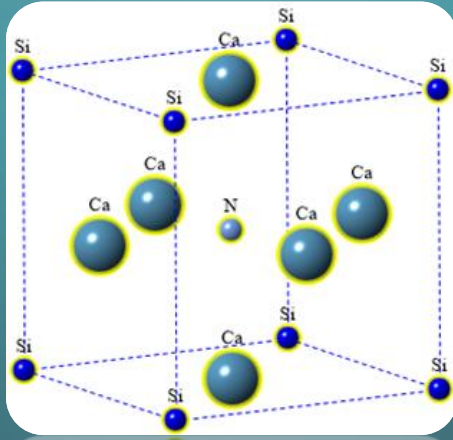


DOĞA BİLİMLERİNDE GÜNCEL KONULAR

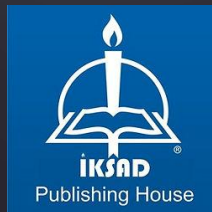


EDİTÖRLER

Prof. Dr. Nihat ARIKAN

Doç. Dr. Mustafa ÖZDURAN

Doç. Dr. Ahmet İYİGÖR



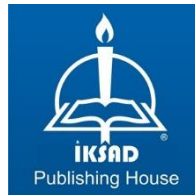
DOĞA BİLİMLERİNDE GÜNCEL KONULAR

EDİTÖRLER

Prof. Dr. Nihat ARIKAN
Doç. Dr. Mustafa ÖZDURAN
Doç. Dr. Ahmet İYİĞÖR

YAZARLAR

Prof. Dr. Hamit ALYAR
Prof. Dr. Hamza Yaşar OCAK
Prof. Dr. Saliha ALYAR
Prof. Dr. Nihat ARIKAN
Doç. Dr. Abdullah CANDAN
Doç. Dr. Ahmet İYİĞÖR
Doç. Dr. Bekir Sıtkı ÇEVİRİMLİ
Doç. Dr. Cihan KÜRKÇÜ
Doç. Dr. Hakan SEPET
Doç. Dr. Osman ÖRNEK
Doç. Dr. Oğuzhan ERBAŞ
Doç. Dr. Murat ÇANLI
Doç. Dr. Mustafa ÖZDURAN
Doç. Dr. Tefvik Raci SERTBAKAN
Dr. Öğr. Üyesi Erol ALBAYRAK
Dr. Öğr. Üyesi Halit ARAT
Dr. Fatmanur ÖZÇELİK
Afif Abbas ALİ
Huda Ismael Hasan RIDHA



Copyright © 2023 by iksad publishing house
All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, distributed or
transmitted in any form or by
any means, including photocopying, recording or other electronic or mechanical
methods, without the prior written permission of the publisher,
except in the case of
brief quotations embodied in critical reviews and certain other
noncommercial uses permitted by copyright law. Institution of Economic
Development and Social
Researches Publications®
(The Licence Number of Publicator: 2014/31220)
TÜRKİYE TR: +90 342 606 06 75
USA: +1 631 685 0 853
E mail: iksadyayinevi@gmail.com
www.iksadyayinevi.com

It is responsibility of the author to abide by the publishing ethics rules.

Iksad Publications – 2023©

ISBN: 978-625-367-483-0

Cover Design:

December / 2023

Ankara / Türkiye

Size = 16 x 24 cm

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	1
BÖLÜM 1 HAVA KALİTESİ ÇALIŞMALARINDA SÜREÇ ANALİZİ VE DİSPERSİYON MODELLERİ Dr. Öğr. Üyesi Halit ARAT Doç. Dr. Oğuzhan ERBAŞ.....	3
BÖLÜM 2 A15 TİPİ KÜBİK Ti₃Hg ALAŞIMININ MEKANİK, DİNAMİK VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ Doç. Dr. Abdullah CANDAN Doç. Dr. Cihan KÜRKÇÜ.....	21
BÖLÜM 3 LaZrO₃ BİLEŞİĞİNİN YAPISAL, MEKANİK DİNAMİK VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN AB- İNİTİO YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ Doç. Dr. Osman ÖRNEK.....	35
BÖLÜM 4 N,N'-PENTAMETİLENBİS(P-TOLUENSÜLFONAMİT) (Ptspen) BİLEİĞİNİN SPEKTROSKOPİK VE ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN DFT METODUYLA İNCELENMESİ Afif Abbas ALİ Prof. Dr. Hamit ALYAR Prof. Dr. Saliha ALYAR.....	51
BÖLÜM 5 (E)-4-((4-KLOROFENİLİMİNO)METİL)FENİL AKRİLAT SCHIFF BAZININ TİTREŞİM FREKANSLARININ VE ADME ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ Huda Ismael Hasan RIDHA Prof. Dr. Hamit ALYAR Prof. Dr. Saliha ALYAR.....	71
BÖLÜM 6 Al-1.1Sc ALAŞIMINDA BAZI TEMEL PARAMETRELERİN XRD ANALİZİ METODUYLA SICAKLIĞA BAĞLI OLARAK İNCELENMESİ Prof. Dr. Hamza Yaşar OCAK.....	89

BÖLÜM 7

YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİ KULLANARAK $SmYZn_2$ ALAŞIMININ YAPISAL, MEKANİK VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Doç. Dr. Osman ÖRNEK.....107

BÖLÜM 8

2-KLORO-6,7-DİMETİLKİNOLİN-3-KARBOKSALDEHİT MOLEKÜLÜ İLE DENEYSSEL VE TEORİK ÇALIŞMALAR

Doç. Dr. Tevfik Raci SERTBAKAN.....125

BÖLÜM 9

YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ HESAPLAMALARI İLE 5-BROMO-2-METİLBENZOKSAZOL MOLEKÜLÜNÜN MOLEKÜLER YAPISI, KUANTUM KİMYASAL VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİ

Doç. Dr. Tevfik Raci SERTBAKAN

Dr. Fatmanur ÖZÇELİK.....145

BÖLÜM 10

Ru_2LiAl FULL HEUSLER ALAŞIMININ TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

Dr. Öğr. Üyesi Erol ALBAYRAK.....165

BÖLÜM 11

Li_2MnSi FULL HEUSLER ALAŞIMININ TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

Dr. Öğr. Üyesi Erol ALBAYRAK.....181

BÖLÜM 12

ANTİPEROVSKİT $SiNCa_3$ BİLEŞİĞİNİN ELEKTRONİK VE ELASTİK ve TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE TEORİK BİR ÇALIŞMA

Doç. Dr. Mustafa ÖZDURAN

Doç. Dr. Ahmet İYİGÖR

Prof. Dr. Nihat ARIKAN.....197

BÖLÜM 13

LENS CULINARIS'İN TOHURLARI VE MERİSTEMATİK HÜCRELERİNDE MAGNEZYUMUN ETKİSİNİN KİMYASAL VE BİYOLOJİK OLARAK DEĞERLENDİRİLMESİ

Doç. Dr. Murat ÇANLI

Doç. Dr. Hakan SEPET.....215

BÖLÜM 14

TRİTİCUM AESTİVUM'UN TOHURLARI VE MERİSTEMATİK HÜCRELERİNDE MAGNEZYUMUN KİMYASAL VE BİYOLOJİK OLARAK DEĞERLENDİRİLMESİ

Doç. Dr. Hakan SEPET

Doç. Dr. Murat ÇANLI.....229

BÖLÜM 15

BİYOKOROZYON

Doç. Dr. Bekir Sıtkı ÇEVİMLİ.....243

ÖNSÖZ

Doğa bilimleri temelde evrenin nasıl işlediğini anlamaya çalışır. Sahada yapılmış ya da işleyişı devam eden pekçok çalışma vardır. Örneğin, astronomi alanında; kara delikler, karanlık madde ve enerji, evrenin genişlemesi, yıldızların doğum rotasyonu gibi güncel ve bir o kadar merak konusu başlıklar bu uğraşı alanları içerisinde. Bilhassa Fizik alanında bu ivmeli ilerleyişı kuantum mekaniği, görelilik teorisi, parçacık fiziği, yoğun madde, termodinamik, elektromanyetizma gibi konular takip eder.

Kimya alanında, her ne kadar alanın temel konuları arasında yer alsada moleküler yapı, kimyasal reaksiyonlar, elementler, bileşikler, polimerler, organik kimya, inorganik kimya gibi altbaşlıklar; bugün günümüzde endüstri, gıda, kozmetik ve ilaç sanayi gibi modern bilimin mimarisini oluşturan ana bileşenler olarak bilim dünyasında konumlanmaktadır.

15 bölümden oluşan bu kitabın; lisansüstü öğrenim gören araştırmacılara, öte yandan deneysel ve teorik çalışan akademisyenlere yeni bir perspektif kazandıracağını öngörüyoruz.

Aralık, 2023

Prof. Dr. Nihat ARIKAN
Doç. Dr. Mustafa ÖZDURAN
Doç. Dr. Ahmet İYİĞÖR

BÖLÜM 1

HAVA KALİTESİ ÇALIŞMALARINDA SÜREÇ ANALİZİ VE DİSPERSİYON MODELLERİ

Dr. Öğr. Üyesi Halit ARAT¹
Doç. Dr. Oğuzhan ERBAŞ²

DOI: <https://dx.doi.org/10.5281/zenodo.10383487>

¹ Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Kütahya, Türkiye, 0000-0002-6634-2535, halit.arat@dpu.edu.tr

² Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Kütahya, Türkiye, 0000-0001-9424-4273, oguzhan.eras@dpu.edu.tr

GİRİŞ

Günde güne gelişen teknoloji, büyüyen sanayi ve nüfus artışının getirdiği hızlı kentleşme nedeniyle atmosferdeki hava kirleticilerin miktarı hava kalitesindeki değişiklikleri belirlemektedir. Bu yoğun miktar insan sağlığını etkileyerek yaşam kalitesi üzerinde olumsuz bir etki oluşturmaktadır. İnsan sağlığı açısından yaşanan ortamın hava kalitesi ne kadar yüksek olursa yaşam kalitesi de o oranda artmaktadır. Bu bağlamda, insan nüfusunun yüksek olduğu özellikle şehirlerdeki hava kalitesinin analiz edilmesi büyük önem arz etmektedir. Bununla birlikte, belirli bir bölge için ölçülen hava kirleticilerinin meteorolojik olaylara bağlı olarak yayılım-dağılım göstermesi sonucunda ilgili bölgede sınırlı kalmaması nedeniyle geniş çaplı bölgelerin bu olumsuz durumdan etkilenmesine yol açmaktadır.

Hava kalitesinin izlenmesi ülkeler tarafından kendi iç veya bağlı oldukları birlik mevzuatlarına tabi tutularak gerçekleştirilmektedir. Bu mevzuatlarla, hava kalitesi hedeflerinin tanımlanması ve hava kalitesinin değerlendirilmesi amaçlanarak hava kirliliğinin çevre ve insan sağlığı üzerinde olabilecek zararlı etkilerinin minimize edilmesi sağlanmaktadır. Bu doğrultuda, ülkemizde Hava Kalitesi Değerlendirme ve Yönetimi (HKDY) Yönetmeliği, Avrupa Birliğinde European Directive ve Dünya Sağlık Örgütünün Hava Kalitesi Kılavuzu dikkate alınması gereken rehber kaynaklardır.

Hava kirliliğinin çevre üzerindeki etkileri global, bölgesel ve yerel olmak üzere üç ölçekte meydana gelmektedir. Ozon tabakasının delinmesi ve sera etkisi global ölçek olarak değerlendirilirken global ölçekte de etkili olan hava ve su kirliliğiyle meydana gelen ekolojik dengenin bozulması bölgesel ölçek ve partikül maddelerin sebep olduğu insan sağlığı ile bitki ve hayvanlar üzerindeki olumsuz etkileri yerel ölçek olarak ele alınmaktadır (Aydoğdu, 2014). Yerelde bulunan hava kirletici kaynaklarının bölgesel ve global ölçekli kirlenme üzerindeki etkilerinin incelenmesi, dağılımın ne ölçüde gerçekleştiğini irdelenmesi açısından oldukça önemlidir.

Hava kirliliği dağılımının modellenmesi için kirletici kaynaklarının bilinmesine ve yayılıma sebep olan atmosfer şartlarına ihtiyaç duyulmaktadır. İnsanoğlu tarafından gelişen teknolojiyle birlikte artan günlük ihtiyaçlarının (beslenme, ısınma, elektrik, ulaşım, vb.) karşılanmasında kullanılan fabrikalar, santraller, ulaşım araçları, vb. başlıca kirletici kaynakları olarak ele alınmaktadır. Bununla birlikte, kirletici kaynaklarının yaşadığımız atmosfer havasındaki doğal değişimlerle, insan sağlığına zararlı partiküllerin atmosfer içerisindeki hareketleriyle, topoğrafya bilgisiyle birleştirerek hava kirliliği dağılımını matematiksel olarak hesaplayabilen dağılım modelleri kullanılmaktadır (Yıldızeli & Yapıcı, 2021).

Bu çalışmada, hava kalitesi çalışmalarında süreç analizi yapılarak hava kirliliği kaynakları ve hava kalitesi izleme metotları incelenmiştir. Fosil kökenli ısıtma sistemleri, trafik, fabrikalar ve termik santraller gibi kaynakların hava kirliliğine etkisinin belirlenmesinde kullanılan yöntemler değerlendirilmiştir. Emisyonların atmosfer şartlarına bağlı olarak dağılım ve yayılım modelleri araştırılarak en kullanışlı ve gerçek dağılımla uyumlu modellemeler araştırılmıştır.

HAVA KALİTESİ SÜREÇ ANALİZİ

Hava Kirliliği Kaynakları ve Hava Kalitesi İzleme

İnsan sağlığına, canlı hayatına ve ekolojik dengeye zararlı olabilecek seviyeye ulaşan hava içerisindeki katı, sıvı ve gaz şeklindeki yabancı madde oranları hava kirliliğini oluşturmaktadır. Yanma ve kimyasal reaksiyonlar sonucunda ortam havasına karışan tüm gaz ve partiküller emisyon olarak tanımlanırken atmosferde bulunan, ölçülen veya teneffüs edilen tüm gaz ve partiküller ise emisyon olarak adlandırılmaktadır. Artan endüstrileşme ve büyüyen nüfusa bağlı olarak hava kirleticilerinin atmosferdeki yoğunluğu değişerek hava kalitesi azalmaktadır. Bu yoğunluk özellikle şehirlerde yaşayan insan sağlığını etkileyerek yaşam kalitesi üzerinde olumsuz bir etki oluşturmaktadır. Bununla beraber, kirletici oranının yüksek olduğu havaya maruz kalma süresi oldukça önemlidir. İnsan sağlığı açısından yaşanan ortamın hava kalitesi ne kadar yüksek olursa yaşam kalitesi de o oranda artmaktadır. Tablo 1'de kentsel hava kirliliği kaynakları ve kirleticiler verilmiştir.

Tablo 1. Kentsel hava kirliliği kaynakları ve kirleticileri (Airqoon, 2023)

Kentsel Hava Kirliliği Kaynakları	Toplu taşıma Fosil yakıtların evsel kullanımı Sanayileşme Güç üretimi Yanma ve tarım Güzellik ürünleri
Kentsel Hava Kirleticileri	Ozon (O ₃) Partikül madde (PM ₁₀ , PM _{2.5}) Kükürt oksitler (SO _x) Azot oksitler (NO _x) Karbon monoksit (CO) Uçucu Organik Bileşikler (VOC'ler)

Tablo 1 incelendiğinde, şehirlerde hava kirliliğinin temel kaynakları olarak toplu taşıma, ısınma, sanayileşme ve termik santraller öne çıkmaktadır. Bununla birlikte, özellikle kentsel alanda hava kirletici maddeler O_3 , PM_{10} , $PM_{2.5}$, SO_x , NO_x , CO ve uçucu organik bileşiklerdir.

İnsan sağlığı ve ekolojik yaşamın sürdürülebilirliği için hava kirleticilerinin belirlenen sınır değerlerin altında olması gerekmektedir. Dünya Sağlık Örgütü'nün (DSÖ), Avrupa Birliği'nin (AB) ve Türkiye'nin (TR) insan sağlığı için belirlediği hava kalitesi limit değerleri Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. DSÖ, AB ve TR hava kalitesi limit değerleri (European Commission, 2023; European Environment Agency, 2023b; T.C. Çevre, 2023)

Kirletici	Ortalama Periyodu	DSÖ Limit Değer (European Environment Agency, 2023b)	AB Limit Değer (European Commission, 2023)	TR Limit Değer (T.C. Çevre, 2023)
PM_{10} ($\mu g/m^3$)	1 gün	45	50	70
	Yıl	15	40	48
$PM_{2.5}$ ($\mu g/m^3$)	1 gün	15	-	-
	Yıl	5	20	-
O_3 ($\mu g/m^3$)	Maksimum günlük	100	120	120
	8-saatlik ortalama Yüksek Dönem	60	-	-
NO_2 ($\mu g/m^3$)	1 saat	200	200	270
	1 gün	25	-	-
	Yıl	10	40	48
SO_2 ($\mu g/m^3$)	10 dakika	500	-	-
	1 saat	-	350	410
	1 gün	40	125	175
CO (mg/m^3)	1 saat	30	-	-
	Maksimum günlük	10	10	10
	8-saatlik ortalama			
	1 gün	4	-	-

Tablo 2’de verilen kirleticilerden partikül maddelerin ana kaynağı sanayi, yanma reaksiyonları ve tarımsal faaliyetler gösterilirken O₃ ana kaynağı trafik kaynaklı emisyonlar ve uçucu organik bileşiklerdir. Bununla birlikte; NO₂, SO₂ ve CO ana kaynağı yanmanın meydana geldiği prosesler ve içten yanmalı motorların egzoz emisyonlarıdır. Avrupa Çevre Ajansı 2050 yılına kadar kirliliğin insan sağlığına ve doğal ekosistemlere zarar vermeyecek düzeye indirilmesi gerektiği hedefini koymuştur. Bu, kirliliğin kaynağında azaltılmasını hızlandırmak için temel 2030 hedeflerine dönüştürülmüştür (European Environment Agency, 2022). Tablo 3’te AB üyesi ülkelerde bu kirleticilerin kaynaklandığı ana sektörler yüzdece verilmiştir.

Tablo 3. 2021 yılında AB üyesi ülkelerde kirleticilerin ana kaynak sektörlerine göre dağılımı (European Environment Agency, 2023a)

%	Atık	Tarım	Ulaşım	Konut, Ticari ve Kamu	İmalat ve Madencilik Endüstrisi	Enerji Üretimi	Diğer
PM ₁₀	4,38	12,97	11,23	43,54	22,43	5,43	0,03
PM _{2.5}	6,19	2,62	12,18	61,71	13,15	4,12	0,03
NO _x	0,86	9,52	46,41	12,77	13,32	17,11	0,00
SO ₂	0,14	0,02	2,50	11,67	20,84	64,83	0,00
CO	4,11	0,50	25,47	47,39	19,27	3,24	0,02
BC*	14,60	0,67	34,45	41,42	7,29	1,56	0,02
NMVOOC*	1,22	21,24	11,81	17,55	41,88	6,30	0,00

*BC: Siyah karbon. ** NMVOC: Metan olmayan uçucu organik bileşikler

Tablo 3 incelendiğinde, PM₁₀ ve PM_{2.5} partiküllerinin en yüksek kaynaklandığı sektör sırasıyla %43,54 ve %61,71 ile konut, ticari ve kamu sektörü iken NO_x’in kaynaklandığı en yüksek oran %46,41 ile ulaşım ve SO₂’in salındığı en yüksek oran %64,83 ile enerji üretim sektörü olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, CO ve BC kirleticilerinin ana kaynaklandığı sektör konut, ticari ve kamu sektörü olup oranlar sırasıyla %47,39 ve %41,42’dir. Dahası, metan olmayan uçucu organik bileşiklerin en yüksek kaynaklandığı sektör %41,88 ile imalat ve madencilik endüstrisidir.

Kirletici kaynakları ele alınan bölgede hareket edip etmemelerine göre sabit (nokta ve alan) ve hareketli (çizgi) kaynak olarak ikiye ayırmak mümkündür. Nokta kaynakları olarak elektrik üretim santralleri, fabrikalar ve toplu konut merkezi ısıtma örnek verilebilirken ele alınan bölgedeki evler, dükkanlar ve küçük-orta ölçekli atölyeler ise alan kaynak olarak sayılabilir. Öte yandan, fosil kaynakların yakılması sonucu enerji elde edilerek tahrik edilen kara, hava ve deniz taşımacılığında kullanılan ulaşım araçları ise hareketli kaynak olarak değerlendirilir (Erbaş, 2001).

Hava Kirliliği Dağılımı ve Modellenmesi

Atmosfer içerisindeki havanın makro ve mikro ölçekli yer değiştirmeleri, ele alınan bir bölgedeki hava kalitesinin değerlendirilmesinde oldukça önemli olup bu hareketlerin belirlenmesi için gerekli meteorolojik veri ve yöntemler de aynı derecede önem arz etmektedir. Çünkü başlıca sıcaklık, basınç, rüzgar ve nem sebebiyle meydana gelen meteorolojik olaylar ve topoğrafya hava kirliliğinin dağılımını ve/veya yönünü değiştirerek farklı mesafelerdeki bölgeleri farklı oranda etkileyebilmektedir. Bu nedenle, sanayi tesislerinin kurulum aşamasında büyük hava kirlenme potansiyeli olan tesislerin atmosferdeki dağılım özelliklerinin en fazla olduğu bölgelere yerleştirilmesi oldukça önemlidir (Erbaş, 2001).

Hava kirliliğinde kullanılan temel modelleme yöntemleri Tablo 4'te verilmiştir. Bu yöntemler bazı kullanım limitlerine sahip olduklarından hangi yöntemin kullanılacağı modelleme çalışmasını yürütecek araştırmacıların tarafından belirlenmelidir.

Tablo 4. Hava kirliliği temel dağılım modellerinin kullanım limitleri (Demirarslan et al., 2008; Holmes & Morawska, 2006; Leelőssy et al., 2014)

Modelleme Yöntemi	Kullanım Limiti
Box	En basit modelleme olup atmosfer bir kutu olarak ele alınmakta ve kirletici yoğunlukları kutu içerisinde her yerde aynı kabul edilmektedir.
Gaussian	En yaygın kullanılan modelleme olup üç düşük rüzgar hızlarına sahip durumlarda kirletici kaynağı etrafında sınırlı modellemeye izin vermektedir.
Lagrangian	Kirletici yoğunluklarının hesaplanabildiği kutu modeliyle benzerlik göstermekte olup uzun menzilli hesaplamalarda çok

Eulerian	yüksek işlem hacmi gerekmektedir. Lagrangian modellenmesine benzemekte olup hesaplamalar üç boyutlu olarak gerçekleştirilirken kaynaktan uzak sınırlar için iyi bir yaklaşımdır.
CFD	Üç boyutlu olarak sonlu elemanlar yöntemiyle Navier-Stokes denklemini çözerek akışın karmaşık analizini ortaya koymakta farklı hız ve türbülans seviyelerinde büyük farklılıklar meydana gelmektedir.

Tablo 4’te verilen yöntemler, hava kirliliği dispersiyon (dağılım-taşınım) modellerinin temellerini oluşturan modelleme yöntemleridir. Bu yöntemler temel alınarak kurumlar, meslek odaları ve şirketler tarafından ticari hava kirliliği dispersiyon modelleme yazılımları geliştirilmiştir. Bu yazılımlardan literatürde yaygın kullanılanlardan bazıları Tablo 5’te verilmiştir.

Tablo 5. Literatürde hava kirliliği dispersiyon modelleme yazılımlarından bazıları (Holmes & Morawska, 2006)

Yazılım	Model Yöntemi	Kılavuz Boyutu	Modellenebilen Kirlenici Kaynakları
ADMS	Gasussian Plume	50 km'ye kadar 3000 hücre	Çizgi, Nokta, Alan
AERMOD	Gasussian	<50km	Nokta, Alan, Hacim
AEROPOL	Gasussian Plume	100km kadar yatay 2km kadar düşey	Nokta, Hacim
ARIA Local	CFD	Ölçeklendirme faktörüne bağlı	Çizgi, Nokta, Alan, Hacim
CALPUFF	Gasussian Puff	<200km	Çizgi, Nokta, Alan, Hacim
CAR-FMI	Gasussian Plume	10km kadar	Çizgi
MISKAM	CFD	<300m	Çizgi, Nokta, Hacim
OSPM	Gasussian Plume/Box	N/A	Çizgi
ISC3	Gasussian Plume	<50km	Nokta, Alan, Hacim
STAR-CD	CFD	<1km	Çizgi, Nokta, Alan, Hacim
TAPM	Eulerian/Lagrangian	<1000x1000km	Nokta, Alan, Hacim

Tablo 5 incelendiğinde, ticari olarak kullanılan hava kirliliği dispersiyon modelleme yazılımları farklı model yöntemlerini kullanmakla beraber kirletici kaynaklarının da çizgi, nokta, alan ve hacim kaynak olarak ele alma kabiliyeti açısından farklılar gösterdiği görülmüştür.

DİSPERSİYON MODELLEME ÇALIŞMALARI

Ülke ve dünya çapında yeni tesislerde veya kurulması beklenen tesislerdeki proseslerden kaynaklanan hava kirletici emisyonların kanunlarda belirlenen sınır değerleri karşılayıp karşılamadığının belirlenmesi için hava kirliliği etki değerlendirmesi yapılması gerekmektedir. Nokta kaynak olarak tanımlanan kömüre dayalı termik santrallerde yüksek kükürt oranlı linyitlerin kullanılması ve bazı tesislerde arıtma sistemlerinin olmaması nedeniyle kükürtdioksit (SO₂) emisyonları büyük problemler oluşturmaktadır. Hao vd. (Hao et al., 2007) Pekin'de 2000 ve 2008 yılları arasında enerji santral emisyonlarının hava kalitesi üzerindeki etkilerini tahmin etmek için CALPUFF modelleme yazılımını kullanmışlardır. Sonuçlar incelendiğinde, 2000 yılında yüksek emisyonun ortalama ortam konsantrasyonuna nispeten düşük bir katkısı ve kentsel alanda önemli bir etkiye neden olduğunu göstermişlerdir. Yakıt değişimi olarak kontrol önlemleri, baca gazı kükürt giderme, 2008'den önce planlanan toz kontrol iyileştirme ve baca gazı nitrat giderme proseslerinin önemli ölçüde SO₂ ve PM₁₀ kirliliğini azaltacağını tahmin etmişlerdir. Özellikle Ulusal Hava Kalitesi Standardına ulaşmak için kentsel alanda kirletici derişimin hafifleyeceği, NO_x kirliliği konsantrasyonunda % 34 azalma olacağını öngörölmüşlerdir (Hao et al., 2007). Öte yandan, Holnicki vd. (Holnicki et al., 2016) hava kalitesinin kentsel ölçekli analizi için CALPUFF yazılımını kullanarak kentsel alan kirleticileri enerji sektörü, sanayi, trafik ve belediye sektörü emisyon verileriyle modellemişlerdir. Emisyon ve meteorolojik verilerine dayandırılarak Warsaw alanı için bölgesel ölçekte modelleme sistemi kentsel atmosfer ortamı belirleyen seçilmiş kirletici maddelerin ortaya çıkan konsantrasyon haritaları ile emisyon verilerini bağlamak için kullanmışlardır. Hesaplanan yıllık ortalama konsantrasyonları 5 izleme istasyonlarındaki ölçüm verileri ile doğrulamışlar ve seçilen modelleme dönemlerinde (Ocak 2012), performans tahminlerini de bir saatlik

konsantrasyon sonuçları olarak sunmuşlardır (Holnicki et al., 2016).

Hava kalitesi modelleri, farklı hava kirliliği kaynaklarının etkisini tahmin etmek için kullanılabilir. Bu modeller, yeni bir kirletici kaynağın mevzuatta belirlenen gerekli hava kalitesi standartlarının aşılmasına neden olup olmayacağına belirlenmesi veya gelecekteki kirletici konsantrasyonlarının risk oluşturup oluşturmayacağına öngörülmesine de olanak vermektedir. Ülkemizdeki dispersiyon modelleme çalışmalarında farklı kirleticilerin salındığı noktasal, alansal ve hacimsel kaynakların hava kirliliğine olan etkileri incelenmiştir. Saral vd. (Saral et al., 2009) depolama alanından kaynaklanan uçucu organik bileşik emisyonlarının Göktürk/İstanbul bölgesinin ortam hava kalitesi üzerindeki kokulu etkilerini araştırmak için bir hava kirliliği modelleme çalışması yapmışlardır. Kemerburgaz katı atık depolama sahasına neredeyse eşit şekilde dağılmış bulunan çöp gazını dışarı atmakta kullanılan 90 adet gaz çekme bacasının her birinden ölçümler almışlardır. Depolama sahasına kurulan yerel meteoroloji istasyonundan saatlik rüzgar hızı ve rüzgar yönü ölçümleri kayıt altına alınarak meteorolojik verileri oluşturmuşlar ve depolama sahasından salınan uçucu organik bileşiklerin kısa vadeli etkileri için ABD Çevre Koruma Ajansının (EPA) ISC3 (ISCST3) hava kirliliği modelleme yazılımı kullanmışlardır. Sonuçlar incelendiğinde, 23 kirletici arasında temel koku bileşeninin en yüksek konsantrasyonları zamanın %8,84'ünde koku eşiğini aşabilen etil merkaptan olduğunu ancak metil merkaptan ve hidrojen sülfürün Göktürk'teki koku sorununa pratikte katkıda bulunmadığı sonucuna ulaşmışlardır (Saral et al., 2009).

Bir karar destek sistemi, İstanbul'un metropol bölgesinde kentsel hava kalitesi yönetimi için özel olarak geliştirilmiştir. Sistem CALMET / CALPUFF dağılım modelleme sistemi, dijital haritalar ve emisyon ve bir coğrafi bilgi sistemi yazılımı yardımıyla hava kirleticilerin dağılımını tahmin etmek için ilgili veri tabanları dayanmaktadır. Sistem yüksek zamansal ve mekansal çözünürlükte ortam hava kirliliği seviyelerini tahmin ve emisyon ve hava kalitesi seviyelerinin haritalama sağlar. Haritalama ve senaryo sonuçları hava kalitesi limitleri ile mukayese edilebilir. Hava kirliliği azaltma önlemlerinin etki değerlendirmesi de yapılabilir (Elbir et al., 2010). Ozkurt vd. (Ozkurt et al., 2013) Türkiye'nin Çan-Bayramiç bölgesindeki SO₂

ve NO₂ emisyonlarının ortam hava kalitesi üzerindeki etkisini 2007-2008 yılları arasında hava kalitesine sahip on noktadan alınan veriler test ederek incelemişlerdir. 18 Mart Çan Termik Santrali ve Çanakkale Seramik Fabrikası'ndan kaynaklanan iki kirleticinin emisyon oranları, alan kaynağı olarak yerleşim alanları (Çan ve Bayramiç ilçeleri) yakıt tüketim verilerini ve uygun emisyon faktörlerini ele almışlardır. Bölgedeki ortamdaki SO₂ ve NO₂ konsantrasyonlarını tahmin etmek için meteorolojik bir model olan CALMET ve onun puf dağılım modeli CALPUFF'u kullanmışlardır. Sonuçlar incelendiğine, Nisan ve Eylül ayları arasındaki NO₂ ölçüm sonuçları 0,86 ile 24,60 µgm⁻³ arasında değişirken, CALPUFF ile hesaplanan değerlerin 0,19 ile 31,25 µgm⁻³ arasında değiştiğini ortaya koymuşlardır. Bununla birlikte, SO₂ ve NO₂ aylık konsantrasyon dağılımlarında piklerin kış aylarında, minimumların ise yaz aylarında meydana geldiğini bunun nedeninin ise ağırlıklı olarak ısıtma tesislerinde üretilen kükürt oksitlerin çoğunlukla kış aylarında ortama salınması olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca, havayı kirleten maddelerin etkili bir şekilde dağılmasını engelleyen daha sakin rüzgarlar, yazaya göre kış aylarında daha fazla meydana geldiğini benzer mantığın da çoğunluğu endüstriyel tesislerden ve ısıtma tesislerinden kaynaklanan NO₂ için de kullanılabileceğini ortaya koymuşlardır (Ozkurt et al., 2013). Akyuz ve Kaynak (Akyuz & Kaynak, 2019) Türkiye'nin Çanakkale ilinde faaliyette olan üç kömür yakıtlı santralle birlikte kurulması planlanan on kömür yakıtlı santralin mevcut SO₂ kirliliği üzerine etkisini, yer gözlemleri ve uydu alımları kullanılarak değerlendirmişlerdir. Yapılması planlanan ve mevcut santrallerin bireysel ve kümülatif etkisini modellemek için CALPUFF programını kullanmışlardır. Ele aldıkları çalışma alanı 150×150km² ve 1×1km² hücre boyutunda olup meteorolojik girdilerin (Durum 1: Bir yüzey ve bir radyosonde istasyonundan, Durum 2: 22 yüzey ve bir radyosonde istasyonundan ve Durum 3: 22 yüzey ve iki radyosonde istasyonundan) ve alan büyüklüğünün değişmesinin etkisini simülasyonlarla araştırmışlardır. Sonuçlar incelendiğinde, önerilen tüm kömür yakıtlı santrallerden kaynaklanan çalışma alanı içindeki maksimum saatlik konsantrasyonları Durum 1 için 1393µg/m³, Durum 2 için 3881µg/m³ ve Durum 3 için 2709µg/m³ ve günlük konsantrasyonların Durum 1 için 213µg/m³, Durum 2

için $379\mu\text{g}/\text{m}^3$ ve Durum 3 için $416\mu\text{g}/\text{m}^3$ olduğunu tahmin etmişlerdir. Çalışma alanının büyük olmasından da kaynaklanan tahmin edilen bu saatlik ve günlük değerlerin mevzuattaki sınır değerlerini aştığı sonucuna ulaşmışlardır (Akyuz & Kaynak, 2019).

Şehir merkezlerinde meydana gelen hava kirliliği dağılımı üzerine farklı programların kullanıldığı çalışmalar mevcuttur. Sari ve Bayram (Sari & Bayram, 2014) yaptıkları çalışmada PM_{10} , SO_2 , NO_2 , uçucu organik bileşikler ve CO ile CO_2 olan sera gazlarının evsel ısınma emisyonlarının miktarını ölçmüşlerdir. Sonuçlar incelendiğinde, meteorolojik koşullar ve demografik nedenlerden dolayı evsel ısınma emisyonlarından en çok etkilenen yerleşim alanlarının şehir merkezindeki merkezi ilçeler olduğu sonucuna varmışlardır. Emisyonların nasıl azaltılacağı ve hava kalitesinin nasıl iyileştirileceğine yardımcı olan hava kalitesi modellemesi için hesaplanan emisyonları CALMET/CALPUFF dağılım modelleme sistemi kullanarak modellemişler ve coğrafi bilgi sistemini kullanarak hava kirliliği haritaları şeklinde yeni yapılacak yerleşim alanlarının yerlerine etkilerini tahmin etmişlerdir (Sari & Bayram, 2014). Tezel-Oguz vd. (Tezel-Oguz et al., 2020) ana kaynaklarından biri olarak yüksek trafik yoğunluğu olan Türkiye'nin Doğu Karadeniz bölgesinde yer alan Trabzon'un en kalabalık ilçesi Ortahisar hava kirliliği azaltma senaryoları üzerine bir çalışma yürütmüşlerdir. Model doğrulamasında kullanılmak üzere ana yollara yakın hava kalitesi ölçüm istasyonlarından elde edilen verilerle NO_x , SO_2 , CO, PM ve uçucu organik bileşik gibi kirlleticilere ilişkin trafik emisyon envanteri hazırlamışlardır. NO_x 'in karayolu trafiği emisyonlarını en iyi temsil eden hava kirleticisi olduğu göz önüne alındığında, seçilen alıcı noktalardaki NO_x konsantrasyonlarını hesaplamak için AERMOD dağılım modelini kullanmışlardır. Model sonuçlarına göre Ortahisar ilçesinde yaşayan nüfusun %10,1'inin trafik kaynaklı NO_x konsantrasyonlarının mevzuat sınır değerinin üzerindeki yoğunluğa maruz kaldığını ortaya koymuşlardır. Maruz kalma seviyeleri üzerindeki etkileri gözlemlenmek amacıyla test ettikleri beş farklı emisyon azaltım senaryolarında temsil edilen önlemlerin maruz kalma seviyelerini yüzde 2,4 ile 99,5 arasında azaltabileceği sonucuna varmışlardır (Tezel-Oguz et al., 2020). Mentese ve Selçuk (Mentese & Selçuk, 2022) Çanakkale ilinin üç ilçesindeki (Çan, Lapseki ve Merkez) kara-deniz trafiği,

endüstriyel ve evsel ısıtma gibi farklı emisyon kaynaklarının hava kirliliğine olan etkilerini incelemiştir. Genel olarak, belirli meteorolojik koşulların etkisi altında yanma, trafik (karayolu ve deniz) ve havayı kirleten maddelerin birikmesi, şehrin hava kalitesinin kaynak dağılımını açıklayan durum olduğunu ortaya koymuştur.

SONUÇ

İnsan sağlığına, canlı hayatına ve ekolojik dengeye zararlı olabilecek seviyeye ulaşan hava içerisindeki katı, sıvı ve gaz şeklindeki yabancı madde oranları hava kirliliğini oluşturmaktadır. Her geçen gün büyüyen endüstrileşme ve artan nüfusa bağlı olarak hava kirleticilerinin atmosferdeki yoğunluğu değişerek hava kalitesi azalmaktadır. Bu yoğunluk özellikle şehirlerde yaşayan insan sağlığını etkileyerek yaşam kalitesi üzerinde olumsuz bir etki oluşturmaktadır. Bununla beraber, kirletici oranının yüksek olduğu havaya maruz kalma süresi oldukça önemlidir. İnsan sağlığı açısından yaşanan ortamın hava kalitesi ne kadar yüksek olursa yaşam kalitesi de o oranda artmaktadır. Bu çalışmada, hava kalitesi çalışmalarında süreç analizi yapılarak hava kirliliği kaynakları ve hava kalitesi izleme metodları incelenmiştir. Fosil kökenli ısıtma sistemleri, trafik, fabrikalar ve termik santraller gibi kaynakların hava kirliliğine etkisinin belirlenmesinde kullanılan yöntemler değerlendirilmiştir. Emisyonların atmosfer şartlarına bağlı olarak dağılım ve yayılım modelleri araştırılarak en kullanışlı ve gerçek dağılımla uyumlu modeller araştırılmıştır.

Ülke ve dünya çapında yeni tesislerde veya kurulması beklenen tesislerdeki proseslerden kaynaklanan hava kirletici emisyonların kanunlarda belirlenen sınır değerleri karşılayıp karşılamadığının belirlenmesi için hava kirliliği etki değerlendirmesi yapılması gerekmektedir. Çeşitli kaynakların hava kirliliği etki değerlendirilmesi, hava kalitesi modelleri yardımıyla tahmin edilebilir. Bu modellerin kullanılması, planlanan yeni bir kaynağın o ortamdaki hava kalitesi standartlarının aşılmasına neden olup olmayacağını belirlenmesi veya gelecekteki kirletici konsantrasyonlarının risk oluşturup oluşturmayacağını öngörülmesine de olanak vermektedir. Gerekli yasal mevzuat ve denetimlerle kirletici değerlerinin insan sağlığına zarar vermeyecek seviyede tutulmasının sağlanması büyük önem arz etmektedir.

Bununla beraber, özellikle insan nüfusunun yoğun bir şekilde yaşadığı bölgelere veya bu bölgelere meteorolojik açıdan yakın konumlara kurulacak ana kirletici kaynaklarının kurulumundan önce dispersiyon modellemesinin yapılarak en az maruziyetin gerçekleşeceği alanlar belirlenmelidir.

KAYNAKÇA

- Airqoon. (2023). Urban Air Pollution: Sources and Pollutants. <https://airqoon.com/resources/urban-air-pollution-sources-and-pollutants/>
- Akyuz, E., & Kaynak, B. (2019). Use of dispersion model and satellite SO₂ retrievals for environmental impact assessment of coal-fired power plants. *Science of the Total Environment*, 689. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.464>
- Aydoğdu, İ. B. (2014). Yerel Ve Bölgesel Düzeyde Çevre Kirliliği Sorunları: Elazığ İli Örneği. *Fırat Üniversitesi Harput Araştırmaları Dergisi*, 1(1), 133–148. <https://dergipark.org.tr/en/pub/had/issue/32295/358826>
- Demirarslan, O., Çetin, Ş., & Ayberk, S. (2008). Hava Kirliliği Belirlemelerinde Modelleme Yaklaşımı ve Modelleme Aşamasında Karşılaşılabilecek Sorunlar. *Çevre Sorunları Sempozyumu*, 322–334.
- Elbir, T., Mangir, N., Kara, M., Simsir, S., Eren, T., & Ozdemir, S. (2010). Development of a GIS-based decision support system for urban air quality management in the city of Istanbul. *Atmospheric Environment*, 44(4). <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.11.008>
- Erbas, O. (2001). Kütahya’da hava kirliliğinin azaltılmasına yönelik çözüm önerileri ve matematiksel modelleme. *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- European Commission. (2023). EU Air Quality Standards. https://environment.ec.europa.eu/topics/air/air-quality/eu-air-quality-standards_en
- European Environment Agency. (2022). Zero pollution monitoring assessment. <https://www.eea.europa.eu/publications/zero-pollution/zero-pollution>
- European Environment Agency. (2023a). Air pollution in Europe : 2023 reporting status under the National Emission reduction Commitments Directive.
- European Environment Agency. (2023b). World Health Organization (WHO) air quality guidelines (AQGs) and estimated reference levels

- (RLs). <https://www.eea.europa.eu/publications/status-of-air-quality-in-Europe-2022/europes-air-quality-status-2022/world-health-organization-who-air>
- Hao, J., Wang, L., Shen, M., Li, L., & Hu, J. (2007). Air quality impacts of power plant emissions in Beijing. *Environmental Pollution*, 147(2). <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.06.013>
- Holmes, N. S., & Morawska, L. (2006). A review of dispersion modelling and its application to the dispersion of particles: An overview of different dispersion models available. *Atmospheric Environment*, 40(30). <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.06.003>
- Holnicki, P., Kałuszek, A., & Trapp, W. (2016). An urban scale application and validation of the CALPUFF model. *Atmospheric Pollution Research*, 7(3). <https://doi.org/10.1016/j.apr.2015.10.016>
- Leelőssy, Á., Molnár, F., Izsák, F., Havasi, Á., Lagzi, I., & Mészáros, R. (2014). Dispersion modeling of air pollutants in the atmosphere: a review. *Central European Journal of Geosciences*, 6(3). <https://doi.org/10.2478/s13533-012-0188-6>
- Mentese, S., & Selcuk, B. (2022). Assessment of ambient air quality, meteorological parameters, and emission source characteristics of Çanakkale, Turkey. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 19(2). <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03494-w>
- Ozkurt, N., Sari, D., Akalin, N., & Hilmioglu, B. (2013). Evaluation of the impact of SO₂ and NO₂ emissions on the ambient air-quality in the Çan-Bayramiç region of northwest Turkey during 2007-2008. *Science of the Total Environment*, 456–457. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.03.096>
- Saral, A., Demir, S., & Yildiz, Ş. (2009). Assessment of odorous VOCs released from a main MSW landfill site in Istanbul-Turkey via a modelling approach. *Journal of Hazardous Materials*, 168(1). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.043>
- Sari, D., & Bayram, A. (2014). Quantification of emissions from domestic heating in residential areas of İzmir, Turkey and assessment of the impact on local/regional air-quality. *Science of the Total Environment*, 488–489(1).

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.11.033>

T.C. Çevre, Ş. ve İ. D. B. (2023). Hava Kalitesi İzleme-SİM (Sürekli İzleme Merkezi). [https://sim.csb.gov.tr/Home/HKI?baslik=HAVZA İZLEME SİSTEMİ](https://sim.csb.gov.tr/Home/HKI?baslik=HAVZA_İZLEME_SİSTEMİ)

Tezel-Oguz, M. N., Sari, D., Ozkurt, N., & Keskin, S. S. (2020). Application of reduction scenarios on traffic-related NOx emissions in Trabzon, Turkey. *Atmospheric Pollution Research*, 11(12). <https://doi.org/10.1016/j.apr.2020.06.014>

Yıldızeli, M., & Yapıcı, N. (2021). Air Quality Modeling: A Study of Chrome Mining Application (Islahiye/Gaziantep Yeniceci Location). *Journal of Science And Engineering*, 40(3), 142–153.

BÖLÜM 2

A15 TİPİ KÜBİK T₁₃Hg ALAŞIMININ MEKANİK, DİNAMİK VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Doç. Dr. Abdullah CANDAN¹

Doç. Dr. Cihan KÜRKÇÜ²

DOI: <https://dx.doi.org/10.5281/zenodo.10383551>

¹ Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu Makine ve Metal Teknolojileri Bölümü, 0000-0003-4807-3017

² Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu Elektronik ve Otomasyon Bölümü, 0000-0003-3597-1950

1. GİRİŞ

A15 tipi kristal yapıya sahip A_3B alaşımları, iyi faz kararlılıkları ve mükemmel süper iletkenlik özellikleri nedeniyle füzyon mühendisliği test reaktörlerinde plazma kontrolörü olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Ding, Pan, Deng, & Zhao, 2014; Stewart, 2015; Wu et al., 2020). A15 terimi, Cr_3Si örneği ile temsil edilen kübik kristal tipini ifade eder (Subhashree, Sankar, & Krithiga, 2014). A_3B formunda; A elementi geçiş metali iken B ise periyodik tablonun sağ gruplarında yer alan herhangi bir geçiş veya geçişli olmayan elementtir.

Özellikle A15-tipi yapıdaki titanyum bazlı alaşımlar, değişken elastik modülleri, mükemmel korozyon ve aşınma direnci, hafifliği, iyi sünekliliği ve yüksek biyoyoumluluğu nedeniyle havacılık ve biyotıpta yapısal malzemeler olarak geniş çapta uygulama alanına sahiptir (Geetha, Singh, Asokamani, & Gogia, 2009; L.-F. Huang et al., 2016; Niinomi, 2002). Artan teknolojik ve endüstriyel gereklilikleri karşılamak için, Ti bazlı alaşımların mekanik, termodinamik ve kimyasal özellikleri, yüksek düzeyde optimize edilmiş malzeme özelliklerine ulaşmak amacıyla yoğun olarak hem deneysel hem de teorik araştırmaların odağı haline gelmiştir. Geçiş metalleri, Ti alaşımlarındaki en önemli alaşım elementleri arasındadır çünkü bunların s , p ve d elektronları çeşitli özellikler üzerinde derin bir etkiye sahip olabilir. Örneğin, elastik modülünün, plastisitenin ve şekil hafıza davranışının geçiş metalleri grubundan bir elementin eklenmesi ile etkili bir şekilde ayarlanabileceği iyi bilinmektedir (Buenconsejo, Kim, & Miyazaki, 2009; Kwasniak, Muzyk, Garbacz, & Kurzydowski, 2015).

Titanyum ve cıvadan oluşan intermetalik bileşikler, floresan lambalara cıva katmak için geliştirilmiştir. Bu, Ti_3Hg intermetalik bileşiğinin termal ayrışmasına dayanmaktadır. Bu yöntem, daha önce kullanılanlardan önemli ölçüde daha basit ve daha doğrudur ve floresan lambaların farklı şekillerde üretimine olanak sağlar. Ayrıca az miktarda cıva kullanıldığından ve bunlar lamba kapatıldıktan sonra salındığından sağlık sorunları da büyük ölçüde azalır. Günümüze kadar Ti_3Hg alaşımı ile ilgili sadece birkaç tane deneysel çalışma haricinde kapsamlı herhangi bir teorik çalışma yoktur. Bu çalışmanın amacı, floresan lambaların üretiminde büyük öneme sahip olan Ti_3Hg intermetalik bileşiğinin temel fiziksel özelliklerini ortaya koymaktır.

2. HESAPLAMA YÖNTEMİ

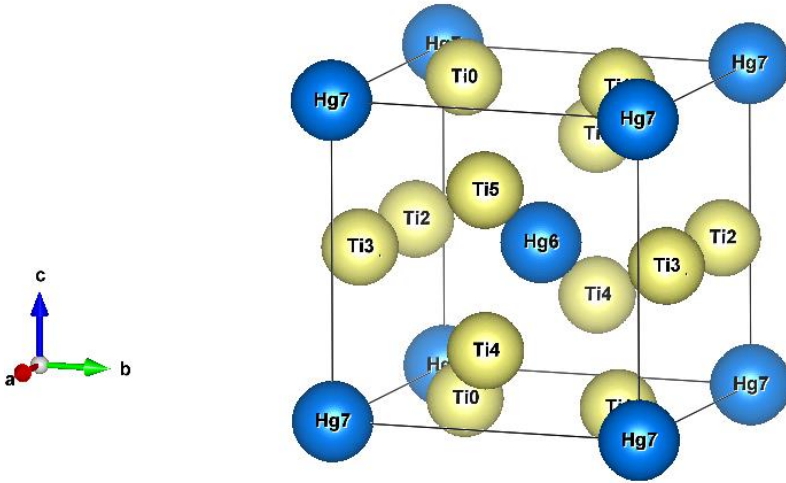
Hesaplamalar Yoğunluk Fonksiyonel Teorisine dayalı psödopotansiyel yöntem kullanılarak yapıldı (Hohenberg & Kohn, 1964). Bu yöntem Quantum-ESPRESSO yazılım paketinde uygulandı (Giannozzi et al., 2009). Düzlem dalga kesilim enerjisi 50 Ry olarak alındı. Tüm hesaplamalarda değiş tokuş-korelasyon potansiyeli Perdew-Burke ve Ernzerhof'a göre parametrelendirilen genelleştirilmiş eğim yaklaşımı kullanıldı (Perdew,

Burke, & Ernzerhof, 1996). Brillouin bölgesinin indirgenemez kısmı içindeki 60 k-noktasından oluşan bir dizi kullanılarak Khon-Sham denklemlerinin kendi kendine tutarlı çözümleri elde edildi (Kohn & Sham, 1965). Ayrıca indirgenemez Brillouin bölgesinde k-nokta değerleri $12 \times 12 \times 12$ boyutuna kadar gerçekleştirildi. Tam bir fonon dağılımı ve durumların titreşim yoğunluğunu elde etmek için, $4 \times 4 \times 4$ q-noktalı ağ üzerinde sekiz dinamik matris hesaplandı. Hacmi koruyan küçük şekil değiştirmelerin bir fonksiyonu olarak toplam enerji hesaplanarak elastik sabitler elde edildi (Wang & Ye, 2003).

3. BULGULAR

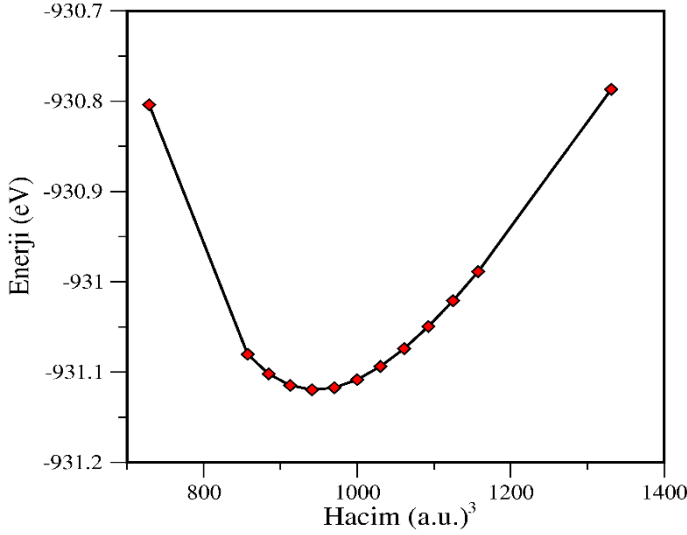
3.1. Yapısal Özellikler

Ti_3Hg intermetalığının uzay grubu Pm-3n (No.223) olup A15 tipi kübik yapıda kristalize olur. Şekil 1'de görüldüğü üzere, ilkel birim hücresinde sırasıyla 6c (0.25, 0, 0.5) ve 2a (0, 0, 0) koordinatlarında yer alan altı adet Ti atomu ve iki adet Hg atomu olmak üzere toplam sekiz atom vardır.



Şekil 1. Ti_3Hg alaşımının birim hücre yapısı

Üçüncü dereceden Birch-Murnaghan durum denklemine göre, Ti_3Hg 'nin denge halindeki örgü sabiti, kristalin toplam enerjisinin farklı hacim değerleriyle minimize edilmesiyle hesaplandı. Ti_3Hg için hacim değerlerinin bir fonksiyonu olarak toplam enerjiler Şekil 2'de çizilmiştir. Kafes hacmi yaklaşık olarak -931.12 (a.u.)³ iken en düşük enerjinin olduğu görülebilir.



Şekil 2. Hacmin bir fonksiyonu olarak toplam enerjinin değişimi

Hesaplanan toplam enerji-hacim değişimi ve $1 \text{ a.u.} = 0.529 \text{ \AA}$ kullanılarak, örgü sabiti (a_0), Bulk modülü (B) ve Bulk modülünün türevi (B') değerleri hesaplandı ve bu değerler sırasıyla 5.194 \AA , 109.3 GPa ve 4.36 olarak bulundu. Literatürdeki mevcut deneysel çalışmalarda bulunan örgü sabiti değerleri 5.187 \AA (Vielhaber & Luo, 1967), 5.189 \AA (Pietrokovsky, 1954), 5.178 \AA (Rong-Yao & Qi-Guang, 1986) ve 5.145 \AA (Paufler, 1977) olarak rapor edilmiştir. Bulk modülü ve türevi için bugüne kadar yapılmış herhangi bir çalışma yoktur.

Diğer taraftan, bu malzemenin termodinamik stabilitesini değerlendirmek için Ti_3Hg kristalinin formasyon entalpisi aşağıdaki ifadelerden hesaplandı (Chen et al., 2020); (Zhang, Huang, Ma, Yu, & Jiang, 2018):

$$\Delta H = E_{\text{toplam}} - 6E_{\text{bulk}}(\text{Ti}) - 2E_{\text{bulk}}(\text{Hg})/8 \quad (1)$$

Buradaki ΔH oluşum entalpisi, E_{toplam} toplam hücre enerjisi, E_{bulk} bu alaşımın bulk halindeki toplam enerjisini temsil eder ve hücre başına toplam formül sayısı anlamına gelir. Yukarıdaki denklemden Ti_3Hg kristalinin oluşum entalpi değeri birim formül başına -0.385 eV olarak hesaplandı. Negatif sonuçlar deneylerde Ti_3Hg kristalinin oluşmasının mümkün olduğunu ve

Ti₃Hg intermetaliklerinin yapısının termodinamik açıdan stabil olduğunu göstermektedir (Rizwan et al., 2023). Bu alaşım için mevcut deneysel çalışmalarda bulunan formasyon entalpi değerleri ise birim hücre başına -0.342 eV (Flükiger, 1987), -0.301 eV (De Boer, Boom, & Miedema, 1980), -0.286 eV (Ramaprabhu, Rajalakshmi, & Weiss, 1990) ve -0.341 eV (Machlin & Whang, 1978) şeklindedir. Sonuç olarak, mevcut çalışmada Ti₃Hg hesaplanan örgü sabiti ve formasyon entalpi değerlerinin literatürdeki verilerle iyi bir şekilde örtüştüğü söylenebilir.

3.2. Mekanik Özellikler

Herhangi bir bileşiğin mekanik davranışını açıklamak için tek kristal elastik sabitleri çok önemli parametrelerdir. Kübik yapılu bir sistem durumunda yalnızca üç bağımsız kristal elastik sabit vardır: C_{11} , C_{12} ve C_{44} . Bu çalışmada A15-tipi yapıdaki Ti₃Hg alaşımının elastik sabitleri “zor-zorlanma yöntemi” kullanılarak hesaplandı. Mekanik stabilite, Born-Huang kriterleri (Born, 1940) kullanılarak elastik sabitlerden belirlenir:

$$C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} > |C_{12}|, (C_{11} + 2C_{12}) > 0 \quad (2)$$

Mevcut araştırmanın hesaplanan elastik sabitleri Tablo 1’de mevcut çalışma ile birlikte sunulmaktadır ve mekanik stabilite kriterlerini karşılar, bu da dikkate alınan Ti₃Hg alaşımının mekanik olarak stabil olduğunu gösterir. Bunun yanı sıra hesaplanan değerler ile literatürde var olan değerler iyi bir biçimde örtüşmektedir.

Tablo 1. Ti₃Hg alaşımı için hesaplanan elastik sabitler

	Kaynak	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)
Ti ₃ Hg	Bu çalışma	237.84	59.04	63.99
	(Kube, 2017)	232.00	61.83	58.29

Elde edilen elastik sabitleri yardımıyla Voigt-Reuss-Hill yaklaşımı kullanılarak incelenen bileşiklerin Bulk modülü (B), Kayma modülü (G), B/G oranı, G/B Frantesvich oranı, Young Modülü (E) ve Poisson oranı (ν) gibi temel mekanik özellikleri hesaplandı ve Tablo 2’de sunuldu.

Tablo 2. Ti₃Hg alaşımı için hesaplanan mekaniksel parametreler

A15	B (GPa)	G (GPa)	B/G	G/B	E (GPa)	ν	A
Ti ₃ Hg	118.64	73.18	1.62	0.617	182.09	0.254	0.716

Yığın modülü B , Birch-Murnaghan durum denkleminin yanı sıra aşağıdaki formül kullanılarak elastik sabitlerden elde edildi (Rahaman & Ali, 2018):

$$B = (C_{11} + 2C_{12})/3 \quad (3)$$

B 'nin Birch-Murnaghan denkleminde elde edilen değeri 109.3 GPa elastik sabitlerden elde edilen 118.64 GPa ile iyi bir uyum içerisindedir. Bu da çalışmamızın tutarlılığının iyi olduğunu göstermektedir.

Malzemelerin anizotropisi kayma anizotropisi tarafından belirlenir ve A faktörü hesaplanan elastik sabitler cinsinden aşağıdaki formüle göre belirlenir (Wu et al., 2020):

$$A = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12}) \quad (4)$$

İzotropik kristaller için kayma anizotropik faktörünün $A = 1$ olduğu, anizotropik kristaller için ise $A \neq 1$ olduğu iyi bilinmektedir. Dolayısıyla Tablo 4'ten incelenen Ti_3Hg alaşımının anizotropik malzeme olduğunu söyleyebiliriz.

Pugh oranı (Pugh, 1954) ve Frantesvich oranı (H.-M. Huang, Jiang, & Luo, 2017) malzemenin sünek (kırılgan) özellikleri hakkında göreceli bilgi sağlayabilir. $B/G > 1.75$ ($G/B < 0.571$) ise malzeme sünek bir davranış sergiler, aksi takdirde kırılgan davranış öngörülmektedir. Bu oranlardan elde edilen sonuçlar bu alaşımın kırılgan bir yapı sergilediğini göstermektedir.

Ayrıca, Young modülü (E) ve Poisson oranı (ν), Bulk (B) ve Kayma modülünden (G) aşağıdaki ilişkilerle elde edilebilir (Wu et al., 2020):

$$E = (9BG)/(3B + G) \quad (5)$$

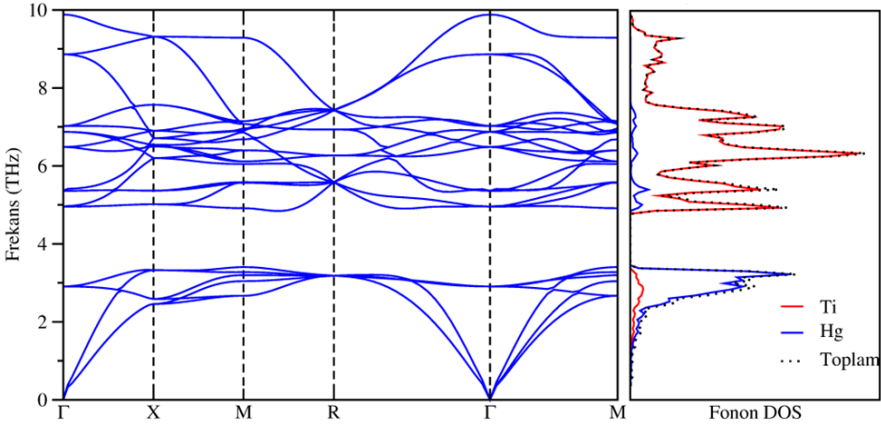
$$\nu = (3B - 2G)/(6B + 2G) \quad (6)$$

Bir malzemenin Young modülü, sertliği karakterize etmek için kullanılan olağan bir parametredir. E 'nin daha yüksek değeri çalışılan malzemenin daha sert olduğunu gösterir. Ti_3Hg alaşımının hesaplanan Young modülü 182.09 GPa olarak bulunmuştur. Bunun yanı sıra karşılaştırma yapabilmek için A15-tipi kübik yapıdaki Zr_3Hg alaşımının da Young modülü hesaplanmış ve 150.13 GPa olarak bulunmuştur. Görüldüğü üzere iki malzeme arasında Ti_3Hg 'nin daha sert olduğu açıkça görülmektedir, çünkü Young modülü bu bileşik için daha yüksektir. Ayrıca Poisson oranı, katı malzemelere etki eden kuvvetlerin karakterini belirleyen önemli bir parametredir. Malzemeyi oluşturan atomlar arasındaki kuvvetler, eğer ν değeri

0.25 ile 0.50 arasındaysa merkezidir. Ti_3Hg 'nin Poisson oranı bu aralıkta yer alması atomlar arası kuvvetlerin merkezi olduğunu gösterir.

3.3. Dinamik ve Termodinamik Özellikler

Dinamik özelliklerinin bilinmesi; faz geçişi, termodinamik kararlılık, taşınım, termal özellikler ve elektron-fonon etkileşimleri gibi birçok malzeme özelliğinin belirlenmesinde önemli bir rol oynar. Ti_3Hg 'nin yüksek simetri yönleri boyunca hesaplanan fonon-dağılım eğrileri ve parçalı fonon durum yoğunlukları Şekil 3'de gösterilmektedir.



Şekil 3: Ti_3Hg 'nin fonon dispersiyon eğrisi ile toplam ve parçalı durum yoğunluğu eğrisi.

Bu sistemlerin birim hücresinde 8 atom bulunur. Böylece, 6 akustik, 18 optik dal olmak üzere toplam 24 fonon dalı vardır. Bu alaşım için hesaplanan fonon dağılım eğrileri, çalışılan kübik yapıda malzemenin pozitif fonon frekanslarıyla dinamik olarak kararlı olduğunu gösterir. Ti_3Hg için parçalı fonon dağılım eğrisinden, akustik dallarda Hg atomu baskınken, optik dallarda Ti atomunun katkısı daha baskındır. Bu farklılık birim hücredeki Ti ve Hg atomları arasındaki kütle farkından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca akustik ve optik fonon dalları arasında belirgin bir bant boşluğu bulunmaktadır ve bu değer 1.439 THz olarak ölçülmüştür.

Isı kapasitesi (C_v), entropi (S), titreşimsel serbest enerji (ΔF) ve iç enerji (ΔE) gibi termodinamik değişkenlerin sıcaklıkla değişimleri yarı harmonik yaklaşım (Maradudin, Montroll, Weiss, & Ipatova, 1963) ile aşağıdaki denklemler kullanılarak elde edildi (Candan, Akbudak, Uğur, & Uğur, 2019).

$$C_V = rk_B \int_0^{\infty} g(w) \left(\frac{\hbar w}{2k_B T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar w}{k_B T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\hbar w}{k_B T}\right) - 1 \right]^2} dw \quad (7)$$

$$S = rk_B \int_0^{\infty} g(w) \left\{ \left(\frac{\hbar w}{2k_B T} \right) \left[\cot h\left(\frac{\hbar w}{2k_B T}\right) - 1 \right] - \ln \left[1 - \exp\left(\frac{-\hbar w}{k_B T}\right) \right] \right\} dw \quad (8)$$

$$\Delta F = rk_B T \int_0^{\infty} g(w) \ln \left[2 \sinh \frac{\hbar w}{2k_B T} \right] dw \quad (9)$$

$$\Delta E = \frac{1}{2} r \int_0^{\infty} g(w) (\hbar w) \cot h\left(\frac{\hbar w}{2k_B T}\right) dw \quad (10)$$

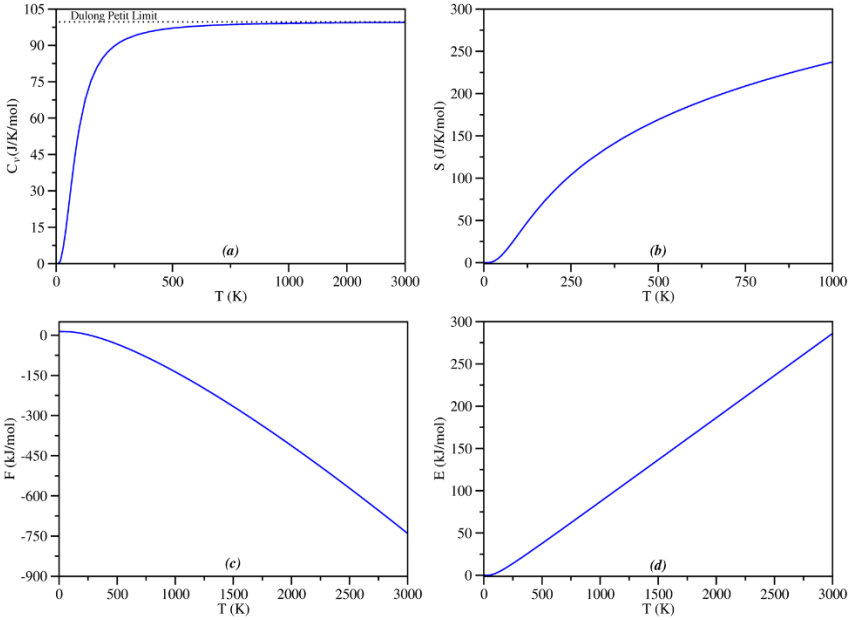
Ti₃Hg için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak elde edilen C_v , S , F ve E eğrileri sırasıyla Şekil 4 (a-d)'de verilmiştir.

Şekil 4 (a), bu malzeme için sabit hacimde özgül ısı (C_v) sıcaklığa karşı değişimini göstermektedir. C_v düşük sıcaklıklarda (T ≤ 200 K) hızlı bir artış göstermektedir. Fakat yüksek sıcaklıklarda ise artış hızı yavaşlar ve Dulong-Petit sınırına yaklaşır.

Bu alaşım için S'nin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak değişimi Şekil 4 (b)'de gösterilmektedir. Eğrinin 0 K'de sıfır entropi değerinden başladığı ve sıcaklık artışıyla birlikte üstel olarak arttığı görülmektedir ve sıcaklığın artması malzemenin titreşim entropisinin artmasına neden olur.

Şekil 4 (c)'de, serbest enerjinin (F) sıcaklıkla değişimini sunulmuştur; bu bileşik için artan sıcaklıkla birlikte azaldığı görülmektedir. Sıfır noktası hareketi nedeniyle titreşim ve serbest enerjilerin sıfır sıcaklık değerleri yok olmaz.

Şekil 4 (d), 300 K'ye kadar düşük sıcaklıklarda ve yüksek sıcaklıklarda titreşim enerjisinin (E) kademeli artışını gösterir; yani E, için neredeyse doğrusal olarak artar çıkarımı yapılabilir.



Şekil 4: Ti_3Hg 'nin (a) için özgül ısı kapasitesi, (b) entropi, (c) serbest enerji ve (d) iç enerjiye karşı sıcaklık değişimleri

4. SONUÇLAR

Ti_3Hg için hesaplanan formasyon entalpisi, fonon dağılımı ve elastik sabitler bu malzemenin termodinamik, dinamik ve mekanik olarak stabil olduğunu gösterir. Bu alaişım için elde edilen yapısal parametreler ve elastik sabitler ile literatürdeki mevcut sonuçlar arasında oldukça iyi bir uyum vardır. Ayrıca, B/G (Pugh) ve G/B (Frantesvich) oranına göre A15 tipi kübik yapıda bu malzeme kırılğan karakteristiğe sahiptir. Bu alaişımın termodinamik özelliklerinde, yüksek sıcaklık limitlerinde özgül ısı değerlerinin Dulong-Petit sınırına yaklaştığı görülmüştür.

KAYNAKÇA

- Born, M. (1940). On the stability of crystal lattices. I. Paper presented at the Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society.
- Buenconsejo, P. J. S., Kim, H. Y., & Miyazaki, S. (2009). Effect of ternary alloying elements on the shape memory behavior of Ti–Ta alloys. *Acta materialia*, 57(8), 2509-2515.
- Candan, A., Akbudak, S., Uğur, Ş., & Uğur, G. (2019). Theoretical research on structural, electronic, mechanical, lattice dynamical and thermodynamic properties of layered ternary nitrides Ti₂AN (A= Si, Ge and Sn). *Journal of Alloys and Compounds*, 771, 664-673.
- Chen, J., Zhang, X., Zhu, S., Ma, H., Li, X., Yu, H., & Wang, F. (2020). Elastic anisotropy and thermodynamics properties of BiCu₂PO₆, BiZn₂PO₆ and BiPb₂PO₆ ceramics materials from first-principles calculations. *Ceramics International*, 46(7), 8575-8581.
- De Boer, F., Boom, R., & Miedema, A. (1980). Enthalpies of formation of liquid and solid binary alloys based on 3d metals: I. Alloys of scandium, titanium and vanadium. *Physica B+ C*, 101(3), 294-319.
- Ding, Y., Pan, M., Deng, S., & Zhao, Y. (2014). A multi-scale point of view on the structure–property relationships of A15 superconductors. *Journal of Modern Transportation*, 22, 122-126.
- Flükiger, R. (1987). Atomic Ordering, Phase Stability and Superconductivity in Bulk and Filamentary 15 Type compounds.
- Geetha, M., Singh, A. K., Asokamani, R., & Gogia, A. K. (2009). Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants–A review. *Progress in materials science*, 54(3), 397-425.
- Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., . . . Dabo, I. (2009). QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of physics: Condensed matter*, 21(39), 395502.
- Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B), B864.
- Huang, H.-M., Jiang, Z.-Y., & Luo, S.-J. (2017). First-principles investigations on the mechanical, thermal, electronic, and optical properties of the defect perovskites Cs₂SnX₆ (X= Cl, Br, I). *Chinese Physics B*, 26(9), 096301.
- Huang, L.-F., Grabowski, B., Zhang, J., Lai, M.-J., Tasan, C. C., Sandlöbes, S., . . . Neugebauer, J. (2016). From electronic structure to phase diagrams: A bottom-up approach to understand the stability of titanium–transition metal alloys. *Acta materialia*, 113, 311-319.
- Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A), A1133.

- Kube, C. M. (2017). Iterative solution to bulk wave propagation in polycrystalline materials. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 141(3), 1804-1811.
- Kwasniak, P., Muzyk, M., Garbacz, H., & Kurzydłowski, K. (2015). Clustering of O–X, X=(Ag, Al, Ga, Sn, Sc, Zn, Zr) point defects in hexagonal Ti: formation mechanism and ductility variations. *Materials Chemistry and Physics*, 154, 137-143.
- Machlin, E., & Whang, S. (1978). A15—A structure stabilized by crystal field distortion of “exotic” elements at chain sites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 39(6), 607-615.
- Maradudin, A. A., Montroll, E. W., Weiss, G. H., & Ipatova, I. (1963). *Theory of lattice dynamics in the harmonic approximation* (Vol. 3): Academic press New York.
- Niinomi, M. (2002). Recent metallic materials for biomedical applications. *Metallurgical and materials transactions A*, 33, 477-486.
- Paufler, P. (1977). On the atomic size in Cr₃Si-type (A-15) phases. *Kristall und Technik*, 12(7), 667-672.
- Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 3865.
- Pietrokowsky, P. (1954). A cursory investigation of intermediate phases in the systems Ti–Zn, Ti–Hg, Zr–Zn, Zr–Cd, and Zr–Hg by X-ray powder diffraction methods. *JOM*, 6, 219-226.
- Pugh, S. (1954). XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 45(367), 823-843.
- Rahaman, M. Z., & Ali, M. L. (2018). Insight into the physical properties of two niobium based compounds, Nb₃Be and Nb₃Be₂, via a first principles calculation. *Chinese Journal of Physics*, 56(4), 1386-1393.
- Ramaprabhu, S., Rajalakshmi, N., & Weiss, A. (1990). Solubility of hydrogen in Ti₃In. *Journal of the Less Common Metals*, 157(1), 85-95.
- Rizwan, M., Ullah, H. M. N., Usman, Z., Yasin, M. W., Ali, Q., & Ali, S. S. (2023). Effect of electronic alteration on hydrogen storage and optical response in NaMgF₃ using DFT approach. *International Journal of Hydrogen Energy*.
- Rong-Yao, W., & Qi-Guang, L. (1986). Structure of A15 compounds. *physica status solidi (a)*, 96(2), 397-406.
- Stewart, G. R. (2015). Superconductivity in the A15 structure. *Physica C: Superconductivity and its Applications*, 514, 28-35.
- Subhashree, G., Sankar, S., & Krithiga, R. (2014). Superconducting properties of A₃Sb (A= Ti, Ta) Compound: an ab-initio approach. *High Temperatures-High Pressures*, 43(6).

- Vielhaber, E., & Luo, H.-L. (1967). New A-15 phases. *Solid State Communications*, 5(4), 221-223.
- Wang, S., & Ye, H. (2003). First-principles study on elastic properties and phase stability of III–V compounds. *physica status solidi (b)*, 240(1), 45-54.
- Wu, Y., Bao, L., Wang, X., Wang, Y., Peng, M., & Duan, Y. (2020). Insight into structural, electronic, elastic and thermal properties of A15-type Nb₃X (X= Si, Ge, Sn and Pb) compounds. *Materials Today Communications*, 25, 101410.
- Zhang, X., Huang, W., Ma, H., Yu, H., & Jiang, W. (2018). First-principles prediction of the physical properties of ThM₂Al₂₀ (M= Ti, V, Cr) intermetallics. *Solid State Communications*, 284, 75-83.

BÖLÜM 3

LaZrO₃ BİLEŞİĞİNİN YAPISAL, MEKANİK DİNAMİK VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN AB-INITIO YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ

Doç. Dr. Osman ÖRNEK¹

DOI: <https://dx.doi.org/10.5281/zenodo.10383599>

¹Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Kırşehir, Türkiye, 0000-0001-6953-5001, osmanornek@ahievran.edu.tr

GİRİŞ

Perovskit, adını Rus mineralog L.A. perovskit'ten almıştır. Bakır oksit perovskite yapılarının yüksek sıcaklıkta süperiletken malzemelerde kullanılmasından sonra, teknolojik açıdan perovskite malzemelere büyük bir ilgi olmuştur (Bednorz & Müller, 1986). Ayrıca organik bazlı perovskitler, kristalografik yapılarında kristal kafes boyutunun artması ve yarı iletkenenden metale geçişin anlaşılmasıyla elektronik uygulamalar açısından önemli bir malzeme haline gelmiştir (Mitzi, 2001).

Perovskitlerle malzemelerin en önemli özelliklerinden biri ise boyutları artmasına rağmen yasak enerji aralığının küçülmesidir(Kojima vd, 2009). Enerji ile ilgilenen bilim adamları güneş pili uygulamalarında, yasak enerji aralığının küçük olması nedeniyle Perovskitle malzemeler tercih sebebi olmuş ve yakın gelecekte güneş pili uygulamalarında potansiyel aday haline gelmiştir(Etgar vd., 2012).

Benzersiz bir kristal formüle sahip olan Perovskitler ABX_3 formülüyle gösterilir. (Temiz Enerji Enstitüsü Üniversitesi, 2020). Perovskite bileşikler bilimsel çalışmalarda büyük ilgi görmektedir. Operasyonel yöntemleri henüz yeni olduğundan, perovskitlerin temel fiziği ve kimyası hakkında daha fazla araştırma yapmak için büyük fırsatlar gözlemlenmemektedir. Ayrıca, son birkaç yılda gösterildiği gibi, perovskite formülasyonları, üretim teknikleri ve mühendislik iyileştirmeleri, güç dönüşüm verimliliğinde önemli artışlara yol açmış, yeni cihazların verimi Haziran 2018 itibarıyla %23'e ulaşması sağlanmıştır (Ossila,2018). Güneş pili verimliliği %40'a kadar galyum arsenit kullanılarak elde edilir, ancak bu son derece maliyetli bir yöntemdir. Bu yöntem maliyeti nedeniyle yalnızca uzay teknolojilerinde kullanılmaktadır. Yaygın bir yöntem olan silikon bazlı güneş pilleri %20 verime sahiptir, ancak henüz bu seviyeye ulaşamamıştır. Perovskite güneş pilleri %20 verimliliğe sahiptir ve daha uygun maliyetlidir. Perovskite güneş pillerinde güneş ışığını absorbe eden aktif katmanda kurşun, kalay gibi metalik malzemeler kullanılmaktadır. Çoğunlukla tercih edilen bu malzemeler pahalı değildir. Bundan dolayı üretimi kolaydır. Değişik dalga boylarındaki ışığa tepki vererek aynı güneş ışığından daha fazla elektrik elde edilmesi sağlanır. Güneş pillerinde tercih edilen ve maliyet açısından uygun ve performans açısından iyi sonuçlar içeren perovskite güneş pilleri kurşun ihtiva etmektedir. Bundan

dolayı sağlık alanında istenmeyen etkiler yapacağı düşünüldüğünden kullanımı sınırlandırılmıştır (Oltulu, Y., 2020).

Perovskite tipi oksit malzemelerin elektronikteki birçok uygulaması son on yılda büyük ilgi görmektedir. Bu uygulamalar, kalıcı bellekler, yüksek yoğunluklu dielektrik bellekler, soğutulmamış kızılötesi dedektörlerin yanı sıra sensörler, aktüatörler ve elektrotlar gibi çeşitli cihazlar için bu malzemelerin ferroelektrik, piroelektrik, yüksek geçirgenlik ve piezoelektrik özelliklerinden faydalanılmaktadır (Lines&Glass,1977).Güvenilirlik ve tekrarlanabilirlik bu cihazların çoğunun imalatında önemli konulardır. Yorulma, baskı ve tutma gibi güvenilirlik parametrelerini iyileştirmeye yönelik bir yol gösterici, malzemedeki kusur yoğunluğunu kontrol etmektir. Her ne kadar bazı dökme malzemeler için kusur modelleri literatürde rapor edilmiş olsa da(Hu vd.,1977) ince film malzemelerdeki kesin kusur yapısı daha karmaşık olabilir ve iyi anlaşılmamıştır. Bu nedenle, ince filmlerin yanı sıra dökme malzemelerde de gelişmiş kusur karakterizasyonu önemlidir.

