

FİZİK ALANINDAKİ GÜNCEL ARAŞTIRMALAR



EDİTÖRLER

PROF. DR. NİHAT ARIKAN
DOÇ. DR. MUSTAFA ÖZDURAN
DOÇ. DR. AHMET İYİGÖR



FİZİK ALANINDAKİ GÜNCEL ARAŞTIRMALAR

EDİTÖRLER

Prof. Dr. Nihat ARIKAN

Doç. Dr. Mustafa ÖZDURAN

Doç. Dr. Ahmet İYİGÖR

YAZARLAR

Prof. Dr. Doğan YAŞAR

Prof. Dr. Hamit ALYAR

Prof. Dr. Hamza Yaşar OCAK

Prof. Dr. Saliha ALYAR

Prof. Dr. Nihat ARIKAN

Doç. Dr. Abdullah CANDAN

Doç. Dr. Ahmet İYİGÖR

Doç. Dr. Cihan KÜRKCÜ

Doç. Dr. Emine BABUR ŞAŞ

Doç. Dr. Osman ÖRNEK

Dr. Öğr. Üyesi Büşra DURMAZ

Dr. Öğr. Üyesi Enes Muhammed Can

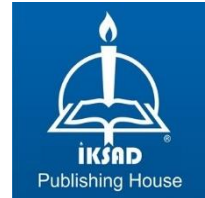
Dr. Öğr. Üyesi Erol ALBAYRAK

Dr. Öğr. Üyesi Sercan BASİT

Abdul Qayyum

Hussein Abdullah HUSSEIN

Süleyman LAFCI



DOI: <https://dx.doi.org/10.5281/zenodo.13895777>

Copyright © 2024 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)
TURKEY 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. The
first degree responsibility of the works in the book belongs to the authors.
Iksad Publications – 2024©

ISBN: 978-625-367-863-0

Cover Design: Hamide Kübra İNAN
October/ 2024
Ankara / Turkey
Size = 16x24 cm

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	1
BÖLÜM 1 BİR BENZİMİDAZOL TÜREVİNİN OPTİK BAND ARALIKLARININ İNCELENMESİ Doç. Dr. Emine BABUR ŞAŞ.....	3
BÖLÜM 2 POTANSİYEL BİR ŞEKER SENSÖRÜNÜN OPTİK AÇIDAN İNCELENMESİ Doç. Dr. Emine BABUR ŞAŞ.....	19
BÖLÜM 3 (E)-4-((4-KLOROFENİLİMİNO) METİL) FENOL SCHIFF BAZININ DFT YÖNTEMİ İLE YAPISAL VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ Hussein Abdullah HUSSEIN Prof. Dr. Hamit ALYAR Prof. Dr. Saliha ALYAR.....	37
BÖLÜM 4 YÜKSEK ALAŞIMLI ÇELİKLER ve Fe-%15 Mo-%Mn Mn ALAŞIMININ FAZ DİYAGRAMLARI Prof. Dr. Hamza Yaşar OCAK.....	51
BÖLÜM 5 İKİ BOYUTLU NANOMALZEMELERİN (GRAFEN, h-BN, MoS₂) NANOAKIŞKAN OLARAK KULLANIMI Dr. Öğr. Üyesi Sercan BASİT Dr. Öğr. Üyesi Enes Muhammed CAN.....	75
BÖLÜM 6 FLOR DOPLANMIŞ KARBONLARIN YAPISAL, ELEKTRONİK, KİMYASAL ÖZELLİKLERİ VE PEM YAKIT PİLLERİNİN MİKRO- GÖZENEKLİ TABAKASINA UYGULANMASI Dr. Öğr. Üyesi Sercan BASİT Dr. Öğr. Üyesi Enes Muhammed CAN.....	99

BÖLÜM 7

XAlH₄ (X=Li, Na) BİLEŞİĞİNİN YAPISAL VE ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ İLE İNCELENMESİ

Prof. Dr. Doğan YAŞAR

Abdul Qayyum

Doç. Dr. Cihan KÜRKCÜ.....113

BÖLÜM 8

BeFe₂In FULL HEUSLER ALAŞIMININ BAZI ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYON TEORİSİ İLE İNCELENMESİ

Dr. Öğr. Üyesi Erol ALBAYRAK.....131

BÖLÜM 9

LiMn₂Si FULL HEUSLER ALAŞIMININ ELEKTRONİK, MANYETİK, YAPISAL VE TİTREŞİM ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

Dr. Öğr. Üyesi Erol ALBAYRAK.....149

BÖLÜM 10

Li₂MgGa HEUSLER ALAŞIMININ YAPISAL VE ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Doç. Dr. Abdullah CANDAN

Doç. Dr. Ahmet İYİGÖR.....165

BÖLÜM 11

Na(BH)₃ MALZEMESİNİN YAPISAL, ELEKTRONİK, MEKANİK VE HİDROJEN DEPOLAMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Doç. Dr. Osman ÖRNEK

Süleyman LAFÇI.....177

BÖLÜM 12

Li₂ YAPISINDA GaZr₃ BİLEŞİĞİNİN YAPISAL, ELEKTRONİK, MEKANİK VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN *AB-INITIO* İNCELENMESİ

Prof. Dr. Nihat ARIKAN.....193

BÖLÜM 13

NÜKLEER FİZİK VE NÜKLEER YAPI ARASINDAKİ İLİŞKİ

Dr. Öğr. Üyesi Büşra DURMAZ.....209

BÖLÜM 14

NÜKLEER FİZİK VE NÖTRON TRANSPORT DENKLEMİ

Dr. Öğr. Üyesi Büşra DURMAZ.....221

ÖNSÖZ

Fizik bilimi, evrenin en temel yapı taşlarını ve bu yapı taşlarının etkileşimlerini anlamaya yönelik çabalarımızın merkezinde yer alır. İnsanlık tarihi boyunca, fizik alanındaki keşifler, sadece bilimsel bilgi birikimimizi artırmakla kalmamış, aynı zamanda teknolojik yeniliklerin ve toplumsal dönüşümlerin de öncüsü olmuştur. Bu kitap, fizik dünyasında son yıllarda meydana gelen gelişmeleri ve bu gelişmelerin bilimsel ve teknolojik alanlardaki etkilerini derinlemesine incelemektedir.

Kitabımız, kuantum mekaniği, atom ve molekül fiziği, yoğun madde fiziği, nükleer fizik gibi geniş bir yelpazede on iki bölümden oluşan güncel araştırmaları ve derlemeleri kapsamaktadır. Her bir bölüm, alanında uzman bilim insanları tarafından kaleme alınmış olup hem akademik dünyaya hem de fizik bilimine ilgi duyan genel okuyucu kitlesine hitap etmektedir. Bu kitapta yer alan çalışmalar, sadece teorik bilgileri değil, aynı zamanda pratik uygulamaları ve gelecekteki teknolojik gelişmelere olan katkıları da ele almaktadır. Bu sayede, okuyucular hem mevcut bilgi birikimini güncelleyebilecek hem de gelecekteki araştırma ve uygulamalara dair öngörülerde bulunabilecektir.

Kitabın hazırlanmasında emeği geçen herkese teşekkür ederiz. Bu eserin, fizik bilimine olan ilginizi artırmasını ve yeni araştırmalara ilham kaynağı olmasını diliyoruz.

Ekim, 2024

Prof. Dr. Nihat ARIKAN

Doç. Dr. Mustafa ÖZDURAN

Doç. Dr. Ahmet İYİGÖR

BÖLÜM 1

BİR BENZİMİDAZOL TÜREVİNİN OPTİK BAND ARALIKLARININ İNCELENMESİ

Doç. Dr. Emine BABUR ŞAŞ¹

¹ Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Elektronik ve Otomasyon Bölümü, Kırşehir, Türkiye.
ebsas@ahievran.edu.tr, ORCID No: 0000-0002-9547-5951

1. GİRİŞ

Benzimidazoller biyolojik olarak aktif moleküllerin geliştirilmesinde ve organik reaksiyonlarda kullanılan önemli ara ürünlerdir (Kim ve ark. 1996; Roth ve ark. 1997). Heterosiklik benzimidazole halkası ilaçlarda da kullanılan yararlı bir biyoaktif sınıftır. Benzimidazol ve türevlerinin anti-ülserler, anti-hipertansifler, anti-viraller, anti-fungaller, anti-kanserler ve anti-histaminikler dahil olmak üzere çeşitli terapötik alanlarda da uygulamaları bulunmuştur (Rajendiran ve ark. 2008; Mann ve ark. 2001; Goudgaon ve ark. 2004; Valdez ve ark. 2002). Son yıllarda bazı benzimidazol türevlerinin *Salmonella Typhi* O-901 ve *Staphylococcus aureus* A 15091'e karşı önemli aktivite gösterdiği bilinmektedir (Khalefi-Nezhad ve ark. 2005). Ayrıca B12 vitamin bileşenlerinde, biyolojik sistemleri modellemek için geçiş metallerine bir ligand olarak kullanımı oldukça yaygındır 4. Ek olarak, bu bileşikler metal ve alaşım yüzeyleri için korozyon inhibitörleri olarak endüstriyel süreçlerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Mayanna ve Setty 1975; Walker 1970; Mansfeld ve ark. 1971). Cr-Zn, Pd, Pt, Au ve Re dahil olmak üzere önemli sayıda metal benzimidazol kompleksi incelenmiştir (Ghani ve Mansour 2011; Yao ve ark. 2007; Wei ve ark. 2006).

Benzimidazoller ayrıca yük transferi kompleksleri (Mulliken 1950) organik yarı iletkenler (Vogetle 1991), fotokatalizör (Dabestani ve ark. 1998), elektronik, güneş hücreleri (Takahasi ve ark. 1993), elektriksel iletkenlikler ve antimikrobiyal ajanlar gibi farklı alanlarda çok ilgi gördü (Khan ve Ahmad 2010). Benzimidazol bileşiklerinin bu farklı uygulamaları nedeniyle birçok araştırmacı benzimidazolün ve bazı türevlerinin spektroskopik, elektronik, optik ve yapısal özelliklerini araştırmıştır (Sas ve ark. 2015; Sas ve ark. 2017; Gulluoglu ve ark. 2010).

Geniş çalışma alanı nedeniyle, literatürde önem taşıyan bir benzimidazol türevi olan ve daha önce titreşim frekansları ve yapısı incelenen 5-bromo-1h benzimidazol molekülünün (5Br1HB) (Şaş ve Kurt 2017) optik özelliklerini araştırdık. Zamana bağlı (TD)-DFT yöntemi ile iki farklı metot kullanarak ultraviyole görünür (UV-Vis) bölge spektrumlarını etanol ve DMSO çözücüsünde hesapladık ve deneysel olarak ise ölçümleri DMSO çözücüsünde aldık. Teorik ve deneysel olarak bulunan spektrumlardan Tauc denklemi yardımıyla elde edilen Eg değerlerini karşılaştırdık. Önemli optik

parametrelerden olan kırılma indeksi (n) değerini, deneysel ve teorik Eg verilerine dayanan yarı deneysel denklemler kullanarak hesapladık. İncelenen materyal için ayrıca deneysel ve teorik olarak elektriksel iletkenlik, optik iletkenlik ve kompleks dielektrik sabiti değerlerini de elde ettik.

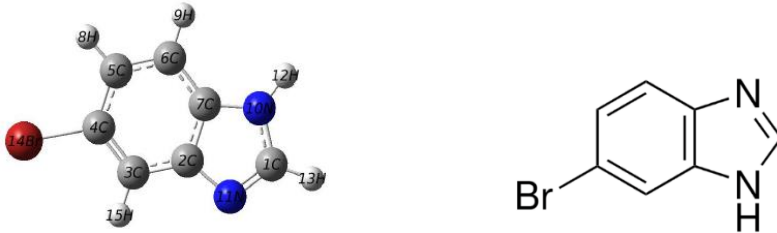
2. DENEYSEL VE HESAPLAMA DETAYLARI

Numune ve kullanılan çözücüler, belirtilen saflık oranı %98 olacak şekilde Sigma-Aldrich Company'den satın alındı ve daha fazla saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı. DMSO çözücüsünde çözülen numunenin ultraviyole absorpsiyon spektrumları, iki monokromatörlü HITACHI U-4100/1J0-0016, UV-vis kayıt spektrometresi kullanılarak 5 nm çözünürlükle 200 nm ile 900 nm arasında incelendi.

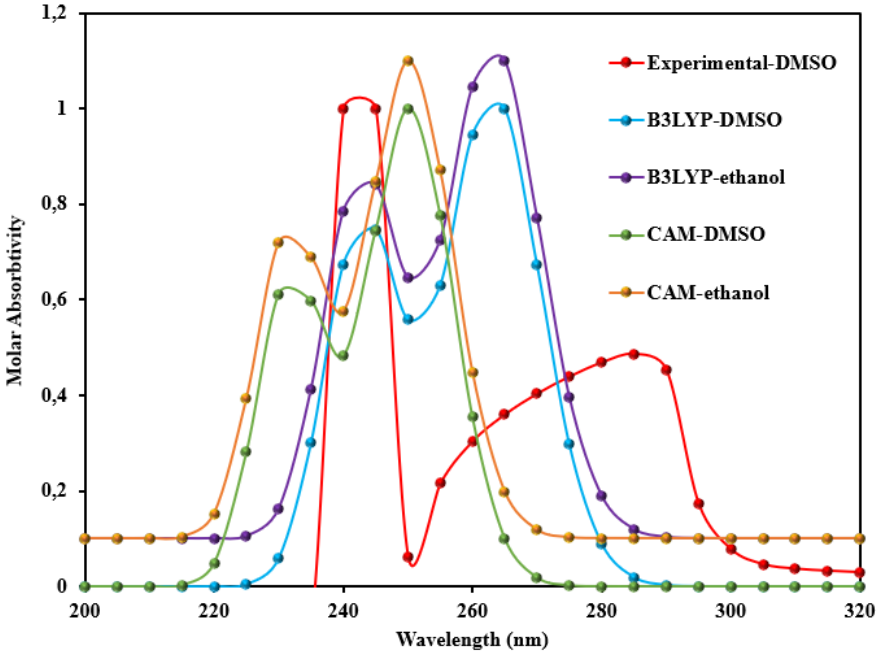
5Br1HB molekülünün optik parametrelerini teorik olarak incelemek için iki farklı fonksiyonel (B3LYP ve CAM-B3LYP) kullandık (Hohenberg ve Kohn 1964; Becke 1988). Molekülün optimizasyonu için DFT/B3LYP/6-311+G (d, p) baz setini kullandık. TD-DFT yöntemini kullanarak molekülün DMSO ve etanol çözücülerindeki absorpsiyon (emilim) spektrumlarını hesapladık. Program çıktısı dosyalarından elde edilen verilerle bazı denklemler kullanarak optik parametreleri elde ettik. Molekül için gerekli tüm hesaplamalar GAUSSIAN09 paket programında yapıldı (Frisch ve ark. 2009).

3. ARAŞTIRMA VE BULGULAR

5-bromo-1h benzimidazol molekülü brom atomu, benzimidazol ve fenil halkasından oluşmaktadır. Molekülün deneysel formülü $C_7H_5BrN_2$ olup, moleküler ağırlığı 197.03 g/mol'dür. Molekülün optimize edilmiş yapısı Cs/C1 simetrisinde ve düzlemseldir. Molekülün geometrik yapısı Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1: 5Br1HB organik molekülünün 3D ve 2D yapısı.



Şekil 2: 5Br1HB organik molekülünün dalga boyuna bağlı soğurma spektrumları.

Molekülün optimizasyonundan sonra, uyarılmış durumları ve bant yapılarını incelemek için B3LYP ve CAM fonksiyonellerini ve 6–311 G+ (d, p) baz seti kullanılarak elde edilen çıkış dosyasından Uv-Vis spektrumu çizildi. Teorik spektrumlar elde edilirken DMSO ve etanol çözücüsü kullanırken deneysel Uv-Vis spektrumunda sadece DMSO çözücüsü kullanıldı. Deneysel ve teorik olarak elde edilen spektrumlar Şekil 2'de verildi.

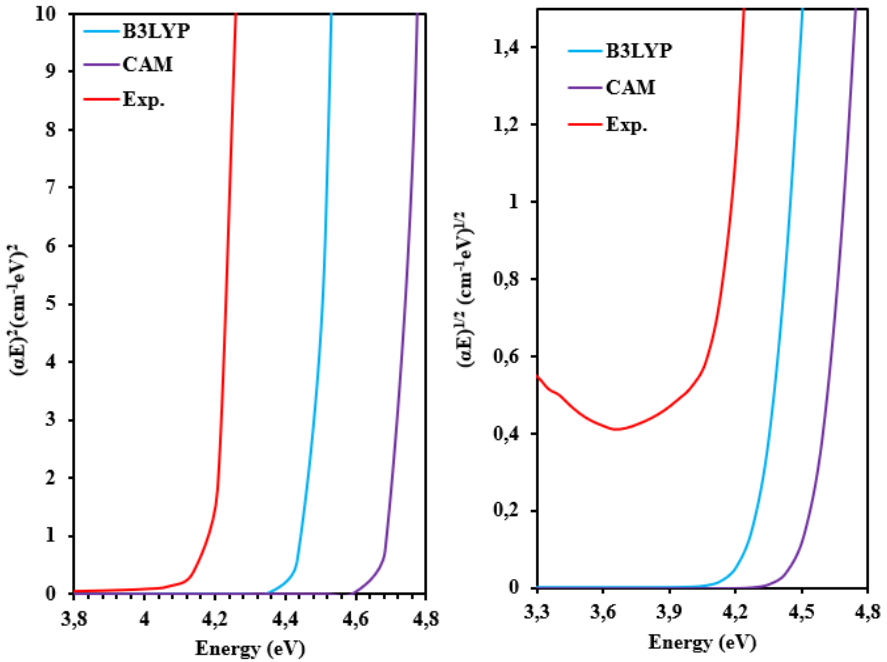
Deneysel UV spektrumunda 245 nm maksimum bir tepe ve 285 nm değerinde bir küçük tepe izlenmiştir. Teorik spektrumlarda ise B3LYP DMSO çözücüsünde 243, 263 nm de iki pik, etanol çözücüsünde de aynı şekilde 243, 263 nm de iki pik elde edildi. CAM-B3LYP de DMSO ve etanol çözücülerinde 250, 232 nm değerlerinde bir maksimum bir tepe ve küçük bir tepe gözlenmektedir. Bu değerler 5Br1HB molekülünün yakın UV bölgesinde (200-400 nm) geçiş gözlendiğini gösterir. Maksimum ve küçük pik değerleri teorik fonksiyonellerde ve deneyselde farklı elde edilmiştir. Bu değerler incelendiğinde deneysel değerler B3LYP metodunun sonuçlarına daha yakındır. Kullanılan çözücülerde piklerin değerleri birbirine çok yakın

olduğundan optik parametreler hesaplanırken sadece DMSO çözücüsü kullanılmıştır.

