduğu metanol molekülü ile sona ermektedir. Yapı, Cl2...O1...O3...O2 atomları sırasında bir halkalı yapı meydana getirmektedir. Bu yapıda, su molekülü zincirin ortasında bulunmaktadır. QUICKSTEP sonucu optimize edildiğinde yapıda bir değişiklik, yani proton transferi durumu gözlemlenmemiştir. Şekil 1c yapısında zincir, O1 atomunun bağlı olduğu metanol ile başlamakta ve O3 atomunun bağlı olduğu su molekülü ile bitmektedir. Cl2...O1...O2...O3 atomları arasında halkalı bir yapı oluşmaktadır. Optimizasyon sonunda yapıda herhangi bir değişiklik meydana gelmeyip, proton transferi durumu gözlemlenmemiştir.

Şekil 1a-c' de verilen üç tane yapı için kuantum mekaniksel hesaplamalar yapılmıştır. MP2/aug-cc-pVDZ seviyesinden optimize edilen yapılar, Şekil 1a-c deki yapılarla benzerdir. Her üç yapı için hesaplanmış göreceli etkileşim enerjileri farkı, Şekil 1a-c' de verilen şekillerin altında verilmiştir. Bağlanma enerjileri, sıfır nokta enerji (SNE) değerleri ile düzeltilmiştir. Şekil 1a yapısı için hesaplanmış bağlanma enerjisi -33,49 kcal/mol (SNE eklenmeden -41,51 kcal/mol), Şekil 1b için -32,45 kcal/mol (SNE eklenmeden -40,65 kcal/mol) ve Şekil 1c için de -32,05 kcal/mol (SNE

eklenmeden -40,01 kcal/mol) olarak hesaplanmıştır. Buna göre; Şekil 1a yapısı enerji açısından, Şekil 1b’ deki konfigürasyondan 1,04 kcal/mol ve Şekil 1c’ deki konfigürasyondan ise 1,44 kcal/mol’lük farkla en kararlı yapıdır.

Şekil 1a-c yapıları için sistem dinamik olarak ortalama 130-147 K sıcaklık aralığında, 4 ps çalıştırılmıştır. Dipol-dipol korelasyon fonksiyonunun Fourier dönüşümü [41] sonucu elde edilen toplam titreşim spektrumları Şekil 2’ de verilmiştir. Her bir yapı için simülasyon sonucu elde edilmiş ortalama bağ uzunlukları ile standart sapmaları ve MP2/aug-cc-pVDZ temel seti ile hesaplanmış bağ uzunlukları Tablo 1’ de verilmiştir.



Şekil 2. On-the-fly moleküler dinamik simülasyonu sonucu elde edilmiş $(\text{HCl})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$ kümelerine ait spektrumlar: (a) Şekil 1a, (b) Şekil 1b, (c) Şekil 1c.

Metanol-su karışımlarının yapısal ve dinamik özellikleri oldukça karmaşıktır. Değişik metanol mol kesirlerinde, metanol-su çözeltileri üzerine yapılan nötron kırınım deneyleri, hem metanol hem de suyun ayrı hidrojen bağı ağlar oluşturduğunu göstermiştir [42]. Metanol-su kümelerinde, protonun taşınma mekanizması AIMD (ab initio moleküler dinamik) simülasyonu ile de incelenmiştir ve nötron kırınım deneyleri ile sonuçların uyum içinde olduğu gözlenmiştir [43]. Bir metanol-su çözeltilisinde proton transferi ise oldukça yüksek oranlarda gerçekleşmektedir. Sıvı fazda metanol, su molekülüne göre çok fazla proton hareketliliğine sahiptir. Metanolde, proton transfer mekanizmasının suya göre farklılığı, metanolde hidrojen bağı ağlarının zincir ve halkalar ile baskın olduğu gerçeğidir. Buna karşın; su da üç boyutlu bozulmuş bir tetrahedral ağı mevcuttur [9,10]. Protonlu su kümelerinde, proton transfer mekanizmasında protonun iki temel hali tanımlanmıştır. Proton ya su molekülüne bağlı olup H^+ iyonu oluşturur ya da iki molekül arasında $\text{H}_2\text{OH}^+\dots\text{OH}_2$ proton paylaşımı yapıp, Zundel iyonu oluşturur. Sulu sistemlerde proton transferi bu iki hal arasında ki sürekli dönüşümler ile ilişkilidir [44,45]. Benzer durum metanol kümeleri içinde gözlenmiştir. Proton ya metanol molekülünde CH_3OH_2^+ iyonu oluşturur ya da komşu molekül ile proton paylaşımı yapar [11]. Şekil 1a yapısında simülasyon süresince proton, metanol molekülü ve Cl atomu arasında bir paylaşım meydana getirmektedir ve tekrar zinciri dolaşmamaktadır. Şekil 1b yapısında su molekülü iki metanol molekülünün arasında bulunmaktadır, ama simülasyon süresince O1 atomu ile Cl2 atomu arasında proton paylaşımı söz konusudur. Şekil 1c yapısında da proton, zamanının çoğunu O1 ve Cl2 atomu arasında geçirecek, iki atom arasında proton paylaşımı meydana getirmektedir. Her üç yapıda da simülasyon süresince $\text{CH}_3\text{OH}\dots\text{H}^+\dots\text{Cl}^-$ gibi proton paylaşım türü oluşmaktadır ve protonun metanol molekülünden diğer komşu moleküllere transfer olarak zincir boyunca taşınmadığı görülmüştür. Literatürde, HCl’ün metanol kümeleri ve nanopartiküllerinde çözünme ve iyonlaşması çalışılmıştır [11]. HCl, küme içinde üç koordinasyonlu olduğu zaman protonun metanol zinciri boyunca transferi

gözlenmiştir. Ancak, HCl iki koordinasyonlu olduğunda metanol ve HCl arasında proton paylaşımı meydana gelmiştir. Şekil 1a-c yapıların hepsinde Cl2 atomu üç koordinasyonludur. Ancak zincire metanolden proton çekiciliği daha az olan su molekülü ilavesi ile simülasyon süresince protonun zincir boyunca hareketli olmadığı gözlenmiştir.