Pozitron imha spektroskopisi (PAS) ince film ve dökme malzemelerdeki açık hacim ve ikame kusurlarını karakterize etmek için kullanılan değerli bir araç haline gelmiştir. Bu tekniğin sayısız avantajlarından bazıları, tahribatsız olması, özel bir numune hazırlama gerektirmemesi ve yerinde çalışmalar için potansiyele sahip olmasıdır. Geçmişte PAS yöntemi metaller, yarı iletkenler ve polimerlerdeki kusurları araştırmak için yaygın olarak kullanılmıştır.Ancak çok az bir çalışma için teorik(McMullen vd.,1977) ve deneysel (Dai vd.,1991) araştırmalar yapılmıştır. Perovskite yapılı metal oksitlerin toplu formları vardır ve bu malzemelerin ince filmlerini araştırmak için PAS tekniği ancak son zamanlarda uygulanmıştır(Keeble vd.,1998).Perovskite malzemeleri, geniş uygulama alanları ve özelliklerinden dolayı çok önemli bir malzeme sınıfı olan ABO_3 formülüne sahiptir. Kapasitörler, yüksek sıcaklık membranları ve gaz ayırıcıları, yakıt hücreleri, piller, ara bağlantı malzemeleri vb. gibi çok çeşitli alanlarda kullanılırlar.

Bu çalışmada $Pm\bar{3}m$ uzay grubu ile O_3 'ü yapısal, mekanik, elektronik ve termodinamik özellikleri açısından inceledik. Bu veriler, yazarların bilgisi dahilinde ilk ve kapsamlı araştırma olacaktır. Yapılan literatür araştırmasında $LaZrO_3$ bileşiğinin mekanik ve termodinamik özelliklerinin incelendiği ile ilgili bir çalışma bulunamamıştır. Bu çalışmada, $Pm\bar{3}m$ uzay grubu, kübik

fazda kararlı olan LaZrO_3 bileşiğinin mekanik ve dinamik özellikleriyle ilgili kapsamlı bir çalışma sunulmuştur. LaZrO_3 bileşiğinin özellikleri ile yapılan bu çalışma ilk teorik çalışma olması nedeniyle, hem literatüre bilimsel olarak katkı sağlayacak ve hem de deneysel çalışmalara öncülük edecektir.

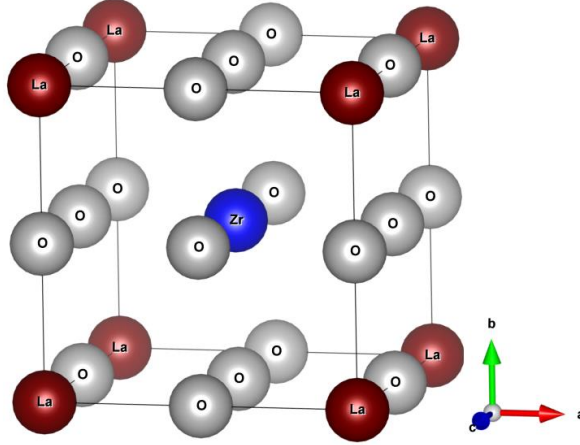
Ancak bu kadar pahalı malzemelerin üretilmesi ve deneysel olarak incelenmesi oldukça zor ve maliyetlidir. Fakat, bu tür malzemeleri üretmek ve deneysel olarak incelemek bir hayli zor ve masraflıdır. Bundan dolayı, hızlı ve güvenilir bir yöntemle bu tür malzemeleri incelemek gerekmektedir. Bu gibi durumlarda *Ab-initio* hesaplamaları malzeme bilimcileri ve fizikçiler tarafından oldukça fazla tercih edilen bir yöntemdir. *Ab-initio* yöntemi, deneysel parametrelere ihtiyaç duyulmadan, herhangi bir maliyet gerektirmeyen malzemenin temel durum özellikleri hakkında detaylı bilgiler vermektedir.

HESAPLAMA YÖNTEMİ

LaZrO_3 perovskite bileşiği için yapılan hesaplamalarda, sözde potansiyeller, Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GGA) (Perdew vd., 1992) dikkate alınarak Perdew-Burke-Ernzerhof tarafından bilinen formda kullanılmıştır. Tüm hesaplamalar Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) temel alınarak Quantum-Espresso kodları (Baroni, Giannozzi, & Testa, 1987) ile yapılmıştır. Dengedeki LaZrO_3 perovskite bileşiğinin örgü sabitini elde etmek için kayma enerjisi alınarak farklı örgü sabiti değerlerine karşılık gelen toplam enerjiler hesaplanmıştır. Hesaplamalarda kesilim enerjisi olarak 40 Ryd ve smearing parametre değeri $\sigma=0.02$ Ry. değeri kullanılarak yapısal parametreler çerçevesinde LaZrO_3 perovskite bileşiği için örgü sabitleri ile Bulk modülü hesaplandı. Bu değerler kullanılarak elektronik ve elastik özellikler araştırıldı. Rastgele dalga vektörlerindeki dinamik matrisler, Fourier dekonvolüsyonu kullanılarak bu ağ üzerinde değerlendirildi. Elastik sabiti hesaplamaları için Thermo_pw programı kullanılarak enerji-strain tekniği ile elde edildi.

BULGULAR

Yapısal Özellikler



Şekil 1. LaZrO₃ bileşiğinin kristal yapısı

LaZrO₃ perovskite bileşiğinin $Pm\bar{3}m$ kristal yapısının görüntüsü Şekil 1'de verilmiştir. Bu bileşik Şekil.1'de görüldüğü üzere kübik yapıda kristalize olmaktadır. Wyckoff pozisyonları: LaZrO₃ perovskite bileşiği $Pm\bar{3}m$ uzay grubu yapısında La atomları 1a (0, 0, 0) Wyckoff konumlarına yerleşirken Zr atomları 1b (1/2, 1/2, 1/2), O atomları ise 3c (1/2, 1/2, 1/2) konumlarına yerleşmiştir. Tablo.1'de, LaZrO₃ perovskite bileşiğinin atomik pozisyonları verilmiştir.

Tablo.1 LaZrO₃ perovskite bileşiğinin Atomik pozisyonları

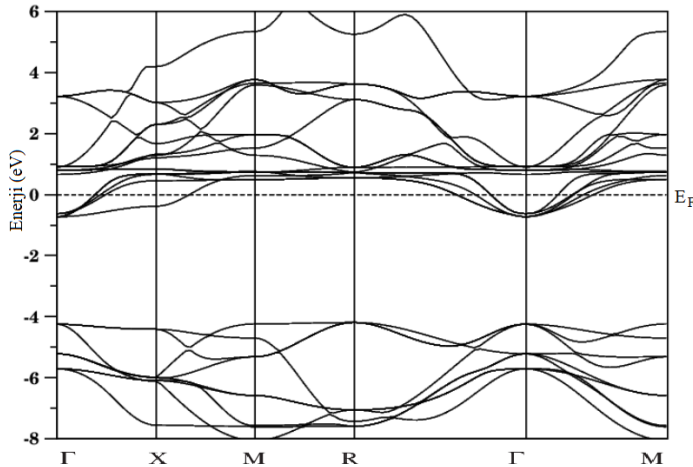
Wyckoff	Element	x	y	z
1a	La	0	0	0
1b	Zr	1/2	1/2	1/2
3c	O	1/2	1/2	0

Bu çalışmadaki LaZrO₃ perovskite bileşiği $Pm\bar{3}m$ uzay grubunda ve kübik yapıda kristalleşir. İlk olarak örgü sabiti değeri hesaplandı. Daha sonra bu parametreler kullanılarak minimum enerji değerine ulaşmak için değiştirildi. Toplam enerjii en aza indirerek hücre geometrisinin detaylı

yapısal değişiklikleri yapıldı. LaZrO_3 perovskite bileşiğinin $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ yapısal değeri için örgü sabit değeri değeri $a_0 = 4,171\text{\AA}$ değeri bulunmuştur.

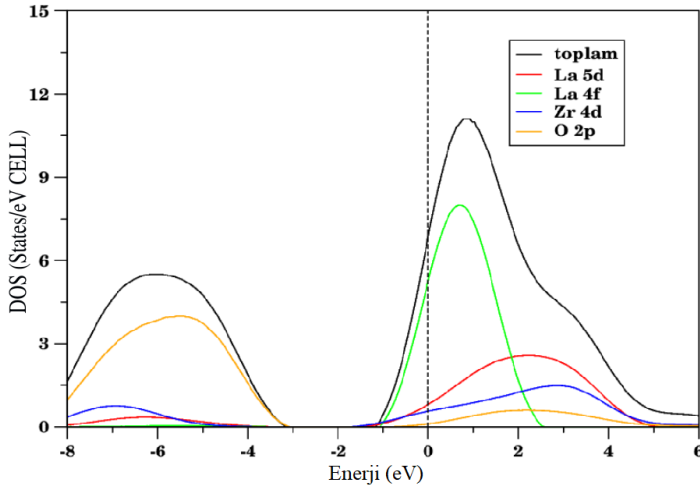
Elektronik Özellikler

LaZrO_3 perovskite bileşiğinin $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ uzay grubu için elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu hesaplamaları yapıldı ve sırasıyla ile Şekil.2 ve Şekil.3'te verilmiştir. Elektronik hesaplamalarda Fermi Enerji (E_F) seviyesi 0 eV kabul edildi. Fermi Enerji seviyesi kesikli çizgiyle gösterilmiştir. Fermi enerji seviyesinin altında yer alan bantlara valans bantları denir. Bu seviyenin üzerinde ise iletkenlik bantları yer almaktadır. Fermi Enerji seviyesinde Valans bandının en yüksek olduğu yer ile iletkenlik bandının en küçük değerini aldığı yer arasında yani bu iki nokta arasında boşluk bulunuyorsa malzememizin yalıtkan veya yarıiletken olabileceği durumu düşünülür. Bu bant (boşluk) değeri yaklaşık 3.5 eV değerinde ise malzeme yarıiletken, tersi durumda ise yalıtandır denilebilir. Fermi Enerji seviyesi civarında valans bantlarıyla iletkenlik bantları birbirinin üstünü örtüyorsa, malzememizin metal karakter taşıdığından bahsedilir. Şekil.2'de görüldüğü üzere Fermi Enerji seviyesi üstünde bantlar birbirinin üzerini örtmüş durumdadır. Yani diğer bir deyişle Fermi Enerji seviyesi üstünde bantlar birbirini kesmiştir.



Şekil 2. LaZrO_3 bileşiğinin yüksek simetri noktaları boyunca elektronik bant yapısı

Herhangi bir bant aralığı (boşluk) bulunmamaktadır. LaZrO_3 perovskite bileşiği $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ uzay grubunda kübük yapıda kristalleşen bileşiğimiz metalik karakter özelliğine sahip olduğunu söyleyebiliriz. Malzemenin elektronik yapısı özelliklerinin daha iyi anlayabilmemiz için toplam ve parçalı durum yoğunluğu hesaplarının yapılması gerekir. Şekil 3.'te görüldüğü üzere LaZrO_3 bileşiğinin durum yoğunluğu eğrileri hesaplanmış ve grafikleri çizilmiştir. Fermi Enerji seviyesi 0 eV olarak gösterilmiş ve kesikli çizgilerle temsil edilmiştir



Şekil 3. LaZrO_3 bileşiğinin durum yoğunluğu eğrileri

Fermi Enerji seviyesinde bantlar birbirinin üstünü örtmüştür. Dolayısıyla malzemenin metalik karakter özelliğine sahip bir malzeme olduğunu düşünebiliriz. Orbitalerden gelen elektronik katkıyı daha gözlemlersek; Fermi Enerji seviyesinin üstündeki gelen katkı La-4f, La-5d ve Zr-4d orbitallerinden gelen elektronlar tarafından sağlandığı görülmektedir.

Elastik Özellikler

Bir malzemenin mekanik olarak kararlı veya kararsız olduğunun ve sertlik özellikleri hakkında detaylı bilgi ikinci dereceden bağımsız elastik katsayı özellikleri olan (C_{ij}) elastik parametreleriyle belirlenir. Kübük $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ yapıda LaZrO_3 bileşiği için elastik parametreler hesaplanmıştır. Bir

malzemenin uygulanan basınca karşı tepkisi, o malzemenin yapısal kararlılığının tespit edilmesi ve bu tepki elastik sabitleri hakkındaki bilgilerle belirlenir. Bu durum elastik sabitler, atomlar arası bağlanmalar, sertlik, süneklik, kırılma ve mekanik kararlılık hakkında bilgiler vermektedir. Kübik yapılarda birbirinden farklı üç elastik sabiti (C_{11} , C_{12} ve C_{44}) değerleri vardır (Albayrak, 2022). Kübik yapılar için malzemenin mekanik kararlılığı hakkında bilgi veren Born kararlılık kriterlerini (Born & Huang, 1954) veren ifade;

$$C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} > |C_{12}|, (C_{11} + 2C_{12}) > 0 \quad (1)$$

Denklem (1)'de bulduğumuz elastik sabiti değerleri Born kararlılık kriterlerinde yerine konulduğunda $Pm\bar{3}m$ yapısında kübik $LaZrO_3$ bileşiğinin Born kararlılık kriterlerini sağladıkları ve dolayısıyla bileşiğin mekanik olarak kararlı olduğu sonucuna varılır. Cauchy basıncı olarak bilinen $C_{12} - C_{44}$ değerinin de pozitif olması bu bağlanmaların önemli ölçüde iyonik karakterli olduğuna destek vermektedir. Hesaplama neticesinde ortaya çıkan Poisson oranı, atomlar arası bağlanmalar hakkında bilgi vermektedir. Ayrıca kovalent bağlanmanın bir ölçüsü gibi de değerlendirilir. Bu oran 0,1'e yakınsa malzeme kovalent, 0,25'e yakınsa iyonik bağlanmadan söz edilir (Arıkan, vd., 2020). Bileşimimiz için bulduğumuz Poisson oranı 0,38'dir. Bulunan bu değer 0,25'e yakındır. Dolayısıyla $LaZrO_3$ perovskite bileşiğinin $Pm\bar{3}m$ yapısal değeri için iyonik karakterde olduğu sonucuna varılabilir.

Tablo 2. $LaZrO_3$ bileşiği için örgü sabiti, Bulk modülü, Elastik sabitler, Kesme modülü (GPa) ve B/G

Materyal	$a_0(\text{Å})$	B	C_{11}	C_{12}	C_{44}	G	B/G
$LaZrO_3$	4,171	160.662	299.841	91.073	8.157	29.785	5.394

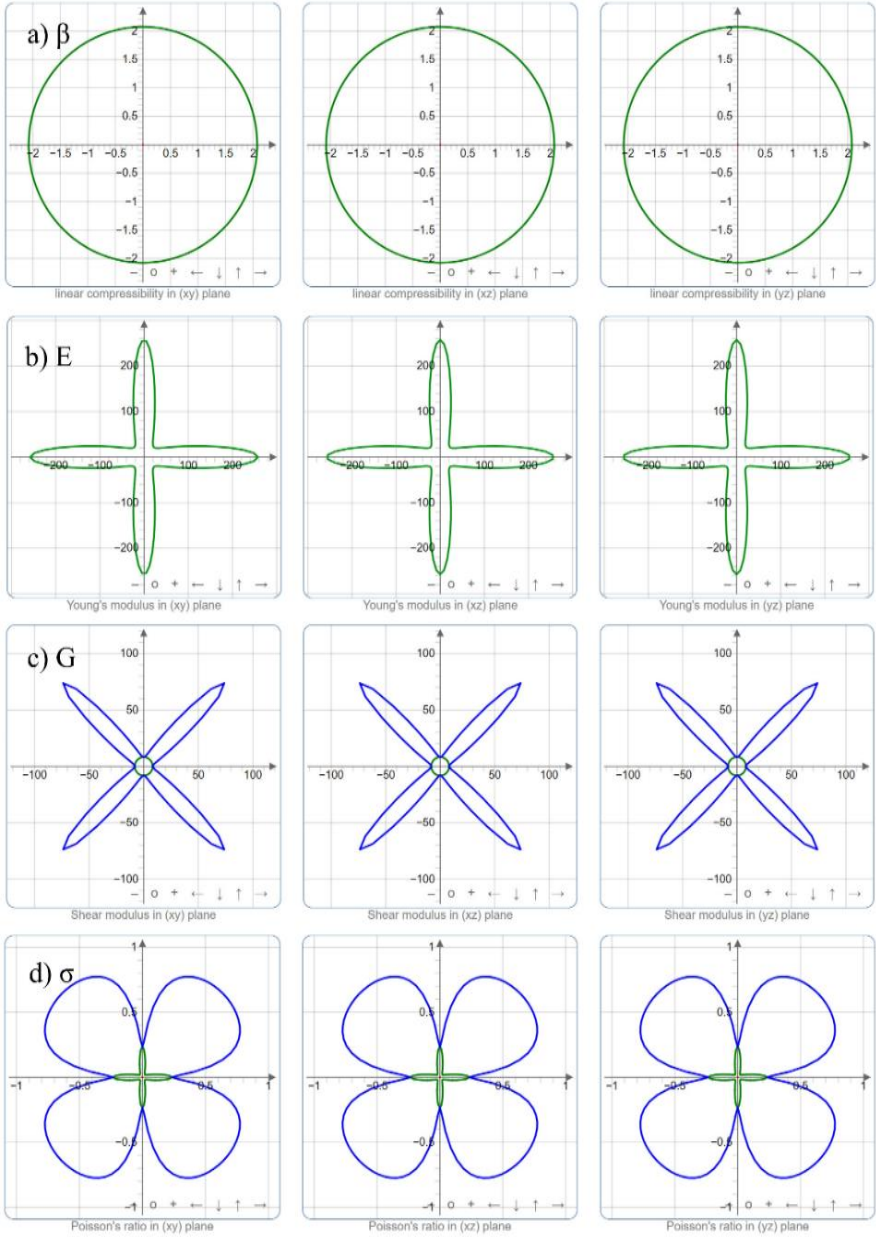
Malzememizin sertlik özellikleri de Tablo 3'te görülmektedir. Bu parametreler ikinci dereceden elastik sabiti değerleri kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplama ilk önce Bulk Modülü (B) hesaplandı, sonra elastik sabit değerleri ve basınç kullanarak şekil değişikliği direncini ifade eden Shear Modülü (G) hesaplanmıştır. G sertliği belirleyen

parametrelerdendir. Malzemenin sertlik değeri, o malzemenin yüzeyindeki başka bir malzemenin basıncına karşı gösterdiği direnç değerinin ölçüsüdür. Tablo.2 incelendiğinde Bulk modülü beklendiği gibi $C_{12} < B < C_{11}$ aralığında hesaplandı. Bulk modülü 100 GPa'dan daha büyüktür, buna göre bileşiğimizin sıkışabilirliğinin az olduğu anlaşılır. Bulduğumuz B/G oranı 1,75'ten büyükse malzemenin sünek, tersinde ise malzeme kırılğan karaktere sahip olduğu düşünebilir. Bu değer Pugh kriteri (Pugh, 1954) olarak kabul edilir. Tablo.2'deki değerler incelendiğinde, LaZrO_3 perovskite bileşiğinin kübik $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ yapısı için B/G oranı 5.394'tür. Bu değer 1,75'ten büyüktür. Dolayısıyla malzememizin sünek bir özelliğe sahip olduğu söylenebilir.

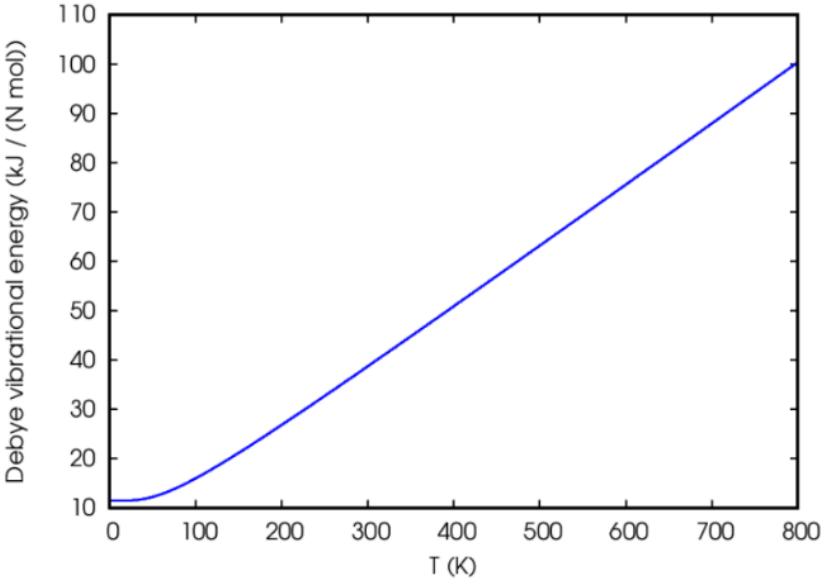
Tablo.3 LaZrO_3 bileşiğinin için hesaplanan Young modülü (GPa), Debye sıcaklığı, Poisson oranı ve Cauchy basınç değerleri (GPa)

Materyal	Referans	E	θ_D (K)	σ	CP=(C_{12} - C_{44})
LaZrO_3	Bu çalışma	82.675	244.646	0.38	82.916

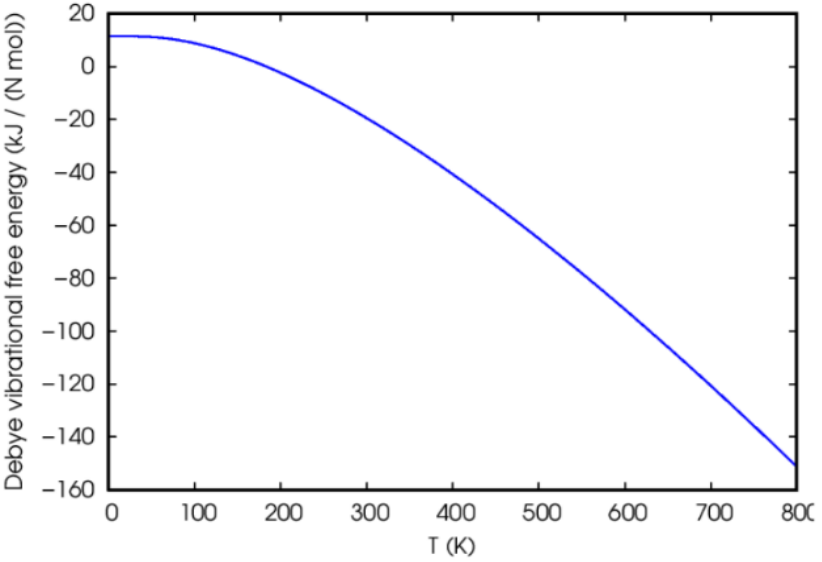
Young Modülü (E), malzemenin sertlik değerinin bir ölçüsü olarak kabul edilir. Bulk Modülü ve Poisson oranının değerlerinden, malzemeye çekme veya sıkıştırma kuvveti uygulandığında meydana gelen gerilim ya da uzama oranı değeri Young Modülü olarak kabul edilir. Young modülü sertliğin bir ölçütüdür ve ne kadar büyükse malzemeler de o denli serttir denilebilir. Tablo.3'te görüldüğü üzere hesaplanan Young modülü değeri 82.675 GPa olup bu değer, malzememizin fazla sert olmadığını gösterir. Bazı malzemelerin şekillenışı esnasında birtakım özellikleri de yönelime bağlı olarak değişmektedir. Bu şekilde özellikleri yönelime bağlı olan malzemelere anizotropik malzemeler denir. İzotropi değeri 1 olan izotropik malzeme, 1'den farklı olanlar ise anizotropik malzemelerdir. Hesaplanan bu değer 1'den farklı olduğu için LaZrO_3 anizotropik bir malzemedir. LaZrO_3 perovskite bileşiğinin kübik $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ yapısı için anizotropik olması nedeniyle ELATE kodları (Gaillac et al., 2016) kullanılarak Young modülünün, Bulk Modülünün, kayma/Shear modülünün ve Poisson oranının yöne bağlılığı hesaplanarak iki boyutlu olarak Şekil.4'te gösterilmiştir.



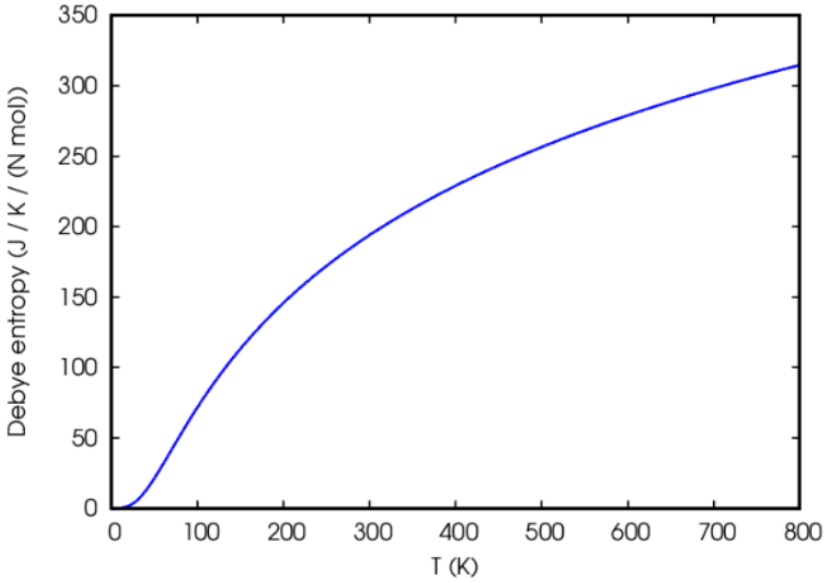
Şekil 4. LaZrO₃ perovskite bileşiğinin anizotropisinin 2D gösterimi, **a)** Doğrusal sıkıştırılabilirlik **b)** Young modülü, **c)** shear modülü, **d)** Poisson oranı



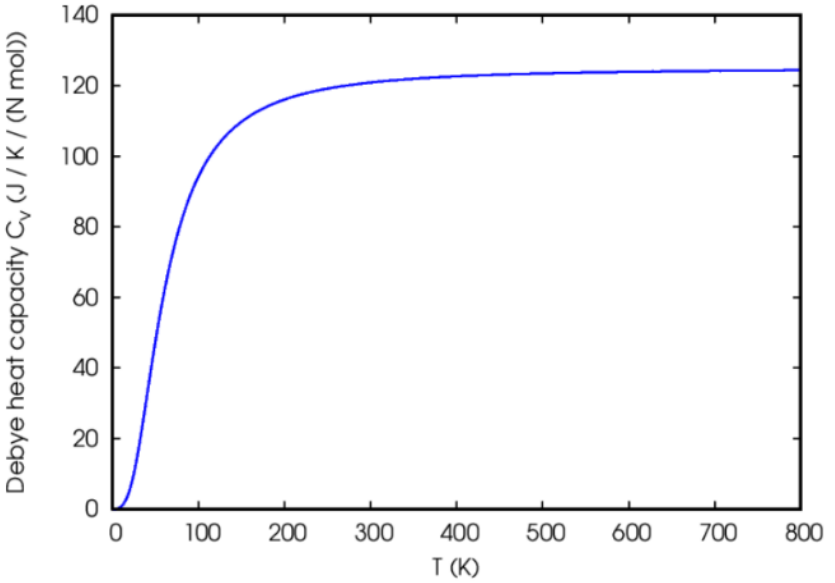
Şekli 5.a) LaZrO₃ perovskite bileşiğinin Debye titreşim enerjisinin sıcaklığa bağlı değişimi



Şekli 5.b) LaZrO₃ perovskite bileşiğinin serbest titreşim enerjisinin sıcaklığa bağlı değişimi



Şekil 5.c) LaZrO₃ perovskite bileşiğinin entropinin sıcaklığa bağlı değişimi



Şekil 5.d) LaZrO₃ perovskite bileşiğinin ısı sığasının sıcaklığa bağlı değişimi

LaZrO₃ perovskite bileşiğinin termodinamik özellikleri 0-800K aralığında incelenmiştir. Şekil5.a) ve Şekil 5.b),titreşim enerjisi ve serbest titreşim enerjisinin sıcaklığa bağlı değişimlerini göstermektedir. Bu

şekillerden açıkça görülmektedir ki, sıcaklıkla birlikte titreşim enerjisinin arttığı ve serbest titreşim enerjisinin de sıcaklıkla azaldığı görülmektedir. Bu durum, bileşiği meydana getiren atomlarının arasındaki düzensizliğin sıcaklıkla beraber arttığını ifade etmektedir. Entropi ise düzensizliğin bir göstergesidir ve Şekil.5.c)'de görülmektedir. Isı sığası ise düşük sıcaklıklarda hızla artış göstererek $T \sim 244.646$ K civarında bir maksimuma ulaşmakta ve daha sonra yavaşça artmaktadır. Debye sıcaklığından (500,59 K) sonra ise ısı sığası, Dulong-Petit limiti (Dulong & Petit,1819) olarak bilinen $\sim 3NR$ değerine yaklaşarak düzleşmektedir. Şekil5.d)'de bu durum görülmektedir.

SONUÇ

Bu çalışmada, yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanılarak, LaZrO_3 perovskite bileşiğinin kübik $\text{Pm}\bar{3}m$ yapısı için yapısal, elektronik ve elastik özellikleri incelenmiştir. LaZrO_3 perovskite bileşiğinin örgü parametre değeri $a_0 = 4,171$ Å olarak bulunmuştur. Bileşiminin elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri hesaplanmıştır. LaZrO_3 perovskite bileşiğinin kübik $\text{Pm}\bar{3}m$ yapısının metalik karaktere sahip olduğu görülmüştür. Daha sonra LaZrO_3 perovskite bileşiğinin elastik parametreleri hesaplanmıştır. Elde edilen verilerden $\text{Pm}\bar{3}m$ fazındaki LaZrO_3 perovskite bileşiğinin mekanik kararlı olduğu söylenebilir. Elastik sabiti değerlerinden Bulk, Young ve Shear modülü ile Poisson oranı parametreleri hesaplanmıştır. Malzemenin sertliği hakkında bilgi veren Bulk ve Shear modülü değerleri incelendiğinde, malzemenin sünek malzeme olduğu, hesaplanan Young modülü incelendiğinde malzemenin fazla sert olmadığı değerlendirilmektedir. Poisson oranına göre de LaZrO_3 perovskite bileşimini oluşturan atomların birbirine iyonik bağla ile bağlandıkları sonucuna varılmıştır. Ayrıca izotropi değeri 1'den farklı olduğu görülmüş ve malzemenin anizotropik olduğu görülmüştür ve iki boyutlu şekilleri verilmiştir. Termodinamik özelliklerinde ise Sıcaklık arttıkça ısı sığasının Dulong-Petit limitine doğru gittiği, sıcaklıkla birlikte bileşikteki düzensizliğin arttığı anlaşılmaktadır. Ayrıca titreşim enerjisinin sıcaklık arttıkça arttığı, serbest titreşim enerjisinin ise azaldığı görülmektedir.

KAYNAKÇA

- Albayrak, E.,(2022), XA yapıdaki Ti_2RuSn Ters-Heusler alaşımının yapısal, elektronik, elastik ve termodinamik özelliklerinin teorik olarak incelenmesi, *Journal of the Institute of Science and Technology*, 12(3), 1496 – 1505.
- Arikan, N., Dikici Yıldız, G., Yıldız, Y. G., & İyigör, A. (2020). Electronic, elastic, vibrational and thermodynamic properties of $HfIrX$ (X= as, Sb and Bi) compounds: insights from DFT-based computer simulation. *Journal of Electronic Materials*, 49, 3052-3062.
- Baroni, S., Giannozzi, P., & Testa, A. (1987). Green's-function approach to linear response in solids. *Physical review letters*, 58(18), 1861.
- Bednorz, J. G. & Müller, K. A. (1986). Possible High T_c Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System, 193, 267–271.
- Born, M. & Huang, K. (1954) *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Clarendon Press, Oxford.
- Clean Energy Institute University of Washington. (2020). Perovskites for Clean Energy. Retrieved May 8, 2023, from <https://www.cei.washington.edu/education/science-of-solar/perovskite-solarcell/>
- Dai, G. H., P., Lu, W., Huang, X. Y., Liu, Q. S., and Xue, W. R. (1991), A study of Pb vacancies and Pb-O vacancy pairs in doped $Pb_{0.85}Sr_{0.15}(Zr_{0.55}Ti_{0.45})O_3$ ceramics by positron annihilation, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2, 164.
- Etgar, L., Gao, P., Xue, Z., Peng, Q., Chandiran, A. K., Liu, B. & Grätzel, M. (2012). Mesoscopic $CH_3NH_3PbI_3/TiO_2$ Heterojunction Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society*, 134(42), 17396–17399.
- Gaillac R., Pullumbi P., Coudert F.X. (2016). ELATE: an open-source online application for analysis and visualization of elastic tensors. *J. Phys.: Condens. Matter* 28(27), 275201
- Hu, Y. H., Harmer, M. P., and D. M. Smyth (1984), J. Am. Solubility of BaO in $BaTiO_3$ *Ceram. Soc.* 68, 372
- Keeble, D. J., Nielsen, Krishnan, B., A., Lynn, K. G., Madhukar, Ramesh, S., R., and Young, C. F.(1998), Vacancy defects in (Pb, La)(Zr, Ti) O_3 capacitors observed by positron annihilation *Appl. Phys. Lett.* 73, 318.
- Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y., & Miyasaka, T. (2009). Organometal Halide Perovskites as Visible - Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *Journal of the American Chemical Society*, 131(17), 6050–6051.
- Lines, M. E. and Glass, A. M. (1977), *Principles and Applications of Ferroelectric and Related Materials*, Clarendon, Oxford.

- McMullen, T., Jena, P., S., Khanna N., L, Yi, and Jensen(1991), K. O., Positron trapping at defects in copper oxide supercon, Phys. Rev. B 43(13) ,10422
- Mitzi, D. B. (2001). Thin-Film Deposition of Organic–Inorganic Hybrid Materials. Chemistry of Materials, 13(10), 3283–3293
- Oltulu, Y. (2020, January 25). Perovskit Nedir? Perovskit Güneş Pilleri. Malzemebilimi.net. Retrieved May 9, 2023, from <https://malzemebilimi.net/perovskit-nedir-perovskit-gunes-pilleri.html>
- Ossila Ltd. (n.d.). Perovskites and Perovskite Solar Cells: An Introduction. Retrieved May 9, 2023, from https://www.ossila.com/pages/perovskites-and-perovskite-solar-cells-anintroduction?_pos=16&_sid=215a198a7&_ss=r#ref1
- Perdew, J. P., Chevary, J. A., Vosko, S. H., Jackson, K. A., Pederson, M. R., Singh, D. J., & Fiolhais, C. (1992). Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. Physical review. B, Condensed matter, 46(11), 6671–6687. <https://doi.org/10.1103/physrevb.46.6671>
- Petit, A. T. and Dulong, P. L. (1819). Recherches sur quelques points importants de la Théorie de la Chaleur. Annales de Chimie et de Physique, 10, 395-413
- Pugh S.F., XCII. (1954). Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. Philos. Mag. J. Sci. 45(367), 823–843.

BÖLÜM 4

N,N'-PENTAMETİLENBİS(P-TOLUENSÜLFONAMİT) (Ptpen) BİLEİĞİNİN SPEKTROSKOPİK VE ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN DFT METODUYLA İNCELENMESİ

Afif Abbas ALI¹
Prof. Dr. Hamit ALYAR²
Prof. Dr. Saliha ALYAR³

DOI: <https://dx.doi.org/10.5281/zenodo.10383684>

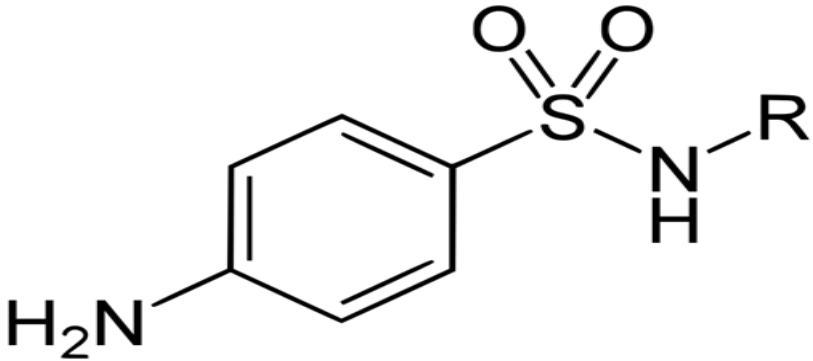
¹ Çankırı Karatekin Üniversitesi, Fenbilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Çankırı, Türkiye, abaasafif@gmail.com

² Çankırı Karatekin Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Çankırı, Türkiye, 0000-0002-8895-5017, halyar@karatekin.edu.tr

³ Çankırı Karatekin Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Çankırı, Türkiye, 0000-0001-7333-5248, saliha@karatekin.edu.tr

GİRİŞ

Sülfonamidler bakteriyel enfeksiyonların tedavisinde sistemik olarak kullanılan ilk etkili kemoterapötiklerdir. Sülfonamidlerin keşfinden hemen sonra kullanımının yaygınlaşmasıyla bakterilerin neden olduğu hastalıklarda önemli bir azalma gözlenmiştir. Sülfonamidler bulaşıcı hastalıkların tedavisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak zamanla penisilinler ve diğer kemoterapötiklerin keşfedilip uygulama alanına girmesiyle bunların önemi giderek azalmıştır. Bununla birlikte trimetoprim ve ormetoprim gibi maddelerle hazırlanan kombinasyonlar günümüzde bile birçok bakteriyel ve protozoal enfeksiyonun kontrolünde yaygın olarak kullanılmaktadır (Kayaalp, 1984; Kaya et al. 1997). Sülfonamidler ucuz tedaviye olanak sağlayan ilaçlardır (Hormazabal and Rogstad 1992; Samuelsen and Ervik 1997). Çünkü hem ucuzlar hem de en yaygın bakteriyel hastalıkların çoğuna etki etmektedirler (Kayaalp 1984; Katzung 1995; Timur and Timur 2003; Varó et al. 2012). Diyagramda gösterildiği gibi, sülfonamidlerin tipik formülü R-SO₂NH₂'dir; burada R, spesifik bir kimyasal gruptur (Şekil 1). Örneğin metansülfonamid CH₃SO₂NH₂ formülüne sahiptir. Sülfonik asitten başlayarak, herhangi bir sülfonamidi üretmek için bir amin grubu yerine bir hidroksil grubu ikame edilebilir.



Şekil 1 Sülfonamidlerin genel tanımı (Dorn ve vd. 2018)

Bu çalışmada kullanılan bileşik ilk kez Saliha Alyar tarafından sentezlenmiş ve yapısı FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR gibi spektroskopik yöntemlerle deneysel olarak aydınlatılmıştır (Alyar, 2009). Bu çalışmada

deneysel çalışmaları desteklemek amacıyla bileşiğin yapısı teorik olarak açıklığa kavuşturulmuş ve sonuçlar deneysel verilerle karşılaştırılmıştır. Ayrıca bu çalışmada bileşiğin HOMO-LUMO moleküler orbital enerjileri, doğrusal olmayan optik (NLO) özellikleri ve moleküler potansiyel enerji yüzeyi (MESP) haritası da incelenmiştir.

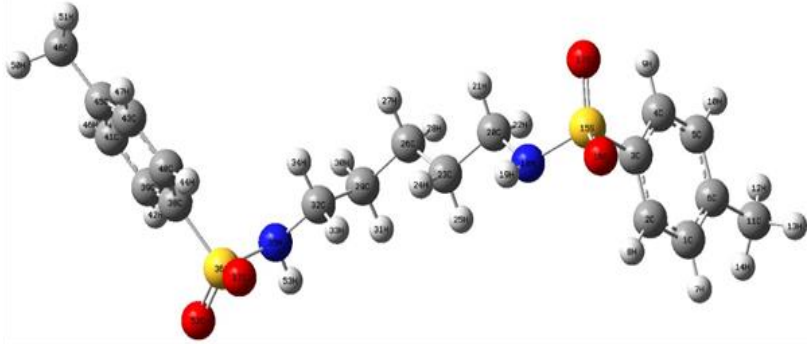
HESAPLAMA YÖNTEMİ

Hesaplamalar Gaussian 09 programında Becke'nin üç parametrelili enerji fonksiyonel hibrit yaklaşımı ve Lee-Yang ve Parr'ın korelasyon fonksiyonelinden (Becke, 1988) oluşan B3LYP teorisi (Lee ve diğerleri, 1998) kullanılarak yapılmıştır. Hesaplamalarda, polarizasyon etkisini ortadan kaldırmak için eklenen polarize fonksiyonların yanı sıra uyarılacak iyonik moleküllerdeki elektron yoğunluğunu modellemek için eklenen difüze fonksiyonları içeren 6-311++G(d,p) temel seti kullanıldı. İlk olarak molekülün kararlı yapısını bulmak için optimizasyon hesaplaması yapıldı. Daha sonra bu bileşiklerin titreşim frekansları aynı yöntem ve temel set kullanılarak hesaplandı. Titreşim frekanslarının hesaplanması sonucunda negatif frekans değerine rastlanmadı. Molekülün $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ hesaplamaları deneysel değerlerle karşılaştırmak amacıyla DMSO fazında hesaplandı.

Son olarak HOMO ve LUMO moleküler yörünge enerjileri, doğrusal olmayan optik özellikleri (NLO) ve moleküler elektrostatik potansiyel (MESP) haritası DFT/B3LYP/6-311++G (d, p) teorisi düzeyinde incelendi. Hesaplamaların tamamlanmasının ardından teorik bulgular bilinen deneysel değerlerle karşılaştırıldı. Tüm hesaplamalar Gaussian 09(Linux) ve Gauss View 5.0 paket programları kullanılarak gerçekleştirildi.

BULGULAR

Bileşiklerin Geometrik Optimizasyonu



Şekil 2. LaZrO₃ bileşiğinin kristal yapısı N,N'-pentametenbis(p-toluensülfonamid) (ptspen) ligandının optimize edilmiş yapısı

N,N'-pentametenbis(p-toluensülfonamid) (ptspen) molekülünün üç boyutlu yaklaşık geometrisi GaussView 5.0 moleküler görüntüleme programında (Dennington et al., 2009) çizildi ve atomların uzaysal düzenlemesi molekül belirlendi. Yapıların gaz fazı geometri optimizasyonu DFT yöntemi ve B3LYP/6 3 11++G(d,p) seviyesi ile yapılmıştır. Yapıya ilişkin frekans hesabında negatif frekanslardan hiçbirinin bulunmaması optimizasyon işleminin doğruluğunu göstermektedir. N,N'-pentametenbis(p-toluensülfonamid) (ptspen) molekülünün teorik olarak hesaplanan geometrik yapısı, numaralandırılmış atomlarla birlikte Şekil 2'de verilmiştir.

N,N'-pentametenbis(p-toluensülfonamid)'in (ptspen) geometrik özellikleri olarak bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma açıları Tablo 1'de verilmiştir. Sülfonamidler üzerinde birçok deneysel ve teorik çalışma yapılmıştır. Literatürdeki bilgilerimize göre şu ana kadar bileşiğin yapısal parametrelerine ilişkin herhangi bir deneysel veri bulunamamıştır. Bu nedenle literatürde incelenen benzer moleküllere göre bazı yapısal parametrelerin karşılaştırılması yapılmıştır. Genel olarak fenil halkasındaki C-C bağ uzunlukları 1,393 Å'dir. Çalışmamızda fenil halkası C-C bağ uzunluğunun ortalama değeri 1.395 Å civarında bulunmuştur. Fenil halkası üzerindeki C-H bağ uzunluğu yaklaşık 1,084Å olarak bulunmuştur. Alyar ve ark. 2012 yılında S=O bağ uzunluğu deneysel olarak 1,432 ve 1,437 Å olarak belirlendi; teorik

olarak 1.459 ve 1.461 Å'yi bulmuşlardır (Alyar et al., 2012). Bu çalışmada S=O bağ uzunluğu ortalama 1,463 Å olarak hesaplanmıştır. Alyar ve ark. S-N bağ uzunluğunu deneysel olarak 1,623 Å ve teorik olarak 1,694 Å buldu. Bu çalışmada 1,691 Å olarak hesaplanmıştır. Son olarak Alyar ve ark. S-C bağ uzunluğunu deneysel olarak 1,761 Å olarak ölçtü ve teorik olarak 1,796 Å olarak hesapladı. Bu çalışmada S-C bağ uzunluğu 1,795 Å olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar bize teorik hesaplamalarımızın benzer moleküler sistemler için literatürde bulunan deneysel ve teorik verilerle uyumlu olduğunu göstermektedir.

Tablo 1. N,N'-pentametilenbis(p-toluen sülfonamid) (ptspen) bileşiğinin moleküler geometrik parametreleri (bağ uzunlukları Å, bağ açıları ° biriminde verilmiştir)

Bağ Uzunlukları	B3LYP-6311++G(d,p)	Bağ Açıları	B3LYP-6311++G(d,p)
C ₁ ,C ₂	1.3885	C ₂ ,C ₁ ,C ₆	121.198
C ₁ ,C ₆	1.4029	C ₂ ,C ₁ ,H ₇	119.2719
C ₁ ,H ₇	1.0851	C ₆ ,C ₁ ,H ₇	119.5298
C ₂ ,C ₃	1.3948	C ₁ ,C ₂ ,C ₃	119.0696
C ₂ ,H ₈	1.0829	C ₁ ,C ₂ ,H ₈	120.7848
C ₃ ,C ₄	1.3905	C ₃ ,C ₂ ,H ₈	120.1452
C ₃ ,S ₁₅	1.796	C ₂ ,C ₃ ,C ₄	121.0836
C ₄ ,C ₅	1.3942	C ₂ ,C ₃ ,S ₁₅	119.4204
C ₄ ,H ₉	1.0827	C ₄ ,C ₃ ,S ₁₅	119.4803
C ₅ ,C ₆	1.3975	C ₃ ,C ₄ ,C ₅	119.0474
C ₅ ,H ₁₀	1.0848	C ₃ ,C ₄ ,H ₉	119.728
C ₆ ,C ₁₁	1.5083	C ₅ ,C ₄ ,H ₉	121.2225
C ₁₁ ,H ₁₂	1.0916	C ₄ ,C ₅ ,C ₆	121.1792
C ₁₁ ,H ₁₃	1.0952	C ₄ ,C ₅ ,H ₁₀	119.214
C ₁₁ ,H ₁₄	1.0928	C ₆ ,C ₅ ,H ₁₀	119.6066

Tablo 1. (Devam ediyor)

Bağ Uzunlukları	B3LYP-6311++G(d,p)	Bağ Açılırları	B3LYP-6311++G(d,p)
	1.4623	C ₁ ,C ₆ ,C ₅	118.4212
S₁₅,O₁₆			
S₁₅,O₁₇	1.4645	C ₁ ,C ₆ ,C ₁₁	120.5242
S₁₅,N₁₈	1.6916	C ₅ ,C ₆ ,C ₁₁	121.0428
N₁₈,H₁₉	1.017	C ₆ ,C ₁₁ ,H ₁₂	111.4645
N₁₈,C₂₀	1.4727	C ₆ ,C ₁₁ ,H ₁₃	110.702
C₂₀,H₂₁	1.0962	C ₆ ,C ₁₁ ,H ₁₄	111.3733
C₂₀,H₂₂	1.0938	H ₁₂ ,C ₁₁ ,H ₁₃	107.5911
C₂₀,C₂₃	1.5286	H ₁₂ ,C ₁₁ ,H ₁₄	108.2463
C₂₃,H₂₄	1.0961	H ₁₃ ,C ₁₁ ,H ₁₄	107.2835
C₂₃,H₂₅	1.0954	C ₃ ,S ₁₅ ,O ₁₆	109.4744
C₂₃,C₂₆	1.5348	C ₃ ,S ₁₅ ,O ₁₇	107.155
C₂₆,H₂₇	1.0969	C ₃ ,S ₁₅ ,N ₁₈	102.3455
C₂₆,H₂₈	1.096	O ₁₆ ,S ₁₅ ,O ₁₇	120.7679
C₂₆,C₂₉	1.5358	O ₁₆ ,S ₁₅ ,N ₁₈	104.618
C₂₉,H₃₀	1.0942	O ₁₇ ,S ₁₅ ,N ₁₈	110.9773
C₂₉,H₃₁	1.0979	S ₁₅ ,N ₁₈ ,H ₁₉	107.1453
C₂₉,C₃₂	1.5297	S ₁₅ ,N ₁₈ ,C ₂₀	118.0742
C₃₂,H₃₃	1.0945	H ₁₉ ,N ₁₈ ,C ₂₀	113.8854
C₃₂,H₃₄	1.0943	N ₁₈ ,C ₂₀ ,H ₂₁	111.5265
C₃₂,N₃₅	1.474	N ₁₈ ,C ₂₀ ,H ₂₂	107.5783
N₃₅,S₃₆	1.6932	N ₁₈ ,C ₂₀ ,C ₂₃	109.9864
N₃₅,H₅₃	1.0172	H ₂₁ ,C ₂₀ ,H ₂₂	107.2531
S₃₆,O₃₇	1.4646	H ₂₁ ,C ₂₀ ,C ₂₃	110.792
S₃₆,C₃₈	1.7954	H ₂₂ ,C ₂₀ ,C ₂₃	109.5997
S₃₆,O₅₂	1.4625	C ₂₀ ,C ₂₃ ,H ₂₄	109.0813

Tablo 1. (Devam ediyor)

Bağ Uzunlukları	B3LYP-6311++G(d,p)	Bağ Açıları	B3LYP-6311++G(d,p)
S ₃₆ ,O ₃₇	1.4646	H ₂₁ ,C ₂₀ ,C ₂₃	110.792
S ₃₆ ,C ₃₈	1.7954	H ₂₂ ,C ₂₀ ,C ₂₃	109.5997
S ₃₆ ,O ₅₂	1.4625	C ₂₀ ,C ₂₃ ,H ₂₄	109.0813
C ₃₈ ,C ₃₉	1.3949	C ₂₀ ,C ₂₃ ,H ₂₅	108.8765
C ₃₈ ,C ₄₀	1.3905	C ₂₀ ,C ₂₃ ,C ₂₆	111.9324
C ₃₉ ,C ₄₁	1.3884	H ₂₄ ,C ₂₃ ,H ₂₅	106.5905
C ₃₉ ,H ₄₂	1.0829	H ₂₄ ,C ₂₃ ,C ₂₆	110.187
C ₄₀ ,C ₄₃	1.3943	H ₂₅ ,C ₂₃ ,C ₂₆	110.0174
C ₄₀ ,H ₄₄	1.0827	C ₂₃ ,C ₂₆ ,H ₂₇	109.6457
C ₄₁ ,C ₄₅	1.403	C ₂₃ ,C ₂₆ ,H ₂₈	108.7812
C ₄₁ ,H ₄₆	1.0851	C ₂₃ ,C ₂₆ ,C ₂₉	114.7095
C ₄₃ ,C ₄₅	1.3974	H ₂₇ ,C ₂₆ ,H ₂₈	106.0001
C ₄₃ ,H ₄₇	1.0848	H ₂₇ ,C ₂₆ ,C ₂₉	109.3712

N,N'-pentametilenbis(p-toluensülfonamid) Bileşiminin Titreşim Frekanslarının İşaretlenmesi

Bu bölümde N,N'-pentametilenbis(p-toluensülfonamid) (ptspen) molekülünün minimum enerjili kararlı yapısı için temel titreşim frekansları tanımlanmış ve tartışılmıştır. N,N'-pentametilenbis(p-toluensülfonamid) (ptspen) molekülünü 53 atom oluşturur ve 153 temel titreşim frekansı görülebilir.

Tablo 2 N,N'-pentametilenbis(p-toluensülfonamid) (ptspen) bileşiminin titreşim frekanslarının işaretlenmesi

Mod	Exp.	Hesaplama	Şiddet	İşaretleme
153	3288	3521.86	29.3637	v(N18H)
152		3518.09	27.2307	v(N35H)
151		3202.78	2.5832	v _s (CH) _{ring1}

Tablo 2. (Devam ediyor)

Mod	Exp.	Hesaplama	Şiddet	İşaretleme
150		3202.74	25.588	ν_s (CH) _{ring2}
149		3199.47	0.9547	ν_s (CH) _{ring2}
148		3198.98	0.8953	ν_s (CH) _{ring1}
147		3168.40	98.016	ν_{as} (CH) _{ring2}
146		3167.48	104.358	ν_{as} (CH) _{ring1}
145		3165.52	107.176	ν_{as} (CH) _{ring2}
144		3165.02	104.774	ν_{as} (CH) _{ring1}
143	2963	3108.14	136.278	ν_{as} (C48H ₃)
142		3107.83	137.354	ν_{as} (C11H ₃)
141		3079.79	141.553	ν_{as} (C11H ₃)
140		3079.77	137.458	ν_{as} (C48H ₃)
139		3076.49	281.707	ν_{as} (CH ₂)
138		3075.70	689.128	ν_{as} (CH ₂)
137		3055.06	79.450	ν_{as} (CH ₂)
136		3052.99	150.601	ν_{as} (CH ₂)
135		3037.21	130.166	ν_{as} (CH ₂)
134		3029.34	222.976	ν_s (CH ₂)
133		3026.16	220.591	ν_s (C48H ₃)
132		3025.92	228.607	ν_s (C11H ₃)
131		3020.74	454.961	ν_s (CH ₂)
130		3013.81	139.128	ν_s (CH ₂)
129		3008.55	43.165	ν_s (CH ₂)
128		3003.01	119.849	ν_s (CH ₂)
127		1636.98	217.500	ν (CC) _{ring2} + β (CCH) _{ring2}
126		1636.85	229.213	ν (CC) _{ring1} + β (CCH) _{ring1}
125		1613.74	0.6043	ν (CC) _{ring1} + β (CCH) _{ring1}
124		1613.65	0.5798	ν (CC) _{ring2} + β (CCH) _{ring2}
123		1524.85	35.128	ν (CC) _{ring2} + β (CCH) _{ring2} + sci(CH ₂)
122		1524.27	89.011	ν (CC) _{ring1} + β (CCH) _{ring1} + sci(CH ₂)

Tablo 2. (Devam ediyor)

Mod	Exp.	Hesaplama	Şiddet	İşaretleme
121		1523.30	70.769	$\nu(\text{CC})_{\text{ring2}} + \beta(\text{CCH})_{\text{ring2}} + \text{sci}(\text{CH}_2)$
120		1520.75	139.021	$\nu(\text{CC})_{\text{ring1}} + \beta(\text{CCH})_{\text{ring1}} + \text{sci}(\text{CH}_2)$
119		1500.72	37.441	$\text{sci}(\text{CH}_2)$
118		1495.27	39.718	$\text{sci}(\text{CH}_2)$
117		1493.62	143.553	$\beta(\text{C48H}_3)$
116		1493.40	144.212	$\beta(\text{C11H}_3)$
115		1489.12	24.401	$\text{sci}(\text{CH}_2)$
114		1488.52	84.406	$\beta(\text{C48H}_3)$
113		1488.39	81.714	$\beta(\text{C11H}_3)$
112	1420	1435.54	515.914	$w(\text{CH}_2) + \beta(\text{NH})$
111		1433.53	236.416	$w(\text{CH}_2) + \beta(\text{NH})$
110		1428.54	78.026	$\nu(\text{CC})_{\text{ring2}} + \beta(\text{CCH})_{\text{ring2}}$
109		1428.38	77.486	$\nu(\text{CC})_{\text{ring1}} + \beta(\text{CCH})_{\text{ring1}}$
108		1415.14	18.434	$\gamma(\text{C48H}_3)$
107		1414.91	18.989	$\gamma(\text{C11H}_3)$
106		1408.14	97.690	$w(\text{CH}_2)$
105		1404.53	98.036	$w(\text{CH}_2) + \beta(\text{NH})$
104		1379.41	95.895	$w(\text{CH}_2) + \beta(\text{NH})$
103		1349.74	17.503	$t(\text{CH}_2)$
102		1334.18	13.461	$\nu(\text{CC})_{\text{ring1}} + \nu(\text{CC})_{\text{ring2}} + \beta(\text{CCH})_{\text{ring1}} + \beta(\text{CCH})_{\text{ring2}}$
101		1334.14	10.679	$\nu(\text{CC})_{\text{ring1}} + \nu(\text{CC})_{\text{ring2}} + \beta(\text{CCH})_{\text{ring1}} + \beta(\text{CCH})_{\text{ring2}}$
100		1331.68	0.2679	$\nu(\text{CC})_{\text{ring2}} + \beta(\text{CCH})_{\text{ring2}}$
99		1331.06	0.2648	$\nu(\text{CC})_{\text{ring1}} + \beta(\text{CCH})_{\text{ring1}}$
98		1329.68	62.697	$t(\text{CH}_2)$
97		1325.33	118.635	$t(\text{CH}_2)$
96		1306.09	236.294	$t(\text{CH}_2) + w(\text{CH}_2)$
95	1336	1294.57	670.415	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2) + t(\text{CH}_2) + w(\text{CH}_2)$
94		1283.05	1.559.153	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2) + t(\text{CH}_2) + w(\text{CH}_2)$
93		1277.88	930.281	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2) + t(\text{CH}_2) + w(\text{CH}_2)$

Tablo 2. (Devam ediyor)

Mod	Exp.	Hesaplama	Şiddet	İşaretleme
92		1238.91	107.569	$t(\text{CH}_2) + \beta(\text{NH})$
91		1227.88	0.9883	$\nu (\text{CC})_{\text{ring1}} + \nu (\text{C6-C11})$
90		1227.70	29.098	$\nu (\text{CC})_{\text{ring1}} + \nu (\text{C45-C48})$
89		1205.87	25.062	$\nu (\text{CC})_{\text{ring2}} + \beta(\text{CCH})_{\text{ring2}}$
88		1205.51	27.319	$\nu (\text{CC})_{\text{ring1}} + \beta(\text{CCH})_{\text{ring1}}$
87		1196.30	155.771	$t(\text{CH}_2) + \beta(\text{NH})$
86		1152.07	251.609	$\rho(\text{CH}_2) + \beta(\text{NH})$
85		1136.84	121.269	$\nu (\text{CC})_{\text{ring2}} + \beta(\text{CCH})_{\text{ring2}}$
84		1136.82	125.299	$\nu (\text{CC})_{\text{ring1}} + \beta(\text{CCH})_{\text{ring1}}$
83	1157	1123.10	1.242.351	$\nu (\text{S36C38}) + \nu_s (\text{SO}_2)$
82		1121.72	1.638.983	$\nu (\text{S15C3}) + \nu_s (\text{SO}_2)$
81		1117.50	88.540	$\nu (\text{C29C32}) + \nu (\text{C20C23}) +$ $\beta(\text{C29C26C23})$
80		1082.91	73.838	$\nu (\text{C29C26})$
79		1077.21	441.620	$\nu (\text{S15C3}) + \nu_s (\text{SO}_2)$
78		1074.90	810.820	$\nu (\text{S36C38}) + \nu_s (\text{SO}_2)$
77		1063.52	714.146	$\gamma(\text{C48H}_3)$
76		1061.18	91.585	$\gamma(\text{C11H}_3)$
75		1060.67	118.909	$\gamma(\text{C11H}_3)$
74		1056.91	1.181.253	$\nu (\text{N35C32}) + \nu (\text{C29C26}) + \nu$ (C23C26)
73		1040.91	12.427	$\nu (\text{N18C20}) + \nu (\text{C29C32}) + \nu$ (C23C26)
72		1033.10	97.957	$\beta(\text{CCC})_{\text{ring2}} + \beta(\text{CCC})_{\text{ring1}}$
71		1033.02	153.775	$\beta(\text{CCC})_{\text{ring2}} + \beta(\text{CCC})_{\text{ring1}}$
70		1007.91	0.9451	$\gamma(\text{C11H}_3)$
69		1007.35	11.304	$\gamma(\text{C48H}_3)$
68		992.34	31.318	$\beta(\text{CH}_2) + \tau(\text{CCCH})_{\text{ring1}} +$ $\tau(\text{CCCH})_{\text{ring2}}$
67		991.66	0.2414	$\tau(\text{CCCH})_{\text{ring1}} + \tau(\text{CCCH})_{\text{ring2}} +$ $\tau(\text{CCCC})_{\text{ring1}} + \tau(\text{CCCC})_{\text{ring2}}$

Tablo 2. (Devam ediyor)

Mo d	Exp	Hesaplama	Şiddet	İşaretleme
66	.	991.30	13.418	$\tau(\text{CCCH})_{\text{ring1}} + \tau(\text{CCCH})_{\text{ring2}} + \tau(\text{CCCC})_{\text{ring1}} + \tau(\text{CCCC})_{\text{ring2}}$
65	.	970.26	0.3138	SCi(CCCCH) ring2
64	.	969.39	0.3894	t(CCCCH) ring1
63	.	941.63	141.575	t(N18H19) +(C20H21)+(C23H24)+ (C29H30) + ρ (C32H2)
62	.	875.17	2.007.137	ρ (C20H2)+ (C23H2)+(C26H2)+ (C29H31) +(C32H34)
61	.	854.25	12.847	t(N18H) + t(C20H2) +t(C23H2)+ t(C26H2) +t(C29H2)+ t(C32H2) + t(N35H)
60	.	850.73	26.772	W(CCCCH) ring2
59	.	850.35	15.954	W(CCCCH) ring1
58	.	835.99	1.925.861	ρ (C20H2)+ ρ (C23H2)+ ρ (C26H2)+ ρ (C29H31)+ ρ (C32H34)
57	.	824.89	320.050	W(CCCCH)ring2+W(C48H3)
56	.	823.76	287.392	W(CCCH) ring1+W(C11H3)
55	.	808.49	12.829	ρ (CCCCH) ring1
54	.	806.18	391.261	ρ (CCCH) ring1

Deneysel ve teorik titreşim frekanslarının bir listesi Tablo 2'de verilmektedir. Aromatik moleküllerde C–H gerilme titreşimleri genellikle 3000 cm^{-1} 'in biraz üzerinde gözlenir. Çalışılan bileşiğin C–H gerilme titreşimleri incelendiğinde 3202 cm^{-1} – 3165 cm^{-1} aralığında hesaplanmıştır. Bu titreşimler deneysel olarak 3110 cm^{-1} – 3004 cm^{-1} 'de elde edilmiştir. Spektrumdaki $\nu(\text{NH})$ gerilme titreşimi 3288 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. Bu titreşim 3521 ve 3518 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. $\delta(\text{NH})$ düzlem içi eğilme titreşimi 1420 cm^{-1} 'de gözlenirken teorik olarak 1435 cm^{-1} 'de hesaplanmıştır. Çoğu zaman SO_2 'nin asimetrik ve simetrik gerilme titreşimleri 1330 cm^{-1} ile 1160 cm^{-1} arasında gerçekleşir (Roeges ve Bass 1994, Silverstein ve Webster 2003). Bu çalışmada sırasıyla 1336 cm^{-1} ve 1157 cm^{-1} 'de $\nu(\text{SO}_2)$ ve $\nu_s(\text{SO}_2)$ gerilme titreşimleri gözlenmiştir. Asimetrik ve simetrik SO_2 gerilme titreşimleri sırasıyla 1294-1283 cm^{-1} ve 1123-1121 cm^{-1} 'de hesaplanmıştır.

N,N'-Pentametilenbis(P-toluensülfonamid) Bileşiminin (Ptspen) NMR Sonuçları

DMSO-d₆ çözücüsünde alınan ¹H-NMR spektrumunda, 1,18 ppm'deki beşli (pentet) pik zincirin ortasındaki CH₂ protonlarına, 1,27 ppm'de çoklu pik (altıya yarılmış) NHCH₂-CH₂ protonlarına, 2,37 ppm'de tekli pik aromatik CH₃ protonlarına, 2,65 ppm'deki çoklu pik NH gurubuna komşu CH₂ protonlarına aittir. NH pikleri 7,42 ppm'de geniş bir pik olarak gözlemlendi. Aromatik halkada orto- ve meta- pozisyonundaki H atomları birbirini ikiye yarmakta ve sırasıyla 7,67 ve 7,38 ppm'de ikili pik olarak gözlenmektedir.

Çalışılan bileşiğin DMSO-d₆'daki ¹³C-NMR spektrumunun kimyasal kayma değerleri Tablo 3'te verilmiştir. 20,89 ppm'deki pik Ar-CH₃ karbon atomuna, 23,13 ppm'deki pik zincirin merkezindeki CH₂ karbon atomuna, 28,43 ppm'deki pik NH-CH₂-CH₂ karbon atomuna aittir ve 42,05 ppm'deki pik NH-CH₂ karbon atomuna aittir. Tablo 3 ten deneysel ve hesaplanan teorik sonuçlar birbirleriyle uyumlu olduğu görülmektedir.

Tablo 3. DMSO-d₆'daki ¹³C-NMR spektrumunun kimyasal kayma değerleri

İşaretleme	Exp. (Alyar 2009)	B3LYP/6311++G(d,p)
C₄₅	137.72	150.14
C₆	137.72	147.0
C₃	142.17	140.64
C₃₈	142.17	134.70
C₄₃	129.52	130.59
C₄₁	129.52	130.45
C₁	129.52	130.31
C₄₀	126.44	129.80
C₃₉	126.44	129.49
C₅	129.52	128.33
C₄	126.44	127.90
C₂	126.44	126.98
C₂₀	42.05	44.18
C₃₂	42.05	44.00
C₂₃	28.43	30.10
C₂₉	28.43	28.81
C₂₆	23.11	26.40
C₁₁	20.89	21.34
C₄₈	20.89	21.19
H₄₂		7.78

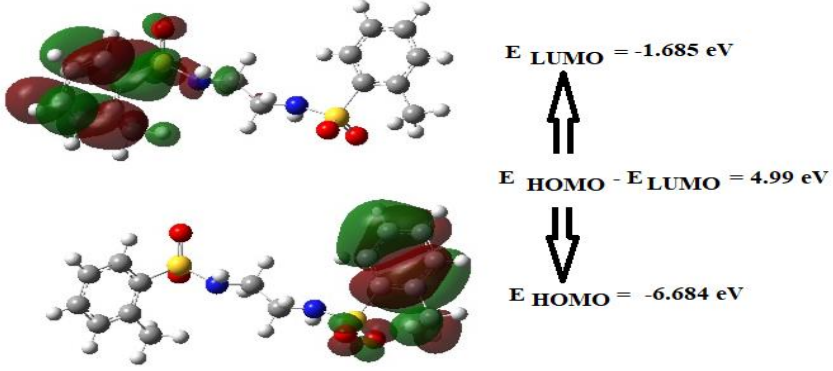
Tablo 3. (Devam ediyor)

İşaretleme	Exp. (Alyar 2009)	B3LYP/6311++G(d,p)
H ₄₄		7.75
H ₉	7.67	7.63
H ₈	7.67	7.63
H ₄₇		7.56
H ₄₆		7.50
H ₁₀	7.37	7.38
H ₇	7.37	7.38
H ₅₃	7.42	3.97
H ₁₉	7.42	3.37
H ₅₀	2.37	2.82
H ₃₃	2.65	2.71
H ₂₁	2.65	2.69
H ₁₃	2.37	2.59
H ₁₄	2.37	2.54
H ₅₁	2.37	2.48
H ₄₉	2.37	2.40
H ₃₄	2.65	2.33
H ₁₂	2.37	2.15
H ₂₂	2.65	2.12
H ₃₀	1.27	1.34
H ₂₈	1.18	1.22
H ₃₁	1.27	1.20
H ₂₇	1.18	1.02
H ₂₅	1.27	1.01

HOMO-LUMO Analizi

Sınır orbitallerinin çoğu, moleküllerin birbirleriyle nasıl davrandığını tanımlamak için kullanılır. Bu durumda sınır orbitalleri, en büyük enerjiye sahip dolu moleküler yörünge (HOMO) ve en düşük enerjiye sahip boş moleküler yörüngedir (LUMO). Çoğu kimyasal reaksiyon, bir molekül bir elektron aldığı veya kaybettiğinde meydana gelir. Dolayısıyla HOMO ve LUMO'nun molekülün davranışı üzerinde doğrudan etkisi vardır. Elektronun yerleştirileceği en düşük enerjili boş moleküler yörüngenin (LUMO) enerjisi, elektron alma kolaylığı arttıkça azalır. Moleküler yörüngeden maksimum enerjiye (HOMO) sahip elektronlar salınacağından, bu yörünge ne kadar fazla enerji içeriyorsa, elektron salma olasılığı da o kadar artar. Şekil 3 N,N'-pentametilenbis(p-toluensülfonamid)'in (ptspen) HOMO-LUMO grafiklerini göstermektedir. Bileşiğin HOMO ve LUMO enerjileri, B3LYP tekniğinin 6-311++G (d, p) temel seti kullanılarak hesaplandı. Hesaplamaya göre, N,N'-

pentametilenbis(p-toluensülfonamid)'in (ptspen) temel durumu ile birinci uyarılmış seviyesi arasındaki enerji band aralığı 4,99 eV civarındadır.



Şekil 3. N,N'-pentametilenbis(p-toluensülfonamid) (ptspen) bileşiğinin sınır moleküler orbitalleri

Doğrusal Olmayan Optik Özellikler (NLO)

Doğrusal olmayan optik özelliklere sahip moleküller, veri kaydı, telekomünikasyon, optik hesaplama ve çeşitli fotonik teknolojiler gibi bilgi teknolojisindeki potansiyel uygulamaları nedeniyle son yıllarda yoğun ilgi görmüştür. Bu ilginin büyük kısmı hiperpolarize olabilen organik moleküllere odaklanmıştır. Karbon atomunun elektron yük yoğunluğunun delokalizasyonu dikkate alındığında iki tip bağ yapabildiği gözlemlenmiştir. Karbon atomu ile diğer elementler arasındaki bağlar iki tiptir; sigma σ ve π bağları (Prasad ve Williams 1991). Moleküler sistemlerin doğrusal olmayan optik özellikleri, π bağındaki elektronların polarize edilebilirliğine bağlıdır. Moleküllerin doğrusal olmayan optik özelliklerini arttırmanın yolu, konjuge π bağları ile molekülün uzunluğunu arttırmak veya molekülün uçlarına bir donör-alıcı grubu eklemektir. Organik malzemelerde optik özellikler polarize edilebilirlik ile belirlenir. Bir atomun veya molekülün polarize edilebilirliği, çekirdeğin ve elektronların kararlı durumlarından ne kadar kolay yer değiştirebileceğinin bir ölçüsüdür. Bir atom veya moleküldeki kolayca yer değiştiren elektronlar,

çekirdeğe en uzak olan değerlik elektronlarıdır. Bu nedenle değerlik elektronlarının polarize edilebilirliğine büyük katkısı vardır. Dipol momenti (μ), statik polarize edilebilirlik (α_{ave}) ve birinci statik hiperpolarize edilebilirlik (β_{tot}), moleküler yapıların doğrusal olmayan optik (NLO) aktivitesiyle doğrudan ilişkilidir Gaussian 09 çıktısından hesaplanan polarize edilebilirlik ve hiperpolarize edilebilirlik değerleri, atomik birimlerden elektrostatik birimlere dönüştürüldü (α : 1a. u = $0.1482 \cdot 10^{-24}$ esu; β : 1a. u = $8.6393 \cdot 10^{-33}$ esu) (Sundaraganesan et al. .2009). Toplam statik dipol momenti μ Denklem (3.1)'de gösterildiği gibi tanımlanır.

$$\mu = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2} \quad (1)$$

Gaussian çıktısından statik polarize edilebilirlik (α_{ave}) ve birinci statik hiperpolarize edilebilirliğin (β_{tot}) hesaplamaları Denklem (2) ve Denklem (3)'te aşağıdaki şekilde verilir (Alyar et al. 2007):

$$\langle \alpha \rangle = 1/3 (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (2)$$

$$\beta_{tot} = [(\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{yzz} + \beta_{yxx})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy})^2]^{1/2} \quad (3)$$

Üre, doğrusal olmayan optik özelliklerin araştırılmasındaki özelliklerinden dolayı genel bir referans olarak kabul edilir. Çalışılan moleküllerin NLO özellikleri üre ile karşılaştırılarak değerlendirilir. DFT/B3LYP/6-31G(d) ile yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen üre değerleri,

$$\mu = 1.3732 \text{ Debye}, \alpha = 3.8312 \text{ \AA}^3 \text{ and } \beta = 0.37289 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^5/\text{esu}$$

İncelenen bileşiğin hesaplanan elektrik dipol momenti, polarize edilebilirliği ve birinci dereceden hiperpolarizebilite parametreleri Tablo 4'te verilmiştir. Bu çalışmada incelenen molekül dikkate alındığında ilk statik hiperpolarizasyon değeri $1543.8 \cdot 10^{-33}$ esu olarak hesaplanmıştır ve bu değer üreninkinden yaklaşık 4.14 kat daha fazladır. Bileşiğin hiperpolarizasyon

değeri çok düşüktür. Bu sonuç bize bileşiğin doğrusal olmayan optik özellikler göstermediğini söyler.

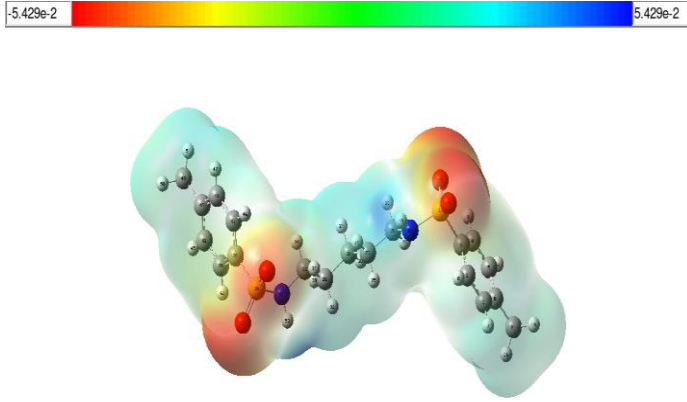
Table 4 N,N'-pentametilenbis(p-toluensülfonamid)'in (ptspen) elektrik dipol momentini μ (D), ortalama polarize edilebilirliği $\langle\alpha\rangle$ ve birinci hiperpolarize edilebilirliği (β_{tot})

Parameter	(PTSPEN)	Parameter	(PTSPEN)
μ_x	4.4279	β_{xxx}	-55.9
μ_y	-0.6398	β_{yyy}	141.2
μ_z	1.2701	β_{zzz}	-18.6
μ_{total}	4.6507	β_{xyy}	-263.7
α_{xx}	308.92	β_{xxy}	14.1
α_{yy}	26.72	β_{xxz}	20.5
α_{zz}	306.02	β_{xzz}	12.5
α_{xy}	10.17	β_{yzz}	-39.6
α_{xz}	3.72	B_{yyz}	-1.0
α_{yz}	256.49	β_{xyz}	33.8
$\langle\alpha\rangle(\text{a.u.})$	290.47	$\beta_{tot}(\text{a.u.})$	178.7
$\langle\alpha\rangle(\text{esu})$	38.01×10^{-24} esu	$\beta_{tot}(\text{esu})$	1543.8×10^{-33} esu

α : 1a. u = 0.1482×10^{-24} esu, β : 1a. u = 8.6393×10^{-33} esu

Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MESP)

MESP, birim pozitif yük ile moleküler sistemin yük dağılımı arasındaki etkileşim enerjisi olarak tanımlanabilir. MESP haritasında en negatif potansiyel kırmızı, en pozitif potansiyel ise mavi ile gösterilmektedir (Cramer 2004). Moleküller birbirine yaklaştığında her molekülün MESP'inin moleküler etkileşimlerde anahtar rol oynadığı göz önüne alındığında, bir molekülün MESP'sinin en negatif olduğu bölgeler elektrofilik saldırıya en yatkın bölgelerdir. En pozitif olduğu bölgeler nükleofilik saldırıya en yatkın bölge olarak tanımlanabilir. Şekil 3.6, B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemiyle hesaplanan bileşiğin MESP haritalarını göstermektedir. Molekülü ve yüzey renklerini simüle etmek için B3LYP/6-311++G(d,p) metodu kullanıldı.



Şekil 3 N,N'-pentametenbis(p-toluensülfonamid) bileşiğinin MESP haritası

SONUÇLAR

Bilgisayarla yapılan teorik hesaplamalarda istenilen sonuçları elde etmek oldukça kolaydır. Bileşik, üç boyutlu geometrisi ve elektronik yapısı hakkında bilgi edinmek için hesaplamalı olarak incelendi. Geometri optimizasyon hesaplaması sonucunda bileşiğin spesifik bağ uzunlukları ve bağ açılarının literatürdeki deneysel ve teorik sonuçlarla uyumlu olduğu belirlendi. Bileşiğin geometri optimizasyonu sonrasında titreşim frekansları hesaplandı ve hesaplama sonuçlarında herhangi bir negatif frekansa rastlanmadı. Bununla bileşiğin yapısının kararlı yapıda olduğu anlaşıldı. Frekans hesabı yapıldıktan sonra titreşim frekansları işaretlendi ve sonra $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ hesaplamaları yapıldı. Teorik olarak hesaplanan spektroskopik verilerin deneysel verilerle uyumlu olduğu görüldü.

Son olarak bileşiğin HOMO-LUMO moleküler yörünge enerjileri, doğrusal olmayan optik özellikleri (NLO) ve moleküler potansiyel enerji (MESP) haritası incelenmiştir. Bu çalışmalar sonucunda bileşiğin HOMO-LUMO enerji bant aralığı 4,99 eV olarak bulunmuştur. Bu değer bileşiğin çok kararlı bir molekül olduğunu yani kimyasal olarak çok sert bir molekül olduğunu gösterir. Bileşiğin birinci derece statik hiperpolarize edilebilirliği 1543.8×10^{-33} esu olarak hesaplandı. Bu değer, ürenin hiperpolarize edilebilirliğine göre yaklaşık 4,14 kat daha büyük bir değere sahip olduğunu göstermektedir. Ancak bileşiğin doğrusal olmayan optik aktivitesinin çok düşük olduğu söylenebilir.