Bant aralığı, bir elektronun iletim bandına yükselmesi için gereken minimum enerjiyi temsil eder. Bu bant aralığı, iletkenler, yarı iletkenler ve yalıtkanlar arasındaki farkı gösterir. Yarı iletken malzemeler optik ve optoelektronik uygulamalarda kullanılır. Tauc denklemi bant aralığı ve bant yapısını belirlemek için kullanılabilir (Tauc ve Menth 1972; Sas ve ark. 2018).

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^m$$

Bu denklem, gelen fotonun enerjisine, optik bant aralığına ve bant durumuna bağlıdır. Bant durumları m in değerine bağlı olarak (2, 1/2) doğrudan ve dolaylı geçişler olarak bulunur. Bant aralığının türünü ve optik bant aralığını (E_g) belirlemek için doğrudan ve dolaylı geçiş spektrumlarını çizdik ve eğimlerinden değerleri belirledik (Şekil 3).



Şekil 3: 5Br1HB organik molekülünün enerjiye bağlı doğrudan ve dolaylı optik bant aralığı

Şekil 3'te, doğrudan geçiş bant yapısında (E & $(\alpha E)^2$) B3LYP ve CAM fonksiyonellerinden elde edilen E_g değerleri sırasıyla 4.35 ve 4.59 eV, deneysel verilerden elde edilen değer ise 4.13 eV dur. Dolaylı geçiş bant yapısında (E & $(\alpha E)^{1/2}$) B3LYP ve CAM fonksiyonellerinden elde edilen E_g değerleri sırasıyla 4.20 ve 4.43 eV, deneysel verilerden elde edilen değer ise 3.81 eV dur. Doğrudan ve dolaylı geçiş band yapısından elde edilen E_g değerleri karşılaştırıldığında B3LYP fonksiyonelinin deneysel verilere daha yakın olduğu görülmektedir. E_g değerleri, 5Br1HB molekülünün yarı iletken bir malzeme olduğunu doğrulamaktadır.

Bir malzemenin kırılma indisi, ışının bir ortamdan diğerine geçerken yönündeki değişimin algılanmasıyla bulunur. Bu parametre (n), E_g 'ye bağlı olarak Moss, Ravindra, Reddy, Kumar-Singh ve Hervé-Vandamme gibi bazı denklemlerden elde edilebilir (Sas ve ark. 2019; Akinlami ve Olateju 2012).

$$n^4 = \frac{95 eV}{E_g} \quad (\text{Moss})$$

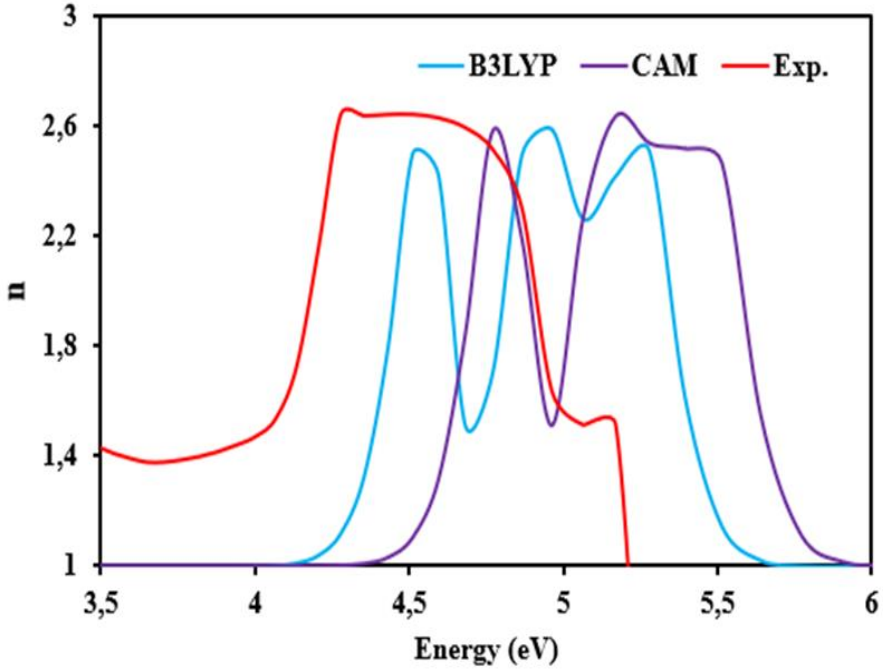
$$n = 4.084 - 0.62E_g \quad (\text{Ravindra})$$

$$n = \left(\frac{154}{(E_g - 0.365)} \right)^{1/4} \quad (\text{Reddy})$$

$$n = \frac{3.3668}{(E_g)^{0.32234}} \quad (\text{Kumar-Singh})$$

$$n^2 = 1 + \left(\frac{A}{E_g + B} \right)^2 \quad (\text{Herve-Vandamme})$$

Herve-Vandamme denklemindeki A, 13,6 eV iyonlaşma enerjisi ve B ise 3,47 eV değerindeki bir sabittir.

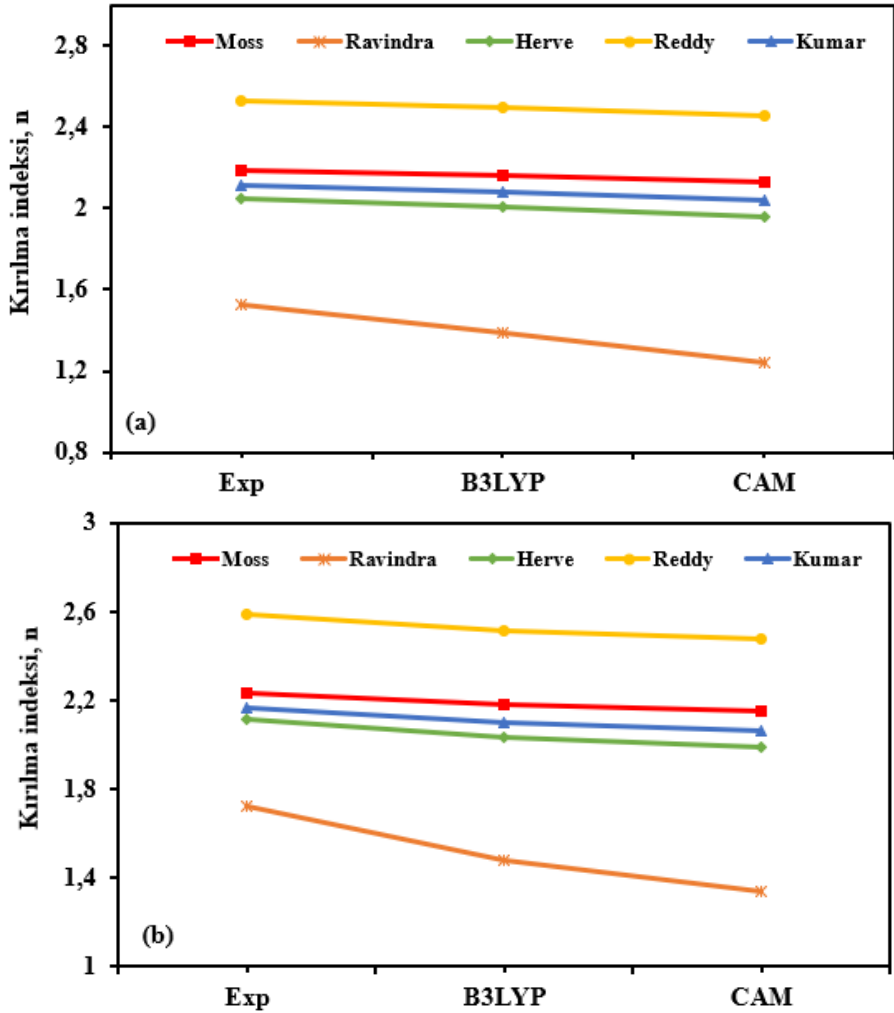


Şekil 4: 5Br1HB organik molekülünün kırılma indeksi spektrumu

Kırılma indeksi aynı zamanda enerjiye bağlı spektrum grafiğinden elde edilebilir.

$$n = \frac{1 + R}{1 - R} + \sqrt{\frac{4R}{(1 - R)^2} - k^2}$$

Burada R yansıma ve k ise sönüm katsayısıdır. Yansıma ve sönüm katsayısına bağlı olarak elde edilen spektrum Şekil 4'te ve denklemlerden elde edilen değerler ise Şekil 5'te çizildi.



Şekil 5: 5Br1HB organik molekölü kırılma indeksi değeri

Şekil 4'e göre kırılma indeksi B3LYP, CAM ve deneyselde Eg değerlerine benzer şekilde 4.51, 4.77 ve 4.27 eV değerlerinde pik yaptıkları görülmüştür. n değerleri ise sırasıyla 2.5, 2.58 ve 2.64 olarak bulunmuştur. Eg ye bağlı denklemlerden elde edilen kırılma indisi ise doğrudan geçiş band durumunda B3LYP de ortalama 2.02, CAM da 1.96 ve deneyselde 2.08 olarak bulunmuştur. Dolaylı geçiş band durumuna göre bulunan değerler doğrudan geçiş için bulunan değerlere paraleldir. B3LYP de ortalama kırılma indeksi 2.06, Cam da 2.00 ve deneyselde 2.16 olarak bulunmuştur.

En büyük kırılma indeksi değeri elde edildiği denklem Reddy, en küçük değeri elde edildiği denklem ise Ravindra'dır. Deneysel verilere en yakın değerler yine B3LYP fonksiyoneliinden elde edilmiş ve beklenen aralıktadır. Doğrudan ve dolaylı geçiş için elde edilen ortalama n değeri ise 2.02 ve 2.07 olarak bulunmuştur.

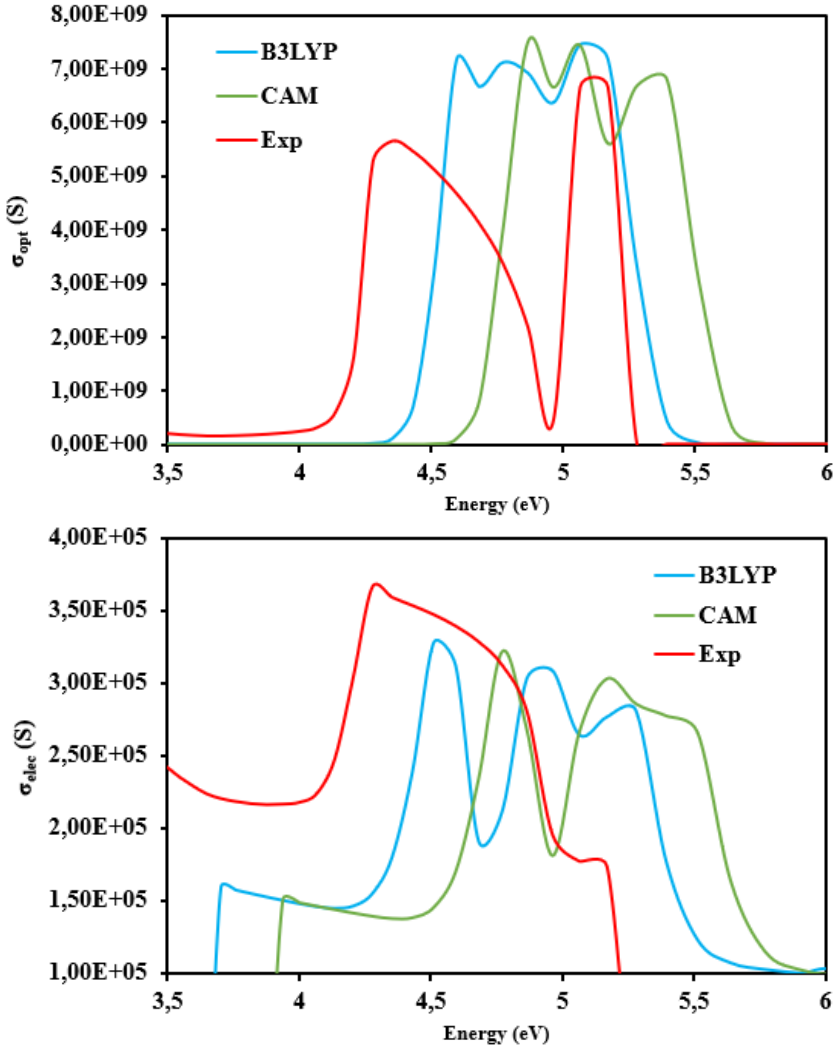
Yarı iletken bir malzemenin elektromanyetik radyasyonla etkileşmesi sonucunda, valans bandından iletim bandına elektron geçişi olur ve elektriksel iletkenlik artar. Bu geçiş esnasında malzemenin foton soğurması ile uyarılması durumunda malzemenin optik tepkisi optik iletkenlik ile tanımlanır. Elektriksel ve optik iletkenlik birbirine bağlı niceliklerdir ve malzemelerin elektronik halleri ve geçişleri hakkında bilgi verir (Farag ve ark. 2012). Malzemenin optik ve elektriksel iletkenliği kırılma indisi ve soğurma katsayısı kullanılarak aşağıdaki denklemler ile verilir (Soni ve ark. 2018; Mergen 2023).

$$\sigma_{opt} = \frac{\alpha n c}{4\pi}$$

$$\sigma_{elect} = \frac{2\lambda\sigma_{opt}}{\alpha}$$

$$\alpha = 2.303 \frac{A}{d}$$

Bu denklemlerde, α soğurma katsayısı, c ışık hızı ve n kırılma indisi. Optik iletkenlik değeri soğurma katsayısı ve kırılma indisine bağlıdır, bu değerler ne kadar yüksekse σ_{opt} değeri de o kadar yükselir. σ_{opt} ve σ_{elect} spektrumları Şekil 6 da verilmiştir.



Şekil 6: 5Br1HB organik molekülü optik iletkenlik (σ_{opt}) ve elektriksel iletkenlik (σ_{elec}) spektrumları

Optik iletkenlik spektrumunda, deneyselde iki tepe, B3LYP ve CAM da üç tepe gözlenmiştir. Bu değerler deneyselde 4.35, 5.06 eV, B3LYP de 4.59, 4.77 ve 5.06 eV, CAM 4.86, 5.06 ve 5.27 eV'tur. Elektriksel iletkenlik değerleri de optik iletkenlik değerlerine paraleldir. B3LYP de 4.27 eV, CAM da 4.51 eV ve deneysel olarak 4.06 eV değerinde artmaya başladığı görülmektedir. 5Br1HB molekülü için optik iletkenlik değerleri elektriksel iletkenlik değerlerinden daha yüksektir.