Zincir boyunca önemli bağ uzunluklarına bakıldığında; Şekil 1a-c yapılarının simülasyon süresince metanol moleküllerine ait O1-H, O1-H1 ve O2-H2 bağ uzunlukları 0,991 Å ile 1,166 Å arasında değişmektedir. Metanol moleküllerinin bütün O-H bağları etkileşime girmektedir. MP2/aug-cc-pVDZ seviyesinde ise bu bağların uzunlukları 0,982 Å ile 1,078 Å aralığındadır. Su molekülü, Şekil 1b yapısında metanol molekülleri arasında olup, etkileşime giren O3-H3 bağı diğer yapılar ile kıyaslandığında daha fazla uzamıştır. Simülasyon süresince O3-H3 bağı, Şekil 1b için 1,016 Å olarak hesaplanmıştır. Benzer uyum MP2/aug-cc-pVDZ seviyesinde de gözlenmiştir. Literatürde, metanol-su dimeri için iki tane minimum yapı elde edilmiştir. Bu yapılarda, su metanol molekülüne ya proton verici ya da metanolden proton alıcı olarak davranmaktadır. Enerji açısından metanolün proton alıcı olarak davrandığı yapı daha kararlı bir yapı olarak elde edilmiştir [46,47]. Zincir boyunca önemli hidrojen bağı uzunluklarına bakılacak olursa; Şekil 1a ve Şekil 1c yapılarında, su molekülü metanol molekülünden proton alıcı olarak davranmaktadır. Dolayısıyla; metanol molekülleri arasında oluşan hidrojen bağlarının daha kuvvetli olduğu gözlenmiştir. Örneğin; Şekil 1a ve Şekil 1c yapılarında metanol molekülleri arasında oluşan hidrojen bağları (O2...H1), sırasıyla; 1,454 Å ve 1,457 Å dur. Simülasyon süresince metanol molekülünün su molekülüne proton verici olarak davrandığı zaman oluşan O3...H2 atomları arasında oluşan hidrojen bağları ise Şekil 1a ve Şekil 1c için 1,698 Å olarak hesaplanmıştır. Şekil 1b yapısında su molekülünün oksijeni (O3) ile protonlanmış metanol molekülünün H1 atomu arasında oluşan hidrojen bağı, O3...H2 bağına göre daha kuvvetli olup, 1,561 Å olarak hesaplanmıştır. Su molekülü sadece Şekil 1b yapısında metanol molekülüne proton verici olarak davranmaktadır ve O2...H3 bağı simülasyon süresince 1,684 Å' olup, O3...H2 bağına göre daha kuvvetli olduğu gözlenmiştir. Bunun yanında, Şekil 1a-c yapılarındaki metanol-su molekülleri arasında oluşan hidrojen bağları, CH₃OH-HCl-H₂O üçlü sistemleri üzerine yapılan çalışma ile de kıyaslanabilir. Kümeye eklenen bir metanol molekülü ile Şekil 1a-c yapılarında ki hidrojen bağlarının daha kuvvetli olduğu gözlenmiştir. Örneğin; CH₃OH-HCl-H₂O üçlü sisteminde MP2/aug-cc-pVDZ seviyesinde metanolün suya proton verici olduğu yapıda CH₃OH...OH₂ bağı 1.860 Å ve suyun metanole proton verici olduğu yapıda ise HOH...OHCH₃ bağı 1.834 Å olarak hesaplanmıştır [35].

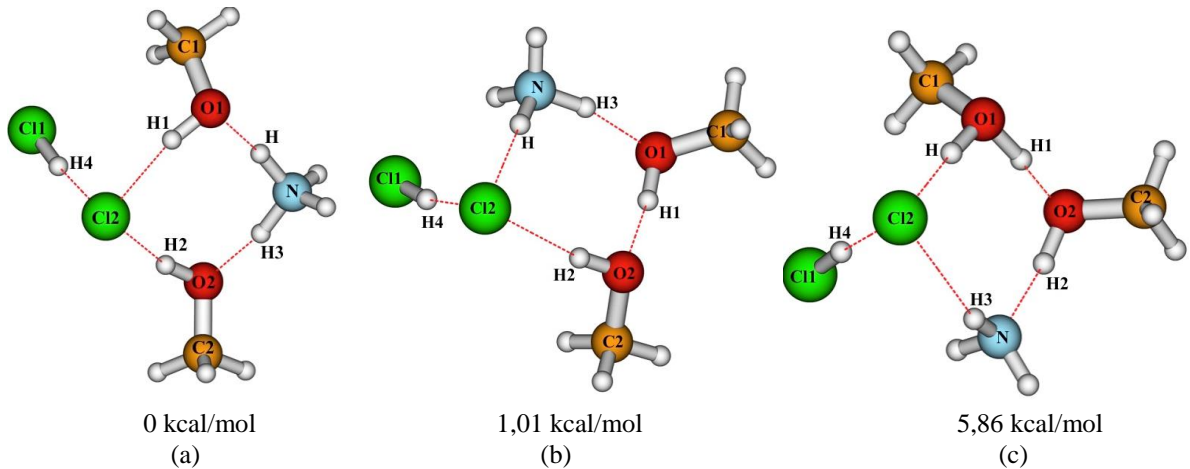
Önemli bağ uzunluklarının Fourier dönüşümü sonucu elde edilmiş frekans değerlerine bakıldığında; Şekil 1a-c' de verilen metanol moleküllerine ait O2-H2 bağı gerilmelerine ait frekans değerleri sırasıyla; 3140 cm⁻¹, 3422 cm⁻¹ ve 3110 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. MP2/aug-cc-pVDZ seviyesinde ise 3158 cm⁻¹, 3530 cm⁻¹, 3375 cm⁻¹ dir. Simülasyon süresince Şekil 1a-c' de verilen yapılarda protonlanmış metanol molekülü, etkileşim halinde olduğu klor atomu (Cl2) ile ya da suyun (O3) veya diğer metanol molekülünün oksijen atomu (O2) ile proton paylaşımı yaptığı için, O1-H ve O1-H1 bağları spektrumda geniş bir yere sahiptir. Şekil 2' de ki spektrumlara bakıldığında, spektrumların belli başlı süreklilik gösterdiğini ve Zundel iyonunun karakteristik bir özelliği olan spektrumun x eksenine kadar inmediği görülmektedir [48]. Benzer durum, HCl'ün metanol kümeleri ile olan çalışmalarında da gözlenmiştir [11]. Su moleküllerinin etkileşime giren O3-H3 bağlarına ait gerilmeler spektrumda 3000-3500 cm⁻¹ dalga boyu aralığındadır. Şekil 1b yapısında, su molekülü metanol molekülüne proton vericidir ve O3-H3 bağı daha çok gerildiği için spektrumda daha düşük dalga boyuna kaymıştır. Benzer uyum MP2/aug-cc-pVDZ seviyesinde de gözlenmiş olup, spektrumda O3-H3 bağı Şekil 1a' da 3557 cm⁻¹, Şekil 1b' de 3050 cm⁻¹ ve Şekil 1c' de 3505 cm⁻¹ de pik vermektedir. Simülasyon süresince, su molekülünün bağ yapımına katılmayan O-H bağları ise spektrumda 3500-3800 cm⁻¹ aralığında pik vermektedir. Spektrumda, 2000 ile 2500 cm⁻¹ aralığında Cl1-H4 bağına ait gerilmeler gözlenmiştir (MP2/aug-cc-pVDZ seviyesinde 2400 ile 2600 cm⁻¹ aralığındadır). O1-C1 ve O2-C2 bağ uzunluklarının Fourier dönüşümü sonucu elde edilmiş frekans değerleri ise, Şekil 1a-c için 900 ile 950 cm⁻¹ aralığında olup, MP2/aug-cc-pVDZ seviyesinde ise 960 ile 1015 cm⁻¹ aralığında pik vermektedir.