KAYNAKÇA

- Alyar, S. (2009). Bazı disülfonamit türevleri ve Cu(II) komplekslerinin sentezi, antimikrobiyal aktivitelerinin incelenmesi, kantitatif-yapıaktivite ilişkilerinin değerlendirilmesi (QSAR). Phd. Thesis, Gazi University, 162 page, Ankara.
- Alyar, H., Alyar, S., Unal, A., Ozbek, N., Sahin, E. and Karacan, N. (2012). Synthesis, characterization and antimicrobial activity of m-toluenesulfonamide,N,N'-1,2-ethanediylbis (mtsen) and [Cu(II)(phenanthroline)₂]mtsen complex. J. Mol. Structure, 1028: 116–125.
- Alyar, H., Kantarci, Z., Bahat, M. and Kasap, E. (2007). Investigation of torsional barriers and nonlinear optical (NLO) properties of phenyltriazines, J. Mol. Struct., 834: 516-520.
- Cramer, C. J. (2004). Essentials of computational chemistry: theories and models (2nd ed.). Wiley, 283 page, England.
- Dennington, R., Keith, T. and Millam, J. (2009). GaussView Version 5.0, Semichem Inc., 322 page, UK.
- Frisch, M. J. et al.,(2009). Gaussian 09, Revision B.01 ,Gaussian Inc., C.T. Wallingford.
- Kaya, S., Pirinççi İ. and Bilgili A. (1997). Veteriner Uygulamalı Farmakoloji (Cilt 2). Medisan Yayınevi, 790 page, Ankara
- Kayaalp, O. (1984). Rasyonel Tedavi Yönünden Tıbbi Farmakoloji. Ulucan Matbaası, 995 sayfa, Ankara
- Hormazabal, V. and Rogstad, A., (1992). Simultaneous determination of sulphadiazine and trimethoprim in plasma and tissues of cultured fish for residual and pharmacokinetic studies. Journal of Chromatography: Biomedical Applications, 583 (2): 201-207
- Katzung, B.G. (1995). Temel ve Klinik Farmakoloji. (Çeviren: Z. Özüner). Melisa Matbaası, 1387 page, İstanbul
- Prasad, P.N. and Williams, D.J. (1991). Introduction to nonlinear optical effects in molecules and Polymers. JohnWiley and Sons, pp. 272-273, New York.
- Roeges, N. P. and Baas, J. M. A. (1994). A guide to the complete interpretation of infrared spectra of organic structures. Wiley, 340 page, New York.
- Samuelsen, O.B. and Ervik, A. (1997). Single dose pharmacokinetic study of flumequine after intravenous, intraperitoneal and oral administration to Atlantic halibut (*Hippoglossus hippoglossus*) held in sea water at 9 0C. Aquaculture, 158: 215-227.
- Silverstein, R. M. and Webster, F.X. (2003). Spectrometric identification of organic compounds (6th ed.), Wiley, pp. 126-154, New York.

- Sundaraganesan, N., Kavitha, E., Sebastian, S., Cornard, J. P. and Martel, M. (2009). Experimental FTIR, FT-IR (gas phase), FT-Raman and NMR spectra, hyperpolarizability studies and DFT calculations of 3, 5-dimethylpyrazole. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 74(3): 788-797.
- Timur, G. and Timur, M. (2003). Balık hastalıkları. İstanbul Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi Yayın, (5): 548-558.
- Varó, I., Navarro, J. C., Rigos, G., Del Ramo, J., Caldach-Giner, J. A., Hernández, A. and Torreblanca, A. (2013). Proteomic evaluation of potentiated sulfa treatment on gilthead sea bream (*Sparus aurata* L.) liver. *Aquaculture*, 376: 36-44.

BÖLÜM 5

(E)-4-((4-KLOROFENİLİMİNO)METİL)FENİL AKRİLAT SCHIFF BAZININ TİTREŞİM FREKANSLARININ VE ADME ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

Huda Ismael Hasan RIDHA¹
Prof. Dr. Hamit ALYAR²
Prof. Dr. Saliha ALYAR³,

DOI: <https://dx.doi.org/10.5281/zenodo.10383736>

¹ Çankırı Karatekin Üniversitesi, Fenbilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Çankırı, Türkiye, hudaridha59@gmail.com

² Çankırı Karatekin Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Çankırı, Türkiye, 0000-0002-8895-5017, halyar@karatekin.edu.tr

³ Çankırı Karatekin Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Çankırı, Türkiye, 0000-0001-7333-5248, saliha@karatekin.edu.tr

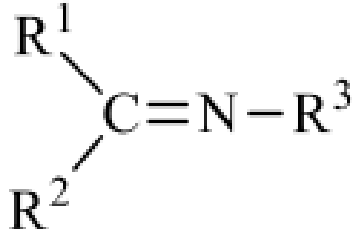
GİRİŞ

Bilgisayar destekli hesaplama yöntemleri ile bileşiklerin yapısal, spektroskopik ve elektronik özellikleri gibi pek çok özelliği deneylere gerek kalmadan hesaplanabilir. Bilgisayar destekli hesaplama yöntemleri ile elde edilen veya elde edilemeyen, dahası gerçek şartlarda oluşması mümkün olmayan bileşikler için dahi rahatlıkla kullanılmakta ve istenilen sonuçlar elde edilebilmektedir.

Bu çalışmada kullanılan programlardan biri olan Gaussian programı, moleküler mekanik, yarı deneysel metotlar, Hartree-Fock (HF) ve Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT) yöntemlerini içeren çok kapsamlı bir programdır. Tüm yöntemler için geniş bir teori ve fonksiyon seti yelpazesine sahiptir. Atomların ve bileşiklerin enerjileri, geometrik optimizasyonları yapılabilmekte, enerjiye bağlı olarak titreşim frekansları, kuvvet sabitleri ve dipol momentleri hesaplanabilmektedir. Program minimumları, geçiş durumlarını ve reaksiyon yollarını tarayarak potansiyel enerji yüzeyini geçebilir, moleküler dalga fonksiyonunun stabilitesini test edebilir. Bunların dışında FT-IR, ¹H-, ¹³C-NMR ve Raman spektrumları, termo kimyasal özellikler, bağ ve reaksiyon enerjileri, moleküler yörüngeler, atomik yükler, çok kutuplu momentler ve manyetik duyarlılık titreşim yoğunlukları, elektron ilgisi ve iyonlaşma enerjileri, polarize edilebilirlik ve hiperpolarizasyon, elektrostatik potansiyel ve elektron yoğunluğu vb. atom ve moleküllerin hesaplanmasına olanak sağlar. Tüm bu özellikler gaz fazında, çözeltide ve kristal yapılarda hesaplanabilir. Hesaplamalarda bir atomun veya molekülün temel durumu veya uyarılmış durumu kullanılabilir.

İlk kez 1864 yılında Nobel ödüllü Alman kimyager Hugo Schiff tarafından sentezlenen Schiff bazları (Şekil 1), karbon nitrojen çift bağları (-CH=N-) içeren ve aldehitlerin nükleofilik katılma reaksiyonu sonucu elde edilen bileşiklerdir (Schiff 1869).

Aldehitle reaksiyonu sonucu oluşan bağa azometin veya aldimin, ketonla reaksiyonu sonucu oluşan bağa ise imin veya ketimin adı verilir. Schiff bazları (iminler) stabil olmaları ve kolay sentezlenebilmeleri nedeniyle ilgi duyulan bileşikler arasında yer almayı başarmışlardır.



Şekil 1. Schiff bazlarının genel gösterimi (R^1 , R^2 , R^3 = alkil veya aril)

Bu çalışmada Schiff bazlarının seçilmesinin nedeni birçok alanda kullanılabilen aktif bileşikler olmasıdır. Schiff bazları geniş bir uygulama alanına sahiptir. Farmasötiklerin veya kauçuk katkı maddelerinin üretiminde Schiff bazları (azometin, iminler) yaygın olarak kullanılan organik ara maddelerdir (Macho ve ark. 2004). Schiff bazları bunların dışında boyarmadde üretimi, tekstil sektörü, plastik ve polimer üretiminde, sıvı kristal teknolojisinde, ilaç sanayisinde, korozyon önlemede ve bunun gibi birçok alanda kullanılmaktadır.

Bu çalışmada (E)-4-((4-klorofenilimino)metil) fenil akrilat Schiff bazı için geometrik optimizasyon yapılarak yapısal parametreleri belirlendi. FT-IR frekans çalışmasıyla titreşim frekanslarının işaretlemeleri yapıldı. Son olarak bileşiğin ADME özelliği ve HOMO-LUMO moleküler orbital enerjileri incelendi.

HESAPLAMA YÖNTEMİ

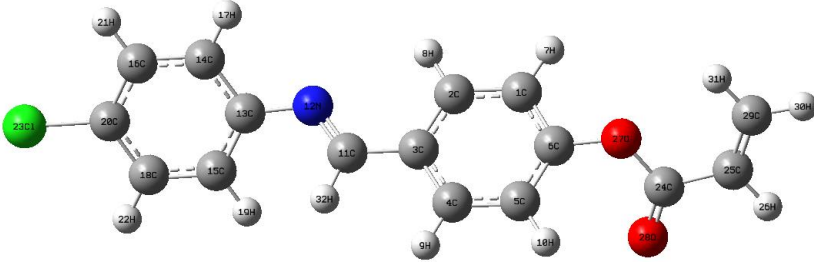
(E)-4-((4-klorofenilimino) metil) fenil akrilat Schiff bazının yapısı daha önce FT-IR ve NMR gibi deneysel spektroskopik yöntemler kullanılarak aydınlatılmıştır (Silku 2014). Bu çalışma sadece teorik hesaplamaların sonuçlarını içermektedir. Moleküler yapıya ilişkin tüm hesaplamalar Gaussian 09 (Linux) programıyla yapıldı (Frisch ve ark. 2009). Hesaplamalar organik bileşikler için çok iyi sonuçlar veren yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) ile yapılmıştır. Bir molekül yapısının genel enerji seviyesini belirlemek için hesaplamalar, değişim-korelasyon enerjisini dikkate alan fonksiyonellerden yararlanır. Bu çalışmada B3LYP temel fonksiyonu hesaplamada değişim

enerjisi (Becke 1993) ve korelasyon enerjisi (Lee ve ark. 1988) içeren hibrit fonksiyonellerden seçilmiştir. Hesaplamalarda dalga fonksiyonlarını oluşturan temel set olarak split valans 6-311++G(d,p) seçilmiştir. Bu çalışmada (E)-4-((4-klorofenilimino)metil)fenil akrilat schiff bazı, temel durumda gaz fazında optimize edildi. Çalışılan molekül için optimize edilmiş geometride hiçbir negatif frekans modu elde edilmedi, dolayısıyla potansiyel enerji yüzeyinde gerçek bir minimum bulundu.

Geometrik optimizasyon, frekans ve HOMO-LUMO hesaplamaları için DFT/B3LYP yöntemi ve 6-311++G(d,p) temel seti ile Gaussian 09 ve Gauss View 5.0 paket programları ile yapıldı. ADME özellikleri ile ilgili hesaplamalar ise SwissADME web sunucusu üzerinden yapılmıştır.

BULGULAR

Bileşiklerin Geometrik Optimizasyonu



Şekil 2. (E)-4-((4-klorofenilimino)metil)fenil akrilat bileşiğinin B3LYP/6-311++G(d, p) seviyesinde optimize edilmiş moleküler yapısı

(E)-4-((4-klorofenilimino) metil) fenil akrilat Schiff bazının üç boyutlu yaklaşık geometrisi GaussView 5.0 programında çizildi. Öncelikle molekülün en kararlı yapısını bulmak amacıyla Gaussian 09 programı kullanılarak yarı deneysel PM3 metodu kullanılarak gaz fazı geometri optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Daha sonra molekülün geometrisi DFT yöntemi ile optimize edilmiş, diffüze ve polarizasyon fonksiyonlarını içeren 6-311G++(d,p) temel seti oluşturulmuş ve bileşikteki her bir atomun en kararlı konumları ve uzaysal yapısı minimum enerji ile belirlenmiştir.

Molekülün optimize edilmiş yapısı kullanılarak bağ uzunlukları ve bağ açılarını gösteren veriler Tablo 1 de verildi. Teorik olarak hesaplanan bağ uzunluklarının deneysel verilerle uyumluluğu incelenerek (E)-4-((4-klorofenilimino) metil) fenil akrilat schiff bazının fenil halkasındaki C-H ve C-C bağ uzunlukları literatürde kayıtlı verilerle karşılaştırıldı. Literatürde benzen halkasındaki tüm C-H bağ uzunlukları 1,084 Å, C-C bağ uzunlukları ise 1,397 Å olarak ölçülmüştür (Fesenden ve Fesenden 1986, İkiçler 1996).

İlgili bileşiğin yapısındaki fenil grubundaki C-H bağ uzunluklarının ortalamaları B3LYP/6-311G++(d, p) 1,102 Å olarak bulunmuştur. Fenil halkası üzerindeki C-C bağ uzunluklarının ortalamaları 1.394 Å olarak elde edildi. Literatürde bu değer deneysel olarak 1,392 Å olarak ölçülmüş, teorik olarak DFT/B3LYP yöntemiyle 1,402 Å hesaplanmıştır. 6-311++G(d,p) temel setine göre hesaplanan ortalama C-C bağ uzunluklarının literatürdeki sonuçlarla uyumlu olduğu görülmüştür (Fessenden ve Fessenden 1986, Alyar ve ark. 2012).

Tablo.1 N, N'-pentametilenbis(p-toluensülfonamid) (ptspen) bileşiğinin moleküler geometrik parametreleri (bağ uzunlukları Å, bağ açıları ° biriminde verilmiştir)

Bağ Uzunlukları	B3LYP-6311++G(d,p)	Bağ Açıları	B3LYP-6311++G(d,p)
C1-C2	1.3859	C2-C1-C6	119.7
C1-C6	1.3951	C2-C1-H7	121.2
C1-H7	1.0832	C6=C1-H7	119.0855
C2=C3	1.4036	C2-C2=C3	120.3772
C2-H8	1.0828	C1-C2-H8	120.7379
C3=C4	1.4012	C3=C2-H8	118.8848
C3-C11	1.4657	C2-C3-C4	118.3882
C4=C5	1.3909	C2-C3-C11	121.7451
C4-H9	1.0851	C4-C3-C11	119.4218
C5-C6	1.391	C3-C4=C5	121.2895
C5-H10	1.0808	C3-C4-H9	119.5305
C6-O27	1.3919	C5=C4-H9	119.1799
C11=N12	1.2772	C4=C5-C6	118.6725
C11-H32	1.0899	C4=C5-H10	120.725
C13-N12	1.404	C1=C6-C5	121.1607
C13=C14	1.4024	C1=C6-O27	116.2481

Tablo.1 (Devam ediyor)

Bağ Uzunlukları	B3LYP-6311++G(d,p)	Bağ Açıları	B3LYP-6311++G(d,p)
C13-C15	1.4037	C5-C6-O27	122.4227
C14-C16	1.3893	C3-C11=N12	122.9414
C14-H17	1.0834	C3-C11-H32	115.5202
C15=H19	1.3918	N12=C11-H32	121.5314
C16=C20	1.3928	C11=N12-C13	120.317
C16-H21	1.0825	N12-C13=C14	118.0063
C18-C20	1.3908	N12-C13-C15	123.1544
C18-H22	1.0827	C14=C11-C15	118.674
C20-CI23	1.7596	C13=C14-C16	120.8973
C24-C25	1.4801	C13=C14-H17	118.6851
C24-O27	1.3725	C16-C14-H17	120.4137
C24=O28	1.2037	C13-C15=C18	120.7346
C25-H26	1.0839	C13-C15-H19	119.8735
C25=C29	1.3327	C18=C15-H19	119.3577
C29-H30	1.0839	C14-C16=C20	119.3185
C29-H31	1.083	C24-C16-H21	120.6045
		C20=C16-H12	120.0734
		C20-C18-H22	120.0919
		C16=C20-C18	120.9427
		C16=C20-CL23	119.5332
		C18-C20-CL23	119.5182

(E)-4-((4-klorofenilimino) metil) fenil Akrilat Bileşiğinin Titreşim Frekanslarının İşaretlenmesi

(E)-4-((4-klorofenilimino) metil) fenil akrilat Schiff bazının gaz fazında teorik titreşim frekansları B3LYP yöntemi ve 6-311G++(d,p) temel seti ile hesaplandı. Yapılan frekans hesaplaması sonucunda hesaplanan frekanslar arasında negatif frekans değerine rastlanmamıştır. Bu sonuç elde ettiğimiz yapının kararlı bir yapı olduğunu göstermektedir. Deneysel IR spektral değerleri teorik IR değerleri ile karşılaştırılmış ve literatürdeki benzer bileşikler üzerinde yapılan çalışmalarda elde edilen değerlerle tutarlı olduğu görülmüştür.

Tablo 2. (E)-4-((4-klorofenilimino) metil) fenil akrilatbileşiğinin titreşim frekanslarının işaretlenmesi

Mod	Denel (Silku) 2014)	B3LYP/6- 311++G(d,p)	İşaretleme
90		3240	$\nu_{as}(\text{CH}_2) + \nu(\text{C}25\text{H})$
89		3220	$\nu_s(\text{CH})_{R1}$
88		3204	$\nu_s(\text{CH})_{R1}90$
87		3203	$\nu_s(\text{CH})_{R2}$
86		3199	$\nu_s(\text{CH})_{R2}$
85		3189	$\nu_{as}(\text{CH})_{R1}$
84		3188	$\nu_s(\text{CH}_2) + \nu(\text{C}25\text{H})$
83		3186	$\nu_{as}(\text{CH})_{R2}$
82		3179	$\nu_{as}(\text{CH})_{R2}$
81		3167	$\nu_{as}(\text{CH})_{R1}$
80		3148	$\nu_{as}(\text{CH}_2) + \nu(\text{C}25\text{H}) + \nu(\text{C}25=\text{C}29)$
79	2944	3005	$\nu(\text{C}11\text{H})$
78	1749	1792	$\nu(\text{C}24=\text{O}28) + \nu(\text{C}25=\text{C}29) + \beta(\text{CH}_2)$
77		1686	$\nu(\text{N}=\text{C}) + \nu(\text{CC})_{R1,R2} + \beta(\text{N}=\text{CH})$
76	1662	1680	$\nu(\text{C}25=\text{C}29) + \text{sci}(\text{CH}_2)$
75	1627	1642	$\nu(\text{CC})_{R1,R2} + \beta(\text{CCH})_{R1,R2}$
74		1622	$\nu(\text{CC})_{R1,R2} + \beta(\text{CCH})_{R1,R2}$
73		1612	$\nu(\text{C}11=\text{N}) + \nu(\text{CC})_{R1,R2} + \beta(\text{CCH})_{R1,R2}$
72		1599	$\nu(\text{CC})_{R2} + \beta(\text{CCH})_{R1}$
71		1536	$\nu(\text{CC})_{R1} + \nu(\text{C}6-\text{O}) + \nu(\text{C}11-\text{C}3) + \beta(\text{CCH})_{R1}$
70		1513	$\nu(\text{CC})_{R2} + \nu(\text{C}13-\text{N}) + \nu(\text{C}-\text{Cl}) + \beta(\text{CCH})_{R2}$

Tablo 2. (Devam ediyor)

Mod	Denel (Silku) 2014	B3LYP/6-311++G(d,p)	İşaretleme
69		1447	$\nu(\text{CC})_{\text{R1}} + \nu(\text{C11}=\text{N}) + \beta(\text{CCH})_{\text{R1}} + \beta(\text{N}=\text{CH})$
68		1439	$\nu(\text{C25}=\text{C29}) + \text{sci}(\text{CH}_2) + \beta(\text{C24C25H})$
67		1431	$\nu(\text{CC})_{\text{R2}} + \beta(\text{CCH})_{\text{R2}} + \beta(\text{N}=\text{CH})$
66		1403	$\nu(\text{C3-C11}) + \beta(\text{N}=\text{CH})$
65		1337	$\nu(\text{CC})_{\text{R1}} + \beta(\text{N}=\text{CH})$
64		1325	$\beta(\text{CCH})_{\text{R1}}$
63		1318	$\beta(\text{CCH})_{\text{R2}}$
62		1313	$\beta(\text{C}=\text{CH31}) + \beta(\text{C}=\text{CH26})$
61		1305	$\nu(\text{CC})_{\text{R2}} + \beta(\text{CCH})_{\text{R1}} + \beta(\text{N}=\text{CH})$
60		1268	$\nu(\text{C3-C11}) + \nu(\text{CC})_{\text{R1,R2}} + \nu(\text{C13-N}) + \beta(\text{N}=\text{CH})$
59		1250	$\nu(\text{C24-C25}) + \nu(\text{C24-O27}) + \beta(\text{C}=\text{CH31}) + \beta(\text{C24-C25H})$
58	1202	1221	$\nu(\text{CC})_{\text{R1}} + \nu(\text{C6-O27}) + \nu(\text{C24-O27}) + \beta(\text{CCH})_{\text{R1}}$
57	1164	1213	$\nu(\text{C3-C11}) + \nu(\text{C13-N}) + \nu(\text{CC})_{\text{R1,2}} + \nu(\text{C6-O27}) + \beta(\text{CCH})_{\text{R1,2}}$
56		1189	$\nu(\text{CC})_{\text{R2}} + \beta(\text{CCH})_{\text{R2}}$
55		1182	$\nu(\text{CC})_{\text{R1}} + \beta(\text{CCH})_{\text{R1}}$
54		1128	$\nu(\text{CC})_{\text{R1}} + \beta(\text{CCH})_{\text{R1}}$
53		1127	$\nu(\text{CC})_{\text{R2}} + \beta(\text{CCH})_{\text{R2}}$
52	1089	1099	$\nu(\text{C-Cl}) + \nu(\text{CC})_{\text{R2}}$
51		1033	$\nu(\text{CC})_{\text{R1}} + \nu(\text{C24-O27}) + \beta(\text{CCH})_{\text{R1}} + \beta(\text{C25-CH}_2)$
50		1030	$\nu(\text{C24-O27}) + \beta(\text{CCC})_{\text{R1}} + \beta(\text{C25}=\text{CH}_2)$
49		1027	$\gamma(\text{C25H}) + \tau(\text{CH}_2)$
48		102	$\nu(\text{C-Cl}) + \beta(\text{CCC})_{\text{R2}}$
47		1009	$w(\text{CH}_2)$
46		1007	$\gamma(\text{C11H}) + \gamma(\text{CH})_{\text{R1}}$
45		995	$\tau(\text{CCCH})_{\text{R1}} + \tau(\text{CCCC})_{\text{R1}} + \tau(\text{HCCH})_{\text{R1}}$
44		980	$\tau(\text{CCCH})_{\text{R2}} + \tau(\text{CCCC})_{\text{R2}} + \tau(\text{HCCH})_{\text{R2}}$
43		966	$\gamma(\text{C11H}) + \tau(\text{CCCH})_{\text{R2}} + \tau(\text{CCCC})_{\text{R2}} + \tau(\text{HCCH})_{\text{R2}}$
42		960	$\tau(\text{CCCH})_{\text{R1}} + \tau(\text{CCCC})_{\text{R1}} + \tau(\text{HCCH})_{\text{R1}}$
41		912	$\nu(\text{C24-O27}) + \nu(\text{C24-C25}) + \beta(\text{C25-CH}_2) + \tau(\text{CCCH})_{\text{R1}}$

Tablo 2. (Devam ediyor)

Mod	Denel (Silk u) 2014	B3LYP/6- 311++G(d,p)	İşaretleme
41		912	$\nu(\text{C24-O27}) + \nu(\text{C24-C25}) + \beta(\text{C25-CH}_2) + \tau(\text{CCCH})_{\text{R1}}$
40		900	$\nu(\text{C3-C11}) + \nu(\text{CC})_{\text{R1}} + \beta(\text{C=N-C}) + \tau(\text{CCCH})_{\text{R2}}$
39		868	$\nu(\text{C6-O27}) + \tau(\text{CCCH})_{\text{R1}} + \tau(\text{CCCC})_{\text{R1}}$
38		847	$\nu(\text{C13N}) + \tau(\text{CCCH})_{\text{R2}} + \tau(\text{CCCC})_{\text{R2}}$
37		846	$\tau(\text{CCCH})_{\text{R1,2}} + \tau(\text{CCCC})_{\text{R1,2}}$
36		835	$\tau(\text{CCCH})_{\text{R1}} + \tau(\text{CCCC})_{\text{R1}}$
35		827	$\tau(\text{CCCH})_{\text{R2}} + \tau(\text{CCCC})_{\text{R2}}$
34		823	$\tau(\text{C29-CCO}) + \tau(\text{CC-CH}_2) + \tau(\text{COC=O}) + \tau(\text{COC-C25})$
33		803	$\nu(\text{C24-C25}) + \beta(\text{C25C24O27}) + \tau(\text{CCCH})_{\text{R1}}$
32		743	$\tau(\text{CCCH})_{\text{R1,2}} + \tau(\text{CCCC})_{\text{R1,2}} + \tau(\text{HCCH})_{\text{R12}} + \tau(\text{CCC-Cl})_{\text{R1,2}}$
31		725	$\tau(\text{CCCH})_{\text{R1,2}} + \tau(\text{CCCC})_{\text{R1,2}} + \tau(\text{HCCH})_{\text{R12}} + \tau(\text{CC-Cl})_{\text{R1,2}}$
30		703	$\nu(\text{C-Cl}) + \beta(\text{CCC})_{\text{R12}} + \beta(\text{N=C11C3}) + \beta(\text{C25C24O27})$
29		650	$\beta(\text{CCC})_{\text{R12}}$
28		645	$\nu(\text{C24-C25}) + \beta(\text{CCC})_{\text{R12}}$
27		638	$\nu(\text{C25=C29}) + \beta(\text{C24OO}) + \beta(\text{CCC})_{\text{R12}}$
26		660	$\beta(\text{CC=O28}) + \tau(\text{CCCC})_{\text{R12}} + \tau(\text{CCCH})_{\text{R12}}$
25		545	$\beta(\text{CC=O28}) + \tau(\text{CCCC})_{\text{R12}} + \tau(\text{CCCH})_{\text{R12}}$
24		534	$\beta(\text{CC=O28}) + \tau(\text{CCCC})_{\text{R12}} + \tau(\text{CCCH})_{\text{R12}}$
23		510	$\nu(\text{C-Cl}) + \tau(\text{C24-C25=CH}_2) + \tau(\text{H26CC-O})$

(E)-4-((4-klorofenilimino) metil) fenil akrilat bileşiği düzlemsel ve doğrusal olmayan bir yapıya sahiptir ve 90 titreşime sahiptir. Teorik ve deneysel titreşim frekanslarının bir listesi Tablo 2'de verilmektedir. Halkalı yapılu bileşiklerde C–H gerilme titreşimleri genellikle 3000 cm^{-1} 'in biraz üzerinde gözlenir. Çalışılan bileşiğin C–H gerilme titreşimleri incelendiğinde $3220 \text{ cm}^{-1} - 3167 \text{ cm}^{-1}$ aralığında hesaplanmıştır. Bu titreşimler deneysel olarak $3200 \text{ cm}^{-1} - 3000 \text{ cm}^{-1}$ 'de elde edilmiştir. 2944 cm^{-1} de alifatik CH gerilme titreşimi görülürken bu pik teorik olarak 3005 cm^{-1} de hesaplanmıştır. 1662 cm^{-1} ve 1627 cm^{-1} de aromatik ve alifatik C=C gerilme piki gözlenirken bu pik teorik olarak 1680 ve 1642 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. C-Cl gerilme piki 1089 cm^{-1} de görülürken bu pik 1099 cm^{-1} de hesaplanmıştır.

(E)-4-((4-klorofenilimino) metil) fenil Akrilat Bileşiğinin ADME Özellikleri

ADME çalışmaları; deneysel çalışmaların başlangıcında bileşiklerin, ilaç adayı olabilmesi için sahip olması gereken farmakolojik ve toksikolojik özelliklerinin hesaplanmasını sağlayarak ilaç olup olamayacakları konusunda bir öngörüde bulunmamızı sağlamaktadır. ADME, bir bileşiğin biyolojik sisteme girişinden itibaren sistemden dışarı atılmasına kadar olan süreci sırasıyla absorpsiyon, dağılım, metabolizma ve eliminasyon olaylarını matematiksel modeller kullanarak tanımlamaktadır. Bu kapsamda hesaplanan fizikokimyasal parametreler SwissADME web sunucusu üzerinden elde edilmiştir. ADME sonuçları her bir bileşik için biyoyararlanım radarı, fizikokimyasal özellikler, lipofilisite, suda çözünürlük, farmakokinetik özellikler, ilaç benzerliği ve medisinal kimya açısından incelenmiştir. Biyoyararlanım için olması gereken özellikler ve aralıkları Tablo 3’de hesaplanan ADME özellikleri ise Tablo 4’de verilmektedir.

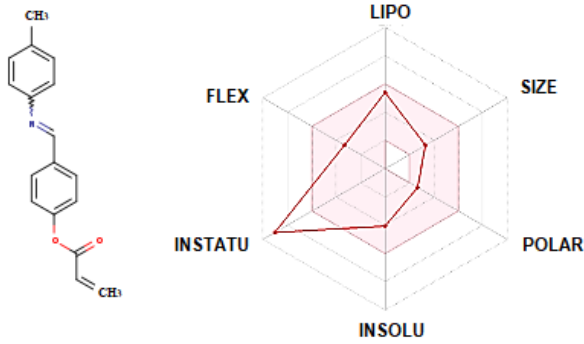
Tablo 3. Biyoyararlanım için uygun fizikokimyasal şartlar

Fizikokimyasal Özellikler	Aralıklar
LIPO (lipofilisite)	-0,7 <XLOGP <+5,0
SIZE (boyut)	150 g/mol <MW<500 g/mol
POLAR (polarite)	20 Å ² <TPSA<130 Å ²
INSOLU (suda çözünürlük)	0<Log S (ESOL)<6
INSATU (doyunluk)	0,25<Fraction Csp ³ <1
FLEX (esneklik)	0<Dönebilen bağsayısı<9

Tablo 4. Ligandın hesaplanan tahmini ADME sonuçları

Özellikler	Ligand
Mol. Wt. (g/mol)	265.31
Num. heavy atoms	20
Num. Arom. heavy atoms	12
Fraction Csp ³	0.06
No. of rotatable bonds	5
No. of H-bond acceptors	3
No. of H-bond donors	0
Molar refractivity	80.94
TPSA (Å ²)	38.66
Log Po/w (iLOGP)	3.22
Log Po/w (XLOGP3)	3.93
Log Po/w (WLOGP)	3.84
Log Po/w (MLOGP)	3.40
Log Po/w (SILICOS-IT)	4.65
Consensus Log Po/w	3.81
Log S (ESOL)	-4.07
Solubility(mol/L)	8.42x10 ⁻⁵
Class	Moderately Soluble
Log S (Ali)	-4.44
Solubility(mol/L)	3.62x10 ⁻⁵
Class	Moderately Soluble
Log S (SILICOS-IT)	-5.53
Solubility(mol/L)	2.94x10 ⁻⁶
Class	Moderately Soluble
GI absorption	High
BBB permeant	Yes
P-gp substrate	No
CYP1A2 inhibitor	Yes
CYP2C19 inhibitor	Yes
CYP2C9 inhibitor	No
CYP2D6 inhibitor	No
CYP3A4 inhibitor	No
Skinpermeation, cm/s)	-5.13
Lipinski	Yes; 0 violation
Ghose	Yes
Veber	Yes
Egan	Yes
Muegge	Yes
Bioavailability score	0.55
PAINS	0 alert
Brenk	3 alerts: imine_1, michael_acceptor_1, phenol_ester
Lead-likeness	No; 1 violation; XLOGP>3.5
Synthetic accessibility	2.44

Şekil 3’deki biyoyararlanım radarı grafiğine bakıldığında Schiff bazı ligandının, INSATU (doygunluk) hariç tüm özelliklerinin pembe alan içerisinde yer aldığı görülmektedir. INSATU (doygunluk) Tablo 3’de belirtilen değerler $0,25 < \text{Fraction Csp}^3 < 1$ aralığında bulunmayıp biraz düşük bir değer (0,06) olarak hesaplanmıştır. Bileşiğin diğer özellikleri olan SIZE (boyut), POLAR (polarite), INSOLU (suda çözünürlük), FLEX (esneklik), LIPO (lipofilisite) uygun aralıklarda hesaplanmıştır.



Şekil 3. Schiff bazı ligandına ait tahmin edilmiş ADME özellikleri

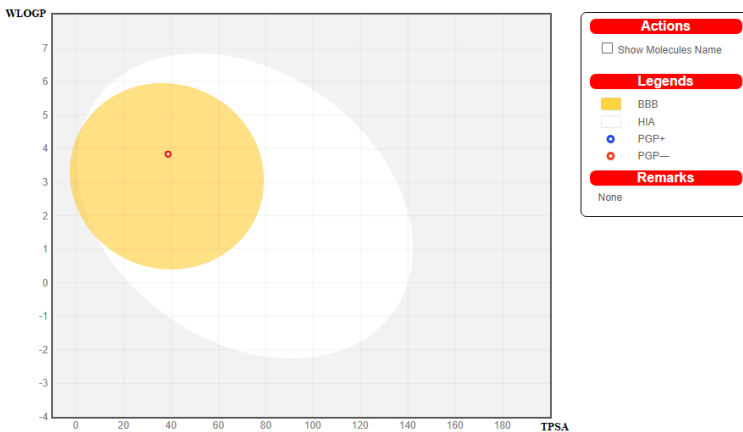
Schiff bazı ligandı fizikokimyasal özellikler açısından değerlendirildiğinde (Tablo 3); moleküler ağırlığının 265,31 g/mol olduğu görülmektedir. Bu değer ilaç olabilme sınırları (150 g/mol $< MW < 500$ g/mol) içerisinde yer almaktadır. TPSA değeri 140 \AA^2 ’den büyük olması hücre membranlarından geçişi zorlaştırdığından TPSA değeri 140 \AA^2 ’den küçük olmalıdır. Ligandın TPSA değeri $38,66 \text{ \AA}^2$ olarak hesaplanmıştır.

Lipofilisite, su ve lipid ortamı arasındaki dağılımdır. İlaç molekülleri, hedef bölgelerine ulaşmak için bağırsak, deri ve kan-beyin bariyeri gibi çeşitli biyolojik membranları geçmek zorundadır. Bundan dolayı bir bileşiğin belirli oranlarda hem suda hem yağda çözünmesi gerekmektedir (Mermer and Alyar 2022). Tablo 3’de verilen lipofilisite çeşitleri farklı kişiler tarafından farklı matematiksel eşitlikler kullanılarak elde edilmiş lipofilisite çeşitleridir. Ligandın CLogPo/w (ortalama lipofilisite) değeri 3,81 olarak hesaplanmıştır. Çözünürlük ilaç geliştirme çalışmalarında temel öneme sahip özelliklerdendir. Bunun nedeni ise ilaç molekülü hedefine ulaşabilmek için çözünür özellikte

olmasından kaynaklanmaktadır. logSw, verilen karışımda çözünebilen maksimum ilaç miktarı olarak tanımlanmaktadır. Tablo 4 incelendiğinde Schiff bazı ligandı çözünürlüğünün, çözünürlük türlerine göre orta derecede çözünür (moderately soluble), olduğu görülmektedir.

Schiff bazı ligandı farmakokinetik olarak da incelenmiştir. Sitokrom P450 (CYP) inhibitörleri, karaciğerde bulunan ve birçok ilacın metabolizmasından sorumlu olan önemli enzimlerdir. Bu nedenle, belirli bir bileşiğin bir sitokrom P450 substratı olup olmayacağı değerlendirilmesi önemlidir. İlaç metabolizmasından sorumlu iki ana izoformu 2D6 ve 3A4'tür. Beş tane ana sitokrom izoformunun (CYP1A2, CYP2C19, CYP2C9, CYP2D6, CYP3A4) substratı olduğu tahmin edilmektedir. Tablo 4'e göre Ligandın CYP1A2 ve CYP2C19 izoformlarının inhibitörü olduğu söylenebilir.

Şekil 4'de verilen BOILED-Egg grafiğinde ADME parametreleri olan GI (gastrointestinal absorpsiyonu) ve BBB (kan-beyin bariyeri) tahmin edilmiştir. Bu gösterimde sarı bölge muhtemel BBB geçirgenliği için, beyaz bölge ise muhtemel GI emilimi için olan alanlar içermektedir. Bunun yanında mavi noktalar (PGP+), P-gp aktif olarak substratı olduğunu ve kırmızı noktalar (PGP-) P-gp'nin substratı olmadığını göstermektedir. İncelenen ligandın sarı bölgede çıkması, yüksek Kan beyin bariyeri geçirgenliğine sahip olacağını ve kırmızı noktaya sahip olması (PGP-) P-gp'nin substratı olmadığını tahmin edildiği anlamına gelmektedir (Daina ve ark. 2016).



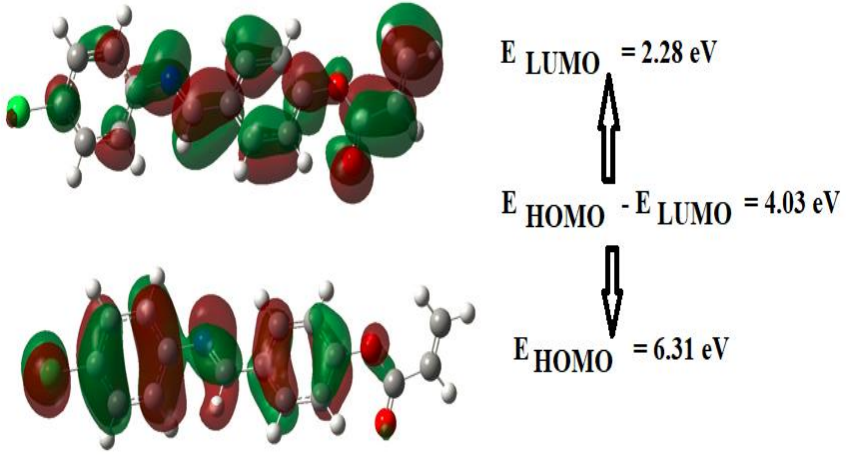
Şekil 4. Schiff bazı ligandına ait BOILED-Egg grafiksel çıktı

Schiff bazı ligandı ilaç benzerliği açısından; büyük ilaç şirketlerinin tescilli ilaçlarının kalitesini artırmayı amaçlayarak kullandığı beş farklı filtreye (Lipinski (Pfizer), Ghose (Amgen), Veber (GSK), Egan (Pharmacia) ve Muegge (Bayer)) göre değerlendirilmiştir. Ligandın, filtrelerin hepsine göre tüm şartları sağladığı görülmektedir.

İlaç adayı bileşik olan Schiff bazı ligandı, medisinal kimya açısından; PAINS, Brenk, Lead-likeness ve sentetik erişilebilirlik açısından değerlendirildiğinde; PAINS’de uyarı vermediği, Brenk için üç (3) ve Lead-likeness ise bir (1) uyarı verdiği görülmektedir. Sentetik erişilebilirlik, ilaç benzeri moleküllerin sentez kolaylığının bir ölçüsüdür. Sentetik erişilebilirliğinin 1 (yapımı kolay) ile 10 (yapılması çok zor) arasında bir puan olarak değerlendirilmektedir. Ligandın sentetik erişilebilirlik skoru 2,44 olarak hesaplanmıştır.

HOMO-LUMO Analizi

Bir molekülün moleküler reaktivitesi, onun optik ve elektriksel özelliklerinin tanımlanmasında ve ışık absorbe edilebilirliğinin tanımlanmasında önemlidir. Moleküler orbital teorisine göre; tüm moleküllerde HOMO (En yüksek dolu moleküler yörünge) ve LUMO (En düşük boş moleküler yörünge) bulunur. HOMO ve LUMO yörüngeleri kimyasal reaksiyonlarda önemli rol oynadığından bu yörüngelere öncü yörüngeler de denilebilir. HOMO ve LUMO enerji değerleri arasındaki fark, molekülün kimyasal stabilitesi hakkında fikir verir. (E)-4-((4-klorofenilimino) metil) fenil akrilat bileşiği için HOMO ve LUMO arasındaki enerji farkını gösteren yapı Şekil 5'te verilmiştir. HOMO ve LUMO enerjileri sırasıyla -6,31eV ve -2,28 eV olarak hesaplandı. Bu durumda enerji farkı (ΔE) 4,03 eV olarak hesaplandı.



Şekil 5. (E)-4-((4-klorofenilimino) metil) fenil akrilat bileşiğinin sınır moleküler orbitalleri

SONUÇLAR

(E)-4-((4-klorofenilimino) metil) fenil akrilat schiff bazı molekülünün geometrik, FT-IR titreşim frekanslarının hesabı ve Homo-Lumo özellikleri B3LYP/6-311G++(d,p) yöntemiyle teorik olarak araştırıldı. Öncelikle molekülün en kararlı yapısını bulmak amacıyla yarı ampirik PM3 yöntemi kullanılarak gaz fazı geometri optimizasyonu yapıldı. Daha sonra B3LYP/6-311G++(d,p) seviyeleri kullanılarak geometri optimizasyonu sağlandı. Optimize edilmiş yapıya dayanarak molekülün titreşim frekansları hesaplandı. Analiz sonucunda hesaplanan frekanslar arasında negatif frekansa rastlanmaması yapının kararlı bir yapı olduğunu göstermiştir. Teorik olarak hesaplanan titreşim frekansları deneysel olarak elde edilen IR değerleri ile karşılaştırıldığında teorik bulguların literatürdeki deneysel veriler ile uyumlu olduğu görülmüştür. Bileşiğin ADME çalışmasında, ilaç adayı bileşik olan Schiff bazı ligandı, medisinal kimya açısından; PAINS, Brenk, Lead-likeness ve sentetik erişilebilirlik açısından değerlendirildiğinde; PAINS’de uyarı vermediği, Brenk için üç (3) ve Lead-likeness ise bir (1) uyarı verdiği görülmüştür.

KAYNAKÇA

- Alyar, H., Alyar, S., Unal, A., Ozbek, N., Sahin, E. and Karacan, N. (2012). Synthesis, characterization and antimicrobial activity of m-toluenesulfonamide, N, N'-1,2-ethanediylbis (mtsen) and [Cu (II)(phenanthroline)₂] mtsen complex. *J. Mol. Structure*, 1028: 116–125.
- Becke, A. D. 1993. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98(7): 5648-6.
- Daina, A., Zoete, V. 2016. A boiled-egg to predict gastrointestinal absorption and brain penetration of small molecules. *ChemMedChem*, 11: 1117-1121.
- Fessenden RJ, Fessenden JS, 1986. "Organic chemistry", Third Edition, Brooks, Cole Publishing Company, 1226 page, California.
- Frisch, M. J. et al., (2009). Gaussian 09, Revision B.0, Gaussian Inc., C.T. Wallingford.
- İkizler AA. 1996. *Organik Kimyaya Giriş*, 4th Edition, KTÜ Publishing, 398 page, Trabzon.
- Lee, C., Yang, W. and Parr, R. G. 1988. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 37(2): 785.
- Macho, V., Králik, M., Hudec, J., Cingelova, J. 2004. One stage preparation of Schiff's bases from nitroarenes, aldehydes and carbon monoxide at presence of water. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 209(1-2), 69-73.
- Mermer, A., Alyar, S. 2022. Synthesis, characterization, DFT calculation, antioxidant activity, ADMET and molecular docking of thiosemicarbazide derivatives and their Cu (II) complexes. *Chemico-Biological Interactions*, 351: 109742.
- Schiff, H. 1869. Untersuchungen Uber Salicin Derivate, *Eur. J. Org. Chem.*, 150; 193-200.
- Silku P. 2014. Synthesis, determination of spectroscopic properties and investigation of inhibition properties of some imine compounds, MSc. Thesis, Hitit University, 116 page, Çorum.

BÖLÜM 6

Al-1.1Sc ALAŞIMINDA BAZI TEMEL PARAMETRELERİN XRD ANALİZİ METODUYLA SICAKLIĞA BAĞLI OLARAK İNCELENMESİ

Prof. Dr. Hamza Yaşar OCAK¹

DOI: <https://dx.doi.org/10.5281/zenodo.10383776>

¹Prof. Dr., Marmara Üniversitesi, Atatürk Eğitim Fakültesi, Fizik Anabilim Dalı, İstanbul, Türkiye, 0000-0003-3094-3459, hamza.ocak@marmara.edu.tr

GİRİŞ

Al-Sc alaşımları hem mukavemetleri hem de hafiflikleri nedeniyle endüstri için önemli materyallerdendir. Kristallerin farklı sıcaklıklarda fiziksel davranışları, o materyalin mukavemetiyle doğrudan ilgilidir. Alaşımı oluşturan taneciklerin boyutları da bu konuda bir fikir vermektedir. Bu nedenle, Al-1.1 Sc alaşımı oda sıcaklığından 600 °C'ye kadar farklı sıcaklıklarda DPU ileri Teknoloji Merkezinde (İLTEM) XRD yöntemiyle incelendi ve numunelerin oda sıcaklığındaki sertlik ölçümleri de yapıldı. XRD sonuçlarına göre; alaşımın kristal yapısı, pik genişliği, tanecik boyutları ve dislokasyon yoğunluğu hesaplandı. Son olarak, numune oda sıcaklığına kadar soğutularak tekrar XRD ölçümü sonucuna göre aynı incelemeler yeniden yapıldı. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde; sıcaklıkla kristal örgünün ve uzay grubunun değişmediği, ancak örgü parametrelerinde, pik genişliklerinde, tanecik boyutlarında ve dislokasyon yoğunluklarında belirgin farklılıkların olduğu görüldü. Ayrıca ilk ölçüm sonucuyla son ölçüm sonuçları arasındaki önemli farkın sıcaklığa bağlı deformasyon etkisinden kaynaklandığı sonucuna ulaşıldı.

Al bazı alaşımlar, maliyet ve enerji verimliliği bakımından sanayinin önemli hammaddelerinden biri olup, bu alaşımlar üzerinde deneysel ve teorik çalışmalar yoğun olarak devam etmektedir (Nembach, 2000). Al-Sc alaşımları hafiflik ve esneklik özelliklerinden dolayı uzay ve otomobil endüstrisinde farklı sıcaklıklarda kullanılmaktadır (Willey, 1971). Kristal yapıların düzgünlüğü, tanecik boyutlarının küçüklüğü, süneklik, süper plastik özellik ve yorulma dirençlerinin düşük olması bu alaşımları daha özel kılmaktadır (Valiev, 1977). Bunlara ilaveten, difüzyon, optik, manyetik ve korozyon özellikleri de araştırılan diğer bazı konulardandır (Morris, 1998). Yapılan deneysel çalışmaların birçoğu x-ışınları analizlerini (XRD) içermekte ve teorik sonuçlarla da desteklenmektedir. Bu alaşımlarında Sc elementi (hcp) Al (fcc) elementi içinde çok düşük oranda (%23) çözünmesine rağmen, mukavemeti oldukça artırır. Bu çalışmada Al özelliklerini büyük ölçüde iyileştiren düşük oranda Sc alaşımları kullanılmıştır. Scandium hafif bir geçiş metalidir, yoğunluğu yaklaşık 3 g/cm³ ve erime noktası oldukça yüksektir, 1540 ° C. Scandium periyodik tabloda en güçlü alaşım elementlerinden biridir. Bu özellikler Sc tabanlı

alaşimleri, hafif ve yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanımını sağlamaktadır. Sc'in yüksek fiyatından dolayı, Sc içeren alüminyum alaşımları çoğunlukla ulusal savunma ve askeri sanayi alanlarında yapısal malzemeler ve lüks sivil ürünlerde uygulanmaktadır (Bo,2017). Alüminyum alaşımlarına eklendiğinde, skandiyum mukavemeti önemli ölçüde artırabilir ve tane boyutunu azaltabilir. Skandiyum, sadece mukavemet bakımından güçlendirici değil, aynı zamanda düşük oranlarda yeniden kristalleşmeyi artırarak, kristal boyutlarının da önemli ölçüde küçülmesine neden olur (Murray, 1998). Al-Sc alaşımlarının katı fazı $L1_2$ kristal yapıda olup, Pm-3m uzay gurubunda yer alırlar (Hyland, 1992- Ocak, 2013). Bu alaşımların tanecik ve grain büyüklükleri, yeniden kristalleşme durumları, farklı kristal çökeltileri, zor ve zorlanma etkileri, sınır zorlamalarında kayma büyüklükleri, difüzyon özellikleri, makro ve mikro yapıları, kinetik özellikleri farklı sıcaklıklarda çalışılmıştır (Jones, 2003- Røysset, 2005).

Teorik olarak, malzemelerin farklı fiziksel özelliklerini incelenmek için kullanılan yöntemlerden biri de yoğunluk fonksiyonel teoremi (DFT) dir (Asta, 1998- Duan, 2014). Bu teorik yöntemle Al-1.1Sc ve Al-1.9Sc alaşımlarının ikinci derece elastik sabitleri hesaplanmıştır (Hyland, 1992).

Al alaşımlarında Sc ilavesi kübik $L1_2$ yapılı Al_3Sc oluşumuna neden olur. $L1_2$ (Al_3Sc) fazı, Sc ile değiştirilen küp köşeleri olan Alüminyumun bir fcc birim hücrelidir ve bu nedenle Al_3Sc deformasyona uygun Alüminyuma benzer kayma sistemlerine sahiptir. Ayrıca, Al_3Sc birim hücre Alüminyum için sadece biraz daha büyüktür ve bu nedenle uyumlu ara yüzler oluşturma eğilimindedir. Bu nedenle, Al-Sc alaşımlarında gözlemlenen sertleşmenin Al_3Sc çökeltilerinin oluşmasından kaynaklandığı bilinmektedir (Cavanaugh, 2007 - , Phillips 2003).

Sc içeren alüminyum alaşımlarının yüksek sıcaklıklarda üstün mekanik özelliklere sahip olduğu birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir (Jing 2017 - Christian, 2002) . Bu alaşımlar kendilerini diğer alüminyum alaşımlarından yüksek sıcaklıklarda mükemmel özellikleriyle ayırt eder (Wong, 2014). Alüminyumda skandiyumun difüzyonu yavaştır ve sonuç olarak çökeltiler yavaşça büyür. Sc elementinin yeniden kristalleşme sıcaklığı yaklaşık $600^\circ C$ sıcaklığa sahiptir (Asta, 2001). Bu değer diğer alaşım elementlerinden çok yüksektir. Bu, diğer alüminyum alaşımlarının

aksine, yüksek sıcaklıklarda mekanik özelliklerin korunabileceği anlamına gelir. Hücre veya tane yapısı da büyük ölçüde değişmeden kaldığından, tüm mikro yapı bu sıcaklıklarda stabildir. Al-Sc alaşımları üstün korozyon direncine ve kaynaklanabilir özelliğe sahip olarak karakterize edilir; Yüksek sıcaklıklarda güçlü, hafif ve çok kararlıdır (Williams, 2006).

Bu çalışma konusunun ana temasını tanecik boyutları ve onlara bağlı olarak tanımlanan dislokasyon yoğunluğu oluşturacağından ve bu konu sıcaklığa bağlı inceleneceği için de tanecik ve dislokasyon hakkında kısa bilgi sunmakta yarar var. Konu başlığı altında tane sınırı adını verdiğimiz, kristal düzenin malzeme içindeki sürekliliğine dair bir hata türü tanımlanabilir. Konunun kapsamını basit tutmak amacıyla, yalnızca tek fazlı malzemeleri göz önüne alarak tane sınırları kısaca açıklanacaktır (Hanbücken, 2001)

Metal ve alaşımların kristalleşmesi, bu malzemeleri meydana getiren atomların üç boyutlu bir simetride düzenlenmesiyle gerçekleşiyor. Kristalleşme süreci tamamlandığında, çoğu zaman bu düzenin malzeme içinde kusursuz bir şekilde gerçekleşmediğini, yer yer kesintiye uğradığını gözlemliyoruz. Bu kesintiler kristal düzenin malzeme içinde bazı bölgelerde kurulamaması şeklinde değil, yöneliminin birden değişmesiyle kendini gösteriyor. Bu malzemelere daha geniş bir perspektiften baktığımızda, içyapılarının farklı yönelime, fakat aynı yapıya sahip birçok kümeden meydana geldiğini; yukarıda bahsettiğimiz yönelim değişiminin de iki küme arasındaki sınırı ifade ettiğini görüyoruz. Aynı yapıya, fakat farklı yönelime sahip bu kristal kümelerine malzeme biliminde *tane- grain*, tanelerin aralarında kalan bölgelere ise *tane sınırı* adını veriyoruz (Simmons, 1970).

Tane sınırlarının oluşma nedenini anlayabilmek için kristalleşme sürecine bakmamız gerekiyor. Kristalleşme, atomların düzensiz bir durumdan düzenli bir duruma geçişini tarif ediyor. Fakat bu dönüşüm tek bir adımda gerçekleşmiyor; yani, sıvı fazdaki düzensiz atomlar katılma sırasında tek adımda düzenlenerek kristal yapıyı ortaya çıkarmıyorlar. Bir yapı kristalleşmeye başladığında, sıvı fazdaki düzensiz atom denizi içinde bir yerlerde, birkaç atom tesadüfen bir araya gelerek bir kristal çekirdeği oluşturuyor. Bu çekirdek, oluşacak üç boyutlu kristalin, birkaç atomdan meydana gelen ufak bir modeli niteliğini taşıyor. Kristalleşme sürecinin

devam eden kısmında, bu çekirdeği sarmalayan düzensiz atom denizi içindeki atomlar teker teker çekirdeğe eklenerek, tane adını verdiğimiz düzenli, sıralanmış atom kümesini meydana getiriyorlar (Anderson, 2017) .

Tane sınırlarının oluşma nedeni ise, çekirdeklenmenin birçok farklı noktada başlıyor olması. Çekirdekler sıvı içinde rastgele noktalarda ve birbirlerinden bağımsız oluştukları için, her biri farklı bir yönelime sahip olarak büyüyor. Taneler iyice büyüyüp birbirleriyle temas ederek durduklarında ise, aralarında daima bir miktar yönelim farkı bulunuyor. Bu yönelim farkı, tanelerin birbirleriyle kusursuz bir şekilde bütünleşebilmelerini engelliyor. Bu sebeple tanelerin en ucunda bulunan, yani tane sınırlarına denk düşen atomların oluşturabileceği kimyasal bağların bir kısmı kurulamıyor. Bol miktarda bağlanmamış kimyasal bağ içermeleri nedeniyle tane sınırları, tanelerin iç kısımlarına göre daha yüksek enerjili bölgeler olarak değerlendirilir (Simmons, 1970).

Bir kristal yapıda yer alan dislokasyon sayısı ile sıcaklık arasında, tek atomlu boşluklarda olduğu gibi, doğrudan bir ilişki bulunmuyor. Bir kristalde bulunması beklenen boşluk sayısı sıcaklık arttıkça artmasına rağmen, benzer bir artışı dislokasyon sayısında gözlemlenmiyor (Hanbücken, 2001).

Kristal yapıdaki atomların sıcaklığa bağlı titreşimleri, atomların örgü içinde salınımını kolaylaştırarak boşluklar ortaya çıkarabilse de bu titreşimlerin bir dislokasyon oluşturmak için gereken bir sıra boşluğu yaratabilmesi mümkün olmuyor. Sıcaklık arttığında, zaman zaman, yapıdaki bazı boşluklar sıralanarak, Frank kısmi dislokasyonlarının ortaya çıkmasını sağlayabiliyor. Fakat bu işleyişin, dislokasyon sayısını sıcaklığa bağlı hale getirecek kadar etkili olduğu söylenemez. (Anderson, 2017).

Sıcaklığın artması dislokasyon sayısını doğrudan etkilemiyor; fakat, dislokasyonların hareketlenmesini sağlayarak malzemenin bir miktar toparlanmasına, yani sahip olduğu yüzey geriliminin azalmasına yol açabiliyor. (Simmons, 1970)

Atomların sıcaklığa bağlı titreşimleri, bir dislokasyonun bütün bir sıra halinde örgü içinde salınımını sağlayamıyor. Fakat, dislokasyonun kendi kayma düzleminin üstünde ya da altında yer alan bir başka paralel düzleme geçmesine yol açabiliyor. Tırmanma adını verilen bu işleyiş, tahmin

edebileceği gibi, dislokasyonun tek bir adımda bir başka düzleme geçmesiyle gerçekleşmiyor. Bu süreç, genellikle atomların teker teker ya da ufak gruplar halinde, eksik atom sırasındaki boşluklarla yer değiştirmesiyle ilerliyor. Bu nedenle, bir dislokasyon bir başka düzleme tırmandığında, bu işlem tek adımda değil, dislokasyonun basamaklar oluşturarak tırmanmasıyla gerçekleşiyor (Anderson, 2017).

Yüksek sıcaklıkta atomların kristal içinde daha kolay yayılabilmesi nedeniyle, tırmanma yüksek sıcaklıkta ortaya çıkıyor. Bu kabiliyetleri sayesinde dislokasyonlar, düşük sıcaklıkta ilerlemelerini engelleyen yabancı atomların ya da diğer dislokasyonları bulunduğu düzlemlerden ayrılıp, bir başka kayma düzlemi üzerinde kaymaya devam edebiliyorlar. Bu da metallerin yüksek sıcaklıkta daha kolay şekil değiştirebilmelerini sağlıyor. Bu durumun az da olsa dislokasyona etkisi olmaktadır (Simmons, 1970).

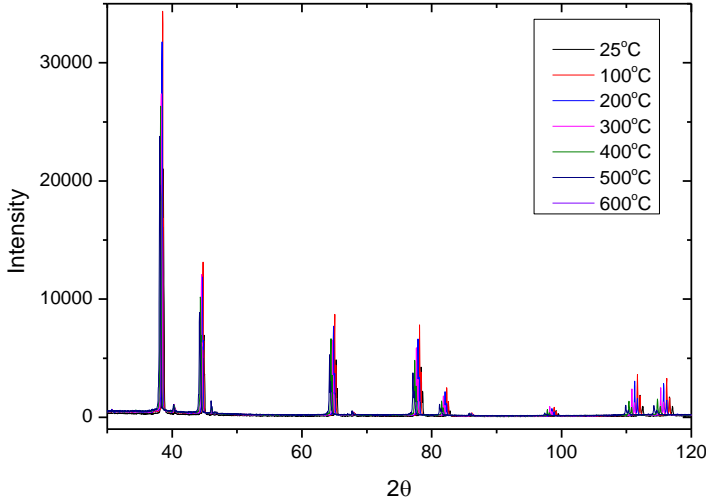
Bu çalışmada Al-1,1Sc alaşımı X ışını difraksiyon yöntemi kullanılarak analiz edildi. Çalışmanın ana teması örgü parametresi, pik genişliği, tanecik boyutu ve dislokasyon özelliklerinin farklı sıcaklıklar altında değişimlerinin incelenmesi üzerine belirlendi.

ÇALIŞMA YÖNTEMİ VE BULGULAR

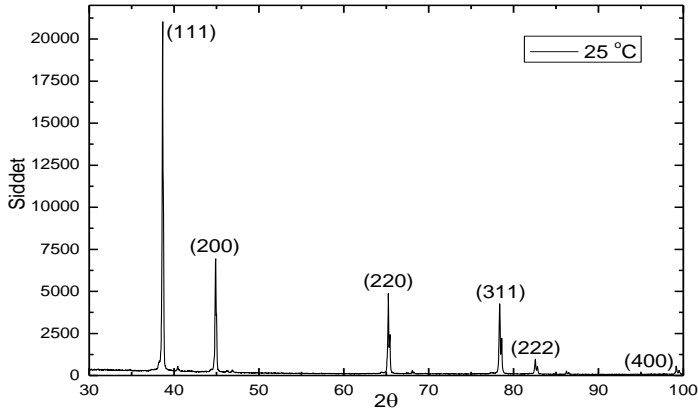
Bu çalışmada, Al-1.1Sc alaşımından elde edilen toz numuneler XRD ölçümlerinde kullanıldı. Ölçümler, DPU İleri Teknoloji Merkezinde (İLTEM), Malvern Panalytical Empyrean cihazı kullanılarak yapıldı. Çalışmalar yaklaşık 900 K düzeyine kadar oda sıcaklığından başlanarak kademeli olarak her 100 °C de ayrı ayrı yapıldı. Son ölçümden sonra numune oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve sonra bir XRD ölçümü daha alındı. Bundaki maksat sıcaklığın numunede meydana getirdiği deformasyonu çalışmaya esas olan parametreler üzerinde görüp bir kanaat oluşturmak.

Alaşımına ait farklı sıcaklıklarda elde edilen XRD sonuçları Şekil 1’de ve Şekil 2’ de ise, sıcaklık deformasyonu sonucunda elde edilen XRD sonucu verildi. Bu sonuçların ilgili cihazda analiz edilmesiyle kristallerin bütün sıcaklıklarda fcc yapıda oldukları etkin pik çözümlenmeleri analizlerinden anlaşıldı. Şekil 1’de her sıcaklıkta ana düzlemlerde şiddetleri farklı olsa da farklı kırılma açılarında sahip etkin pikler görülmektedir. Fakat

Şekil 2’de ise, sadece üç ana düzlem belirgindir. Ayrıca ışığın soğrulma şiddetlerinin de oldukça farklı olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, deformasyon etkisiyle kaybolan düzlemlerden olabileceği düşünülebilir. Ayrıca birçok düzlemin kaybolmuş olması kristal yapı içerisinde oluşan bir düzensizlik olarak yorumlanabilir.



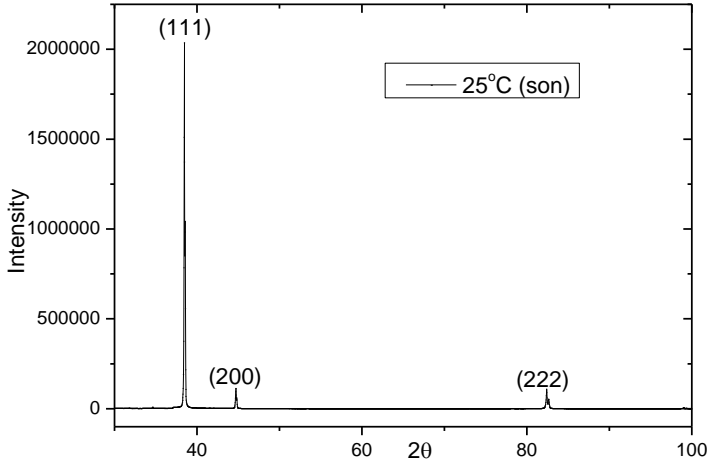
Şekil 1. Al-1.1Sc Alaşımına ait XRD sonuçları



Şekil 2. Al-1.1Sc Alaşımına ait ilk XRD sonuçları

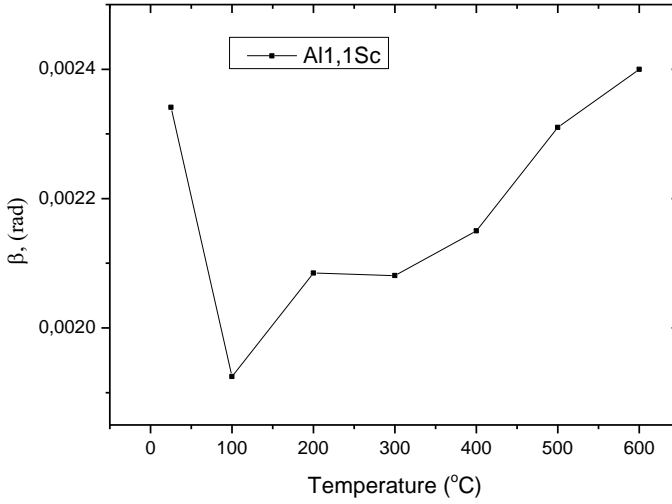
Normal numunede görülen yansımalar, kristalleşmenin düzgün olduğu şeklinde yorumlanır. Deformasyondan sonra görüldüğü gibi üç düzlemde

yansıma olmuştur. Numune yüksek sıcaklıktan oda sıcaklığına soğutulurken yüksek düzeyde deformasyona uğramıştır.



Şekil 3. Alaşımın deformasyondan sonraki XRD pikleri

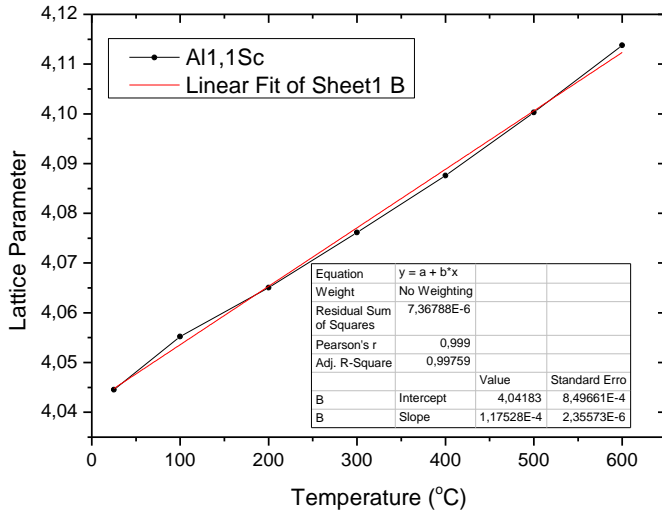
XRD pikleri analiz edilirken Origin grafik programındaki Gaussiann dağılımından yararlanıldı. Sıcaklığın düzlemler üzerindeki etkilerini görebilmek için bu hesaplama ihtiyacı vardır. Çünkü pik genişlikleri, bir materyalin kristal boyutları hakkında bilgi vermesi bakımından önemlidir. Buna göre, her bir (hkl) düzleminin pik genişliği $\beta_{(hkl)}$, o pikin dikey eksen boyutunun yarısı olarak, XRD analizinden veya $\beta = 0,5(2\theta_s - 2\theta_i)$ bağıntısından (Cullity, 1966) elde edilir. Burada θ , bir pikin son ve ilk açısı büyüklükleridir. Pik genişlikleri, tanımlı sıcaklıklar için Gaussian yöntemiyle elde edildi. Elde edilen pik genişlikleri radyan birimine dönüştürüldü ve yansıma düzlemleri üzerinden ortalama alınarak o sıcaklıktaki büyüklüğü hesaplandı. Ortalama değerlere göre elde edilen bu sonuçların sıcaklıkla değişimi Şekil 4’de verildi.



Şekil 4. Al-1.1Sc Alaşımının düzlemlere göre pik genişlikleri

Şekil 4, her sıcaklıktaki (111) düzlemlerinin daha geniş, (200) düzlemlerinin ise çok dar olduğunu, en sonda gözlenen (331) ve (420) ise en geniş olduğu şeklinde yorumlanabilir. (200) dar olmasının bir nedeni ilk tek doğrultulu düzlem olması olabilir. Çünkü (400) düzlemlerinde de pikler çok geniş gözlenmedi. Deformasyonlu numunenin pik genişliği ise $\beta_{def} = 0,001925$ Rad.olarak hesaplandı. Bu değer numunenin 100°C deki pik genişliğine daha yakındır. Bu sonuç sıcaklık deformasyonunun önemli bir etki meydana getirdiği şeklinde yorumlanabilir.

Örgü sabitleri, her bir sıcaklık durumu için XRD analizleri sonucundan ayrı ayrı elde edildi ve elde edilen ortalama örgü sabitlerinin sıcaklık ile değişimleri Şekil 5’de verildi. Şekil 3’ den deformasyona uğrayan Al-1,1Sc kristal yapısının örgü parametresi $a_{def} = 4,051756$ Å olarak hesaplandı. Kristalin taban örgü sabitine göre (4,04183 Å) kristal boyutları yaklaşık olarak 0,01 Å kadar genişlemiştir.

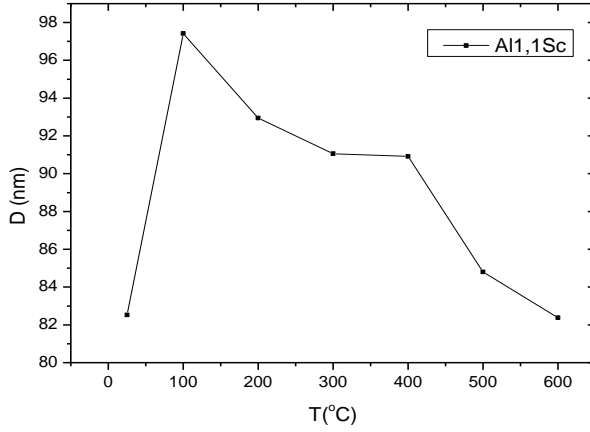


Şekil 5. Örgü parametresinin sıcaklık ile değişimi

Polikristallerde tanecik boyutlarının o kristalin birçok özelliğinde önemli bir etkisi vardır. Bu etki daha çok kristalin sertliği şeklinde; kristal boyutların küçülmesine bağlı olarak ortaya çıkar (Cullity, 1966). Pik genişlikleri kristalin (hkl) düzlemlerine göre de değişir. Bu, kristal boyutlarının Debye - Scherrer metoduna göre (Cullity, 1966) küçüleceğini gösterir ve kristalin alt düzlemlerde daha sert olacağı anlamına gelir. Debye - Scherrer metodu denklem 1'de görülmektedir.

$$\beta = k\lambda / (D \cos\theta) \quad (1)$$

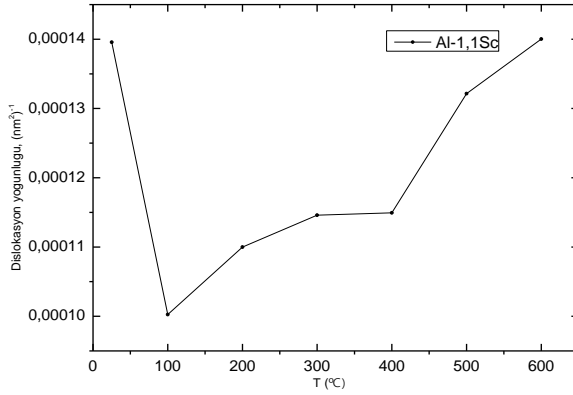
Burada, λ ; x ışınları dalga boyu (1,541 Å), k; deneysel ölçüm sabiti (0,95), D; kristal boyutudur. Kristal boyutunun sıcaklık ile değişimleri, yukarıdaki (1) denklemi yardımıyla hesaplanarak sonuçlar Şekil 6'da verildi. Aynı şekilde deformasyonlu numune için de tanecik boyutu ise yaklaşık olarak $D_{\text{def}} = 84$ nm olarak hesaplandı.



Şekil 6. Kristal Boyutu sıcaklığa göre değişimi

Kristal yapıdaki bütün metaller, ister tek taneli ya da çok taneli olsun, belli bir miktarda dislokasyon içerir. Çok taneli kristallerde görülen dislokasyonlar, tane ya da faz sınırları gibi, kristalin yöneliminde ya da yapısında değişimlerin olduğu sınırlarda çekirdeklenecek kristal içinde yayılırlar. Bu tür sınırların atom ölçeğinde pürüzsüz yapılara sahip olmaması ve ufak basamaklar, girintiler ya da çıkıntılar içermesi, dislokasyonların bu kusurlar üzerinde kolaylıkla çekirdeklenebilmesini sağlar.

Dislokasyonlar, sadece kristal yapı oluşurken ya da kristalin yüzeyindeki hatalar nedeniyle ortaya çıkmaz, dislokasyon oluşumundaki ara yüzey enerjileri de bu yayılmayı hızlandırır (Simmons, 1970). Malzemelerin gerek oluşumu gerekse homojenleştirme sürecinde kristal yapı içinde meydana gelen dislokasyon yoğunluğu, (hkl) düzlemlerinden gelen katkıların ortalaması olacağı için, bu yoğunluk ve sayısı tanecik boyutuna bağlı olarak $\delta_{hkl} = \frac{\tau}{D_{hkl}^2}$ bağıntısı yardımıyla hesaplandı (Cullity, 1966). Buna göre hesaplanan sonuçlar Şekil 7’de verildi.



Şekil 7. Dislokasyon yoğunluğunun sıcaklığa göre değişimi

SONUÇ VE DEĞERLENDİRME

Şekil 1-3'de Al-1,1Sc alaşım numunesine ait XRD sonuçları ile ısıtılma işlem sonrası oda sıcaklığına soğutulan 25 °C de ki XRD sonuçları görülmektedir. Yapılan analizler sonucunda, tüm sıcaklıklarda kristallerin fcc yapıda L12 ve (225) uzay gurubunda olduğu görüldü. Sıcaklığa bağlı olarak, sıcaklık arttıkça saçılma açılarının küçüldüğü görüldü. Sıcaklık deformasyonundan sonra yeniden XRD analiz yapılan, numunede yansıma veren düzlemlerin sınırlı kaldığı Şekil 3'den anlaşılmaktadır.

Şekil 4'de ortalama Al-1,1Sc alaşımının ortalama pik genişliklerinin sıcaklığa göre değişimi görülmektedir. Buna göre pik genişlikleri sıcaklığın artmasıyla farklı dağılımlar göstermiştir. Özellikle 100 °C oldukça sert bir pik dikkat çekmektedir. Bunun nedeni sıcaklığın ani değişimine bağlı olarak alaşım içinde meydana gelen Al₃Sc, AlSc₂ ve Al₂Sc₂ çökeltilerinin yüzeylerdeki enerji yoğunluğunun artmış olmasıdır. Bu tür çökeltilerin alaşıma mukavemet açısından olumlu katkı verdikleri bilinmektedir (Hyland, 1992- Royset, 2005 - Marsha, 2005). 100 °C deki XRD sonucundan bu bileşiklerin ara düzlemlerde daha yoğun olduğu anlaşılmaktadır. Sıcaklığın artmasıyla alaşım içindeki bu çökeltilerin kısmen çözüldüğünü, pik genişliklerinin artmasıyla anlayabiliriz. Bundan sonra 300 °C de daha küçük bir azalma olmasına rağmen, diğer sıcaklıklarda pik genişliğinin arttığı görülmektedir. Asıl ilginç olan bulgu, oda sıcaklığındaki pik genişliği ile 500 °C pik genişliklerinin çok yakın olmasıdır. Bu iki durumda, teorik olarak, kristalin sertliğinin de çok yakın değerlerde olduğu söylenebilir.

Her bir saçılma açısı için yapılan analizler sonucunda her sıcaklık durumuna ait hesaplanan ortalama kristal örgü parametrelerinin lineer olarak arttığı sonucuna, Şekil 5, ulaşıldı. Ayrıca ilk ölçüm sonucuyla son ölçüm sonuçları arasındaki önemli farkın sıcaklığa bağlı deformasyon etkisinden kaynaklandığı ve ilk üç düzlemden yansıma oluştuğu, deformasyonun etkisiyle alt düzlemlerden yansıma olmadığı sonucuna ulaşıldı. Bu hesaplama sonuçlarından sıcaklığa bağlı olarak elde edilen örgü parametresi %99,76 doğruluk oranıyla aşağıdaki şekilde tanımlanabilir.

$$a_{(T)} = 4,04183 + 1,1753 \times 10^{-4} T$$

Al-1.1Sc alaşımının sıcaklığa bağlı olarak kristal büyüklüğündeki değişimleri deneysel sonuçlara bağlı olarak yukarıdaki (1) denkleminde, D parametresi hesaplanmak suretiyle elde edildi. Pik genişliği ile ters orantılı olan kristal tane boyutlarına ait sonuçlar Şekil 6'de görülmektedir. Bu sonuçlara göre, sıcaklığın artması tanecik boyutunu 400 °C ye kadar artırmış, sonrasında düşürmüştür. 100 °C de en yüksek tanecik boyutuna sahip olan alaşımın bu sıcaklıktaki sertliğinin de en yüksek olduğu görülmektedir. Çünkü sertlik tanecik boyutuyla doğru orantılı olarak artmaktadır. Elde ettiğimiz deneysel sonuçlar Farklı Sc oranlarındaki Al-Sc alaşımları sonuçları ile mukayese imkanı doğuracağı için oldukça önemlidir. Bir diğer önemli bulgu ise bu alaşımların yüksek sıcaklıklarda sertliklerinin düşük olmasıdır, zira sert malzemelerin tanecik boyutları küçüktür (Murray, 1998- Marsha, 2005- Røysset, 2005), Yüksek sıcaklıklarda kullanılabilir olma özelliklerinin bu Sc oranında da mümkün olabildiği sonucudur. Kristal tanecik boyutlarının küçük olmasından, 600 °C ye kadar, 1.1 Sc oranında Al-Sc alaşımının iyi derecede kristalleştiği anlaşılır.

Son olarak alaşımın dislokasyon yoğunluğu sıcaklığa bağlı olarak incelendi. Şekil 7'den görüldüğü gibi oda sıcaklığından itibaren 100 °C ye kadar sert bir düşüş ve sonrasında kısmi artışlar görülmektedir. Bu ise bu alaşımların söz konusu sıcaklık limitlerinde sanayide verimli kullanılabileceği anlamına gelmektedir. Çünkü dislokasyon yoğunluğunun küçük olması hem kristalleşmenin iyi olduğu hem de malzemenin mukavemetinin iyi olduğu anlamına gelir. Sıcaklık deformasyonundan

sonraki dislokasyon yoğunluğu $1,356 \times 10^{-4} (\text{nm}^2)^{-1}$ büyüklüğünde hesaplandı. Bu değer yaklaşık olarak 500 °C sıcaklığındaki sonuçlar aynıdır. Bu ise, bu alaşımlarda sıcaklığın etkin bir deformasyon oluşturduğu şeklinde yorumlanır.

KAYNAKÇA

- Anderson, (2017),-Ohio State Üniv. Theory of Dislocations.
- Asta, M., Ozoliņš, V., (2001), Structural, vibrational, and thermodynamic properties of Al Sc alloys and intermetallic compounds, Phys. Rev. B 64, 094104 – 7.
- Asta, M., S. M. Foiles, and A. A. Quong., (1998), First-principles calculations of bulk and interfacial thermodynamic properties for fcc-based Al-Sc alloys, Phys. Rev. B 57, 11265 – Published 1
- Bo, H., (2017), Experimental study and thermodynamic modeling of the Al-Sc-Zr system, Computational Materials Science, Volume 133, 1 June, Pages 82-92.
- Cavanaugh, M.K., N. Birbilisa, R. G. Buchheit, F. Bovard, (2007), Investigating localized corrosion susceptibility arising from Sc containing intermetallic Al₃Sc in high strength Al-alloys, Scripta Mat. Volume 56, Issue 11, 995.
- Christian, B.F., Krause Albert, R, Dunand, David C, (2002), Microstructure and mechanical properties of a 5754 aluminium alloy modified by Sc and Zr additions. Mater Sci Eng.,; A338:8–16.
- Cullity, B.D, X- Işınları Difraksiyonu, İTÜ, 1966.
- Duan, Y.H., Y. Sun, M. J. Peng a, S. G. Zhou., (2014), Ab-initio investigations on elastic properties in L12 structure Al₃Sc and Al₃Y under high pressure, Journal of Alloys and Compounds 585, 587.
- Hanbücken, M., and Deville, J.P., (2001), Stress and Strain In Epitaxy, Elsevier, Paris, 2001.
- Hyland R.W., (1992), Homogeneous nucleation kinetics of Al₃Sc in a dilute Al-Sc alloy , Metall. Trans. A 23 (7), 1947.
- John, A., (1970), Fundamental Aspects of Dislocation Theory
- Jones, M.J and F.J. Humphreys, (2003), Interaction of recrystallization and precipitation: The effect of Al₃Sc on the recrystallization behaviour of deformed aluminium” Acta Materialia 51, 2149.
- Jing, X., Shuhong Liu, Fan Zhang, Yong Du, (2017), Phase Equilibria of the Al-Sc-Zr Ternary System , J. Phase Equilib. Diffus. 38:493.
- Marsha, E., van Dalen, David C. Dunand, David N. Seidman., (2005), Effects of Ti additions on the nanostructure and creep properties of precipitation-strengthened Al–Sc alloys, Acta Materialia, 53, 4225.
- Matthew J.W., (2014), Development Of Precipitation Hardenable Al-Sc-Zr-Hf Quaternary Alloys Through Thermodynamic Modeling, And Room-Temperature And Elevated Temperature Hardness, Michigan Technological University, Master's Theses.
- Morris, D.G., (1986), Trans Tech Publications, p. 86.