4. SONUÇ

5Br1HB molekülünün bazı optik özelliklerinin incelenmesi için öncelikle optimize edilmiş yapıyı TD-DFT metodu ile B3LYP ve CAM-B3LYP fonksiyonelleri kullanılarak 6-311+G (d, p) baz setinde etanol ve DMSO çözücülerinde çalıştırdık. Elde edilen spektrumlardan Eg optik band aralığını ve band tipini belirlemek için kullanımı çok yaygın olan Tauc denkleminde yararlandık. Doğrudan ve dolaylı geçiş band tipine göre belirlenen Eg değerlerinden ve bazı sabitlerden yararlanarak kırılma indekslerini belirledik. Denklemlerden belirli aralıkta bulunan kırılma indekslerinin en yüksek değerleri Reddy denkleminde, en düşük değerleri ise Ravindra denkleminde elde edilmiştir. Ortalama kırılma indeksi deneysel ve teorik olarak bulunanlarda birbirine çok yakındır ve sırasıyla doğrudan geçiş için 2.02, 1.96 ve deneyselde 2.08 olarak, dolaylı geçiş için 2.06, 2.00 ve deneyselde 2.16 olarak bulunmuştur. Ayrıca hesaplanan optik ve elektriksel iletkenlik değerlerine bakıldığında optik iletkenlik değerlerinin, elektriksel iletkenlik değerlerinden daha yüksek olduğu görülmüştür. Elde edilen ve karşılaştırılan bütün veriler incelendiğinde B3LYP metodunun deneysel verilere daha yakın olduğu, incelenen molekülün yüksek bir kırılma indisine ve Eg band aralığına sahip bir yarıiletken malzeme olduğu bulunmuştur. Bu değerlere bakıldığında 5Br1HB molekülünün optik, elektronik ve optoelektronik uygulamalarda kullanılabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKÇA

- Akinlami, J. O., & Olateju, I. O. (2012). Reflection coefficient and optical conductivity of gallium nitride GaN. *Semiconductor physics, quantum electronics & optoelectronics*, (15, № 3), 281-284.
- Becke, A. D. (1988). A new mixing of Hartree-Fock and local density functional in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism. *Phys. Rev*, 38, 3098-3100.
- Dabestani, R., Reszka, K. J., & Sigman, M. E. (1998). Surface catalyzed electron transfer from polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) to methyl viologen dication: evidence for ground-state charge transfer complex formation on silica gel. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 117(3), 223-233.
- Farag, A. A. M., Yahia, I. S., Yakuphanoglu, F., Kandaz, M., & Farooq, W. A. (2012). Optical properties and the dispersion parameters of new zinc Phthalocyanine benzofuran derivative prepared by non-vacuum spin coating technique. *Optics Communications*, 285(13-14), 3122-3127.
- Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., ... & Fox, D. J. (2009). Gaussian 09, rev. D. 01. *Gaussian Inc.: Wallingford, CT, USA*.
- Ghani, N. T. A., & Mansour, A. M. (2011). Palladium (II) and platinum (II) complexes containing benzimidazole ligands: Molecular structures, vibrational frequencies and cytotoxicity. *Journal of Molecular Structure*, 991(1-3), 108-126.
- Goudgaon, N. M., Dhondiba, V., & Vijayalaxmi, A. (2004). Synthesis and antimicrobial activity of N-1 substituted benzimidazoles. 271-272.
- Güllüoğlu, M. T., Özduvan, M., Kurt, M., Kalaichelvan, S., & Sundaraganesan, N. (2010). Molecular structure and vibrational spectra of 2-and 5-methylbenzimidazole molecules by density functional theory. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 76(2), 107-114.
- Hohenberg, P., & Kohn, W. J. P. R. (1964). Density functional theory (DFT). *Phys. Rev*, 136(1964), B864.
- Khalafi-Nezhad, A., Rad, M. S., Mohabatkar, H., Asrari, Z., & Hemmateenejad, B. (2005). Design, synthesis, antibacterial and QSAR studies of benzimidazole and imidazole chloroaryloxyalkyl derivatives. *Bioorganic & medicinal chemistry*, 13(6), 1931-1938.
- Khan, I. M., & Ahmad, A. (2010). Synthesis, spectral investigations, antimicrobial activity and DNA-binding studies of novel charge transfer complex of 1, 10-phenanthroline as an electron donor with π -acceptor p-nitrophenol. *Journal of Molecular Structure*, 977(1-3), 189-196.

- Kim, J. S., Gatto, B., Yu, C., Liu, A., Liu, L. F., & LaVoie, E. J. (1996). Substituted 2, 5 '-Bi-1 H-benzimidazoles: Topoisomerase I Inhibition and Cytotoxicity. *Journal of Medicinal Chemistry*, 39(4), 992-998.
- Mann, J., Baron, A., Opoku-Boahen, Y., Johansson, E., Parkinson, G., Kelland, L. R., & Neidle, S. (2001). A new class of symmetric bisbenzimidazole-based DNA minor groove-binding agents showing antitumor activity. *Journal of medicinal chemistry*, 44(2), 138-144.
- Mansfield, F., & Smith, T. (1971). PARRY,'BTA as a Corrosion Inhibitor for Copper'. *Corrosion*, 27, 289-294.
- Mayanna, S. M., & Setty, T. H. V. (1975). Effect of Benzotriazole on the dissolution of copper single crystal planes in dilute sulphuric acid. *Corrosion Science*, 15(6-12), 627-637.
- Mergen, Ö. B. (2023). Farklı Karbon Dolgular İçeren Kitosan Filmlerin Elektrik ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 27(3), 485-494.
- Mulliken, R. S. (1950). Structures of complexes formed by halogen molecules with aromatic and with oxygenated solvents1. *Journal of the American Chemical Society*, 72(1), 600-608.
- Rajendiran, V., Murali, M., Suresh, E., Palaniandavar, M., Periasamy, V. S., & Akbarsha, M. A. (2008). Non-covalent DNA binding and cytotoxicity of certain mixed-ligand ruthenium (II) complexes of 2, 2'-dipyridylamine and diimines. *Dalton Transactions*, (16), 2157-2170.
- Roth, T., & Morningstar, M. L. (1997). Boyer; PL; Hughes, SH; Buckheit, RW Jr.; Michejda, CJJ Synthesis and biological activity of novel nonnucleoside inhibitors of HIV-1 reverse transcriptase. 2-Aryl-substituted benzimidazoles. *Med. Chem*, 40, 4199-4207.
- Sas, E. B., Kurt, M., Karabacak, M., Poiyamozi, A., & Sundaraganesan, N. (2015). FT-IR, FT-Raman, dispersive Raman, NMR spectroscopic studies and NBO analysis of 2-Bromo-1H-Benzimidazol by density functional method. *Journal of Molecular Structure*, 1081, 506-518.
- Sas, E. B., Cevik, M., & Kurt, M. (2017). Experimental and theoretical analysis of 2-amino 1-methyl benzimidazole molecule based on DFT. *Journal of Molecular Structure*, 1149, 882-892.
- Sas, E. B., Kurban, M., Gündüz, B., & Kurt, M. (2018). Photophysical, spectroscopic properties and electronic structure of BND: Experiment and theory. *Synthetic Metals*, 246, 39-44.
- Sas, E. B., Taniş, E., Gündüz, B., & Kurt, M. (2020). Comparison of theoretical and experimental electronic and optoelectronic properties of HPS compound. *Materials Research Express*, 6(12), 126210.
- Soni, G., Srivastava, S., Soni, P., Kalotra, P., & Vijay, Y. K. (2018). Optical, mechanical and structural properties of PMMA/SiO₂ nanocomposite thin films. *Materials Research Express*, 5(1), 015302.

- Şaş, E. B., & Kurt, M. (2017). Ft-raman, ft-ir, nmr and dft calculations of 5-bromo-1h benzimidazole. *Sakarya University Journal of Science*, 21(3), 430-441.
- Takahashi, K., Horino, K., Komura, T., & Murata, K. (1993). Photovoltaic Properties of Porphyrin Thin Films Mixed with o-Chloranil. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 66(3), 733-738.
- Tauc, J., & Menth, A. (1972). States in the gap. *Journal of non-crystalline solids*, 8, 569-585.
- Valdez, J., Cedillo, R., Hernandez-Campos, A., Yopez, L., Hernandez-Luis, F., Navarrete-Vazquez, G., ... & Castillo, R. (2002). Synthesis and antiparasitic activity of 1H-benzimidazole derivatives. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 12(16), 2221-2224.
- Vögtle, F., & Alfter, F. (1991). *Supramolecular chemistry: an introduction*.
- Walker, R. (1970). The use of benzotriazole as a corrosion inhibitor for copper. *Anti-corrosion methods and materials*, 17(9), 9-15.
- Wei, L., Babich, J. W., Ouellette, W., & Zubieta, J. (2006). Developing the {M(CO)₃}⁺ core for fluorescence applications: rhenium tricarbonyl core complexes with benzimidazole, quinoline, and tryptophan derivatives. *Inorganic chemistry*, 45(7), 3057-3066.
- Yao, H. C., Li, M. M., Yang, G. S., Li, Z. J., & Zhu, Y. (2007). Ketonization of methylene of bis (benzimidazol-2-yl) methane by molecular oxygen under the catalysis of cobalt (II) ion. *Inorganica Chimica Acta*, 360(14), 3959-3964.

BÖLÜM 2

POTANSİYEL BİR ŞEKER SENSÖRÜNÜN OPTİK AÇIDAN İNCELENMESİ

Doç. Dr. Emine BABUR ŞAŞ¹

¹ Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Elektronik ve Otomasyon Bölümü, Kırşehir, Türkiye.
ebsas@ahievran.edu.tr, ORCID No: 0000-0002-9547-5951

1. GİRİŞ

Moleküllerin veya bileşiklerin bazı parametrelerinin ölçümü için kullanılan modern yöntemlerin tekrarlanabilir, maliyetinin düşük ve ölçüm süresinin kısa olması beklenmektedir. Parametrelerin ölçümü için yaygın olarak kullanılan elektrokimyasal sensörlerin yerini optik sensörler almaktadır. Şekerin bağlanması renk değişiminin olduğu şeker sensörleri gıda endüstrisinde şeker konsantrasyonunun (glikoz, fruktoz, maltoz ve sükroz gibi) ölçümü (Warsinke ve ark. 1997; Terry ve ark. 2005) veya tıpta idrardaki glikozu veya menideki fruktozu tesbit etmek için kullanılabilir (Cao ve Heagy 2004; Raj ve Vijajan 2014). Diyabette glikoz sensörleri, bu hastalığın yönetiminin önemli bir parçası olan kan şekeri seviyesinin düzenli kontrolü nedeniyle tıpta önemli bir yer tutar (Kur ve ark. 2017). Floresan sensörler, diyabetik hastalara rahatlık sağlamak için akıllı dövme veya kontak lens şeklinde glikoz sensörleri oluşturma olanağı sağlar (Hansen ve ark. 2012; Badugu ve ark. 2003; Heo ve Takeuchi 2013).

Enzimatik olmayan optik şeker sensörünün potansiyel olarak iyi uyum sağlayan bileşenleri boronik asit türevleridir. Dioller (OH grupları) ile bağlandıkları için bir reseptör olarak görev yapabilirler. Boronik asit aril türevleri optik özelliklerinden dolayı özellikle ilgi çekicidir. Bu bileşikler, şekerlerin bağlanması üzerine modüle edilebilen floresans ışınım yayarlar (Arimori ve ark. 2002). Bazıları şeker bağlanmasından sonra absorbans spektrumlarında da değişiklikler gösterir (Springsteen ve Wang 2002). Bu nedenle optik (kolorimetrik veya florimetrik) şeker sensörlerinde tanıma parçası olarak kullanılabilirler. Boronik asit ve sakkarit arasındaki etkileşimlerin çoğu, bazik çözeltide ($\text{pH} > 8,5$) iyi bir şekilde gerçekleştirilir. Ancak çoğu durumda biyolojik tespit nötr bir ortama ihtiyaç duyar. Bu dezavantajın üstesinden gelmek için bir fenilboronik asit türevi sentezlenebilir (Qian ve ark. 2015). Molekül içi etkileşime rağmen tetrahedral sp^3 hibritlenmesi bor kısmını stabilize edebilir (Hawkins ve Synder 1960; James ve ark. 1995). Bu nedenle bu boronik asit türevleri nötr ortamda kullanılabilir (SamankumaraáSandanayake, 1994).

Son zamanlarda, fenilboronik asit ve türevlerinin, elektrokimyasal ve optik şeker sensörlerinin yapımında tanıma elemanları olarak kullanımına büyük önem verilmiştir. Fenilboronik asit türevleri, UV-vis absorpsiyon ve

floresans gibi optik yöntemlere dayalı, şekere duyarlı sistemlerin geliştirilmesinde kullanılmıştır (James ve ark. 1996). Fenilboronik asitlerin UV-vis ve floresans spektrumlarında şekerin neden olduğu değişiklikler, fenilboronik asitlerin negatif yüklü aromatik halkalı yapıya sahip esterlerinin oluşumundan kaynaklanır.

Bu bakış açısıyla, literatürde önem taşıyan bir fenilboronik asit türevi olan ve daha önce titreşim frekansları ve yapısı incelenen 5-bromo 2-ethoxyphenylboronic asit molekülünün (Sas ve ark. 2015) optik özelliklerini araştırdık. Molekülün optimizasyonundan sonra TD-DFT ve CIS metodundan elde edilen ultraviyole spektrumları etanol çözücüsünde hesapladık. Optik band aralığı (Eg) değerlerini Tauc denklemi ve elde edilen spektrum verileri yardımıyla karşılaştırdık. Optik çalışmalarda kullanılan bir parametre olan kırılma indeksinin (n) değerini elde edilen Eg verileri yardımıyla bazı denklemler kullanarak hesapladık. Ayrıca molekül için deneysel ve teorik olarak optik ve elektriksel iletkenlik ve kompleks dielektrik sabiti değerlerini de elde ettik.

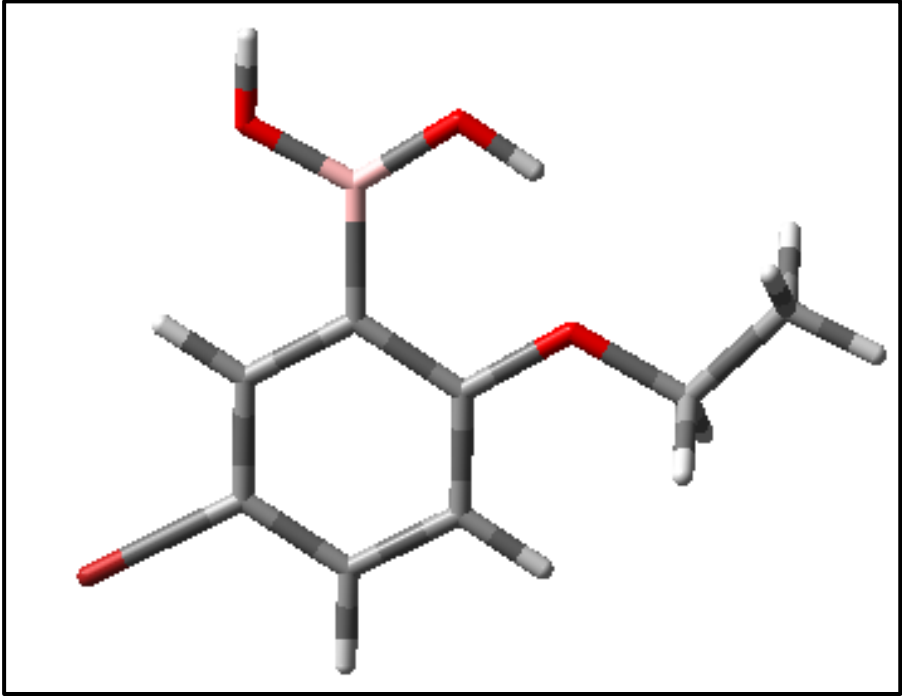
2. DENEYSEL VE HESAPLAMA DETAYLARI

Boronik asitlerden fenilboronik asit türevi olan 5-bromo 2-ethoxyphenylboronic asit (5B2EPBA) molekülü ve etanol çözücüsünü Sigma-Aldrich'ten satın aldık. 5B2EPBA molekülünün UV absorpsiyon spektrumları, 200-400 nm spektral bölgede Shimadzu UV-1800 PC spektrofotometresinde etanol içerisinde kaydettik.

5Br1HB molekülünün optik parametrelerini teorik olarak incelemek için B3LYP ve CIS fonksiyonellerini kullandık (Hohenberg ve Kohn 1964). Molekülün optimizasyonu için DFT/B3LYP/6-311G (d, p) baz setini kullandık. TD-DFT yöntemini kullanarak molekülün DMSO ve etanol çözücülerindeki absorpsiyon (emilim) spektrumlarını hesapladık. Program çıktısı dosyalarından elde edilen verilerle bazı denklemler kullanarak optik parametreleri elde ettik. Molekül için gerekli tüm hesaplamalar GAUSSIAN09 paket programında yapıldı (Frisch ve ark. 2009).

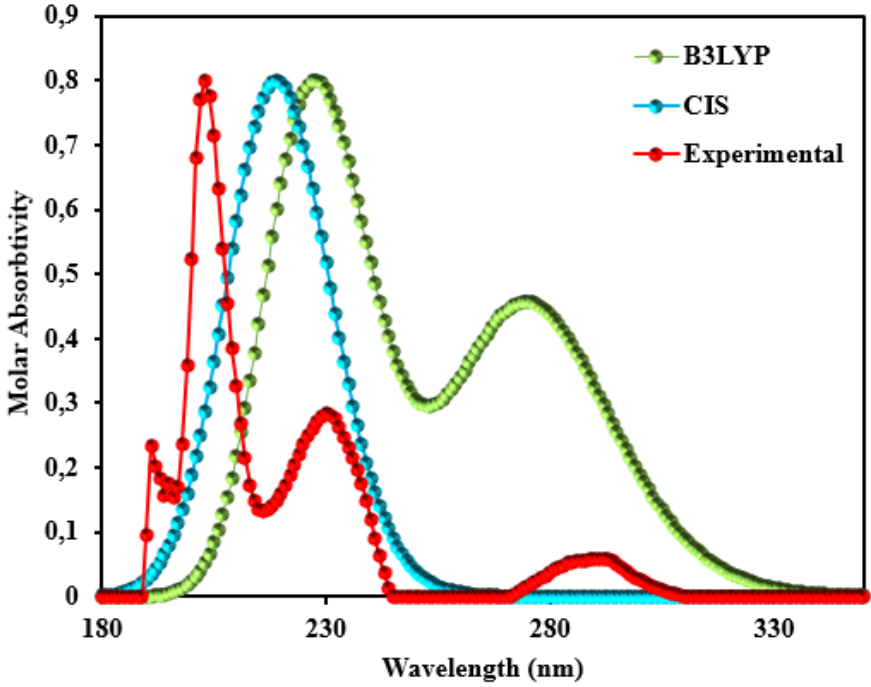
3. ARAŞTIRMA VE BULGULAR

5-bromo 2-ethoxyphenylboronic acid molekülü fenil halkası, ethoksil grubu, brom atomu ve boronik asid grubundan oluşmaktadır. Molekülün yapısı boronik asid grubundaki oksijen atomlarına bağlı olan hidrojen atomlarının yönelimi ile 4 konformer üzerinden belirlenmektedir. Molekülün optimize edilmiş yapısı Cs simetrisinde ve merkezde düzlemseldir. Molekülün geometrik yapısı Şekil 1’de verilmiştir.



Şekil 1: 5B2EPBA organik molekülünün geometrik yapısı.