Tablo 1. Şekil 1a-c’ de verilen $(\text{HCl})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$ kümelerinin Moleküler Dinamik simülasyonu sonucu elde edilen ortalama bağ uzunlukları (r , Å) ve standart sapmaları (parantez içindekiler), köşeli parantezler ise MP2/aug-cc-pVDZ seviyesinde hesaplanmış bağ uzunluklarını göstermektedir.

Uzunluk	Sistem $(\text{HCl})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$		
	Şekil 1a	Şekil 1b	Şekil 1c
$r(\text{Cl1-H4})$	1,338 (0,154) [1,332]	1,324 (0,144) [1,324]	1,334 (0,154) [1,317]
$r(\text{Cl2...H})$	1,752 (0,303) [1,769]	1,673 (0,331) [1,738]	1,751 (0,331) [1,764]
$r(\text{Cl2...H2})$	-	2,312 (0,421) [2,185]	-
$r(\text{Cl2...H3})$	2,299 (0,412) [2,241]	-	2,270 (0,364) [2,172]
$r(\text{O2...H1})$	1,454 (0,317) [1,402]	-	1,457 (0,359) [1,446]
$r(\text{O2...H3})$	-	1,684 (0,313) [1,610]	-
$r(\text{O3...H1})$	-	1,561 (0,313) [1,487]	-
$r(\text{O3...H2})$	1,698 (0,291) [1,646]	-	1,698 (0,352) [1,714]
$r(\text{O1-H})$	1,109 (0,212) [1,058]	1,166 (0,296) [1,073]	1,113 (0,223) [1,062]
$r(\text{O1-H1})$	1,082 (0,244) [1,070]	1,046 (0,187) [1,038]	1,088 (0,270) [1,055]
$r(\text{O1-C1})$	1,480 (0,130) [1,465]	1,483 (0,178) [1,467]	1,481 (0,164) [1,469]
$r(\text{O2-C2})$	1,464 (0,148) [1,448]	1,459 (0,148) [1,444]	1,464 (0,144) [1,452]
$r(\text{O2-H2})$	1,012 (0,144) [1,001]	0,991 (0,301) [0,982]	1,014 (0,158) [0,990]
$r(\text{O3-H3})$	0,995 (0,114) [0,982]	1,016 (0,137) [1,007]	0,995 (0,300) [0,984]

3.2. $(\text{HCl})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2\text{NH}_3$ Kümeleri Ab Initio ve On-The-Fly Moleküler Dinamik Sonuçları

Metanol zincirlerine NH_3 ilave edilerek proton transfer dinamiğini ve mekanizmasını incelemek için farklı başlangıç konfigürasyonlarına sahip üç tane yapı oluşturulmuştur. Bu yapıların hepsi Şekil 3a-c’ de verilmiştir. Şekil 3a ve Şekil 3b yapılarında proton, optimizasyon sırasında amonyak molekülüne bağlanmaktadır ve dinamik olarak çalıştırılması sonucu yapılarında herhangi bir değişiklik (proton transferi gibi) meydana gelmemiştir. Şekil 3c yapısı QUICKSTEP ile optimize edildiğinde proton, metanol molekülünün O1 atomunda bulunurken, moleküler dinamik simülasyonu sonunda proton amonyak molekülüne bağlanmaktadır.

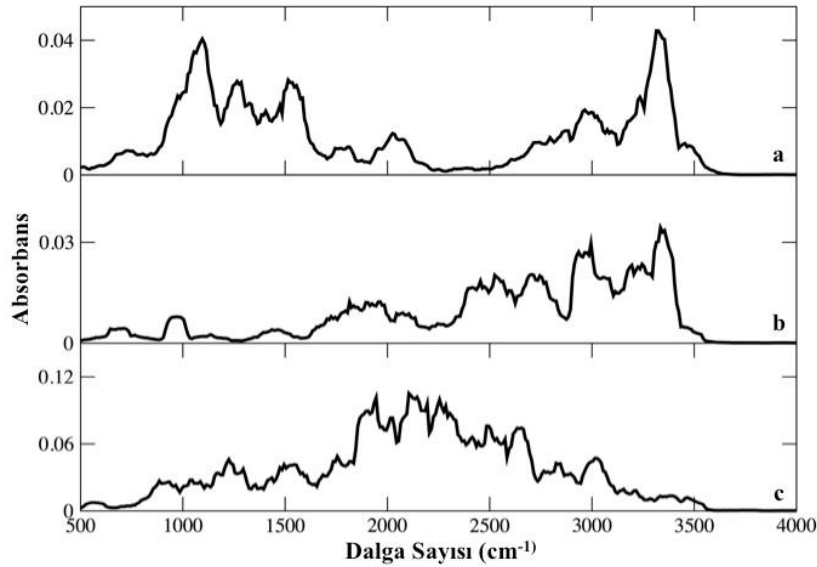


Şekil 3. QUICKSTEP ile optimize edilmiş $(\text{HCl})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2\text{NH}_3$ yapıları. MP2/aug-cc-pVDZ seviyesinde hesaplanmış göreceli etkileşim enerjileri (kcal/mol) her bir şeklin altında verilmiştir.