- Murray J.L.,(1998), “The Al-Sc (aluminum-scandium) system ”, J. Phase Equilib. 19 (4), 380.
- Nembach E., (2000), Order strengthening: recent developments, with special reference to aluminum-lithium alloys, Prog. Mater. Sci. 45, 275.
- Ocak, H.Y E.Uçgun, R.Ünal, (2013) Experimental and first-principles investigation of the crystal structure of powder metallurgy Al-1.1Sc and Al-2Sc alloys, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 23, 3020-3026.
- Phillips, M.A., B. M. Clemens, W. D. Nix,(2003), Microstructure and nanoindentation hardness of Al/Al₃Sc multilayers, Acta Materialia, Volume 51, Issue 11, 27, 3171.
- Røyset, J., and N. Ryum., (2005), Scandium in aluminium alloys, International Materials Reviews 2005 Vol. 50 No 1.
- Royset,J., and Nils Ryum.,(2005), Some comments on the misfit and coherency loss of Al₃Sc particles in Al-Sc alloys, Scripta Materialia 52, 1275.
- Simons,J.A., (1970),Fundamental aspects of dislocation theoryValiev,R.Z, Langdon: Scripta Materialia, 37.
- Willey L.A., (1971), Patent, US (1971).
- Williams,C.R.,(2003), The Effects of Scandium and Zirconium Additions on Aluminum Mechanical Properties, Technology of Ohio University, Master's Theses.

BÖLÜM 7

YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİ KULLANARAK SmYZn_2 ALAŞIMININ YAPISAL, MEKANİK VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Doç. Dr. Osman ÖRNEK¹

DOI: <https://dx.doi.org/10.5281/zenodo.10383811>

¹ Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Kırşehir, Türkiye, 0000-0001-6953-5001, osmanornek@ahievran.edu.tr

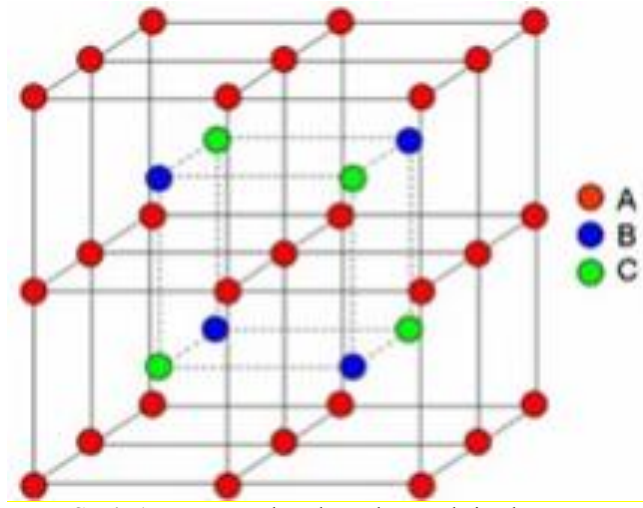
GİRİŞ

Yüzyılı aşkın süredir araştırma konusu olan Heusler alaşımı, ilk kez 1903 yılında Alman maden mühendisi ve kimyager Friedrich Heusler tarafından keşfedildi. İkili Cu-Mn alaşımına Al, Sn, Sb, Bi veya In gibi üçüncü grup elementleri ekleyerek Heusler tipi bir alaşım üretti (Heusler, 1903). 1929 yılında Potter, Heusler alaşımlarının kristal yapılarını belirlemek için Cu_2MnAl Heusler alaşımı üzerinde X-ışını çalışmaları yapmış ve bu alaşımların yüzey merkezli kübik üst yapıda düzenlendiğini bulmuştur (Potter,1929).Bradley ve Rodgers tarafından yapılan sonraki çalışma, Heusler alaşımlarının kimyasal bileşiminin ve manyetik özelliklerinin birbirine bağlı olduğunu gösterdi (Bradley&Rodgers,1943). Bu alaşımlar zayıf manyetik alanda kötü mıknatıslık özelliğine sahiptirler. Manyetik alanın ortadan kalkması veya sona ermesi durumunda bu alaşımlar hala kalıcı mıknatıslık adı verilen manyetizma gösterirler. Manyetik kalıcılık değeri kalıcı mıknatıslanma durumunu belirler. İntermetalik alaşımlar, kritik sıcaklık aralığında ($T_c < 700$ °C) uzun mesafede düzenli kristal yapılar oluşturan metal özelliklere bağlı bir malzemedir ve metalik karakter gösterirler. Heusler tipi alaşımların çoğu ferromanyetik ve ilginç ferromanyetik özellikler gösterir (Aksoy, vd.,2009). Heusler tipi bu malzemeler, yapı olarak elementlerin kenar toplanması diye isimlendirilir ve değişken manyetizmaya sahiptir (Şaşıoğlu, vd., 2004).

Heusler alaşımlarının bir diğer önemli özelliği de manyetik şekilli hafızaya sahip olabilmeleridir(Aksoy, vd.,2009). Şekil hafızalı alaşımlar, dış faktörlerden dolayı geometrileri bozulduktan sonra orijinal boyutlarına dönme veya mekanik ve mekanik işlemleri uygun şekilde oluşturma yeteneğine sahiptirler. ilginç yarı metalik özellikler, Heusler alaşımları, spintronik ve manyeto elektronik gibi birçok teknolojik alanda kullanılmaktadır (Wang, vd.,2008). Yarı metalik ferromıknatısların temel özelliği, iki spin bandındaki farklı davranışlarıdır. Bunun sebebi çoğunluk spin bandı tipik metalik davranış gösterirken, azınlık spin bandı yarıiletkenidir. Böylece, Fermi seviyesindeki spin polarizasyonu %100 olur. Bu durum spintronik cihazların verimliliğini en üst düzeye çıkarır (Fuji, vd.,1990). Son zamanlarda bu alaşımlar ilginç manyetik özelliklerinden dolayı oldukça ilgi çekmektedir(Saadi, 2017).

Heusler alaşımlarının manyetik alınganlık ve geçirgenlik, manyetostriksiyon, Curie sıcaklığı ve histerezis eğrileri çalışmaları temel konularıdır (Kübler, vd., 2007). Ru_2YGa ($Y=Sc$), Ti ve V) çeşitli teorik deneysel çalışmalara konu olmuştur (Abbassa, vd., 2015). Abbassa ve arkadaşları Teorik olarak, yoğunluk fonksiyonel teorisine (DFT) dayanan tam potansiyelli doğrusallaştırılmış düzlem dalga (FP-LAPW) yöntemini kullanarak $Ru_2VGa_{1-x}Al_x$ ($x=0,0.25,0.5,0.75,1$)'in yapısal, elektronik, elastik ve termal özelliklerini inceledi. Gilleßenin tezinde tam Heusler alaşımları $Ru_2YGa(Y=Sc, Ti ve V)$ 'nin örgü sabitlerini ve manyetik momentlerini yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanılarak inceledi (Gilleßen & Dronskowski, 2010). Deneysel olarak ise, Ru_2VGa alaşımı ilk kez Mondaletal tarafından sentezlendi (Mondal, vd., 2013). Ru_2VGa alaşımının örgü sabiti ve elektriksel direnci, Mondal vd. tarafından (Mondal, vd., 2013) X-ışını toz kırınımı (XRD) kullanılarak hesaplandı ve Ru_2VGa alaşımının standart metallere göre yüksek direnç gösterdiğini ve düşük kalıntı özdirenç oranına sahip olduğunu belirtmektedirler. Şekil.1'de tam Heusler alaşımlarının tamamen düzenli $L2_1$ tipi düzenli kristal yapısını göstermektedir (Yıldırım,2014).

Tam Heusler alaşımları, A_2BC formülüyle temsil edilen 2:1:1 bileşimine sahip üçlü sistemlerdir. Tam Heusler alaşımın kristal yapısı Şekil.1'de görülmektedir. $Fm\bar{3}m$ uzay grubu ile $L2_1$ yapısında kristalleşirler (Heusler,1934) $L2_1$ sıralı yapıda birim hücre, A, $(1/4, 1/4)$ için $(0, 0, 0)$ ve $(1/2, 1/2, 1/2)$ konumlarına sahip dört adet iç içe geçmiş fcc B için $(1/4)$ ve C atomları için $(3/4, 3/4, 3/4)$ alt örgüsünden oluşur. Bir element tipik olarak Co, Cu, Ni veya Fe gibi elektronegatif geçiş metalidir; B elementi daha az elektronegatif olan geçiş metalidir ve esas olarak Mn'dir. Metaller ve seramikler arasında yer alan iki saf metalin temel oranları çerçevesinde intermetalik alaşımlar, kristal yapılu bileşikler veya katı tubbi çözeltiler genellikle kimyasal olarak birbirlerine benzerlik gösterirler.



Şekil 1. Tam Heusler alaşımlarının kristal yapısı

Ancak bu kadar pahalı malzemelerin üretilmesi ve deneysel olarak incelenmesi oldukça zor ve maliyetlidir. Fakat, bu tür malzemeleri üretmek ve deneysel olarak incelemek bir hayli zor ve masraflıdır. Bundan dolayı, hızlı ve güvenilir bir yöntem olan *Ab-initio* hesaplamaları, bu tür malzemeleri incelemede büyük avantaj sağlamaktadır. *Ab-initio* hesaplamaları malzeme bilimcileri ve fizikçiler tarafından oldukça fazla tercih edilen bir yöntemdir. Herhangi bir maliyet gerektirmeyen malzemenin temel durum özellikleri hakkında detaylı bilgiler vermektedir.

Bu çalışmada örgü sabiti (a_0), elastik sabitler (C_{ij}), Bulk modülü (B), Kayma modülü (G), B/G oranı gibi fiziksel parametreleri elde etmek için Yoğunluk Fonksiyonel Teori çerçevesinde, Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) şeması ve Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı (GGA) hesaplamaları kullanılmıştır. PBE teorisi düzeyinde ilk prensip yoğunluk fonksiyonel teorisi hesaplamalarını gerçekleştirerek, $SmYZn_2$ Heusler alaşımlarının B/G, Young modülü (E), Poisson oranı (σ), B/G oranı ve ayrıca $SmYZn_2$ Heusler alaşımının elektronik bant yapıları ve bunlara karşılık gelen toplam ve kısmi durum yoğunluğu (PDOS) gibi termodinamik özelliklerini de hesaplanmıştır. $L2_1$ tipi kübik yapıdaki Heusler alaşımları, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) ile Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı (GGA) yöntemi kullanılarak sistematik olarak analiz edilmiştir.

Kübik fazda Heusler SmYZn_2 alaşımının yapısal, mekanik ve termodinamik özellikleri hakkında detaylı bir çalışma sunulmuştur. Heusler SmYZn_2 alaşımının yapısal, mekanik ve termodinamik özellikleri hakkında mevcut çalışmayla karşılaştırma yapacağımız literatürde herhangi bir çalışma bulunamamıştır. Bu çalışma, bundan sonraki bilimsel çalışmalar için önemli katkı sağlamayı hedeflemektedir.

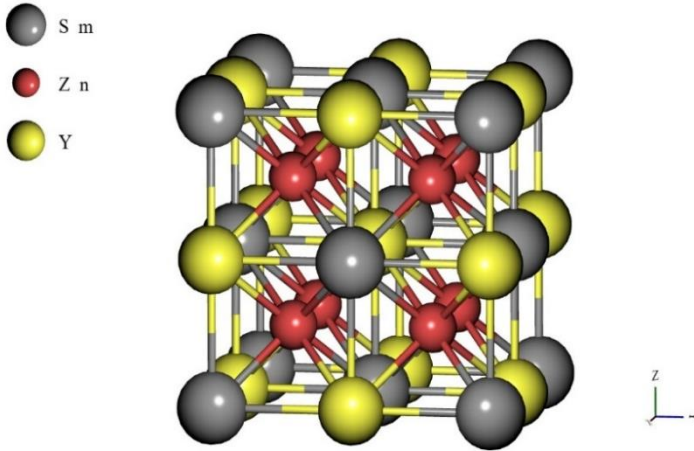
HESAPLAMA YÖNTEMİ

SmYZn_2 alaşımı için yapılan hesaplamalarda sözde potansiyeller, Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GGA) (Perdew vd, 1992) dikkate alınarak Perdew-Burke-Ernzerhof tarafından bilinen formda kullanılmıştır. Tüm hesaplamalar Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) temel alınarak, Quantum-Espresso kodları (Baroni, Giannozzi, & Testa, 1987) ile yapılmıştır. Dengedeki SmYZn_2 alaşımının örgü sabitini elde etmek için kayma enerjisi alınarak farklı örgü sabiti değerlerine karşılık gelen toplam enerjiler hesaplanmıştır. Hesaplamalarda kesilim enerjisi olarak 40 Ryd. ve smearing parametre değeri $\sigma=0.02$ Ryd. değeri kullanılarak yapısal parametreler çerçevesinde SmYZn_2 alaşımı için örgü sabitleri ile Bulk modülü hesaplandı. Bu değerler kullanılarak elektronik ve elastik özellikler araştırıldı. Rastgele dalga vektörlerindeki dinamik matrisler, Fourier dekonvolüsyonu kullanılarak bu ağ üzerinde değerlendirildi. Elastik sabiti hesaplamaları için Thermo_pw programı kullanılarak enerji-strain tekniği ile elde edildi.

BULGULAR

Yapısal Özellikler

SmYZn_2 alaşımı Heusler yapısındadır ve kübik Fm-3m uzay grubunda kristalleşir. Yapı üç boyutludur. Sm, hacim merkezli kübik geometride sekiz eşdeğer Zn atomuna bağlanır. Tüm Sm-Zn bağ uzunlukları 3,13 Å'dur. Y, hacim merkezli kübik geometride sekiz eşdeğer Zn atomuna bağlanır. Tüm Y-Zn bağ uzunlukları 3,13 Å'dur. Zn, hacim merkezli kübik geometride dört eşdeğer Sm ve dört eşdeğer Y atomuna bağlanır. Şekil.2'de SmYZn_2 alaşımının kristal yapısı görülmektedir.



Şekil 2. SmYZn₂ alaşımının kristal yapısı

Wyckoff pozisyonları: SmYZn₂ alaşımı kübik Fm-3m uzay grubunda Sm atomları 4a (0, 0,0) Wyckoff konumlarına yerleşirken, Y atomları ise 4b (0.5, 0.5, 0.5), Zn atomları 8c (0.25, 0.25, 0.25), konumlarına yerleşmiştir. Tablo.1'de, SmYZn₂ alaşımının atomik pozisyonları verilmiştir.

Tablo 1. SmYZn₂ alaşımı alaşımının atomik pozisyonları

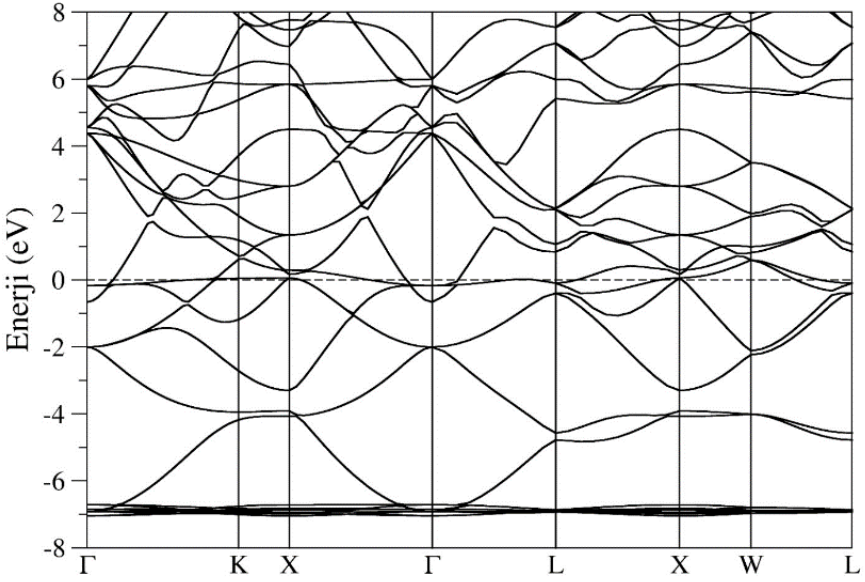
Uzay Grubu	Wyckoff	Atom	x	y	z
Fm-3m	4a	Sm	0	0	0
	4b	Y	1/2	1/2	1/2
	8c	Zn	1/4	1/4	1/4

Bu çalışmada ilk olarak örgü sabiti değeri hesaplandı. Daha sonra bu parametreler kullanılarak minimum enerji değeri hesaplanarak, toplam enerjiyi en aza indirerek hücre geometrisinin detaylı yapısal değişiklikleri yapıldı. SmYZn₂ alaşımının Fm-3m uzay grubundaki örgü sabit değeri $a_0 = 7.182 \text{ \AA}$ değeri bulunmuştur.

Elektronik Özellikler

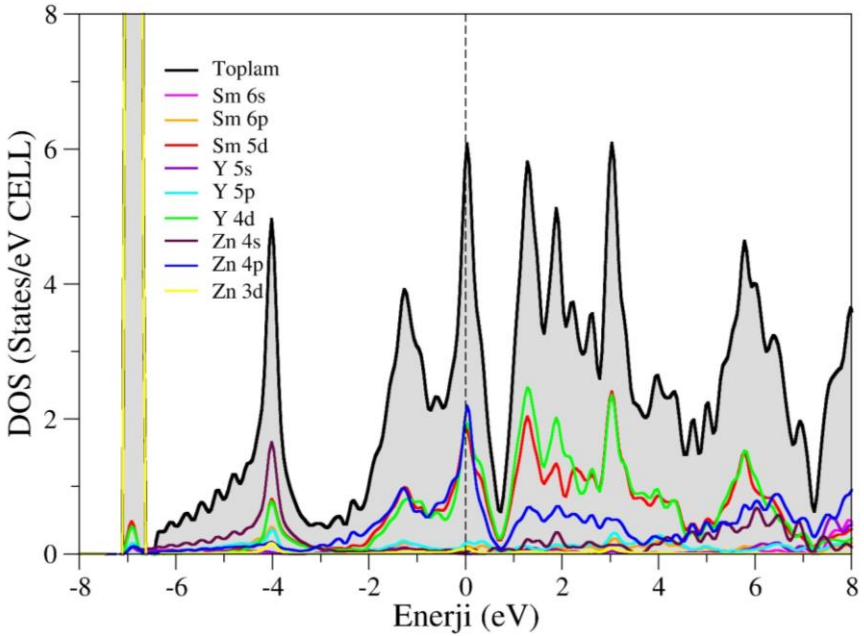
Fm-3m uzay grubunda kristalleşen alaşımımızın Şekil 2 ve Şekil 3'te görüldüğü üzere, elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu hesaplamaları yapıldı. Fermi Enerji (E_F) seviyesi elektronik hesaplamalarda 0 eV kabul edilerek, bu seviye kesikli çizgiyle gösterilmiştir. Fermi enerji seviyesinin altında yer alan bantlara valans bantları, üstünde ise iletkenlik bantları

bulunmaktadır. Valans bandının maksimumu ile iletkenlik bandının minimumu arasında boşluk bulunuyorsa malzememizin yalıtkan veya yarıiletken malzeme olacağından bahsediliriz. Bu boşluk değeri yaklaşık 3.5 eV civarında bulunuyor ise malzeme yarıiletken, aksi durumda ise yalıtkanlığı düşünülür. Fermi Enerji seviyesinde valans bantlarıyla iletkenlik bantları birbirinin üstüne geliyorsa, materyalin metalik özellikte olduğu kabul edilir. Fermi Enerji seviyesi üstünde Şekil 2’de görüldüğü üzere, çok sayıda bant birbirinin üzerini örtmüştür ve boşluk yoktur. Fm-3m uzay grubunda, kübik yapıda kristalleşen SmYZn₂ alaşımı metalik karakter özelliğine sahip olduğunu söyleyebiliriz.



Şekil 2. SmYZn₂ alaşımının elektronik bant yapısı

Malzemenin elektronik yapısı özelliklerinin daha iyi anlayabilmek için toplam ve parçalı durum yoğunluğu hesaplarının yapılması gerekir. Şekil 3’te görüldüğü üzere SmYZn₂ alaşımının durum yoğunluğu eğrileri hesaplanmış ve grafikleri çizilmiştir. Fermi Enerji seviyesi 0 eV olarak gösterilmiş ve kesikli çizgilerle temsil edilmiştir



Şekil 3. SmYZn₂ alaşımının durum yoğunluğu eğrileri

Şekil 3'te durum yoğunluğu eğrileri incelendiğinde; Fermi Enerji seviyesinin üstündeki orbitallerden gelen elektronik katkının ise Zn-4p, Y-4d ve Sm-5d orbitallerinden gelen elektronlar tarafından sağlandığı görülmektedir.

Elastik Özellikler

Elastik sabitler, katı bir malzemenin yapısal ve mekanik stabilitesi hakkında fikir veren hayati parametrelerdir. Ayrıca elastik özellikler katı malzemelerin fiziksel özellikleri, Debye sıcaklığı, erime noktası, özgül ısı ve termal genleşme katsayısı ile ilgilidir. Bu alaşımlar kübik fazda olduğundan (uzay grubu Fm-3m) C_{11} , C_{12} ve C_{44} gibi üç bağımsız elastik sabite sahiptirler (Albayrak, 2022). Bu alaşımlar için hesaplanan üç elastik sabit Tablo 2'de sunulmaktadır.

Tablo 2. SmYZn₂ alaşımı için hesaplanan elastik sabitler (C_{11} , C_{12} ve C_{44} ; GPa).

Malzeme	C_{11}	C_{12}	C_{44}
SmYZn ₂	90,76	45,36	43,27

Elastik sabitler için Born stabilite (Born & Huang, 1954) kriterleri olarak bilinen kübik kristaller için mekanik stabilite koşulları aşağıdaki gibidir:

$$C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0, C_{11} - C_{12} > 0$$

Elastik sabitleri hesaplanan bu Heusler alaşımlarının Born stabilite koşulları dikkate alındığında tüm bu alaşımların stabilite koşullarını sağladığı Tablo 2’de açıkça görülmektedir. Dolayısıyla Born stabilite koşullarını sağlayan Fm-3m uzay grubundaki bu alaşımların mekanik olarak kararlı (stabil) olduğu söylenebilir. Bu malzemelerin elastik sabitlerini karşılaştıracak deneysel veya teorik veri yoktur.

Bu alaşımlar için elastik sabitlerden elde edilen kütle modülü (B), kayma modülü (G), Young modülü (E), B/G ve Poisson oranı (σ) Tablo 3’te sunulmaktadır. Bir malzeme elastik sabitine bağlı olarak sünek veya kırılğan olarak sınıflandırılabilir. Pugh oranının değeri 1,75 ’in üstünde olduğunda o malzeme sünek olarak adlandırılır, oran 1,75’in altında olduğunda ise malzeme kırılğan kabul edilir. B/G oranı, Pugh indeksi (Pugh, 1954) ile malzemelerin kırılğanlığı (sünekliği) hakkında bilgi elde etmek için yaygın olarak kullanılan kriterlerden biridir. SmYZn₂ alaşımı için hesaplanan B/G oranına göre 1,75 sınırının çok üstündedir. Bu nedenle bu alaşım sünek bir yapıya sahiptir. Sünek ve kırılğan davranışa sahip çoğu metal için Poisson oranı değeri (0,25 < σ < 0,35) arasındadır. Tablo 3’te görüldüğü gibi, Poisson oranının (σ) hesaplanan değerleri 0,25 ile 0,35 arasındadır, bu da alaşımların sünek doğasını göstermektedir. Ayrıca bu çalışmadaki SmYZn₂ malzemesi, malzemenin sünek olduğunu gösteren pozitif bir Cauchy basıncına (C₁₂-C₄₄) sahiptir. Dört göstergenin tümü malzemenin sünek olduğunu onaylamaktadır.

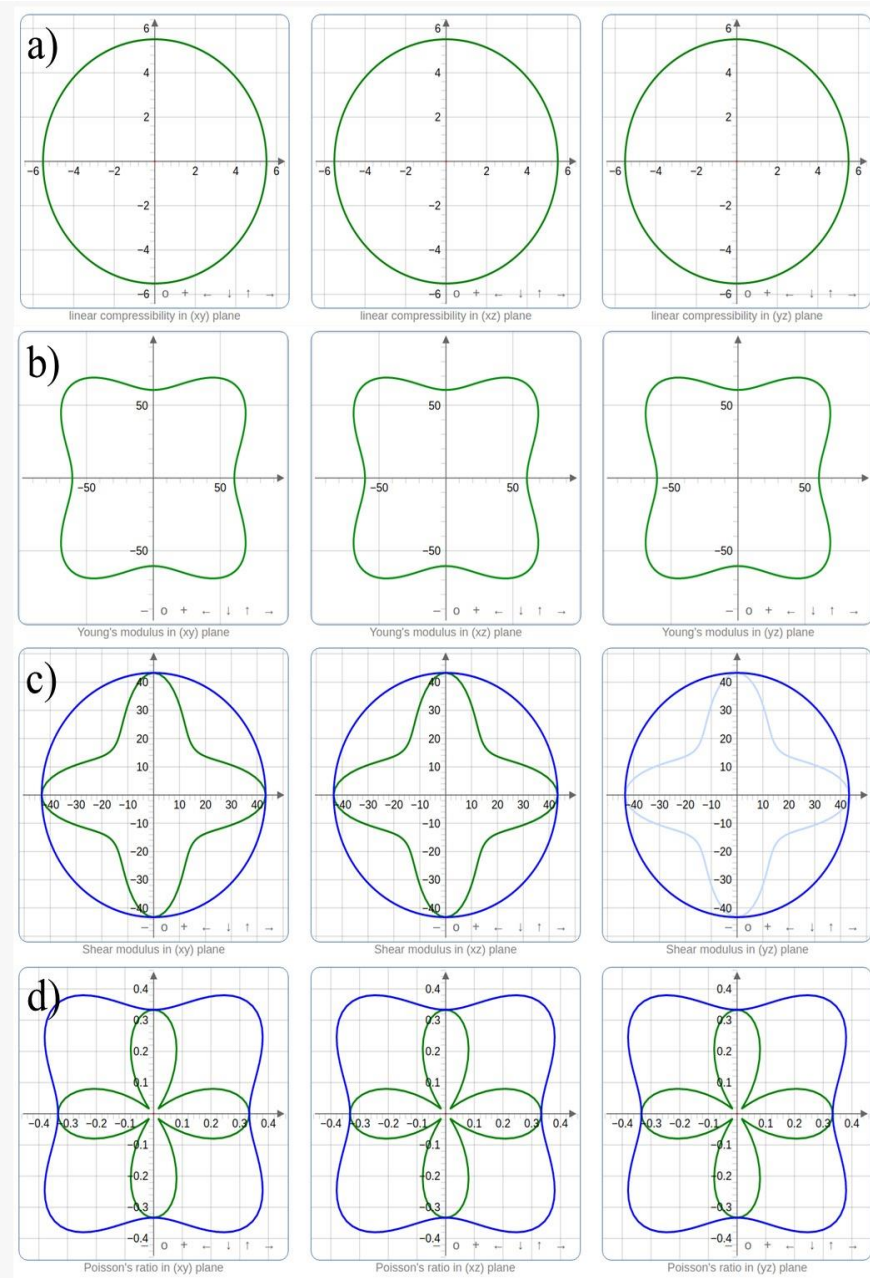
Bir malzemenin sertlik adı verilen boyuna gerilmelere karşı direnci Young modülleri (E) karşılaştırılarak belirlenir. Tablo 3’te listelenen hesaplanan Young modüllerinden (E) SmYZn₂ alaşımı hesaplamalarımızdan diğer alaşımlara göre yüksek sünekliğe ve az sertliğe sahip alaşım olduğu anlaşılmaktadır.

Tablo 3. SmYZn₂ alaşımı için hesaplanan Bulk modülü B (GPa), kayma modülü G (GPa), B/G oranı, Young modülü E (GPa) ve Poisson oranı (σ).

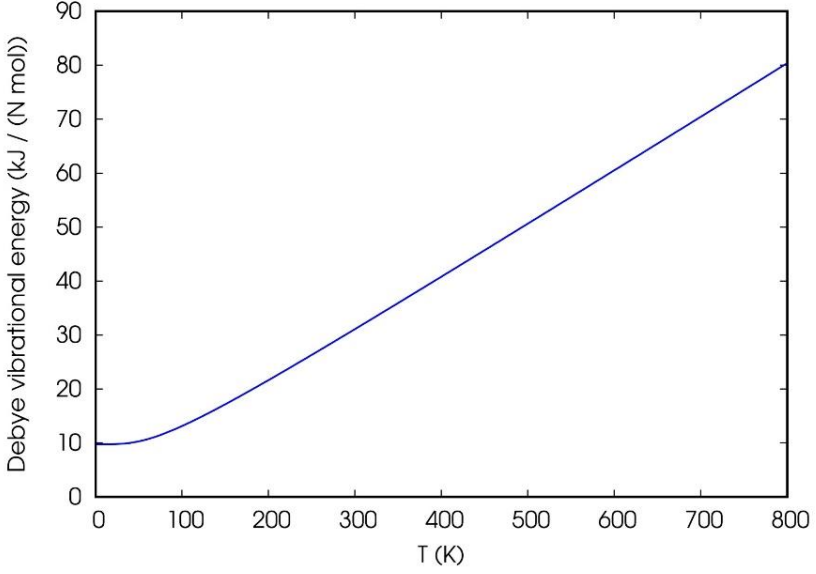
Malzeme	B	G	E	B/G	σ	Θ_D	A	a ₀
SmYZn ₂	60,49	33,40	84,60	1,81	0,27	260,87	1,906	7,182

Poisson oranının (σ) hesaplanan değeri genellikle kovalent bağ karakteristiğinin bir ölçüsü olarak düşünülebilir. Bu değer kovalent malzemeler için 0,1'e, iyonik malzemeler için ise 0,25'e yakındır(Arıkan, vd.,2020).Tablo 3'te gösterildiği gibi, bu alaşımın Poisson oranı değerleri 0,27 'dir. Bu durum malzemenin iyonik karakterde olduğunu gösterir. Ayrıca katıların kovalent veya iyonik karakteri hakkında bilgi için Cauchy basıncına ($C_P=C_{12}-C_{44}$) başvurulabilir. Cauchy basıncı pozitifse malzeme iyoniktir, negatifse malzeme kovalent özellik gösterir. Buna göre alaşımımız hem Cauchy basıncına hem de Poisson oranına göre değerlendirildiğinde, iyonik yapıya sahip olduğu söylenebilir.

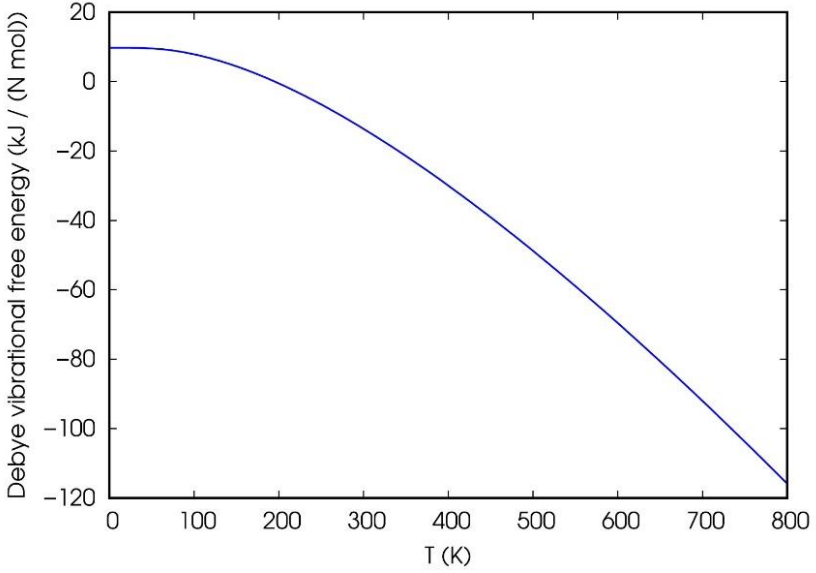
Bazı malzemelerin şekillenışı esnasında birtakım özellikleri değişir. Yani bu özellikler yönelime bağlı olarak değişmektedir, bu malzemeler Anizotropik malzemelerdir. İzotropi değeri 1 olan malzemeler izotropik, 1'den farklı olanlar ise anizotropik malzemelerdir. Malzememiz için hesaplanan izotropi değeri Tablo 3'te görüldüğü üzere 1'den farklı olduğu için SmYZn₂ malzemesi anizotropiktir denilebilir. SmYZn₂ alaşımı kübik Fm-3m yapısı için anizotropik olması nedeniyle ELATE kodları (Gaillac et al., 2016) kullanılarak Young modülünün, Bulk Modülünün, kayma/Shear modülünün ve Poisson oranının yöne bağlılığı hesaplanarak iki boyutlu gösterimleri Şekil 4'te verilmiştir.



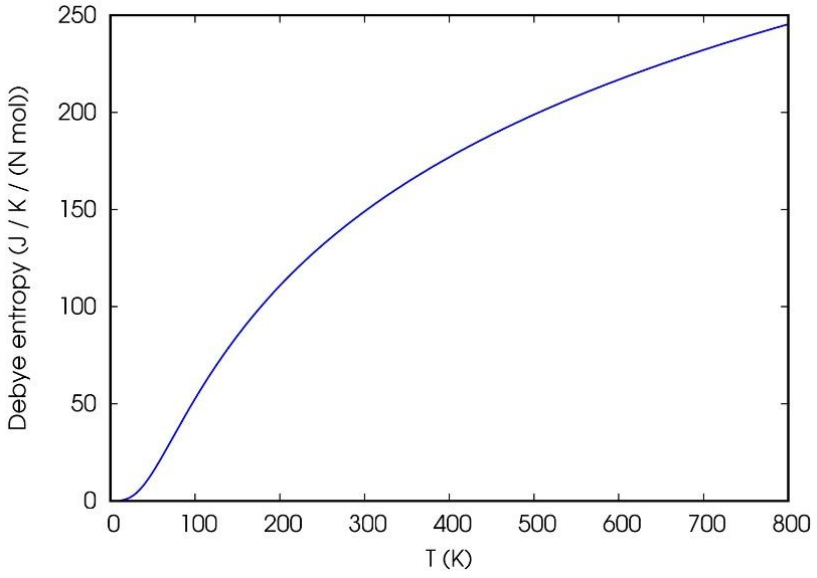
Şekil 4. SmYZn₂ alaşımı anizotropisinin 2D gösterimi, **a)** Doğrusal sıkıştırılabilirlik **b)** Young modülü, **c)** shear modülü, **d)** Poisson oranı



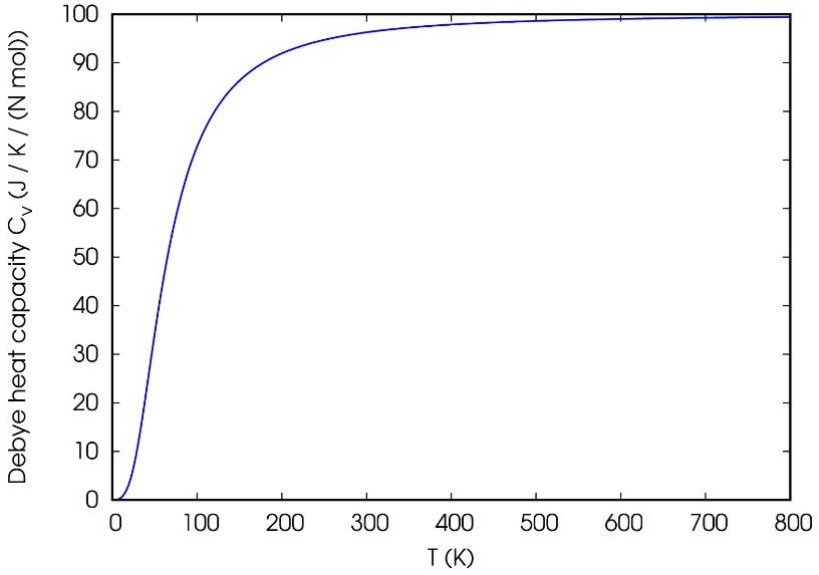
Şekil 5. a) SmYZn₂ alaşımının Debye titreşim enerjisinin sıcaklığa bağlı değişimi



Şekil 5. b) SmYZn₂ alaşımının serbest titreşim enerjisinin sıcaklığa bağlı değişimi



Şekil 5.c) SmYZn₂ alaşımının entropinin sıcaklığa bağlı değişimi



Şekil 5.d) SmYZn₂ alaşımının ısı sığasının sıcaklığa bağlı değişimi

SmYZn_2 alaşımının termodinamik özellikleri 0-800K aralığında incelenmiştir. Şekil.5.a) ve Şekil 5.b) titreşim enerjisi ve serbest titreşim enerjisinin sıcaklığa bağlı değişimlerini göstermektedir. Bu şekillerden açıkça görülmektedir ki, sıcaklıkla birlikte titreşim enerjisinin sıcaklıkla arttığı ve serbest titreşim enerjisinin de azaldığı görülmektedir. Bu sonuç alaşımı meydana getiren atomlarının arasındaki düzensizliğin sıcaklıkla beraber arttığını ifade etmektedir. Aslında entropi diye ifade edilir ve entropi ise düzensizliğin bir göstergesidir ve Şekil.5.c)'de görülmektedir. Isı sığası ise düşük sıcaklıklarda hızla artış göstererek $T \sim 260,87$ K civarında bir maksimuma ulaşmakta ve daha sonra yavaşça artmaktadır. Şekil.5d)'de bu durum görülmektedir. Debye sıcaklığından (700K) sonra ise ısı sığası, Dulong-Petit limiti (Dulong & Petit,1819) olarak bilinen $\sim 3NR$ değerine yaklaşarak düzleşmektedir.

SONUÇ

Bu çalışmada, yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanılarak SmYZn_2 alaşımının kübik Fm-3m yapısı için yapısal, elektronik, termodinamik ve elastik özellikleri incelenmiştir. SmYZn_2 alaşımının örgü parametre değeri 7.182 \AA olarak bulunmuştur. Alaşımımızın elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri hesaplanmıştır. SmYZn_2 alaşımının kübik Fm-3m yapısının metalik karaktere sahip olduğu görülmüştür. Daha sonra SmYZn_2 alaşımının elastik parametreleri hesaplanmıştır. Elde edilen verilerden Fm-3m uzay grubundaki SmYZn_2 alaşımının mekanik kararlı olduğu söylenebilir. Elastik sabiti değerlerinden Bulk, Young ve Shear modülü ile Poisson oranı parametreleri hesaplanmıştır. Malzemenin sertliği hakkında bilgi veren Bulk ve Shear modülü değerleri incelendiğinde, malzemenin sünek malzeme olduğu ve hesaplanan Young modülü incelendiğinde, malzememizin fazla sert olmadığını gösterir. Poisson oranına göre SmYZn_2 alaşımının oluşturan atomların birbirine iyonik bağla ile bağlandıkları sonucuna varılmıştır. Ayrıca izotropi değeri 1'den farklı olduğu görülmüş ve malzememizin anizotropik olduğu görülmüştür ve ik boyutlu Şekilleri verilmiştir. Termodinamik özelliklerinde ise Sıcaklık arttıkça ısı sığasının Dulong-Petit limitine doğru gittiği, sıcaklıkla birlikte alaşımdaki düzensizliğin arttığı anlaşılmaktadır. Ayrıca titreşim enerjisinin sıcaklık arttıkça arttığı, serbest titreşim enerjisinin

ise azaldığı beklenen bir durumdur. Bu malzemelerin elastik sabitlerini ve diğer sonuçları karşılaştıracak deneysel veya teorik veri literatürde bulunmamaktadır.

KAYNAKÇA

- Abbassa,H., HadjriMebarki, Amrani, S.,B., Belaroussi, T., Khodja, K.D., Aubert, P., (2015).*J.AlloysCompd.*637(2015)557–563.
- Albayrak, E.,(2022), XA yapıdaki Ti_2RuSn Ters-Heusler alaşımının yapısal, elektronik, elastik ve termodinamik özelliklerinin teorik olarak incelenmesi, *Journal of the Institute of Science and Technology*, 12(3), 1496 – 1505.
- Aksoy, Krenke, S.,T., Acet, M., Wassermann, E.F., Moya, X., Mañosa, L., Planes, A., (2007). Tailoring magnetic and magnetocaloric properties of martensitic transitions in ferromagnetic Heusler alloys, *Appl. Phys. Lett.*91(2007)241916
- Albayrak, E.,(2022), XA yapıdaki Ti_2RuSn Ters-Heusler alaşımının yapısal, elektronik, elastik ve termodinamik özelliklerinin teorik olarak incelenmesi, *Journal of the Institute of Science and Technology*, 12(3), 1496 – 1505.
- Arkan, N., Dikici Yildiz, G., Yildiz, Y. G., & İyigör, A. (2020). Electronic, elastic, vibrational and thermodynamic properties of $HfIrX$ (X= as, Sb and Bi) compounds: insights from DFT-based computer simulation. *Journal of Electronic Materials*, 49, 3052-3062.
- Bradley A., Rodgers, J. W., (1943). *Proceedings of the Physical Society of London A*, 144, 340
- Born, M. & Huang, K. (1954) *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Clarendon Press, Oxford.
- Fuji, S., Sugimurat, S., Ishida, S., Asano, S., (1990). Hyperfine fields and electronic structures of the Heusler alloys Co_2MnX (X= Al, Ga, Si, Ge, Sn) *J.Phys.Condens.Matter*2(1990)8583–8589
- Gaillac R., Pullumbi P., Coudert F.X. (2016). ELATE: an open-source online application for analysis and visualization of elastic tensors. *J. Phys.: Condens. Matter* 28(27), 275201
- Gilleßen, M., Dronskowski, R., (2010). Maßgeschneidertes und Analytik-Ersatz: über die quantenchemischen Untersuchungen einiger ternärer intermetallischer Verbindungen (No.RWTH-CONV-113777), Fachgruppe Chemie Heusler, Fr., (1903). *Verh. Dtsch. Phys.Ges.*219
- Heusler, O. *Ann Phys*, (1934). Kristallstruktur und Ferromagnetismus der Mangan Aluminium-Kupferlegierungen, *Annalen der Physik*, 19:155-201
- Küpler, J., Fecher, G. Felser, H.,C., (2007). Understanding the trend in the Curie temperatures of d -based Heusler compounds: *Ab initio* calculations, *Phys.Rev.*B76(2007)024414
- Mondal, S., Mazumdar, C., Ranganathan, R.,(2013). Ru_2VAIRu_2VAI and Ru_2VGaRu_2VGa : Two new heusler type

- compounds, American Institute of Physics Conference Series, vol. 1536, 825–826
- Mondal, S., Mazumdar, C., Ranganathan, R. (2013). Ru_2VAlRu_2VAl and Ru_2VGaRu_2VGa : Two new heusler type compounds American Institute of Physics Conference Series, vol. 1512, 978–979.
- Perdew, J. P., Chevary, J. A., Vosko, S. H., Jackson, K. A., Pederson, M. R., Singh, D. J., & Fiolhais, C. (1992). Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical review. B, Condensed matter*, 46(11), 6671–6687. <https://doi.org/10.1103/physrevb.46.6671>
- Petit, A. T. and Dulong, P. L. (1819). Recherches sur quelques points importants de la Théorie de la Chaleur. *Annales de Chimie et de Physique*, 10, 395-413
- Potter, H.H., (1929). *Proceedings of the Physical Society*, 41, 135
- Pugh S.F., XCII. (1954). Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *Philos. Mag. J. Sci.* 45(367), 823–843.
- Saadi, B., (2017). Electronic structure and half-metallicity of the new Heusler alloys $PtZrTiAl$, $PdZrTiAl$ and $Pt_0.5Pd_0.5ZrTiAl$, *Chin.J.Phys.*55(2017)195–202.
- Şaşıoğlu, E., Sandratskii, L.M., and Bruno P., (2004). First-principles calculation of the intersublattice exchange interactions and Curie temperatures of the full Heusler alloys, *Phys.Rev.B*70024427
- Yıldırım, S., (2014). Investigation of Magnetic Properties of Nanostructured $Ni_5Mn_{34-x}Cu_xIn_{16}$ ($x=1.3,1.5$) Heusler Alloys, Master thesis, Hacettepe University (2014).
- Wang, W., Sukegawa, Shan, H.,R., Furubayashi, T.,K.Inomata, (2008). Preparation and characterization of highly L21-ordered full-Heusler alloy $Co_2FeAl_{10.5}Si_0.5$ thin films for spintronics device applications, *Appl.Phys.Lett.*92(2008)221912.

BÖLÜM 8

2-KLORO-6,7-DİMETİLKİNOLİN-3-KARBOKSALDEHİT MOLEKÜLÜ İLE DENEYSEL VE TEORİK ÇALIŞMALAR

Doç. Dr. Tefvik Raci SERTBAKAN¹

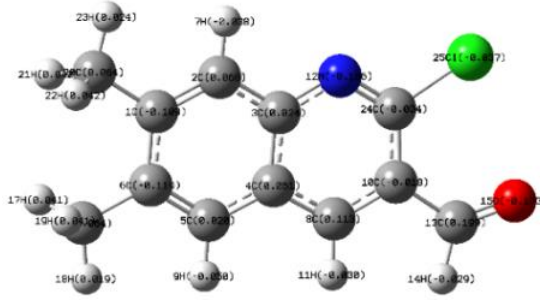
DOI: <https://dx.doi.org/10.5281/zenodo.10383930>

¹ Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Kırşehir, Türkiye.
trsertbakan@ahievran.edu.tr, Orcid ID: 0000-0001-7264-4399

GİRİŞ

2C67DMQ3CA molekülünün ana yapısı kinolin molekülüdür. C_9H_7N kimyasal formülüne sahip olan kinolin keskin bir kokuya sahip renksiz bir sıvı olup, su içerisinde çözünürlüğü azdır. Ancak sıcak suda ve diğer organik çözücülerde kolayca çözünür. Molekül kemiklerde ve kömür katranında bulunur, çeşitli biyolojik ve tıbbi uygulamalara sahiptir (Kumru 2015). Kinolin türevi başka moleküllerin, çeşitli biyolojik fonksiyonlar (Dube et. al. 1998), antibakteriyel (Kidvai et. al. 2000, Fujita et. al. 1998)), antimalaryal (Dorn et. al. 1998, Go et. al. 1998, Ismail et. al. 1998) ve antifilarial (Tiwari et. al. 2000) aktiviteler üzerinde hayati rollere sahip olduğu gösterilmiştir. Ayrıca kinolin türevlerinin başka bir uygulaması ile kardiyovasküler ve antineoplastik aktivite uygulamaları da literatürde mevcuttur (Deady et. al. 2001, Khan et. al. 2000). Bu molekül ve türevlerinin IR, Raman ve daha birçok spektral ve yapısal çalışmaları günümüze kadar devam etmiştir (Giorgi et. al. 1998, Nayyar et. al. 2006, Chen et. al. 2002, Liu et. al. 2003, Ali et. al. 2005, Todorovic et. al. 2007).

Literatüre bakıldığında 2-kloro-6,7-dimetilkinolin-3-karboksaldehit (Şekil 1) molekülü ile ilgili kuantum mekaniksel bir çalışmanın olmadığı görülmektedir. Bu çalışmada, molekülün kinolinkarboksaldehit içermesi nedeniyle, kinolin türevlerinin kristal yapısına yönelik çalışmalardan faydalanılmıştır (Manoj et. al. 2008, Rosenberg et. al. 2004). Çalışmamızda bu molekülün spektroskopik özelliklerini teorik ve deneysel olarak detaylı olarak inceledik. Bu çalışmanın amacı, kuantum kimyasal hesaplamaları kullanarak başlık molekülünün moleküler yapısını, titreşim frekanslarını ve spektroskopik özelliklerini tanımlamaktır. Yapılan spektroskopik çalışmalar: FT-IR spektrumları, FT-Raman spektrumları ve NMR spektrumları olarak sıralanabilir.



Şekil 1: 2-kloro-6,7-dimetilkinolin-3-karboksaldehit molekülü

1. DENEYSEL DETAYLAR

2C67DMQ3CA molekülü Sigma-Aldrich firmasından satın alındı. Numune saf olarak kullanılır. Molekülün FT-IR spektrumu, Perkin Elmer FT-IR sistemi Spectrum BX spektrometresi ile oda sıcaklığında, $10 \text{ cm}^{-1}/dk$ tarama hızı ve 4 cm spektral çözünürlük ile $4000 - 500 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde kaydedildi. Bu spektrometre polisitren modları kullanılarak kalibre edilmiştir. Bu molekülün FT-Raman spektrumu, oda sıcaklığında $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde Bruker RFS 100/S FT-Raman spektrofotmetresi kullanılarak, eksitasyon dalga boyu olarak 1064 nm ve Nd:YAG lazer çizgisinde kaydedildi. 2C67DMQ3CA molekülünün ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları, DMSO çözeltisi içindeki bir Bruker DPX 400 MHz spektrometresinde kaydedildi.

2. KUANTUM MEKANİK HESAPLAMALAR

2C67DMQ3CA molekülünün optimizasyon parametreleri, titreşim modları ve 298.15 K 'de ve değişik sıcaklıklarda termodinamik özellikleri, Gaussian09 paket programı kullanılarak, B3LYP metodu ve cc-pDVZ temel seti ile hesaplandı (Frish et. al. 2009). İlk olarak bu molekülü optimize edildi. Daha sonra optimize edilen molekülün geometrik parametreleri, titreşim modları ve diğer spektroskopik özellikler hesaplandı. Normal mod işaretlemeleri için Gaussview5.08 programında yer alan potansiyel enerji dağılımı hesaplamaları (PED) kullanıldı (Frish e. al. 2009). Hesaplanan harmonik frekanslar ölçeklendirme faktörü ile ölçeklendirildi

(srdatat.nist.gov). Kullanılan ölçek faktörü 0,970 (cc-PVDZ temel seti için), 0,965 (cc-PVTZ temel seti için) ve 0,969'dur (cc-PVQDZ temel seti için). HOMO ve LUMO enerjileri gibi elektronik özellikler ile elektronegatiflik, kimyasal potansiyel, elektronik geçişler, kimyasal sertlik ve elektrofillik indeksi gibi moleküler özellikler zamana bağlı DFT yöntemi (TD-DFT) ile hesaplandı. 2C67DMQ3CA molekülünün moleküler elektrostatik potansiyel haritaları (MEP), Gaussian09 paket programında B3LYP metodu,6-311G(d,p) temel seti kullanılarak çizildi ve değerlendirildi. Organik bileşiklerin manyetik özellikleri ve moleküler geometrilerinin doğru belirlenmesi, izotropik kimyasal kaymaların deneysel olarak gözlemlenmesi ve teorik çalışmaların yapılmasıyla daha iyi anlaşılabilir. Bu kaymalar deneysel ve teorik NMR çalışmaları ile bulunabilir. Çalışmamızda NMR izotropik ekranlamalar, nükleer manyetik ekranlama tensörlerinin hesaplanmasında en yaygın yaklaşımlardan biri olan GIAO yöntemi (Ditchfield 1972 , Wolinski et. al. 1990) ile B3LYP/cc-PVDZ, cc-PVTZ ve cc-PVQZ temel setlerinden elde edilen optimize edilmiş parametreler kullanılarak hesaplanmıştır. Son olarak molekülün termodinamik özellikleri çeşitli sıcaklıklarda hesaplanarak tablolastırılmıştır.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1. Geometrik Parametreler

2-kloro-6,7-dimetilkinolin-3-karboksaldehit molekülünün atomlar arası mesafe, bağ açıları ve dihedral açılar gibi geometrik parametreler Gaussien09 paket programı B3LYP/cc-PVDZ, cc-PVTZ ve cc-PVQZ yöntemleri ile hesaplandı. Arjuvan ve arkadaşlarının çalıştığı molekül başlık molekülüne benzemektedir (Arjuvan et. al. 2009). Bundan dolayı teorik hesaplardan bazı değerler bu çalışmayla karşılaştırılıp Tablo 1 'de verilmiştir. 2C67DMQ3CA molekülü le ilgili spektroskopik bir çalışma olmadığından moleküle benzer olan 4-amino-2-methylquinoline molekülü ile yapılan çalışmadan yararlanılmıştır (Arjuvan et. al. 2009). Bu çalışmada, karbon-karbon bağ uzunlukları 1.36- 1.43 Å aralığında hesaplanmışken 2C67DMQ3CA molekülü ile yapılan bu çalışmada bu bağ uzunlukları 1.376- 1.504 Å aralığında hesaplanmıştır.

4-amino-2-metil-8-(triflorometil)kinolin molekülünde C–H bağının uzunlukları 1.079– 1.103 Å hesaplanmıştır (Sertbakan 2017). Bu çalışmadaki molekül de başlık molekülüne benzemektedir. Bundan dolayı bu çalışmadaki C–H bağının uzunlukları ile hesapladığımız uzunluklar karşılaştırılabilir. Bu çalışmada bulunan C–H bağının uzunlukları 1.081– 1.103 Å aralığındadır.

C–N, C–Cl ve C– O bağları da başlık molekülünün özel bağlarıdır. Bu bağların uzunlukları sırasıyla 1.294– 1.303 Å , 1.745– 1.756 Å ve 1.203– 1.207 Å aralıklarındadır. Kaynakça olarak verdiğimiz çalışmalardaki bu uzunluğu değerleri hesapladığımız değerlere yakındır.

Alıntı yaptığımız çalışmalardaki bağ uzunlukları değerleri ile bizim sonuçlarımız karşılaştırıldığında bu değerlerin uyum içinde olduğu görülebilir.

Bağ açlarına baktığımızda, benzen halkasındaki C–C– C bağ açılarının değerleri 118.748 – 121.680° aralığında, Pridin halkasındaki bu açı değerler ise 116.752 – 121.474° aralığında hesaplanmıştır. Kaynakça olarak kullanılan çalışmalardaki bu değerler ile hesapladığımız değerler karşılaştırıldığında uyum gözlenmektedir. Aynı uyum diğer atomlar arasındaki açılarda da görülebilir.

Tablo 1: 2–kloro–6,7–dimetilkinolin–3–karboksaldehit molekülünün optimize edilmiş geometrik parametreleri (B3LYP)

Bond Lengths(Å)	cc-pVDZ	cc-pVTZ	cc-pVQZ	Arjuvan 2009	Sertbakan 2017	Dihedral Angles (°)	cc-pVDZ	cc-pVTZ	cc-pVQZ
C1-C2	1.384	1.376	1.376	1.38	1.387	C6-C1-C3-C3	0.0002	0.0019	0.0005
C1-C6	1.438	1.431	1.431	1.42	1.417	C6-C1-C2-H7	-179.999	-179.996	-179.997
C1-C20	1.508	1.504	1.504	1.43	1.440	C20-C1-C2-C3	179.999	179.997	179.998
C3-C3	1.416	1.409	1.408	1.43	1.432	C20-C1-C2-H7	0.0002	0.0018	-0.0001
C2-H7	1.092	1.081	1.081	1.08	1.093	C3-C1-C6-C5	-0.0011	-0.0009	-0.0016
C3-C4	1.427	1.420	1.420	1.42	1.418	C2-C1-C6-C16	179.999	-179.9996	179.998
C8-N12	1.367	1.361	1.361	1.38	1.362	C20-C1-C6-C5	-180.000	-179.999	-179.999
C4-C5	1.420	1.413	1.413	1.42	1.508	C20-C1-C6-C16	0.0003	0.0026	0.001
C4-C5	1.412	1.404	1.404	1.42	1.380	C2-C1-C20-H21	120.578	120.489	120.486
C5-C6	1.382	1.373	1.373	1.36	1.382	C2-C1-C20-H22	-120.579	-120.492	-120.488
C5-H6	1.094	1.083	1.083	1.08	1.092	C2-C1-C20-H23	-0.0003	-0.0018	-0.0012
C6-C16	1.508	1.504	1.504	1.51	1.512	C6-C1-C20-H21	-59.423	-59.514	-59.517
C8-C10	1.386	1.379	1.378	1.38	1.412	C6-C1-C20-H22	59.420	59.506	59.509
C8-H11	1.095	1.085	1.084	1.08	1.089	C6-C1-C20-H23	179.999	179.996	179.996
C10-C13	1.488	1.482	1.482	-	-	C1-C3-C3-C4	0.0018	-0.0005	0.0034
C10-C24	1.437	1.431	1.432	1.41	-	C1-C2-C3-N12	-179.997	-179.985	-179.996
N12-C24	1.303	1.295	1.294	1.32	1.324	H7-C2-C3-C1	-179.999	179.997	-179.999
C13-H14	1.123	1.111	1.110	1.08	1.091	H7-C2-C3-N12	0.0022	0.0126	0.0021
C15-O15	1.209	1.204	1.203	-	-	C2-C3-C4-C5	-0.0003	-0.0018	-0.0061
C16-H17	1.103	1.092	1.092	1.09	1.103	C2-C1-C6-C5	179.994	179.990	179.996
C16-H18	1.099	1.088	1.088	1.09	1.103	N12-C1-C2-C3	179.996	179.982	179.993
C16-H19	1.103	1.092	1.092	1.09	1.103	N12-C2-C3-C4	-0.0007	-0.0253	-0.0054
C20-H21	1.103	1.092	1.092	1.09	-	C3-C1-N12-C24	-179.994	-179.991	-179.976
C20-H22	1.103	1.092	1.092	1.09	-	C4-C3-N12-C24	0.0074	0.0243	0.0252
C20-H23	1.099	1.088	1.087	1.09	-	C3-C1-C3-C6	0.0022	0.0029	0.0051
C24-Cl25	1.756	1.747	1.745	-	-	C3-C1-C3-H6	-179.999	179.998	-179.997
Bond Angles (°)	cc-pVDZ	cc-pVTZ	cc-pVQZ			C4-C3-C3-C6	-179.995	-179.989	-179.997
C2-C1-C6	119.708	119.777	119.795	120.54	120.3	C3-C1-C3-H6	0.0041	0.0063	0.0016
C2-C1-C20	120.236	120.049	120.050	120.02	117.7	H6-C3-C3-C10	-0.0003	-0.0138	-0.0157
C1-C2-C3	121.616	121.583	121.551	119.44	117.1	C3-C1-C3-H11	-179.998	-179.998	179.988
C1-C2-H7	121.037	120.894	120.856	-	123.1	C3-C1-C3-C10	179.997	179.978	179.986
C3-C2-H7	117.347	117.522	117.593	117.82	119.6	C3-C1-C3-H11	-0.001	-0.0064	-0.0101
C2-C3-C4	118.756	118.748	118.869	-	118.0	H6-C3-C3-C16	0.0004	0.0023	0.0008

C ₁ -C ₃ -N ₁₂	118.974	119.295	119.326	-	123.2	C ₁ -C ₆ -C ₁₀ -H ₁₇	59.518	59.624	59.631
C ₄ -C ₅ -N ₁₂	122.270	121.957	121.906	121.40	123.2	C ₁ -C ₆ -C ₁₀ -H ₁₈	-179.999	-179.998	-179.998
C ₃ -C ₄ -C ₅	119.061	119.043	119.053	120.74	119.6	C ₁ -C ₆ -C ₁₀ -H ₁₉	-59.515	-59.623	-59.626
C ₃ -C ₄ -C ₆	116.790	116.752	116.778	117.08	118.0	C ₃ -C ₆ -C ₁₀ -H ₁₇	-120.482	-120.375	-120.367
C ₄ -C ₅ -C ₆	121.675	121.704	121.680	119.12	119.9	C ₃ -C ₆ -C ₁₀ -H ₁₈	0.0012	0.0028	0.0021
C ₄ -C ₅ -H ₉	118.612	118.577	118.594	118.58	119.1	C ₃ -C ₆ -C ₁₀ -H ₁₉	120.485	120.381	120.373
C ₁ -C ₆ -C ₅	119.185	119.145	119.152	120.28	120.0	C ₃ -C ₆ -C ₁₀ -C ₁₃	-179.984	-179.920	-179.963
C ₁ -C ₆ -C ₁₆	120.218	120.408	120.390	120.88	121.7	C ₃ -C ₆ -C ₁₀ -C ₂₄	0.0064	0.0494	0.0167
C ₆ -C ₅ -C ₁₀	121.300	121.467	121.474	121.03	123.1	H ₁₁ -C ₃ -C ₁₀ -C ₁₃	0.0142	0.0648	0.0333
C ₄ -C ₅ -H ₁₁	119.675	119.653	119.623	117.30	119.8	H ₁₁ -C ₃ -C ₁₀ -C ₂₄	-179.996	-179.966	-179.987
C ₃ -C ₁₀ -C ₁₃	116.683	116.503	116.398	120.31	120.7	C ₃ -C ₁₀ -C ₁₇ -H ₁₄	-0.0456	-0.2277	-0.1614
C ₁₀ -C ₁₀ -C ₂₄	127.046	127.146	127.274	120.03	120.0	C ₃ -C ₁₀ -C ₁₇ -O ₁₅	179.949	179.742	179.824
C ₁₀ -C ₁₇ -H ₁₄	111.594	111.756	111.790	119.91	119.6	C ₃ -C ₁₀ -C ₁₈ -H ₁₄	179.965	179.807	179.862
C ₁₀ -C ₁₇ -O ₁₅	127.631	127.823	127.901	-	-	C ₃ -C ₁₀ -C ₁₈ -O ₁₅	-0.0404	-0.2238	-0.1533
H ₁₄ -C ₁₇ -O ₁₅	120.774	120.421	120.309	-	-	C ₃ -C ₁₀ -C ₂₃ -N ₁₂	-0.0063	-0.0526	0.0039
C ₆ -C ₁₆ -H ₁₇	111.587	111.577	111.565	110.56	110.8	C ₃ -C ₁₀ -C ₂₃ -Cl ₂₅	179.975	179.968	179.917
H ₁₇ -C ₁₆ -H ₁₈	107.841	107.891	107.892	108.36	-	C ₁₃ -C ₁₀ -C ₂₃ -N ₁₂	179.983	179.913	179.981
C ₁ -C ₂₀ -H ₂₁	111.445	111.422	111.408	110.56	-	C ₁₃ -C ₁₀ -C ₂₃ -Cl ₂₅	-0.0358	-0.0663	-0.1063
H ₂₁ -C ₂₀ -H ₂₂	106.515	106.679	106.699	108.36	-	C ₃ -N ₁₂ -C ₂₄ -C ₁₀	-0.0005	0.0161	-0.0246
H ₂₁ -C ₂₀ -H ₂₃	107.997	108.051	108.051	108.36	-	C ₃ -N ₁₂ -C ₂₄ -Cl ₂₅	-179.983	179.996	-179.941
C ₁₀ -C ₂₄ -N ₁₂	124.594	124.120	124.083	-	123.5	C ₃ -C ₆ -C ₁	-0.0001	-0.0015	-0.0013
C ₁₀ -C ₂₄ -Cl ₂₅	119.862	120.066	120.209	-	-	C ₆ -C ₅ -C ₆ -C ₁₆	179.9996	179.997	179.999
N ₁₂ -C ₂₄ -Cl ₂₅	115.544	115.812	115.707	-	-	H ₉ -C ₅ -C ₆ -C ₁	-179.999	-179.996	-179.999

3.2. Titreşimsel İşaretlemeler

25 atoma sahip olan 2–kloro–6,7–dimetilkinolin–3–karboksaldehit molekülü 69 temel titreşime sahiptir. Bu temel titreşimler frekansları teorik olarak Gaussian09 paket programı B3LYP/cc-PVDZ, cc-PVTZ ve cc-PVQZ temel setleri ile hesaplandı. Bu hesaplamalar sonucunda bu titreşimlerin bazılarının frekansları, Infrared ve Raman spektrumlarındaki band şiddetleri ve titreşim işaretlemeleri Tablo 2’de verilmiştir. Hesaplanan Titreşim frekansları, deneysel sonuçlarla uyumlu kılmak için, skala faktörleri ile çarpılıp tabloya eklenmiştir. 2C67DMQ3CA molekülü için deneysel ve teorik tüm bu titreşim frekanslarının spektrumları Şekil 2 (Infrared) ve Şekil 3 (Raman)’te verilmiştir. Gaussian09 programından elde edilen titreşim frekanslarının ham değerleri deneysel değerlerden daha yüksektir. Kuantum yaklaşıklıkları ve mekanik yöntemlerdeki ihmaller nedeniyle hesaplanan bu yüksek frekans değerleri ilgili ölçek faktörleriyle çarpılarak ölçeklendirilmiştir (Tablo 2). Bu ölçek faktörleri kullanılan temel setler için şu şekilde sıralanabilir: cc-pVDZ için 0,970, cc-pVTZ için 0,965 ve cc-pVQZ için 0,969.

Tablo 2’ de görüldüğü gibi ölçeklenen frekans değerleri, deneysel değerlerle oldukça uyumludur. 2C67DMQ3CA molekülünün bazı temel titreşimleri ayrı ayrı inceleyelim.

C–C gerilme titreşimlerinin hesaplanan ve ölçeklenen frekans değerleri, aromatik halkalar karakteristiktir. Fenil grubu için bu gerilme titreşim frekansları 1430–1625 cm^{-1} bölgesinde deneysel olarak gözlenmiştir (Varsanyi 1974). Bu titreşim frekansları deneysel spektrumlarında bu bölgede

gözlendi. Teorik olarak ise yine aynı bölgede deney ile uyumlu bir şekilde gözlenmiştir.

Düzlem içi C–C–C açılı bükülme titreşim frekansları $1000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde deneysel olarak gözlenmiştir (Fu et. al. 2003). 2C67DMQ3CA molekülü için deneysel olarak bu titreşimin frekans değerleri $1001\text{--}683\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmiştir. Teorik hesaplarda ise cc-pVDZ temel setinde bu değerlerin $996\text{--}645\text{ cm}^{-1}$ aralığında olduğu belirlenmiştir. Bu bölgede deney–teori uyumunun iyi olduğu söylenebilir.

C–H gerilme titreşimleri spektrumun $3100\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ bölgesine düşer (Karabacak et. al. 2009). Spektrumlarda bu titreşimlere ait bandlar zayıf

Tablo 2: SQM kuvvet alanı hesaplamalarına dayalı normal mod analizi ile 2–kloro–6,7–dimetilkinolin–3–karboksaldehit molekülünün titreşim işaretlemeleri

Normal Modes	Theoretical			Experimental				TED(%) ^a
	cc-pVDZ	cc-pVTZ	cc-pVQZ	FT-IR	FT-Raman	FT-IR	FT-Raman	
V08	3072	5.106	18.961	3048	3059	3050 m	3050 m	vch(80)+δccc(10)
V07	3064	1.107	8.189	3041	3053	3046 w,sh	3046 w,sh	vch(81)+δccc(10)
V06	3034	3.066	14.211	3007	3018	3014 w	3014 w	vch(79)
V05	3029	4.782	9.497	3001	3012	3003 vw	3003 vw	vch(79)
V04	2989	4.452	23.979	2961	2972	2988 w	2988 m	vch(76)
V03	2988	3.520	16.951	2960	2971	2975 vw	2975 vw	vch(76)
V02	2937	14.556	100	2921	2931	2951 m	2951 m	vch(89)
V01	2936	2.972	11.764	2919	2929	2926 m,sh	2926 m,sh	vch(89)
V00	2763	40.577	24.390	2757	2771	2884 m	2883 m	vch(79)
V58	1627	18.520	21.791	1608	1613	1623 m	1635 vs	vcc(32)+δccc(21)+δccu(27)
V57	1587	63.038	13.689	1569	1573	1571 vs	1580 vs	vcc(30)+vcs(10)+δccc(22)+δccu(20)
V55	1475	17.953	22.450	1468	1473	1482 s,sh	1483 s	vcc(17)+δccc(10)+δccu(26)+δicu(19)+τcccu(17)
V53	1428	8.965	11.862	1442	1448	1441 s	1446 m	δccu(10)+δicu(36)+τcccu(52)
V51	1407	10.863	32.989	1427	1433	1416 s	1420 m	δccu(10)+δicu(35)+τcccu(50)
V49	1391	4.294	37.604	1390	1395		1384 vs	vcc(19)+δccc(15)+δccu(15)+δicu(14)+τcccu(20)
V48	1390	3.072	0.554	1380	1384	1386 m	1386 m	vcc(26)+δccc(13)+δccu(15)+τcccu(11)
V47	1363	1.002	10.194	1377	1382	1367 s	1368 vs	δccu(36)+δicu(37)+τcccu(11)
V44	1337	15.516	3.468	1328	1332	1329 s	1329 s	vcc(25)+δccc(10)+δccu(22)+τcccu(14)
V42	1237	3.199	0.661	1240	1245	1223 m	1223 m	vcc(16)+δccc(30)+δccu(21)+δccs(11)
V39	1154	13.148	8.204	1150	1154	1177 s	1171 m	vcc(32)+δccc(14)+δccu(34)
V38	1105	2.940	0.144	1098	1102	1113 m	1113 m	vcc(20)+δccc(25)+δccu(29)+τcccu(11)
V37	1042	51.511	0.174	1039	1043	1050 vs	1050 vs	δccu(20)+τcccu(21)+τcccu(42)
V35	1008	2.633	0.005	1018	1022	1023 s	1016 w	δccu(20)+τcccu(11)+τcccu(50)
V34	996	0.008	1.363	996	1001	1001 s	1007 w	δccc(11)+δccu(30)+τcccu(26)
V31	927	3.166	0.133	922	926	947 s	942 w	τcccu(19)+τcccu(64)
V30	899	1.748	0.376	897	898	889 m	890 w	τcccu(29)+τcccu(39)+τccs(13)
V29	861	0.827	0.143	859	861	874 s	874 s	τcccu(17)+τcccu(69)
V28	842	1.597	0.856	838	842	865 s,sh	865 s,sh	vcc(28)+δccc(19)+δccu(24)+τcccu(10)
V26	766	17.761	0.306	765	768	793 w	782 w	vcc(19)+δccc(31)+δccu(15)+δccs(10)
V25	734	1.749	3.874	731	734	774 m	769 w	vcc(29)+δccc(29)+δccu(14)+δccs(10)
V24	721	6.620	1.935	719	723	736 w	739 m	vcc(25)+δccc(32)+δccu(11)
V23	692	0.357	0.074	697	698	710 s	716 w	τcccu(28)+τcccu(36)+τccs(19)
V22	645	3.109	0.641	644	646	683 m	665 vw	vcc(19)+δccc(31)+δccu(14)+δccs(15)
V21	620	0.019	0.054	619	621	623 w	624 w	τcccu(26)+τcccu(47)+τccs(13)
V20	576	5.116	0.067	575	578	599 m	602 vw	vcc(18)+δccc(39)+δccu(16)
V19	566	0.653	0.454	533	535	575 w	560 vw	vcc(11)+δccc(36)+δccu(18)+τcccu(11)
V16	431	0.834	0.333	430	432	432 m	432 m	τcccu(32)+τcccu(40)+τccs(14)

vw : çok zayıf, w : zayıf, m : orta, s : şiddetli, vs : çok şiddetli.

v : gerilme, τ : burulma, γ : düzlem dışı, δ : düzlem içi açılı bükülme.

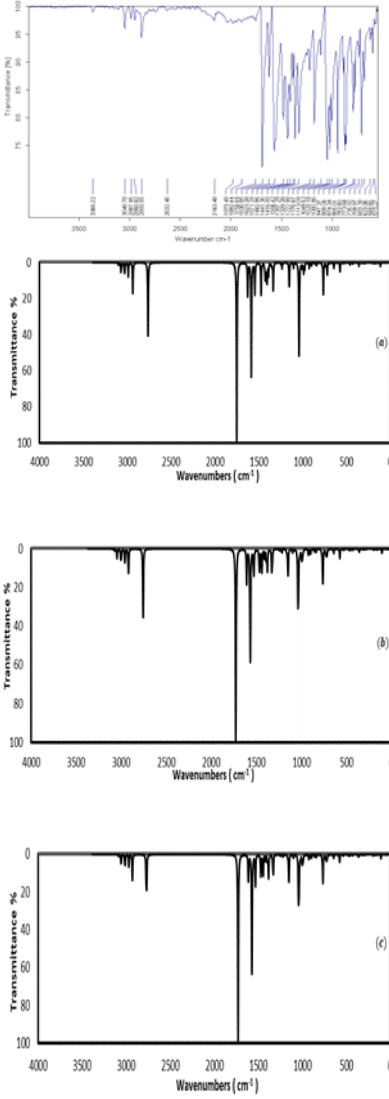
^aHesaplanan dalga sayılarının skala faktörleri ile çarpımından elde edilen değerler.

Temel setler için skala faktörleri : cc-pVDZ için 0,970, cc-pVTZ için 0,965 ve cc-pVQZ için 0,969.

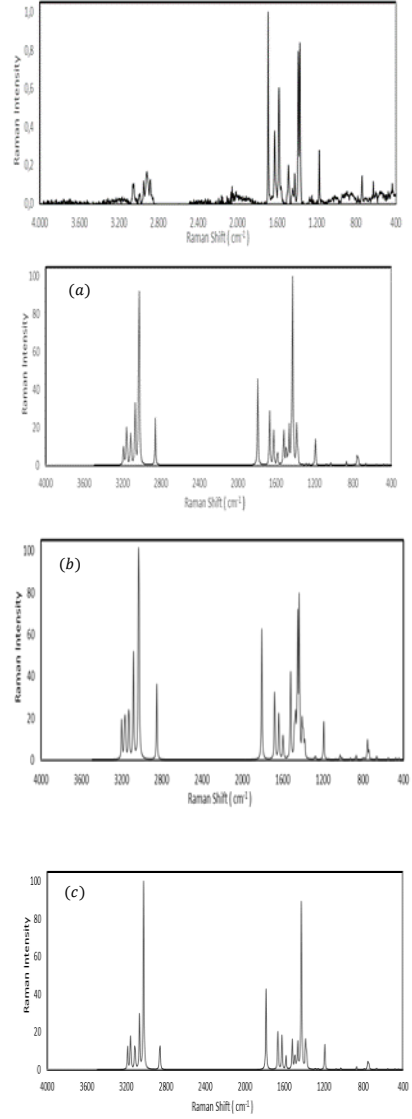
^bBağıl IR soğurma yoğunlukları. En yüksek tepe soğurma 100'e normalize edilmiştir.

^cBağıl Raman aktivite. En yüksek tepe değeri 100'e normalize edilmiştir.

^dHesaplanan Toplam Enerji Dağılımı. Sadece %10 katkılar listelenmiştir.



Şekil 2: 2-kloro-6,7-dimetilkinolin-3-karboksaldehit molekülünün deneysel ve teorik (at B3LYP/ cc-pVDZ (a), cc-pVTZ (b), cc-pVQZ (c)) FT-IR spektrumu



Şekil 3: 2-kloro-6,7-dimetilkinolin-3-karboksaldehit molekülünün deneysel ve teorik (at B3LYP/ cc-pVDZ (a), cc-pVTZ (b), cc-pVQZ (c)) FT-Raman spektrumu

şiddette gözlenir. Bunun sebebi, bu bağlarda karbon atomunun çevresindeki negatif yük azalır ve bunun sonucunda dipol momentte de azalma olur (Sas et. al. 2015). Bu azalma molekülün karbon atomundan elektron çekilmesi ile oluşan indüktif etki sebebiyledir. Bundan dolayı molekülün bağ uzunluğu uzar (Sundaraganesan et. al. 2003).

Deneysel olarak 2C67DMQ3CA molekülü için bu titreşim frekansları 3050–2988 cm^{-1} aralığında gözlenmişken, teorik olarak cc-pVTZ temel setinde 3048–2961 cm^{-1} aralığında hesaplanmıştır. Bu titreşim frekansları için de deney–teori uyumu gözlemlenmektedir (Tablo 2).

2C67DMQ3CA molekülü için verdiğimiz bu titreşimlere ek olarak C–N, C–O, C–Cl gerilme ve N–C–C, Cl–C–C, O–C–C, O–C–H açılı bükülme titreşim frekansları grup frekanslarına uygun bir şekilde spektrumlarında gözlenmiştir. Bu titreşim frekanslarının da deneysel ve teorik değerlerinin uyum içerisinde olduğu görülür (Tablo 2).

HOMO – LUMO Analizi

HOMO elektronlarla doldurulabilen en dıştaki moleküler orbital, LUMO elektron yerleşimi için en içteki moleküler orbital olarak kabul edilebilir. HOMO elektron verme yeteneğini karakterize ederken, uyarılmış LUMO enerji seviyesine elektronik geçişler olasıdır. Bu enerji değerleri kuantum mekaniği için önemli parametrelerdir. Ayrıca bir molekülün önemli özelliklerinden biri olan biyoaktivite ve kimyasal aktivite molekülün $\Delta E_{HOMO-LUMO}$ enerji farkı ile ilgilidir. Bu değer molekülde yük transferini açıklamakta yardımcı olur. Bu değer düşük olması molekülün kararlı olması anlamına gelir (Diego et. al. 2015).

2–kloro–6,7–dimetilkinolin–3–karboksaldehit molekülünün HOMO–LUMO moleküler orbitallerin enerji değerleri TD–DFT/cc-pVDZ temel setinde, DMSO ve etil alkol çözücülerinde hesaplanmıştır. Sınır orbitalleri olarak bilinen bu moleküler orbitaller için enerji değerleri, gaz fazında $E_{HOMO} = -6.72 eV$ ve $E_{LUMO} = -2.31 eV$ olarak hesaplanmıştır. Ayrıca gaz fazında $\Delta E_{HOMO-1} = -6.94 eV$ ve $\Delta E_{LUMO+1} = -1.52 eV$ hesapları da yapılmış olup bu enerji değerleri Tablo 3’te verilmiştir. Tüm bu değerler çözücülerde de hesaplanmış ve değerlerde küçük farklılıklar gözlenmiştir.

Moleküler enerji seviyeleri arasındaki farkı elektron iletkenliği ile ilgili önemli bir parametredir. 2C67DMQ3CA molekülünün gaz faz $\Delta E_{HOMO-LUMO}$ $\Delta E_{HOMO-1-LUMO+1}$ enerji farkları sırasıyla 4.41 eV ve 5.42 eV hesaplanmıştır. Tablo 3'te bu enerji değerleri ile birlikte gaz, DMSO ve etil alkol çözücülerinde hesaplanan enerji değerleri verilmiştir. Yapılan hesaplarda tüm bu elektronik özelliklerin gaz fazı ve çözücülerdeki değerlerinde küçük farklılıklar gözlenmiştir. Bu farklılıkların molekül ve çözültü etkileşmelerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tablo 3: 2C67DMQ3CA molekülünün TD-DFT/B3LYP metod cc-pVDZ temel seti kullanılarak hesaplanan enerji değerleri.