Optimize molekülü elde ettikten sonra band yapılarını ve tiplerini incelemek için B3LYP ve CIS yöntemiyle 6–311 G (d, p) baz setini kullanarak UV-Vis spektrumunu elde ettik. Ethanol çözücüsünde hem deneysel hem de teorik olarak elde edilen Uv-Vis spektrumları Şekil 2’de verilmiştir.



Şekil 2: 5B2EPBA organik molekülünün dalga boyuna bağlı soğurma spektrumları.

Deneysel UV spektrumunda 203 nm maksimum bir tepe ve 230, 290 nm değerlerinde iki küçük tepe izlenmiştir. Teorik spektrumlarda ise B3LYP de 228 nm de maksimum bir pik ve 275 nm de küçük bir pik elde edilirken CIS metodu ile 220 nm de maksimum bir tepe gözlenmektedir. Elde edilen spektral değerler 200-400 nm aralığındadır. Bu değerler 5B2EPBA nın yakın UV bölgesinde çalıştığını gösterir. Maksimum tepe noktalarının konumları, teorik CIS ve B3LYP metotları için farklı elde edilmiştir. Maksimum tepe noktaları açısından incelendiğinde deneysel değerlerle CIS metodunun sonuçlarına daha yakındır. CIS yöntemi açık ve kapalı kabuk sistemlerindeki uyarılmış durumları hesaplayabilir (Foresman ve ark. 1992). Ancak bu yöntem ve HF büyük moleküllerde deneysel verilerle daha uyumlu olduğu görülürken küçük moleküllerde sonuçlar deneysel verilerden daha uzak bulunmuştur (Furche ve Rappoport 2005).

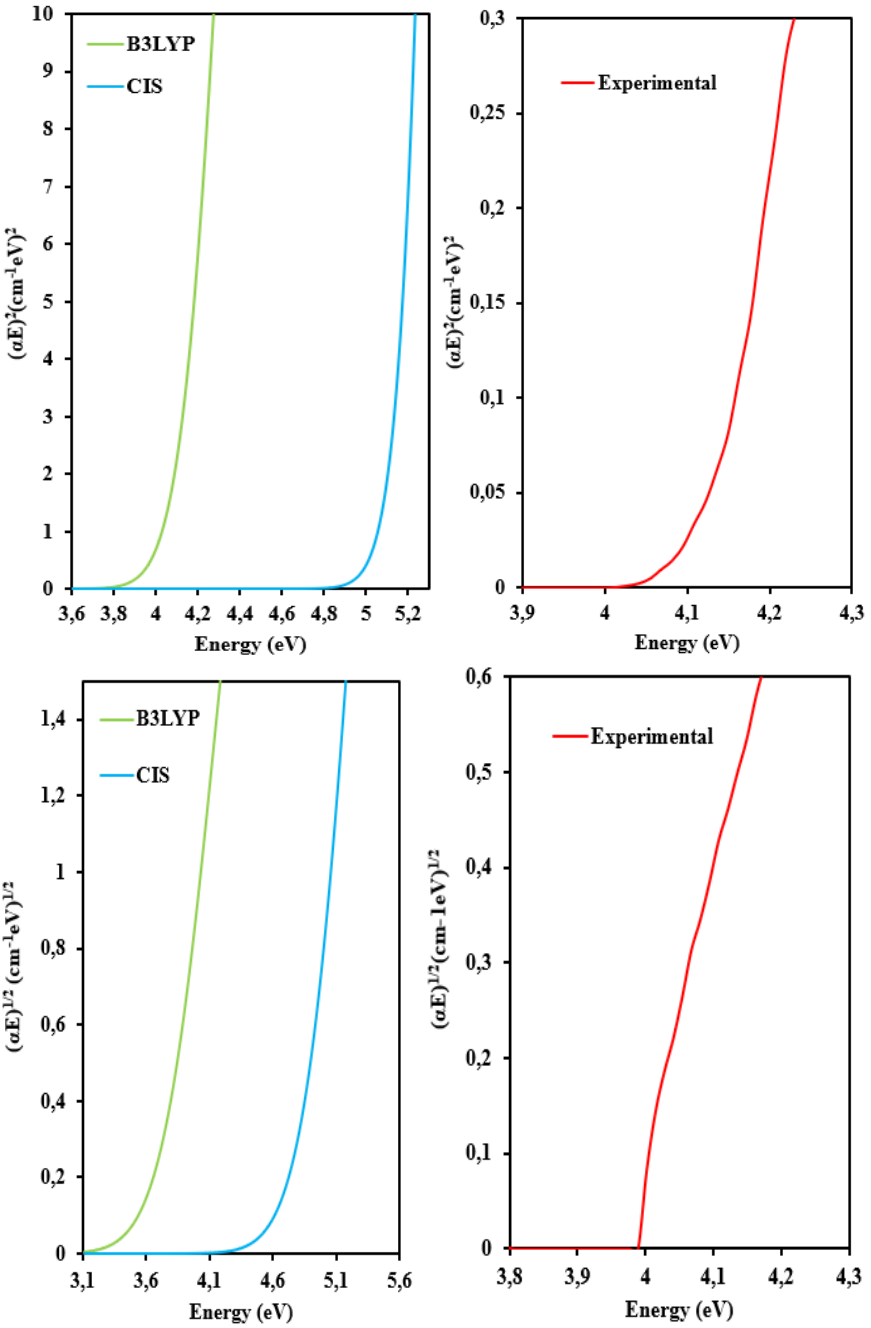
Bant aralığı, bir elektronun iletim bandına yükselmesi için gereken minimum enerjiyi temsil eder. Bu bant aralığı, iletkenler, yarı iletkenler ve

yalıtkanlar arasındaki farkı gösterir. Yarı iletken malzemeler optik ve optoelektronik uygulamalarda kullanılır. Tauc denklemi bant aralığı ve bant yapısını belirlemek için kullanılabilir (Tauc ve Menth 1972; Sas ve ark. 2018).

$$(\alpha hv) = A(hv - E_g)^m$$

Bu denklem, gelen fotonun enerjisine, optik bant aralığına ve bant durumuna bağlıdır. Bant durumları m in değerine bağlı olarak (2, 1/2) doğrudan ve dolaylı geçişler olarak bulunur. Bant aralığının türünü ve optik bant aralığını (E_g) belirlemek için doğrudan ve dolaylı geçiş spektrumlarını çizdik ve eğimlerinden değerleri belirledik (Şekil 3).

Şekil 3'te, doğrudan geçiş bant yapısında (E & $(\alpha E)^2$) B3LYP ve CIS yönteminden bulunan E_g değerleri sırasıyla 3.98 ve 4.98 eV, deneysel verilerden elde edilen değer ise 4.06 eV dur. Dolaylı geçiş bant yapısında (E & $(\alpha E)^{1/2}$) B3LYP ve CAM fonksiyonellerinden elde edilen E_g değerleri sırasıyla 3.51 ve 4.54 eV, deneysel verilerden elde edilen değer ise 3.98 eV dur. Doğrudan ve dolaylı geçiş band yapısından elde edilen E_g değerleri karşılaştırıldığında B3LYP fonksiyonelinin deneysel verilere daha yakın olduğu görülmektedir. E_g değerleri, 5Br1HB molekülünün yarı iletken bir malzeme olduğunu doğrulamaktadır.



Şekil 3: 5B2EPBA organik molekülünün enerjiye bağlı $(\alpha E)^2$ (doğrudan) ve $(\alpha E)^{1/2}$ (dolaylı) optik bant aralığı

Bir malzemenin kırılma indisi, ışının bir ortamdan diğerine geçerken yönündeki değişimin algılanmasıyla bulunur ve bu parametre optik çalışmalarda dikkat çeken bir veridir (Abeles 1972). Bu parametre (n), E_g 'ye bağlı olarak Moss, Ravindra, Reddy, Kumar-Singh ve Hervé-Vandamme gibi bazı denklemlerden elde edilebilir (Tripathy 2015; Sas ve ark. 2019).

$$n^4 = \frac{95 eV}{E_g} \quad (\text{Moss})$$

$$n = 4.084 - 0.62E_g \quad (\text{Ravindra})$$

$$n = \left(\frac{154}{(E_g - 0.365)} \right)^{1/4} \quad (\text{Reddy})$$

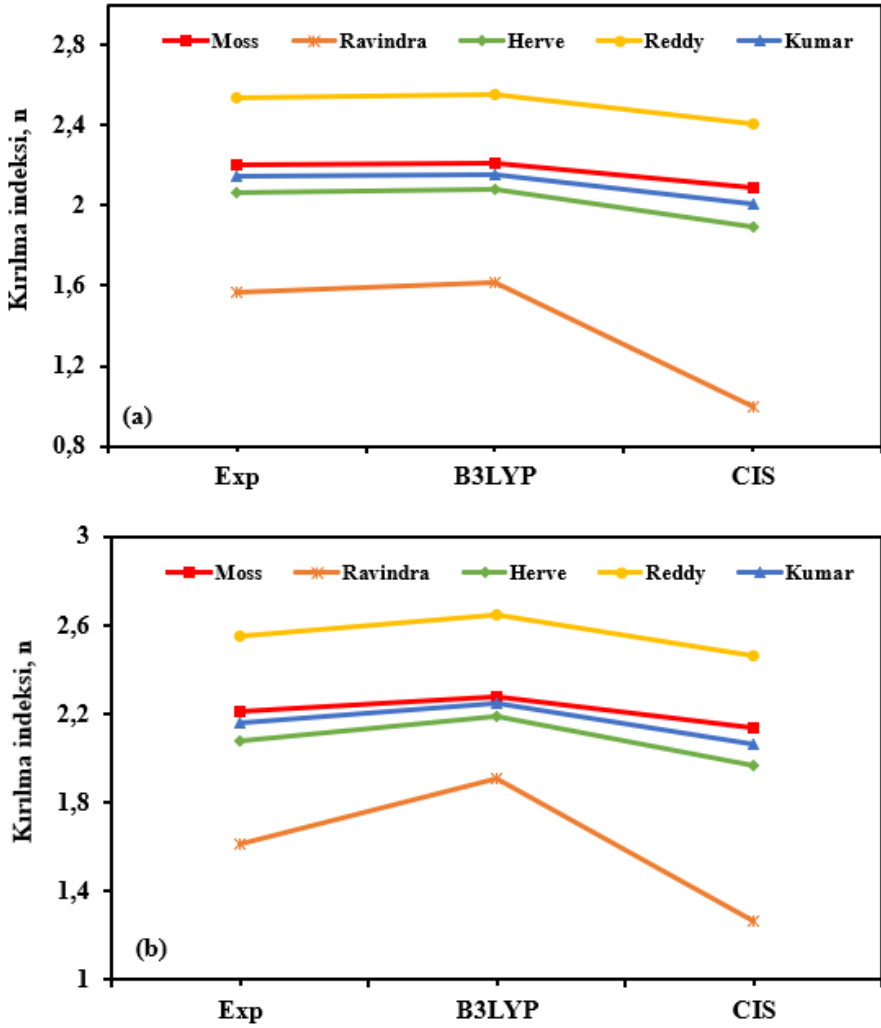
$$n = \frac{3.3668}{(E_g)^{0.32234}} \quad (\text{Kumar-Singh})$$

$$n^2 = 1 + \left(\frac{A}{E_g + B} \right)^2 \quad (\text{Herve-Vandamme})$$

Bu denklemlerdeki A, 13,6 eV iyonlaşma enerjisi ve B ise 3,47 eV değerindeki bir sabittir. Denklemlerden elde edilen değerler Şekil 4'te verildi.

Kırılma indisi değerleri doğrudan geçiş band durumuna göre B3LYP için 1.62-2.55, CIS için 0.99-2.40 ve deneysel olarak 1.56-2.54 aralığında değişmektedir. Ortalama kırılma indisi ise aynı metotlara göre sırasıyla 2.12, 1.87 ve 2.10 olarak belirlenmiştir. Dolaylı geçiş band durumuna göre ise B3LYP, CIS ve deneysel olarak sırasıyla 1.90-2.64, 1.26-2.46 ve 1.61-2.55 aralıklarında değişmektedir. Ortalama kırılma indisleri sırasıyla 2.25, 1.98 ve 2.12 olarak elde edilmiştir.

B3LYP fonksiyoneli ile hesaplanan değerler, deneysel kırılma indekslerinden biraz daha yüksektir, ancak CIS metodu ile hesaplanan değerlerden daha uygundur. Kırılma indisi değerleri istenilen aralıkta ve yarı iletken malzeme özelliğindedir.



Şekil 4: 5B2EPBA organik molekülü kırılma indeksi değerleri

Yarı iletken malzemelerin optik özellikleri araştırılırken, optik iletkenlik ve elektriksel iletkenlik parametreleri de incelenmelidir. Soğurma katsayısı (α), kırılma indisi (n) ve ışık hızı (c) ile optik iletkenlik doğru orantılı iken, elektriksel iletkenlik ve dalga boyu (λ) ile doğru orantılıdır (Akinlami 2012). Optik (σ_{opt}) ve elektriksel (σ_{elekt}) iletkenlik ve soğurma katsayısı (α) aşağıda verilmiştir (Soni ve ark. 2018).

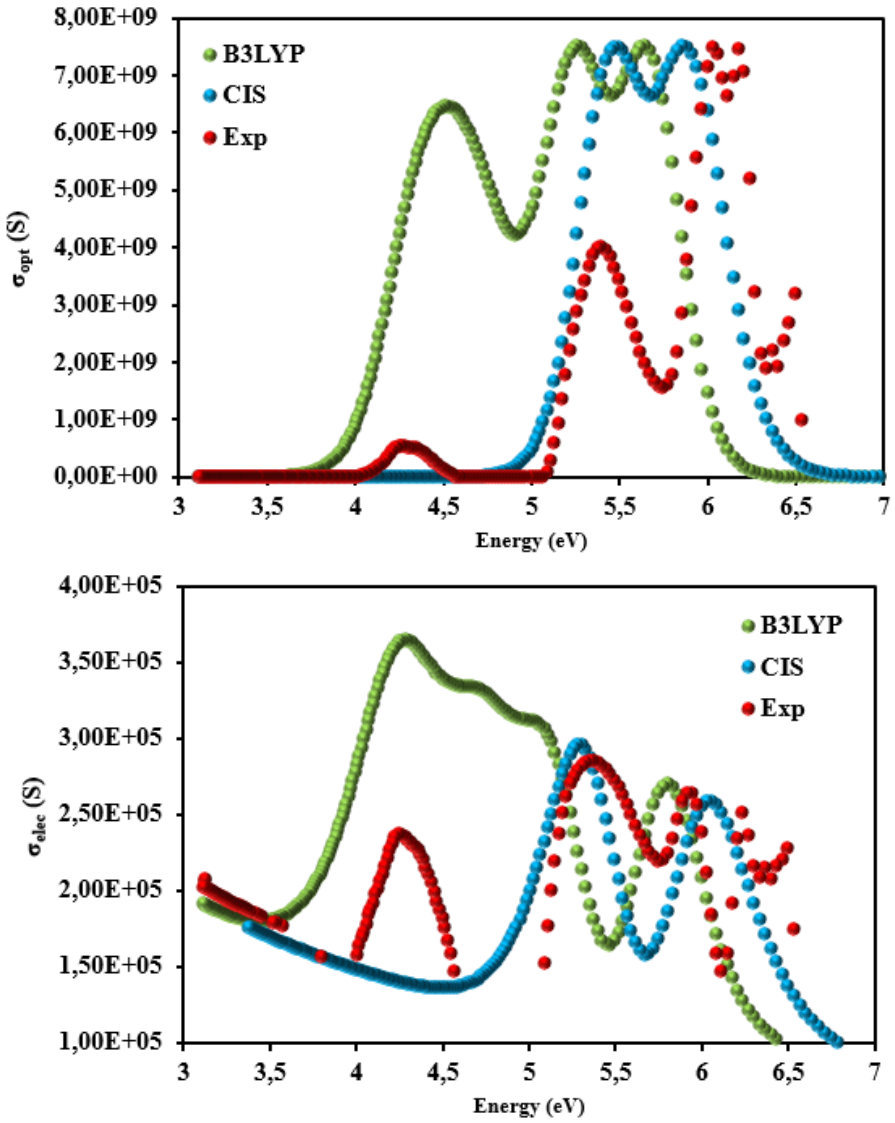
$$\sigma_{opt} = \frac{\alpha n c}{4\pi}$$

$$\sigma_{elect} = \frac{2\lambda\sigma_{opt}}{\alpha}$$

$$\alpha = 2.303 \frac{A}{d}$$

Bu denklemlerde A absorbans, d numune kalınlığı, c ışık hızı ve n kırılma indisidir. Optik iletkenlik değeri soğurma katsayısı ve kırılma indisine bağlıdır, bu değerler ne kadar yüksekse σ_{opt} değeri de o kadar yükselir. σ_{opt} ve σ_{elect} spektrumları Şekil 5'te verilmiştir.

Soğurma spektrumunda olduğu gibi optik iletkenlik spektrumunda da deneysel ve B3LYP hesaplamalarında üç pik gözlenmiştir. Bu değerler deneysel 4.30, 5.41 ve 6.05 eV, B3LYP fonksiyoneline 4.54, 5.27 ve 5.66 eV'tur. CIS metodunda ise 5.48 ve 5.88 eV olmak üzere iki pik bulunmuştur. Elektriksel iletkenlik B3LYP de 4.27 eV, CIS metodunda 5.30 eV ve deneysel olarak 4.24 eV değerinde arttığı görülmektedir. 5B2EPBA molekülü için optik iletkenlik değerleri elektriksel iletkenlik değerlerinden daha yüksektir.