Şekil 3a yapısında zincir metanol molekülü ile başlayıp metanol molekülü ile sona ermektedir. NH_3 zincirin ortasındadır. Optimizasyon sonunda, NH_3 molekülünün proton afinitesinin, metanole göre daha büyük olması sebebi ile, proton NH_3 molekülünün olduğu yere transfer olmaktadır. Şekil 3b yapısında zincir, NH_3 molekülü ile başlayıp, metanol molekülü ile sona ermektedir. Proton, optimizasyon sonunda NH_3 molekülüne bağlanmıştır. Şekil 3c yapısında ise zincir metanol molekülü ile başlayıp, NH_3 molekülü ile sona ermektedir.

Kuantum mekaniksel olarak optimize edildiklerinde bu yapıları hepsinin QUICKSTEP ile optimize edilmiş yapılarla aynı oldukları görülmüştür. Kuantum mekaniksel olarak MP2 seviyesinde aug-cc-pVDZ temel seti kullanılarak elde edilen etkileşim enerjileri arasındaki farklar Şekil 3a-c' de verilen yapıların altında verilmiştir. Bağlanma enerjileri, SNE değerleri ile düzeltilmiştir. Şekil 1a yapısı için hesaplanmış bağlanma enerjisi -41,82 kcal/mol (SNE eklenmeden -48,89 kcal/mol), Şekil 1b için -40,81 kcal/mol (SNE eklenmeden -40,65 kcal/mol) ve Şekil 1c için de -35,96 kcal/mol (SNE ile -43,03 kcal/mol) olarak hesaplanmıştır. Buna göre; Şekil 1a yapısı enerji açısından, Şekil 1b' deki konfigürasyondan 1,01 kcal/mol ve Şekil 1c' deki konfigürasyondan ise 5,86 kcal/mol'lük farkla en kararlı yapıdır.

Şekil 3a-c yapıları için sistem dinamik olarak ortalama 136-188 K sıcaklık aralığında, 4 ps çalıştırılmıştır. Dipol-dipol korelasyon fonksiyonunun Fourier dönüşümü [41] sonucu elde edilen toplam titreşim spektrumları Şekil 4' de verilmiştir. Her bir yapı için simülasyon sonucu elde edilmiş ortalama bağ uzunlukları ile standart sapmaları, ve MP2/aug-cc-pVDZ temel seti ile hesaplanmış bağ uzunlukları Tablo 2 de verilmiştir.



Şekil 4. On-the-fly moleküler dinamik simülasyonu sonucu elde edilmiş $(\text{HCl})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2\text{NH}_3$ kümelerine ait spektrumlar: (a) Şekil 3a, (b) Şekil 3b, (c) Şekil 3c.

$\text{NH}_3\text{-HCl}$ güçlü bir asit/baz çiftine örnektir. Literatürde, $\text{NH}_3\text{-HCl}$ dimer yapısının moleküler bir halde olduğu ve hidrojen bağlı bir yapı oluşturduğu hem deneysel hem de teorik olarak gösterilmiştir [30,31]. Bununla birlikte, CH_3OH 'ün sisteme eklenmesi ile, $\text{NH}_3\text{-HCl-X}$ ($\text{X}=\text{H}_2\text{O}$, CH_3OH , vb.) gibi sistemlerde gözlemlendiği gibi, proton transferini hızlandırdığı belirtilmiştir [16]. Bunun yanında, NH_3 'ün metanol gibi iyi bir proton zinciri oluşturmadığı ve proton NH_3 molekülüne geldiği anda protonun lokalize olduğu, HCl 'ün NH_3 içeren kümelerde çözünmesini içeren çalışmada belirtilmiştir [49]. Aynı zamanda literatürde, $\text{NH}_3\text{-HCl-CH}_3\text{OH}$ sistemi hem statik hem de dinamik olarak çalışılmıştır. Potansiyel enerji yüzeyinde üç farklı minimum tanımlanmıştır ve bunlardan Cl^- ve NH_4^+ iyon çiftinin bulunduğu yapı en enerjili yapı olarak elde edilmiştir. Sistem dinamik olarak düşük sıcaklıkta simüle