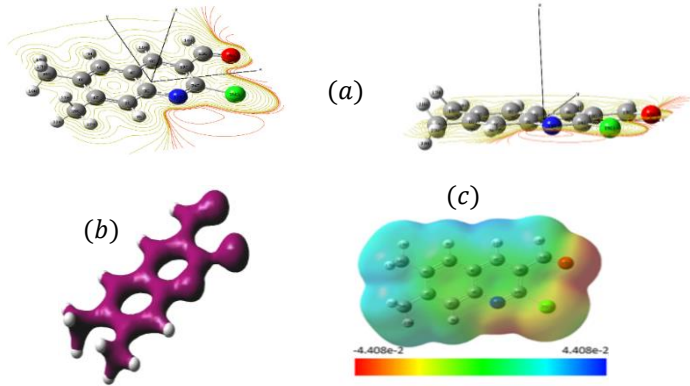
<i>C₁</i> simetri	Gaz	DMSO içinde	Etil alkol içinde
E_{total} (Hartree)	-	-	-
E_{total} (eV)	1053.53534517	1053.54541106	1053.54507158
E_{HOMO} (eV)	28668.382398	28668.656308	28668.647070
E_{LUMO} (eV)	-6.72	-6.67	-6.67
E_{HOMO-1} (eV)	-2.31	-2.31	-2.31
E_{HOMO-1} (eV)	-6.94	-6.97	-6.97
E_{LUMO+1} (eV)	-1.52	-1.58	-1.58
$E_{HOMO-1} - E_{LUMO+1}$ (gap) (eV)	5.42	5.39	5.39
$E_{HOMO} - E_{LUMO}$ (gap) (eV)	4.41	4.36	4.36
Kimyasal sertlik (η)	2.20	2.18	2.18
Elektronegativite (χ)	4.52	4.49	4.49
Kimyasal potansiyel (μ)	-4.52	-4.49	-4.49
Elektrofilik indeks (ω)	4.63	4.63	4.63
Maksimum miktar elektronik yük indeksi (ΔN_{max})	2.05	2.06	2.06

3.3. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Analizi

Organik moleküllerde MEP harita tekniği, nokta yüklerin reaktivitesi yoluyla moleküle yaklaşma olasılığı en yüksek olan bölgeyi bulmanın bir yoludur. Yani bu teknik ile, farklı geometrilerin birbirleriyle nasıl etkileşeceği, bağlantı kurulup kurulmayacağı ve nereden bağlantı kurulacağı bulunabilir (Sertbakan 2017). Bu haritalar çizilirken renklere dayanarak yararlanılır.

Elektrostatik potansiyel kırmızıdan maviye artma eğilimindedir. Bu renkler sırasıyla elektron itici ve çekici reaksiyonlar gösterir (Sas et. al. 2015).

2C67DMQ3CA molekülünün moleküler elektrostatik potansiyel haritaları (MEP), Gaussian09 paket programında B3LYP/cc-pVTZ yöntemi kullanılarak çizildi ve değerlendirildi (Şekil 4). MEP haritalarındaki mavi bölgeler pozitif, kırmızı bölgeler negatif yüklüdür. Mavi bölgeler oksijen, klor ve azot atomlarına uzak, benzen ve pridin halkalarının C–H atomları civarındadır. Kırmızı bölgeler ise oksijen, klor ve azot atomlarının bulunduğu bölgelerdir. Başlık molekülü ile bağ kurmak isteyen başka moleküler gruplar pozitif bölgelerdeki atomlarının bulunduğu yerlerden kurabilirler. Bu durumda hidrojen atomları kuvvetli elektron çekici oksijen klor ve azot atomları kuvvetli elektron iticidir.



Şekil 4 : 2–kloro–6,7–dimetilkinolin–3–karboksaldehit molekülünün çeşitli açılardan MEP haritası görünüşleri.

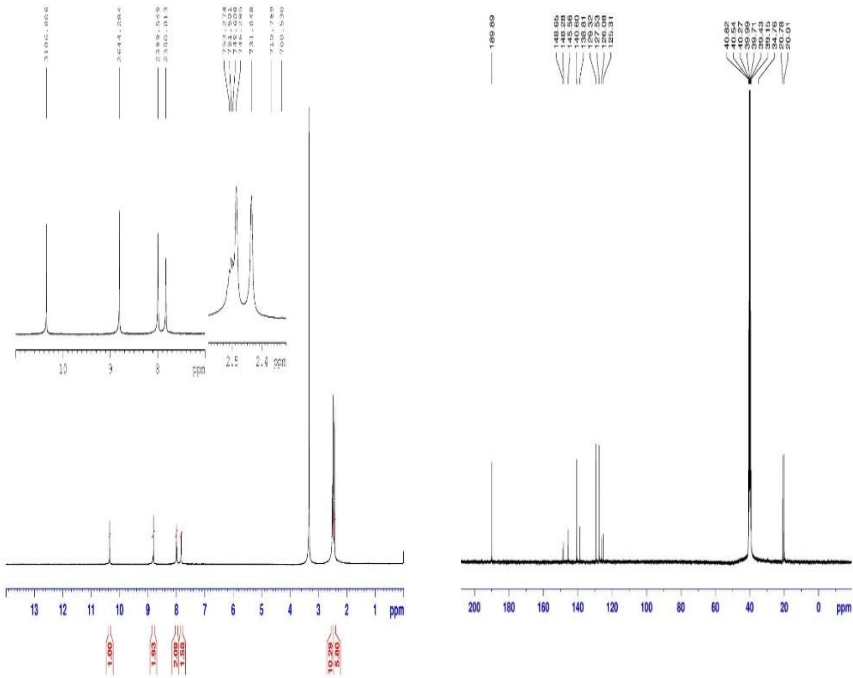
- (a) moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) counter
- (b) toplam elektron yoğunluğu (TED) yüzeyi
- (c) moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) yüzeyi.

3.4. NMR Analizi

NMR tekniği moleküllerin geometrisini doğru şekilde tahmin etmek ve izotropik kimyasal kaymaları kullanarak organik bileşikleri tanımlamak için kullanılan, deneysel ve teorik olarak çalışılabilen bir tekniktir. Ayrıca teorik olarak Yoğunluk fonksiyon teorisini kullanarak GIAO (Gauge Invariant Atomic Orbitals) yöntemiyle deney-teori karşılaştırması yapılabilir.

2-kloro-6,7-dimetilkinolin-3-karboksaldehit molekülünün ^1H ve ^{13}C NMR kaymaları GIAO metodu, B3LYP/cc-pVDZ, cc-pVDZ ve cc-pVDZ baz setleri kullanılarak hesaplanmıştır. Bu molekülün, DMSO ile hazırlanan çözeltisinin deneysel ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları alınmıştır. Bu spektrumlar Şekil 5'te görülmektedir. Bu spektrumlar için deney-teori karşılaştırılması yapıldığında, B3LYP/cc-pVDZ yöntemi ile hesaplanan teorik kimyasal kayma değerleri deneysel değerlerle çok daha uyumludur. Tablo 4'de bu kimyasal kayma değerleri listelenmiştir.

Aromatik karbonlar genellikle 100-150ppm kimyasal kayma değerlerinde sinyal verirler (Pihlaja 1994 , Kalinowski et. al. 1988). Aromatik karbonların kimyasal kaymaları DMSO çözücüsünde 127.34–149.72ppm aralığında hesaplanmıştır (B3LYP/cc-pVDZ). Deneysel kimyasal kaymalar ise 125.31–148.65ppm aralığında gözlenmiştir.



Şekil 5: 2-kloro-6,7-dimetilkinolin-3-karboksaldehit molekülünün deneysel ^1H ve ^{13}C NMR spektrumu

2–kloro–6,7–dimetilkinolin–3–karboksaldehit molekülünün deneysel NMR spektrumunda oksijen atomuna bağlı olan on üçüncü karbon için gözlediğimiz sinyal 189.89ppm değerindedir. Teorik hesaba bakıldığında bu sinyalin B3LYP/cc-pVDZ baz setinde 183.19ppm olduğu görülmektedir. Azot atomuna bağlı üçüncü karbon atomu için kimyasal sapma değerinin deneysel ve teorik (B3LYP/cc-pVDZ) olarak sırasıyla 148.65ppm/149.72ppm olduğu görülmektedir.

Kimyasal kaymalar aromatik protonlar için deneysel gözlemlerde 7.00-8.00 ppm aralığındadır. 2C67DMQ3CA molekülündeki protonların DMSO çözücüsünde, B3LYP/cc-pVDZ yöntemi ile yapılan teorik kimyasal kaymaları 7.83–9.05ppm aralığında hesaplanmıştır. Bu kaymalar deneysel olarak DMSO çözücüsünde 7.83–8.81 ppm aralığında gözlenmiştir. 2C67DMQ3CA molekülündeki metil grupları protonları (H17, H18,H19, H21, H22 ve H23) için olan kimyasal kaymalar için deneysel değerler 2.44–2.64ppm aralığındadır. Bu protonlar için yapılan teorik hesaplarda (B3LYP/cc-pVDZ) 2.41–2.62ppm aralığında değerler bulunmuştur.

Kimyasal kaymalar ile ilgili birbiriyle uyumlu bir şekilde gerçekleştirdiğimiz deneysel gözlem ve teorik hesaplarımız için literatüre bakıldığında da uyum gözlenmektedir.

Tablo 4: 2–kloro–6,7–dimetilkinolin–3–karboksaldehit molekülünün teorik ve deneysel ¹H ve ¹³C NMR spektral verileri molekülü (ppm – DMSO çözeltisinde)

	B3LYP(Theoretical)			Exp.		B3LYP(Theoretical)			Exp.
	cc-pVDZ	cc-pVQZ	cc-pVTZ			cc-pVDZ	cc-pVQZ	cc-pVTZ	
14H	10.151	10.586	10.491	10.351	13C	183.192	201.726	197.796	189.89
7H	7.934	8.295	8.244	8.810	24C	159.303	164.336	162.006	-
11H	7.828	9.047	8.963	7.995	3C	149.725	159.265	156.466	148.65
9H	7.646	8.384	8.342	7.830	8C	149.212	163.040	160.208	148.28
22H	2.622	2.943	2.900	2.644	1C	146.809	161.169	157.670	145.56
21H	2.622	2.943	2.900	2.510	6C	140.337	152.839	149.773	140.60
17H	2.613	2.901	2.866	2.504	2C	131.348	137.801	135.629	129.32
19H	2.613	2.901	2.866	2.497	5C	129.790	138.728	136.756	127.53
23H	2.516	2.852	2.832	2.486	10C	128.940	135.596	133.069	126.08
18H	2.407	2.831	2.815	2.436	4C	127.340	135.047	132.655	125.31
					20C	25.309	25.570	25.870	20.78
					16C	24.543	24.530	24.903	20.01

3.5. 2-kloro-6,7-dimetilkinolin-3-karboksaldehit molekülünün termodinamik özellikleri

C1 simetri türündeki 2C67DMQ3CA molekülünün termodinamik parametrelerinden bazıları oda sıcaklığında (298.15 K) DFT/B3LYP metodu ve cc-pVDZ temel setiyle hesaplanmış ve Tablo 5'te listelenmiştir. Moleküle ait bu termodinamik parametreler tablodan da görüldüğü gibi termal enerjisi, sıfır nokta enerjisi, rotasyonel sabiti, öz ısı, entropi şeklinde sıralanabilir.

Son olarak molekülün öz ısı (C), entropi (S) ve entalpi (H) gibi termodinamik fonksiyonların değerlerinin değişimi, 50 K sıcaklık aralıklarıyla 100K den 700 K e kadar hesaplanmıştır. Hesaplanan bu değerler Tablo 6 'da verilmiştir. Tabloya bakıldığında, sıcaklığın, moleküllerin titreşim yoğunluklarını artırdığı gibi, termodinamik fonksiyon değerlerini de artırdığı görülebilir.

Tablo 5: 2C67DMQ3CA molekülünün temel durumu için B3LYP/cc-pVDZ seviyesinde 298,15 K sıcaklığında hesaplanan termodinamik parametreleri

symmetry group	C1
SCF enerji (a. u.)	-1053.5247943
Sıfır nokta titreşim enerjisi (kcal/mol)	118.89007
Rotasyonel sabitler (GHz)	1.32705
	0.28820
	0.23748
Öz ısı C_v (cal/mol.K)	50.444
Entropi S (cal/mol.K)	113.869

Tablo 6: 2C67DMQ3CA molekülünün termodinamik özelliklerinin sıcaklıkla değişimi (B3LYP/cc-pVDZ)

T(K)	C (cal/mol K)	S(cal/mol K)	ΔH (kcal/mol)
100	20.47	75.474	1.39980
150	28.587	86.145	2.72950
200	36.099	95.978	4.44777
250	43.447	105.268	6.53561
300	50.710	114.194	8.98953
350	57.76	122.851	11.80218
400	64.429	131.27	14.95793
450	70.606	139.454	18.43559
500	76.245	147.399	22.20818
550	81.352	155.099	26.24997
600	85.963	162.552	30.53399
650	90.127	169.759	35.03762
700	93.892	176.725	39.73893

SONUÇ

Bu çalışmada, 2-kloro-6,7-dimetilkinolin-3-karboksaldehit molekülünün atomlar arası mesafe ve açı değerleri, titreşim frekansları, HOMO-LUMO, MEP, NMR ile kimyasal kaymaları ve elektronik özellikleri incelenmiştir. Öncelikle molekülün optimizasyonu yapılmış, bu optimizasyon hesabı sonucunda moleküle ait tüm bu özellikler DFT/B3LYP metodu cc-pVDZ, cc-pVTZ ve cc-pVQZ baz setleri ile teorik olarak çalışılmıştır. Deneysel olarak molekülün FT-IR, FT-Raman ve NMR spektrumları çekilmiş, teorik hesaplarla karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırmalardan sonra geometrik parametrelerden karbon-karbon, karbon-hidrojen, karbon-oksijen karbon-klor atomları arasındaki bağ uzunlukları ile moleküldeki tüm açılar teorik olarak hesaplanmış ve benzer moleküller ile karşılaştırılmıştır. Sonuçların birbirine yakın olduğu görülmüştür. Yine molekülün titreşim frekansları hem deneysel olarak gözlenmiş ve hem de teorik olarak hesaplanmıştır. Bu titreşim frekanslarında iyi bir deney-teori uyumu gözlenmiştir.

Molekülün sınır moleküler orbitalleri gaz fazı ve çözelti ortamında HOMO-LUMO enerji değerleri hesaplanmış, aradaki küçük farklılıkların moleküler etkileşimlerden kaynaklandığı yorumlanmıştır. Ayrıca molekülün MEP haritaları çizilmiş ve bu molekül ile bağ yapması olası olan molekül veya molekül gruplarının, pozitif yük olan benzen ve pridin gruplarının C-H bölgelerinden bağ yapabilecekleri sonucuna varılmıştır.

2C67DMQ3CA molekülünün kimyasal kaymalarını bulabilmek için deneysel ve teorik NMR spektrumları çizilmiş bu kaymaların uyumları gözlenmiştir. Bu NMR sonuçlarının literatüre de uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

Son olarak molekülün termodinamik özellikleri çeşitli sıcaklıklarda tablo halinde verilmiştir. Sıcaklık arttıkça bu özelliklerin de arttığı görülmüştür.

KAYNAKÇA

- Ali M.A., et.al. (2005). Diphenyltin(IV) complexes of the 2-quinolinecarboxaldehyde Schiff bases of *S*-methyl- and *S*-benzyldithiocarbamate (Hqaldsme and Hqaldsbz): X-ray crystal structures of Hqaldsme and two conformers of its diphenyltin(IV) complex, *Polyhedron*, 24, 383–390.
- Arjunan V. et. al. (2009). Ab initio, density functional theory and structural studies of 4-amino-2-methylquinoline, *Spectrochim Acta A.*, 74/2, 375–384.
- Chen Z-F. et. al. (2002). The first one-dimensional metal–organic coordination polymer with 4-quinolinecarboxylate as building block: [Cd(μ_2 -H₂O)(4-quinolinecarboxylato-O,O)₂], *Inorg. Chem. Comm.*, 5, 35–37.
- Deady L.W. (2001). Positioning of the Carboxamide Side Chain in 11-Oxo-11*H*-indeno[1,2-*b*]quinolinecarboxamide Anticancer Agents: Effects on Cytotoxicity, *Bioorg. Med. Chem.*, 9, 445–452.
- Diego M.G. et. al. (2015). Quantum chemical studies on molecular structure, spectroscopic (IR, Raman, UV–Vis), NBO and Homo–Lumo analysis of 1-benzyl-3-(2-furoyl) thiourea, *Spectrochim Acta A.*, 145, 553–562.
- Ditchfield R. (1972). Molecular Orbital Theory of Magnetic Shielding and Magnetic Susceptibility, *J. Chem. Phys.*, 56, 5688–5691.
- Dorn A. et. al. (1998). An Assessment of Drug-Haematin Binding as a Mechanism for Inhibition of Haematin Polymerisation by Quinoline Antimalarials, *Biochem. Pharmacol.*, 55, 727–736.
- Dube D. et.al. (1998). Quinolines as potent 5-lipoxygenase inhibitors: Synthesis and biological profile of L-746,530, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 8, 1255–1260.
- Frish M.J. et. al. (2009), Gaussian 09, Revision A.1, Gaussian Inc., Wallingford CT,
- Frish M.J. et. al. (2009). Gaussian. Inc., GaussViewVersion 5.0.8.
- Fu A. et. al. (2003). Density functional theory study of vibrational spectra of acridine and phenazine, *Spectrochim Acta A.*, 59(2), 245–253.
- Fujita M. et. al, (1998). 7-(2-Aminomethyl-1-azetidiny)-4-oxoquinoline-3-carboxylic Acids as Potent Antibacterial Agents : Design, Synthesis, and Antibacterial Activity, *Chem. Pharm. Bull.*, 46(5), 787–796.
- Giorgi G. (1998). Characterization of quinoline derivatives. Part 3. Mass spectrometry and X-ray crystallography of biologically interesting arylquinolines, *J. Mol.Struct.*, 470, 283–293.
- Go M.L.(1998).Structure—activity relationships of some indolo[3,2-*c*]quinolines with antimalarial activity, *Euro. J. Pharm. Sci.*, 6, 19–26.

- Ismail F.M.D. et. al. (1998). Novel Aryl-bis-quinolines with Antimalarial Activity In-vivo, *J. Pharm. Pharmacol.*, 50, 483–492.
- Kalinowski H.O. et. al. (1988). *Carbon -13 NMR Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Chichester.
- Karabacak M. et. al. (2009). Experimental and theoretical FT-IR and FT-Raman spectroscopic analysis of N1-methyl-2-chloroaniline, *J Phys. Org. Chem.*, 22(4), 312–330.
- Khan K.M. et. al. (2000). Syntheses and Cytotoxic, Antimicrobial, Antifungal and Cardiovascular Activity of New Quinoline Derivatives, *ArzneimForsch./Drug Res.* 50, 915–924.
- Kidwai M. et. al. (2000). Alumina-supported synthesis of antibacterial quinolines using microwaves, *Bioorg. Med. Chem.* 8, 69–72.
- Kumru M. et. al. (2015). Experimental and theoretical studies on IR, Raman, and UV–Vis spectra of quinoline-7-carboxaldehyde, *Spectrochim. Acta A* 134, 81–89.
- Liu X. et. al. , Determination of biogenic amines by 3-(2-furoyl)quinoline-2-carboxaldehyde and capillary electrophoresis with laser-induced fluorescence detection, *J. Chromatogr. A*, 998, 213–219.
- Manoj E. et. al. (2008) Synthesis and Spectral Studies of Bisthiocarbohydrazone and Biscarbohydrazone of Quinoline-2-carbaldehyde: Crystal Structure of Bis(quinoline-2-aldehyde) Thiocarbohydrazone, *J. Chem. Crystallorg.*, 38, 157–161.
- Nayyar A. et. al.(2006). Synthesis, anti-tuberculosis activity, and 3D-QSAR study of ring-substituted-2/4-quinolinecarbaldehyde derivatives, *Bioorg. Med. Chem.* 14, 7302–7310.
- Pihlaja, K. (1994). *Carbon-13 Chemical Shifts in Structural and Stereochemical Analysis*, VCH Publishers, Deerfield Beach.
- Rosenberg E. et. al. (2004). Synthesis, Reduction Chemistry, and Spectroscopic and Computational Studies of Isomeric Quinoline carboxaldehyde Triosmium Clusters, *Organometallics*, 23, 215–223.
- Sas E.B. et. al. (2015). FT-IR, FT-Raman, dispersive Raman, NMR spectroscopic studies and NBO analysis of 2-Bromo-1H-Benzimidazol by density functional method, *J Mol Struct.*, 1081, 506–518.
- Sertbakan T. R. (2017), Structure, Spectroscopic and Quantum Chemical Investigations of 4-Amino-2-Methyl-8-(Trifluoromethyl)Quinoline, *Celal Bayar University Journal of Science*, Volume 13, Issue 4, 851–861.
- Sundaraganesan N. et. al.(2003). Vibrational spectra, assignments and normal coordinate analysis of 3-aminobenzyl alcohol, *Spectrochim Acta A*, 59, 2511–2517.

- Tiwari S. et. al. (2000). Syntheses and antifilarial profile of 7-chloro-4-(substituted amino)quinolines : a new class of antifilarial agents P.M.S. Chauhan, D.P. Bhaduri, Bioorg. Med. Chem. Lett., 10, 1409–1412.
- Todorovic T.R. et. al. (2007). Synthesis and characterization of novel Cd(II), Zn(II) and Ni(II) complexes with 2-quinolinecarboxaldehyde selenosemicarbazone. Crystal structure of bis(2-quinolinecarboxaldehyde selenosemicarbazonato)nickel(II), Polyhedron, 26, 3428–3436.
- Varsanyi G. (1974). Assignments of Vibrational spectra of Seven Hundred benzene derivatives, Vol:1-2: Adamm Hilger.
- Wolinski K. et. al. (1990). Efficient implementation of the gauge-independent atomic orbital method for NMR chemical shift calculations, J. Am. Chem. Soc. 112, 8251 – 8260.
- <http://srdata.nist.gov/cccbdb/vsf.asp>

BÖLÜM 9

YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ HESAPLAMALARI İLE 5-BROMO-2-METİLBENZOKSAZOL MOLEKÜLÜNÜN MOLEKÜLER YAPISI, KUANTUM KİMYASAL VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİ

Doç. Dr. Tevfik Raci SERTBAKAN¹
Dr. Fatmanur ÖZÇELİK²

DOI: <https://dx.doi.org/10.5281/zenodo.10383976>

¹ Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Kırşehir, Türkiye. trsertbakan@ahievran.edu.tr, Orcid ID: 0000-0001-7264-4399

² Özel Kırşehir Koleji, Kırşehir, Türkiye. ozcelikfatmanur@gmail.com

GİRİŞ

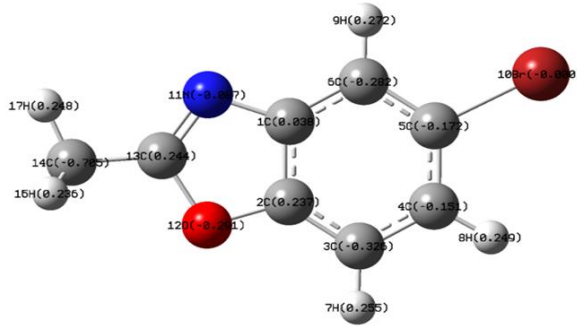
Yapılan literatür taramalarında, biyolojik olarak aktif olan birçok yapının temel biriminin bir heterosiklik halka olduğunu ortaya çıkardı. Örneğin indoller, piroller, tiyofenler, imidazoller, tiyazoller, benzotiyazoller, triazoller, pirolidinler, tetrazoller, benzimidazoller, kinolonlar ve benzoksazoller birçok farmakolojik ve biyolojik olarak aktif maddenin önemli bileşenleridir. (Sattar et al., 2020)

Bu heterosiklik bileşiklerin optik özellikleri de mevcuttur. Bu özellikler literatürde algılama malzemeleri olarak tanımlanır. Yani metaller, anyonik türler ve farmasötik analizler için floresan ve/veya kolorimetrik optik sensörler olarak ifade edilen birçok çalışma ile kanıtlanmıştır.(Silva et al., 2013)

Çeşitli aromatik heterosiklik bileşikler arasında benzoksazol, antibiyotikler, antifungaller, antiviraller, antitümör ilaçlar, antiülser ilaçlar, antibakteriyel ilaçlar, antiinflamatuvar ilaçlar, antitüberküloz ilaçlar, analjezikler vb. gibi dikkat çekici kullanımlara sahiptir. Farmakolojik etkilerinden dolayı çok önemlidir.(Paliwal & Bhargava, 2014)

5-Bromo-2-metilbenzoksazol (5Br2MBO) molekülü cilt tahrişine, ciddi göz hasarına neden olan ve yutulduğunda zararlı olan tehlikeli bir moleküldür. Fiziksel halde katı olan molekülün ampirik formülü C_8H_6BrNO olup molekül ağırlığı 212,04 g/mol ve erime/donma noktası 61-65°C'dir. (Aldrich)

Mevcut çalışmada 5-Bromo-2-metilbenzoksazol molekülünün bağ uzunluk ve açıları, FT-IR FT-Raman titreşim spektrumları incelenmiş, deneysel ve teoriksel sonuçları karşılaştırılmış ve bu sonuçların uyumlu olduğunu gözlemlenmiştir. Ayrıca çalışmada NMR ve UV/Görünür bölge spektroskopisi çalışmaları da deneysel ve teorik olarak yapılmıştır. Molekülün içinde yük transferleri oluşumunu, hesaplanan HOMO ve LUMO enerjileri göstermektedir. DFT modeli yardımıyla moleküllerin şekil, boyut ve elektrostatik potansiyel değerleri ile izoelektron yoğunluk yüzeyinin üç boyutlu bir potansiyel haritası (MESP) çizilmiştir. Moleküllerin FT-IR, FT-Raman ve NMR spektrumu, ilk kez sunulmaktadır.



Şekil 1: 5-Bromo-2-metilbenzoksazol molekülü (Aldrich)

1. MATERYAL METOT

5-Bromo-2-metilbenzoksazol (5Br2MBO) molekülünün Infrared spektrumu Gazi Üniversitesi merkezi çalışma laboratuvarında bulunan Vertex 80 spektrofotometresi kullanılarak $4000-400\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde kaydedilmiştir.

Raman spektrumu ise Kırşehir Ahi Evran Üniversitesinde bulunan Thermo Scientific firmasına ait DXR Raman Mikroskoplu ve Nd:YVO4 DPSS Class III blazer kaynağına sahip Raman spektrometresi ile $3500-0\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde kaydedilmiştir.

^1H ve ^{13}C NMR spektrumları Gazi Üniversitesi merkezi çalışma laboratuvarında bulunan Bruker spektrometresi kullanılarak kaydedildi.

2. SONUÇ VE TARTIŞMA

2.1. 5Br2MBO Molekülünün Geometrik Parametreleri

5Br2MBO molekülü 17 atomlu lineer olmayan bir yapıya sahip olduğundan $N = 17$ olmak üzere $3N - 6 = 3 \cdot (17) - 6 = 45$ titreşim kipi bulunmaktadır. Molekül şekli ve simetri elemanları dikkate alındığında C_s nokta grubuna sahiptir.

5-Bromo-2-metilbenzoksazol molekülünün geometrik yapı parametreleri molekülün en kararlı yapısı dikkate alınarak bağ uzunluk, bağ açıları ve açı bükülmeleri teorik olarak hesaplanmıştır. Bu hesaplamalarda molekülün B3LYP/ SDD, LanL2DZ, 6311G++ (d,p) baz setlerindeki teorik değerleri Tablo 1' de sunulmuştur.

5-bromo-2-metilbenzoksazol molekülünde $C_5 - C_6$ atomları arasındaki bağ uzunluğu B3LYP/SDD $1,403\text{ Å}$, LanL2DZ $1,403\text{ Å}$, 6-311G++(d,p) $1,390$

Å olarak hesaplanmıştır. $C_4 - C_5$ atomları arasındaki uzunluklar ise sırasıyla; B3LYP/SDD 1,415 Å, LanL2DZ 1,415 Å, 6-311G++(d,p) 1,403 Å olarak hesaplanmış ve tüm baz setlerinde yapılan teorik hesaplamaların yaklaşık aynı değeri aldıkları görülmüştür.

Bu molekülde C–H bağları da mevcuttur ve molekülde $C_4 - H_8$ atomları arasındaki uzunluk B3LYP/ SDD 1,085 Å, LanL2DZ 1,085 Å, 6-311G++(d,p) 1,082 Å olarak, $C_3 - H_7$ ve $C_6 - H_9$ atomları için hesaplanan değerler ise $C_3 - H_7$ için B3LYP/SDD 1,084 Å, LanL2DZ 1,084 Å, 6-311G++(d,p) 1,082 Å, $C_6 - H_9$ için de B3LYP/SDD 1,084 Å, LanL2DZ 1,084 Å, 6-311G++(d,p) 1,081 Å dur. Çalışma verileri tutarlı sonuçlar olup tüm baz setleri birbirleri ile uyum içindedir.

Ayrıca 5–Bromo–2–metilbenzoksazol molekülündeki $C_5 - Br_{10}$ bağ uzunluğu için hesaplanan değerler ise B3LYP/ SDD 1,965 Å, LanL2DZ 1,970 Å, 6-311 G++(d,p) 1,921 Å şeklindedir. Teorik hesaplamalar kendi içinde tutarlılık göstermektedir.

Tablo 1: 5–Bromo–2–metilbenzoksazol molekülünün bağ uzunluk ve bağ açıları

Theoretical (B3LYP)				Theoretical (B3LYP)			
Parameters	SDD	LANL2DZ	6-311G++(d,p)	Parameters	SDD	LANL2DZ	6-311 G++(d,p)
Bond Lengths (Å)				Bond Angles (°)			
$C_1 - C_2$	1,414	1,414	1,397	$C_2 - C_1 - C_6$	120,444	120,440	120,347
$C_1 - C_6$	1,404	1,404	1,395	$C_2 - C_1 - N_{11}$	108,879	108,886	108,605
$C_1 - N_{11}$	1,421	1,421	1,396	$C_6 - C_1 - N_{11}$	130,677	130,675	131,048
$C_2 - C_3$	1,394	1,394	1,383	$C_1 - C_2 - C_3$	123,528	123,517	123,614
$C_2 - O_{12}$	1,405	1,406	1,372	$C_1 - C_2 - O_{12}$	107,415	107,414	107,385
$C_3 - C_4$	1,410	1,410	1,395	$C_3 - C_2 - O_{12}$	129,057	129,070	129,000
$C_3 - H_7$	1,084	1,084	1,082	$C_2 - C_3 - C_4$	116,214	116,188	116,168
$C_4 - C_5$	1,415	1,415	1,402	$C_2 - C_3 - H_7$	122,423	122,453	122,346
$C_4 - H_8$	1,085	1,085	1,082	$C_4 - C_3 - H_7$	121,363	121,359	121,487
$C_5 - C_6$	1,403	1,403	1,390	$C_3 - C_4 - C_5$	120,410	120,521	120,558
$C_5 - Br_{10}$	1,965	1,971	1,921	$C_3 - C_4 - H_8$	119,757	119,665	119,850
$C_6 - H_9$	1,084	1,084	1,081	$C_5 - C_4 - H_8$	119,834	119,814	119,591
$N_{11} - C_{13}$	1,312	1,312	1,291	$C_4 - C_5 - C_6$	123,125	122,974	122,940
$O_{12} - C_{13}$	1,428	1,428	1,379	$C_4 - C_5 - Br_{10}$	118,246	118,293	118,293
$C_{13} - C_{14}$	1,487	1,487	1,484	$C_6 - C_5 - Br_{10}$	118,628	118,734	118,767
$C_{14} - H_{15}$	1,097	1,097	1,093	$C_1 - C_6 - C_5$	116,279	116,360	116,372

C ₁₄ -H ₁₆	1,097	1,097	1,093	C ₁ -C ₆ -H ₉	121,313	121,219	121,463
C ₁₄ -H ₁₇	1,097	1,092	1,088	C ₅ -C ₆ -H ₉	122,408	122,421	122,164
				C ₁ -N ₁₁ -C ₁₃	105,751	105,748	104,728
				C ₂ -O ₁₂ -C ₁₃	104,242	104,222	104,260
				N ₁₁ -C ₁₃ -O ₁₂	113,712	113,731	115,022
				N ₁₁ -C ₁₃ -C ₁₄	129,580	129,576	128,418
				O ₁₂ -C ₁₃ -C ₁₄	116,708	116,694	116,561
				C ₁₃ -C ₁₄ -H ₁₅	110,793	110,788	110,598
				C ₁₃ -C ₁₄ -H ₁₆	110,793	110,788	110,598
				C ₁₃ -C ₁₄ -H ₁₇	109,166	109,167	109,136
				H ₁₅ -C ₁₄ -H ₁₆	107,556	107,558	107,686
				H ₁₅ -C ₁₄ -H ₁₇	109,249	109,253	109,398
				H ₁₆ -C ₁₄ -H ₁₇	109,249	109,253	109,398

2.2. 5-Bromo-2-metilbenzoksazol molekülünün Frekanslarının İşaretlenmesi

5Br2MBO molekülü 17 atomlu lineer olmayan bir yapıya sahip olduğundan $N = 17$ olmak üzere $3N - 6 = 3 \cdot (17) - 6 = 45$ titreşim kipi bulunmaktadır. Molekül şekli ve simetri elemanları dikkate alındığında C_s nokta grubuna sahiptir. Bu nokta grubunun karakter tablosu Tablo 2 ' de verilmiştir. İndirgenebilir temsillerin oluşturulmasından sonra aşağıda verilen indirgeme formülü yardımıyla indirgenemez gösterimleri elde edilir.

$$n_i = \frac{1}{h} \sum n_R \chi(R) \chi_i(R)$$

Burada ; n_i : İndirgenebilir temsilde i . indirgenemez temsilin sayısı
 h : grubun derecesi (simetri eleman sayısı), n_R : R sınıftaki işlem sayısı,
 $\chi_i(R)$: i . simetri türündeki R simetri elemanına ait indirgenemez temsilin karakteri, $\chi(R)$: R simetri elemanına ait indirgenebilen temsilin karakteri ve Γ molekülün indirgenebilen gösterim sayısıdır.

Tablo 2: C_s nokta grubunun karakter Tablosu

C_s	E	σ_h		
A'	1	1	T_x, T_y, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
A''	1	-1	T_z, R_x, R_y	yz, zx
H.E.A.S.	17	15		
Γ_{3N}	51	15		

H.E.A.S : Hareket etmeyen atom sayısı

5-Bromo-2-metilbenzoksazol molekülünün mod analizi yapılarak titreşim sayıları ve bunlara karşılık gelen simetri türleri belirlenebilir.

$$\begin{aligned}\Gamma_{tit} &= \Gamma_{3N} - (\Gamma_{öteleme} + \Gamma_{dönü}) \\ \Gamma_{3N} &= n_A A + n_B B\end{aligned}$$

eşitliklerini kullanarak titreşim simetri türlerine ait indirgenemez gösterimler (Γ_{tit}) bulunabilir.

$$n_{A'} = \frac{1}{2} (51.1.1 + 15.1.1) = 33$$

$$n_{A''} = \frac{1}{2} (51.1.1 - 15.1.1) = 18$$

$$\Gamma_{3N} = 33A' + 18A''$$

$$\Gamma_{öteleme} = 2A' + A''$$

$$\Gamma_{dönü} = A' + 2A''$$

$$\Gamma_{tit} = \Gamma_{3N} - (\Gamma_{öteleme} + \Gamma_{dönü})$$

$$\Gamma_{tit} = 30A' + 15A''$$

Molekül 45 adet titreşim kipine sahip ve molekülün tüm titreşimleri IR ve Raman aktiftir.

Deneysel FT-IR ve FT-Raman spektrumları Şekil 2. ve Şekil 3. 'de gösterilmiştir. Tablo 3 'de IR ve Raman şiddetleri, ölçeklenmiş dalga sayıları ve TED sonuçları ile birlikte verilmiştir.

2.2.1 Halka Titreşimleri

Benzen halkalarında altı eşit $C - C$ bağı vardır ve bu yüzden altı tane $C - C$ gerilme titreşimi olacaktır. Ayrıca benzen halkalarında hem düzlem içi hem de düzlem dışı $C - C - C$ bağ titreşimleri de mevcuttur. Ne var ki benzendeki simetriden dolayı titreşimlerin birçoğu Infrarrede inaktiftir (Udhayakala et al., 2011b). Genelde aromatik bileşiklerde $C - C$ gerilme titreşimleri $1430 - 1650 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde gözlenir. 2-metoksi-4-nitroanilin FT-IR de $C - C$ gerilme titreşimleri $1600, 1554$ ve 1554 cm^{-1} de, B3PW91/6-311G(d,p) metoduyla yapılan teorik hesaplamalarda ise bu

titreşimler 1604, 1558 ve 1500 cm^{-1} de iyi bir şekilde gözlenmiştir (mod: 42, 43, 45) (Udhayakala et al., 2011b).

5Br2MBO molekülü için deneysel ve teorik titreşim frekans çalışmaları yapıldı. Bunlardan deneysel FTIR ve FT-Raman spektrumları Şekil 2 ve Şekil 3 'te verilmiştir. Titreşim frekans değerlerinin teorik olarak ölçeklenmiş hali ve deneysel değerleri ise Tablo 2 'de mevcuttur. Bu molekülde C – C gerilme titreşimleri B3LYP/SDD metoduyla 1414 – 1592 cm^{-1} , LanL2DZ temel setinde 1415 – 1592 cm^{-1} , 6-311++G(d,p) temel setinde ise 1426 – 1601 cm^{-1} aralığında hesaplandı. Deneysel olarak bu titreşimler FT-IR 'de 1433 – 1604 cm^{-1} ve FT-Raman 'da 1425 – 1608 cm^{-1} bölgesinde gözlenmiştir. Bu değerler birbirine oldukça yakındır (mod:34, 35, 36, 37, 38, 39).

2.2.2. C – Br Gerilme Titreşimleri

Ağır kütleli brom atomunun C–Br gerilme modu uzun dalga boyu bölgesinde (200 – 480 cm^{-1}) olduğu bildirilmiştir (Sundaraganesan et al., 2005). Fakat aslında teorik olarak hesaplanan değer 250 cm^{-1} 'dir ve Kurt tarafından bu değer 200 – 400 cm^{-1} bölgesine düştüğünü bildirilmiştir. Bromobenzen molekülünde C – Br gerilmesi 377–243 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir. 1,4–dibromonaftalin molekülünde ise bu değer 383 cm^{-1} ve 214 cm^{-1} ve SERS 'de 381 ve 237 cm^{-1} değerlerinde gözlenmiştir (Sundaraganesan et al., 2005). 5–Bromo–2–metilbenzoksazol molekülünde C – Br gerilme titreşimi (mod:5); Infrared spektrumunda 254 cm^{-1} 'de, Raman spektrumunda ise 258 cm^{-1} 'de (258 cm^{-1} - FT-Ra) değeri gözlenmiştir.

2.2.3. C-H Gerilme Titreşimleri

Genelde aromatik bileşiklerde C – H gerilme titreşimi 3000 – 3100 cm^{-1} bölgesinde gözlenir. Bu bölgede kuvvetli soğurma piklerinin görülmesi, çoğunlukla hidrojen ve diğer bir atom arasındaki gerilme titreşimlerinden kaynaklanır. Hidrojen atomu bağlı bulunduğu diğer atoma göre çok hafif olduğundan hareket büyükçedir. Bunun sonucu olarak da soğurma molekülün hareketsizliğinden etkilenmez. Ayrıca C – H gerilme frekansının diğer kimyasal bağların titreşim frekanslarına göre daha yüksek olması, bu titreşimin diğer titreşimlerle etkileşimini azaltır (Pollard, 1981).

2–kloro–4–nitroanilin molekülünde 3 tane C – H gerilme titreşimi, 3 düzlem içi açılı bükülme titreşimi ve 3 tane de düzlem dışı açılı bükülme titreşimi gözlenmiştir. Gerilme titreşimleri C1-H, C4-H ve C6-H bağlarındaki gerilmelere karşılık gelir. Bu titreşimler B3LYP/6-311G(d,p) metodu kullanılarak 3102, 3097 ve 3046 cm^{-1} (FT-IR/3101,3081 ve 3014 cm^{-1} , FT-Ra/3100, 3081 ve 3034 cm^{-1}) frekans değerlerinde hesaplanmıştır.

İmidazol-[1,2-a]-pirimidin molekülünde ise $3089 - 3171 \text{ cm}^{-1}$ aralığında dört orta şiddette, bir zayıf ve bir tanede çok şiddetli olarak hesaplanmıştır (Udhayakala et al., 2011a). 5-Bromo-2-metilbenzoksazol molekülünde $C - H$ gerilme titreşimleri; B3LYP/SDD $3110 - 3132 \text{ cm}^{-1}$, LanL2DZ $3107 - 3129 \text{ cm}^{-1}$, 6-311++G(d,p) $3093 - 3111 \text{ cm}^{-1}$ aralığında hesaplanmışken, deneysel olarak FT-Raman da $3066 - 3296 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde gözlenmiştir (mod: 43, 44, 45). Bu $C - H$ titreşim frekans değerlerinin birbirlerine oldukça yakın olduğu görülmüştür.

2.2.4. Metil Grup Titreşimleri

Metil grubunun $C - H$ gerilme titreşimleri, aromatik halkaların $C - H$ frekanslarından daha düşük bölgede gözlenir. Ayrıca asimetrik gerilme titreşimi genelde simetrik gerilme titreşiminden daha yüksek dalga sayısına sahiptir.

Metil grubu genelde aromatik halkada elektron veren olarak bilinir. Bu gruptaki asimetrik $C - H$ gerilme titreşim frekansları 2980 cm^{-1} , simetrik $C - H$ gerilme titreşim frekansları ise 2870 cm^{-1} değerinde gözlenir.

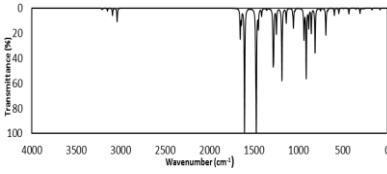
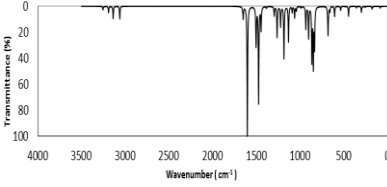
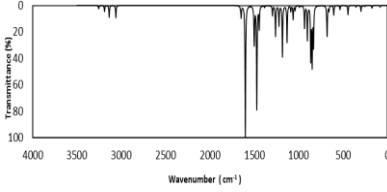
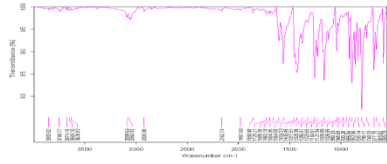
N,N-dietil-4-metilpiperazin-1-karboksamid molekülünde CH_3 gerilme titreşimleri FT-IR de 3025 cm^{-1} ve FT-Raman da $3025, 3020$ ve 3015 cm^{-1} de gözlenmiştir. Düzlem içi asimetrik ve simetrik CH_3 titreşimleri 3007 cm^{-1} ve 3000 cm^{-1} (FT-IR), $3010, 3002$ ve 3000 cm^{-1} (FT-Raman) değerinde gözlenmiştir (Muthu & Porchelvi, 2013).

5-Bromo-2-metilbenzoksazol molekülünün metil grubu içinde 2 tane asimetrik (mod:42, 41) ve 1 tane simetrik (mod:40) $C - H$ gerilme titreşimi mevcuttur.

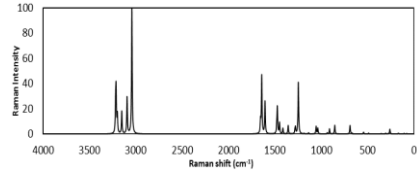
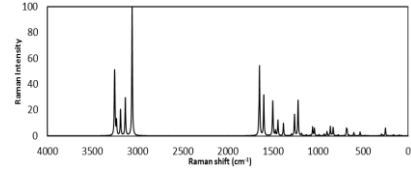
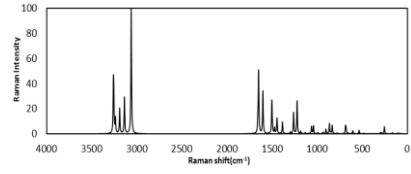
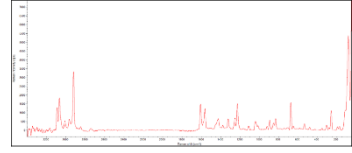
Simetrik $C - H$ titreşimleri deneysel 3061 cm^{-1} (FT-IR/ 2921 cm^{-1} , FT-Ra/ 2919 cm^{-1}), asimetrik $C - H$ gerilme titreşimleri ise deneysel 3136 cm^{-1} (FT-IR/ 3065 cm^{-1} , FT-Ra/ 2963 cm^{-1}) ve deneysel 3189 cm^{-1} (FT-IR/ 3090 cm^{-1} , FT-Ra/ 3009 cm^{-1}) değerinde gözlenmiştir.

2.3. UV/Görünür Bölge Analizi

10^{-5} molarlık 5-Bromo-2-metilbenzoksazol (5Br2MBO) çözeltilerinden 1 ml alınarak dimetilsülfoksit (DMSO) ile 10 ml 'ye tamamlanmıştır. Sulandırılmış DMSO çözeltisi içinde 5-Bromo-2-metilbenzoksazol molekülünün UV/Görünür bölge soğurma spektrumu Şekil 4' de verilmiştir. Molekülün maksimum soğurma yaptığı dalga boyu (λ_{maks}) 280 nm olarak bulunmuştur. Böyle organik moleküller taraması, 210 ile 330 nm dalga boyu aralığında soğurma bandları içerir.



Şekil 2: 5-Bromo-2-metilbenzoksazol molekülünün FT-IR spektrumları (Sırasıyla Deneysel ve B3LYP/SDD, LANL2DZ, 6-311G++ baz setlerinde teorik)



Şekil 3: 5-Bromo-2-metilbenzoksazol molekülünün FT-Raman spektrumları (Sırasıyla Deneysel ve B3LYP/SDD, LANL2DZ, 6-311G++ baz setlerinde teorik)

Tablo 3: 5–Bromo–2–metilbenzoksazol molekülünün Titreşim Frekansları

Normal Modlar	Teorik (B3LYP)						Deneysel		TED (%)
	Frekans	SDD	LAN L2DZ	$6-311G^{++}$ (4,4)	I_{IR}^b	I_{Raman}^b	IR Freq	Raman Freq	
V ₁	81	78	78	78	1,44	0,20		81vs	ν_{C-H} (31) + ν_{C-H} (25)
V ₄	174	167	167	167	1,18	0,12		172vw	$\nu_{C=O}$ (12) + ν_{C-H} (12) + $\nu_{C=O}$ (14) + ν_{C-H} (11)
V ₅	254	244	243	253	0,65	1,97		258w	$\delta_{C=C}$ (22) + δ_{C-H} (14) + $\nu_{C=C}$ (10) + ν_{C-H} (16)
V ₈	353	340	339	342	0,89	0,18		306vw	$\nu_{C=O}$ (13) + ν_{C-H} (14) + $\nu_{C=O}$ (10) + ν_{C-H} (11)
V ₁₀	482	463	463	475	0,43	0,36		480vw	$\delta_{C=C}$ (21) + δ_{C-H} (17) + $\delta_{C=O}$ (15) + δ_{C-H} (20)
V ₁₁	534	514	513	527	4,44	0,77		534vw	$\delta_{C=C}$ (19) + $\delta_{C=O}$ (12) + $\nu_{C=C}$ (14)
V ₁₂	604	581	580	576	5,87	0,02	586m		$\nu_{C=O}$ (28) + ν_{C-H} (25)
V ₁₃	658	632	632	648	1,53	0,31		651vw	$\nu_{C=O}$ (13) + ν_{C-H} (17) + $\nu_{C=O}$ (14)
V ₁₄	679	653	652	667	5,40	1,24	656w	675m	$\delta_{C=C}$ (23) + δ_{C-H} (13) + $\nu_{C=C}$ (15)
V ₁₅	685	658	659	669	17,18	2,80	678m		$\delta_{C=C}$ (24) + δ_{C-H} (16) + $\nu_{C=C}$ (14)
V ₁₆	776	746	746	726	2,08	0,02	749w		$\nu_{C=O}$ (30) + ν_{C-H} (20)
V ₁₇	832	800	800	786	36,13	0,04	798vs		$\nu_{C=O}$ (12) + $\nu_{C=O}$ (41) + ν_{C-H} (13) + ν_{C-H} (13)
V ₁₈	848	815	814	827	19,77	4,06		832w	$\delta_{C=C}$ (12) + δ_{C-H} (16) + $\nu_{C=C}$ (29) + ν_{C-H} (12)
V ₁₉	864	830	830	855	15,32	0,02	835m	852vw	$\nu_{C=O}$ (16) + $\nu_{C=O}$ (30) + ν_{C-H} (17) + $\nu_{C=O}$ (17)
V ₂₀	902	867	866	882	55,79	2,43	863m	893vw	$\delta_{C=C}$ (23) + δ_{C-H} (25)
V ₂₁	934	897	896	906	24,15	0,49	896s	919vw	δ_{C-H} (18) + $\nu_{C=O}$ (17)
V ₂₂	991	952	950	915	1,12	0,00	946vw		$\nu_{C=O}$ (37) + $\nu_{C=O}$ (10) + ν_{C-H} (19) + $\nu_{C=O}$ (11)
V ₂₃	1.041	1000	1000	1004	1,58	2,78	980vw	1040vw	ν_{C-H} (13) + ν_{C-H} (13) + δ_{C-H} (27)
V ₂₄	1.062	1021	1019	1021	15,44	3,70	1027vw		δ_{C-H} (40) + $\nu_{C=C}$ (21)
V ₂₅	1.088	1046	1046	1029	2,62	0,03	1040m		ν_{C-H} (14) + $\nu_{C=O}$ (21) + δ_{C-H} (24)
V ₂₆	1.131	1087	1087	1100	11,85	0,58		1111vw	$\delta_{C=C}$ (16) + δ_{C-H} (39) + $\nu_{C=C}$ (15)
V ₂₇	1.183	1137	1137	1147	58,45	0,26			$\delta_{C=C}$ (13) + δ_{C-H} (31) + $\nu_{C=C}$ (10) + $\nu_{C=O}$ (11)
V ₂₈	1.222	1174	1174	1206	20,22	26,51	1165s	1227m	δ_{C-H} (32) + $\nu_{C=C}$ (16) + ν_{C-H} (11)
V ₂₉	1.261	1212	1212	1237	31,33	3,12	1230m		δ_{C-H} (49) + $\nu_{C=C}$ (15)
V ₃₀	1.295	1244	1244	1242	35,40	1,64	1257s	1252w	δ_{C-H} (15) + $\nu_{C=C}$ (20) + $\nu_{C=O}$ (12)
V ₃₁	1.384	1330	1330	1312	1,49	4,42	1326vw	1322w	δ_{C-H} (26) + $\nu_{C=C}$ (35)
V ₃₂	1.445	1388	1388	1368	6,09	2,99	1378w	1377vw	δ_{C-H} (36) + δ_{C-H} (33)
V ₃₄	1.472	1414	1415	1426	83,26	11,54		1425w	ν_{C-H} (11) + ν_{C-H} (11) + δ_{C-H} (20) + δ_{C-H} (29) + $\nu_{C=C}$ (14)
V ₃₅	1.499	1441	1441	1426	9,68	2,56	1433m		ν_{C-H} (25) + $\nu_{C=O}$ (25) + δ_{C-H} (26)
V ₃₆	1.502	1443	1444	1432	28,49	3,58	1454m		$\nu_{C=O}$ (11) + $\nu_{C=O}$ (11) + δ_{C-H} (20) + δ_{C-H} (14) + $\nu_{C=C}$ (14)
V ₃₇	1.601	1539	1539	1554	99,96	17,94	1564m	1562m	$\delta_{C=C}$ (21) + δ_{C-H} (22) + $\nu_{C=C}$ (27)
V ₃₈	1.649	1584	1585	1588	10,87	32,48		1608m	$\delta_{C=C}$ (11) + δ_{C-H} (18) + $\nu_{C=C}$ (24)
V ₃₉	1.657	1592	1592	1601	23,58	7,07	1604w		$\delta_{C=C}$ (10) + δ_{C-H} (22) + $\nu_{C=C}$ (11) + $\nu_{C=C}$ (25)
V ₄₀	3.061	2942	2942	2941	11,10	100,00		2919s	ν_{C-H} (89)
V ₄₁	3.136	3014	3014	2991	5,98	29,43	2921vw	2963w	ν_{C-H} (78)
V ₄₂	3.189	3065	3065	3047	2,36	18,19	3065vw	3009w	ν_{C-H} (78)
V ₄₃	3.236	3110	3107	3093	0,46	14,77	3090vw	3066m	ν_{C-H} (78)
V ₄₅	3.259	3132	3129	3111	0,25	21,40		3296vw	ν_{C-H} (78)

vs: çok şiddetli, s: şiddetli, m: orta şiddetli, w: zayıf, vw: çok zayıf v: gerilme, t: kıvrılma, y: düzlem dışı açılı bükülme, δ : düzlem içi açılı bükülme.

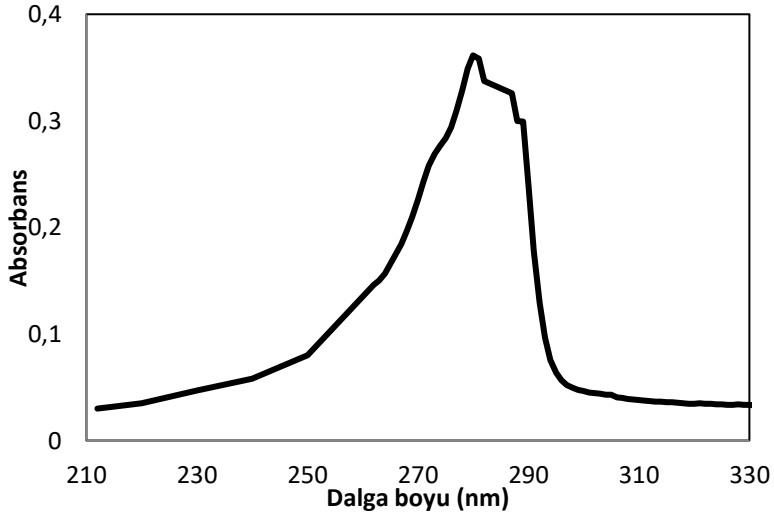
B3LYP/ SDD baz seti için hesaplanan harmonik titreşim dalga sayısı 0.961 faktör,

LanL2DZ baz seti için hesaplanan harmonik titreşim dalga sayısı 0.961 faktör,

6-311++G(d,p) baz seti için hesaplanan harmonik titreşim dalga sayıları : 0.967 faktör (3100 cm^{-1} altındaki dalga sayısı için) ve

0.955 faktör (3100 cm^{-1} üzerindeki dalga sayısı için) ile ölçeklenmiştir. Göreceli IR ve Raman şiddetlerinin en yüksek pikleri 100'e eşitlenerek normalize edildi.

Toplam enerji dağılımı hesaplamaları B3LYP/ SDD, LanL2DZ, 6-311++G(d,p) baz setleri kullanılarak yapıldı. Sadece $\geq 10\%$ olan değerler tabloya işlendi.



Şekil 4: 5-Bromo-2-metilbenzoksazol molekülünün Deneysel UV Spektrumu

2.4. NMR Analizi

5-Bromo-2-metilbenzoksazol molekülünün moleküler yapısı optimize edilmiştir. Daha sonra molekülün ^{12}C -NMR ve ^1H -NMR kimyasal kaymalarının teoriksel hesaplamaları, atomik orbitallerinin ölçülmesi dahil (GIAO), B3LYP metodunun 5-Bromo-2-metilbenzoksazol molekülü için SDD, LanL2DZ, 6311++G(d,p) baz setleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. NMR spektrumlarının hesaplamaları Gaussian/09 paket programı kullanılarak yapılmıştır. Hesaplamalar IEF-PCM modeli kullanılarak DMSO çözeltisi içinde yapılmıştır, DMSO çözeltisinde deneysel kimyasal kayma değerleri bulunmuştur.

^{12}C ve ^1H atomlarının deneysel ve teoriksel olarak hesaplanan NMR değerleri Tablo 4' deki gibidir. Molekülün gözlenen deneysel ^{12}C -NMR ve ^1H -NMR spektrumları Şekil 5 ve Şekil 6' da verilmiştir.

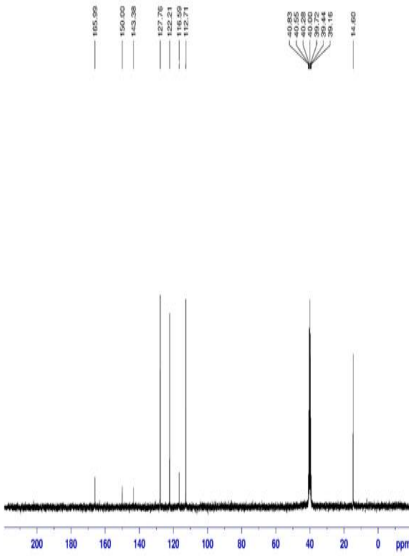
5-Bromo-2-metilbenzoksazol molekülünün ^1H -NMR sinyalleri deneysel olarak 7,66-2,51 ppm aralıklarındadır. Buradaki sinyaller deneysel olarak 7,66 ppm (H9), 7,63 ppm (H7), 7,63 ppm (H8), 2,62 ppm (H15), 2,62 ppm (H16), 2,50 ppm (H17) olarak gözlenmiştir. Teoriksel olarak B3LYP metodunun SDD baz setinde 8,47 ppm (H9), 8,18 ppm (H7), 8,17 ppm (H8), 2,88 ppm (H15), 2,88 ppm (H16), 2,77 ppm (H17); LanL2DZ baz setinde 8,45 ppm (H9), 8,15 ppm (H7), 8,11 ppm (H8), 2,85 ppm (H15), 2,85 ppm (H16),

2,75 ppm (H17); 6-311++G(d,p) baz setinde 7,94 ppm (H9), 7,75 ppm (H7), 7,63 ppm (H8), 2,71 ppm (H15), 2,71 ppm (H16), 2,54 ppm (H17) olarak gözlenmiştir. ¹H-NMR sinyallerinin teoriksel hesaplamaları kendi içinde tutarlılık içinde olmasına rağmen, deneysel değerlere en yakın sonuçlar genel olarak 6-311++G(d,p) baz setindeki değerlerdir.

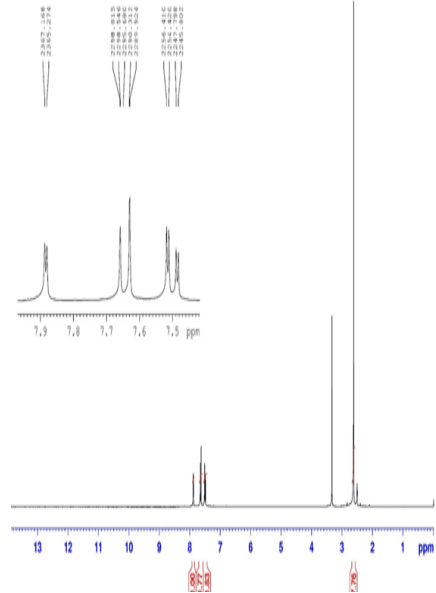
5-Bromo-2-metilbenzoksazol molekülünün ¹³C-NMR sinyalleri deneysel olarak 166,0-14,6 ppm aralıklarındadır. Buradaki sinyaller deneysel olarak 166,0 ppm (C13), 166,0 ppm (C2), 150,0 ppm (C1), 143,4 ppm (C5), 143,4 ppm (C4), 127,8 (C6), 116,6 ppm (C3), 14,6 ppm (C14) olarak gözlenmiştir. Teoriksel olarak B3LYP metodunun SDD baz setinde 180,6 ppm (C13), 158,0 ppm (C2), 149,3 ppm (C1), 147,8 ppm (C5), 134,4 ppm (C4), 129,0 (C6), 116,8 ppm (C3), 20,0 ppm (C14); LanL2DZ baz setinde 181,7 ppm (C13), 159,6 ppm (C2), 148,8 ppm (C1), 148,3 ppm (C5), 135,9 ppm (C4), 130,5 (C6), 117,9 ppm (C3), 21,2 ppm (C14); 6-311++G(d,p) baz setinde 176,1 ppm (C13), 160,0 ppm (C2), 151,9 ppm (C1), 142,8 ppm (C5), 135,0 ppm (C4), 129,1 (C6), 117,4 ppm (C3), 17,0 ppm (C14) olarak hesaplanmıştır. Deneysel değerlere en yakın sonuçlar genel olarak yine 6-311++G(d,p) baz setindedir.

Tablo 4: 5-Bromo-2-metilbenzoksazol molekülünün Karbon ve Hidrojen Atomlarının Deneysel ve Teoriksel NMR Değerleri

	B3LYP(Theoretic al)			Experiment al		B3LYP(Theoretical)			Experiment al	
	SDD	LanL2DZ	6-311++G(d,p)			SDD	LanL2DZ	6-311++G(d,p)		
9H	8,466					180,569	181,741	176,124		
	5	8,4493	7,9357	7,6580	13C	6	3	9		
7H	8,178					158,016	159,570	159,924	165,9854	
	6	8,1455	7,7474	7,6306	2C	1	9	3		
8H	8,167	8,1141	7,6257	7,6293	1C	149,326	148,846	151,873	150,0007	
	0					8	5	6		
15	2,883	2,8501	2,7129	2,6168	5C	147,792	148,303	142,760	143,3838	
H	3					6	3	6		
16	2,883	2,8501	2,7129	2,6168	4C	134,382	135,876	134,916		
H	3					4	5	8		
17	2,771	2,7453	2,5361	2,5018	6C	129,026	130,463	129,087	127,7596	
H	3					7	4	2		
					3C	116,780	117,896	117,426	116,5879	
						9	6	8		
						14	20,0188	21,1923	16,9313	14,6025



Şekil 5: 5-Bromo-2-metilbenzoksazol Molekülü Karbon Atomlarının Deneysel NMR Spektrumu



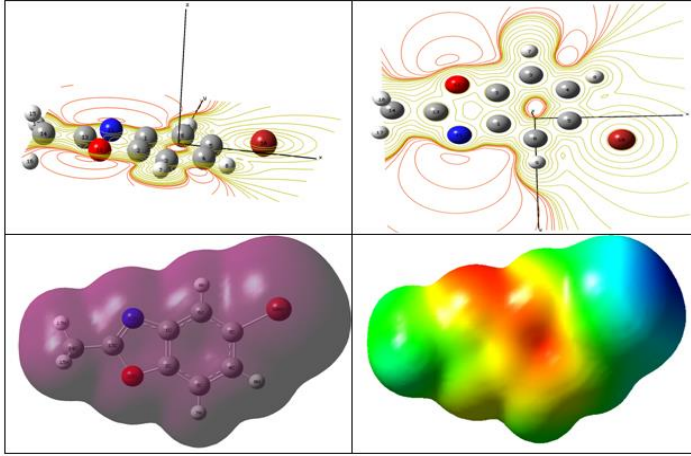
Şekil 6: 5-Bromo-2-metilbenzoksazol Molekülü Hidrojen Atomlarının Deneysel NMR Spektrumu

2.5. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MESP)

Moleküler elektrostatik potansiyel (MESP) elektron yoğunluğu ile ilgilidir ve hidrojen bağı etkileşimlerinin yanı sıra bölgelerin elektrofilik ve nükleofilik reaksiyonlarını anlamamız için çok kullanışlı bir tanımlayıcıdır (Orbitals, 1976; Yesilkaynak et al., 2010)

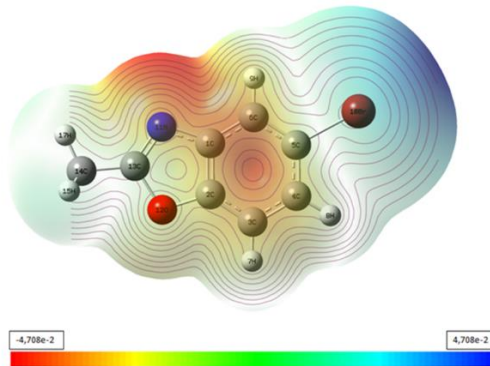
Çalışılan molekülün elektrofilik ve nükleofilik reaktif bölgelerini tahmin etmek için 5-Bromo-2-metilbenzoksazol molekülü için B3LYP/SDD baz setinde hesaplandı.

MESP yüzeyindeki elektrostatik potansiyellerin farklı değerleri farklı renklerle temsil edilir. Negatif pozitif ve sıfır elektrostatik potansiyel bölgeleri kırmızı, mavi ve yeşil renklerle temsil eder. Pozitif elektrostatik potansiyel (mavi) atom çekirdeği tarafından protonun itilmesine karşılık, negatif elektrostatik potansiyel (kırmızı) molekülün toplam elektron yoğunluğuyla protonun çekilmesidir (Gil et al., 2015). MESP nin negatif bölgeleri (kırmızı) elektrofilik reaktiviteyle, pozitif bölgeleri (mavi) nükleofilik reaktiviteyle ilişkilidir. Şekil 7 'de çalışılan molekülün çeşitli açılardan MESP haritaları görülmektedir.



Şekil 7: 5–Bromo–2–metilbenzoksazol molekülünün çeşitli açılardan MESP haritası görünüşleri

DFT modeli kullanılarak 5-Bromo-2-metilbenzoksazol molekülünün elektron potansiyel yüzeyleri moleküllerin şekil, boyut ve elektrostatik potansiyel değerleri ile molekülün izoelektron yoğunluk yüzeylerinin MESP haritası Şekil 8. de çizilmiştir. Bu haritada renkler dikkate alındığında kırmızı bölgelerde elektron fazlalığı olduğu görünür yani bu bölgelerin negatif yüklü olduğunu göstermektedir. Mavi bölgelerde ise elektron eksikliği olduğu görünür yani bu bölgelerin pozitif yüklü olduğunu göstermektedir. Elektronun azaldığı bölgelerde renk yavaşça maviye doğru kayar ya da elektron alan bölgeler kırmızıya doğru kayar.



Şekil 8. 5-Bromo-2-metilbenzoksazol molekülünün MESP haritası
5–Bromo–2–metilbenzoksazol (5Br2MBO) molekülünün MESP haritası elektron dağılımının nasıl olduğunu açıkça göstermektedir. Negatif

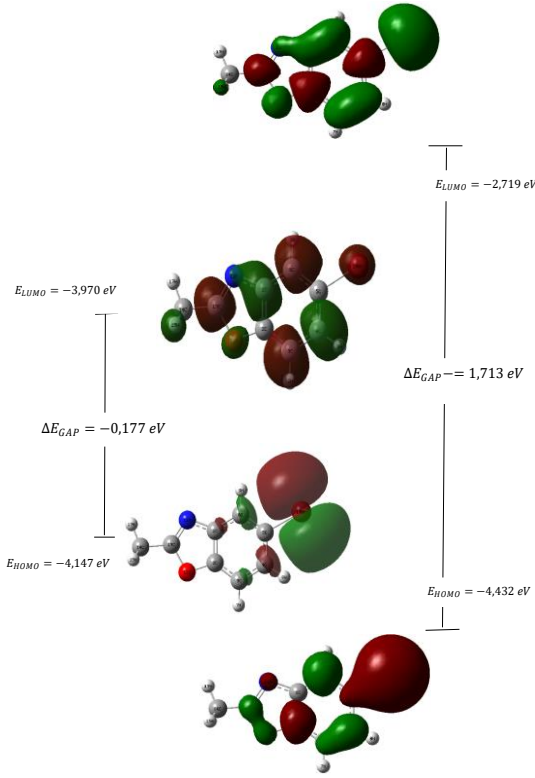
bölge azot atomu ve karbon atomları üzerinde lokalize olur iken pozitif bölge brom atomu üzerinde lokalize olur. 5-Bromo-2-metilbenzoksazol molekülünde azot ve brom atomlarının yerlerine bakılarak mavi ve kırmızıya kaymalar bu bilgiler üzerinden tartışılabilir.

2.6. HOMO-LUMO Analizi

Bir molekülün HOMO ve LUMO değerleri, molekül orbitalleri üzerindeki elektronların dağılımının belirlenmesini sağlar. Molekülün HOMO enerjisi iyonizasyon potansiyeli ile ilgili iken, LUMO enerjisi elektron aktifleşmesi ile ilgilidir (Fukui & Fukui, 1975, Gece, 2008)

HOMO ve LUMO enerji değerleri arasındaki boşluk molekülün kimyasal kararlılığı olarak tanımlanır (Gans et al., 1976). Etkileşen moleküler orbitallerin enerji seviyeleri ne kadar birbirine yakınsa etkileşim o kadar kolay olacaktır. Yani ΔE enerji farkı ne kadar küçükse reaktantların etkileşimi ve reaksiyon o kadar kolay olacaktır. Bir molekül için HOMO ve LUMO enerji değerlerini kullanarak aşağıdaki parametreleri hesaplayabiliriz: İyonizasyon potansiyeli ($I = -E_{HOMO}$), gaz fazında molekülden bir elektronu uzaklaştırmak için gerekli olan minimum enerjidir. Elektron ilgisi ($A = -E_{LUMO}$), gaz fazında moleküle bir elektron eklendiği zaman yükselen enerji miktarı olarak tanımlanır (Pearson, 1989).

5-Bromo-2-metilbenzoksazol molekülünün üç boyutlu HOMO-LUMO grafiği Şekil 9 'da gösterilmiştir. 5-Bromo-2-metilbenzoksazol molekülünün HOMO ve LUMO enerji değerleri B3LYP metodunun SDD baz setinde hesaplandı. Hesaplamalara göre 5-Bromo-2-metilbenzoksazol molekülün taban durum ile birinci uyarılmış seviyeleri arasındaki enerji bant boşluğu $-0.177 eV$ civarındadır. Molekülün HOMO-LUMO' sunun tekrar uyarılması halinde ise hesaplanan değer $-1.713 eV$ civarındadır. Uyarılan ve iyonik moleküllerde elektron yoğunluğunun dağınıklaşması yani aktifleşmesi molekülü güçsüz duruma düşürecektir ve dolayısıyla moleküller arasındaki etkileşimde zayıflayacaktır. Molekülün daha üst seviyelere uyarılması halinde HOMO-LUMO arasındaki enerji band boşluğu değerindeki azalmanın sebebi budur.



Şekil 9: 5-Bromo-2-metilbenzoksazol molekülünün HOMO ve LUMO üç boyutlu grafiği

SONUÇ

Bu çalışmada serbest 5-Bromo-2-metilbenzoksazol molekülünün geometrik yapısı ve titreşim modları detaylı bir şekilde teorik ve deneysel olarak incelendi. Deneysel çalışma kısmında numunenin UV spektrumu, FT-IR-spektrumu, FT-Raman spektrumu ve NMR spektrumu alınarak deneysel veriler elde edilmiştir. Teorik çalışma kısmında ise Gaussian/09 paket programı içinde bulunan Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT) ile molekülünün geometrik yapısı, titreşim modları, IR-spektrumu, Raman spektrumu ve NMR spektrumu teorik olarak belirlendi. Çalışmada moleüllere ait bütün olası konformasyon durumları Spartan'14 programı yardımıyla belirlendi ve optimize edildi. Bu optimizasyon sonucunda en kararlı konformasyon

belirlenerek, bu konformasyonlar için titreşim frekansları ve geometrik parametreleri kullanılarak paket programı hesaplandı.

Hesaplamalar Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT) ile 5-Bromo-2-metilbenzoksazol molekülü için SDD, LanL2DZ, 6311++G(d,p), baz setleri kullanılarak yapıldı. Bu hesaplamalardan sonra DFT modeli kullanılarak elektronun yük yoğunluğunun üç boyutlu haritası çizildi (MESP). Bu haritaya göre kırmızı bölgede elektron fazlalığı, mavi bölgede elektron eksikliği söz konusudur. Böylece moleküller hakkında yorum yapabilmemiz sağlanmaktadır. Başlık molekülün diğer moleküllerle etkileşimini incelemek için HOMO-LUMO çalışması yapılmıştır. Bu kuantum kimyası için önemli bir çalışma olup elektron alıp-verme ile ilgili bize bilgi sağlamıştır.

5-Bromo-2-metilbenzoksazol molekülünün deneysel yollarla elde edilen verileri, teorik olarak hesaplanan veriler ile karşılaştırıldı. Teorik olarak elde edilen verilerin deneysel veriler ile oldukça uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır.

KAYNAKÇA

- Aldrich, S. *5-Bromo-2-methylbenzoxazole*.
<https://www.sigmaaldrich.com/TR/en/product/aldrich/761710>
- Fukui, K., & Fukui, K. (1975). Molecular Orbitals. *Theory of Orientation and Stereoselection*, 1-7.
- Gans, P., Gill, J., & Griffin, M. (1976). Direct observation by Raman spectroscopy of the coexistence of a variety of ion-paired species in liquid ammonia solutions of alkali metal salts. *Journal of the American Chemical Society*, 98(15), 4661-4662.
- Gece, G. (2008). The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies. *Corrosion science*, 50(11), 2981-2992.
- Gil, D. M., Lestard, M. D., Estévez-Hernández, O., Duque, J., & Reguera, E. (2015). Quantum chemical studies on molecular structure, spectroscopic (IR, Raman, UV-Vis), NBO and Homo-Lumo analysis of 1-benzyl-3-(2-furoyl) thiourea. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 145, 553-562.
- Muthu, S., & Porchelvi, E. E. (2013). FTIR, FT-RAMAN, NMR, spectra, normal co-ordinate analysis, NBO, NLO and DFT calculation of N, N-diethyl-4-methylpiperazine-1-carboxamide molecule. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 115, 275-286.
- Orbitals, I. F. F. (1976). *Organic Chemical Reactions* John Wiley and Sons. New York.
- Paliwal, R., & Bhargava, S. (2014). A review on synthesis and various reaction of benzoxazole. *International Journal of Advanced Research in Pharmaceutical & Bio Sciences*, 4(1), B1-B1.
- Pearson, R. G. (1989). Absolute electronegativity and hardness: applications to organic chemistry. *The Journal of Organic Chemistry*, 54(6), 1423-1430.
- Pollard, B. D. (1981). Principles of Instrumental Analysis (Skoog, DA; West, DM). In: ACS Publications.
- Sattar, R., Mukhtar, R., Atif, M., Hasnain, M., & Irfan, A. (2020). Synthetic transformations and biological screening of benzoxazole derivatives: A review. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 57(5), 2079-2107.
- Silva, A. L., Cimas, A., & Ribeiro da Silva, M. D. (2013). Thermochemistry of 2-methylbenzoxazole and 2, 5-dimethylbenzoxazole: an experimental and computational study. *Structural Chemistry*, 24, 1863-1872.
- Sundaraganesan, N., Saleem, H., Mohan, S., Ramalingam, M., & Sethuraman, V. (2005). FTIR, FT-Raman spectra and ab initio DFT vibrational analysis of 2-bromo-4-methyl-phenylamine. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 62(1-3), 740-751.

- Udhayakala, P., Jayanthi, A., Rajendiran, T., & Gunasekaran, S. (2011a). Computation and interpretation of vibrational spectra, thermodynamical and HOMO-LUMO analysis of 2-chloro-4-nitroaniline. *Internat. J. Chem. Tech. Res. CODEN*, 3(4), 1851-1862.
- Udhayakala, P., Jayanthi, A., Rajendiran, T., & Gunasekaran, S. (2011b). Molecular structure, FT-IR and FT-Raman spectra and HOMOLUMO analysis of 2-methoxy-4-nitroaniline using ab initio HF and DFT (B3LYP/B3PW91) calculations. *Archives of Applied Science Research*, 3(4), 424-439.
- Yesilkaynak, T., Binzet, G., Emen, F. M., Flörke, U., Külcü, N., & Arslan, H. (2010). Theoretical and experimental studies on N-(6-methylpyridin-2-yl-carbamothioyl) biphenyl-4-carboxamide. *European Journal of Chemistry*, 1(1), 1-5.

BÖLÜM 10

Ru₂LiAl FULL HEUSLER ALAŞIMININ TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

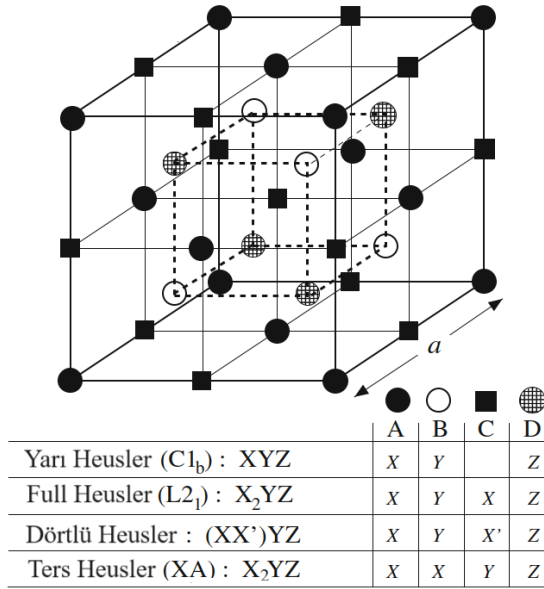
Erol ALBAYRAK¹

DOI: <https://dx.doi.org/10.5281/zenodo.10384020>

¹ Dr. Öğr. Üy., Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, ORCID: 0000-0001-9161-9068, erol.albayrak@ahievran.edu.tr

GİRİŞ

Bazı malzemelerin spin bantlarından bir tanesi metalik davranış sergilerken diğeri Fermi enerji seviyesi civarında gap adı verilen bir boşluk ile yarı iletken doğaya sahiptir. Bu tip malzemelere yarı metal denilmektedir. Yarı metal malzemelerin spin bantlarından bir tanesinde oluşan gap sayesinde spin polarize akım oluşabilmektedir. Oluşan bu spin polarize akım manyetoelektronik cihazlardaki verimliliği oldukça olumlu etkilemektedir. Yarı metalik malzemeler belirtilen özellikleri sayesinde spintronik ve manyetoelektronik cihaz uygulamalarında aranan malzemeler olmuşlardır. 1903 yılında Frederich von Heusler tarafından yapılan çalışma ile keşfedilen alaşım grubuna Heusler alaşımları adı verilmiştir (Örnek, 2017). Keşfedilen ilk Heusler alaşımlar $L2_1$ yapıda kristalleşmekte ve iç içe geçmiş dört yüzey merkezli kübik (FCC) alt örgüden oluşmaktaydı. Heusler alaşımlar XY_2Z genel formülüne sahiplerdir. Daha sonra yapılan çalışmalarda Heusler alaşımların içerdiği dört alt örgüden birinin yapıdan çıkarılabildiği ve yeni alaşımın genel formülünün XYZ olabildiği görüldü. Bir alt örgünün alaşımdan çıkarılması ile elde edilen ve $C1_b$ yapıda kristalleşen XYZ formülüne sahip alaşımlar yarı Heusler alaşımlar olarak adlandırılırken, $L2_1$ yapıda kristalleşen ve XY_2Z genel formülüne sahip alaşımlar ise full Heusler (FH) alaşımlar olarak adlandırılmışlardır (Örnek, 2021). Heusler alaşım ailesi dörtlü Heusler alaşımlar ve ters Heusler alaşımlar olmak üzere iki üyeye daha sahiptirler. Dörtlü Heusler alaşımların genel formülü $(XX')YZ$ iken ters Heusler alaşımların formülü X_2YZ şeklindedir. Keşfedilen full ve yarı Heusler alaşımlarına ait çeşitli yapıları şekil 1 de (Arıkan ve ark., 2013) görülmektedir.