Şekil 5: 5B2EPBA organik molekülü σ_{opt} ve σ_{elekt} spektrumları

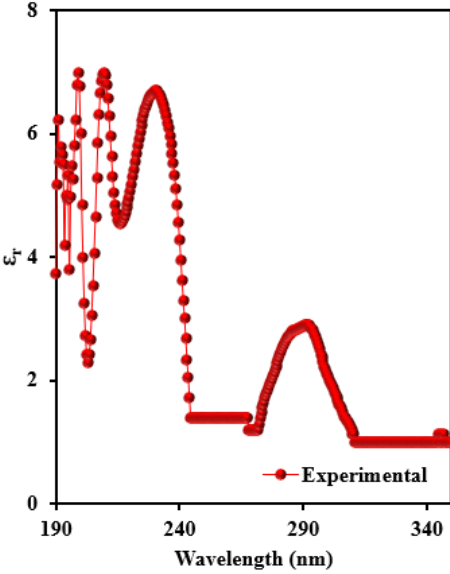
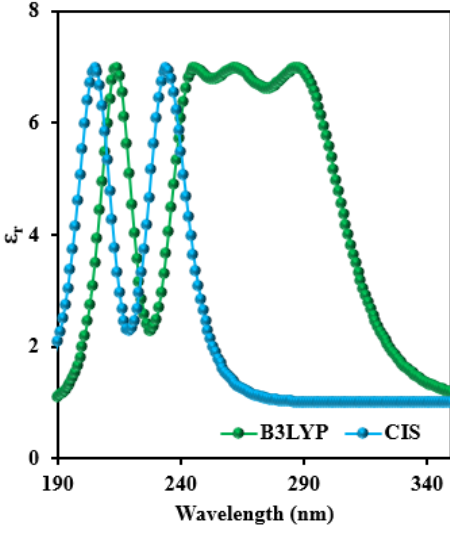
Kompleks dielektrik sabitleri reel ve imajiner kısımdan oluşmak üzere aşağıdaki şekilde verilmektedir (Kaya ve ark 2012).

$$\varepsilon = \varepsilon_r + i\varepsilon_i$$

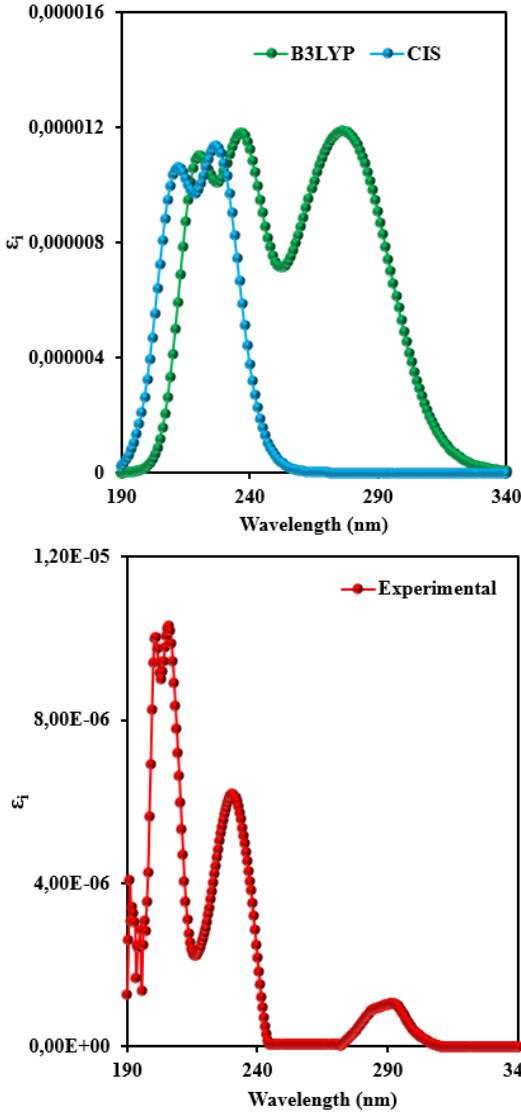
$$\varepsilon_r = n^2 - k^2$$

$$\varepsilon_i = 2nk$$

Burada n kırılma indisi ve k sönüm katsayısıdır.



Şekil 6: 5B2EPBA organik molekülünün reel dielektrik sabiti



Şekil 7: 5B2EPBA organik molekülünün imajiner dielektrik sabiti

Şekil 6 ve 7’de kompleks dielektrik sabitlerinin dalga boyuna bağlı grafiği verilmektedir. B3LYP fonksiyonelinde reel kısımda değerler 4.29 eV dan, imajiner kısımda ise 4.47 eV dan sonra düşmeye başlamıştır. Aynı yönelim deneysel verilerde de görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi dielektrik sabitlerinin reel kısımları teorik ve deneysel verilerde imajiner

kısımlarından daha büyüktür. Bu yarıiletken malzeme için beklenen bir davranıştır.

4. SONUÇ

5B2EPBA organik molekülünün teorik ve deneysel olarak bazı optik ve elektronik özellikleri incelenmiştir. İki farklı yöntem kullanarak molekülün teorik ultraviyole spektrumu elde edilmiştir. Eg, UV-vis spektrumlarının Tauc denklemi kullanılarak bulunan optik band aralığıdır. Daha sonra, bulunan Eg değerlerinden kırılma indeksleri elde etmek için bazı denklemler kullanılmıştır.

Optik uygulamalarda kırılma indeksi kontrol edilmelidir. Bu değer, 5B2EPBA molekülünde hem doğrudan hem de dolaylı band geçiş yapısına göre incelenmiştir. Teorik ve deneysel olarak, doğrudan geçişte ortalama kırılma indeksi 2.12, 1.87 ve 2.10, dolaylı geçişte 2.25, 1.98 ve 2.12 oldu. Yapılan hesaplamalarda, B3LYP fonksiyoneli kullanılarak tahmin edilen optik bant aralığı ve kırılma indeksi değerleri, deneysel verilerle karşılaştırıldığında CIS metodu kullanılarak bulunan değerlerden daha iyi sonuçlar verdi. 5B2EPBA, bir yarı iletken olarak yüksek bir kırılma indisine ve geniş bir optik bant aralığına (Eg) sahiptir.

İletkenlik değerlerine bakıldığında optik iletkenlik değerleri, elektriksel iletkenlik değerlerinden daha yüksek bulunmuştur. Ayrıca deneysel ve teorik olarak incelenen kompleks dielektrik sabitlerinde beklendiği gibi reel sabitlerin değeri imajiner kısımdan büyük bulunmuştur. Tüm bu sonuçlar bir araya getirilerek incelendiğinde, 5B2EPBA materyalinin optik şeker sensörü ara bağlayıcı, elektronik, optoelektronik uygulamalarda kullanılabileceğini göstermektedir.

KAYNAKÇA

- Abeles, F. (1972). Optical properties of solids. (No Title).
- Akinlami, J. O., & Olateju, I. O. (2012). Reflection coefficient and optical conductivity of gallium nitride GaN. *Semiconductor physics, quantum electronics & optoelectronics*, (15,№ 3), 281-284.
- Arimori, S., Bell, M. L., Oh, C. S., & James, T. D. (2002). A modular fluorescence intramolecular energy transfer saccharide sensor. *Organic Letters*, 4(24), 4249-4251.
- Badugu, R., Lakowicz, J. R., & Geddes, C. D. (2003). A glucose sensing contact lens: A non-invasive technique for continuous physiological glucose monitoring. *Journal of Fluorescence*, 13, 371-374.
- Cao, H., & Heagy, M. D. (2004). Fluorescent chemosensors for carbohydrates: a decade's worth of bright spies for saccharides in review. *Journal of Fluorescence*, 14, 569-584.
- Foresman, J. B., Head-Gordon, M., Pople, J. A., & Frisch, M. J. (1992). Toward a systematic molecular orbital theory for excited states. *The Journal of Physical Chemistry*, 96(1), 135-149.
- Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., ... & Fox, D. J. (2009). Gaussian 09, rev. D. 01. Gaussian Inc.: Wallingford, CT, USA.
- Furche, F., & Rappoport, D. (2005). Density functional methods for excited states: equilibrium structure and electronic spectra. In *Theoretical and computational chemistry* (Vol. 16, pp. 93-128). Elsevier.
- Hansen, J. S., Christensen, J. B., Petersen, J. F., Hoeg-Jensen, T., & Norrild, J. C. (2012). Arylboronic acids: A diabetic eye on glucose sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 161(1), 45-79.
- Hawkins, R. T., & Snyder, H. R. (1960). Arylboronic Acids. VI. Aminoboronic Anhydrides and a New Heterocycle Containing Boron, 2. *Journal of the American Chemical Society*, 82(15), 3863-3866.
- Heo, Y. J., & Takeuchi, S. (2013). Towards smart tattoos: implantable biosensors for continuous glucose monitoring. *Advanced healthcare materials*, 2(1), 43-56.
- Hohenberg, P., & Kohn, W. J. P. R. (1964). Density functional theory (DFT). *Phys. Rev*, 136(1964), B864.
- James, T. D., Sandanayake, K. S., Iguchi, R., & Shinkai, S. (1995). Novel saccharide-photoinduced electron transfer sensors based on the interaction of boronic acid and amine. *Journal of the American Chemical Society*, 117(35), 8982-8987.
- James, T. D., Sandanayake, K. S., & Shinkai, S. (1996). Saccharide sensing with molecular receptors based on boronic acid. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 35(17), 1910-1922.

- Kaya, E., Turan, N., Gündüz, B., Çolak, N., & Körkoca, H. (2012). Synthesis, characterization of poly-2-(2-hydroxybenzylideneamino)-6-phenyl-4, 5, 6, 7-tetrahydrobenzo [b] thiophene-3-carbonitrile: Investigation of antibacterial activity and optical properties. *Polymer Engineering & Science*, 52(7), 1581-1589.
- Kur, K., Przybył, M., & Miller, E. (2017). Study of 3-amino phenylboronic acid interactions with selected sugars by optical methods. *Journal of Luminescence*, 183, 486-493.
- Qian, S., Liang, Y., Ma, J., Zhang, Y., Zhao, J., & Peng, W. (2015). Boronic acid modified fiber optic SPR sensor and its application in saccharide detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 220, 1217-1223.
- Raj, V., Vijayan, A. N., & Joseph, K. (2014). Naked eye detection of infertility using fructose blue—A novel gold nanoparticle based fructose sensor. *Biosensors and Bioelectronics*, 54, 171-174.
- SamankumaraáSandanayake, K. R. A. (1994). Novel molecular sensors for saccharides based on the interaction of boronic acid and amines: saccharide sensing in neutral water. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (9), 1083-1084.
- Sas, E. B., Kose, E., Kurt, M., & Karabacak, M. (2015). FT-IR, FT-Raman, NMR and UV-Vis spectra and DFT calculations of 5-bromo-2-ethoxyphenylboronic acid (monomer and dimer structures). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 137, 1315-1333.
- Sas, E. B., Kurban, M., Gündüz, B., & Kurt, M. (2018). Photophysical, spectroscopic properties and electronic structure of BND: Experiment and theory. *Synthetic Metals*, 246, 39-44.
- Sas, E. B., Tanış, E., Gündüz, B., & Kurt, M. (2020). Comparison of theoretical and experimental electronic and optoelectronic properties of HPS compound. *Materials Research Express*, 6(12), 126210.
- Soni, G., Srivastava, S., Soni, P., Kalotra, P., & Vijay, Y. K. (2018). Optical, mechanical and structural properties of PMMA/SiO₂ nanocomposite thin films. *Materials Research Express*, 5(1), 015302.
- Springsteen, G., & Wang, B. (2002). A detailed examination of boronic acid-diol complexation. *Tetrahedron*, 58(26), 5291-5300.
- Tauc, J., & Menth, A. (1972). States in the gap. *Journal of non-crystalline solids*, 8, 569-585.
- Terry, L. A., White, S. F., & Tigwell, L. J. (2005). The application of biosensors to fresh produce and the wider food industry. *Journal of agricultural and food chemistry*, 53(5), 1309-1316.
- Tripathy, S. K. (2015). Refractive indices of semiconductors from energy gaps. *Optical materials*, 46, 240-246.

Warsinke, A. (1997). Biosensors for food analysis. In *Frontiers in Biosensorics II: Practical Applications* (pp. 121-139). Basel: Birkhäuser Basel.

BÖLÜM 3

(E)-4-((4-KLOROFENİLİMİNO) METİL) FENOL SCHIFF BAZININ DFT YÖNTEMİ İLE YAPISAL VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Hussein Abdullah HUSSEIN¹
Prof. Dr. Hamit ALYAR²
Prof. Dr. Saliha ALYAR³

¹ Çankırı Karatekin Üniversitesi, Fenbilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Çankırı, Türkiye, husseinabdullah700@gmail.com, ORCID No: 0000-0000-0000-0000

² Çankırı Karatekin Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Çankırı, Türkiye, halyar@karatekin.edu.tr, ORCID No: 0000-0002-8895-5017

³ Çankırı Karatekin Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Çankırı, Türkiye, saliha@karatekin.edu.tr, ORCID No: 0000-0001-7333-5248

1. GİRİŞ

Aldehit ve ketonların primer aminlerle uygun koşullar altında nükleofilik katılma reaksiyonu sonucu oluşan ve yapısında karbon-azot çift bağları (—CH=N—) bulunan bileşiklere Schiff bazları denir. İlk kez 1864 yılında Alman kimyager H. Schiff tarafından elde edilen Schiff bazları (Schiff, 1869), 1930'lu yıllarda Pfeiffer tarafından ligand olarak kullanılmaya başlanmıştır (Pfeiffer, 1932; Pfeiffer, 1933).

Aldehitler birincil aminlerle çok kolay reaksiyona girerek Schiff bazlarını oluştururlar, ancak bu işlem ketonlar için o kadar kolay değildir.

Ketonlardan Schiff bazları elde etmek için katalizör seçimi, uygun pH aralığı, reaksiyonda oluşacak su ile azeotrop karışım oluşturabilen bir çözücünün seçimi ve uygun reaksiyon sıcaklığı gibi faktörlere dikkat etmek gerekir. Birincil aminlerin aldehitlerle reaksiyonu sonucu oluşan Schiff bazlarındaki karbon-azot çift bağına azometin veya aldimin, ketonla reaksiyon sonucu oluşan bağa ise imin veya ketimin adı verilir.

Schiff bazları metal iyonlarına karşı seçicidir ve içerdikleri aktif uçlardan metale elektron transfer ederek kompleksler oluştururlar. Schiff bazları iyi bir azot verici ligandı (—CH=N—) olarak bilinir.

Koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında, bu ligandlar tarafından metal iyonuna bir veya daha fazla elektron çifti bağışlanır. Schiff bazları, birden fazla elektron çifti bağışlarsa oldukça kararlı 4, 5 ve 6 halkalı kompleksler oluşturabilirler.

Bunun için, azometin grubuna mümkün olduğunca yakın, yer değiştirebilir bir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grup bulunmalıdır. Bu grup tercihen hidroksil grubudur (Patai, 1970).

Schiff bazları genellikle renkli ve şeffaf katılardır. Hassas erime noktaları nedeniyle metal miktarlarının belirlenmesinde ve karbonil bileşiklerinin tanımlanmasında kullanılırlar.

Bu çalışmada, öncelikle (E)-4-((4-klorofenilimino)metil)fenol Schiff bazının yapısı optimize edilmiş ve minimum enerjili kararlı yapısı elde edilmiştir. Molekülün kararlı yapısı elde edildikten sonra, bu yapı üzerinde titreşim frekansları hesaplanmış ve işaretlemeleri yapılmıştır. Son olarak $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ hesaplamaları gerçekleştirilmiştir.

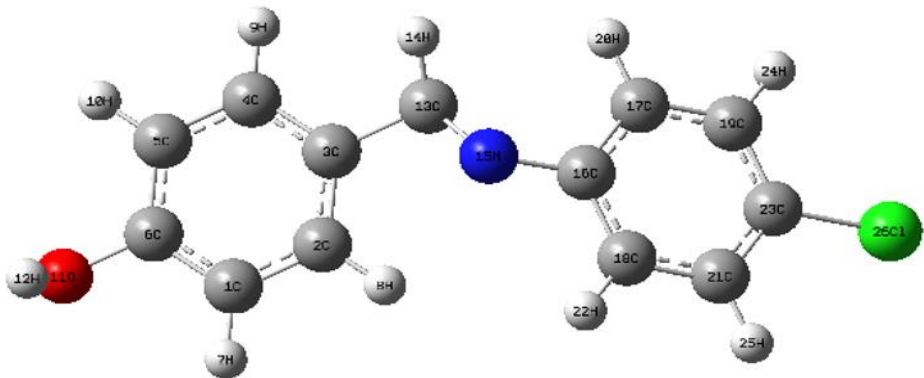
2. METOT

Moleküler modelleme ve spektroskopik yöntemler, kimyasal ve biyolojik sistemlerin moleküler davranışını ve yapısal özelliklerini incelemek için yaygın olarak kullanılan bilimsel araştırma yöntemleri arasındadır. Bu çalışmada, (E)-4-((4-klorofenilimino)metil)fenol Schiff bazının yapısal ve spektroskopik özellikleri DFT yöntemi kullanılarak teorik olarak incelenmiştir. (E)-4-((4-klorofenilimino)metil)fenol Schiff bazının yapısı DFT/B3LYP/6-311++G (d, p) yöntemi ile optimize edilerek en düşük enerjili yapısı elde edilmiştir. Bu bileşiğin titreşim frekansları hesaplandıktan sonra, DMSO fazında ^1H ve ^{13}C NMR hesaplamaları yapılacak ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılacaktır. Tüm teorik hesaplamalar Gaussian 09 ve Gauss View 5.0 (Frisch ve ark., 2009, Dennington ve ark., 2009) olmak üzere iki yazılım paketi kullanılarak gerçekleştirilecektir.