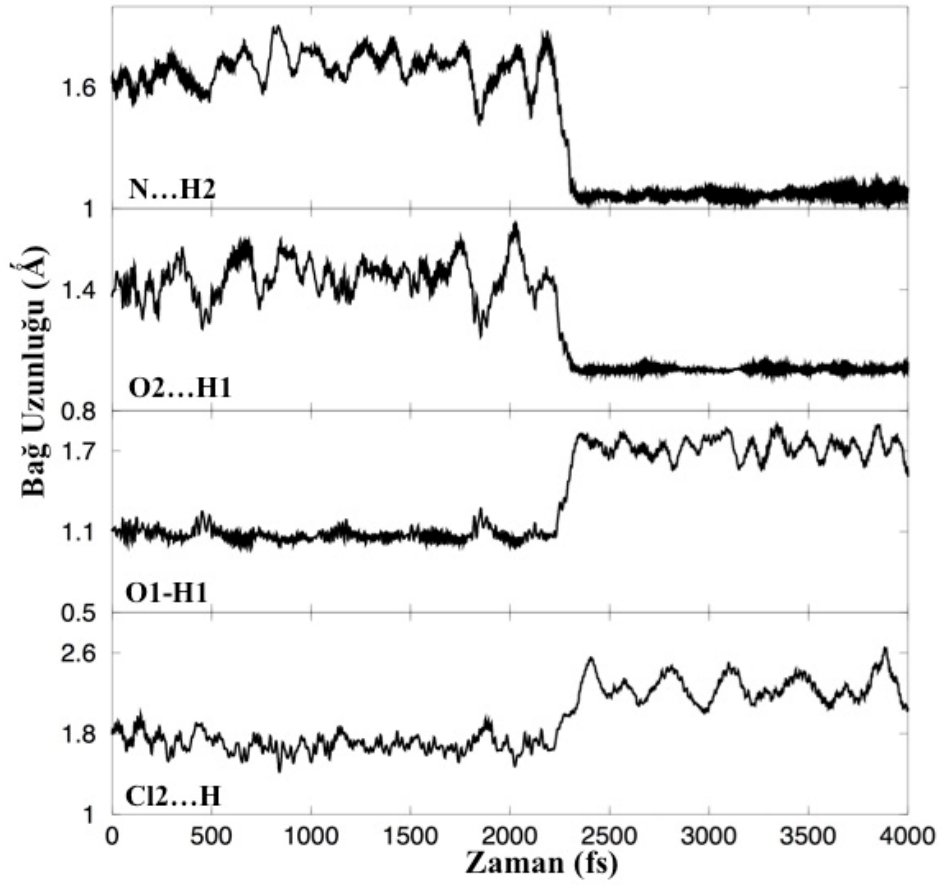
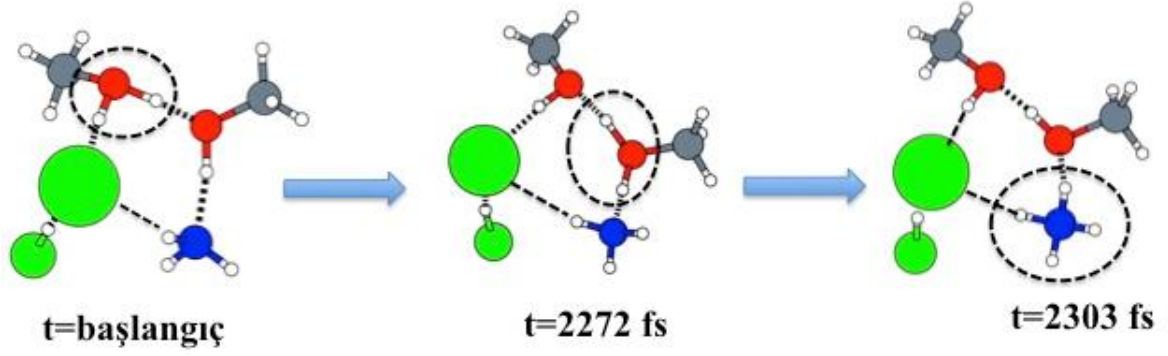
edildiğinde protonun N atomuna transfer olmasından ziyade, daha çok Cl ve N atomları arasında paylaşıldığı gözlenmiştir [35]. Bu çalışmada ise kümeye eklenen bir metanol molekülü ile Şekil 3a-c yapılarının simülasyon sonuçlarında proton paylaşımından çok tam bir proton transferinin gerçekleştiği gözlenmiştir. $(\text{HCl})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$ kümelerinde ise simülasyon süresince sürekli bir proton paylaşımı olduğu yukarıda ifade edilmiştir.

Simülasyon süresince metanol moleküllerine ait O1-H1 ve O2-H2 ortalama bağ uzunlukları 0,997 Å ile 1,359 Å arasında değişmektedir. Metanol moleküllerine ait bütün O-H bağları etkileşime katılmaktadır. Proton, sadece Şekil 3c yapısında O1 atomuna bağlı olduğu metanol molekülündedir. MP2/aug-cc-pVDZ seviyesinde O1-H1 ve O2-H2 bağ uzunlukları ise 0,984 Å ile 1,089 Å aralığındadır. Şekil 3a ve Şekil 3b yapılarında optimizasyon sonunda NH_3 , NH_4^+ formuna dönüşmektedir ve zincir boyunca N-H ve N-H3 ortalama bağ uzunlukları 1,060 Å ile 1,087 Å arasındadır. Benzer uyum MP2/aug-cc-pVDZ seviyesinde de gözlenmiştir. Zincir boyunca önemli hidrojen bağ uzaklıklarına bakılacak olursa; simülasyon süresince metanol molekülleri arasında oluşan hidrojen bağları Şekil 3b ve Şekil 3c için sırasıyla; 1,752 Å ve 1,259 Å olarak hesaplanmıştır. Şekil 3c yapısında proton metanol molekülleri arasında NH_3 ' e transfer olmuştur ve metanol molekülleri arasında daha kuvvetli hidrojen bağı oluşmuştur. Şekil 3a ve Şekil 3b yapılarında, NH_4^+ ile 'O1' atomunun bağlı olduğu metanol molekülü arasında oluşan hidrojen bağları ise simülasyon süresince, sırasıyla; 1,741 Å ve 1,706 Å ve MP2/aug-cc-pVDZ seviyesinde 1,665 ve 1,634 Å' dur. Literatürde, $\text{NH}_3\text{-HCl-CH}_3\text{OH}$ üçlü sistemi için NH_4^+ iyonu ile metanol molekülü arasında oluşan hidrojen bağı MP2/aug-cc-pVDZ seviyesinde 1,828 Å olarak hesaplanmıştır [35]. Dolayısıyla; kümeye eklenen bir metanol molekülü ile hidrojen bağ kuvvetlerinin arttığı gözlemlenmiştir.

Bağ uzunluklarının Fourier dönüşümü sonucu elde edilmiş frekans değerlerine bakılacak olursa; metanol molekülleri için O-H gerilmeleri; spektrumda 3000 cm^{-1} ile 3700 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir. Şekil 3a yapısında O1-H1 ve O2-H2 bağ gerilmelerine ait frekans değerleri MP2/aug-cc-pVDZ seviyesinde 3518 cm^{-1} ve 3555 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Şekil 3b ve Şekil 3c yapılarında metanol molekülleri birbirleri ile etkileştiği için O-H bağları daha düşük dalga boylarına kaymıştır. Şekil 3b yapısında O1-H1 bağının Fourier dönüşümü sonucu elde edilmiş frekans değeri 3232 cm^{-1} ve O2-H2 için 3355 cm^{-1} dir. MP2/aug-cc-pVDZ seviyesinde ise O1-H1 bağı 3206 cm^{-1} ve O2-H2 bağı 3487 cm^{-1} de pik vermektedir. Şekil 3a ve Şekil 3b yapılarının, Şekil 4a ve Şekil 4b' de verilen spektrumlarına bakıldığında da $(\text{HCl})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$ kümelerinden farklı olarak spektrumun x eksenine kadar indiği görülmektedir. Şekil 3c yapısında, simülasyon süresince proton metanol zincirleri boyunca NH_3 molekülüne transfer olmaktadır. Dolayısıyla; metanol moleküllerine ait O-H gerilmeleri Şekil 4c' de verildiği gibi spektrumda geniş bir alana sahiptir.