Şekil 1. Full ve yarı Heusler alaşımlarına ait çeşitli yapıların örgü yapıları

Alaşım olarak elde edilmeleri çeşitli zorluklar içermesine ve sürecin maliyetli olmasına rağmen Heusler alaşımları önemli kılan bir özellikleri vardır. Bu özellik alaşımların içerdikleri bileşenlerin ferromanyetizma, kırılma, süneklik gibi bazı özelliklerinin bulunmamasına rağmen elde edilen alaşımların bileşende olmayan özellikleri içerebilmesidir (Felser, 2016). Kısaca Heusler alaşımlar, arzulanan özelliklere sahip olmayan elementleri başka elementler ile alaşımlandırıp arzulanan özelliklere sahip alaşımlar elde etmemizi mümkün hale getirmektedirler. Bu özellikleri Heusler alaşımları bilim camiasında önemli ölçüde ilgi odağı haline getirmiştir.

Bu çalışmada Fm-3m uzay grubunda bulunan Ru_2LiAl full Heusler (FH) alaşımı yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanılarak alaşımların yapısal, elastik, termal ve elektronik özellikleri teorik olarak incelendi. Alaşım içindeki Rutenyum (Ru) iyi bir reaktif olmakla birlikte çok iyi bir katalitik aktiviteye ve yüksek korozyon direncine sahiptir. Titanyum, kalay ve oksijenle birlikte $TiRuSnO_2$ formunda lityum iyon pillerde anot materyali olarak ta kullanılır (Albayrak, 2022). Lityum (Li) ise şarj edilebilir lityum iyon bataryaların vazgeçilmezi olarak cep telefonu bataryalarında, elektrikli araçların bataryalarında, şarjlı matkap ve kamera vb. cihazların pil ve bataryalarında kullanılır

(Blumenthal, 2022). Alaşım içindeki son bileşen olan Alüminyum (Al), endüstri ve sanayide oldukça çok uygulama alanına sahiptir.

HESAPLAMA YÖNTEMİ

Bir malzemeye ait minimum enerji değeri malzemenin kararlı olduğu durumu gösterir. Minimum enerji değeri teorik olarak hesaplandıktan sonra bu enerji değerine ait yapılacak yeni hesaplamalarla malzemeye ait yapısal, elastik, termal özellikler gibi nicelikler hakkında kararlı durum için çeşitli bilgiler anlaşılabilir ya da yorum yapılabilir. Malzemenin belirtilen özelliklerini teorik olarak hesaplamak ve özellikleri hakkında çıkarımlar yapabilmek için oldukça iyi sonuç veren yaklaşımlardan biri de yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) dir.

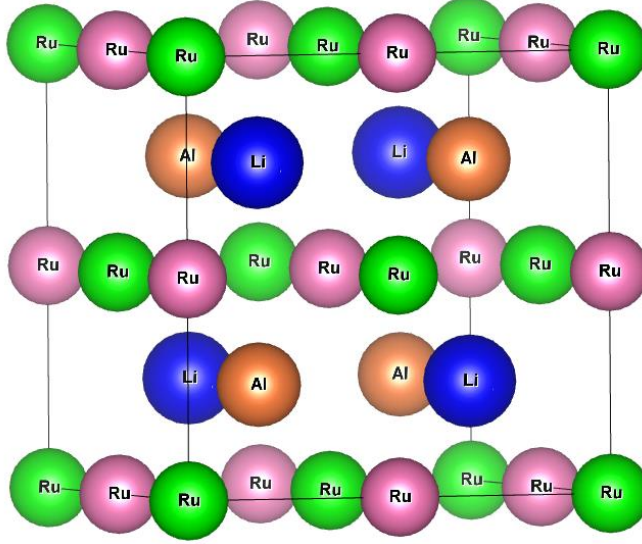
Bu çalışmada da kararlı durumda bulunan Ru_2LiAl FH alaşımının yapısal, elektronik ve elastik özellikleri DFT yaklaşımı ile Quantum-ESPRESSO kodu (Baroni ve ark., 1987) kullanılarak incelenmiştir. Hesaplamalarda Schrödinger denklemini çözebilmek için potansiyel olarak Pseudo potansiyellerden (Srivastava, 1990) Rappe grubundaki potansiyeller kullanılmıştır. Hesaplamalarda düzlem dalga kesme enerjisi 40 Ry, elektronik yük yoğunluğu da 400 Ry alındı. Brillouin bölgesindeki entegrasyon için k-noktaları $8 \times 8 \times 8$ olarak seçildi. Fermi yüzeyine kadar entegrasyon için smearing parametresi 0.02 Ry olarak seçildi ve entegrasyonlar Methfessel-Paxton yayma tekniği ile gerçekleştirildi (Methfessel, Paxton, 1989). Alaşımın termodinamik özellikleri Debye modelini esas alan Termo_pw programı kullanılarak incelendi. Benzer şekilde alaşımın elastik özellikleri yine Termo_pw ile incelendi (Corso, 2016).

BULGULAR

Yapısal Özellikler

Ru_2LiAl FH alaşımı Fm-3m uzay grubunda bulunur. Alaşıma ait atomların kararlı durum pozisyonları a-Ru (0, 0, 0), Al (1/4, 1/4, 1/4), b-Ru (1/2, 1/2, 1/2) ve Li (3/4, 3/4, 3/4) şeklindedir. Şekil 1’de Ru_2LiAl FH alaşımına ait birim hücre yapısı gösterilmiştir. Alaşım hakkında yapılan literatür taramasında deneysel ya da teorik herhangi bir çalışma görülmemiştir. Hesaplanan kararlı durum optimize örgü parametresi değerinin teyidi maksadıyla hesaplanan değer bu tip teorik araştırmalar için referans kabul edilen The Open Quantum Materials Database (oqmd.org)

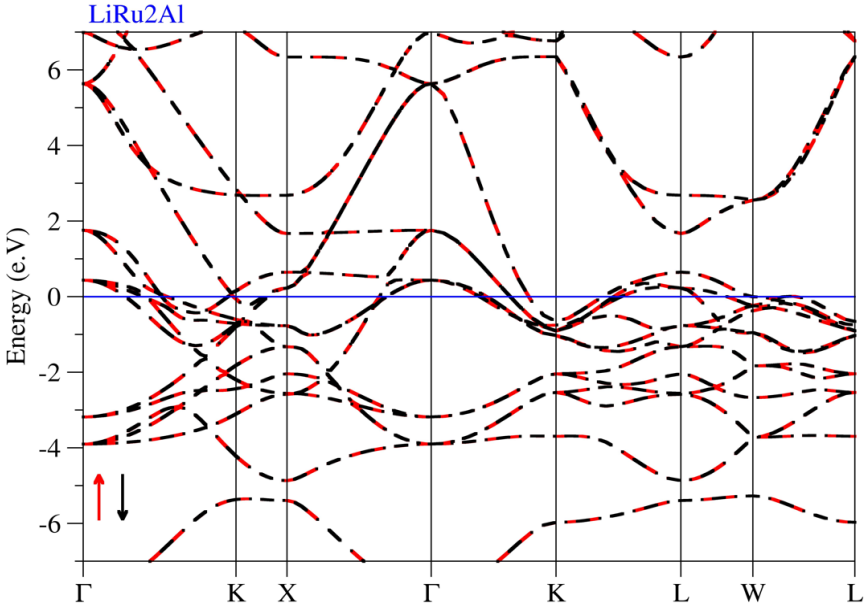
internet adresindeki örgü sabiti değeriyle kıyaslandı. Hesaplamalar sonucu elde edilen örgü parametresi 5.939 Å olarak bulundu. Bu değer web sitesindeki değerden sadece % 0.098 farklıdır.



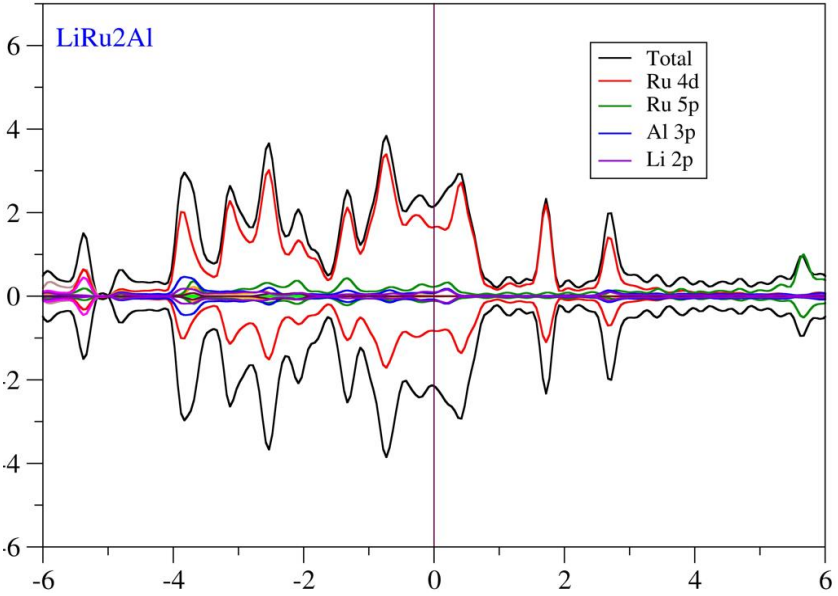
Şekil 1. Ru₂LiAl FH alaşımının birim hücre yapısı.

Elektronik Özellikler

Quantum-ESPRESSO programı ile yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen elektronik bant grafikleri malzemenin manyetikliği, iletkenliği vb. gibi özellikleri anlamak için önemlidir. Şekil 2 de Ru₂LiAl FH alaşımına ait elektronik bant grafiği görülmektedir. Yüksek simetri eksenleri spin up (↑) ve spin down (↓)'a göre çizilen grafiğe bakıldığında her iki simetri eksenine ait eğrilerin üst üste çakıştıkları görülür. Bu durum alaşımın non-manyetik olduğunu göstermektedir. Ayrıca spin up ve spin down yönelimlerine ait eğriler hem Fermi enerjisi seviyesini hem de birbirlerini kesmektedirler. Buna göre iletkenlik ve valans bantları arasında yasak enerji aralığı olmadığı ve elektronların iki bant arasında alınıp verilebildiği anlaşılır. İletkenlik ve valans bantları arasında elektronların alınıp verilebilmesi alaşımın elektriksel olarak iletken karakterde olduğunu anlamamızı sağlar.



Şekil 2. Ru₂LiAl FH alaşımına ait elektronik bant grafiği



Şekil 3. Ru₂LiAl FH alaşımını DOS grafiği

Alaşımın iletkenliğine katkı sağlayan atomların orbitallerini tespit etmek için kısmi ve toplam durum yoğunluğu (DOS) grafiği çizdirildi. Şekil

3'te çizdirilen DOS grafiği görülmektedir. Bu grafiğe göre spin up yüksek simetri yöneliminde elektriksel iletkenliğe baskın katkı sırasıyla Ru atomunun 4d orbitalinden ve yine Ru atomunun 5p orbitalinden gelirken spin down yüksek simetri ekseninde ise sırasıyla Ru atomunun 4d orbitali ve Al atomunun 3p orbitalinden gelmektedir. Diğer atomlara ait orbitallerden gelen katkıların ise oldukça sınırlı olduğu görüldü.

Elastik Özellikler

İkinci dereceden elastik sabitleri bir malzemenin sertliği, sünekliği, kararlılığı gibi özellikleri hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlar. Bu çalışmada da Ru₂LiAl FH alaşımına ait bu tür bilgileri anlayabilmek için elastik sabitleri (C_{11} , C_{12} , C_{44}) hesaplandı. Elastik sabitleri, malzemeye uygulanan basınca karşı koyma yeteneği olarak ta bilinirler ve birbirlerinden bağımsızdırlar (Suruç et al., 2020). Bu elastik sabitleri kullanılarak malzemenin mekanik olarak kararlı olup olmadığı anlaşılabilir. Mekanik kararlılığın kriteri ise Born kararlılık kriterleri olarak bilinir (Albayrak, 2022). Born kararlılık kriterleri eşitlik 1 de verilmiştir.

$$C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} > |C_{12}|, (C_{11} + 2C_{12}) > 0 \quad (1)$$

Ru₂LiAl FH alaşımı için hesaplanan C_{ij} değerleri kullanılarak Born kriterleri incelendiğinde alaşımın mekanik olarak kararlı olduğu anlaşıldı. Hesaplamalar sonucu elde edilen elastik sabitlerinin değerleri tablo 1 de verilmiştir. Tablo 1 de verilen elastik sabitleri kullanılarak hesaplanan ve malzeme üzerindeki basıncın varlığı sayesinde hacimde oluşan değişimini belirten direnci gösteren Bulk Modülü (B) hesaplandı. Benzer şekilde yine basınç sayesinde oluşan şekil değişimi ile oluşan direnci gösteren Shear Modülü (G) hesaplandı.

Tablo 1. Ru₂LiAl FH alaşımı için hesaplanan elastik sabitleri (C_{11} , C_{12} ve C_{44} ; GPa)

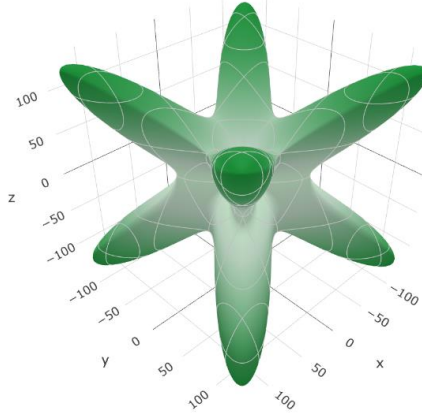
Malzeme	C_{11}	C_{12}	C_{44}
---------	----------	----------	----------

Ru₂LiAl	167.59	151.52	85.045
---------------------------	--------	--------	--------

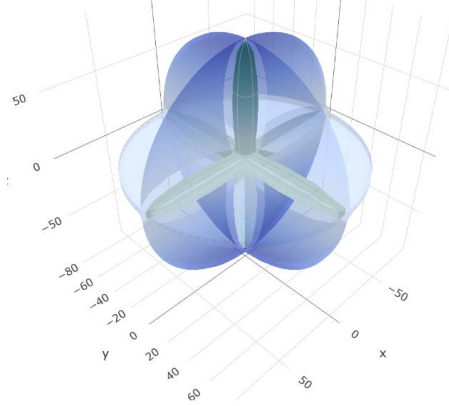
Tablo 2 Ru₂LiAl FH alaşımı için hesaplanan Bulk Modülü (*B*; GPa), Kayma/Shear modülü (*G*; GPa), Young modülü (*E*; GPa), *B/G* oranı, poisson oranı (σ), Anizotropi faktörü (*A*).

Malzeme	B	G	E	B/G	σ	A
Fe₂BeGa	156.88	35.92	98.39	4.37	0.3697	10.58

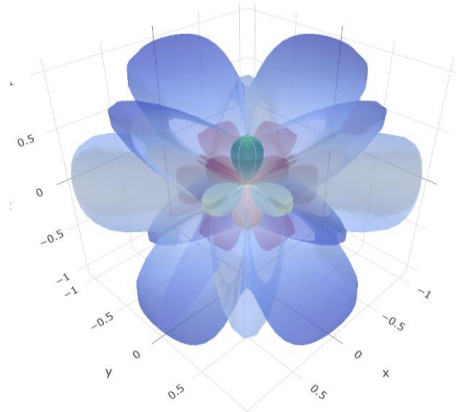
Malzemenin *B/G* oranı kırılmalık/süneklik hakkında bilgi sağlar. Bu değer 1,75'ten büyükse malzeme sünek, küçükse de malzeme kırılmalıdır (Pugh, 1954). Tablo 2 incelendiğinde *B/G* oranının 1.75 ten büyük olduğu, bu sayede de alaşımın sünek özelliğe sahip olduğu anlaşılır. Hesaplanan Poisson oranı 0.1 civarında ise malzemedeki atomlar arası bağların olarak kovalent, 0.25 civarında ise iyonik, 0.5 civarında ise de metalik karakterde olduğunu gösterir. Benzer şekilde $C_{11} - C_{12}$ farkı Cauchy basıncı olarak bilinir ve bu farkın pozitif olması yine atomlar arasındaki bağlanmaların baskın olarak iyonik olduğunu gösterir. Tablo 2 incelendiğinde Poisson oranının 0.25 civarında olduğu, $C_{11} - C_{12}$ farkının da pozitif olduğu görülür buna göre alaşım içerisindeki atomik bağlanmaların baskın oranda iyonik karakterde olduğu anlaşılır. Young Modülü (*E*) sertliğin bir ölçütüdür ve bu modül ne kadar büyükse malzeme de o kadar serttir. Bulk modülü 100 GPa dan büyük hesaplanmış olup bu durum alaşımın sıkışabilirliğinin az olduğu, Young modülü ile beraber değerlendirildiğinde de alaşımın çok fazla olmamakla beraber sert bir doğaya sahip olduğu söylenebilir. Hesaplanan anizotropi faktörünün (*A*) değeri 1 ise malzeme izotropik, 1 den farklı ise de anizotropiktir. Bu bilgi ışığında Ru₂LiAl FH alaşımının anizotropik olduğu anlaşıldı. Alaşımın anizotropik olması nedeniyle ELATE kodları kullanılarak Young modülünün, kayma/Shear modülünün ve Poisson oranının yöne bağlılığı hesaplanarak üç boyutlu gösterimleri Şekil 4, 5 ve 6'da verilmiştir (Gaillac et al., 2016).



Şekil 4. Young modülünün şekillenime bağlılığı



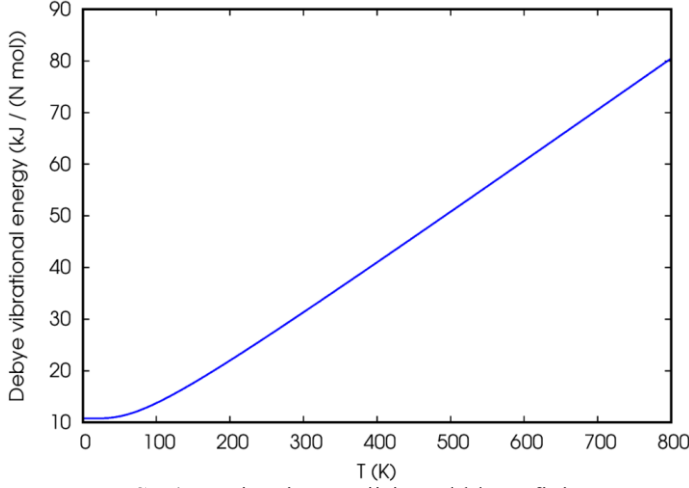
Şekil 5. Shear modülünün şekillenime bağlılığı



Şekil 6. Poisson oranının şekillenime bağlılığı

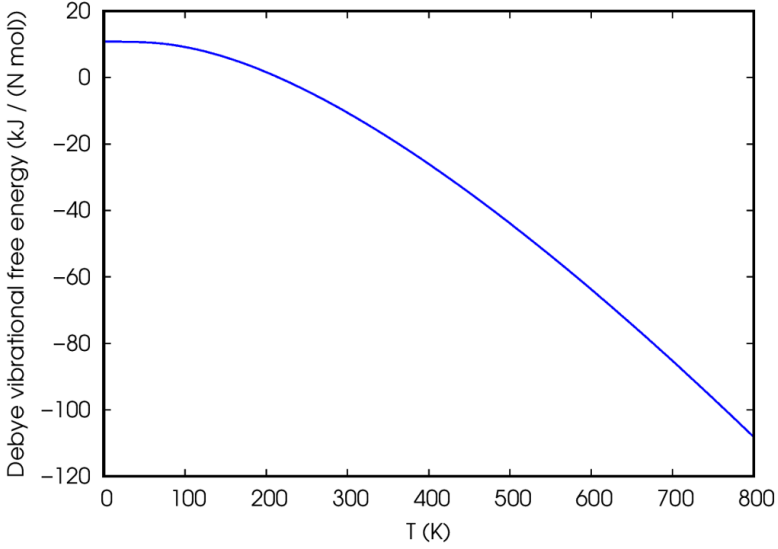
Termal Özellikler

Alaşımın termal özellikleri Debye modeli yaklaşımı kullanan Termo_pw programı kullanılarak incelendi. Öncelikle alaşıma ait titreşim enerjisinin sıcaklıkla değişimine bakıldı.



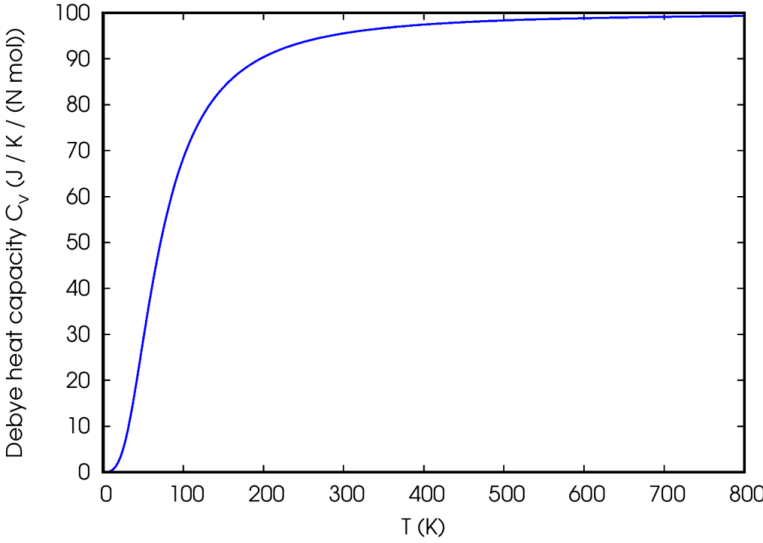
Şekil 7. Titreşim enerjisi-sıcaklık grafiği

Şekil 7 de, çizdirilen titreşim enerjisi- sıcaklık grafiği görülmektedir. Isı olarak sıcaklığı artan katı malzemelerin atomları artan kinetik enerji sayesinde sıcaklıkla orantılı olarak artar. Ru_2LiAl FH alaşımının da sıcaklığı arttıkça beklendiği gibi titreşim enerjisi de artmaktadır. Katı malzemenin sıcaklıkla titreşim enerjisinin artması serbest titreşim enerjisinin azalmasına neden olur. Ru_2LiAl FH alaşımının da sıcaklıkla serbest titreşim enerjisinin azaldığı görüldü.



Şekil 8. Serbest titreşim enerjisi-sıcaklık grafiği

Alaşımın ısı sığasının grafiği incelendiğinde sığanın düşük sıcaklıklarda hızlı bir şekilde, yüksek sıcaklıklarda da azalarak sabitlenen bir limite yakınsadığı görülür. Bu limit Dulong-Petit limiti olarak bilinir (Petit, 1819). Alaya ait ısı sığası-sıcaklık grafiklerindeki ısı sığası değerleri $3NR$ limit değerlerine ulaşarak beklentiyi doğruladı. Son olarak da düzensizliğin ölçütü olan entropi'nin sıcaklığa bağlılığı incelendi ve şekil 9 da çizdirilen grafiğe göre entropinin beklendiği gibi sıcaklıkla artmaktadır. Termal özellikler açısından genel bir perspektif çizilirse alaşım termal açıdan tutarlı bir davranış sergilemektedir. Bununla birlikte hesaplamalara göre alaşımın Debye sıcaklığının 287.36 K olduğu anlaşıldı.



Şekil 9. Entropi-sıcaklık grafiği

SONUÇ

Ru_2LiAl FH alaşımı için yapılan bu çalışmada öncelikle yapısal özellikler ile ilgili hesaplamalar yapıldı. Bu hesaplamalara göre optimize denge durumu örgü sabiti alaşım hakkında yapılmış teorik ya da deneysel herhangi bir çalışma olmadığından The Open Quantum Materials Database web kütüphanesinde verilen değerle kıyaslandı. Hesaplamalar sonucu elde edilen örgü sabiti $a_0 = 5.939 \text{ \AA}$ olarak bulundu. Bu değer web sitesindeki değerden sadece % 0.098 farklı olduğu görüldü. Elektronik özellikleri anlamak için yapılan hesaplamalar sonucunda ise alaşımın metalik iletken doğaya sahip olduğu, non-manyetik olduğu ve atomlar arasındaki baskın bağlanmanın iyonik karakterde olduğu anlaşıldı. Hesaplanan ikinci derece bağımsız elastik sabitlerinden türetilen modüller ve sabitler sayesinde alaşımın sünek, sıkışabilirliğinin az ve anizotropik bir doğaya sahip olduğu anlaşıldı. Yine aynı elastik sabitleri Born kararlılık kriterlerinde yerlerine yazılarak alaşımın bu kriterleri sağladığı ve bu sayede de mekanik olarak kararlı olduğu belirlendi. Termo_pw programının hesaplamalarına göre alaşım için Debye sıcaklığının 287.36 K olduğu anlaşıldı.

KAYNAKÇA

- Albayrak E., (2022) XA yapıdaki Ti_2RuSn ters-Heusler alaşımının yapısalı elektronik, elastic ve termodinamik özelliklerinin teorik olarak incelenmesi, *Journal of the Institute of Science and Technology*, 12(3): 1496 - 1505
- Arıkan, N., İyigör, A., Candan, A., Uğur, Ş., Charifi, Z., Baaziz, H., & Uğur, G. (2013). Structural, elastic, electronic and phonon properties of scandium-based compounds ScX_3 (X= Ir, Pd, Pt and Rh): An ab initio study. *Computational materials science*, 79, 703-709.
- Blumenthal R. L., (2022). *Lithium (li)*, Salem Press Encyclopedia of Science, 202, Research Starters
- Baroni, S., Giannozzi, P., & Testa, A. (1987). Green's-function approach to linear response in solids. *Physical review letters*, 58(18), 1861.
- Corso A.D., (2016). Elastic constants of beryllium: a first-principles investigation, *J. Phys: Condens Matter* 28,075401
- Felser, C. Hirohata, A. (2016). Heusler alloys; properties, growth, applications, Springer series in material science 222
- Gaillac R., Pullumbi P., (2016). FX Coudert, ELATE: an open-source online application for analysis and visualization of elastic tensors. *J. Phys.:Condens. Matter* 28, 275201
- Methfessel, M., & Paxton, A. (1989). High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals. *Physical Review B*, 40(6), 3616.
- Örnek O., 2017. B2 fazda intermetalik $RuTi$ alaşımının elektronik, elastik ve fonon özelliklerinin incelenmesi. *Dicle Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Dergisi* cilt:8, sayı:4, 845-851
- Örnek O., İyigör A., Meriç A.S., et al. 2021. First-Principle Investigations of $(Ti_{1-x}V_x)_2FeGa$ Alloys. A Study on Structural, Magnetic, Electronic, and Elastic Properties. *Russ. J. Phys. Chem.* 95, 2592–2599
- Petit P., (1819). Recherches sur quelques points importants de la Théorie de la Chaleur, *Annales de Chimie et de Physique* 10395–413
- Pugh, S. (1954). XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 45(367), 823-843.
- Srivastava G.P., (1990). The physics of phonons. Adam Hilger: Bristol
- Surucu, G., Gencer, A., Candan, A., Gullu, H. H., & Isik, M. (2020). $CaXH_3$ (X= Mn, Fe, Co) perovskite-type hydrides for hydrogen storage applications. *International Journal of Energy Research*, 44(3), 2345-2354.

The Open Quantum Materials Database, <https://oqmd.org/analysis/calculation/824849/>

BÖLÜM 11

Li₂MnSi FULL HEUSLER ALAŞIMININ TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

Erol ALBAYRAK¹

DOI: <https://dx.doi.org/10.5281/zenodo.10384058>

¹ Dr. Öğr. Üy., Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, ORCID: 0000-0001-9161-9068, erol.albayrak@ahievran.edu.tr

GİRİŞ

1903 yılında Fredrich von Heusler tarafından yapılan bir çalışmada manyetik özellik taşımayan bazı maddelerden elde edilen bileşikler incelenmiş ve bu bileşiklerin bileşenlerinin non-ferromanyetik olmasına rağmen kendisinin ferromanyetik özellikte olduğu belirtilmiştir. Bu durum bilim insanlarının, bileşenleri bazı kimyasal özelliklere sahip olmasa da bileşiklerin bu kimyasal özelliklere sahip olabileceğini göstermiştir. Fredrich von Heusler tarafından keşfedilen bu bileşik ve alaşımlara Heusler bileşikleri ve Heusler alaşımları denilmiştir. Heusler alaşımlar spintronik ve manyetoelektronik özelliklerinden dolayı bilim insanları için bol miktarda çalışılmışlardır. Heusler alaşımları hakkında yapılan ilk çalışmalarda $L2_1$ yapıda kristalleşen, iç içe geçmiş 4 yüzey merkezli kübik (FCC) alt örgüden oluşan ve full-Heusler alaşımlar olarak adlandırılan alaşımlar üzerine odaklanılmıştır. Sonraki çalışmalarda $L2_1$ yapıdaki 4 alt örgüden birinin yapıdan ayrılabilirdiği görülmüş ve bu yapıdaki alaşımlara yarı-Heusler alaşımlar denilmiştir (Albayrak, 2022). Bazı Heusler alaşımların iki spin bandından biri metalik özellik gösterirken ikinci bant da fermi level üzerinde enerji gap'ı görülür. Bu gap Fermi seviyesinde spin polarizasyonuna neden olarak manyetoelektronik ve spintronik cihazların verimliliğinin maksimize olmasını mümkün kılar (Al, 2018). Heusler alaşımları hakkında yapılan bazı teorik ve deneysel çalışmalar oldukça umut vaat etmekle birlikte hala bilim için faydalı olabilecek Heusler alaşımlar araştırılmayı beklemektedir. Heusler alaşımlar için yapılan teorik çalışmalar incelenen malzemenin elektronik, elastik, termal ve titreşimsel özellikleri gibi özelliklerini öngörerek deneysel çalışmalara yol gösterebilmektedir. Lityum (Li), Mangan (Mn) ve silisyum (Si), lityum iyon pillerde oldukça önemli katot malzemeleridir (Blumenthal, 2022). Literatüre bakıldığında Li_2MnSi full-Heusler (FH) alaşımları için direkt olarak yapılmış deneysel ya da teorik çalışma olmadığı görülür. Li_2MnSiO_4 gibi bazı malzemeler lityum iyon pillerde katot malzemesi olarak çalışılmıştır (Cheng, 2017). Bu çalışmanın Li_2MnSi FH alaşımının yapısal, elektronik, manyetik, bazı fiziksel özellikler ve termal davranış özelliklerini anlamaya yardımcı olması amaçlanmıştır. Yapılan hesaplamalarda genelleştirilmiş gradyent yaklaşımını içeren Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT) ve Quantum-Espresso kodları kullanılmıştır. Bu yaklaşım ve kodlar yardımı ile alaşıma ait optimize edilmiş örgü parametreleri hesaplandı, elektronik bant ve toplam durum yoğunluğu eğrileri çizdirildi, elastik sabitler hesaplandı, Elde edilen veriler alaşıma ait iletkenlik, manyetiklik, kırılgenlik, süneklik, termal davranışlar gibi bazı özellikleri yorumlamada kullanıldı. Li_2MnSi FH alaşımının her üçünün atomik dizilimi de Fm-3m uzay grubundadır. Alaşım için olası diğer atomik dizilimlere karşılık gelen uzay grupları da incelenmiş ve Born kararlılık kriterlerine göre en kararlı durum değerlendirilmiştir.

HESAPLAMA YÖNTEMİ

Bu çalışmada yapılan hesaplamalar çoklu elektron yapısına sahip moleküler yapıdaki malzemeler için önemli sonuçlar veren DFT yaklaşımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Denge durumundaki minimum enerjiyi, yapısal ve diğer özellikleri hesaplamak için DFT yaklaşımını dikkate alan Quantum-ESPRESSO programına ait kodlar kullanılmıştır (Giannozzi ve ark., 2009). Minimum enerji durumunu tespit etmek için gerekli olan taban durum elektronik yük yoğunluğu ifadesi Kohn ve Sham'ın 1965 yılında yaptığı çalışmada eşitlik 1'de ki şekilde verilmiştir.

$$\rho(r) = \sum_{j=1}^N |\phi_j(r)|^2 \quad (1)$$

Elektronları bir biriyle etkileşmeyen moleküler yapılar için karşılıklı Değiş-tokuş etkileşimlerinin katkısı bilinemez, bu yüzden de değiş-tokuş korelasyon potansiyeli için bazı yaklaşımları göz önünde bulundurmak gerekir. Değiş-tokuş korelasyon potansiyelinin tespiti için ilk sistemi homojen bir gaz ortamı olarak kabul eden yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) kullanılmıştır (Giannozzi ve ark., 1991). Homojen olmayan sistemler için LDA yaklaşımına elektronik yük yoğunluğunun gradyenti eklenerek daha başarılı sonuçların alınması amaçlanmıştır. Bu şekilde LDA yaklaşımına elektronik yük yoğunluğunun gradyenti eklenerek ortaya çıkan Perdew-Burke-Ernzerhof genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı bu çalışmada ki hesaplamalarda kullanılmıştır (Perdew ve ark., 1996). Çok elektronlu bir moleküler sistemde enerji hesaplamaları için elektronlardan gelen katkılar için de çeşitli yaklaşımlar yapmak gerekmektedir. Buna göre 1'den fazla elektronu olan bir atomun Schrödinger denklemi eşitlik 2 de ki gibi yazılabilir.

$$H\varphi = \varepsilon\varphi \quad (2)$$

Burada H , ε operatörler olup φ ise dalga fonksiyonudur. Genel olarak bu dalga fonksiyonu atomun kor elektronları yani çekirdeğe yakın ve dolu orbitallerdeki elektronlarla değerlik elektronlarından katkılarının toplamı şeklinde ifade edilebilir. Bununla birlikte Schrödinger denklemine kor ve değerlik elektronlarının etkileşimleri de yapay potansiyel olarak eklenmelidir. Gerçek bir potansiyele göre daha kısa sürede yakınsayan yani sıfır değerine ulaşan potansiyellerden biri de pseudopotansiyeller olarak adlandırılırlar (Srivastava, 1990). Bu çalışmada pseudopotansiyeller Rappe grubundan alınmıştır (Garity, 2014).

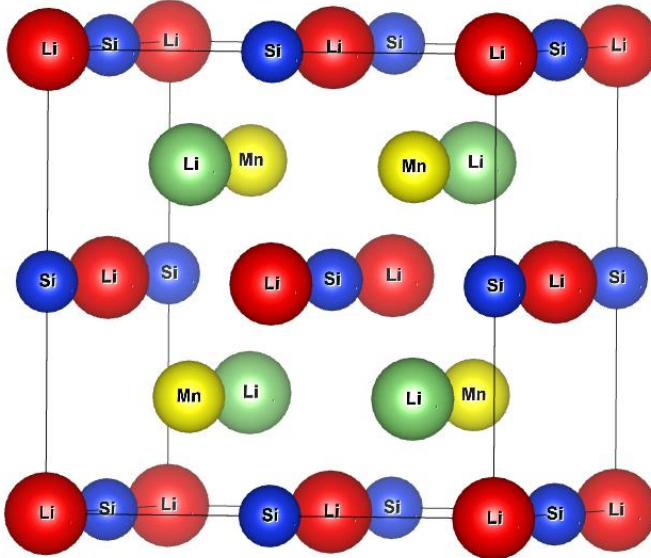
Kullanılan elektronik dalga fonksiyonlarının açılımı (genişletilmesi) için kinetik enerji kesme değeri (cutoff) 40 Ry ve elektronik yük yoğunluğu için kesme kinetik enerjisi (cutoff) 400 Ry olarak seçildi. Brillouin-bölgesi tamamlamaları $8 \times 8 \times 8$ k-noktaları örgü değerleri kullanılarak hesaplamalar

gerçekleştirildi. Fermi yüzeyine kadar yapılan incelemede tamamlamaların gerçekleştirilmesi için Smearing tekniği kullanılıp Smearing parametresi 0.05 Ry alınarak gerçekleştirildi (Methfessel, Paxton, 1989). Alaşımın elastik özellikleri ve termodinamik özellikleri thermo_pw programı ile incelendi (Corso, 2016). Elastik sabitleri, alaşıma stress uygulanarak bozulmamış ve bozulmuş kristal yapı arasındaki enerji farkından elde edilmektedir. Termodinamik özellikler ise Debye modeli esas alınarak yapılmıştır. Kübik yapıya sahip bir yapı için C_{11}, C_{12} ve C_{44} elastik sabitler olarak bilinirler ve bileşiklerin dış bir basıya karşı gösterdikleri sertlik, kırılganlık ve mekanik olarak kararlı olup olmadıkları gibi bazı özellikleri anlamak için kullanılırlar (Örnek, 2017). Elastik sabitler Quantum-Espresso programı içinde optimize edilmiş örgü yapısı göz önünde tutularak Strain-Stress metodu ile hesaplandı.

BULGULAR

Yapısal Özellikler

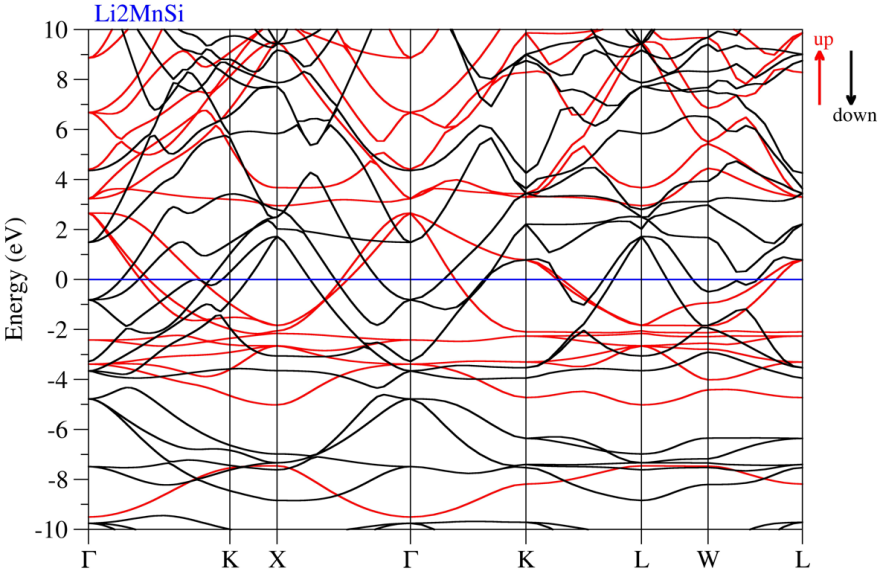
Li_2MnSi FH alaşımının atomları, ilk Li (0, 0, 0), Mn (1/4, 1/4, 1/4), Si (1/2, 1/2, 1/2) ve ikinci Li (3/4, 3/4, 3/4) pozisyonlara yerleştirilmiştir. Bu dizilim Fm-3m uzay grubuna karşılık gelmektedir. Bu pozisyonlara göre yapılan hesaplamalarda minimum enerjiye karşılık gelen denge durumu optimize örgü sabiti $a_0 = 5.983 \text{ \AA}$ olarak bulundu. Elde edilen bu değer bir web kütüphanesi olarak kabul edilen The Open Quantum Materials Database (oqmd.org) web sitesinde belirtilen denge durumu örgü sabiti ile yalnızca % 2.2 dir. Şekil 1 de Li_2MnSi FH alaşımının atomik dizilimi görülmektedir.



Şekil 1. Li_2MnSi FH alaşımının atomik dizilimi

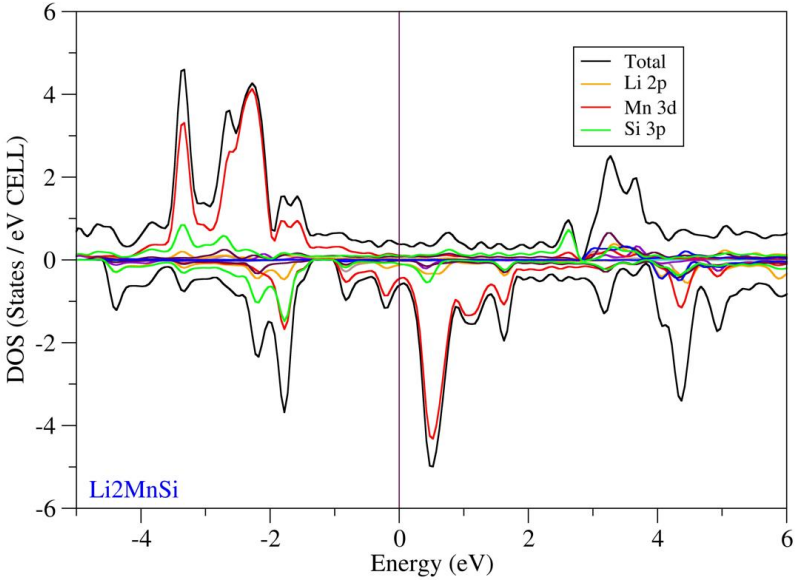
Elektronik Özellikler

Li_2MnSi FH alaşımının elektronik özelliklerini anlamak için elektronik bant yapıları ve durumların yoğunlukları Brillouin bölgesindeki yüksek simetri eksenleri yönünde hesaplandı. Şekil 2 de hesaplanan elektronik bant yapısına ait eğriler görülmektedir. Grafikte ki elektronik bant eğrileri incelendiğinde, yüksek simetri eksenleri spin up (↑) ve spin down (↓) yönelimlerdeki valans ve değerlik bantlarının eğrilerinin iç içe geçerek birbirlerini ve Fermi enerjisi seviyesini kestikleri görülür. Buna göre alaşım metalik ve iletken bir doğaya sahiptir. Bununla birlikte spin up ve spin down yönelimlerdeki eğriler simetrik bir şekilde üst üste olmadığından alaşımın manyetik bir momente sahip olduğu bu sayede de manyetik özellikli bir malzeme olduğu anlaşılır.



Şekil 2. Li_2MnSi FH alaşımının elektronik bant eğrileri

Alaşımın başka elektronik özelliklerini ve iletkenliğe orbitallerden gelen katkıları anlamak için kısmi ve toplam durum yoğunluğu (DOS) eğrileri çizdirildi.



Şekil 3. Kısmi ve toplam durum yoğunluğu eğrileri

Şekil 3'te çizdirilen DOS grafiği görülmektedir. Bu grafiğe göre spin up yöneliminde iletkenliğe baskın katkı sırasıyla Mn 3d ve Si 3p orbitallerindeki elektronlardan gelir. Spin down yöneliminde ise yine sırasıyla Mn 3d ve Si 3p ve Li 2p orbitallerindeki elektronlardan gelmektedir.

Elastik Özellikler

Bir malzemenin mekanik olarak kararlı olup olmadığını anlamak için Born kararlılık kriterlerine bakılır. Born kararlılık kriterleri eşitlik 3'te verilmiştir (Born, 1965). Bu kriterler içerilerinde ikinci dereceden bağımsız elastik sabitleri (C_{ij}) içerirler. Ayrıca elastik sabitler çeşitli modül ve sabitlerin hesaplanmasında kullanılarak, atomik bağ, sertlik, süneklik, kırılma ve mekanik kararlılık gibi fiziksel özellikler hakkında da bilgi verirler. Kübik yapılar için üç farklı bağımsız elastik sabiti değeri (C_{11} , C_{12} ve C_{44}) vardır (Arıkan et al., 2013).

$$C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} > |C_{12}|, (C_{11} + 2C_{12}) > 0 \quad (3)$$

Li_2MnSi FH alaşımı için hesaplanan elastik sabitleri değerleri tablo 1 de görülmektedir.

Tablo 1. Li_2MnSi FH alaşımı için hesaplanan elastik sabit değerleri

Malzeme	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)
Li_2MnSi	111.91	55.12	78.05

Hesaplanan elastik sabitleri 4, 5, 6, 7 ve 8 deki eşitlikler kullanılarak alaşımın sertliği, sünekliliği, atomik bağlanma çeşitleri gibi konularda bilgi sağlayan Young modülü (E), Bulk modülü (B), Shear modülü (G), Poisson oranı (σ) ve anizotropi faktörü (A) değerleri hesaplandı.

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (4)$$

$$\sigma = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{E}{3B}\right) \quad (5)$$

$$B = \frac{2C_{12} + C_{11}}{3} \quad (6)$$

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (7)$$

$$G = \frac{5(C_{11} - 2C_{12})C_{44}}{3(C_{11} - 2C_{12}) + C_{44}} \quad (8)$$

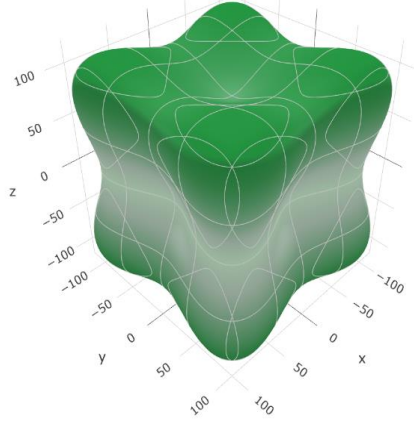
Tablo 2 de Li_2MnSi FH alaşımı için hesaplanan modüller ve sabitler verilmiştir.

Tablo 2. Li_2MnSi FH alaşımı için hesaplanan Bulk Modülü (B ; GPa), Kayma/Shear modülü (G ; GPa), Young modülü (E ; GPa), B/G oranı, poisson oranı (σ), Anizotropi faktörü (A).

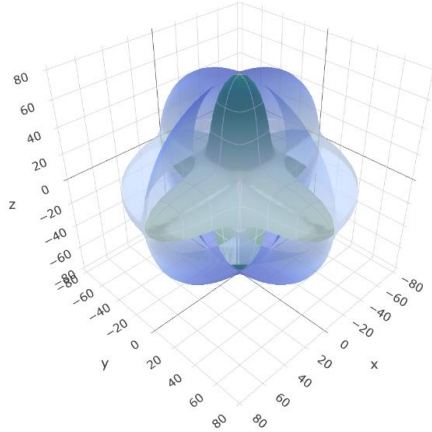
Malzeme	B	G	E	B/G	σ	A
Li_2MnSi	74.05	52.06	126.25	1.42	0.2126	2.748

Young modülünün değeri ne kadar büyükse malzemenin sertliğinin o denli yüksek olduğu anlaşılır. Li_2MnSi FH alaşımının E değeri 100 GPa'dan büyük olup malzemenin sert bir tabiatta olduğunu gösterir. Alaşımın B/G değeri 1.42 olup bu değer 1.75 den küçüktür. B/G oranı 1.75 den büyük olan malzemeler sünek doğallı, küçük olanlar ise kırılğan doğallıdır. Buna göre Li_2MnSi FH alaşımının kırılğan bir doğaya sahip olduğu anlaşıldı (Pugh, 1954). Ayrıca B/G değerine ek olarak G değerinin 100 GPa'dan düşük olması da malzeme üzerine yapılacak dış bir baskıya karşı malzemenin dirençli olmadığını teyit eder. $C_{11} - C_{12}$ değeri Cauchy basıncı olarak bilinir ve bu değer pozitif olması malzeme içerisindeki atomik bağlanmaların baskın oranda iyonik olduğunu gösterir. Cauchy basıncına ek olarak Poisson oranı incelendiğinde σ değerinin 0.25 değerine yakın olduğu görülür. σ değeri 0.25 e yakın olan malzemelerin içerisindeki atomik bağlanmaların iyonik karakterde oldukları rapor edilmiştir (Bannikow ve ark., 2007).

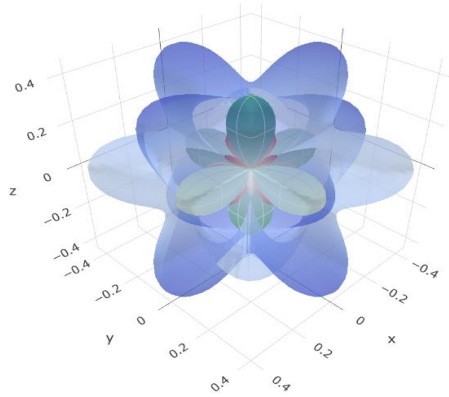
Bazı malzemelerin birtakım özellikleri şekillenim sırasında yöne bağlıdır. Bu özelliklerin şekillenime bağlı olmalarının ölçütü anizotropi faktörü olarak adlandırılır. Bir malzeme için hesaplanan anizotropi faktörü 1 ise bu malzeme izotropik, 1 den farklı ise de anizotropiktir. Li_2MnSi FH alaşımı için bulunan değer 1 den farklı olduğu için bu alaşım anizotropiktir. Alaşımın anizotropik olması nedeniyle ELATE kodları kullanılarak Young modülünün, kayma/Shear modülünün, Poisson oranının ve doğrusal sıkışa bilirliliğin yöne bağlılığı hesaplanarak üç boyutlu gösterimleri Şekil 4, 5 ve 6'da verilmiştir (Gaillac ve ark., 2016).



Şekil 4. Young modülünün yöne bağımlılığının üç boyutlu gösterimi



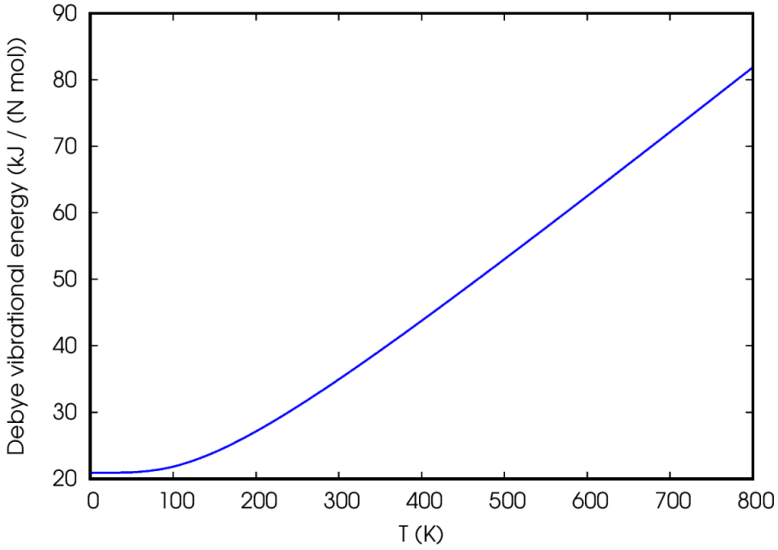
Şekil 5. Shear modülünün yöne bağımlılığının üç boyutlu gösterimi



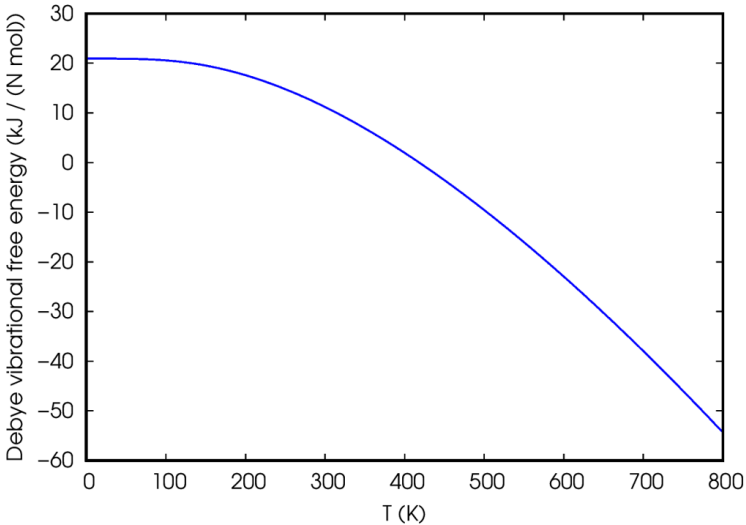
Şekil 6. Poisson oranının yöne bağımlılığının üç boyutlu gösterimi

Termal Özellikler

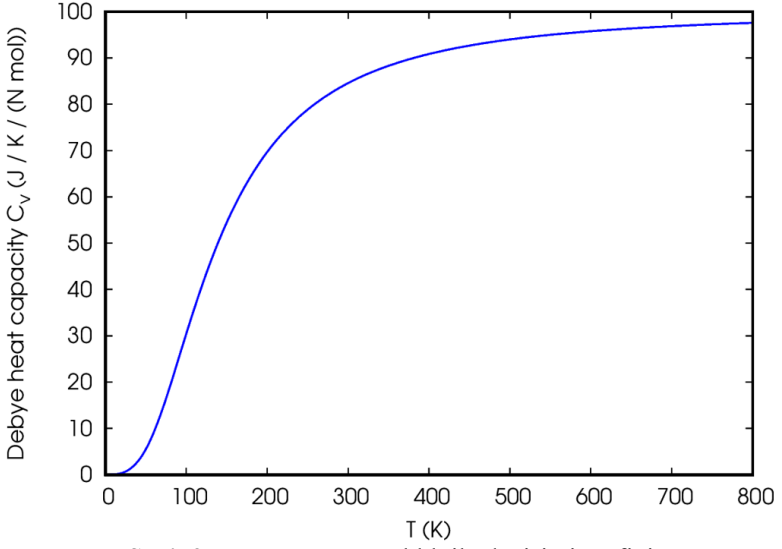
Li_2MnSi FH alaşımı Debye modelini baz alan thermo_pw programı kullanılarak incelendi. Alaşıma ait titreşim enerjisinin, serbest titreşim enerjisinin, ısı sığasının ve entropinin sıcaklığa bağlı grafikleri çizdirildi. Elde edilen grafikler Şekil 7, 8, 9 ve 10 'da görülmektedir.



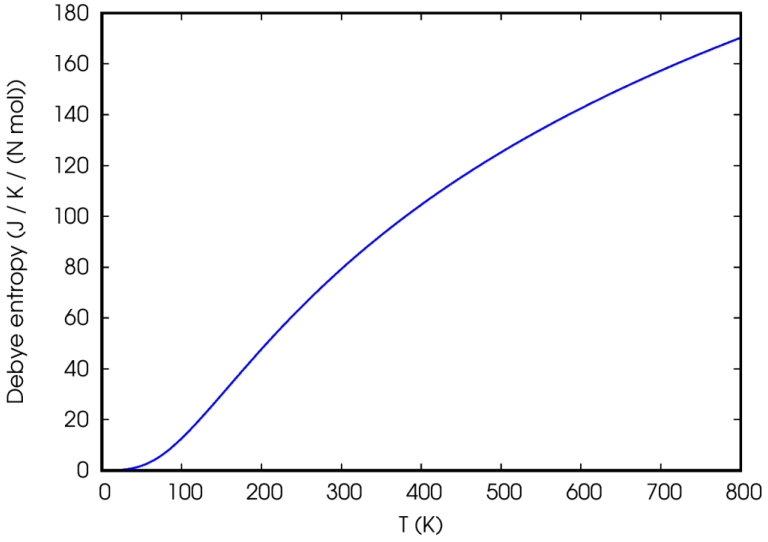
Şekil 7. Titreşim enerjisi- sıcaklık grafiği



Şekil 8. Serbest titreşim enerjisi- sıcaklık grafiği



Şekil 9. Isı sığasının- sıcaklık ile değişimi grafiği



Şekil 10. Entropi- sıcaklık grafiği

Yapılan hesaplamalar sonucu elde edilen grafikler incelenerek alaşımın termal olarak da tutarlı bir yapıya sahip olduğu anlaşıldı. Son olarak alaşım için Debye sıcaklığı 558.605 K olarak elde edildi.

SONUÇ

Fm-3m uzay grubunda yer alan Li_2MnSi FH alaşımının termodinamik, elastik, elektronik ve yapısal özellikleri DFT kullanılarak teorik açıdan incelenmiştir. Alaşımın alakalı yapılan literatür araştırmasında bu alaşımın alakalı teorik yada deneysel herhangi bir çalışma gözlemlenmemiştir. Alaşım hakkında termodinamik, elastik, elektronik ve yapısal özellikler ilk kez bu çalışmada rapor edildi. Alaşım için yapılan hesaplamalarda elde edilen kararlı durum örgü sabiti $a_0 = 5,5796 \text{ \AA}$ olarak bulundu. Bu değer, The Open Quantum Materials Database web sitesinde belirtilen örgü sabiti ile yalnızca % 2.2 farkla uyumludur. Çizdirilen elektronik bant ve DOS grafiklerinden alaşımın metalik bir karakterde olduğu, iletkenliğe spin up yüksek simetri yöneliminde en önemli katkının sırasıyla Mn 3d ve Si 3p orbitallerinden geldiği görüldü. spin down yöneliminde ise iletkenliğe en baskın katkı sırasıyla Mn 3d ve Si 3p ve Li 2p orbitallerindeki elektronlardan gelmiştir. Elektronik bant grafiği ve DOS grafiklerinde spin up ve spin down yüksek simetri yönelimlerine ait eğrilerin simetrik olmamaları bu malzemenin toplam net bir manyetik momente sahip olduğunu ve bu sayede malzemenin manyetik bir doğaya sahip olduğunu göstermektedir.

Elastik özelliklerin anlaşılması için elastik sabitleri hesaplanarak alaşımın Born kararlılık kriterlerini sağladığı ve bu yüzden de mekanik olarak kararlı olduğu görüldü. Elastik sabitler sayesinde alaşıma ait çeşitli bilgiler içeren Young modülü, Bulk modülü, Poisson oranı gibi modüller ve oranlar hesaplandı. Bu modüller ve oranlar ışığında malzemenin kırılğan ve sert bir tabiata sahip olduğu anlaşıldı. Alaşım içerisindeki bağlanmalar için Poisson oranı ve Cauchy basıncı değerlendirildi ve alaşım içerisinde iyonik bağların daha baskın olduğu sonucuna ulaşıldı. Ayrıca malzeme için anizotropi faktörü hesaplanarak malzemenin anizotropik bir doğaya da sahip olduğu anlaşıldı. Termodinamik hesaplamalar sonucunda Debye modeline göre malzemenin titreşim enerjisi, serbest titreşim enerjisi, ısı sığası ve entropi değerlerinin sıcaklıkla değişimi incelendi. Termodinamik açıdan incelenen tüm bu değerlerin beklendiği gibi sonuç verdikleri görüldü. Çalışmanın yapıma amacı spintronik uygulamalar açısından umut vaat edebilecek Li_2MnSi FH alaşımını hakkında termodinamik, elastik, elektronik ve yapısal özellikler hakkında referans olabilecek ön bilgi sağlamaktır.

KAYNAKÇA

- Al S., Arikan N., Demir S. and İyigor A., (2018). LatticeDynamic Properties of Rh₂XAl (X= Fe and Y) Alloys, *Physica B: Condensed Matter*, 531, pp. 16-20,
- Albayrak E., (2022) XA yapıdaki Ti₂RuSn ters-Heusler alaşımının yapısalı elektronik, elastic ve termodinamik özelliklerinin teorik olarak incelenmesi, *Journal of the Institute of Science and Technology*, 12(3): 1496 - 1505
- Bannikov V.V, Shein I.R., Ivanovskii A.L., (2007). Electronic structure, chemical bonding and elastic properties of the first thorium-containing nitride perovskite TaThN₃. *Physica status solidi (RRL) – Rapid Res. Lett.*, 1 (3), pp. 89-91
- Alloys", *Physica B: Condensed Matter*, 531, pp.16-20
- Blumenthal R. L., 2022. *Lithium (li)*, Salem Press Encyclopedia of Science, 202, Research Starters
- Born M., Huang K., (1965). *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Clarendon Oxford
- Cheng Q. He W., Zhang X., Li M. and Wang L., (2017). Correction: Modification of Li₂MnSiO₄ cathode materials for lithium-ion batteries: a review, *J. Mater. Chem. A*, 2017, 5, 21027-21028
- Corso A.D., (2016). Elastic constants of beryllium: a first-principles investigation, *J. Phys: Condens Matter* 28,075401
- Gaillac R., Pullumbi P., (2016). FX Coudert, ELATE: an open-source online application for analysis and visualization of elastic tensors. *J. Phys.:Condens. Matter* 28, 275201
- Gianozzi P. et al, (2009). Quantum Espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials *J. Phy: Condens Matter*, 21 (39), p.395502
- Methfessel, M., & Paxton, A. (1989). High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals. *Physical Review B*, 40(6), 3616.
- Örnek O., 2017. B2 fazda intermetalik RuTi alaşımının elektronik, elastik ve fonon özelliklerinin incelenmesi. *Dicle Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Dergisi* cilt:8, sayı:4, 845-851
- Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 3865.
- Pugh, S. (1954). XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 45(367), 823-843.

The Open Quantum Materials Database, <https://oqmd.org/analysis/calculation/824849>

BÖLÜM 12

ANTİPEROVSKİT SrCa_3 BİLEŞİĞİNİN ELEKTRONİK VE ELASTİK ve TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE TEORİK BİR ÇALIŞMA

Doç. Dr. Mustafa ÖZDURAN¹
Doç. Dr. Ahmet İYİGÖR²
Prof. Dr. Nihat ARIKAN³

DOI: <https://dx.doi.org/10.5281/zenodo.10384093>

¹ Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü, 40100, Kırşehir
mozduran@ahievran.edu.tr; ORCID No: 0000-0003-4347-5906

² Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Makine ve Metal Teknolojileri Bölümü, Kırşehir, Türkiye.
ahmetiyigor@ahievran.edu.tr, ORCID No: 0000-0002-5996-6286

³ Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü, Osmaniye,
Türkiye, Türkiye, 0000-0001-8028-3132, nihatarikan@osmaniye.edu.tr

GİRİŞ

A ve B 'nin katyon, X 'in ise anyon olduğu ABX_3 perovskit malzemeleri, benzersiz kimyasal ve yapısal özellikleri nedeniyle büyük ilgi görmektedir. Bu malzemeler, büyük (iyonik yarıçaplı) katyonların A bölgesinde ve küçük katyonların B bölgesinde yer aldığı çok çeşitli elementlerle sentezlenebilir. Bu özelliklerinin bir sonucu olarak, yarı iletkenler, yakıt hücreleri, piller, sensörler, membran reaktörler, hidrojen üretimi ve benzeri alanlarda kullanılabilirler (Souza and Muccillo 2010).

Antiperovskit malzemeler ise sadece katyon ve anyonların yerlerinin değiştirilmesiyle benzer kristal yapıya sahip olurlar. İyi termoelektrik özelliklere ve geniş bant aralıklarına sahip olmaları bu malzemeleri son yirmi yıldır araştırmacılar için cazip hale getirmiştir. Bu malzemeler atık ısıyı alıp elektriğe dönüştürme yeteneğine sahiptir ve bu da onları herhangi bir endüstriyel uygulama için ilginç hale getirmiştir (Bilal, Jalali-Asadabadi et al. 2015). Bu termoelektrik ve süperiletken özelliklerinden dolayı antiperovskit malzemeler birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir (Chern, Vennos and DiSalvo 1992, Bouhemadou and Khenata 2007, Haddadi, Bouhemadou et al. 2009, Moakafi, Khenata et al. 2009, Cherrad, Maouche et al. 2010, Haddadi, Bouhemadou and Louail 2010, Bilal, Ahmad et al. 2015, Sharma, Dwivedi and Sharma 2015, Bilal, Ahmad et al. 2016, Iqbal, Murtaza et al. 2016, Lin, Huang et al. 2016, Iqbal, Bilal et al. 2018, İyigör and Selgin 2019). Bir grup kalsiyum nitrür ($MnCa_3$ ile $M = P, As, Sb, Bi, Ge, Sn, Pb$) Chern ve arkadaşları (Chern, Vennos and DiSalvo 1992) tarafından sentezlenmiş ve P ve As'ın küçük yarıçapı nedeniyle $PnCa_3$ ve $AsnCa_3$ için kübik yapıdan ortorombik yapıya geçiş rapor edilmiştir. Moakafi ve arkadaşları (Moakafi, Khenata et al. 2009) tarafından $SbnCa_3$ ve $BinCa_3$ kübik antiperovskit bileşikleri için yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanılarak hesaplamalar yapılmış ve her iki bileşiğin de yarı iletken olduğu rapor edilmiştir. Haddadi ve arkadaşları (Haddadi, Bouhemadou et al. 2009) $XnCa_3$ ($X=Ge, Sn$ ve Pb) için bir ab initio hesaplaması yapmış ve tüm bileşiklerin elektrik iletkeni ve metalik yapıda olduğunu bulmuşlardır. $TinCa_3$ (Niewa,

Schnelle and Wagner 2001) ve AuNCa_3 'ün (Jäger, Stahl et al. 1993) fiziksel özellikleri incelenmiş ve her iki bileşiğin de metalik karaktere sahip olduğu rapor edilmiştir. Ayrıca, magnezyum bazlı antiperovkitler olan AsNMg_3 ve SbNMg_3 sentezlenmiş ve iyonik yarı iletkenler olarak rapor edilmiştir (Shein and Ivanovskii 2004, Okoye 2006, Bouhemadou and Khenata 2007). MNSr_3 ve MNBa_3 (M=Sb, Bi) antiperovskit bileşiklerinin elektronik özellikleri incelenmiş (Gäbler, Kirchner et al. 2004) ve yarı iletken malzemeler olarak tanımlanmıştır.

Yukarıda da belirtildiği gibi, kalsiyum nitrürler üstün özellikleri nedeniyle araştırmacılar tarafından büyük ilgi görmektedir. Buna ek olarak, antiperovskitlerin manyetik, optik, termoelektrik ve mekanik gibi özellikleri elektronik özelliklerine bağlıdır. Elektronik özelliklerdeki küçük bir değişiklik bile daha önce listelenen özelliklerde değişikliklere yol açabilir. Bu nedenle, daha fazla araştırma veya uygulama yapmadan önce bir malzemenin elektronik yapısını ve durum yoğunluğunu tam olarak ortaya çıkarmak önemlidir. İlk prensip hesaplamalarını kullanan teorik araştırma, bu özelliklerin yüksek doğrulukla ortaya çıkarılmasını sağlar. Yukarıda sıralanan nedenlerden hareketle, bu çalışma kübik antiperovskit SiNCa_3 bileşiğinin elektronik, manyetik, yapısal ve dinamik özelliklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisi çerçevesinde detaylı bir incelemesini sunmaktadır.

2. METOT

İlk prensip hesaplamaları Quantum-ESPRESSO program paketi (Giannozzi, Baroni et al. 2009) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tüm hesaplamalar, değişim-korelasyon potansiyeli için Perdew Burke-Ernzerhof (PBE) (Perdew, Burke and Ernzerhof 1996) parametrelendirmesi kullanılarak genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGA) dahilinde Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) ile yapılmıştır. İndirgenemez Brillouin bölgesi üzerindeki integral $8 \times 8 \times 8$ k-noktalı bir ağ ile gerçekleştirilmiştir. Elektronik durumların düzlem dalga genişlemesi için 70 Ry kinetik enerji kesintisi kullanılmıştır. Elektron yük yoğunluğu, yaklaşık 700 Ry'lik bir kinetik enerji kesimine kadar

ayarlanmış bir düzlem dalgasına genişletildi. Düzgün bir durum yoğunluğu elde etmek için $\sigma = 0.01$ Ry yayma parametresi (Methfessel and Paxton 1989) ile Fermi yüzeyine kadar entegrasyon için Methfessel-Paxt tipi yayma uygulanmıştır. Elektronik yapı incelenirken, yüksek kaliteli yük yoğunluğu elde etmek için daha ince bir 24x24x24 k-noktası tercih edilmiştir. Örgü-dinamik özellikleri, doğrusal tepki yaklaşımında yoğunluk fonksiyonel pertürbasyon teorisi (DFPT) çerçevesinde hesaplanmıştır. Örgü parametrelerinin bir fonksiyonu olarak toplam enerji minimize edilerek bileşiğin temel durumu elde edilmiştir.

Elastik sabitler, bir malzemenin harici olarak uygulanan bir gerilmeye karşı sertliği, dolayısıyla mekanik kararlılığı hakkında bilgi sağlayabilir. Erime sıcaklığı ve mukavemet gibi çeşitli özellikler de elastik sabitlerden dolaylı olarak tahmin edilebilir (Arıkan, Örnek et al. 2016). Elastik sabitleri, tam fonon spektrumundaki akustik modların eğimlerinden hesaplamak mümkündür (Shein, Shein and Ivanovskii 2007, İyigör, Özduvan et al. 2017). Ses hızları, akustik fononların küçük dalga davranışına karşılık gelir. Bu hızlar, referanslarda (Mott and Jones 1936, Sharma, Dwivedi and Sharma 2015) açıklandığı gibi C_{11} , C_{12} ve C_{44} ile ilişkilidir. Bulk modülü (B), Shear modülü (G), Young modülü (E), anizotropi faktörü (A) ve Poisson oranı (σ) gibi ilgili kristalin özelliklerin elastik sabitlerinin hesaplanması aşağıdaki standart ilişkiler kullanılarak elde edilebilir:

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3}$$

$$G = \frac{G_V + G_R}{2}, \quad G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5}, \quad G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{3(C_{11} - C_{12}) + 4C_{44}}$$

Makine mühendisliği tasarımı için Young modülü (E) önemli bir parametredir ve aşağıda tanımlanmıştır:

$$E = \frac{9BG}{3B + G}$$

Poisson oranı da önemlidir ve aşağıdaki gibi yanal daralmanın uzama oranı olarak tanımlanır:

$$A = \frac{2C_{44}}{(C_{11} - C_{12})}$$

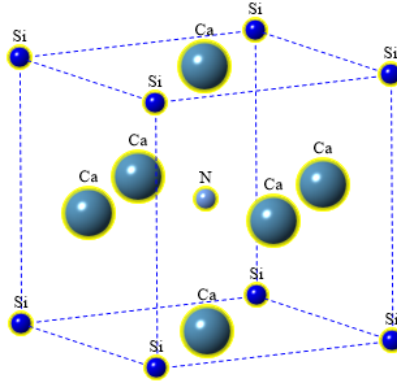
$$\sigma = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{E}{3B} \right)$$

3. SONUÇ VE TARTIŞMA

3. 1. Yapısal ve Elastik Özellikler

Pm-3m uzay grubuna sahip (#No: 221), SiN₃ antiperovskit bileşiğinin kristal yapısı Şekil 1'de gösterilmiş olup, Burada A ve B 'nin katyonları ve X 'in bir anyonu temsil ettiği 1:1:3 stokiyometrik oranla AXB₃ kimyasal formülüne sahiptir. SiN₃'ün kübik fazı, Si atomları (0, 0, 0), N atomları (0.5, 0.5, 0.5), Ca atomları ise (0.5, 0, 0) konumlarında yer almaktadır. Toplam enerji birim hücreye göre hesaplanır. Sistemin dengede olduğu basıncın minimum olduğu nokta SiN₃ antiperovskite kübik bileşiğinin örgü sabiti olarak seçilmiştir. Minimum basınç noktası optimizasyon yapılarak belirlenmiştir. Bileşiklerin elde edilen örgü sabitleri, bulk modülü ve elastik sabitleri Tablo 1'de sunulmuştur. Tablo 1'dn açıkça görüldüğü gibi, antiperovskit SiN₃'ün hesaplanan örgü sabiti ve bulk modülü mevcut verilerle uyumludur.

Sistemin dengede olduğu basıncın minimum olduğu nokta SiN₃ antiperovskite kübik bileşiğinin örgü sabiti olarak seçilmiştir. Minimum basınç noktası optimizasyon yapılarak belirlenmiştir. Hesaplanan örgü sabiti ve kütle modülü, literatürdeki deneysel ve teorik sonuçlarla birlikte Tablo 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Kübik SiNCa₃'ün kristal yapısı.

Tablo 1: SiNCa₃'ün elde edilen denge örgü sabiti a (Å), bulk modülü B (GPa) ve elastik sabitleri.

Bileşik	a	B	C_{11}	C_{12}	C_{44}
SiNCa ₃	4.795	56.83	100.47	35.01	42.8

Bir bileşiğin elastik özellikleri kristalin mekanik, yapısal özellikleri ve aralarındaki ilişki hakkında bilgi verir. Kübik yapıların üç farklı elastik sabiti vardır; C_{11} , C_{12} ve C_{44} . Elastik sabitler (C_{ij}), örgüye küçük gerilmelerin uygulanması yoluyla toplam enerji değişiminin elde edilmesiyle hesaplanır. Enerji farklarından elastik sabitler ve bulk modülü (B), shear (G) ve Young modülü (E) ve Poisson oranı (σ) hesaplanır. Kübik bir yapının mekanik kararlılığı için genel Born kriterleri (Born and Huang 1956) şu şekilde verilir;

$$(C_{11} + 2C_{12}) > 0, C_{44} > 0, C_{11} > 0 \text{ ve } C_{11} - C_{12} > 0 \quad (1)$$

Born kararlılık kriteri, bileşiğin yığın modülü için de bir kısıtlama getirmektedir. Kübik bir yapının bulk modülü aşağıdaki gibi C_{11} ve C_{12} arasında bir değer almalıdır;

$$C_{11} > B > C_{12} \quad (2)$$

Tablo 1'den görülebileceği gibi, denklem 1 ve 2'de verilen her iki koşul da SiNCa₃ için yerine getirilmiştir. Tablo 1, SiNCa₃'ün mekanik

kararlılık koşulunu yerine getirdiğini göstermektedir, bu da çalışılan antiperovskit SiNCa_3 'ün mekanik olarak kararlı olduğunu göstermektedir.

Tablo 2: SiNCa_3 'ün hesaplanan bulk modülü B (GPa), shear modülü G (GPa), B/G oranı, Young modülü E (GPa), Anizotropi faktörü A (GPa), Poisson oranı σ , Cauchy Basıncı (CP).

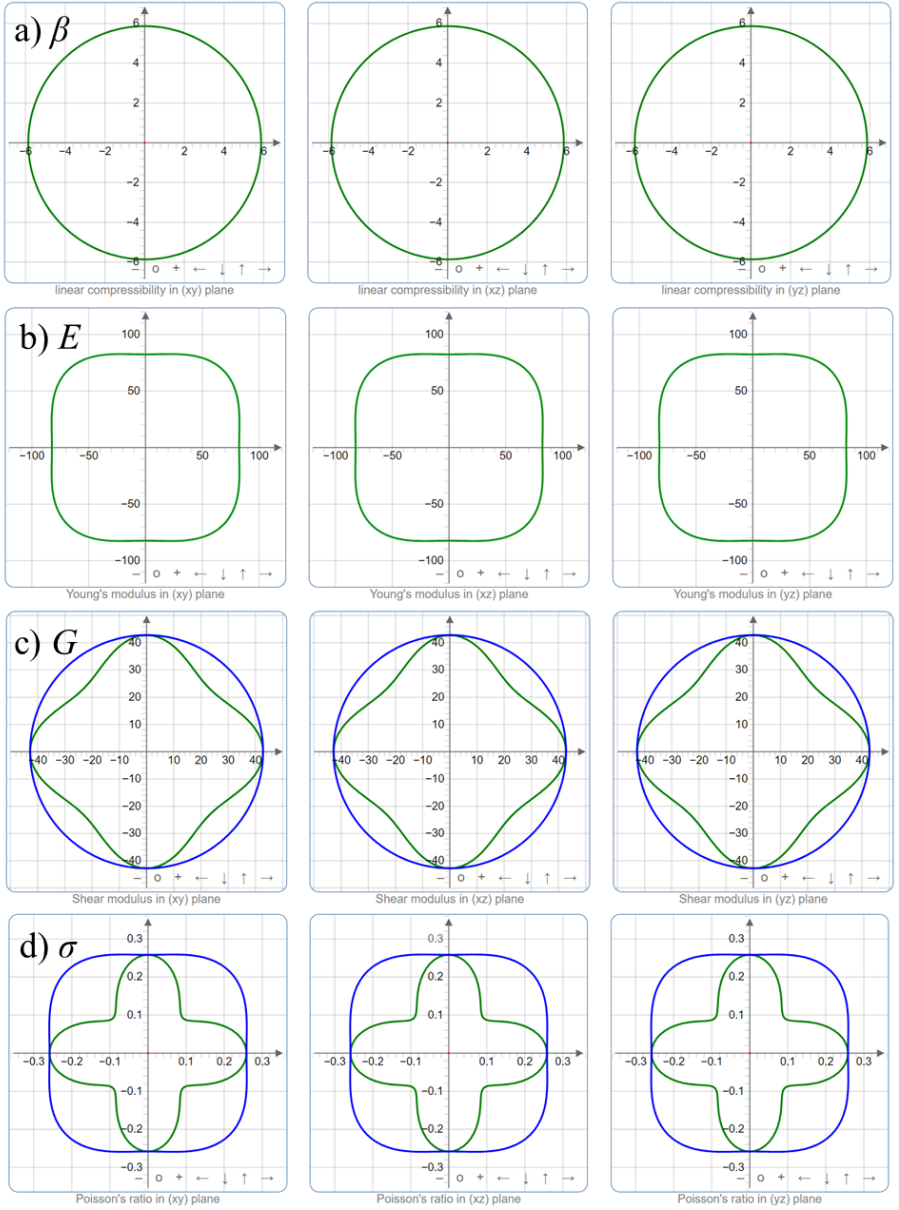
Bileşik	B	G	B/G	E	A	σ	CP
SiNCa_3	56.83	38.76	1.466	94.75	1.31	0.22	-7.79

Tablo 2'de verilen bu çalışmadaki hesaplama göre, SiNCa_3 'ün basınç altında hacim değişimine karşı direnç göstermesinin nedeni bulk modülü (B) değerinin kayma modülü (G) değeri verilmiştir. Ayrıca, SiNCa_3 'ün kırılma dayanımını ve sünekliğini değerlendirmek için B/G oranı hesaplanmıştır. Bu özellik yüksek sıcaklık dayanımı için son derece önemlidir. Pugh kriterlerine göre (Pugh 1954), bu oran 1.75'ten yüksekse katı sünek, değilse kırılmandır. Tablo 2'de verilen orana göre SiNCa_3 kırılmandır. Buna ek olarak, SiNCa_3 'ün bağlanma özellikleri Poisson oranı ve Cauchy basıncı incelenmiştir. Poisson oranı yaklaşık 0.1 ise katının kovalent bağlanma özelliği gösterdiği, yaklaşık 0.25 ise iyonik bağlanma özelliği gösterdiği kabul edilmektedir (Pugh 1954, Haines, Leger and Bocquillon 2001). 0,25 ile 0,5 arasındaki değerler için merkezi kuvvetler baskındır (Haines, Leger and Bocquillon 2001). Tablo 2'de gösterildiği gibi SiNCa_3 'ün atomlar arası kuvvetlerinin iyonik olduğu görülmektedir. Cauchy basıncı ($C_P=C_{12}-C_{44}$) metallerin ve bileşiklerin açılma atomik bağlanma özelliklerini tahmin etmek için kullanılabilir. Cauchy basıncının daha pozitif olduğu varsayımında, katı daha fazla metalik özellik gösterir, aksi takdirde katı bağlanmada açılma karakter gösterir (Pugh 1954, Johnson 1988, Haines, Leger and Bocquillon 2001). Bu nedenle SiNCa_3 'ün sıfır basınçta açılma özelliği ile kırılma olduğu söylenebilir.

Young modülü ve elastik anizotropi de önemli fiziksel parametrelerdir. Young modülü kuvvet uzunlamasına uygulandığında çekme veya sıkıştırma sertliğini ölçen katı malzemelerin mekanik bir özelliğidir. Gerilim veya aksenal sıkıştırma için elastikiyet modülüdür.