3. ARAŞTIRMA ve BULGULAR

3.1. Bileşiğin Geometrik Optimizasyonu

Bu çalışmada, (E)-4-((4-klorofenilimino)metil)fenol Schiff bazının en düşük enerjili yapısı DFT B3LYP/6-311++G(d,p) baz setiyle geometrik optimizasyon hesaplaması yapılarak aşağıdaki gibi bulunmuştur.



Şekil 1: (E)-4-((4-klorofenilimino)metil)fenol Schiff bazının optimize edilmiş yapısı

Hesaplamalara göre (E)-4-((4-klorofenilimino)metil)fenol Schiff bazının temel durum enerjisi -1083.68 a.u. olarak bulunmuştur. Ligand molekülünün kararlı yapısı Şekil 1'de gösterilmektedir.

Optimizasyon hesaplamasından sonra, bileşiğin gerçekten en düşük enerji yapısına sahip olup olmadığı frekans hesaplamasıyla test edildi ve hesaplama sonucunda negatif bir frekans görülmedi.

Optimize edilmiş yapılar kullanılarak moleküllerin bağ uzunlukları ve bağ açıları teorik olarak hesaplandı (Tablo 4.1). (E)-4-((4-klorofenilimino)metil)fenol bileşiğinin X-ışını kristal verileri literatürde bulunamadı. Bu nedenle, bileşikteki bazı bağ uzunlukları literatürde bulunan benzer bileşiklerin deneysel değerleriyle karşılaştırıldı.

Literatürde benzen halkasındaki tüm C-H bağ uzunlukları yaklaşık 1.084 Å ve C-C bağ uzunlukları 1.397 Å olarak ölçülmüştür (Fesenden ve Fesenden, 1986; İkizler, 1996). Bu çalışmada incelenen bileşiğin aromatik C-H değerleri C1-H7, C2-H8 ve C4-H9 için sırasıyla 1.088, 1.084 ve 1.087Å olarak hesaplanmıştır.

Genel olarak, fenil halkasındaki CC bağ uzunlukları 1.393 Å'dir (Soriano-Garcia ve ark., 1988). (E)-4-((4-klorofenilimino)metil)fenol Schiff bazı için aromatik C-C bağ uzunluklarının ortalama değeri 1.399Å olarak hesaplanmıştır.

Bu sonuçlar bize teorik hesaplamalarımızın benzer moleküler sistemler için literatürde bulunan deneysel ve teorik verilerle uyumlu olduğunu göstermektedir.

Tablo 1: (E)-4-((4-klorofenilimino)metil)fenol Schiff bazının bağ uzunlukları (Å biriminde verilmiştir)

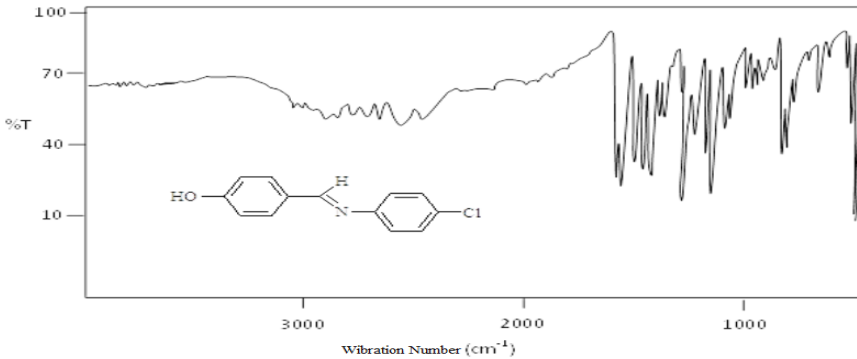
Bağ Uzunlukları	B3LYP 6-311G ++ (d, p)
C1 - C2	1.389
C1 - C6	1.404
C1 - H7	1.088
C2 -C3	1.407
C2 -H8	1.084
C3 - C4	1.406
C3 - C13	1.463
C4- C5	1.391
C4 – H9	1.087
C5 – C6	1.399
C5 – H10	1.084
C6 – O11	1.365
O11 - H12	0.966
C13 – H14	1.100
C13 – N15	1.283
N15 - C16	1.404
C16 - C17	1.407
C16 – C18	1.406
C17 – C19	1.395
C17 – H20	1.085
C18 – C21	1.392
C18 – H22	1.085
C19- C23	1.394
C19 - H24	1.084
C21 – C23	1.396
C21 - H25	1.084
C23 - CL26	1.76

Tablo 2: (E)-4-((4-klorofenilimino)metil)fenol Schiff bazının bağ açıları (° biriminde verilmiştir)

Bağ Açıları	B3LYP 6-311G ++ (d, p)
C2 - C1 - C6	119.9
C2 - C1 - H7	120.1
C6 - C1 - H7	119.9
C1 - C2 - C3	120.7
C1 - C2 - H8	120.5
C3 - C2 - H8	118.7
C2 - C3 - C4	118.4
C2 - C3 - C13	121.8
C4 - C3 - C13	119.6
C3 - C4 - C5	121.3
C3 - C4 - H9	119.4
C5 - C4 - H9	119.2
C4 - C5 - C6	119.3
C4 - C5 - H10	121.4
C6 - C5 - H10	119.1
C1 - C6 - C5	120.2
C1 - C6 - O11	122.4
C5 - C6 - O11	117.3
C6 - O11 - H12	110.2
C3 - C13 - H14	115.4
C3 - C13 - 15N	123.1
H14 - C13 - N15	121.3
C13 - N15 - C16	120.2
N15 - C16 - C17	123.4
N15 - C16 - C18	117.9
C17 - C16 - C18	118.5
C16 - C17 - C19	120.7
C16 - C17 - H20	119.9
C19 - C17 - H20	119.2
C16 - C18 - C21	120.9
C16 - C18 - H22	118.6
C21 - C18 - H22	120.4
C17 - C19 - C23	119.4
C17 - C19 - H24	120.4
C23 - C19 - H24	120.1
C18 - C21 - C23	119.3
C18 - C21 - H25	120.5
C23 - C21 - H25	120.1
C19 - C23 - C21	120.8
C19 - C23 - CL26	119.5
C21 - C23 - CL26	119.5

3.2. (E)-4-((4-klorofenilimino)metil)fenol Schiff bazının Titreşim Frekanslarının İşaretlenmesi

Titreşim spektroskopisi, bir molekül tarafından emilen ışığın dalga boylarının belirlenmesinde yardımcı olur. Bu bölümde, (E)-4-((4-klorofenilimino)metil)fenol Schiff bazının titreşim frekanslarının işaretlenmesini elde etmek için frekans hesaplaması yapılmıştır. Tablo .3'de, deneysel FT-IR ve B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi kullanılarak hesaplanan teorik dalga sayıları, titreşim frekanslarının işaretleriyle birlikte verilmiştir. (E)-4-((4-klorofenilimino)metil)fenol Schiff bazının en doğru titreşim işaretlemelerini yapmak için Gauss View 5 animasyon programı kullanılmış, bu nedenle molekülün titreşimleri tek tek incelenmiştir. Hesaplanan ve deneysel olarak gözlenen titreşimler arasında farklılıklar oluşmuştur. Genellikle, hesaplanan titreşim dalga sayıları deneysel değerlerden daha yüksektir. Bunun nedeni, elektron korelasyon etkilerinin birleşimidir. Farklılığın bir diğer nedeni de teorik dalga sayılarının vakum ortamında serbest molekül için, deneysel dalga sayılarının ise katı formdaki moleküle göre kaydedilmesidir. (E)-4-((4-klorofenilimino)metil)fenol Schiff bazının nokta grubu C1'dir ve 72 normal titreşim moduna sahiptir. Asimetrik bir molekül olduğundan tüm titreşimleri aktif IR'dir. (E)-4-((4-klorofenilimino)metil)fenol Schiff bazının deneysel FT-IR spektrumu Şekil 2'de gösterilmiştir.



Şekil 2: (E)-4-((4-klorofenilimino)metil)fenol Schiff bazının deneysel FT-IR spektrumu (Silku, 2014).

Tablo 3: (E)-4-((4-klorofenilimino)metil)fenol Schiff bazının titreşim frekanslarının işaretlenmesi

Mod	Exp. (Silku 2014)	Şiddet	Hesaplama	İşaretleme
72	3449	104.36	3823.23	$\nu(\text{OH})$
71		3.49	3220.10	$\nu_s(\text{CH})_{\text{R1}}$
70	3105	3.36	3217.06	$\nu_s(\text{CH})_{\text{R2}}$
69		4.78	3215.87	$\nu_{\text{as}}(\text{CH})_{\text{R2}}$
68		5.66	3215.47	$\nu_{\text{as}}(\text{CH})_{\text{R1}}$
67		2.74	3204.07	$\nu_{\text{as}}(\text{CH})_{\text{R2}}$
66		5.86	3195.97	$\nu_{\text{as}}(\text{CH})_{\text{R2}}$
65		6.19	3180.15	$\nu_{\text{as}}(\text{CH})_{\text{R1}}$
64		23.91	3169.43	$\nu_{\text{as}}(\text{CH})_{\text{R1}}$
63	2916	43.53	3018.80	$\nu(\text{C13H})$
62		136.92	1694.39	$\nu(\text{N}=\text{C13}) + \nu(\text{CC})_{\text{R1}} + \beta(\text{NC13H})$
61		308.17	1654.38	$\nu(\text{CC})_{\text{R1}} + \nu(\text{C13C3}) + \beta(\text{CCH})_{\text{R1}} + \beta(\text{NC13H})$
60		37.83	1630.91	$\nu(\text{CC})_{\text{R1,2}} + \beta(\text{CCH})_{\text{R1,2}} + \beta(\text{COH})$
59		61.00	1627.94	$\nu(\text{CC})_{\text{R1}} + \nu(\text{N}=\text{C13}) + \beta(\text{CCH})_{\text{R1,2}} + \beta(\text{COH})$
58		0.21	1606.00	$\nu(\text{CC})_{\text{R2}} + \beta(\text{CCH})_{\text{R2}}$
57	1568	105.63	1550.48	$\nu(\text{CC})_{\text{R1}} + \nu(\text{CO}) + \beta(\text{CCH})_{\text{R1}}$
56	1514	118.81	1519.24	$\nu(\text{CC})_{\text{R2}} + \beta(\text{CCH})_{\text{R2}}$
55		62.22	1471.17	$\nu(\text{CC})_{\text{R1}} + \beta(\text{CCH})_{\text{R1}} + \beta(\text{COH}) + \beta(\text{N}=\text{CH})$
54		6.93	1437.78	$\nu(\text{CC})_{\text{R2}} + \beta(\text{CCH})_{\text{R2}} + \beta(\text{N}=\text{CH})$
53		3.71	1410.05	$\nu(\text{CC})_{\text{R1,2}} + \beta(\text{CCH})_{\text{R1,2}} + \beta(\text{N}=\text{CH})$
52		38.01	1376.18	$\nu(\text{CC})_{\text{R1}} + \beta(\text{CCH})_{\text{R1}} + \beta(\text{COH}) + \beta(\text{N}=\text{CH})$
51		13.43	1338.04	$\nu(\text{CC})_{\text{R2}} + \beta(\text{CCH})_{\text{R2}} + \beta(\text{N}=\text{CH})$
50		7.97	1321.93	$\nu(\text{CC})_{\text{R1}} + \nu(\text{CO}) + \beta(\text{CCH})_{\text{R1}}$
49	1357	0.70	1316.74	$\nu(\text{CC})_{\text{R1,2}} + \nu(\text{C-N}) + \beta(\text{CCH})_{\text{R1,2}}$
48		210.29	1296.56	$\nu(\text{CC})_{\text{R1}} + \beta(\text{CCH})_{\text{R1}} + \beta(\text{COH})$
47		8.94	1273.14	$\nu(\text{CC})_{\text{R1,2}} + \nu(\text{C-N}) + \beta(\text{CCH})_{\text{R1,2}}$
46		32.04	1221.49	$\beta(\text{CCH})_{\text{R2}}$
45		1.27	1191.52	$\beta(\text{CCH})_{\text{R1}}$
44		8.86	1187.93	$\nu(\text{CC})_{\text{R2}} + \beta(\text{CCH})_{\text{R2}}$
43		334.86	1183.19	$\nu(\text{CC})_{\text{R1}} + \beta(\text{CCH})_{\text{R1}}$
42	1109	8.34	1128.77	$\nu(\text{CC})_{\text{R2}} + \nu(\text{CCl})$
41		41.57	1125.27	$\nu(\text{CC})_{\text{R1}} + \beta(\text{CCH})_{\text{R1}}$
40		69.99	1102.25	$\nu(\text{CC})_{\text{R2}} + \beta(\text{CCH})_{\text{R2}}$
39		0.05	1024.79	$\gamma(\text{C13H})$
38		29.86	1022.82	$\nu(\text{CC})_{\text{R2}} + \gamma(\text{CCH})_{\text{R1}}$

37	7.24	1006.29	$\nu(\text{CC})_{\text{R}2} + \gamma(\text{CCH})_{\text{R}1}$
36	0.12	980.67	$\nu(\text{CC})_{\text{R}1} + \beta(\text{CCC})_{\text{R}1}$
35	0.26	972.54	$\gamma(\text{CCH})_{\text{R}2}$
34	0.34	959.13	$\gamma(\text{CCH})_{\text{R}2}$
33	0.39	954.65	$\gamma(\text{CCH})_{\text{R}1,2}$
32	22.43	899.56	$\nu(\text{CC})_{\text{R}1,2} + \beta(\text{CNC})$
31	16.21	855.85	$\tau(\text{CCCH})_{\text{R}1,2} + \tau(\text{CCCC})_{\text{R}1,2}$ $+ \tau(\text{HCCH})_{1,2}$
30	73.42	848.00	$\tau(\text{CCCH})_{\text{R}2} + \tau(\text{CCCC})_{\text{R}2}$
29	11.05	839.58	$\tau(\text{CCCH})_{\text{R}2} + \tau(\text{CCCC})_{\text{R}2}$
28	5.19	826.11	$\tau(\text{CCCH})_{\text{R}1} + \tau(\text{CCCC})_{\text{R}1}$
27	4.28	824.70	$\nu(\text{CC})_{\text{R}1,2} + \nu(\text{C-N}) + \nu(\text{C-O}) + \beta(\text{CNC})$

Aromatik moleküllerde, C-H gerilme titreşimleri genellikle 3000-3100 cm^{-1} aralığında, düzlem içi ve düzlem dışı eğilme titreşimleri ise sırasıyla 1275-1000 cm^{-1} ve 900-690 cm^{-1} aralığında gözlenir (Stuart, 2004). Sıtku (2014) simetrik gerilme titreşimlerini 3105 cm^{-1} 'de gözlemledi. Bu çalışmada simetrik C-H halka gerilme titreşimleri 3220 ve 3217 cm^{-1} 'de B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi kullanılarak (E)-4-((4-klorofenilimino)metil)fenol Schiff bazı için hesaplanmıştır.

Halkada oluşan C-C gerilme titreşimleri spektroskopik analizde son derece önemli ve karakteristiktir. Varsányi'nin (Varsányi ve ark., 1974) çalışmasına göre, CC titreşimleri farklı frekans aralıklarında farklı yoğunluklar göstermektedir. Bu aralıklar 1625-1590, 1575-1590, 1470-1540, 1430-1465 ve 1280-1380 cm^{-1} olarak verilmiştir. Çalışmamızda aromatik C-C gerilme titreşimleri 1694-1006 cm^{-1} arasında hesaplanmıştır.

O – H gerilme titreşimi genellikle 3550 –3700 cm^{-1} bölgesinde güçlü bir bant verir. Ancak diğer mevcut gruplar arasında bir etkileşim olduğunda, O – H gerilme titreşimi yaklaşık 3200 cm^{-1} 'e kayar. Sıtku (2014) O – H gerilme titreşimini 3449 cm^{-1} 'de gözlemledi. Bu çalışmada, O – H gerilme titreşimi 3823 cm^{-1} 'de hesaplanmıştır.

C – N gerilme titreşimleri deneysel olarak 2Cl-5NBAK molekülü için 1357 cm^{-1} –1313 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir. Teorik olarak, bu titreşim sırasıyla HF ve B3LYP/6-311++G'de 1403 cm^{-1} - 1378 cm^{-1} ve 1364 cm^{-1} - 1354 cm^{-1} aralıklarında hesaplanmıştır (d, p) (Çetin, 2013). Bu çalışmada C-N gerilme titreşimi 1316 ve 1273 cm^{-1} de hesaplanmıştır. Sıtku (2014)

tarafından C=C aromatik ikili bağına ait gerilme piki 1568 cm^{-1} ve 1514 cm^{-1} de, HC=N gerilmesi 1598 cm^{-1} de gözlemlenirken bu çalışmada, 1694 ve 1627 cm^{-1} de hesaplanmıştır.

Silku (2014) tarafından yapılan çalışmada alifatik C-H gerilmesine ait pikler 2916 cm^{-1} ve 2857 cm^{-1} de tespit edilmiştir. Bu çalışmada ise 3018 cm^{-1} de hesaplanmıştır. Aromatik O gerilme piki ise $1288-1250 \text{ cm}^{-1}$ de gözlemlenmektedir.

Kaynaklara göre (Özkınalı, 2002; Erdik, 2008) C-Cl bağının gerilme titreşimi 1109 cm^{-1} de belirlenmiştir. Bu çalışmada C-Cl bağının gerilme titreşimi 1128 cm^{-1} de hesaplanmıştır.