Etkileşime giren N-H gerilmeleri ise spektrumda 2000 ile 3500 cm^{-1} aralığındadır. O1-C1 ve O2-C2 bağlarının Fourier dönüşümü sonucu elde edilmiş frekans değerleri ise spektrumda 940-960 cm^{-1} aralığında pik vermektedir. MP2/aug-cc-pVDZ seviyesinde ise bu bağlara ait gerilmeler 1000 ile 1040 cm^{-1} aralığında değişmektedir.

Şekil 3c yapısının simülasyon sırasında protonun, çeşitli zamanlarda metanol zinciri boyunca transferinin anlık resimleri ve transfer boyunca protonun bağlı kaldığı atomlardaki bağ uzunluklarının zamana karşı grafiği Şekil 5' de verilmiştir. Protonun, t=2303 fs anında NH_3 molekülüne bağlandığı ve bu andan itibaren de NH_3 üzerinde lokalize olduğu görülmüştür.



Şekil 5. Şekil 3c yapısının, MD simülasyonu süresince çeşitli zamanlarda protonun, metanol zinciri boyunca transferinin anlık resimleri (üstte) ve transfer boyunca protonun bağlı kaldığı atomlardaki bağ uzunluklarının zamana karşı grafiği (altta).

Tablo 2. Şekil 3a-c’ de verilen $(\text{HCl})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2\text{NH}_3$ kümelerinin Moleküler Dinamik simülasyon sonucu elde edilen ortalama bağ uzunlukları (r , Å) ve standart sapmaları (parantez içindekiler), köşeli parantezler ise MP2/aug-cc-pVDZ seviyesinden hesaplanmış bağ uzunluklarını göstermektedir.

Uzunluk	Sistem $(\text{HCl})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2\text{NH}_3$		
	Şekil 3a	Şekil 3b	Şekil 3c
r(Cl1-H4)	1,464 (0,298) [1,388]	1,370 (0,161) [1,357]	1,355 (0,216) [1,341]
r(O1-H)	-	-	1,074 (0,284) [1,055]
r(O1-H1)	0,997 (0,154) [0,987]	1,003 (0,130) [0,998]	1,359 (0,569) [1,089]
r(O2-H2)	0,997 (0,154) [0,988]	0,994 (0,118) [0,984]	1,323 (0,583) [1,028]
r(N-H)	1,066 (1,141) [1,060]	1,087 (0,142) [1,062]	-
r(N...H2)	-	-	1,426 (0,561) [1,625]
r(N-H3)	1,064 (0,151) [1,060]	1,068 (0,134) [1,062]	1,060 (0,207) [1,027]
r(Cl2...H1)	2,245 (0,372) [2,141]	-	-
r(Cl2...H)	-	1,982 (0,311) [1,984]	1,941 (0,542) [1,775]
r(O1...H)	1,741 (0,330) [1,665]	-	-
r(O1...H3)	-	1,706 (0,304) [1,634]	-
r(O2...H1)	-	1,752 (0,334) [1,650]	1,259 (0,482) [1,362]
r(O2...H3)	1,765 (0,382) [1,665]	-	-
r(Cl2...H2)	2,270 (0,413) [2,117]	4,065 (0,539) [2,147]	-
r(Cl2...H3)	-	-	3,091 (1,156) [2,453]

4. SONUÇ

Bu çalışmada, metanol kümelerinden oluşan zincire, proton afinitesi metanolden küçük olan H_2O ve proton afinitesi metanolden büyük olan NH_3 ilave edilerek metanol zinciri boyunca proton hareketliliği incelenmiştir. $(\text{HCl})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{X})$ ($\text{X}=\text{H}_2\text{O}$ veya NH_3) içeren kümeler için çeşitli başlangıç konfigürasyonları oluşturulmuştur. Her bir yapı QUICKSTEP ile optimize edildikten sonra, düşük sıcaklıklarda simülasyonları gerçekleştirilmiştir. Bunun yanında QUICKSTEP ile optimize edilen her bir yapı MP2/aug-cc-pVDZ seviyesinde kuantum mekaniksel hesaplamalara tabi tutulmuştur. Her bir yapı için frekans hesabı yapılarak potansiyel enerji yüzeyinde bir minimuma karşılık gelip gelmedikleri kontrol edilmiştir. Sonuçlar; yapısal, enerji ve spektroskopik olarak analiz edilmiştir.

$(\text{HCl})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$ kümeleri için üç farklı minimum yapı incelenmiştir. Her üç yapıda da simülasyon süresince daha çok $\text{CH}_3\text{OH}\dots\text{H}^+\dots\text{Cl}^-$ gibi proton paylaşım türü olduğu görülmüştür. Benzer durum, HCl 'ün metanol kümelerindeki çözünmesini içeren çalışmada da görülmüştür [11]. Bir metanol-su çözeltilisinde proton transferi oldukça yüksek oranlarda gerçekleşmektedir. Metanolde, proton transfer mekanizmasının suya göre farklılığı, metanolde hidrojen bağ ağlarının zincir ve halkalar ile baskın olduğu gerçeğidir. Buna karşın, su da üç boyutlu bozulmuş bir tetrahedral ağ mevcuttur [9,10]. Simülasyon sonucu elde edilen $(\text{HCl})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$ kümelerin spektrumlarının temelde bir süreklilik gösterdiği ve Zundel iyonunun karakteristik bir özelliği olan spektrumların x

eksenine kadar inmediği gözükmemektedir [48]. Bu durum, literatürde benzer proton paylaşımı yapan sistemler içinde gözlenmiştir [11, 35, 49].