Young modülü, nesneye uygulanan gerilimin (birim alan başına kuvvet) ve malzemenin doğrusal elastik bölgesinde ortaya çıkan aksenal gerinimin (yer değiştirme veya deformasyon) oranı olarak tanımlanır. Bir katının Young modülü arttıkça çok daha sert hale gelir. Eğer Anizotropi faktörü bir civarında ise ($A=1$), katı izotropiktir. Tablo 2, SiN_{Ca}₃'ün $A \sim 1$ nedeniyle neredeyse izotropik olduğunu göstermektedir.

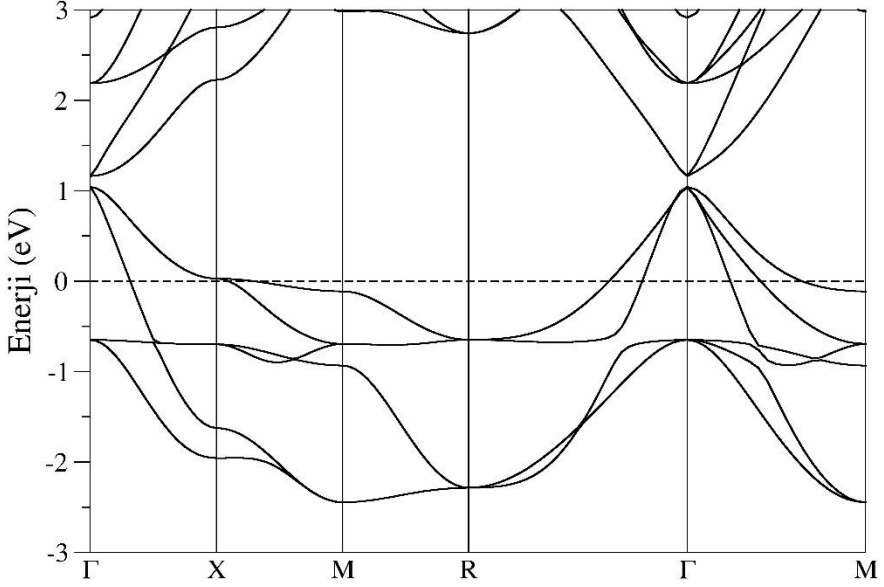
SiN_{Ca}₃ bileşiğinin Young ve kesme modülleri ile Poisson oranının anizotropisini daha rahat görmesi için ELATE (Gaillac, Pullumbi and Coudert 2016) yazılımı ile görselleştirilerek Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2. SiNCa_3 bileşiğinin anizotropisinin 2D şekilleri. Şekilde minimum değerler yeşil, maksimum değerler mavi renk ile gösterilmiştir. Görsellerde izotropi, çember ya da küre ile temsil edilirken küreden/çemberden sapmalar anizotropikliğin göstergesidir. (a) Young modülü, (b) Kesme modülü, (c) Poisson'ın oranı.

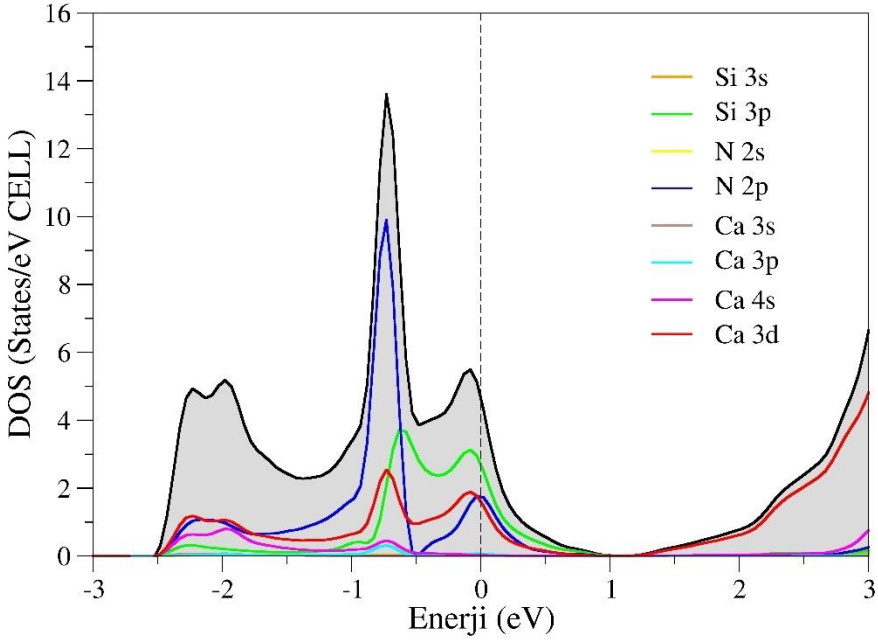
3. 2. Elektronik Özellikler

SiNCa₃'ün elektronik özelliklerini değerlendirmek için Brillouin bölgesindeki yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu hesaplanmıştır. Şekil 3 ve 4, SiNCa₃'ün elektronik bant yapısını ve toplam ve kısmi durum yoğunluğunu göstermektedir.



Şekil 3. SiNCa₃'ün kübik fazda hesaplanan elektronik yapısı.

Fermi enerjisi tüm bant enerjilerinden çıkarılarak sıfır olarak alınır ve şekillerde kesikli çizgi ile gösterilir. Şekil 3'den de görülebileceği gibi Fermi enerji seviyesi iletim ve valans bantı tarafından kesilmektedir, çünkü Şekil 4'teki durum yoğunluğu Fermi seviyesinde boşluk olmadığını göstermektedir. Bu nedenle SiNCa₃ antiperovskit bileşiğinin metalik karaktere sahip olduğu söylenebilir. Orbitaler arasındaki etkileşimleri ortaya çıkarmak için SiNCa₃'ün toplam ve kısmi durum yoğunluğu Şekil 3'te gösterilmiştir. Şekil 3'teki kısmi durum yoğunluğundan görülebileceği gibi, Fermi seviyesinde banda katkı Si-3p, Ca-3d ve N-2p durumlarından kaynaklanırken, N-2p, Si-3p, Ca-3d ve Ca-4s durumları (-0.5 eV ile -1 eV arasında) Fermi seviyesinin altına katkıda bulunmaktadır.

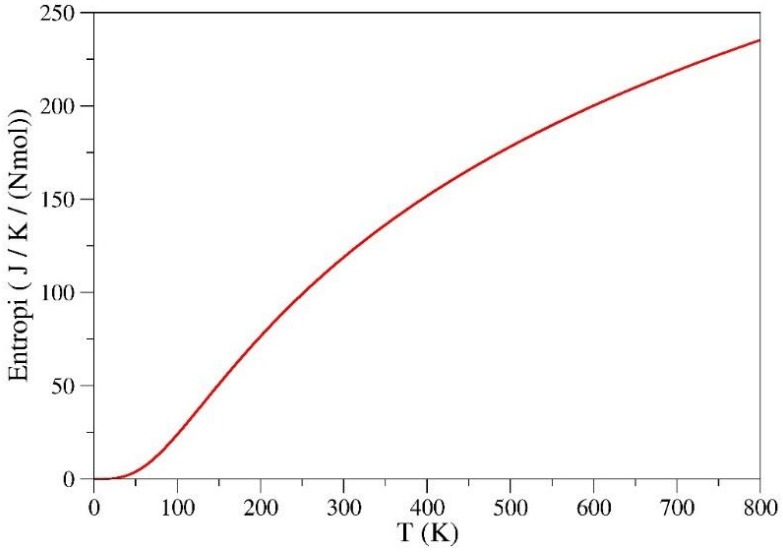


Şekil 4. Kübik fazdaki SiNCa₃'ün hesaplanan toplam ve kısmi durum yoğunluğu.

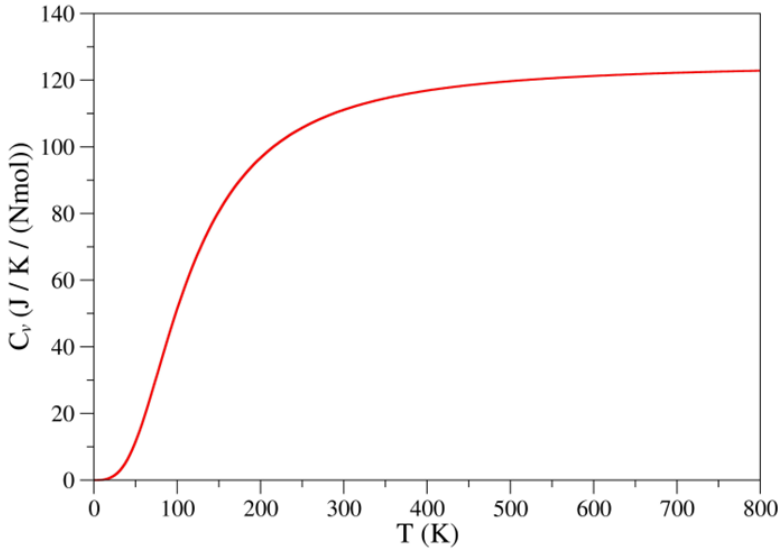
3.3. Termodinamik Özellikler

Termodinamik özellikler, enerji-hacim ilişkisinden farklı sıcaklıklar için yarı-harmonik yaklaşım içinde toplanmıştır. SiNCa₃'ün sıcaklıkla entropi değişimi hesaplanmış ve Şekil 5'te sunulmuştur. Şekil 5'te açıkça görüldüğü gibi, SiNCa₃'ün entropisi sıcaklıkla artmaktadır, bu da SiNCa₃'ün serbest enerjisinin azaldığı anlamına gelmektedir.

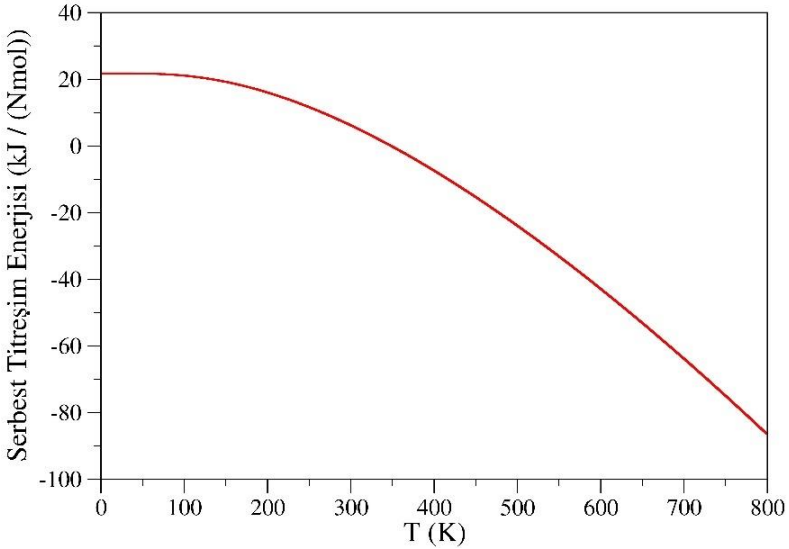
Sabit hacim ve basınçtaki ısı genleşme katsayılarının sıcaklığa karşı değişimleri sırasıyla Şekil 6 ve 7'de gösterilmiştir. Şekillerden açıkça görüldüğü gibi SiNCa₃'ün ısıl katsayıları 450 K'e kadar hızla artmaktadır. Bu noktadan sonra kademeli olarak artmakta ve düzleşmektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda, her iki özgül ısı kapasitesi de Dulong-Petit (Dulong and Petit 1819) limitine ulaşmaktadır.



Şekil 5. Kübik yapıdaki SiNCa_3 'ün sıcaklığa karşı entropi (S) değişimi



Şekil 6. Kübik yapıdaki SiNCa_3 'ün sabit basınçtaki (C_v) özgül ısı kapasitelerinin sıcaklığa bağımlılığı.



Şekil 7. Kübik yapıdaki SiNCa3'ün sabit hacimdeki titreşim enerjisi kapasitelerinin sıcaklığa bağımlılığı.

4. Tartışma ve Sonuç

Pm-3m (#221) uzay grubuna sahip SiNCa₃ antiperovskit bileşiğinin yapısal, elektronik ve elastik özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisi kapsamında GGA-PBE yaklaşımı kullanılarak incelenmiştir. Antiperovskit bileşiği SiNCa₃'ün fiziksel özellikleri ilk prensip hesaplamaları kullanılarak incelenmiştir. Örgü sabiti, bulk modülü, elastik sabitler ve shear modülü gibi çeşitli sabitler toplanmıştır. Elektronik bant yapıları ve durum yoğunluğu SiNCa₃ antiperovskite bileşiğinin metalik yapıda olduğunu göstermiştir. İletkenliğe en büyük katkı Fermi seviyesinde Si-3p, Ca-3d ve N-2p durumlarından kaynaklanırken, N-2p, Si-3p, Ca-3d ve Ca-4s durumları (-0.5 eV ile -1 eV arasında) Fermi seviyesinin altındaki orbitallerindeki elektronlardan kaynaklanmaktadır. Elastik sabitlerin gelişimi SiNCa₃ antiperovskite bileşiğinin mekanik olarak kararlı olduğunu ortaya koymuştur. Bileşiğin bulk ve shear modülü, SiNCa₃'ün basınç altında hacim değişimine direnebileceğini göstermektedir. Örgü sabitlerinin mekanik kararlılık açısından değerlendirilmesi, SiNCa₃'ün iyi bilinen mekanik kararlılık kriterlerini karşıladığı için mekanik olarak kararlı

olduğunu göstermektedir. Bağlanma özelliklerinin analizi, SiNCa_3 antiperovskite bileşiğinin baskın iyonik bağlanmaya sahip olduğunu göstermektedir. B/G oranı ve Pugh kriterlerine göre, antiperovskit SiNCa_3 kırılğan bir malzemedir. SiNCa_3 'ün elektronik bant yapısı, SiNCa_3 'ün doğası gereği metalik olduğunu göstermektedir. Isı kapasiteleri ve entropi gibi termodinamik özellikler de hesaplanmış ve değerlendirilmiştir. SiNCa_3 'ün sabit hacim ve basınçtaki ısı kapasiteleri 450 K civarında Dulong-Petit limitine ulaşmaktadır.

Bu çalışma, SiNCa_3 antiperovskit bileşiğinin tüm özelliklerini ortaya çıkarmak için sistematik bir araştırma yürütmekte ve gelecekteki araştırmalar ve uygulamalar için yeni veriler sunmaktadır.

KAYNAKÇA

- Arkan, N., et al. (2016). "A first-principle study of Os-based compounds: Electronic structure and vibrational properties." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **96**: 121-127.
- Bilal, M., et al. (2015). "Thermoelectric properties of metallic antiperovskites AXD₃ (A= Ge, Sn, Pb, Al, Zn, Ga; X= N, C; D= Ca, Fe, Co)." *Electronic Materials Letters* **11**: 466-480.
- Bilal, M., et al. (2016). "DFT and post-DFT studies of metallic MXY₃-type compounds for low temperature TE applications." *Solid state communications* **243**: 28-35.
- Bilal, M., et al. (2015). "Electronic properties of antiperovskite materials from state-of-the-art density functional theory." *Journal of Chemistry* **2015**.
- Born, M. and K. Huang (1956). *Theory of Crystal Lattices*, Clarendon, Oxford.
- Bouhemadou, A. and R. Khenata (2007). "Ab initio study of the structural, elastic, electronic and optical properties of the antiperovskite SbNMg₃." *Computational Materials Science* **39**(4): 803-807.
- Chern, M. Y., et al. (1992). "Synthesis, structure, and properties of antiperovskite nitrides Ca₃MN, M= P, As, Sb, Bi, Ge, Sn, and Pb." *Journal of Solid State Chemistry* **96**(2): 415-425.
- Cherrad, D., et al. (2010). "Ab initio comparative study of the structural, elastic and electronic properties of SnAMn₃ (A= N, C) antiperovskite cubic compounds." *Solid state communications* **150**(15-16): 782-787.
- Dulong, P. L. and A.-T. Petit (1819). *Recherches sur quelques points importants de la theorie de la chaleur*.
- Gäbler, F., et al. (2004). "(Sr₃N) E and (Ba₃N) E (E= Sb, Bi): synthesis, crystal structures, and physical properties." *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **630**(13-14): 2292-2298.
- Gaillac, R., et al. (2016). "ELATE: an open-source online application for analysis and visualization of elastic tensors." *Journal of physics: Condensed matter* **28**(27): 275201.
- Giannozzi, P., et al. (2009). "QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials." *Journal of physics: Condensed matter* **21**(39): 395502.
- Haddadi, K., et al. (2010). "Structural, elastic and electronic properties of the hexagonal anti-perovskites SbNBa₃ and BiNBa₃." *Computational Materials Science* **48**(4): 711-718.
- Haddadi, K., et al. (2009). "Structural, elastic and electronic properties of XNCA₃ (X= Ge, Sn and Pb) compounds." *Solid state communications* **149**(15-16): 619-624.
- Haines, J., et al. (2001). "Synthesis and design of superhard materials."

- Annual Review of Materials Research **31**(1): 1-23.
- Iqbal, R., et al. (2018). "Theoretical investigation of thermoelectric and elastic properties of intermetallic compounds ScTM (TM= Cu, Ag, Au and Pd)." International Journal of Modern Physics B **32**(02): 1850004.
- Iqbal, S., et al. (2016). "Electronic and Optical Properties of Ca₃MN (M= Ge, Sn, Pb, P, As, Sb and Bi) Antiperovskite Compounds." Journal of Electronic Materials **45**: 4188-4196.
- İyigör, A., et al. (2017). "Ab-initio study of the structural, electronic, elastic and vibrational properties of HfX (X= Rh, Ru and Tc)." Philosophical Magazine Letters **97**(3): 110-117.
- İyigör, A. and A. Selgin (2019). "A Comprehensive Study on Physical Properties of Antiperovskite GeN₃Ca." Sakarya University Journal of Science **23**(4): 700-706.
- Jäger, J., et al. (1993). "Ca₃AuN: ein Calciumauridsubnitrid." Angewandte Chemie **105**(5): 738-739.
- Johnson, R. (1988). "Analytic nearest-neighbor model for fcc metals." physical review B **37**(8): 3924.
- Lin, S., et al. (2016). "Role of chemical doping on the enhancement of thermoelectric performance in metal-based thermoelectric system SnCCo₃." Journal of Alloys and Compounds **688**: 565-570.
- Methfessel, M. and A. Paxton (1989). "High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals." physical review B **40**(6): 3616.
- Moakafi, M., et al. (2009). "Elastic, electronic and optical properties of cubic antiperovskites SbN₃Ca₃ and BiN₃Ca₃." Computational Materials Science **46**(4): 1051-1057.
- Mott, N. F. and H. Jones (1936). "The theory of the properties of metals and alloys." (No Title).
- Niewa, R., et al. (2001). "Synthesis, crystal structure, and physical properties of (Ca₃N) Tl." Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie **627**(3): 365-370.
- Okoye, C. (2006). "First-principles optical calculations of AsNMg₃ and SbNMg₃." Materials Science and Engineering: B **130**(1-3): 101-107.
- Perdew, J. P., et al. (1996). "Generalized gradient approximation made simple." Physical review letters **77**(18): 3865.
- Pugh, S. (1954). "XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals." The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science **45**(367): 823-843.
- Sharma, R., et al. (2015). "Hydrides of YPd₃: Electronic structure and dynamic stability." International Journal of Hydrogen Energy **40**(2): 1071-1082.
- Shein, I. and A. Ivanovskii (2004). "Electronic band structure and chemical

- bonding in the new antiperovskites AsNMg_3 and SbNMg_3 ." *Journal of Solid State Chemistry* **177**(1): 61-64.
- Shein, I., et al. (2007). "Elastic and electronic properties and stability of SrThO_3 , SrZrO_3 and ThO_2 from first principles." *Journal of nuclear materials* **361**(1): 69-77.
- Souza, E. C. C. d. and R. Muccillo (2010). "Properties and applications of perovskite proton conductors." *Materials Research* **13**: 385-394.

BÖLÜM 13

LENS CULİNARİS'İN TOHUMLARI VE MERİSTEMATİK HÜCRELERİNDE MAGNEZYUMUN ETKİSİNİN KİMYASAL VE BİYOLOJİK OLARAK DEĞERLENDİRİLMESİ

Doç. Dr. Murat ÇANLI¹

Doç. Dr. Hakan SEPET²

DOI: <https://dx.doi.org/10.5281/zenodo.10384130>

¹ Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Mucur Meslek Yüksekokulu, Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Bölümü, Kırşehir, Türkiye, 0000-0002-5275-861X, murat.canli@ahievran.edu.tr

² Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Kırşehir, Türkiye, 0000-0002-5841-9969, hakan.sepet@ahievran.edu.tr

GİRİŞ

Bitkilerin büyümesi kadar gelişmesine engel olan metal iyonlarına karşı davranışları açısından sitogenetik çalışmalarının doğasını anlamak önemlidir (Abu-Dief ve ark., 2021; Garlich ve diğerleri, 2016; Oliveira ve diğerleri, 2008; Özdemir ve diğerleri, 2015; Saxena ve diğerleri, 2009; Tangahu ve ark., 2011). Metallere dayalı sanayilerin neden olduğu büyük miktardaki çevre kirliliği özellikle de ağır metallerin sitogenetik etkileri halen araştırma çalışmalarının odağında yer almaktadır (Aksoy ve Deveci 2012; Andronic, 2015; Gupta, 2006; Özdemir ve diğerleri, 2015; Pesnya, 2013; Sepet ve diğerleri, 2014).

Bitkiler metalleri topraktan alır ve yapraktan kök uçlarına kadar bitkinin her yerinde birikirler (Baranowska-Morek ve Wierzbicka, 2004; Maestri ve diğerleri, 2010; Sepet ve diğerleri, 2014). Bazı kimyasallar bitki büyümesi ve tohum çimlenmesine olumlu etkide bulunurken bazıları ise olumsuz yönde ve çimlenmeyi engelleyici şekilde etkide bulunurlar (Salazar-Mercado ve ark., 2019).

DNA, metal iyonlarını bağlamak için fosfat oksijen atomları, riboz hidroksiller, baz halkası nitrojenleri ve siklik baz keto grupları gibi dört potansiyel bölgeye sahiptir (Oliveira ve diğerleri, 2008). Anastassopoulou'a (2003) göre, geçiş metalleri sıklıkla dolaylı olarak fosfat gruplarına ve doğrudan yukarıda bahsedilen DNA'daki bazlara olmak üzere ikiden fazla farklı bölgeyi kullanır. Metal iyonları ile DNA arasındaki bağlantı, metal iyonlarını çevreleyen koordine edici su moleküllerinin hidrogen bağlanması yoluyla kurulur. Bazlara metal bağlanması genellikle baz çiftindeki hidrogen bağının kopmasına neden olur ve DNA yapısının çift sarmalını zayıflatır ve şeker konformasyonunu dolaylı olarak etkiler (Anastassopoulou, 2003).

Metaller, konsantrasyonları belirli bir noktaya ulaşıncaya kadar büyüme üzerinde olumlu etkiye sahiptir (Bhargava ve ark., 2012; Çanlı, 2018; Tangahu vd., 2011) ve ayrıca bitki içindeki kromozomların yapısını da değiştirmektedir (Çanlı, 2018).; Özdemir ve diğerleri, 2015). Çelik ve ark. (2010) çalışmalarında kromozom değişiklik türlerini belirlemiştirlerdir. Çeşitli kaynaklarda kromozomlardaki altı tür değişiklik; köprüler, C-mitoz, fragmanlar, gecikmeler, çok kutupluluk ve yapışkanlık olarak adlandırılmıştır (Kuchy ve diğerleri, 2016; Özkul ve diğerleri, 2016). Ayrıca, Utsunomiya ve

arkadaşları (2002) anormallikleri kromozom ayrımı, sitokinez yokluğu, sitomiksis, hücre füzyonu, düzensiz hücre şekli, kromozom köprüleri ve genomik ayrılma olarak tanımladılar. Ayrıca kromozomlardaki değişikliklere ilişkin olarak köprü kromozomu, kromozomal yapışma, kromozom kırılması, kromozom dağılımları, kromozom küçülmesi, balık kılçığı, halka kromozomu gibi şekillerine göre yapılan bir sınıflandırma daha bulunmaktadır. Abdelsalam ve ark. (2018) bu anormallikleri metafazda yanlış yönelim, kromozomal kırılma, metafazik plaka distorsiyonu, iç disfonksiyonu, yapışkanlık, metafazda anormal hareket, parçalanma, saçılma, eşit olmayan ayrılma, saçılma, kromozomal boşluklar, çok kutuplu anafaz, erozyon ve dağıtılmış ve gecikmeli kromozomlar.

Metallerin sitogenetik etkisi son araştırma çalışmalarının odağında kalmaya devam edecek gibi görünmektedir (Çanlı, 2018; Janas ve ark., 2010; Kıran ve Şahin, 2005; Özdemir ve ark., 2015; Sepet ve ark., 2014).

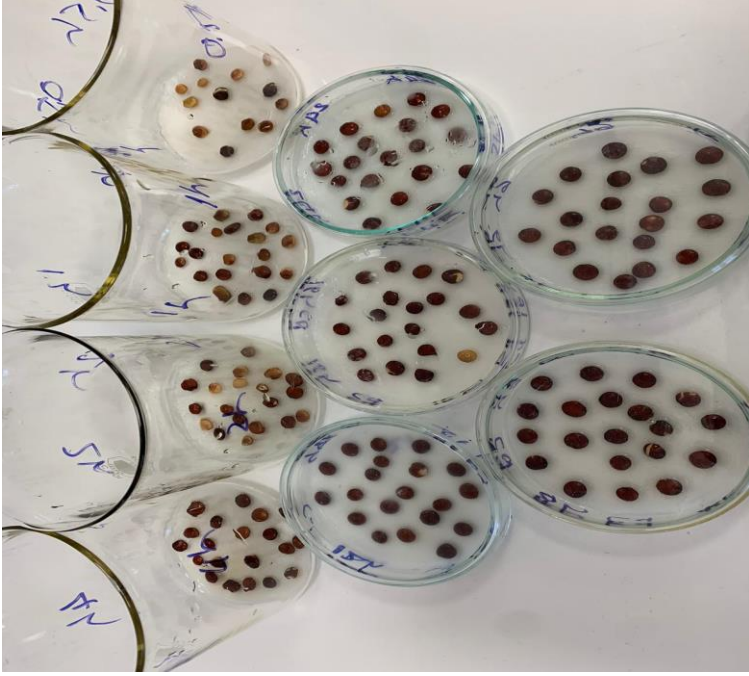
Sözen ve ark. (2010) bakır, demir, magnezyum ve çinko gibi metallerin çimlenme üzerine etkilerini incelemiştir. Değişik bitki tohumlarının metallerle farklı tepkiler verdiğini göstermişlerdir. Mangan (Mn) yeraltı ve yerüstü sularında bazı aylarda yüksek seviyelerde bulunması nedeniyle suyun kalitesini bozmaktadır (Tezcan ve Tezcan, 2007). Mn in sularda 0,05mg/L den yüksek olması istenmez. Mn hakkındaki bazı araştırmalarda tohum büyümesi gelişmesi ve çoğalması üzerine olumlu etkileri görülmüştür (Mittal ve ark., 2018; Movahhedy-Dehnavy ve ark., 2009). Bir diğer çalışmada buğday üzerinde Mn emiliminin büyümeye katkısına pozitif yönde katkı yaptığı görülmüştür (Abbas ve ark., 2011). Mn eksikliğinin eksiklik indeksine göre 0 ile 1 arası değerlendirmede 0,66 değerine kadar tolerans gösterdiği ortaya konmuştur (Barman ve ark., 2017). Bitkilerin hücre duvarında kalınlaştırma ve dayanıklılığı arttırmaya Mn kullanımının etkisi olduğunu Humpries ve ark. (2016) bulmuşlardır. Seregin ve Kozhevnikova (2005) ve Kudo ve ark. (2015) metallerin mısır tohumlarının çimlenmesini şu sırayla engellediğini bulmuşlardır: $Mg > Cd > Ni \approx Pb > Mg$. Fernando ve Lynch (2015) fitotoksik etki açısından Mn'ı incelemiştir. Bitkilerde metal kirliliğinin mekanizması hakkında daha önce yapılan araştırmalar Mg'nin bitkilere kolayca geçebildiğini göstermiştir (Çelik ve ark., 2004; Lemtiri ve ark., 2016; Manzatu ve ark., 2015).

Mercimek, büyüme sürecinde ve vücudun her yerinde metal toksisitesi gösterebilmesi nedeniyle tercih edilmektedir (Talukdar, 2013). Talukdar (2013), bitkideki arsenik (As) birikimini anlamak için mercimeği kullanmıştır ancak çalışması yalnızca bitkinin katı sodyum arsenatla maruz bırakılmasına odaklanmıştır. Sonunda, Mercimek'in sekiz genotipinde farklı porsiyonlarda birikmenin gerçekleştiğini buldu. Janas ve ark. (2010) mercimek vakuollerinde ve kök hücre duvarlarında bakır iyonlarının birikiminin meydana geldiğini belirtmişlerdir. Çanlı (2018), *Lens culinaris*'te baryum (Ba) ve vanadyum (V) iyonlarının neden olduğu sapmanın belirlenmesine odaklanmıştır. *Lens culinaris* ile ilgili çeşitli çalışmalar olmasına rağmen (Sepet ve ark., 2014; Talukdar, 2013), Mg'nin *Lens culinaris*'teki kromozomal değişim üzerindeki etkisini anlamaya yönelik herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Ayrıca hiçbir bitkinin tohumunda ppm'in üzerindeki metal konsantrasyonları da tespit edilmeye çalışılmamıştır.

Bu çalışmada, *Lens culinaris*'e farklı zaman dilimlerinde Mg maruziyeti sonucunda bitkinin kök ucu hücrelerini nasıl etkilediği araştırılmıştır. Mg'nin hücre bölünmesi ve kromozomal anormallikler üzerindeki etkisini ve Mg'nin DNA ile kimyasal olarak nasıl reaksiyona girdiğini anlamak bu çalışmanın ana hedefleriydi.

HESAPLAMA YÖNTEMİ

Araştırmada Mg'nin etkilerini görebilmek için 14 (2n) kromozomlu mercimek tohumları tercih edildi. Mercimek fidelerinin kök uçlarına yerleştirilen meristematik hücreler, bitki sitogenetiğinde (Singh, 2003) anlatıldığı gibi mikroskopik kromozom incelemesi için hazırlanır.



Şekil 1. Mg iyonu uygulanan mercimek tohumları

Tohumlar sağlam, dolgun ve eşit büyüklükte olmalarına göre seçilmiştir. Tohum kontaminasyonunu önlemek amacıyla %10'luk sodyum hipoklorit içerisinde 10 dakika bekletilmiştir (Sepet ve ark., 2014). Aşırı hipokloritin uzaklaştırılması için tohumlara birkaç kez (5 kez) distile su uygulanmış ve daha sonra tohumlar 25°C'de filtre kağıtları üzerinde kurutulmuştur. Zaman parametresi için 1.0 mol L⁻¹(M) Mg standart çözeltisi oda sıcaklığında bir beher içindeki tohumlara maruz bırakıldı. Tohumlar 1/2, 1, 2, 4, 6, 8, 12, 16, ve 24 saatlik süreyle kontrol amaçlı Mg standartlarında tutuldu. Daha sonra tohumların üzerinde kalan metal solüsyonu uzaklaştırmak için distile su kullanıldı ve 20–25 °C'de petri kaplarında çimlendirildi. Fiksasyon için kök uçları 1,5-2 cm ucundan kesilerek fiksatif etil alkol-glasiyel asetik asit solüsyonunda (3:1 oranında) bırakılır. Stok kök uçları Feulgen yöntemiyle (Bozdağ ve ark., 2023) boyanarak daha detaylı incelemeye hazır hale getirildi. Hücre anomalilerinin mikroskopik tespitinde homolog alanlar tercih edildi. Mitotik hücre sayısı belirlendi. Hücrelerde

kromozomal anormalliklerin varlığı ve sıklığı tespit edildi. Preparatların fotoğraflanması için motorlu taramalı Leica DM 3000 mikroskop kullanıldı.

Her uygulama için toplam 400 hücre sayıldıktan sonra, aşağıdaki denklemle mitotik indeks (MI) elde edildi (Prates ve ark., 2000):

$$MI = (m/T) \times 100$$

Burada: m = mitoz bölünen hücre sayısı; ve T = toplam hücre sayısı.

BULGULAR

Bitkilerde hücresel anormallikler kendiliğinden veya bir metale fiziksel maruz kalmanın bir sonucu olarak ortaya çıkabilir (Hemachandra ve Pathiratne, 2015). DNA kırılmaları, DNA sentezinin inhibisyonu ve yapıdaki veya DNA kromozomlarının toplam sayısındaki değişen DNA replikasyonu gibi anormalliklerle karakterize edilirler (Morais-Leme ve Marin-Morales, 2009; Restrepo ve ark., 2012; Russel, 2002).

Tablo 1. Lens culinaris'in Farklı Zaman Periyodundaki Kök Ucu Hücrelerinin Mitotik İndeksi ve Mg maruziyetinden sonra çimlenen hücrelerin yüzdeleri

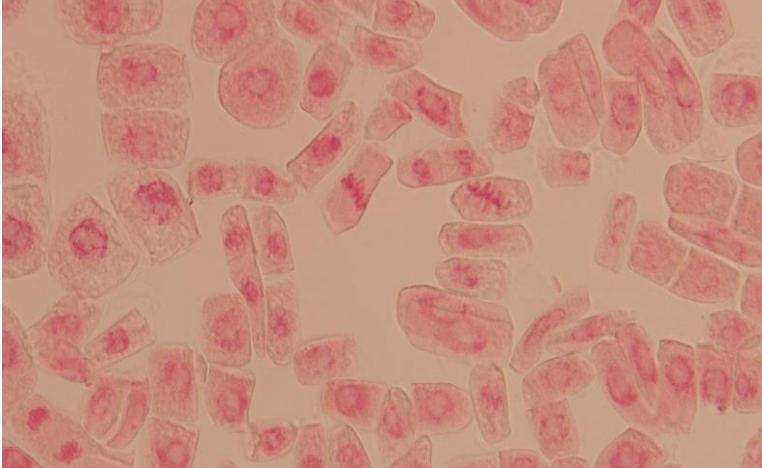
Süre (Saat)	Mitotik İndeks ± *S.D.	Çimlenmiş tohumlar (%)
1/2	17±3.75	85
1	13±2.10	65
2	13±3.82	65
4	5±4.14	25
6	5±3.43	25
8	1±1.94	5
12	4±2.44	20
16	6±3.77	30
24	7±2.20	35
Kontrol Grup	20±3.35	

*S.D. = Standart Sapma

Zaman değişkenine göre değerlendirme

Tablo 1, bitki hücrelerindeki mitoz derecesini gösteren mitotik indeksi (MI) temsil etmektedir. ½, 1 ve 2 saatlik maruz kalma için MI benzer sonuçlar vermiştir (sırasıyla 17, 13 ve 13), ancak özellikle 4 saatlik maruz kalma ve sonrasında mitozdaki hücrelerin yüzdesinde dramatik bir azalma meydana gelmiştir. Fidelerde mitotik hücre bölünmesinin artmasında farklı zaman periyotlarında Mg standart solüsyon uygulaması ortaya çıkmıştır. Bu hücre bölünmesi 1/2 saatlik uygulamada en yüksek sayıya ulaştı. 1-4 saat arasında mitotik hücre bölünmesinin derecesi azaldı. 8 saatlik uygulamada en düşük seviyede çimlenme gözlemlendikten sonra tekrar yükselmeye başladı 12 ve 24 saatlik maruz kalma sonrasında %20-35 arasında gerçekleşti. Kontrol grubu, her uygulama döneminde fidelerde daha fazla mitotik hücre bölünmesi gösterdi.

Tablo 1 ayrıca farklı maruz kalma sürelerinde etkilenen ve etkilenmeyen hücrelerin yüzdelerini de ortaya koymaktadır. Maruz kalma süresinin arttırılmasıyla çimlenme oranı düştü (%85'ten %5'e). Normal hücrelerin yüzdeleri %89,1 ile %80,2 arasında kalır.



Şekil 2. Oluşan bazı anomali şekilleri; Kromozom küçülmesi, balık kılçığı, kromozom dağılımı, köprü kromozomu, halka kromozomu)



Şekil 3. Kromozom anomalileri

Hücre bölünmesinin yanı sıra Mg uygulamasından sonra hücrelerde çeşitli anormallikler de tespit edildi (Şekil 2). 1/2 saatte araştırılan kromozom anormallikleri balık kılıçığı ve köprü kromozomu içindi. 1 ve 2 saatte kromozom dağılımı, köprü kromozomu ve balık kılıçığı gözlemlendi. 4 ve 6 saatlik temas süresi boyunca balık kılıçığı, köprü kromozomu ve kromozom dispersiyonu kaydedilirken, 2 saatlik uygulamada at kromozom dispersiyonu ve at köprü kromozom anormalliği tespit edildi. 4 saatlik uygulama sonucunda balık kılıçığı ve halka kromozomunda anormallik ortaya çıktı (Şekil 3). 8 saatlik uygulama sonunda balık kılıçığı, kromozom dağılımı, kromozom kırılması ve halka kromozomu oluştu. En sık görülen anormallik olarak kromozom dispersiyonu tespit edildi. Tüm uygulama saatleri boyunca kromozom yapışması, kromozom dağılımı ve köprü kromozomu gözlemlendi. Kromozom dağılımlarının sayısı 4 saatlik uygulamada en yüksekti. 2 saat hariç tüm uygulama periyotlarında kromozom kırılması tespit edildi. Balık kılıçığı ve kromozom yapışması 1 saatlik uygulamada en yüksek düzeyde belirlendi. 2. ve 4. saatlerde en yüksek sayıda kromozom yapışması gözlemlendi. Köprü kromozomu 1, 2 ve 4 saatlik uygulamada yüksek düzeyde belirlendi. Uygulamanın 4. saatinde kromozom kırılmasının yüksek düzeyde olduğu ve 4. saate kadar anormalliğin azaldığı görüldü. Halka kromozomu 2 ve 8 saatlik uygulamada gözlemlendi. Tüm uygulama sürelerinde kromozom küçülmesi görüldü.

Kimyasal değerlendirme

Sabit konsantrasyon altında, Mg uygulama süresinin arttırılmasının bitkiden daha yüksek Mg alımına yol açtığını söylemek açıktır. Bu, maruz bırakma çözeltilisindeki daha fazla Mg iyonunun, Mg iyonlarının bitkinin anormal DNA hücrelerinde normal hücrelere göre daha fazla tutulmasına neden olabileceğini göstermektedir.

DNA'daki baz ve şeker bağlanarak nükleozid molekülünü oluşturur. Baz ile şeker arasında glikozit bağı kurulur. Fosfodiester veya monosakkaritlerin arasındaki bağların kopmasıyla sakkaritler veya monofosfata bağlı esterler arasındaki bağların oluştuğu, DNA'da kromozomal değişiklikler ve anormalliklerin olduğu gözlenir. Bazlar arasındaki hidrojen bağları DNA yapısını bir arada tutar. O-bağlı monoglikozidlerin metal kompleksleri CAD üzerine neredeyse tamamen şeker kalıntılarını (glikoz veya ramnoz) kaybederken, C-bağlı monoglikozidlerin metal kompleksleri dehidrasyonla birlikte yoğun çapraz halka bölünmelerine maruz kalma eğilimindedir (Zhang ve ark., 2004).

SONUÇ

DNA'daki metal iyonları ile baz ve şeker arasındaki kimyasal bağlanma, yeni moleküllerin oluşmasına neden olmuş ve bu da bitkinin DNA dizisinde çeşitli anormalliklerin ortaya çıkmasına neden olmuştur. Benzer bir çalışmada Oliveira ve ark. (2008), Pb iyonlarının özellikle DNA'nın adenin içeren bölümleriyle etkileşime girdiğini ve bunun oksidatif etkilerle sonuçlandığını bulmuşlardır. Şeker konformasyonunda önemli olan nükleik asitlerin konformasyonu, metal iyonunun DNA'da nasıl hareket ettiğine bağlıdır (Anastassopoulou, 2003). Metal iyonları, metali bazlara bağlayarak baz çifti hidrojen bağı bozmanın ve çift sarmalı dengesizleştirmenin yanı sıra, aşırı negatif yüklü fosfat gruplarını da nötralize edebilir ve sarmalın stabilizasyonuna neden olabilir. Tüm bu değişiklikler bitkilerin DNA'sında farklı anormalliklerin oluşmasını etkiler.

KAYNAKÇA

- Abbas, G., Khan, M. Q., Khan, M. J., Tahir, M., Ishaque, M., & Hussain, F. (2011). Nutrient uptake, growth and yield of wheat (*Triticum aestivum* L.) as affected by manganese application. *Pakistan Journal of Botany*, 43(1), 607-616.
- Abdelsalam N. R., Abdel-Megeed A., Ali H.M., Salem M.Z.M., Al-Hayali M.F.A., Elshikh, M.S. (2018). Genotoxicity effects of silver nanoparticles on wheat (*Triticum aestivum* L.) root tip cells. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. **155**: 76-85.
- Abu-Dief, A. M., El-khatib, R. M., El Sayed, S. M., Alzahrani, S., Alkhatib, F., El-Sarrag, G., & Ismael, M. (2021). Tailoring, structural elucidation, DFT calculation, DNA interaction and pharmaceutical applications of some aryl hydrazone Mn (II), Cu (II) and Fe (III) complexes. *Journal of Molecular Structure*, 1244, 131017.
- Aksoy Ö., Deveci A. (2012). The Investigation of the Cytotoxic Effects of Some Pesticides on Soybean (*Glycine max* L.) *Cytologia* **77**(4): 475–483
- Alcaraz-Lopez C., Botia M., Alcaraz C.F., Riquelme F. (2003). Effects of foliar sprays containing calcium, magnesium and titanium on plum (*Prunus domestica* L.) fruit quality. *Journal of Plant Physiology*. **160**(12): 1441–1446.
- Anastassopoulou, J. (2003). Metal–DNA interactions. *Journal of Molecular Structure* **651–653**: 19–26.
- Andronic, L. (2012). Viruses as triggers of DNA rearrangements in host plants. *Can. J. Plant Sci.* **92**: 1083-1091.
- Barman, A., Pandey, R. N., Singh, B., & Das, B. (2017). Manganese deficiency in wheat genotypes: Physiological responses and manganese deficiency tolerance index. *Journal of Plant Nutrition*, 40(19), 2691-2708.
- Bozdağ, B., Özdemir, C., Özdemir, A., Vural, Y., & Vural, S. (2023). Bakla (*Vicia faba* L.) Kök Ucu Hücrelerinde Nonilfenolün Sitogenetik Etkilerinin İncelenmesi. *Journal of New Results in Engineering and Natural Sciences*, 2023(18), 40-52.
- Çanlı M. (2018). A new perspective to aberrations caused by barium and vanadium ions on *Lens culinaris* Medik, *Ecotoxicology and Environmental Safety*. **160**: 19–23.
- Çelik, M., Aksoy, H., & Yılmaz, S. (2010). Evaluation of beauvericin genotoxicity with the chromosomal aberrations, sister-chromatid exchanges and micronucleus assays. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 73(7), 1553-1557.

- Çelik A., Kartal A., Akdoğan A., Kaska Y. (2005). Determining the heavy metal pollution in Denizli (Turkey) by using *Robinio pseudo-acacia* L., Environmental International. **31**(1): 105-112.
- Darlington C. D., La Cour L. F. (1976). The Handling of Chromosomes. Allen and Unwin.
- Fernando, D.R., Lynch, J.P. (2015). Manganese phytotoxicity: new light on an old problem, Annals of Botany, 116(3), 313–319.
- Garlich N., Cruz C., Silva A.F., Malaspina I.C., Ferreira R.G., Tedesque M.G., Pitelli R.A., Bianco S. (2016). Effectiveness of Diquat, Copper Hydroxide, Copper Oxochloride and their Association in Control of Submerged Macrophytes *Ceratophyllum demersum*, Planta Daninha. **34**(1): 117-123.
- Gupta P.K. (2006). Plant cytogenetics: A re-birth in twenty-first century. Indian Journal of Crop Science, **1**(1-12): 1-7.
- Hemachandra C., Pathiratne A. (2015). Assessing toxicity of copper, cadmium and chromium levels relevant to discharge limits of industrial effluents into inland surface waters using common onion, *Allium cepa* bioassay Contam. Toxicol., **94** (2): 199-203.
- Humphries, J. M., Stangoulis, J. C., & Graham, R. D. (2016). Manganese. In Handbook of plant nutrition (pp. 367-390). CRC Press.
- Janas K.M., Zielińska-Tomaszewska J., Rybaczek D., Maszewski J., Posmyk M.M., Amarowicz R., Kosińska A. (2010). The impact of copper ions on growth, lipid peroxidation, and phenolic compound accumulation and localization in lentil (*Lens culinaris* Medik.) seedlings. J Plant Physiol. **167**(4): 270-276.
- Kıran Y., Şahin A. (2005). The effects of the lead on the seed germination, root growth and root tip cell mitotic divisions of *Lens culinaris* medik. Gazi University Journal of Science. **18** (1):17–25.
- Kozhevnikova A. D., Seregin I. V., Bystrova E. I., Belyaeva A. I., Kataeva M. N., Ivanov V. B. (2009). The Effects of Lead, Nickel, and Strontium Nitrates on Cell Division and Elongation in Maize Roots. Russian Journal of Plant Physiology. **56** (2): 242–250.
- Kudo, H., Kudo, K., Uemura, M., and Kawai, S. (2015). Magnesium inhibits cadmium translocation from roots to shoots, rather than the uptake from roots, in barley. Botany. **93**: 345–351.
- Lemtiri, A., Lienard, A., Alabi, T., Brostaux, Y., Cluzeau, D., Francis, F., and Colinet, G. (2016). Earthworms *Eisenia fetida* affect the uptake of heavy metals by plants *Vicia faba* and *Zea mays* in metal-contaminated soils. Applied Soil Ecology. **104**: 67–78.
- MacMillan, J.P., Park, J.W., Gerstenberg, R., Wagner, H., Köhler K., and Wallbrecht P. Strontium and strontium compounds, in Ullmann's

- encyclopedia of industrial chemistry (7th ed.): Weinheim, Germany, VCH Verlagsgesellschaft mbH, A25, 2005. p321–327.
- Manzatu C., Nagy B., Ceccarini A., Iannelli R., Giannarelli S., Majdik C. (2015). Laboratory tests for the phytoextraction of heavy metals from polluted harbor sediments using aquatic plants. *Marine Pollution Bulletin*. **101**: 605–611.
- Marin A.R., Masscheleyn P.H., Patrick W.H. Jr. (1992). The Influence of Chemical Form and Concentration of arsenic on rice growth and tissue arsenic concentration. *Plant and Soil*. **139**: 175-183
- Mittal, A., Chhibber, S., & Madan, Z. (2018). The effect of manganese on antioxidant enzymes activity on the wheat seedling. *Int J Pharm Biol Sci*, 8(1), 92-98.
- Movahhedy-Dehnavy, M., Modarres-Sanavy, S. A. M., & Mokhtassi-Bidgoli, A. (2009). Foliar application of zinc and manganese improves seed yield and quality of safflower (*Carthamus tinctorius* L.) grown under water deficit stress. *Industrial Crops and Products*, 30(1), 82-92.
- Morais-Leme D., Marin-Morales M. (2009). *Allium cepa* test in environmental monitoring: a review on its application *Mutat. Res.*, **682**: 71-81.
- Oliveira S.C.B., Corduneau O., Oliveira-Brett A.M. (2008). In situ evaluation of heavy metal-DNA interactions using an electrochemical DNA biosensor. *Bioelectrochemistry*. **72**: 53-58.
- Özdemir A., Bozdağ B., Sepet H., Parlak Y., Kocabaş O., Ereeş F.S., Özdemir C. (2015). Cytogenetic effects of ⁹⁹technetium on meristematic cells of root tips of *Vicia faba* L. and statistical comparison. *Caryologia*. **68** (3): 200–206.
- Pesnya D.S. (2013). Cytogenetic effects of chitosan-capped silver nanoparticles in the *Allium cepa* test, *Caryologia*. **66** (3): 275-281.
- Prates H.T., Paes J.M.V., Pires N.D.M., Filho I.A.P., Magalhaes P.C. (2000). Efeito do extrato aquoso de leucena na germinação e no desenvolvimento do milho. *Pesq Agropec Bras*. **35**(5): 909-914.
- Restrepo R., Reyes D., Ortiz M.C., Ruiz F.A.R., Kouznetsov V. (2012). Aberraciones cromosomales en bulbos de cebolla *Allium cepa* inducidas por moléculas híbridas 4-aminoquinolínicas *Univ. Sci.*, **17**(3): 253-261.
- Russel P. (2002). Chromosomal mutation B. Cummings, Genetics, Pearson Education Inc, San Francisco.
- Salazar-Mercado, S. A., Torres-León, C. A., & Rojas-Suárez, J. P. (2019). Cytotoxic evaluation of sodium hypochlorite, using *Pisum sativum* L as effective bioindicator. *Ecotoxicology and environmental safety*, 173, 71-76.

- Saxena P.N., Murthy R.C., Gupta S.K. (2009). Evaluation of cytogenetic effects of deltamethrin in root meristem cells of *Allium sativum* and *Allium cepa*: A possible mechanism of chromosome damage, *Toxicological & Environmental Chemistry*. **91**(3): 577-594.
- Sepet H., Çanlı M., Özdemir A., Bozdağ B., Özdemir C. (2014). Cytogenetic effects of ⁴⁸Titanium (⁴⁸Ti) on meristematic cells of root tips of *Lens culinaris* Medik, *Pakistan Journal of Botany*. **46**(1): 101-110.
- Silva Jr. A.C., Gonçalves C.G., Scarano M.C., Pereira M.R.R., Martins D. (2018). Effect of Glyphosate on Guineagrass Submitted to Different Soil Water Potential Planta Daninha. **36**: 1-12.
- Singh R.J. *Plant Cytogenetics* (2nd Ed.). CRC Press: Boca Raton, FL, USA. 2003.
- Smical A.I., Hotea V., Oros V., Juhasz J., Pop E. (2008). Studies on Transfer And Bioaccumulation Of Heavy Metals From Soil Into Lettuce, *Environmental Engineering and Management Journal*. **7**(5): 609-615.
- Sözen, E., Yılmaz, M., Çolak, G., & Yücel, E. (2010). Alkali metal tuzları NaCl, KNO₃, kuvvetli asit H₂SO₄ ve bazı ağır metallerin CuCl₂, FeCl₃, MgCl₂ ve ZnCl₂ nohut Cicer arietinum tohumlarının çimlenmesi üzerine ekotoksikolojik etkileri. *Biyolojik Çeşitlilik ve Koruma*, **3**(3), 64-71.
- Talukdar D. (2013). Bioaccumulation and transport of arsenic in different genotypes of lentil (*Lens culinaris* Medik.). *International Journal of Pharma and Bio Sciences*. **4**(1): 694–701.
- Tangahu, B. V., Sheikh Abdullah, S. R., BaMgi, H., Idris, M., Anuar, N., & Mukhlisin, M. (2011). A review on heavy metals (As, Pb, and Hg) uptake by plants through phytoremediation. *International journal of chemical engineering*, 2011, 1-31.
- Utsunomiya KS, Bione NCP, Pagliarini MS. (2002). How many different kinds of meiotic abnormalities could be found in a unique endogamous maize plant? *Cytologia*. **67**: 169-176.
- Zhang J., Brodbelt J.S., Wand J. (2005). Threshold Dissociation and Molecular Modeling of Transition Metal Complexes of Flavonoids. *J Am Soc Mass Spectrom*. **16**: 139–151.

BÖLÜM 14

TRİTİCUM AESTIVUM'UN TOHUMLARI VE MERİSTEMATİK HÜCRELERİNDE MAGNEZYUMUN KİMYASAL VE BİYOLOJİK OLARAK DEĞERLENDİRİLMESİ

Doç. Dr. Hakan SEPET¹

Doç. Dr. Murat ÇANLI²

DOI: <https://dx.doi.org/10.5281/zenodo.10384170>

¹ Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Kırşehir, Türkiye, 0000-0002-5841-9969, hakan.sepet@ahievran.edu.tr

² Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Mucur Meslek Yüksekokulu, Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Bölümü, Kırşehir, Türkiye, 0000-0002-5275-861X, murat.canli@ahievran.edu.tr

GİRİŞ

Metal iyon-DNA etkileşimleri, bitkilerin dış etkilere karşı davranışları açısından sitogenetik çalışmalarının doğasını anlamak için hayati öneme sahiptir (Garlich ve ark., 2016; Oliveira ve ark., 2008; Özdemir ve ark., 2015; Saxena ve ark., 2009; Tangahu ve ark., 2011). Metaller ile ilgili endüstrilerin sebep olduğu büyük miktardaki çevre kirliliği nedeniyle metallerin, özellikle de ağır metallerin sitogenetik etkileri halen araştırma çalışmalarının odağında yer almaktadır (Aksoy ve Deveci 2012; Özdemir ve ark., 2015; Pesnya, 2013; Sepet ve ark., 2014). Bitki sitogenetiği hala doğal ve insan faktörlerinin neden olduğu kromozomal değişiklikler yaşamaktaydı (Andronic, 2015; Gupta, 2006). Bitkiler metalleri topraktan alır ve yapraktan kök uçlarına kadar bitkinin her yerinde birikirler (Baranowska-Morek ve Wierzbicka, 2004; Maestri ve ark., 2010; Sepet ve ark., 2014). Bazı kimyasallar bitki büyümesi ve tohum çimlenmesine olumlu etkide bulunurken bazıları ise olumsuz yönde ve çimlenmeyi engelleyici şekilde etkide bulunurlar (Salazar-Mercado ve ark., 2019).

DNA, metal iyonlarını bağlamak için fosfat oksijen atomları, riboz hidroksiller, baz halkası nitrojenleri ve siklik baz keto grupları gibi dört potansiyel bölgeye sahiptir (Oliveira ve ark., 2008). Anastassopoulou (2003), geçiş metalleri sıklıkla dolaylı olarak fosfat gruplarına ve doğrudan yukarıda bahsedilen DNA'daki bazlara olmak üzere ikiden fazla farklı bölgeyi kullanır. Metal iyonları ile DNA arasındaki bağlantı, metal iyonlarını çevreleyen koordine edici su moleküllerinin hidrojen bağlanması yoluyla kurulur. Bazlara metal bağlanması genellikle baz çiftindeki hidrojen bağının kopmasına neden olur ve DNA yapısının çift sarmalını zayıflatır ve şeker konformasyonunu dolaylı olarak etkiler (Anastassopoulou, 2003).

Metaller, konsantrasyonları belirli bir noktaya ulaşana kadar büyüme üzerinde olumlu etkiye sahiptir (Bhargava ark., 2012; Çanlı, 2018; Tangahu ark., 2011) ve ayrıca bitki içindeki kromozomların yapısını da değiştirmektedir (Çanlı, 2018); Özdemir ve ark., 2015). Çelik ve ark. (2010) çalışmalarında kromozom değişiklik türlerini belirlemiştirlerdir. Çeşitli kaynaklarda kromozomlardaki altı tür değişiklik; köprüler, C-mitoz, fragmanlar, gecikmeler, çok kutupluluk ve yapışkanlık olarak adlandırılmıştır (Kuchy ve ark., 2016; Özkul ve ark., 2016). Ayrıca, Utsunomiya ve ark. (2002)

anormallikleri kromozom ayrımı, sitokinez yokluğu, sitomiksis, hücre füzyonu, düzensiz hücre şekli, kromozom köprüleri ve genomik ayrılma olarak tanımladılar. Ayrıca kromozomlardaki değişikliklere ilişkin olarak köprü kromozomu, kromozomal yapışma, kromozom kırılması, kromozom dağılımları, kromozom küçülmesi, balık kılçığı, halka kromozomu gibi şekillerine göre yapılan bir sınıflandırma daha bulunmaktadır (Tablo 1, Şekil 1). Abdelsalam ve ark. (2018) bu anormallikleri metafazda yanlış yönelim, kromozomal kırılma, metafazik plaka distorsiyonu, iç disfonksiyonu, yapışkanlık, metafazda anormal hareket, parçalanma, saçılma, eşit olmayan ayrılma, saçılma, kromozomal boşluklar, çok kutuplu anafaz, erozyon ve dağıtılmış ve gecikmeli kromozomlar.

Metallerin sitogenetik etkisi son araştırma çalışmalarının odağında kalmaya devam edecek gibi görünmektedir (Çanlı, 2018; Janas ve ark., 2010; Kıran ve Şahin, 2005; Özdemir ve ark., 2015; Sepet ve ark., 2014).

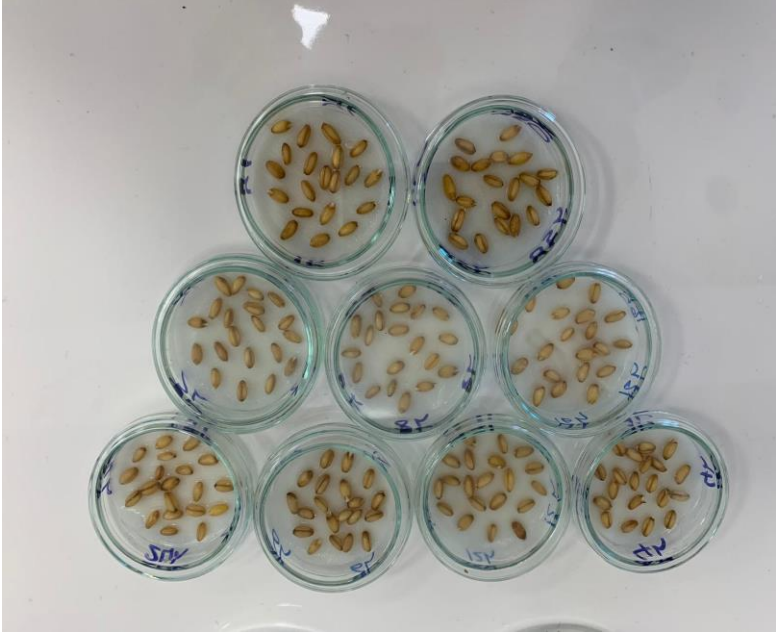
Sözen ve ark. (2010) bakır, demir, magnezyum ve çinko gibi metallerin çimlenme üzerine etkilerini incelemiştir. Değişik bitki tohumlarının metallerle farklı tepkiler verdiğini göstermişlerdir. Magnezyum (Mg) asidik ortamlara karşı kaplama sağlayarak korozyona karşı sağlaması nedeniyle sanayide kullanılmaktadır (Tezcan ve Tezcan, 2007). Mg hakkındaki bazı araştırmalarda tohum büyümesi gelişmesi ve çoğalması üzerine olumlu etkileri görülmüştür (Mittal ve ark., 2018; Movahhedy-Dehnavy ve ark., 2009). Bir diğer çalışmada buğday üzerinde Mg emiliminin büyümeye katkısına pozitif yönde katkı yaptığı görülmüştür (Abbas ve ark., 2011). Mg eksikliğinin eksiklik indeksine göre 0 ile 1 arası değerlendirmede 0,66 değerine kadar tolerans gösterdiği ortaya konmuştur (Barman ve ark., 2017). Bitkilerin hücre duvarında kalınlaştırma ve dayanıklılığı arttırmaya Mg kullanımının etkisi olduğunu Humpries ve ark. (2016) bulmuşlardır. Seregin ve Kozhevnikova (2005) ve Kudo ve ark. (2015) metallerin mısır tohumlarının çimlenmesini şu sırayla engellediğini bulmuşlardır: Mg > Cd > Ni ≈ Pb > Mn. Fernando ve Lynch (2015) fitotoksik etki açısından Mg'yi incelemiştir. Bitkilerde metal kirliliğinin mekanizması hakkında daha önce yapılan araştırmalar Mg'nin bitkilere kolayca geçebildiğini göstermiştir (Çelik ve ark., 2004; Lemtiri ve ark., 2016; Manzatu ve ark., 2015).

Buğday, büyüme sürecinde ve vücudun her yerinde metal toksisitesi gösterebilmesi nedeniyle tercih edilmektedir (Abedi ve Majiri, 2020). Buğday tohumlarının katyon tutma kapasitelerinin geniş olması, katyonların köklerden itibaren kolaylıkla daha yüksek yerlere iletilmesi buğdayı cazip hale getirmiştir. Buğdaya uygulanan farklı metal iyonlarının seçicilikteki farklılığa bağlı olarak hücrelerde birikiminin değişiklik gösterdiği Abedi ve Majiri (2020) tarafından tespit edilmiştir. Janas ve ark. (2010) mercimek vakuollerinde ve kök hücre duvarlarında bakır iyonlarının birikiminin meydana geldiğini belirtmişlerdir. Çanlı (2018), buğday yanında *Lens culinaris*'te baryum (Ba) ve vanadyum (V) iyonlarının neden olduğu sapmanın belirlenmesine odaklanmıştır. *Lens culinaris* ile ilgili çeşitli çalışmalar olmasına rağmen (Sepet ve ark, 2014), buğday üzerine yapılmış ve magnezyumun kromozomal değişim üzerindeki etkisini anlamaya yönelik herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Ayrıca hiçbir bitkinin tohumunda ppm'in üzerindeki metal konsantrasyonları da tespit edilmeye çalışılmamıştır.

Bu çalışmada, *Triticum aestivum*'un farklı zaman dilimlerinde Mg maruziyeti sonucunda bitkinin kök ucu hücrelerini nasıl etkilediği araştırılmıştır. Mg'nin hücre bölünmesi ve kromozomal anormallikler üzerindeki etkisini ve Mg'nin DNA ile kimyasal olarak nasıl reaksiyona girdiğini anlamak bu çalışmanın ana hedefleriydi.

HESAPLAMA YÖNTEMİ

Araştırmada Mg'nin etkilerini görebilmek için 14 (2n) kromozomlu buğday tohumları tercih edildi. Buğday fidelerinin kök uçlarına yerleştirilen meristematik hücreler, bitki sitogenetiğinde (Singh, 2003) anlatıldığı gibi mikroskopik kromozom incelemesi için hazırlanır.



Şekil 1. Laboratuvar uygulaması

Tohumlar sağlam, dolgun ve eşit büyüklükte olmalarına göre seçilmiştir. Tohum kontaminasyonunu önlemek amacıyla %10'luk sodyum hipoklorit içerisinde 10 dakika bekletilmiştir (Sepet ve ark., 2014). Aşırı hipokloritin uzaklaştırılması için tohumlara birkaç kez (5 kez) distile su uygulanmış ve daha sonra tohumlar 25°C'de filtre kağıtları üzerinde kurutulmuştur. Zaman parametresi için 1.0 mol L⁻¹(M) Mg standart çözeltisi oda sıcaklığında bir beher içindeki tohumlara maruz bırakıldı. Tohumlar 1/2, 1, 2, 4, 6, 8, 12, 16, ve 24 saatlik süreyle kontrol amaçlı Mg standartlarında tutuldu (Şekil 1). Daha sonra tohumların üzerinde kalan metal solüsyonu uzaklaştırmak için distile su kullanıldı ve 20–25 °C'de petri kaplarında çimlendirildi. Fiksasyon için kök uçları 1,5-2 cm ucundan kesilerek fiksatif etil alkol-glasiyel asetik asit solüsyonunda (3:1 oranında) bırakılır. Stok kök uçları Feulgen yöntemiyle (Bozdağ ve ark., 2023) boyanarak daha detaylı incelemeye hazır hale getirildi. Hücre anomalilerinin mikroskopik tespitinde homolog alanlar tercih edildi. Mitotik hücre sayısı belirlendi. Hücrelerde kromozomal anormalliklerin varlığı ve sıklığı tespit edildi. Preparatların fotoğraflanması için motorlu taramalı Leica DM 3000 mikroskop kullanıldı.

Her uygulama için toplam 400 hücre sayıldıktan sonra, aşağıdaki denklemle mitotik indeks (MI) elde edildi (Prates ve ark., 2000):

$$MI = (m/T) \times 100$$

Burada: m = mitoz bölünen hücre sayısı, ve T = toplam hücre sayısı.

BULGULAR

Bitkilerde hüresel anormallikler kendiliğinden veya bir metale fiziksel maruz kalmanın bir sonucu olarak ortaya çıkabilir (Hemachandra ve Pathiratne, 2015). DNA kırılmaları, DNA sentezinin inhibisyonu ve yapıdaki veya DNA kromozomlarının toplam sayısındaki değişen DNA replikasyonu gibi anormalliklerle karakterize edilirler (Morais-Leme ve Marin-Morales, 2009; Restrepo ve ark., 2012; Russel, 2002).

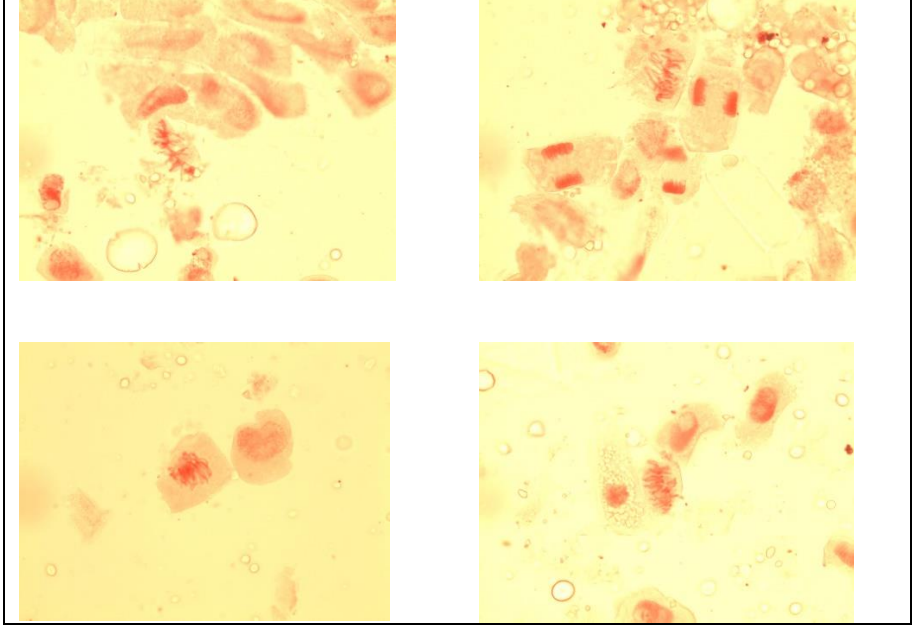
Tablo 2. *Triticum aestivum*'un Farklı Zaman Periyodundaki Kök Ucu Hücrelerinin Mitotik İndeksi ve Mg maruziyetinden etkilenen hücrelerin yüzdeleri

Süre (Saat)	Mitotik ndeks ± *S.D.	Çimlenmiş tohumlar (%)	Etkilenen hücrelerin yüzdesi	Normal hücrelerin yüzdesi
1/2	20±4.75	100	10.9 %	89.1%
1	19±5.10	95	9.1%	90.9%
2	19±3.82	95	14.3%	85.7%
4	16±4.14	80	19.2%	80.8%
6	16±3.43	80	17.4%	82.6%
8	15±1.94	75	15.1%	84.9%
12	17	85	-	-
16	18	90		
24	14	70		
Kontrol Grup	20±3.35			

*S.D. = Standart Sapma

Zaman değişkenine göre değerlendirme

Tablo 1, bitki hücrelerindeki mitoz derecesini gösteren mitotik indeksi (MI) temsil etmektedir. ½, 1 ve 2 saatlik maruz kalma için MI benzer sonuçlar verir (sırasıyla 20, 19 ve 19), ancak özellikle 8 saatlik maruz kalma sonrasında mitozdaki hücrelerin yüzdesinde dramatik bir azalma meydana gelir. Fidelerde mitotik hücre bölünmesinin artmasında farklı zaman periyotlarında Mg standart solüsyon uygulaması ortaya çıkmıştır. ½-4 saat arasında mitotik hücre bölünmesinin derecesi azaldı. 8 saatlik uygulamadan sonra tekrar yükselmeye başladı ve her periyotta maruz kalma sonrasında sürekli fideler gözlemlendi. Kontrol grubu, her uygulama döneminde fidede daha fazla mitotik hücre bölünmesi gösterdi (Tablo 1).



Şekil 2. Görülen bazı anomaliler

Hücre bölünmesinin yanı sıra Mg uygulamasından sonra hücrelerde çeşitli anormallikler de tespit edildi (Şekil 1). 1/2 saatte araştırılan kromozom anormallikleri balık kılıcı ve köprü kromozomu içindi. 1 saatte kromozom dağılımı, köprü kromozomu ve balık kılıcı gözlemlendi. 2 saatlik temas süresi boyunca balık kılıcı, köprü kromozomu ve kromozom dispersiyonu

kaydedilirken, 2 saatlik uygulamada at kromozom dispersiyonu ve at köprü kromozom anormalliği tespit edildi. 4 saatlik uygulama sonucunda balık kılıçığı ve halka kromozomunda anormallik ortaya çıktı. 8 saatlik uygulama sonunda balık kılıçığı, kromozom dağılımı, kromozom kırılması ve halka kromozomu oluştu. En sık görülen anormallik olarak kromozom dispersiyonu tespit edildi. Tüm uygulama saatleri boyunca kromozom yapışması, kromozom dağılımı ve köprü kromozomu gözlemlendi. Kromozom dağılımlarının sayısı 4 saatlik uygulamada en yüksekti. 2 saat hariç tüm uygulama periyotlarında kromozom kırılması tespit edildi. Balık kılıçığı ve kromozom yapışması 1 saatlik uygulamada en yüksek düzeyde belirlendi. 2. ve 4. saatlerde en yüksek sayıda kromozom yapışması gözlemlendi. Köprü kromozomu 1, 2 ve 4 saatlik uygulamada yüksek düzeyde belirlendi. Uygulamanın 4. saatinde kromozom kırılmasının yüksek düzeyde olduğu ve 4. saate kadar anormalliğin azaldığı görüldü. Halka kromozomu 2 ve 8 saatlik uygulamada gözlemlendi. Tüm uygulama sürelerinde kromozom küçülmesi görüldü.

Kimyasal değerlendirme

Sabit maruz kalma süresindeki konsantrasyon değişimi göz önüne alındığında, Mg konsantrasyonunun artırılmasının bitkiden daha yüksek Mg alımına yol açtığını söylemek açıktır. Bu, maruz bırakma çözeltisindeki daha fazla Mg iyonunun, Mg iyonlarının bitkinin anormal DNA hücrelerinde normal hücrelere göre daha fazla tutulmasına neden olabileceğini göstermektedir.

DNA'daki baz ve şeker bağlanarak nükleozid molekülünü oluşturur. Baz ile şeker arasında glikozit bağı kurulur. Fosfodiester veya monosakkaritlerin arasındaki bağların kopmasıyla sakkaritler veya monofosfata bağlı esterler arasındaki bağların oluştuğu, DNA'da kromozomal değişiklikler ve anormalliklerin olduğu gözlenir. Bazlar arasındaki hidrojen bağları DNA yapısını bir arada tutar. O-bağlı monoglikozidlerin metal kompleksleri CAD üzerine neredeyse tamamen şeker kalıntılarını (glikoz veya ramnoz) kaybederken, C-bağlı monoglikozidlerin metal kompleksleri dehidrasyonla birlikte yoğun çapraz halka bölünmelerine maruz kalma eğilimindedir. Zhang ve ark., 2004).

SONUÇ

DNA'daki metal iyonları ile baz ve şeker arasındaki kimyasal bağlanma, yeni moleküllerin oluşmasına neden olmuş ve bu da bitkinin DNA dizisinde çeşitli anormalliklerin ortaya çıkmasına neden olmuştur. Benzer bir çalışmada Oliveira ve ark. (2008), Pb iyonlarının özellikle DNA'nın adenin içeren bölümleriyle etkileşime girdiğini ve bunun oksidatif etkilerle sonuçlandığını bulmuşlardır. Şeker konformasyonunda önemli olan nükleik asitlerin konformasyonu, metal iyonunun DNA'da nasıl hareket ettiğine bağlıdır (Anastassopoulou, 2003). Metal iyonları, metali bazlara bağlayarak baz çifti hidrojen bağını bozmanın ve çift sarmalı dengesizleştirmenin yanı sıra, aşırı negatif yüklü fosfat gruplarını da nötralize edebilir ve sarmalın stabilizasyonuna neden olabilir. Tüm bu değişiklikler bitkilerin DNA'sında farklı anormalliklerin oluşmasını etkiler.

KAYNAKÇA

- Abbas, G., Khan, M. Q., Khan, M. J., Tahir, M., Ishaque, M., & Hussain, F. (2011). Nutrient uptake, growth and yield of wheat (*Triticum aestivum* L.) as affected by manganese application. *Pakistan Journal of Botany*, 43(1), 607-616.
- Abdelsalam N. R., Abdel-Megeed A., Ali H.M., Salem M.Z.M., Al-Hayali M.F.A., Elshikh, M.S. (2018). Genotoxicity effects of silver nanoparticles on wheat (*Triticum aestivum* L.) root tip cells. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. **155**: 76-85.
- Aksoy Ö., Deveci A. (2012). The Investigation of the Cytotoxic Effects of Some Pesticides on Soybean (*Glycine max* L.) *Cytologia* **77**(4): 475–483
- Alcaraz-Lopez C., Botia M., Alcaraz C.F., Riquelme F. (2003). Effects of foliar sprays containing calcium, magnesium and titanium on plum (*Prunus domestica* L.) fruit quality. *Journal of Plant Physiology*. **160**(12): 1441–1446.
- Anastassopoulou, J. (2003). Metal–DNA interactions. *Journal of Molecular Structure* **651–653**: 19–26.
- Andronic, L. (2012). Viruses as triggers of DNA rearrangements in host plants. *Can. J. Plant Sci.* **92**: 1083-1091.
- Awad-Allah, E. F., El-Seehy, M. A., Elsokkary, I. H., & Salam, A. S. A. A. (2019). Zinc amelioration of cadmium cytogenetic disorder during germination of wheat (*Triticum aestivum* L.) grains. *International Journal of Plant Research*, 9(1), 14-8.
- Barman, A., Pandey, R. N., Singh, B., & Das, B. (2017). Manganese deficiency in wheat genotypes: Physiological responses and manganese deficiency tolerance index. *Journal of Plant Nutrition*, 40(19), 2691-2708.
- Bozdağ, B., Özdemir, C., Özdemir, A., Vural, Y., & Vural, S. (2023). Bakla (*Vicia faba* L.) Kök Ucu Hücrelerinde Nonilfenolün Sitogenetik Etkilerinin İncelenmesi. *Journal of New Results in Engineering and Natural Sciences*, 2023(18), 40-52.
- Çanlı M. (2018). A new perspective to aberrations caused by barium and vanadium ions on *Lens culinaris* Medik, *Ecotoxicology and Environmental Safety*. **160**: 19–23.
- Çelik, M., Aksoy, H., & Yılmaz, S. (2010). Evaluation of beauvericin genotoxicity with the chromosomal aberrations, sister-chromatid exchanges and micronucleus assays. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 73(7), 1553-1557.

- Çelik A., Kartal A., Akdoğan A., Kaska Y. (2005). Determining the heavy metal pollution in Denizli (Turkey) by using *Robinio pseudo-acacia* L., Environmental International. **31**(1): 105-112.
- Darlington C. D., La Cour L. F. (1976). The Handling of Chromosomes. Allen and Unwin.
- Fernando, D.R., Lynch, J.P. (2015). Manganese phytotoxicity: new light on an old problem, Annals of Botany, 116(3), 313–319.
- Garlich N., Cruz C., Silva A.F., Malaspina I.C., Ferreira R.G., Tedesque M.G., Pitelli R.A., Bianco S. (2016). Effectiveness of Diquat, Copper Hydroxide, Copper Oxochloride and their Association in Control of Submerged Macrophytes *Ceratophyllum demersum*, Planta Daninha. **34**(1): 117-123.
- Gupta P.K. (2006). Plant cytogenetics: A re-birth in twenty-first century. Indian Journal of Crop Science, **1**(1-12): 1-7.
- Hemachandra C., Pathiratne A. (2015). Assessing toxicity of copper, cadmium and chromium levels relevant to discharge limits of industrial effluents into inland surface waters using common onion, *Allium cepa* bioassay Contam. Toxicol., **94** (2): 199-203.
- Humphries, J. M., Stangoulis, J. C., & Graham, R. D. (2016). Manganese. In Handbook of plant nutrition (pp. 367-390). CRC Press.
- Janas K.M., Zielińska-Tomaszewska J., Rybaczek D., Maszewski J., Posmyk M.M., Amarowicz R., Kosińska A. (2010). The impact of copper ions on growth, lipid peroxidation, and phenolic compound accumulation and localization in lentil (*Lens culinaris* Medik.) seedlings. J Plant Physiol. **167**(4): 270-276.
- Kıran Y., Şahin A. (2005). The effects of the lead on the seed germination, root growth and root tip cell mitotic divisions of *Lens culinaris* medik. Gazi University Journal of Science. **18** (1):17–25.
- Kozhevnikova A. D., Seregin I. V., Bystrova E. I., Belyaeva A. I., Kataeva M. N., Ivanov V. B. (2009). The Effects of Lead, Nickel, and Strontium Nitrates on Cell Division and Elongation in Maize Roots. Russian Journal of Plant Physiology. **56** (2): 242–250.
- Kudo, H., Kudo, K., Uemura, M., and Kawai, S. (2015). Magnesium inhibits cadmium translocation from roots to shoots, rather than the uptake from roots, in barley. Botany. **93**: 345–351.
- Lemtiri, A., Lienard, A., Alabi, T., Brostaux, Y., Cluzeau, D., Francis, F., and Colinet, G. (2016). Earthworms *Eisenia fetida* affect the uptake of heavy metals by plants *Vicia faba* and *Zea mays* in metal-contaminated soils. Applied Soil Ecology. **104**: 67–78.
- MacMillan, J.P., Park, J.W., Gerstenberg, R., Wagner, H., Köhler K., and Wallbrecht P. (2005). Strontium and strontium compounds, in

- Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry (7th ed.): Weinheim, Germany, VCH Verlagsgesellschaft mbH, A25, p321–327.
- Manzatu C., Nagy B., Ceccarini A., Iannelli R., Giannarelli S., Majdik C. (2015). Laboratory tests for the phytoextraction of heavy metals from polluted harbor sediments using aquatic plants. *Marine Pollution Bulletin*. **101**: 605–611.
- Marin A.R., Masscheleyn P.H., Patrick W.H. Jr. (1992). The Influence of Chemical Form and Concentration of arsenic on rice growth and tissue arsenic concentration. *Plant and Soil*. **139**: 175-183
- Mittal, A., Chhibber, S., & Madan, Z. (2018). The effect of manganese on antioxidant enzymes activity on the wheat seedling. *Int J Pharm Biol Sci*, 8(1), 92-98.
- Movahhedy-Dehnavy, M., Modarres-Sanavy, S. A. M., & Mokhtassi-Bidgoli, A. (2009). Foliar application of zinc and manganese improves seed yield and quality of safflower (*Carthamus tinctorius* L.) grown under water deficit stress. *Industrial Crops and Products*, 30(1), 82-92.
- Morais-Leme D., Marin-Morales M. (2009). *Allium cepa* test in environmental monitoring: a review on its application *Mutat. Res.*, **682**: 71-81.
- Oliveira S.C.B., Corduneau O., Oliveira-Brett A.M. (2008). In situ evaluation of heavy metal-DNA interactions using an electrochemical DNA biosensor. *Bioelectrochemistry*. **72**: 53-58.
- Özdemir A., Bozdağ B., Sepet H., Parlak Y., Kocabaş O., Ereeş F.S., Özdemir C. (2015). Cytogenetic effects of ⁹⁹technetium on meristematic cells of root tips of *Vicia faba* L. and statistical comparison. *Caryologia*. **68** (3): 200–206.
- Pesnya D.S. (2013). Cytogenetic effects of chitosan-capped silver nanoparticles in the *Allium cepa* test, *Caryologia*. **66** (3): 275-281.
- Prates H.T., Paes J.M.V., Pires N.D.M., Filho I.A.P., Magalhaes P.C. (2000). Efeito do extrato aquoso de leucena na germinação e no desenvolvimento do milho. *Pesq Agropec Bras*. **35**(5): 909-914.
- Restrepo R., Reyes D., Ortiz M.C., Ruiz F.A.R., Kouznetsov V. (2012). Aberraciones cromosomales en bulbos de cebolla *Allium cepa* inducidas por moléculas híbridas 4-aminoquinolónicas *Univ. Sci.*, **17**(3): 253-261.
- Russel P. (2002). Chromosomal mutation B. Cummings, Genetics, Pearson Education Inc, San Francisco.
- Salazar-Mercado, S. A., Torres-León, C. A., & Rojas-Suárez, J. P. (2019). Cytotoxic evaluation of sodium hypochlorite, using *Pisum sativum* L as effective bioindicator. *Ecotoxicology and environmental safety*, 173, 71-76.