3.3. (E)-4-((4-klorofenilimino)metil)fenol Schiff bazının NMR Sonuçları

Moleküler yapılarda NMR analizi, molekülün yapısındaki karbon ve hidrojen atomlarının sayısı hakkında bir fikir edinmemizi sağlar. (E)-4-((4-klorofenilimino)metil)fenol Schiff bazının NMR analizi teorik olarak gerçekleştirildi. ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR değerlerini hesaplamak için öncelikle bileşiğin DFT/ B3LYP/ 6-311G++(d,p) baz setine göre optimize edilmiş yapısının elde edilmesi gerekmektedir.

Tablo 4: (E)-4-((4-klorofenilimino)metil)fenol Schiff bazının hesaplanan ^1H ve ^{13}C -NMR kimyasal kaymaları (ppm)

İşaretleme	$\delta_{\text{exp.}}$ (Silku, 2014)	$\delta_{\text{calc.}}$
H14	8.45	10.07
H9	7.76	9.11
H10	6.94	7.94
H22	7.23	7.67
H8	7.76	7.64
H25	7.43	7.63
H7	6.94	7.60
H20	7.23	7.52
H24	7.43	7.30
H12	10.18	10.32
C13	161.21	169.78
C16	151.22	156.32
C6	161.31	167.54
C3	127.74	134.97
C4	129.98	144.58

C23	131.32	136.89
C21	129.50	131.74
C19	129.50	128.22
C18	123.16	127.93
C1	116.14	126.10
C5	116.14	125.52
C2	129.98	120.92
C17	123.16	125.80

Kararlı yapı elde edildikten sonra, DMSO çözücü ortamındaki kayma değerleri GIAO-NMR yaklaşımı kullanılarak hesaplandı ve elde edilen veriler deneysel değerlerle karşılaştırıldı. Tablo 3'te, DMSO çözeltisi kullanılarak (E)-4-((4-klorofenilimino)metil)fenol Schiff bazının teorik olarak hesaplanan ^1H - ve ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri deneysel değerler ile birlikte listelenmiştir.

(E)-4-((4-klorofenilimino)metil)fenol Schiff bazının ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde imin grubuna ait $-\text{CH}=\text{N}$ piki 161,21 ppm'de kaynaklara uygun olarak tespit edilmiştir. Bu pik teorik olarak 169.78 ppm olarak hesaplanmıştır. Silku (2014) yaptığı çalışmada bu bileşiğin aromatik karbon atomlarına ait pikler ise sırasıyla 161,31 ppm C6; 116,14 ppm C1 ve C5; 129,98 ppm C2; 127,74 ppm C3; 151,22 ppm C16; 123,16 ppm C17; 129,50 ppm C19; 131,32 ppm C23 kaynaklara uygun olarak tespit edilmiştir. Sözü edilen karbon atomları için hesaplanan kimyasal kayma değerleri Tablo 3'te gösterilmiştir.

Silku (2014) yaptığı deneysel çalışmada, (E)-4-((4-klorofenilimino)metil)fenol Schiff bazının ^1H -NMR spektrumunda 10,18 ppm de OH grubuna ait singlet pik ve 8,45 ppm'de imin grubuna ait singlet pik Schiff bazın oluşumunu göstermektedir. Benzaldehit fenil halkasına ait aromatik protonlar sırasıyla H10 ve H7 (6,94ppm, d, 2H); H9 ve H8 (7,76ppm, d, 2H) gözlenirken, anilin fenil halkasına ait aromatik protonlar ise sırasıyla H20 (7,23ppm, d, 2H); H24(7,43ppm, d, 2H) değerlerinde literatüre uygun olarak tespit edilmiştir. (^1H) NMR kimyasal kaymasının teorik hesaplanan değerleri Tablo 3'te verilmiştir.

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada, daha önce Sıtku(2014) tarafından sentezlenen (E)-4-((4klorofenilimino)metil)fenol Schiff bazının yapısal ve spektroskopik özellikleri DFT metodu ile teorik olarak incelenmiştir.

Öncelikle, (E)-4-((4klorofenilimino)metil)fenol Schiff bazının yapısı DFT B3LP/6-311++G (d, p) yöntemi kullanılarak optimize edilmiştir. Geometri optimizasyon hesaplaması sonucunda bileşiğin spesifik bağ uzunlukları ve bağ açıları literatürdeki deneysel ve teorik sonuçlarla uyumlu olduğu belirlenmiştir. Bileşiğin geometri optimizasyonu sonrasında titreşim frekansları hesaplanmış ve hesaplama sonucunda herhangi bir negatif frekansa rastlanmamıştır. Bu durum bileşiğin yapısının kararlı olduğunu göstermiştir. Daha sonra çalışılan molekülün kararlı yapısı kullanılarak hesaplanan frekans çalışmasıyla bileşiğin titreşim frekanslarının işaretlemeleri yapılmıştır. Son olarak ¹H-NMR ve ¹³C-NMR hesaplamaları yapılmış, titreşim frekansları ve kimyasal kayma değerleri analiz edilmiştir. Hem FT-IR çalışmasında hem de NMR çalışmasında, deneysel ve teorik sonuçların birbirleriyle uyumlu olduğu görülmüştür.

KAYNAKÇA

- Çetin, M. (2013). Theoretical investigation of geometric structure, IR and NMR spectroscopic structures of molecules containing some nitrobenzoic acid. MSc. Thesis, Sakarya University, 136 page, Adapazarı.
- Dennington, R., Keith, T. and Millam, J. (2009). GaussView Version 5.0, Semichem Inc., 322 page, UK.
- Erdik, E., 2008. Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler. Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Gazi Kitapevi, Ankara.
- Fessenden, R.J., Fessenden, J.S. 1986. "Organic chemistry", Third Edition, Brooks, Cole Publishing Company, California.1226 p.
- Frisch, M. J. et al.,(2009). Gaussian 09, Revision B.01 ,Gaussian Inc., C.T. Wallingford.
- İkizler. A.A. 1996. Organik kimyaya giriş, Dördüncü Baskı, KTÜ Basımevi, Trabzon, 398s.
- Özkınalı, S., 2008. Akrilol ve Azo Grubu İçeren Bazı Kaliksaren Bileşiklerinin Eldesi ve Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Samsun.
- Patai S. (1970). The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond. John Wiley, 794 pages, Norwich
- Pfeiffer P., Breith E., Lubbe E., Tsumaki, T. (1932). Theylische Orthokondensierte Nebervalenzringe. Annalen Der Chemie. 492:81-127.
- Pfeiffer P., Breith E., Lubbe E., Tsumaki T. (1933). Theylische Orthokondezierte Nebervalenzringe. Annalen Der Chemie. 503:84-127.
- Silku P. (2014). Synthesis, determination of spectroscopic properties and investigation of inhibition properties of some imine compounds, MSc. Thesis, Hitit University, 116 page, Çorum.
- Schiff, H. (1869). Untersuchungen Uber salicin derivate. European Journal of Organic Chemistry. 150:193-200.
- Soriano-Garcia, M., Valdes-Martinez, J. and Toscano, R. A. (1988). Semicarbazones and thiosemicarbazones. VII. Structure of 2-hydroxyacetophenone thiosemicarbazone. Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications, 44(7): 1247-1249.
- Stuart, B.H. (2004). Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. John Wiley and Sons, 248 page, England.
- Varsányi, G., Baitz, E., Billes, F., Grofcsik, A., Horváth, G., Jalsovszky, G. and Tóth, A. (1974). Spectroscopic structure investigations on heterocyclic compounds. Acta Physica Academiae Scientiarum Hungaricae, 35(1): 219-238.

BÖLÜM 4

YÜKSEK ALAŞIMLI ÇELİKLER ve Fe-%15 Mo-%Mn Mn ALAŞIMININ FAZ DİYAGRAMLARI

Prof. Dr. Hamza Yaşar OCAK¹

¹ Marmara Üniversitesi, Atatürk Eğitim Fakültesi, Fizik Eğitimi Ana Bilim Dalı, İstanbul, Türkiye, hamza.ocak@marmara.edu.tr, ORCID ID: 0000-0003-3094-3459

1. GİRİŞ

FeMnMo alaşımları, Al- Si- Mg döküm alaşım türündedir. Bu alaşımlar, malzemelerin mekanik özelliklerini iyileştirmek ve demir içeren intermetalik bileşiklerin (Fe- IMC'ler) mikro yapıdaki olumsuz etkilerini azaltmak için tasarlanır. FeMnMo alaşımları, özellikle denizcilik, ağır otomotiv sektörü ile diğer sanayinin birçok bileşenlerinde yüksek mukavemet, aşınma direnci ve korozyon direnci gibi özelliklerinden dolayı tercih edilir. Bu çalışmaya konu olan Fe-%14Mn-%15Mo alaşımı özel olarak TÜBİTAK-MAM'da hazırlandı. Özel bir yazılım olan “Thermo-Calc Software” programı kullanılarak Fe-%14Mn-%15Mo alaşımına ait faz çalışmaları yapıldı. Yapılan incelemelerin sonucunda sıcaklık aralıklarına göre ağırlıklı olarak kübik yapı bileşenleri (bc, fcc ve bcc) görüldü. Mo ve Mn elementleri için de ayrı ayrı faz incelemesi yapıldı. Mo kübik yapıda kristalleşirken, Mn hem oransal hem de sıcaklığa bağlı olarak kübik ve hcp yapıda kristalleştiği gözlemlendi.

Fe bazlı alaşımlar, maliyet etkinliği ve enerji verimliliği nedeniyle çeşitli endüstrilerde hammadde olarak çok önemli bir rol oynamaktadır (Andersson,1988). Hem deneysel hem de teorik olarak devam eden araştırmalar, bu alaşımları daha iyi anlamaya ve optimize etmeye yöneliktir (Ocak, 1999). Az miktarda Mn ve Mo'yu elementini Fe elementine dahil ederek hazırlanan Fe bazlı alaşımlar, yüksek yoğunluklu ve yüksek mukavemetli malzemeler olarak bilinir. Fe-Mn-Mo alaşımların, alaşım matrisi içinde farklı yapı çökeltilerinin oluşması bazı mekanik özellikleri önemli ölçüde iyileştirir (Gomez, 2003). Mo, alaşımlarda mukavemeti artırır, sıcaklığa bağlı olarak yeniden kristalleşme sağlar, parçacık boyutunu küçültür ve yüksek sıcaklıklarda çatlamaya karşı direnç oluşturmak üzere birçok çeşitli faydalar sağlar (Gupta, 2004). Çelik malzemeler çok önemli materyaldir ve makine mühendisliği, bina inşaatı, gemi inşaatı ve diğer birçok endüstride malzeme olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Bunun nedeni, avantajlı malzeme özellikleri, güçlü mekanik özellikleri, çok çeşitliliği ve uygun maliyetli üretimdir (Bhardwaj, 2014).

Bu çalışmada öncelikle FeMnMo alaşımlarının bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesine yardımcı olabilmek amacıyla yüksek oranlı Mo ve Mn içeren Fe-%14Mn-%15Mo alaşımı TÜBİTAK-MAM' da elde edildi. Yüksek sıcaklığa dayanıklı porselen potalar önce yüksek sıcaklığa kadar

(400°C) ısıtılarak, potaların yüzeylerinde olması muhtemel farklı bileşiklerin ortamı terk etmesi sağlandı. Daha sonra eş zamanlı eritilen elementlerden Mo ve Mn yine aynı anda eritilen Fe elementinin olduğu potaya döküldü. Elde edilen yeni karışım silindirik şeklindeki aparatlara aktarılarak fırın içinde oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Son olarak da numuneler vakum ortamda 1200°C de 24 saat ısısal işleme tabi tutularak mümkün kristalleşmenin oluşumu hızlandırıldı. Isısal işlem sonucunda da fırın kapatılarak kapakları açılmadan numunelerin oda sıcaklığına gelmesi beklendi. Elde edilen bu yeni Fe-%14Mn-%15Mo alaşımı da “yüksek alaşımli çelik” grubunda yer alır.

Thermo-Calc Software yazılım programı yardımıyla programın kendi içindeki kodlarla (mol, sıcaklık, kütle yoğunluğu, oransal kütle miktarı) bağlı olarak alaşımın faz diyagramları elde edildi. Çalışmamıza konu olan %15Mo ve %14Mn oransal aralıklarında alaşımın yüzey merkezli kübik fazda kristalleşeceği elde edilen faz diyagramlarından anlaşıldı.

2. FeMoMn ALAŞIMLARI

2.1. Fe Elementi ve Alaşımları

Metaller nadiren saf halde veya alaşım şeklinde kullanılırlar. Alaşım, en az bir bileşeni bir metal olan iki maddenin bir karışımıdır. Bu işlem metalin fiziksel özelliklerini etkiler. Çoğu çelik alaşımı daha fazla sertliğe sahiptir ve paslanmaya karşı da dayanıklıdır. Tablo 1.1’de Fe elementi için kullanılan alaşım tipleri gösterilmektedir (Hume, 2016).

Tablo 1: Demir Alaşımlarının Tipik Formları ve Kullanımları

Alaşım adı	Bileşim	Özellikleri	Kullanımı
Dökme demir	Demir + % 1,7 -4 karbon	Kırılgan, vurulduğunda kırılır, dökülebilir	Kanalizasyon boruları, ocak üstleri, makine parçaları
Karbon çeliği	%0,2 -1,7 karbon	Sert ve elastik, dövülmesi ve yuvarlanması kolay	Alet ve yapı çeliği, demiryolu rayları
Krom çelik "Ferrokrom"	%78 -98 demir + %2 - 22 krom + %1 -1,3 silikon	Özellikle sert, ısıya, pasa ve kimyasala dayanıklı	Darbeleri aletler, bilyalar, makine parçaları

Nikel çelik "Ferronikel"	%64 -98 demir + %35,5 nikel + %0,2 karbon + %0,2 silikon	Sert, esnek, paslanmaya karşı dayanıklı, yüksek elektrik direnci	Makineler için tel halatlar, akslar, miller ve dişliler, direnç telleri
Invar çeliği	%35,5 nikel	ısıya karşı dayanıklı	Hassas ölçüm cihazları
Krom nikel çelik	%54 -55 demir + %25 krom + %20 nikel + %0,5 silikon + %0,12 karbon	Çok sert, kaynaklanması kolay, ısıya, pasa kimyasala dayanıklı	Zırh plakaları, demiryolu Tekerlekli akslar, Kimyasal aparatlar
Manganez çeliği "ferromanganez"	%75 -98 demir + %0,8 -25 manganez + %0,5 silikon + %0,1 -1,5 karbon	Güçlü, sertleştirilebilir, dövülebilir ve ısıya dayanıklı	Kesici takımlar, raylar, makine bileşenleri
Molibden çelik "Ferromolibden"	%90 -98 demir + %1 -5 molibden + %1,5 -5 krom + %0,6 -0,8 karbon	Sağlam, paslanmaya dayanıklı, elastik, az esneme, çok ısıya dayanıklı	Otomobiller ve saatler için dişliler, akslar, miller, çelik yaylar
Silikon çelik "Ferrosilikon"	%85 -98 demir + %0,5 -15 silikon + %0,1 -1,7 karbon	Aside dayanıklı, katı, sertleştirilebilir, elastik, işlenmesi kolay	Transformatörler, motor panelleri, asit kapları
V2A çelik	%71 demir + %20 krom + %8 nikel + %0,2 silikon + %0,1 karbon	Kaynaklanması kolay, çok sert, pas ve aside dayanıklı,	Çamaşır makineleri, tencere, çatal bıçak takımı, saatler
Tungsten çelik "Ferrotungsten"	%70 -98 demir + %2 -18 tungsten + %2,5 krom + %0,6 -0,8 karbon	Çok sert, sağlam ve ısıya dayanıklı	Kesici takımlar, makineler için yüksek hızlı parçalar

Dökme demir orta gerilme mukavemetine sahipken, çelik kolayca şekillendirilebilir. Çeliğin mukavemetini arttırmak için, genellikle ısıl işlemden geçirilir, bu da malzemenin işlenebilirliğini azaltır. Çeliklerin işleme

sırasında davranış şekli, kesme için kullanılan teknolojinin türüne, aletlere ve ölçüm parametrelerine bağlıdır. Diğer önemli bir faktör ise, çeliğin mekanik özellikleri, yapısı ve kimyasal bileşimi, özellikle de mekanik ve termal özelliklerini etkilemek için bilinçli olarak eklenen farklı elementlerin oranlarıdır.

2.2 Mo Elementi

Demir bazlı alaşımlarda molibden, güçlü uygulamalar için önemlidir. Molibden mikro yapılı ürünlerde sertliği artırarak tanecik boyutlarını daha ince hale getirerek mukavemeti ve tokluğu artırır. Bu durum gri dökme demire göre daha iyi ısı iletkenliği ve mukavemet sağlar. Bununla birlikte, molibden, modüler demirlerde iki ana işleve sahiptir: Yüksek sıcaklıklarda sürtünme direncini artırır ve sertleşmeği kolaylaştırır ve daha etkili kaynak yapılmasını sağlar ve ayrıca, öz ısısı da oldukça iyidir (Mohrbacher, 2020).

Molibden daha yüksek aşınma direncine sahip beyaz dökme demir oluşturmaya da yardımcı olur. Ayrıca, molibden, niyobyum, krom, bakır ve nikel gibi diğer alaşım elementleriyle de güçlü alaşımlar oluşturur.

Dökümlerin özelliklerinin iyileştirilmesi, özellikle büyük ölçekli sermaye ekipmanı için işletme maliyetini düşürür. Araç bileşenlerinde daha yüksek sürtünme direnci ve mukavemeti, onları daha uzun ömürlü hale getirir ve yakıt verimliliğini artırır (Chen, 2020).