$(\text{HCl})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2\text{NH}_3$ kümeleri için de üç farklı minimum yapı analiz edilmiştir. Şekil 3a ve Şekil 3b yapılarında proton, optimizasyon sonunda NH_3 molekülüne transfer olurken; Şekil 3c yapısında ise simülasyon sırasında NH_4^+ iyonunun oluştuğu görülmüştür. NH_3 , H_2O ' ya göre oldukça proton çekici bir molekül olduğu için, $(\text{HCl})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$ kümelerinden farklı olarak, simülasyon süresince proton NH_4^+ iyonunda lokalize olmaktadır. Literatürde, $\text{NH}_3\text{-HCl-CH}_3\text{OH}$ [35], $\text{HCl}\dots(\text{NH}_3)_2$ [49] ve $(\text{HCl})_2\text{NH}_3$ [49] trimer yapılarına ait simülasyon sonuçlarında N ve Cl atomları arasında proton paylaşımı olduğu görülürken; $\text{HCl}\dots(\text{NH}_3)_3$ ve $(\text{HCl})_2(\text{NH}_3)_3$ gibi daha büyük kümelerde protonun NH_4^+ iyonu üzerinde lokalize olduğu görülmüştür [49]. $(\text{HCl})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2\text{NH}_3$ ve $(\text{HCl})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$ kümeleri arasındaki proton transfer dinamiği spektroskopik olarak da farklılık göstermektedir. Buna göre, $(\text{HCl})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2\text{NH}_3$ kümelerinin simülasyon sonucu elde edilen spektrumlarında belli başlı süreklilik olmadığı görülmüştür.

KAYNAKLAR

- [1] Kobayashi C, Saito S, Ohmine I. Mechanism of fast proton transfer in ice: Potential energy surface and reaction coordinate analyses. *J Chem Phys* 2000; 113: 9090-9100.
- [2] Sadeghi RR, Cheng H-P. The dynamics of proton transfer in a water chain. *J Chem Phys* 1999; 111: 2086-2094.
- [3] Lapid H, Agmon N, Petersen MK, Voth GA. A bond-order analysis of the mechanism for hydrated proton mobility in liquid water. *J Chem Phys* 2005; 122: 014506.
- [4] Marx D, Tuckerman ME, Hutter J, Parinello M. The nature of the hydrated excess proton in water. *Nature* 1999; 397: 601-604.
- [5] Falk M, Whalley E. Infrared Spectra of Methanol and Deuterated Methanols in Gas, Liquid, and Solid Phases. *J Chem Phys* 1961; 34: 1554-1568.
- [6] Buck U, Huiken F. Infrared Spectroscopy of Size-Selected Water and Methanol Clusters. *Chem Rev* 2000; 100: 3863-3890.
- [7] Andrzejewska A, Sadlej J. Ab initio study on mixed methanol-hydrogen chloride dimer and trimers. *Chem Phys Lett* 2004; 393: 228-235.
- [8] Fujii A, Enomoto S, Miyazaki M, Mikami N. Morphology of Protonated Methanol Clusters: An Infrared Spectroscopic Study of Hydrogen Bond Networks of $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{OH})$ ($n = 4-15$). *J Phys Chem A* 2005; 109: 138-141.
- [9] Chang H-C, Jiang J-C, Lin SH, Lee YT, Chang H-C. Isomeric Transitions between Linear and Cyclic $\text{H}^+(\text{CHOH})_4-5$: Implications for Proton Migration in Liquid Methanol. *J Phys Chem A* 1999; 103: 2941-2944.
- [10] Morrone JA, Tuckerman ME. Ab initio molecular dynamics study of proton mobility in liquid methanol. *J Chem Phys* 2002; 117: 4403-4413.
- [11] Uras-Aytemiz N, Sadlej J, Devlin JP, Buch V. HCl solvation in methanol clusters and nanoparticles: Evidence for proton-wires. *Chem Phys Letters* 2006; 422: 179-183.

- [12] Wu C-C, Jiang JC, Boo DW, Lin SH, Lee YT, Chang H-C. Behaviors of an excess proton in solute-containing water clusters: A case study of $H^+(CH_3OH)(H_2O)_{1-6}$. *J Chem Phys* 2000; 112: 176-188.
- [13] Chaudhuri C, Jiang JC, Wang X, Lee YT, Chang H-C. Identification of $CH_3OH_2^+$ and H_3O^+ -centered cluster isomers from fragment-dependent vibrational predissociation spectra of $H^+(CH_3OH)_4H_2O$. *J Chem Phys* 2000; 112: 7279-7282.
- [14] Jiang JC, Chaudhuri C, Lee YT, Chang H-C. Hydrogen Bond Rearrangements and Interconversions of $H^+(CH_3OH)_4H_2O$ Cluster Isomers. *J Phys Chem A* 2002; 106: 10937-10944.
- [15] Wu C-C, Chaudhuri C, Jiang JC, Lee YT, Chang H-C. Structural Isomerism and Competitive Proton Solvation between Methanol and Water in $H^+(CH_3OH)_m(H_2O)_n$, $m + n = 4$. *J Phys Chem A* 2004; 108: 2859-2866.
- [16] Li R-J, Li Z-R, Wu D, Chen W, Li Y, Wang B-Q, Sun C-C. Proton transfer of NH_3-HCl catalyzed by only one molecule. *J Phys Chem A* 2005; 109: 629-634.
- [17] Mo O, Yanez M, Elguero J. Study of the methanol trimer potential energy surface. *J Chem Phys* 1997; 107: 3592-3601.
- [18] Molina MJ, Tso T-L, Molina LT, Wang FC-Y. Antarctic stratospheric chemistry of chlorine nitrate, hydrogen chloride, and ice: release of active chlorine. *Science* 1987; 238: 1253-1257.
- [19] Tolbert MA, Rossi MJ, Malhotra R, Golden DM. Reaction of chlorine nitrate with hydrogen chloride and water at antarctic stratospheric temperatures. *Science* 1987; 238: 1258-1260.
- [20] Packerö MJ, Clary DC. Interaction of HCl with water clusters: $(H_2O)_n HCl$, $n = 1-3$. *J Phys Chem* 1995; 99: 14323-14333.
- [21] Chaban GM, Gerber RB, Janda KC. Transition from hydrogen bonding to ionization in $(HCl)_n(NH_3)_n$ and $(HCl)_n(H_2O)_n$ clusters: Consequences for Anharmonic Vibrational Spectroscopy. *J Phys Chem A* 2001; 105: 8323-8332.
- [22] Svanberg M, Pettersson JBC, Bolton K. Coupled QM/MM molecular dynamics simulations of HCl interacting with ice surfaces and water clusters - evidence of rapid ionization. *J Phys Chem A* 2000; 104: 5787-5798.
- [23] Devlin JP, Uras N, Sadlej J, Buch V. Discrete stages in the solvation and ionization of hydrogen chloride adsorbed on ice particles. *Nature* 2002; 417: 269-271.
- [24] Buch V, Sadlej J, Aytemiz-Uras N, Devlin JP. Solvation and ionization of stages of HCl on ice nanocrystals. *J Phys Chem A* 2002; 106: 9374-9389.
- [25] Asada T, Takitani S, Koseki S. Theoretical Calculation of Structures and Proton Transfer in Hydrated Ammonia-Hydrogen Chloride Clusters. *J Phys Chem A* 2005; 109: 1821-1827.
- [26] Andrews L, Wang X, Mielke Z. Infrared Spectrum of the H_3N-HCl Complex in Solid Neon. *J Am Chem Soc* 2001; 123: 1499-1500.