- Saxena P.N., Murthy R.C., Gupta S.K. (2009). Evaluation of cytogenetic effects of deltamethrin in root meristem cells of *Allium sativum* and *Allium cepa*: A possible mechanism of chromosome damage, *Toxicological & Environmental Chemistry*. **91**(3): 577-594.
- Sepet H., Çanlı M., Özdemir A., Bozdağ B., Özdemir C. (2014). Cytogenetic effects of ⁴⁸Titanium (⁴⁸Ti) on meristematic cells of root tips of *Lens culinaris* Medik, *Pakistan Journal of Botany*. **46**(1): 101-110.
- Silva Jr. A.C., Gonçalves C.G., Scarano M.C., Pereira M.R.R., Martins D. (2018). Effect of Glyphosate on Guineagrass Submitted to Different Soil Water Potential *Planta Daninha*. **36**: 1-12.
- Singh R.J. *Plant Cytogenetics* (2nd Ed.). CRC Press: Boca Raton, FL, USA. 2003.
- Smical A.I., Hotea V., Oros V., Juhasz J., Pop E. (2008). Studies on Transfer And Bioaccumulation Of Heavy Metals From Soil Into Lettuce, *Environmental Engineering and Management Journal*. **7**(5): 609-615.
- Sözen, E., Yılmaz, M., Çolak, G., & Yücel, E. (2010). Alkali metal tuzları NaCl, KNO₃, kuvvetli asit H₂SO₄ ve bazı ağır metallerin CuCl₂, FeCl₃, MgCl₂ ve ZnCl₂ nohut *Cicer arietinum* tohumlarının çimlenmesi üzerine ekotoksikolojik etkileri. *Biyolojik Çeşitlilik ve Koruma*, **3**(3), 64-71.
- Tangahu, B. V., Sheikh Abdullah, S. R., BaMni, H., Idris, M., Anuar, N., & Mukhlisin, M. (2011). A review on heavy metals (As, Pb, and Hg) uptake by plants through phytoremediation. *International journal of chemical engineering*, 2011, 1-31.
- Utsunomiya KS, Bione NCP, Pagliarini MS. (2002). How many different kinds of meiotic abnormalities could be found in a unique endogamous maize plant? *Cytologia*. **67**: 169-176.
- Zhang J., Brodbelt J.S., Wand J. (2005.) Threshold Dissociation and Molecular Modeling of Transition Metal Complexes of Flavonoids. *J Am Soc Mass Spectrom*. **16**: 139–151.

BÖLÜM 15

BİYOKOROZYON

Doç. Dr. Bekir Sıtkı ÇEVİRİMLİ¹

DOI: <https://dx.doi.org/10.5281/zenodo.10384234>

¹ Gazi Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Bölümü, ORCID: 0000-0001-9686-7511

GİRİŞ

Metal malzemelerin biyolojik bozulması, biyokimyasal korozyon, biyokorozyon, mikrobiyal korozyon, bakteriyel korozyon, mikroorganizmalar tarafından oluşturulan korozyon yada MIC/CIM bütün bu terimler aynı gerçeği ifade etmekte ve çeşitli mikroorganizmaların, bakterilerin, mantarların korozyon olayındaki belirleyici, etkin ve kesin rolünü ifade etmektedir. Söylemek gerekir ki, metal malzemelerin yüzeyinde, bulunmuş oldukları ortamlarda ve koşullarda bulunan mikroorganizmaların birçoğu yaşar ve çoğalabilir, bazıları da zamanla beraber çeşitli korozyon mekanizmaları geliştirerek metalin bozulmasına neden olan koşulları yaratabilirler.

Bu mikroorganizmalar malzeme yüzeyinde bir film tabakası oluşturarak biyokorozyon mekanizmalarının gelişimine yol açarlar. Bu film tabakası "biyofilm" olarak da adlandırılmaktadır. Bu tür korozyon aktivitesi öncelikle çeşitli ortamlar etkisiyle metal yüzeydeki bu biyofilm tabakanın oluşumuyla başlamakta ve gelişmektedirler. Biyokorozyon çeşitli metaller, karbon ve paslanmaz çelikler, alaşımlar üzerinde olduğu gibi ayrıca (bozulma faktörü olarak) taş, beton, plastikler, ahşap ve diğer kompozit yapı malzemeleri üzerinde de etkili olabilmektedirler.

Metal Malzemedeki Biyofilm ve Mikrobiyolojik Korozyon

Biyofilmler, hemen hemen tüm yüzeylerde, çeşitli ortamların elverişli koşullarında gelişme özellikleri olan bazı mikroorganizmaların oluşturdukları biyotabakalardır. Biyofilmlerin varlığı endüstri ve tıp alanlarında, önemli problemlerin bir kaynağı gibi karşımıza çıkmaktadır. Bununla birlikte gelişim mekanizmalarının benzerliği dolayısıyla başta metal olmak üzere çeşitli yapı malzemelerinde de bu biyoaktivitelerin varlığı birtakım bozulma mekanizmalarının gelişimine katkıda bulunmaktadır. Bunlardan biri de metal malzemedeki ortaya çıkan biyokorozyon olayıdır.

Mikroorganizmaların neden olduğu korozyon (MIC, CIM) (MIC=Microbiologically Influence Corrosion) bir başka ifadeyle, biyokorozyon olgusu yüzyılın başlarından beri etüt edilen bir konudur. Bu korozyon türü gerek çeşitli strüktürlerin, gerek yapıların birçok metal

malzeme elemanlarının bozulmasıyla sonuçlanan aktiviteler neden olmakta, dolayısıyla ülkeler ekonomisi açısından da maddi kayıplara neden olan bir olgu olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu çalışmada mikroorganizmalar tarafından meydana getirilen biyofilmin oluşum mekanizmaları ve buna bağlı olarak gelişen biyokorozyon aktiviteleri ele alınmakta ve bu alanda yapılmış çalışmaların genel bir değerlendirilmesi yapılmaktadır.

A- Ortam, Mikroorganizmalar ve Biyofilm

Biyokorozyonun, yeni bir korozyon formu olmadığı, fakat pek sık olarak üç faktörün gelişmesiyle sonuçlanan bir olay olduğunun altını çizmek gerekir. Bu faktörler:

- 1- Genellikle az agresif olan sulu bir ortam
- 2- Ortamın etkisinde kalmış bir malzeme
- 3- Varlıkları genellikle gözden kaçarak ihmal edilmiş ve dikkate alınmamış çeşitli türdeki mikroorganizmalar. (Şeki1-1)

Korozyona neden olan biyofilm bağımsız organizmaların, genel olarak da mikroorganizmaların, yüzeyde birikmesiyle gelişme göstermekte ve sonuçta ortamdaki oksijen konsantrasyonu içinde metal ve biyofilm tabakanın etkileşimleri biyokorozyon (MIC) oluşumuna neden olmaktadır.

Biyofilm kavramı daha çok tıp, biyoloji, dişçilik, mikrobiyoloji ve jeoloji gibi birbirinden farklı çeşitli bilim alanlarında bazı mikrobiyal faaliyetleri ifade etmek için kullanılmakla birlikte, oluşum ve gelişme formasyonlarının benzerliği açısından değerlendirildiğinde, yapı malzemelerinde de bu anlamda çeşitli biyoaktivitelerin olduğu görülür. Dolayısıyla biyofilm uygun ortam ve koşullarda her türlü (toksin özellik taşıyan malzemeler dışında) malzeme üzerinde gelişebilirler. Örneğin Tatnall Kôğitların bulunduğu bir ortamda gelişen ve paslanmaz bir çeliğin korozyonuna neden olan biyofilmin, inorganic tortulardan ve hava ortamında gelişen mikroorganizmalar kadar (Pseudomonas, Aerobacter, Flavobacterium, Bacillus) havasız ortamlarda gelişen organizmalardan da (Desulfibrio, Desulfatamaculum, Clostridium) oluşabildiğini belirtmektedir.

Biyokorozyon, bir metalin elektrokimyasal olarak çözünmesidir. Bu elektrokimyasal reaksiyonlar metalle yüzeydeki biyolojik yapının karşılıklı etkileşimi ile birçok aşamada gerçekleşmektedir. Biyokorozyonun ilk aşaması zorunlu olarak metal yüzeyinde gelişen film formasyonundan başlamaktadır. Bununla birlikte bir biyofilm tabakasının her zaman için bir biyokorozyona neden olmadığını belirtmek gerekir. Biyotabaka ile biyokorozyon arasında her zaman bir ilişki de olmayabilir. Korozyona neden olan bakteriler farklı metabolik özelliklere sahiptirler. Bunların demir iyonlarını ve sülfürleri oksitleyici, oksijeni, sülfatlar, tiosülfatları ve demiri indirgeyici bir yetenekleri vardır.

Ortam ve ortamın fiziko-kimyasal özellikleri de biyokorozyon aktivitelerinde belirleyici bir rol oynamaktadır. Bilindiği gibi ortamlar gaz, sıvı ve katı maddelerden meydana gelmektedirler. Bu farklı ortamların sahip oldukları sıcaklık, pH değerleri, oksijen miktarları, içerdikleri organik ürünler, nem miktarları gibi fiziko-kimyasal bileşenler mikrobiyolojik formasyonların gelişimlerinde etkili olmaktadır. Örneğin deniz ortamı metaller için oldukça agresif ve kompleks bir ortamdır. Malzemenin biyolojik, fiziksel, kimyasal, elektrokimyasal ve mekanik olarak bozulma koşullarını doğurabilecek bir niteliğe sahiptir. İçermiş olduğu tuz, pH, klorofiller, monosakkaridler, polisakkaritler, amino asitler, yağ asitleri gibi organik maddeler ve oksijen miktarına bağlı olarak aktivitesini göstermektedir. Zayıf bir alkali olan deniz ortamında pH: 7 - 8,4 arasında değişebilir. Korozyon gelişiminde etkili olan pH değişimleri su ortamındaki çözünmüş oksijen miktarına bağlı olarak da farklılıklar gösterir. Bazı organizmaların fotosentezik aktiviteleri de burada etkili olmaktadır.

Oksijenin fazla üretimi karbondioksitin azalmasına ve dolayısıyla pH'nın artmasına neden olurken, organik yapıların oksijen tüketimi CO₂ üreterek sudaki oksijen oranını azaltmakta, dolayısıyla pH oranı buna paralel olarak da azalmaktadır.

Metal malzemelerin karşı karşıya kaldığı çok agresif gibi görünen bakteriler sülforegen türü bakterilerdir. Bunlar; Sülfat indirgeyiciler (BSR) ve Tiosülfat indirgeyiciler (BTR) olmak üzere iki önemli grup oluştururlar. Ayrıca hava ortamında yaşayan demir bakterilerini de

unutmamak gerekir. Bunlar demir iyonlarının oksidasyonu ve tüketimi ile enerji sentezleyerek yaşarlar. Bu bakteriler demir ve çelik gibi karbon alaşımli metallerde çukurcuk korozyonuyla sonuçlanan aktivitelere neden olmaktadır:

Feugeas farklı alaşım çelikleri üzerinde meydana gelen biyofilm aktivitelerini, bu oluşumlara neden olan bakterileri ve biyokorozyon mekanizmalarını araştırmış ve bunları (BSR'ler, asit üreten bakteriler, Desulfibrio türleri, kimliği belirsiz hava ortamında gelişen bakteriler, Clostridia, Butyribacteria, Pseudomonas, mantarlar (nyphes) vs) şeklinde ifade etmektedir. Bir diğer çalışmada ise, sülfür (BSR) bakterilerinin tiplerini, gelişme koşullarını ve korozyon aktivitelerini incelemiş, bunların yuvarlak ya da oval şekilde olabildiklerini, 20 ila 80 C° aralığındaki sıcaklık koşullarında gelişebildiklerinden, oksijensiz ortamda gelişen bakteri gurubundan olduklarını, metabolizmalarının enzimatik sistemde moleküler hidrojeni oksitleyerek korozyonda rollerinin olduğunu belirtmiştir.

Farklı alaşımli çelikler üzerinde çeşitli ortamlarda bakterilerin meydana getirdiği biyofilm oluşumları ve aktiviteleri konusunda da çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Dowling ve Rignas farklı inoxydable çeliklerin, gerek D. desulfuricans, gurubu gerekse D.Vulgaris gurubu olsun, farklı ortamlardaki (FeS koruyucu filmir.in formasyonunu engelleyebilen laktik + amonyum sülfat ortamı) davranışlarını incelemişler ve 4-ay sonra elektron mikroskobu ile yapılan gözlemlerde taneler arası korozyona bağlı bir çukur korozyonunun geliştiği gözlemiştir.

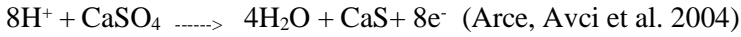
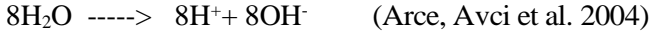
BSR'ler 40' dan fazla tür oluşturmaktadırlar. 150 çeşidi iki alanda dağılmışlardır. Archaea ve Bacteria. Bunlar oksijensiz ortamlarda bulunan ve gelişen, sülfat, sülfür, tiyosülfat gibi kükürt bileşiklerini indirgeyen bakterilerdir. Elektron alıcı Desulfibrio türünün birçok çeşidi fumarat veya nitrat kullanarak gelişebilirler. BSR' ler genel olarak elektron alıcısı gibi sülfatlar, elektron verici gibi yüzeydeki birçok kalıntıları yada karbon kaynaklarından; asitleri (laktik, fumarat, asetat) hidrojeni, alkollerden (metanol, etanol, propanol), doymuş hidrokarbürlerin büyük moleküllü yağ asitlerini, basit aromatik

bileşiklerini (fenol, benzen) ve şekerleri (früktoz) kullanmaktadırlar.

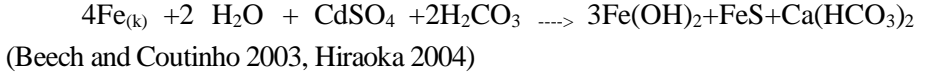
Bunlardan en yaygını olanı belirtildiği gibi, yetersiz havalandırılmış ortamlarda yaşayan, sülfatları (genellikle CaSO_4), H_2S ve sülfürleri indirgeyen bakterilerdir. Bu bakteriler *Desulfibrio* gurubundandır. Metalin bozunması genellikle çukurcuk (ya da kuyucuk) korozyonu türündendir.

Korozyona uğrayan metalin demir olması durumunda sülfat indirgenmesi aşağıda verilen reaksiyonlardan oluşur:

Anodik olay: Katodik olay:



Toplam olay:



B- Metalde Biyofilm Oluşumu

Metal üzerinde biyofilm tabakasının oluşması ve gelişmesi için öncelikle fiziko-kimyasal olarak mikroorganizmaların metal yüzeyine tutunmaları, yüzey tarafından kabul edilmeleri gerekmektedir. Bu tutunma yada adezyon mekanizması hakkındaki farklı teoriler çeşitli bilimsel disiplinlere göre açıklanmakla birlikte, adezyon oluşumu iki aşamalı genel bir prosese göre gerçekleşmektedir. İlk etapta yüzey üzerine bakterileri bir anlık çeken ve tutan geri dönüşebilir bir faz oluşumu, ikinci etapta ise yüzey üzerinde bakterilerin geri dönüşümsüz, sağlam ve katı bir birikimine neden olan bir matrisin gelişimi.

Biyofilmin formasyonunun oluşumunda önce fizikokimyasal, daha sonra biyolojik 4 aşama için içinde yer alır.

- a- Metalik yüzey durumunda organik moleküllerin kimyasal bir adsorpsiyonundan ileri gelen bir değişim; organizmalar bu aşamada doğrudan etkili değildirler. (Metalin yüzeyine kuvvetle yerleşme eğilimi gösteren maddeler genellikle çeşitli organik

moleküllerdir).

- b- Yüzeyde yavaş yavaş bir kolonileşme (adezyon); Bu aşamada malzeme ve ortama göre değişik zamanlarda görülebilir, örneğin deniz suyunda paslanmaz (inoxdyble) çelikler de birkaç saat, akıcı tatlı su içindeki çelikte 7 gün, tatlı su ortamında ise birkaç ayda meydana gelebilmektedir. Malzemenin yüzeyinde biyofilmin düzenli ve üniform bir yayılması da olmayabilir. Biyofilm oluşturmuş mikroorganizmalar bu yapı içinde kendilerini birçok tiplerde gösterebilirler.
- c- Çok tabakalı bir strüktüre ulaşan bakteriler tarafından çeşitli organik maddelerin (ESP, hücre dışı polimerler) bir sentezi
- d- Olgunlaşmış biyofilmin gelişmesi (kolonizasyon); Sulu ortamda (deniz suyu, tatlı su, kirli su) bu formasyonlar daha çabuk gelişebilirler, biyofilm tabakası çeşitli tek hücreli canlıları, bakterileri, algleri, diyatomeleleri, basilleri vs içerebilir. Biyokorozyon aktiviteleri bu aşamada etkili olmaya başlamaktadır. Biyofilm tabakası heterojen bir özellik gösterir, biyolojik ve kimyasal bakımdan heterojen olan bu biyofilm yapısı içinde farklı bakteri türleri bir arada bulunabilirler

C- Biyofilm Oluşumunu Geliştirici Faktörler

Metal veya yüzey üzerinde mikroorganizmaların oluşturduğu biyofilm formasyonlarının ilk aşaması olan adezyon yani yüzeye yapışma mekanizması da birçok faktörlere bağlıdır;

- 1) Metalin yüzey gerilimi; katı yüzeyde yüzey gerilim arttığından, kolonileşme de artmaktadır.
- 2) Yüzeyin toksitliği; Örneğin, Termofil bir bakteri ile CuNi alaşımı yüzeyinde kolonileşme çok yavaş olur, çünkü bunlar toksin bir özellik gösterirler. Daha sonra Cu veya Ni'in toksitliğine bakterilerin adaptasyonu gerçekleşebilir. Bu kolonileşme toksin olmayan inoxydable çelikler üzerinde çok hızlı gerçekleşmektedir. Malzemenin doğal yapısına ve özelliklerine göre kolonileşmelerde farklılıklar görülmektedir.
- 3) Beslenme konsantrasyonları gibi hücresel gelişmelerin şartlarından

ileri gelen faktörler: organizmalar tarafından yüzeyde salgılanmış organik ürünler (ESP molekülleri) gelişme şartlarına göre farklılıklar gösterirler.

- 4) Çevresel koşullardan ileri gelen faktörler: ortamdaki Ph, sıcaklık, iyonlar, akışkanlarda akış hızı gibi özellikler.
- 5) Biyofilm oluşumunda yüzeyin pürüklülüğü geliştirici bir faktör olarak görülmemekle birlikte, işlem görmemiş ham yüzeylere göre cilalanmış ve parlatılmış (polisaj gibi) yüzeylerde MIC oluşumuna karşı hassasiyet azalmaktadır. Buna karşın metalin yüzeyinin kazınması bu hassasiyeti arttırmaktadır (örneğin fırçalamak gibi).

Biyofilm ve biyofilm aktiviteleri zamanla ve malzemenin fiziko-kimyasal kompozisyonlarına göre gelişmektedir. Organik maddelerce zengin ortamlar (tatlı, kirli sular, az havalandırılan kapalı yerler) biyofilmlerde rastlanan mikroorganizmaların çeşitliliğinin de bir nedeni sayılmaktadır. Dolayısıyla sulardaki kirlilik ve içerdiği çeşitli organik maddeler biyofilm oluşumunda geliştirici bir faktör gibi etkide bulunmakta buna paralel olarak yüzeydeki mikro kolonileşmeler ve biyofilm formasyonları da artmaktadır

D- Metalde Biyokorozyon (MIC) Mekanizması

Biyokorozyon olgusu ilke olarak biyofilme bağlıdır. Hemen hemen tüm metaller steril olmayan ortamlarda biyolojik bir film tabakasıyla kaplanırlar ve zamanla biyokorozyon mekanizmaları geliştirirler. Yukarıda değinildiği gibi MIC ya da biyokorozyon, bir metalin çözünmesine yol açan elektrokimyasal bir oluşum yaratmaktadır. Metallerin çoğu biyokorozyondan etkilenmeye uygundur. Demir, çelik ve alaşımları dışında diğer bazı metaller de uygun ortamlarda ve şartlarda çukurcuk korozyonuna maruz kalabilirler.

Metal yüzeyine mikroorganizmalarca oluşturulmuş ve çeşitli bölgelere dağılmış biyofilm koloni formasyonları yüzeyde farklı havalandırma bölge şekilleri oluştururlar. Dolayısıyla bu bölgelerle koloniler arası farklı oksijenlenir ve bu nedenle kolonilerin merkezinde metale temas sonucu ansızın oksijenlenir. Metalin iki bölgesindeki bu farklı oksijenlenme potansiyel elektrik farklılığına ve sonuçta bir korozyon

akımına neden olur (Şekil-3). Bu oluşum farklı havalanma ile meydana gelen korozyon şeklidir.

Oluşum aslında basit değildir. Bakterilerin doğası, organik molekül salgılama özellikleri ve solunum tipleri burada belirleyici olmaktadır. Eğer bakterilerin solunum mekanizmalarında elektronları alan oksijense ve bu bakteriler tarafından oluşturulmuş bir biyofilmde bakteriler tarafından oksijen tüketim hızı, biyofilm içindeki oksijenin difüzyon hızı kadarsa, bu durum korozyon oluşumunu önleyebilir.

Demir yüzeyinde bakterilerin geri dönüşümsüz adezyonları ve onların biyofilmdeki gelişmeleri, farklı havalanma bölgeleri yaratmaktadır. Diğer yandan kolonileşme olmamış yüzeyler oksijen ortamıyla ilişki halinde kalırlar. Böylece anot Fe(O) ve katod, O₂, arasında farklı bir elektrik potansiyeli, değişik oksijen basınçları meydana gelmekte ve sonuçta bir korozyon akımı başlamaktadır. Değindiği gibi biyofilmin gelişme koşulları ortamla da ilişkilidir. Akışkan ortamlarda, akış hızı artışı ortamda bulunan çözülmüş oksijenin metal yüzeyine daha çabuk ulaşmasını sağlayabilir. Bu hızın belirli bir değeri aşması halinde metal yüzeyine aktarılan oksijenin miktarı metalin pasifleşmesine yetebilir. Yani biyoolumuş ile akış hızı benzer nitelikte ise metal yüzeyi bir biyofilm tabakası ile örtülmüş olacak ve ortamdaki bakteriler bu oluşuma ara vereceklerdir.

Çözülmüş oksijen böylece aynı zamanda bakteriler tarafından tüketilecektirler. Böylece metal yüzeyinde farklı oksijen basınçlarında bir azalma meydana gelecek ve sonuçta anot ve katod bölgeleri ortadan kalkacaktır. Eğer biyofilm fazla hidrodinamik basınç altında oluşursa, metal (Fe II) ortam tarafından harekete geçirilecek ve biyofilmdeki oksijen yayılacaktır. Böylece korozyon hızlanacaktır

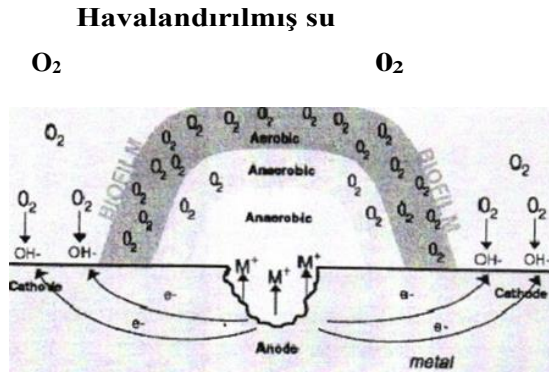
Sülfür indirgeyici BSR'ler demir malzeme ve alaşımlarını ister deniz ortamında (sülfat bakımından zengin) ister yerüstünde kuyucuk korozyonuna neden olurlar. Hidrojen sülfür (H₂S) karşısında anodik bir çukurun oluşmasına katkıda bulunurlar (Şekil-4). BSR 'lerin etkisi sonucu oluşmuş temel korozyon ürünleri demir sülfür bileşiğidir (FeS). S-2 bakteri metabolizmasından ve Fe(II) metal yüzeyinin anodik reaksiyonundan ileri gelmektedir. (Şekil-4) Metal yüzeyinde FeS'ün

varlığı galvanik bir hücre yaratmaktadır ki, burada Fe sistemin anodu, FeS ise katodunu oluşturmaktadır. Bazı durumlarda (hidrojene bağlı olarak) katodun etkinliğinde ve korozyonda azalmalar görülebilir.

Metabolizmaya ait etkinlik kadar bir metal yüzeydeki mikrobiyal hücrelerin fiziksel olarak hazır bulunması (mic) aşınmayı etkileyen korozyona ya da biokorozyona neden olabilir. Bakterilerin neden olduğu aşınmanın formları tek değildir. Biyokorozyon çukurların çatlak korozyon, seçici gerilim çatlak korozyon ve aşınmanın altında saklanmasıyla sonuçlanır. Sıralı mekanizmalarda biyokorozyonun sebeplerindedir.

2. Oksijen tüketme ya da diferansiyel havalandırma hücreleri

Parçalı kolonilerinin biyofilm formasyonunda diferansiyel havalandırma hücreleri koloni solunumlarıyla oksijen tüketmesine bağlı olarak kolonilerin bulunmadığı alanlardaki oksijeni tüketirler. Bir metalin elektriksel potansiyelindeki ayırmda iki konumdaki farklı oksijen konsantrasyonu korozyon aşınımına sebeptir. Oksijenli solunum koşulları altında kolonilerin bulunduğu alanlarda katod ve anot alanlar oluşmaktadır.



Şekil 1: parçalı bakteri kolonilerinin sonuçladığı diferansiyel havalandırma hücreleri. Bu sistematik oksijen tüketmekten dolayı bir biyofilm altında çukur oluşumunu gösterirç (Jørgensen and Nelson 2004)

3. Paslanmaz çelik koruyucu film

Paslanmaz çeliğin yüzeyindeki oksijen tüketimi koruyucu pasif filmi yok edebilir. Paslanmaz çelikler aşınma direnci temin etmek için bir bozulmaz oksit filme bağlıdır. Oksit film hasarlıyken aşınma meydana gelir ya da metal yüzeyinde bulunan biofilmdeki mikroorganizmalarla oksijen tutulur.

3.1 Sülfat-indirgeyici bakteriler

Yüzeyde oksijen tüketimini sağlamada anaerobik organizmaların yaşaması için sülfat indirgeyici bakterilerin (SRB) yaşaması şarttır. Bakterilerin bu grupları biokorozyona sık sık neden olanlardır. Biofilmin dış yüzeyinin yanında aerobik bakteri metal yüzeyde oksijeni tüketip sülfat-indirgeyici bakteri için bir uygun doğal ortam yaratır. Sülfat- indirgeyici bakteriler durgun sularda yaşamak için suda tuzak kurabilirler, şeritler haldeki yumurtaları öldürmek gibi. Aşınmayı etkileyen sülfat indirgeyici bakterilerinin belirtileri; hidrojen sülfid kokusu (çürümüş yumurta) karamış sular ve siyah tortulardır. İlk olarak siyah tortular demir sülfittir (Jørgensen and Nelson 2004, Muyzer and Stams 2008).

Sülfat indirgeyici bakterilerin etkinlikleri için gerekli olan besin konsantrasyonlarını azaltan yol; fosfor, azot ve sülfattır. Bu nedenle (RO ve DI) sülfat indirgeyici bakteriler artırılmış sularda daha az problem olur. Biofilm kalınlığını en aza indirmeye uygulamasında aynı zamanda ihtiyaç duyduğu biofilmde oksijensiz ortamı en aza indirmede sülfat indirgeyici bakterilerine ihtiyaç duyulur (Muyzer and Stams 2008).

3.2. Bakteriyal metabolizmanın yan ürünleri;

Bakteriyal metabolizmanın yan ürünleri başka aşınma mekanizmasına dayanıyor. Bakterinin saldırgan ürünler organik ya da inorganik asit gibidir. Örneğin; Thiobasillus thiooxidansın ürünleri, sülfürik asit ve Clostridium aceticumun ürünleride asetik asittir. Bakteriler negatif reaksiyon hızını hızlandırmak ve metal yüzeylerdeki aşınan oksit korozyonunu hızlandırma da (pasif film) asit üretirler (Jørgensen and Nelson 2004).

Birçok mikroorganizma karbonhidrat fermantasyonunun bir ürünü olarak hidrojen gazı üretirler. Hidrojen gazı metaller içinde yayılır ve hidrojen embrittlemente nedendir.

Gallionella_, Sphaerotilus, Leptothrix ve Crenothrix gibi demiri oksitleyen bakteriler aerobik ve lif bakterilerinin oksitlemesinden dolayı Fe^{2+} yı eritirken Fe^{3+} yı eritemezler. Metal yüzeylerdeki demir (Fe^{2+}) eritmeleri suyun içine girmelerini sağlar. Erimeyen demirler (Fe^{3+}) bakteri ürünlerinden klor iyonlarını çeker ve paslanmaz çelikteki demir tortuları yok ederler. Paslanmaz çelik yüzeyinde bakterilerin tipik tortuları kırmızımsı kahverengi ve ya kahverengi tortular halindedir.

Biofilm fiziksel ve kimyasal davranışları kaldırabilir ve \ve ya yok edebilir. Kimyasal biyositler belli başlı iki büyük gruba ayrılır; yükseltgen ve indirgen. Fiziksel davranışlar mekaniksel fırçalama ve sıcak suyu içerir. Mittelman'ın bir makalesi (1986) sulama sistemlerinin artırılması biofouling davranışlarına dair geniş bilgiye sahiptir.

BİYOSİT	Dozaj Seviyesi(mg/l)	Zamanla Bağlantısı(Saat)
Klor	50-100	1-2
Ozon	10-50*	<1
Klor dioksit	50-100	1-2
Hidrojen peroksit	10%(v\ v)	2-3
İyot	100-200	1-2
Son zamana ait amonyum	300-1000	2-3
Formaldehit	1-2%	2-3
İyonik & iyonik olmayan sürfektanlar	300-500	3-4

*Ozon miktarı 10-50 mg/l, fakat sudaki artan yüzey 1-2 mg/l'dir

3.3. Yükseltgen Biyositler

Mittelman'ın ifadesiyle yükseltgen biyositlerin etkisinin artırım-

sulama sistemlerinde litre dozaj başına bir miligram eşit temel eksilmeleri izleyen düzen;

Ozon > Klor dioksit > Klor > İyot > Hidrojen peroksit

A-Klor

Mittelmana göre (Campanac, Pineau et al. 2002), "klor belki de en etkili ve en ekonomik yükseltgen ve indirgen biyosittir. "klorun özellikle biofilme karşı etkinliği yüksektir; planktonlar ve biofilm bakterileri yok etmekte tek değildir fakat klorla tekime gösterirler, polisakkarit ağını yıkarlar ve yüzeye bağlıdır.

Klor hücre dışı polimerleri yıkmanın yanında biofilmin fiziksel bütünlüğünü de yok eder (Characklis 1990) klor davranış programını yanında düzeltmeyi önerir; Biofilm ara yüzeyindeki klor konsantrasyonu artışı; Klor biofilm içinde yayılır, hücreler arası materyaller ve bakteri hücreleriyle reaksiyonlarda kullanılırlar. Düşük klor seviyesinde biofilm bakteri, ürünleri hücreler arası materyalde daha ileri klor yayarak salgıların arasında korunur. Çoğalarak toplanan klor öteki biofilmler içinde yayılacaktır.

Bunu engellemek için; Biyofilm - su arasındaki yüzeyde akışkan gerilim artışı kesip çıkarmak ve pH dikkatli ayarlayıp uygulamak gerekir.

B-Klor dioksit

Klor dioksitler klorun biosidal aktivitelerine benzerliktedirler. Kararsız olduğu için karıştırılmalı ve yer hazırlanmalıdır. Klor benzeri klor dioksitler metalleri aşındırırlar ve özenle muhafaza edilmelidirler.

C-Ozon

Ozon aynı konsantrasyondaki klordan yaklaşık olarak iki kat daha güçlü oksitleyicilerdir. Yüksek aktivite ve göreceli dayanıksızlığından dolayı klor dioksit benzeri yer meydana getirmelidir. Sistemler ozona dayanıklı uygun materyallerle tasarlanmalıdır.

"Ozon çoğunlukla temel olarak 1-2 mg\l verilmelidir. Klor ozon

kadar dayanıklı olmamasına rağmen 1-2 mg\ I ile kıyasladığımız zaman, klor daha yüksek sanitizasyon işlemleriyle eşit güçte dezenfekte eder. "

D-Hidrojen peroksit

Hidrojen peroksit bir biosid olarak mikro elektronik derece sulama sistemlerinin arıtımında sık sık kullanılmıştır, çünkü ürettiği ürünlerle su ve oksijeni süratle alçaltırlar. %10' luk çözelti hacmi su arıtımında görünen planktonik bakterileri öldürmede etkilidir ama biofilmle ilişkili olmasına rağmen daha fazla çalışmaya ihtiyaç duyarlar.

3.4. Oksitlemeyen Bakteriler

Biosidal etkisine ek olarak sürfektan ve deterjanlar biofilm inaktivasyonu ve su yüzeyinden kaldırmada önemli faktörlerdir. Durulama işlemini kaldırmak problem oluşturduğundan sık sık sulama sisteminin arıtımında ayrıntılı durulama gerekir.

Formaldehit eczacılığa ait sistemlerde uygulanmaktadır. Nispeten paslanmaz çeliği aşındırmazlar. Biofilme karşı etkinliği şüphelidir ve zehirli kansorejendir.

Deterjanın arttırdığı bu sürfektanlar bakterilere karşı biosidal etkinliği kısıtlayarak sulama sistemlerini artırır. Beklide uygulamalarla deterjanlar diğer biyositlerle birleşerek biofilmi düzeltir ve diğer tanelerin yok olmasını sağlar.

3.5. Fiziksel davranışlar

Eczacılıkta bakterileri öldürmek için sıcak su (80 C° den daha yüksek) enjeksiyon sistemleri kullanılır. Mittelman' a göre (Campanac, Pineau et al. 2002); planktonik bakterileri öldürmek için kullanılan sistemler biofilm gelişimini azaltır. Biofilmler sıcak suda 80 C° düzenlidirler. Periyodik sıcak su işlemlerini kullanarak da biofilmdeki bakteriler yok edilebilir ama Collentroya göre (Collentro 2002) bu 100 dakikadan fazla periyot için 95C° sıcaklığa ihtiyaç vardır. Bir hayvanın içme su sisteminde bu pratik sayılmaz.

Mittelman'dan: ağır biofilmlerin depo duvarlarını yok edilmesinde yalnız kimyasal maddeler kullanılmaz yanında mekaniksel ovalama ve ya

kazıma, yüksek basınç püskürtme ve ya bir bileşime de ihtiyaç duyulur. Biofilmin mekaniksel dağıtılarak azaltımı elverişsizdir. RO sistemlerinin bakımı için depolama tanklarını ovalayarak temizlemeyin fakat suyu depolamada bir aralıksız alçak klor düzeyi vardır, ağır biofilmlerinin oluşumuna izin verilmez.

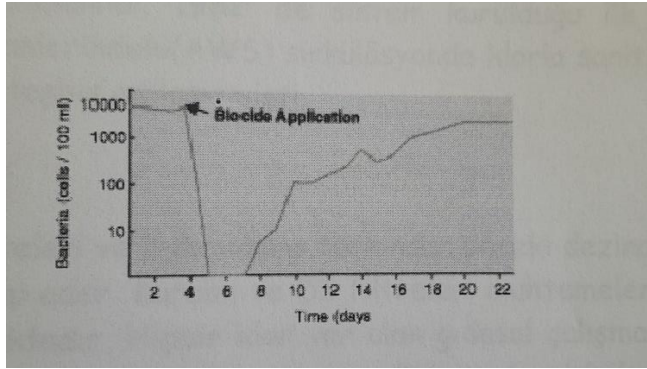
3.6. Biyosit Direnci

Farklı antibiyotikler bakterilerle mücadele etmekle beraber insan, hayvan ve bitki hastalıklarında kullanılmakta endüstriyel biyositler bakteriyi dirençli yapacak tip oluşturmamaktadır. Antibiyotikler ve endüstriyel biosidler arasındaki fark; antibiyotik alınımında bakteriyel hücreler veya küçük hedef alanlara, tüm yükseltgen biyositler çok sayıda potansiyel hedef bölgelerine sahiptirler. Örneğin klorun yüz hedef bölgesine sahip olduğu ya da mikroorganizmalarda etkiye sahip olduğu düşünülmektedir. Böyle bileşiklere mikroorganizmaların genel olarak direnmesi ve gelişmesi hemen hemen imkânsızdır (Mittelman 1986). Bir biofilmdeki bakteriler biyositlere salgılarıyla karşı koyarak karşı çıkabilirler.

3.7. Biofilmlerin geri kazanılması

Biyofilmlerle ortak bakterileri, planktonik organizmaları yüzeyde yok etmek ve öldürmek çok daha fazla zordur. Characklise göre (Characklis 1990); birçok araştırmacı ve bitki uzmanlarının gözlemlerinde "klorun davranışlarının ardı sıra bir biofoulingi başlamaktadır." Eksik biyofilm kaldırıp çabukça eski dengesine dönmesi için metalle kaplamanın arkasından sanitizasyon işlemine izin verir.

Şekil 2, Aşağıda sanitizasyonu izleyen büyüme şekli görülmektedir.11). Başlangıçta sayılan bakterilerin su hami sanitizasyondan sonra O' in altına düştü ama sayı düzeylerindeki bir aşamalı artışla aşağıdaki parametrik düzeyler elde edilmiştir. Bu örnekte büyüme 2 günden sonra başlar ve 20 günden sonra denge düzeyini oluşturur. Edstrom endüstrilerinin sonuçları da sanitizasyonda görülen sonuçlara benzemektedir.



Şekil 2. Zaman (gün), biyosit uygulaması, bakteri (coloni/100ml)

Sanitizasyonda biyofilmin geri dönüşüm örneği. Bir günlük bakteri sayımı esas alınır (Campanac, Pineau et al. 2002).

Characklise göre (Characklis 1990), biyofilmin geri dönüşümü biri veya tümünün izlemesi nedeniyle olabilir.

1. Biyofilm yeterince yaşayabilecek organizmaların fazında büyümeden olduğu gibi kalmalarını kapsar. Bu nedenle klorlamadan sonra biyofilmi geri kazanma temiz bir boruda daha hızlı olmaktadır.
2. Yüzeydeki artan biyofilm temiz boruyu daha pürüzlü yapar. Su yüzeyindeki çok sayıda mikrobiyal hücreler ve diğer bileşikler kaba bir tortu oluşumunu sağlar.
3. Klor biyofilm hücrelerini ve hücre dışı polimerleri ayrıcalıklı şekilde ortadan kaldırır bu nedenle biyofilm hücreleri daha fazla klorlanmayı durduran besinlere maruz bırakılır.
4. Organizmalar klorla tahrişe (hücre dışı polimerler) koruyucu bir tepki olarak çabucak daha fazla salgı yapar.
5. Kimyasal sanitizasyon seçimi için çok fazla hassas organizma vardır. Genellikle *Pseudomonas* gibi organizmaların salgıladıkları ürünler daha fazla miktardadır.

3.8. Örnek inceleme:

Sanitizasyon için *Pseudomonas* seçilmiştir.1996 'daki uzun çalışmalarda birçok fare öldüğü zaman laboratuarda kolaylıkla parmaklık şeklinde çeşitli borular oluşturabilen *Pseudomonas areginonosa*' dan

şüphelenildi. 1982' de sistem kurulduğu ilk zamandan beri Otomat Sulama Sistemlerindeki (AWS) sirkülasyonda klorla sanitizasyon işlemine dek *Pseudomonas* hiç teşhis edilememiştir.

3.9. Sistemin tanımı

RO karbon filtreleri ve 3 depolama tankından önceki dezinasyon tanklarıyla parametrik kloru takip eder. Karbon ve DI filtreleri muhtemelen RO suyuna çok sayıda bakteri katmaktadır. Hiçbir klor var olan gıdasal çalışma davranışlarında hayvanların uygun içme suyuna bırakılmaz. Bir tank sirkülasyon yoktur ve depolarında 2 haftadan daha fazla su kaynağını sağlamak için klorlanmamış çeşitli parmaklıklar kızartılmaktadır. Diğer 2 tanksa AWS' ni sağlayan sirkülasyon halkalarını oluşturmaktadır. Burada RDS kızartılmaz ve alçak seviyede su bittikçe döner.

3.10. Bakteri testleri: İçme suyunda bakteriler için kolaylıkla düzen testleri yapılır. Düzenli olarak herhangi bir hayvanın sağlık problemlerinde ve RO depolama tanklarındaki toplam değerler 10000-50000 cfu\mi' dir. Değerler 100000 cfu\mi' yi aştığı zaman ilk sistem sanitizasyona karar verir.

3.11. Sanitizasyon: Tüm hayvanlar için 20 ppm klor 4 saatlik sulamayla taşınır. Bakteri değerleri bir iki hafta oldukça düşük seviyededir fakat sonra artmaktadır (tipik bölgeyi takip eden sanitizasyon). Belkide sanitizasyonla AWS olsa da sanitizasyondan birkaç gün önce biyofilm tamamen düzeltilebilir.

Bakteriyeldüzeylerin tekrarlanan temsilinde laboratuar hayvanları içme suyu asıl parça özelliğiyle temsil edilir. Laboratuar ortamında madenle kaplanan yüzeyde bilinen hacimde örneği yayarak suda bakterileri birer birer saymak klasik bir yoldur ve bir süre sona gelişib görünen koloniler sayılır. Buna rağmen sulama sistemlerinde gelişmiş toplam bakteri sayıları eksik sayılabilmektedir

Metal materyallerde bakteriyel etkileşim çalışmaları bir birleştirici elektron transferi hipotezi formasyonu ile mikrobiyal etkiyle

aşınan demir metaller numune olarak kullanılarak biyokorozyona yol gösterdi. (Vadillo-Rodríguez, Busscher et al. 2003) Bu hipoteze göre biyokorozyon; madenle kaplı erimez ürünlerdeki bakteriyel metabolizma etkinliklerini içerir. Biyotik ve abiyotik reaksiyonlar sırasında oksijen elektronların metal anottan geçişine kinetik olarak yardımcı olur. İnandırıcı olmakla beraber sağlam bilimsel teorilerdir. Bu teoriler oksijen elektronlarını içermeyi hesaba katmaz. Yakın zamanlarda denizaltılarındaki karbon çeliği oksitlenmemesi çalışmaları biyokorozyonun bilimsel çalışmalarına dayanmaktadır (Vadillo-Rodríguez, Busscher et al. 2003). Biyofilm matriksindeki elektron transferinde organik bileşikler biyofilm matriksinde aktif ve hücre dışı polimer maddelerle (EPS) iyonlara bağlı olarak madeni kaptaki katodik tepkimeleri katalizler. EPS nin biyokorozyondaki önemi tam olarak bilinmemektedir. EPS aşınma tepkimelerini hızlandırır ve aşınma konularında delil olarak kullanılır (Heidelberg, Seshadri et al. 2004).

Bu nedenle hücre dışı polimer materyaller mikroorganizmalarla suda cansız yüzeyde polimerik cisimleri bir açacak olarak kullanıp biyofilmde geriye dönüşümü olmayan hücreler oluştururlar. Hall-Stodly biyokorozyon hakkındaki son çalışmaları ele almıştır. Genellikle o mikrobiyal EPS nin kompleks makro moleküllerden, proteinler, polisakaritler, lipitler, nükleik asitler ve bunun gibi değişik kompozisyondaki mikrobiyal türlerle hücrelerin fizyolojik durumları ve çevredeki birçok faktörle alakalı olduğunu kabul etmektedir. Bakteride EPS ler hücre kapsülleri veya kılıflarla ilişkilidir: biyofilm matriksinde bir integral bölüm planktonik veya serbest olarak EPS yi kuşatan sıvının yaşam evresinde serbest bırakılırlar. Bundan başka EPS nin kimyasal bileşimi için yazılan deliller daha farklıdır. Diğer bakterilerin hücre dışı polimerleri suyu sevmediğinden dolayı EPS birkaç bakterinin hücrelerin hidrofobik yüzeylerine yapışabilmesi için tercih edilen substratları üretir. *Vibrio proteolytica* gibi bakteriler EPS nin etkisiyle kolonilerin farklı makro molekül oluşturmasını sağlar.

Serbest bakteriler, hücresel mikro algler, diyatomlar, biyofilmi kirleten önemli hazır gruplardır. Yüzeydeki diyatomların yapışkan hücre dışı polimerlerle ortaklaşa polisakaritler, proteinleri içerdiği

bilinmektedir. Deniz ve soğuk su diyatomlarının farklı nesliyle üreyen EPS nin karakteristik yapısı, morfolojik yönü bakımıyla, serolojik analizler ve lectin hususunda birbirini etkilemeyle oluşan geniş bir sınıflandırma ya sebep olur; kapsül yapısındaki EPS, hareket edebilen EPS ve matriks EPS. Bununla birlikte raporlar diyatom EPS bağlantılarıyla her ikisinin dayanıklılıkları ve diyatomelerle farklı yüzeylerdeki kolonilerin sınırlı kalıntıları arasındaki doğal güç hakkında bilgi verir. Polisakkaritler, proteinler ve lipitler mikrobiyal EPS nin sahip olduğu tüm mikrobiyal hücrelerin hidrofobik substrat adezyonlarına, asidik ve bağımsız polisakkaritlerin hidrofilik materyaller bağlılıklarını kolaylaştırmasına dair bilgi verir. Hücre dışı materyaller durgun makro moleküllerle hidrofilikliği değiştirirler ya da makro moleküllerin yüzeylerinde hidrofilik ve hidrofobik geniş bitişik bölgelerin her ikisine de sahiptir.

Biofouling ve biyokorozyon mekanizmalarından kazanılan perspektiften mikrop\yüzeyin birbirini etkilemelerinin geçer kavramları sunulur. İzlenen içerikler:

- a) atomal etki spektroskopisi (AFS) katı substratların hücreye yapışmasında kullanılan teknikler,
- b) EPS metriksi ile ilgili biyokorozyon işlemlerin kimyasal özellikleri,
- c) geçerli ve biyofilm nüfusunun yeni parçaları ve biyofilm matriksinin geçerli ve kütle izdüşüm uygulamaları.

4. BİYOKOROZVON ve BİOFOULİNG İŞLEMLERİNDE MİKROB-YÜZEY ETKİLEŞİMLERİ

Madde yüzeyindeki materyallerin performanslarında mikroorganizmalar çok derin etkilere sahiptir. Bir biyofilm yüzeylerdeki ortak mikrobiyal büyüme biofouling işlemi sonunda olmaktadır. Biyofilmlerin hazır bulunması abiyotik şartlar altında tolerans göstermeyen yüzeylerdeki fiziko- kimyasal reaksiyonları desteklemektedir. Metalik maddeler konusunda biyofilmlerde istenilmeyen değişmelerden dolayı biyokorozyon ya da mikrobiyal etkilenen aşınmaya (MIC) başvurulur. Biyokorozyon ve biofouling su ve karasal ortamlardaki besin içeriği, sıcaklık, basınç ve pH değişimlerinden dolayı meydana gelir. Değişik mikrobiyal popülasyonun ara yüzeylerde ki

kimyasal etkinliklerini gerçekleştirdikleri fizyolojilerinin geniş bir çeşitliliğini biyofilm içinde yansıtır. Biyokorozyon birkaç biyolojik görüşe göre; abiyotik elektron transferleri, metallerdeki mikrobiyal ekolojik redoks tepkimelerine olanak sağladığı görüşündedir. Mikrobiyal hücre dışı polimerik cisimler üretirler (EPS), farklı makro molekülleri kapsarlar, materyalin yüzeyi ve materyal yüzeyindeki biyofilm matriksindeki hücrelerde yapışmaya aracılık ederler. Şüphesiz onların biyofilm gelişimindeki katkısına rağmen biyokorozyonda hangi EPS nin katkıda bulunduğu bilinmesi kapsamlı olarak bilinmelidir. Bu incelemede materyaller ile mikrobun birbirlerini etkilemelerindeki geçerli perspektifteki biyokorozyon ve biofouling işlemleri, EPS nin bir odak noktası olarak, atomik kuvvet iz ölçüm aletlerinin ve kütle iz ölçüm aletlerinin birbirlerini etkilemelerindeki rolünü izah ederek vurgulamaktadır. Bu makale Iwona B.BEECH, Jan A.SUNNER, Kenzo HİRAOKA tarafından 21 Nisan-15 Mayıs 2005 tarihinde yazılmış ve yapılan araştırma korozyon ve biyokorozyon konusunda bir kaynak niteliğine dönmüştür.

5. BİYOFUULING ve BİYOKOROZVON ÇALIŞMASINDAKİ TENKNİK İŞLEMLER

AFS mikrobiyal hücre yapışmaları ve hücre yüzey etkileşimleri karakterleri açısından en çok ümit veren tekniklerdir. Bu teknik atomal etki mikroskobu kullanılarak AFM tipi ve örneklerinin yeteneklerini ve nicel ölçülerini gösterir. Biyofilm sistemlerine uygun AFM\AFS uygulamalarındaki birçok önemli inceleme yayınlandı (Dufrêne 2004). Son zamanlardaki incelemeler AFS nin mikroskobik etkisini, durumunu, Esherichia coli ile bakterilerin yaşamları arasındaki etkileri ve silisyum nitrat yüzeyli AFM çeşitleri hakkında bilgi verir. (Lee and Newman 2003) Bu çalışmalar. E.coli dış membran proteinlerinin hücre çeperinin yüzeyine yapışmasını sağladığını ortaya koymuştur.

EPS çeşitleri bakteriyel substratları kolaylaştırmaya ilaveten ayrı dinamik biyofilm matriksi oluşturur (Wingender, Neu and Flemming 1999). Çoğunlukla çalışmalarda EPS polisakkarit yapı ve fonksiyonlarını tahlillerine odaklandı, çoğu kez diğer makro moleküllerin durumuna önem

verilmedi. Biyofilmin mekanik değişmezliğinden sorumlu olmasından dolayı birçok durumda karbonhidratlar, asidik polisakkaritler, amino grup şekerler ve yansız şekerler çok miktarda yoğun olarak bulunan kimyasallardır. Biyofilmin gelişimindeki polisakkaritlerin kesin tip belirtimi dikkatli yapılmalıdır. *Pseudomonas aeruginosa*nın mukodial değişimlerinin incelendiği bir araştırma şunu gösterdi: *P. aeruginosa* çevresel fotosentezin biyofilmi oluşturması için gerekli olan non mukodial iki ürün hücre dışı polisakkarit ve alginattır (Wozniak, Wyckoff et al. 2003). Bu iki nesil; PA14 ve PA01 klasik biyofilm çalışmalarında kullanılır ve çeşitli raporlarda EPS nin hücre yüzeyine yapışmasını sağlayan hayali bir anahtar görevi gören üstün iki ırk olarak belirtilir. Farklı polisakkarit alginat•bağlılıklarını kolaylaştırmada yüksek ihtimalle *P. aeruginosa*nın PA14 ve PA01 nesilleri yüzey gelişiminin önemli implikasyonlarıyla biyofilm gelişimi önlenmektedir.

EPS proteinlerinden farklı olarak polisakkaritler az yerine bolca bulunur. Şimdiye kadar hücre dışı enzimlerin hazır biyofilmlerdeki aktiviteleri gözlenmiştir, EPS matriksinde hücre dışı enzimlerin bulunduğu bir integral bölümün olduğu düşünülmektedir.

Proteinlerin karakterizasyonu için en gelişmiş cihaz olarak kütle izölçüm (MS) aletleri bilinmektedir. Geçtiğimiz son 10-15 yılda kütle izölçüm aleti biyoanalitik kimyayı kökten değiştirmiştir. Karmaşık karışımlardan geniş molekülleri ortaya çıkarmak için kullanılan çözümsel iyonlanma yöntemindeki yetenekleri hususunda MS hızlı bir şekilde gelişme yaşadı. Daha detaylı olarak kimyasal ara yüzey çalışmalarında biofouling ve biyokorozyon işlemlerinde çoğunlukla modern MS kullanımına geniş ölçüde ihtiyaç vardır. İlk MS nin iki iyonlanma çalışması 1970 yılındadır ve bunlar; elektrospray iyonları (ESI) ve iyonlanmaya yardımcı matriks lazer desorpsiyonlarıdır (MALDI). ESI de örneği içeren sıvı yüksek elektrik potansiyelli bir kapillerden püskürtülür. Elektrik kuvetiyle iyonlar damlacık dağılımlı bir sonucu olarak oluşurlar. Lazer püskürtücü iyonizasyonda (LSI) elektrospray çeşitler ışın yaymayanlarla yüksek enerjili kızılötesi ışınlardır. (Jørgensen and Nelson 2004) Şunu biliyoruz ki karmaşık biyolojik karışımlar MS karakterizasyonu için tek avantajdır örneğin; EPS.

MALDI (iyonlanmaya yardımcı matris lazer desorpsiyonlar) da UV ışınlarını emebilen matris bileşimiyle kristalleşebilen yapıdadır. Analit iyonlar kısa bir UV ışını çarpımının ardından matrisde desorblanır. Genelde en çok kullanılan teknik bir zamanlı uçan kütle spektrometresindeki kütle analizleri ve iyonların bir vakum içerisinde desorblanmasıdır. MALDI ve ESI nin iyonlanma yöntemlerinin gelişimiyle kütle spektrometresi paralelliğindeki aletler çabuk bir şekilde gelişme sağladı. Modern aletlerin yetenekleri TOF gibi iyon tuzağı ve Fourier dönüştürücü kütle spektrometreleri (FTMS) yalnız birkaç yıl önceye dek bilinmiyordu. Serilerde iki kütle analizörden meydana gelmiş ard arda dizili MS (MS\MS) karmaşık maddelerin analizi için güçlü bir alettir örneğin; dört kat TOF (Q-TOF) biyolojik materyallerdeki analizlerde başarıyla uygulanmaktadır. MALDI ve ESI nükleik asitler, lipitler ve fosfolipitlerin analizlerine ekolarak proteinlerin tanımlanmasına olanak sağlar. MALDI ve ESI nin mikrobiyolojiye gösterdiği çevresel ilgi aktif gelişmenin altındadır. Bunlar bakterinin kimliğini, bakteriyel protein temsil ifadesini, modifikasyonların çevresel cevap çevirilerini ve ya metabolik uyarılarını ve mesajcı bakteri hücrelerin gelişimi içine almaktadır. Bununla birlikte biyofilmlerin araştırılmasında, biyokorozyonda hemen hemen keşfedilmemiş kalıntılar ve biofouling işlemlerinde modern MS ye başvurulur.

Karmaşık biyolojik kompozisyonunu izah etmek için birkaç örnek MS ye yardımcı olabilmektedir ve yüksek duyarlılıktaki birkaç örnek EPS çalışmalarındaki kalıntılardan organik ve inorganik unsurlarından şimdiki ESI ve LSI, MS karışımlardaki örnek bileşikler kullanılır. EPS çalışmalarında son zamanlarda kullanımı tavsiye edilen yeni yol; sülfat indirgeyici bakterilerden *Desulfovibrio alaskensis* (Feio, Zinkevich et al. 2004).

Tablo 2: Biofouling ve biyokorozyon işlemlerinde kullanılan teknikler

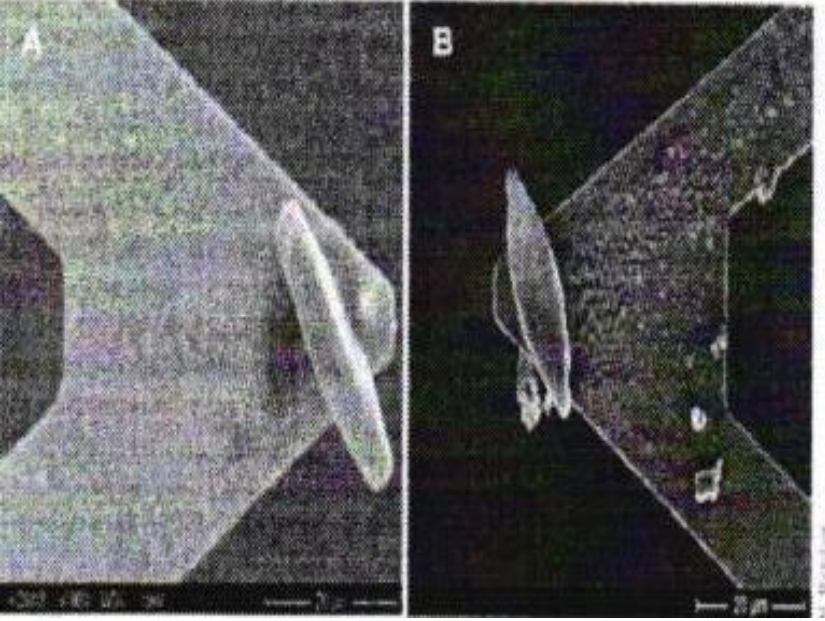
TEKNİKLER	KISALTIMLAR
Atomik kuvvet spektroskopisi Atomik kuvvet mikroskopisi	AFS AFM
Biyolojik kuvvet mikroskopisi	BFM
Biyolojik kuvvet spektroskopisi Kütle spektroskopisi	BFS MS
Ard arda MS İyonizasyon spektroskopisi	MS\MS ESI
Time-of-flight kütle spektroskopisi'	TOFMS
İyonlanmaya yardımcı matriks lazer desorptiyonlar	MALDI
Lazer spreyli iyonizasyon	LSI

AFM\AFS ve MS den ayrı diğer yüzeylerdeki bilimsel teknikler ile pek çok mikrobiyal ara yüzeyleri etkileyen yöntemlerinin tabiatını anlamak için aydınlık ve elektron mikroskoplarında değerli aletleri kapsamlı kullanılarak biyofilm ve biofouling çalışmalarında kullanılan geçerli teknikleri listelemektedir.

6. ATOMİK KUVVET SPEKTROSKOBİSİNDE KATI YÜZEYLERDE MİKROBİYAL YAPIŞMA ÇALIŞMALARI

İlaveten mikrobiyal hücre ve biyofilmi yalnız AFM şekillendirmektedir (6). Af S materyalin yüzeyindeki alanları işgal eden hücrelerin veya mikrobiyal hücrelerin ortak fiziksel özelliklerini belirlemede kullanılmaktadır. Bu güçlü ölçüde silisyum nitrür ile AFM tipleri arasında kimyasal modifikasyonlar ve EPS makro moleküllerinden biri tarafından başarıldığı kabul edilmektedir. EPS deki serbest hücrelerin her ikisi ve EPS ile ortak yüzeylerde yaşayan canlı veya cansız mikrobiyal hücrelerin immobilizasyonunda farklı karakterdeki substratlara sahiptir (Razatos, Ong et al. 1998, Beech, Smith et al. 2002, Abu-Lail and Camesano 2003, Vadillo-Rodríguez, Busscher et al. 2003). Bazı araştırmacılar son yaklaşımlarda izlenen

karmaşıklığın türlere bağlı makro moleköl kompozisyonun ve heterojen uzay dağıtımının denizde yaşayan diyatomların yüzeyindeki farklı EPS çeşitleri oluşturduğunu ispat etmektedir (Higgins, Sader et al. 2003). Birkaç çalışma AFM tiplerinin fonksiyon analizleriyle mikrobiyal hücrelerin kullanımı, biyolojik araştırma süreleri hücre yüzeyindeki materyal etkileşimlerini belirlemek için gerekli raporlara sahiptir (Razatos, Ong et al. 1998). AFM nin bilinmekte olan bu son tekniklerinden kuvvetli biyolojik mikroskoplar (BFM) çeşitli fiziko kimyasal başarılarla yüzeydeki mikroorganizmaların yapışma özelliklerinin nicel gözlemleri için büyük avantaj sunmaktadır. Son zamanlardaki biyolojik araştırmalarda BFM çalışmalarında denizde yaşayan diyatomlardan *Navicula* cinsi kullanılmaktadır. EPS nin tek diyatom hücreleri ile ortak yapışmasında iki farklı fizikokimyasal materyal; mika ve silikon plastomerler kullanılmaktadır. Kullanılan farklı diyatomlar birkaç diyatomdan farklı gelişme evrelerinde kopan serbest diyatom tiplerinin yüzeylerine kuvvetle yapışan ayrı *Navicula* hücreleri çalışmaktadır fakat onların gelişme evreleri yoktur. Genellikle hidrofobik yüzeye intetsleek kuvvetle yapışır ve hidrofilik yüzeye de aynı kuvvette mika yapışmaktadır (Arce, Avci et al. 2004). Bu çalışmalardaki sonuçlar *Naviculanın* yapıştığı yüzeylerle farklı fizikokimyasallar EPS diyatom ve makro moleköl spesifikliğinde başarılı olmayı sağlamaktadır. Bununla birlikte EPS nin bu makro molekülleri diyatom hücre yapışmasına aracı olurken teşhis yapamaz, protein ve polisakkaritlerden birinin güçlü profil eğrileri yoktur ve muhtemel biyolojik yapıştırıcılarıdır.



Şekil 3: Diyatomelerle AFM de yapılan çalışmalardan bir kesit.

Üç E. Coli nin cam yüzeylere yapışma özelliklerindeki ayrılıkları ispat etmek için son zamanlarda kollayidal AFM. araştırmaları ile AFS nin diğer versiyonları kullanılmaktadır (Higgins, Sader et al. 2003). Çalışmalarda bir eğim kuvvet analiz yöntemi kullanılır. Yazarlar bakteri hücreleriyle E. Colinin cam yüzeylerdeki hücre dışı polimerler uzunlukları ve yapışma katsayısı arasındaki değerleri ile karşılıklı ilişkili olduğunu önermektedir. Diyatom çalışmalarında Arce bakteri ve EPS çeşitleri (Arce, Avcı et al. 2004) makro moleküllerin yapışma yöntemlerini idare etmede başarılı değillerdir. Karşı gelinemeyen AFS ve biyolojik partikül kuvvet spektroskopisi (BFS) su çevrelerinde serbest hücre ve serbest makro molekül seviyelerinin mikrobiyal yapışma yüzeylerini düzeltebilmektedir.

Su çevrelerinde kuvvetli spesifik makro moleküllerin karakteristik imzaları mikrobiyal hücre ile katı yüzeylerde birbirlerini etkilemelerindeki temel görüşlerinin izah edilmesinde büyük avantaj sağlar. Nükleik asitler veya proteinler polisakkaritlerden sonraki güçlü profillerdir (Abu-

Lail and Camesano 2003). Bundan başka her bir tek makro molekül güçlü özel imzalara sahiptir. Sonuç olarak; makro moleküllerin ortak yüzeylerindeki kompleks karışımların karakterizasyonuna AFS nin yardımcı olduğu umulmaktadır. Açıık biyokorozyon ve biofouling işlemlerinde, antifouling işlemlerinin özellikleri için yeni materyaller test edilmesinde ve mikrobiyal yapışmaların kimyasal olarak izahını yapmakta APS tekniklerinden faydalanılmaktadır.

7. ENZİMLER ve BİYOKOROZVON

Genellikle koloni yüzeylerinde suya batmış bakterilere dikkat edilmelidir. Bundan dolayı birçok incelemede bakterilerin hücre dışı polimerlerinin kimyasal karakterizasyonuna odaklanılmıştır (Sutherland 2001). Bakteri enzim ürünleri geniş sınıflandırılır; e.g. hidrolitik ve proteolitik enzimler ıyases de olduğu gibi hücre duvarı substratlarıyla tepkime gösterecek yetenektedir. Böyle enzimler hücre dışı enzimler, hücreler haricindeki enzimler ve mevcut serbest formlar olarak geniş bir ölçüde sınıflandırılabilir. Son ürünler; polisakkaridaz, proteinaz, lipaz, esteraz peptidaz, glikosidaz, fosfotaz ve oksidoredüktazlardır.

Mikroorganizmaların bulunduğu çevrede serbest bırakılan enzimler hücreler ve substratlar arasındaki etkileşimleri sağlar. Düzenli olarak enerji tasarruf yapmak için enzimler, substratlar ve hidroliz ürünleri hücrelerde olduğu gibi kalmalıdır. Biyofilmin çevresiyle olan ilişkilerini kolaylaştırır. Biyofilm matriksinin kimyasal özellikleri bağlayıcı yerlerde hazır bulunan matriks makro moleküllerinin farklı tipleriyle muhtemelen enzimatik tepkimeleri olanak sağlamada EPS enzimleri ve dış·etkilere bağlı olarak büyüyen substratların arasında ortak olarak ilerlemektedir.

Bağımsız uzay dağıtımın delillerine rağmen EPS ve farklı şekillerdeki mikroskoplar hücrelerin bulunmasında kullanılır (Beech, Smith et al. 2002). Raporlarda en fazla biyofilm hücrelerinin ortak aktivitelerinde bulunan enzimlerin faaliyetlerine odaklanılır ve nadiren biyofilm matriksinde serbest hücre alanlarının belirlenmesine olanak sağlar. Oksijensiz ortamlarda yaşayan sülfat indirgeyici bakterilerdeki enzimler hidrogenaz gibi biyofilm matriksi içinde aktif oldukları

bilinmektedir. Biyokorozyonda demir ve demirli alaşımlar önemli rol oynamaktadırlar (Arce, Avcı et al. 2004). Hidrojinaza ek olarak enzimlerin etkinlikleri katalazlar, fosfotazlar, lipazlar ve esterazlar gibi sudaki oksijenli solüsyonların çözümünde donmuş-kuru SRB hücre dışı polimerleri kullanarak keşfetmeye hazırlardır (Beech and Coutinho 2003).

Burada enzimlerin çelik aşınmasına etkisi tam olarak bilinmemektedir. Bununla birlikte, mikrobiyal cinslerin gelişmesine izin veren orantılı analizler için iki hazır cins bulunur ve bunlar; *Desulfovibrio vulgaris* ve *Desulfitobacterium hafniense'* dir. Bir plazmitin şifreleme süresi boyunca Gram-negatif *D. Vulgaris* de tek bir katalaz geni (Heidelberg, Seshadri et al. 2004), Gram-pozitif *D. Hafniense* de ise; üç katalaz geni şifrelenir (Beech and Coutinho 2003). Bu katalazlar HPI (CatA_E.coli), HPII (CatE-E.Coli), ve Mn içeren katalazlar. EPS üreticileri *P. aeruginosa* iki katalaz şifreler, CatE ve bir Mn bağlı katalaz, fakat CatE şimdi üç kopyası mevcuttur. Bazı katalazların şifrenmeleri olursa, olmaz ama tüm SRB türler oksijen stresin altında biyofilmde aktiftir ve oksijen redükleme tepkimelerine kullanılırlar. İlâveten aşınmayı etkileyen yöntem çalışmalarına ihtiyaç duyulur.

Ekoloji bilimi mikrobiyal topluluklar ve bundan dolayı onların metabolizmalarına ait verimde biyofilmin metal materyallerin aşınma davranışlarına etkisi incelemek büyük bir önem taşır. Bakteriyel genomların nakledilmesi dışındaki bazı çalışmalarda moleküler biyokorozyon çevresel ekoloji ile ilgilidir fakat bu alan dışındaki yeni incelemeler mikroskopla çalışılır. Kısaca; farklı bakteriyel türlerin çok yönlü aşırı fizyolojilerini ve elbette bu türlerin spesifiklik nedenlerini gösterip, aynı çevresel durumlara rağmen biyofilm yetenekleri bozulmuş koloni materyallerinden farklı bazı cinslerini içeren farklı bakteriyel soyları içine alır (Dinh, Kuever et al. 2004). Temsili mikrobiyal işlemlerden geçirilen serbest hücre yüzeylerindeki olası spesifikliğe elde edilmiş dökümanlar yardımcı olur.

Önemli bazı araştırmalar metalik yüzeyler ve enzimler arasındaki direkt elektron transferiyle ilgili dıştaki membran hücreleri veya metalik

yüzeyleri içine alır (Beech and Coutinho 2003). Pek çok mikroorganizmanın farklı indirgenme reaksiyonlarında demir ve alaşım oluklarının aşınmasını ilerlettiği bilinmektedir (Newman 2001). Bu reaksiyonların sonucunda metal yüzeydeki koruyucu oksit-hidroksit filmlerin eritilmesinde hangi enzimlerin anahtar rolü oynadığının bilinmelidir. Bunun için çelik yüzeylerdeki tabakalar kaybolabilir ya da daha az kararlı yerle doldurulur, metal filmler azaltılır ayrıca aşınma meydana gelir. Mikroorganizmaların biyokorozyona etkisine en iyi örnek farklı demir indirgenmesine sebep olan *Shewanella oneidensis*dir. Eski kapsamlı çalışmalarda gram-negatif, fakültatif anaerobik bakterileri eski sınıflandırmadaki *S. putrefaciens* gibidir (Jørgensen and Nelson 2004). Bu bakteri oksitleyici farklı karbon substratlarıyla redükleyici erimiş Fe(III) minerallerini kapsar demir hidrat, goethite ve hematite gibi (Little, Wagner et al. 1997). *S. Oneidensis*in çeliklerdeki biyokorozyonda mevcut olduğu belgelenmektedir.

Muhtemelen AFM araştırmalarındaki biyolojik kuvvet kütle izolçümün de canlı bakteri hücreleri kullanılmıştır. *S. Oneidensis*in çok aktif olması olması dışında çeşitli tipteki demir redüktazları ifade eder ve bu bakterilerin dışındaki membranı harekete geçirilmeden 150-kDa proteini muhtemelen elektron transferinde Fe(III) kristal goethite yapılarında en çok güvenilen adaydır (Lower, Hochella Jr and Beveridge 2001). Bu elektron transferi demir oksijen bağının zayıf laması ve mineral tabakaların erimesi redüksiyona nedendir. Minimum hücre yüzey mesafelerinin gözlenmesindeki demir oksit biyolojik araştırma alanlarında çeşitli 100 lük nanometrelere ihtiyaç duyulur. Başka çalışmalarda AFM ve X ışınlar foto elektron spektroskopunun birleşmesiyle *S. oneidensis* yapı yüzeylerinde demir oksidin daha iyi iş yapmasını sağlar (Neal, Rosso et al. 2003). Üç yüzeyli kristallerde demir oksitlenmesinde hematit (001), hematit (111) ve magnetit(100) kullanılmaktadır.

Mineral yüzeylerle hücre etkileşimleri yönünden faktörlerin incelenmesi pasif tabakalarda aşınma meydana getirmede oksidaz, hidroksidaz ve abiyotik ilk örneklerin metalik materyal yüzeylerinde olduğu gibi biyokorozyonun büyük bir önemi vardır.

SONUÇ

Metal malzemede biyofilm oluşumlarına bağlı biyokorozyon aktiviteleri ileriki vadede, zamanla malzemenin kalıcılığı açısından sorunlar doğurabilecek bir korozyon şekli olarak karşımıza çıkmaktadır. Dolayısıyla bu çerçevede üzerinde durulması gereken önemli bir biyoaktivite olarak görünmektedir. Bu çalışmada bu konu üzerinde yapılmışçeşitli çalışmaların genel bir derlemesi ve özeti yapılmıştır. Biyofilm aktiviteleri alanında yapılan çalışmaların çoğunlukla karbon esaslı metaller üzerinde yoğunlaştığı izlenmektedir. Bunun yanında bu tür aktivitelerin çeşitli ortamlarda demir olmayan metaller üzerindeki davranışları konusunda bu anlamda özel çalışmalar daha az ya da kısıtlı gibidir. Dolayısıyla demir olmayan diğer metaller üzerinde de biyofilm oluşumlarının etkileri araştırılabilir.

Yüzeyde biyofilm aktiviteyi ve mikrobiyolojik korozyonu engellemek için genel koruma yöntemlerden başka, başvurulabilecek önlemlerin ilkini dezenfektan maddelerin (örneğin klorlama gibi) kullanılması ve malzemede yüzeysel bakım çalışmaları oluşturmaktadır.

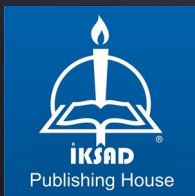
Yüzeyde anti bakteriyel içerikli çeşitli kaplama uygulamaları yanında, ortam koşullarının değiştirilmesi ve kapalı ortamların havalandırılması sonucu sülfat indirgeyen bakterilerin gelişebildiği koşullar ortadan kaldırılabilir. Ortama bazı Biosidlerin (bakteriocid) ilavesi de iyi sonuçlar verebilmektedir. Ayrıca katodik koruma yöntemleri de bu amaçla uygulanabilmektedir. Kullanılacak yöntem ve malzeme seçiminin her şeyden önce metalin alaşım durumuna, kullanım yeri ve şekli yanında bulunmuş olduğu ortamın fiziko-kimyasal özelliklerine bağlı olarak belirlenmesi gerekir.

KAYNAKÇA

- Abu-Lail, N. and T. Camesano (2003). "Polysaccharide properties probed with atomic force microscopy." *Journal of Microscopy* **212**(3): 217-238.
- Arce, F. T., et al. (2004). "A live bioprobe for studying diatom-surface interactions." *Biophysical journal* **87**(6): 4284-4297.
- Beech, I. and C. Coutinho (2003). "Biofilms on corroding materials." *Biofilms in Medicine*.
- Beech, I. B. (2004). "Corrosion of technical materials in the presence of biofilms—current understanding and state-of-the art methods of study." *International biodeterioration & biodegradation* **53**(3): 177-183.
- Beech, I. B., et al. (2002). "The use of atomic force microscopy for studying interactions of bacterial biofilms with surfaces." *Colloids and surfaces B: Biointerfaces* **23**(2-3): 231-247.
- Campanac, C., et al. (2002). "Interactions between biocide cationic agents and bacterial biofilms." *Antimicrobial agents and chemotherapy* **46**(5): 1469-1474.
- Characklis, W. G. (1990). "Biofilm processes." *Biofilms*: 195-231.
- Collentro, A. W. (2002). "Practical microbial control techniques for pharmaceutical water purification systems." *Ultrapure Water* **19**(3): 53-60.
- Dinh, H. T., et al. (2004). "Iron corrosion by novel anaerobic microorganisms." *Nature* **427**(6977): 829-832.
- Dufrêne, Y. F. (2004). "Using nanotechniques to explore microbial surfaces." *Nature reviews microbiology* **2**(6): 451-460.
- Feio, M. J., et al. (2004). "Desulfovibrio alaskensis sp. nov., a sulphate-reducing bacterium from a soured oil reservoir." *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology* **54**(5): 1747-1752.
- Heidelberg, J. F., et al. (2004). "The genome sequence of the anaerobic, sulfate-reducing bacterium *Desulfovibrio vulgaris* Hildenborough." *Nature biotechnology* **22**(5): 554-559.
- Higgins, M. J., et al. (2003). "Probing the surface of living diatoms with atomic force microscopy: the nanostructure and nanomechanical properties of the mucilage layer 1." *Journal of Phycology* **39**(4): 722-734.
- Hiraoka, K. (2004). "Laser spray: electric field-assisted matrix-assisted laser desorption/ionization." *Journal of mass spectrometry* **39**(4): 341-350.
- Jørgensen, B. B. and D. C. Nelson (2004). "Sulfide oxidation in marine sediments: geochemistry meets microbiology."
- Lee, A. and D. Newman (2003). "Microbial iron respiration: impacts on corrosion processes." *Applied microbiology and biotechnology* **62**:

134-139.

- Little, B., et al. (1997). The role of metal-reducing bacteria in microbiologically influenced corrosion. NACE CORROSION, NACE.
- Lower, S. K., et al. (2001). "Bacterial recognition of mineral surfaces: nanoscale interactions between *Shewanella* and α -FeOOH." *Science* **292**(5520): 1360-1363.
- Muyzer, G. and A. J. Stams (2008). "The ecology and biotechnology of sulphate-reducing bacteria." *Nature reviews microbiology* **6**(6): 441-454.
- Neal, A. L., et al. (2003). "Surface structure effects on direct reduction of iron oxides by *Shewanella oneidensis*." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**(23): 4489-4503.
- Newman, D. K. (2001). "How bacteria respire minerals." *Science* **292**(5520): 1312-1313.
- Razatos, A., et al. (1998). "Molecular determinants of bacterial adhesion monitored by atomic force microscopy." *Proceedings of the National Academy of Sciences* **95**(19): 11059-11064.
- Sutherland, I. W. (2001). "The biofilm matrix—an immobilized but dynamic microbial environment." *Trends in microbiology* **9**(5): 222-227.
- Vadillo-Rodríguez, V., et al. (2003). "On relations between microscopic and macroscopic physicochemical properties of bacterial cell surfaces: an AFM study on *Streptococcus mitis* strains." *Langmuir* **19**(6): 2372-2377.
- Wingender, J., et al. (1999). *What are bacterial extracellular polymeric substances?*, Springer.
- Wozniak, D. J., et al. (2003). "Alginate is not a significant component of the extracellular polysaccharide matrix of PA14 and PAO1 *Pseudomonas aeruginosa* biofilms." *Proceedings of the National Academy of Sciences* **100**(13): 7907-7912.



ISBN: 978-625-367-483-0