- [27] Bacelo DE, Fioressi SE. Theoretical study of microscopic solvation of HCl in ammonia: $\text{HCl}(\text{NH}_3)_n$, $n=1-4$. *J Chem Phys* 2003; 119: 11695-11703.
- [28] Weimann M, Farnik M, Suhm MA, Alikhani ME, Sadlej J. Cooperative and anticooperative mixed trimers of HCl and methanol. *J Mol Struct* 2006; 790: 18-26.
- [29] Uras-Aytemiz N, Sadlej J, Devlin JP, Buch V. HCl Solvation at the Surface and within Methanol Clusters/Nanoparticles II: Evidence for Molecular Wires. *J Phys Chem B* 2006; 110: 21751-21763.
- [30] Goodwin EJ, Howard NW, Legon AC. The rotational spectrum of 15N-ammonium chloride vapour: characterisation of the hydrogen-bonded dimer $\text{H}_3\text{N}\dots\text{HCl}$. *Chem Phys Lett* 1986; 131: 319-324.
- [31] Howard NW, Legon AC. Nature, geometry, and binding strength of the ammonia–hydrogen chloride dimer determined from the rotational spectrum of ammonium chloride vapor. *J Chem Phys* 1988; 88: 4694-4701.
- [32] Cazar R, Jamka A, Tao FM. Proton transfer reaction of hydrogen chloride with ammonia: is it possible in the gas phase? *Chem Phys Lett* 1998; 287: 549-552.
- [33] Tao FM. Direct formation of solid ammonium chloride particles from HCl and NH_3 vapors. *J Chem Phys* 1999; 110: 11121-11124.
- [34] Cherng B, Tao FM. Formation of ammonium halide particles from pure ammonia and hydrogen halide gases: A theoretical study on small molecular clusters $(\text{NH}_3\text{--HX})_n$ ($n = 1, 2, 4$; $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) *J Chem Phys* 2001; 114: 1720-1726.
- [35] Kulczycka K, Kalbarczyk P, Aytemiz N, Sadlej J. Interaction in the Ternary Complexes of HCl–Methanol–X, $\text{X} = \text{H}_2\text{O}$ or NH_3 : Ab Initio Calculations and On-The-Fly Molecular Dynamics. *J Phys Chem A* 2008; 112: 3870-3878.
- [36] <https://www.cp2k.org>.
- [37] Krack M, Mohammed F, Parinello M, VandeVondele J, Chassaing T, Hutter J. QUICKSTEP: Fast and accurate density functional calculations using a mixed Gaussian and plane waves approach. *Comp Phys Comm* 2005; 167: 103-128.
- [38] Becke AD. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys Rev A* 1988; 38: 3098-3100.
- [39] Lee CT, Yang WT, Parr RG. Development of the Colle-Salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density. *Phys Rev B* 1988; 37: 785-789.
- [40] Frisch MJ. et al.; Gaussian 09 Revision E. 01, Gaussian, Inc, Wallingford CT, 2016.
- [41] Buch V, Mohamed F, Parrinello M, Devlin JP. Elusive structure of HCl monohydrate *J Chem Phys* 2007; 126: 074503.
- [42] Dougan L, Bates SP, Hargreaves R, Fox JP, Crain J, Finney JL, Reat V, Soper AK. Methanol-water solutions: a bi-percolating liquid mixture. *J Chem Phys* 2004; 121: 6456-62.

- [43] Morrone JA, Haslinger KE, Tuckerman ME. Ab Initio Molecular Dynamics Simulation of the Structure and Proton Transport Dynamics of Methanol-Water Solutions. *J Phys Chem B* 2006; 110: 3712-3720.
- [44] Agmon N. The Grotthuss Mechanism. *Chem Phys Lett* 1995; 244: 456-462.
- [45] Tuckerman ME, Laasonen K, Sprik M, Parrinello M. Ab initio molecular dynamics simulation of the solvation and transport of hydronium and hydroxyl ions in water. *J Chem Phys* 1995; 103: 150-161.
- [46] Fileti EE, Chaudhuri P, Canuto S. Relative strength of hydrogen bond interaction in alcohol-water complexes. *Chem Phys Lett* 2004; 400: 494-499.
- [47] Bakkas N, Bouteiller Y, Loutellier A, Perchard JP, Racine S. The water-methanol complexes. Matrix induced structural conversion of the 1-1 species. *Chem Phys Lett* 1995; 232: 90-98.
- [48] Zundel G. Hydrogen bonds with large proton polarizability and proton transfer processes in electrochemistry and biology. *Adv Chem Phys* 2000; 111: 1-217.
- [49] Siuda P, Uras-Aytemiz N, Sadlej J. Microsolvation of HCl within Cold NH₃ Clusters. *J Phys Chem A* 2008; 112: 11423–11430.