Tablo 2: Mo Alaşımı Türleri, Bileşimleri, Özellikleri ve Kullanımları

Molibden Alaşımı	Bileşimi	Özellikleri	Kullanımı
Molibden Çelik Isıl işlem görebilir mühendislik çelikleri	Mo içeriği %0,25 ile %0,5 arasında değişmektedir.	Artan mukavemet, sertlik, elektriksel iletkenlik, korozyon/aşınma direnci	Motor parçaları, aletler, endüstriyel ekipman
TZM (Molibden Süperalaşım)	Mo (~%99), Ti (~%0,5), Zr (~%0,08), C	Korozyona dayanıklı, yüksek mukavemetli, sünek, kaynaklanabilir	Erimiş tuz reaktörleri, yüksek sıcaklık uygulamaları
Molibden- Tungsten çelik	%70 Mo, %30 W	Erimiş çinkoya karşı direnci	Erimiş çinko için borular, karıştırıcılar, pompa çarkları

Molibden Disülfür (MoS ₂) çeliği	Mo, S	Katı yağlayıcı, yüksek basınç/sıcaklık için aşınma önleyici madde	Yağlayıcı katkı maddesi
Dış yüzeyi sertleştirilmiş çelikler	Mo içeriği %0,25 ile %0,5 arasında değişmektedir.	Termomekanik malzeme çıkarma mekanizmaları nedeniyle yüzey bütünlüğü üzerinde büyük etki.	Dişliler gibi yüksek yük taşıyan parçalar için
HSLA çelikleri	Mo içeriği %0,15 ile %0,25 arasında değişmektedir.	Yüksek akma dayanımı, düşük darbe geçiş sıcaklığı ve iyi kaynaklanabilirlik	Otomobil bileşenleri
Yaşlandırma çeliği	Mo içeriği %4,0 ile %5,0 arasında değişmektedir.	En yüksek mukavemetli çelikler	Havacılık endüstrisi
Takım ve yüksek hızlı çelikler	Mo içeriği %0,5 ile %9,0 arasında değişmektedir.	Gelişmiş darbe dayanıklılığı	Metal kesme aletleri
Yüksek sıcaklık çeliği	Mo içeriği %0,3 ile %1,2 arasında değişmektedir.		Medikal Uygulamalar
Süper yüksek mukavemetli düşük alaşımlı çelik OCTG	Mo içeriği %0,3 ile %1,0 arasında değişmektedir.	Yüksek mukavemetli Sülfür Gerilim Çatlama (SSC) dirençli çelikler	Hafif ekşi ortamlar

Tablo 2'de temel molibden alaşımlarını, bileşimlerini, özelliklerini ve kullanımlarını verilmiştir. Molibden alaşımlarının temel özellikleri şunlardır:

Yüksek mukavemet ve sertlik, korozyona ve aşınmaya karşı mükemmel direnç, yüksek erime noktası ve termal kararlılık, iyi derecede elektrik iletkenliği, kaynak yapılmış halde, bu çelikler yüksek mukavemet, korozyon direnci, darbe dayanıklılığı gerektiren uygulamalar, kaynaklı halde akma mukavemeti 480-830 MPa, çekme mukavemeti 620-1150 MPa seviyesindedir. Molibden (ve Tungsten) hem bölgesel hem de genel-homojen korozyona direnci artırır.

Molibden ve tungsten ferrit bağlayıcı olduklarından, östenitik çeliklerde kullanıldıklarında östenitik yapıyı korumak için östenitik yapıcı elementlerle uygun şekilde dengelenmelidir. Molibden martensitik paslanmaz çeliklere yüksek sıcaklık mukavemetini arttırmak için de ilave edilir. Molibden östenitik yapıcıdır. Çelik alaşımlarında azotun çözünürlüğünü artırır ve azot içeren türlerde nikelin yerine de kullanılabilir. Yüksek sıcaklıklarda sünekliği artırır. Düşük sıcaklıklarda östenit yapıda kararlıyken yüksek sıcaklıklarda demiri kararlı kılar. Ayrıca Mo oyuklanma korozyonunu kontrol için de kullanılır.

Bu özellikler, molibden alaşımlarını motor, alet, endüstriyel ekipmanlar ve nükleer/havacılık bileşenleri gibi çok çeşitli endüstriyel ve yüksek sıcaklık uygulamaları için uygun hale getirir. Östenitik paslanmaz çeliklerde Mo %2 ila %7 aralığındayken, dubleks paslanmaz çeliklerde %3 ila %5 aralığındadır. Ferrit paslanmaz çeliklere %1 ila %2 oranında Mo ilavesi de korozyon direncini ve yüksek sıcaklık dayanımını önemli ölçüde artırır (Madhumitha, 2024).

Mo oranı genellikle <0.3% durumlarında sertleşme ve mukavemeti daha çok artırır. Ayrıca Mo-karbürler sürünme direncini de artırır. Sıcak iş takım çeliklerinde kullanılır. Mn, Ni, Cr ve Mo ilavesi Ferrit matrisin mukavemetini ve sertleşme eğilimini artırır ve tane boyutu kontrolü sağlar.

2.3. Mn Elementi

Manganez, birçok kullanımı olan bir alaşım elementidir. Ayrıca, çeliğin vazgeçilmez bir parçasıdır. Aslında, ticari olarak satılan tüm çelikler, onlara sertlik ve mukavemet kazandıran bu kimyasal elementi içerir, ancak miktarı karbon kadar değildir.

Bu yerim alaşım dövüle bilirliliği, kaynaklana bilirliliği, mukavemeti ve aşınma direnci bakımından iyi özelliklere sahip olup demirdeki manganez çürüme eğilimini azaltma etkisinde sahiptir. Çeliğin karbon içeriği, manganezin mekanik özelliklerini nasıl geliştirdiğini etkiler. Manganez ayrıca sertleşme sırasında kritik soğutma hızını düşürür, bu da çeliği daha sert hale getirir. Bununla birlikte, sertleşme bilirlilik üzerindeki etkisi diğer alaşım elementlerinden daha fazladır. Hadfield çeliği, %10 ila %14 manganez ilavesi nedeniyle işlem sertleştirme özelliğiyle bilinir (Piątkowski, 2023).

Ayrıca, manganezin karbonlama işlemi sırasında karbon yayılım hızını artırması muhtemeldir. Öte yandan, çok fazla manganez ve çok fazla karbon bir arada olduğunda gevrekleşme meydana gelir. Manganez, işleme için gerekli olan kükürt ile manganez sülfür (MnS) yapabilir ve aynı zamanda kükürtten kırılabilirliği azaltarak karbon çeliğinin yüzey kaplamasına yardımcı olur. Manganez alaşımlarının temel özellikleri, alaşım şeklinde değil ise, daha fazla mukavemet, sertlik, aşınma direnci ve korozyon direncine sahiptir. Bu alaşımlar çelik, endüstriyel ekipman ve ulaşım endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Fe-Mn ikili sistemi, stent uygulamaları için kullanılan Fe-35Mn alaşımı gibi yeni metalik parçalanabilir malzeme sınıfları geliştirmek için de kullanılır (Pilchin, 2006).

Tablo 3: Mn Alaşımı Türleri, Bileşimleri, Özellikleri ve Kullanımları

Manganez Alaşımı	Bileşimi	Özellikleri	Kullanımı
Ferromanganez	~%80 Mn, Fe	Çelik yapımında kullanıldığında mukavemet sağlar	Çelik üretimi
Manganez Bronz	Cu, Zn, Mn, Fe, Al, Pb, Sn	Yüksek süneklik, iyi termal/elektriksel iletkenlik, mükemmel aşınma/korozyon direnci	Denizcilik uygulamaları, endüstriyel ekipmanlar
Muntz Metal (Manganez Bronz)	Cu, Zn, Mn, Fe, Al, Pb, Sn	Yüksek mukavemet, mükemmel aşınma/korozyon direnci	Denizcilik uygulamaları
UNS C86300 (Manganez Bronz)	Cu, Zn, Mn, Al, Fe, Pb	Sünme dayanımı: 460 MPa, Çekme dayanımı: 820 MPa, İyi aşınma/korozyon direnci	Endüstriyel ekipmanlar
Manganez Çelik (Hadfield Çeliği)	% 12 -14 Mn	Aşınma dayanımı, yüksek darbe dayanımı	Kaya kırıcılar, kürekler, çimento karıştırıcılar
Alüminyum Manganez Alaşımı	Al, %1'e kadar Cu, Mg, Si, Fe	Korozyon direnci, düşük mukavemet	İçecek kutuları, ambalajlar, ısı aranjörleri
Fe- Mn- Al- C ALAŞIMLI ÇELİKLER	Fe, 10 - 30Mn, 5 -15Al	600'den 2.000MPa'ya kadar çekme mukavemetleri ve %70'e varan hasara kadar uzama. Bu alaşımlar manyetik olmayanlara yakındır ve Fe -10 -30Mn -5	Savunma uygulamaları

-15Al kimya aralığında yüksek enerji emilimi sergileyebilirler. Yüksek gerilme oranı testinde, gerilme oranı ile mukavemet arttıkça, 1000 s -1'de sünekliğin %30'u aştığı gözlemlenmiştir.

2.4. Fe-Mn-Mo Alaşımları

Fe bazlı FeMnMo alaşımları, ağırlıklı olarak yüzey merkezli kübik yapıda kristalleşse de alaşımdaki Mn ve Mo oranları ve sıcaklığa bağlı olarak farklı faz yapılarına da sahip olmaktadır. Manganez yüzey merkezli ve hacim merkezli kübik fazlarında daha etkilidir. Yüzey merkezli cisim merkezli kübik faz geçişleri etkiler ve manganezin yeniden dağılımı bu geçişte önemli bir rol oynar. Manganez alaşımının yüzey merkezli ve hacim merkezli kübik fazlarının faz yapıları, manyetik özellikleri ve elektronik yapıları ile yüzey merkezli hacim merkezli kübik faz geçişleri önemli bir çalışma konusudur ve çelik gibi malzemelerde mikro yapı modifikasyonu için önemli etkileri vardır. Fe- Mn- Mo faz diyagramları, bu alaşımların farklı bileşimlerde ve sıcaklıklarda beklenen faz davranışları hakkında bilgileri sağlar (Zheng, 2017).

Fe- Mo ve Fe- Mn- Mo sistemlerinde yüzey merkezli ve hacim merkezli kübik fazları için mobilite parametrelerinin belirlenmesi amacıyla difüzyon çiftleri ve Sauer- Freise ve Whittle- Green yöntemleri kullanılarak interdifüzyon katsayıları analiz edilmiştir (Gomez, 2003).

2.5. Elementlerin Çelik Oluşumuna Katkısı

Çelik üretiminin en kritik aşamalarından biri, alaşım elementlerinin seçimi ve içerik miktarıdır. Alaşım elementlerinin çelik üzerindeki etkileri; ilgili çeliğin imalat yöntemi ile beraber imalat öncesi veya sonrası maruz kaldığı ısıl işlemlerle değişebilir. Alaşım elementlerinin başında ise çeliğe adını kazandıran Karbon (C) elementi gelmektedir. Temelde C ihtivasının oranıyla beraber diğer elementlerin de ihtiva oranına göre alaşımlandırılan çelikler, dünyaca kabul edilen çeşitli kodlarla isimlendirilerek, kaliteleri o isimle anılmaktadır (Ör. S235, P195, DC01 vb.)

Bu elementlerin genel çerçevede çeliğe etkilerini aşağıdaki tablodaki gibi özetleyebiliriz. Belirtilen temel özelliklerin artışına sebep olan elementler (↑) ile belirtilmiş olup, azalmasına sebep olan elementler ise (↓) ile belirtilmiştir.

Bu tablonun genel çerçeveyi görebilmek anlamında bir fikir vermesi amaçlı olduğu ve bu alaşımlandırmanın çok hassas miktarlarda (yüzde, binde, on binde bir değişen içerikler) ve proseslerde yapıldığı unutulmamalıdır (Smith, 2009).

Tablo 4: Elementlerin Çeliğe Etkisi

Alaşım Elementi	Element Simgesi	Mukavemet	Sertlik	Sertleştirilebilirlik	Şekillendirilebilirlik	Darbe Dayanımı	Kaynaklanabilirlik	Tokluk	Aşınma Direnci	Kırılganlık	Korozyon Direnci	Isı Direnci	Oksijen Giderici
Karbon	C	↑	↑		↓		↓	↓	↑				
Mangan	Mn	↑	↑	↑	↓		↑		↑				↑
Fosfor	P	↑	↑		↓	↓		↓		↑			
Kükürt	S		↓			↓		↓		↑			
Silisyum	Si	↑	↑	↑	↑				↑		↑		↑
Bakır	Cu	↑	↑		↓						↑		
Azot	N	↑	↑						↓	↑	↑		
Aluminyum	Al												↑
Krom	Cr	↑	↑	↑					↑		↑		
Nikel	Ni	↑	↑		↑	↑		↑			↑	↑	
Vanadyum	V	↑	↑	↑		↑			↑			↑	
Molibden	Mo	↑	↑						↑		↑		
Tungsten	W	↑	↑									↑	
Titanyum	Ti	↑	↑								↑		

Yüksek alaşımlı çelikler, mukavemet, korozyon direnci, termal direnç gibi özelliklerin geliştirilmesi amacıyla krom, nikel, mangan, molibden gibi alaşım elementlerini yüksek oranlarda içeren çelik türüdür. Bu çeliklerin en temel iki grubu takım çelikleri ve paslanmaz çeliklerdir. Takım çelikleri, çeşitli malzemeleri kesme, delme ve şekillendirme gibi ağır çalışma koşullarında kullanılmaktadır. Diğer önemli bir yüksek alaşımlı çelik grubu olan paslanmaz çelikler ise özellikle korozyonun önemli olduğu uygulamalarda tercih edilmektedir. Gerek takım çeliklerin ve gerekse de paslanmaz çeliklerin aşınmaya maruz uygulamalardaki servis ömürleri yüzey sertlikleri ile yakından ilgilidir.

Demir esaslı alaşımlar için en cazip yüzey sertleştirme tekniği nitrürlemedir. Nitrürleme işlemi konvansiyonel olarak 500–550°C 'de

yapılmaktadır. Ancak konvansiyonel nitrürleme işlemi, özellikle paslanmaz çeliklerin korozyon özelliklerini kötüleştirmektedir. Bu nedenle bu çeliklere konvansiyonel nitrürleme yerine 1980'lerin ortalarında ilk defa uygulanan düşük sıcaklık nitrürleme işlemi ile östenitik paslanmaz çeliklerin hem yüzey sertliği ve hem de korozyon direnci birlikte geliştirilmiştir.

2.6. Yüksek Alaşımli Çelik

Yüksek Alaşımli çelikler karbon dışında diğer alaşım elementlerinin kasıtlı olarak ve bir işlev sunmak üzere ilave edildikleri çeliklerdir. Alaşımli çelikler iki gruba ayrılır: Az alaşımli çelikler (Low-Alloy Steels) ve yüksek alaşımli çelikler (High Alloy Steels) iki grup arasında ayırım keyfi olmakla birlikte sınır: %8 element olarak kabul edilmiştir. Başlıca alaşım elementleri: Mn (en yaygın), Ni, Cr, Mo, V, Si, B Daha az olanlar: Al, Co, Cu, Ce, Nb, Ti, W, Sn, Zn, Pb, Zr. Yüksek alaşımli çeliklerde, sade karbonlu çeliklere göre daha yüksek mukavemet görülürken sertlik %5<oranında azalır, korozyon direnci ve tokluk ise, yüksek sıcaklık ve aşınma direncine dayanıklılığı sertleşme oranını artırır. Bu üstünlükler için oldukça hassas ve tam hesaplı ısıtım işlemi gerekir. Yüksek alaşımli çelikler, daha çok jet motorlarının türbin kanatlarında, uzay mekiği ve nükleer reaktör yapısal uygulamaları gibi ağır şartlarda tercih edilir (Stefanov, 2015).

Yüksek alaşımli çelikler Mn, Si veya Al sıvı çelikte çözünmüş oksijen, kükürt ve fosforu gidermek Mn, Si, Ni ve Cu demire katı eriyik sertleşmesi sağlamak Cr, V, Mo ve W ikincil karbürlerle çökeltme sertleşmesi Ni ve Cu (4%) korozyona dayanıklılık Mo gevrekliği azaltmak Zr, Ce ve Ca kalıntı kontrolü ile tokluğu arttırmak S, Pb, Bi, Se ve Te talaşlı imalat kabiliyeti için kullanılır. Mn demirde çözüdür ve MnS, MnO, SiO₂, (Fe,Mn)₃C oluşturur. W ve Mo yeterli C var ama karbürleri daha kararlı Ti ve Nb gibi elementler yok ise W₂C ve Mo₂C karbürlere neden olurlar. Mn ve Ni ötektoid (C oranı %0,8) sıcaklığını düşürürler ve bu yüzden östenit (ana faz) yapıcı olarak bilinirler. Bu elementler çokça bulunduğu östenit oda sıcaklığında korunabilir; sertlik ve mukavemeti artırır. Pasif oksit ince filmleri ile de korozyon direnci sağlanabilir. Tipik olarak Ni ve Mo ile birlikte kullanılır. Örneğin 30XY: %0,7 Ni, %0,7 Cr / 5XYZ: Cr çelikleri, 6XYZ: Cr-V çelikleri / 41XYZ: Cr-Mo çelikleri olarak bilinir (Stefanov, 2015).

Yüksek alaşımlı çelikler temel olarak ise paslanmaz çelikler ve takım çelikleri olmak üzere iki ana gruba ayrılır. Paslanmaz çelikler, en az %10,5 oranında krom içeren demir esaslı alaşımlardır. Paslanmaz özelliklerini, gözle görülmeyen, yapışkan kromca zengin oksit yüzey filminin oluşumuna bağlı olarak kazanırlar. Bu oksit filmi oksijen varlığında oluşur ve zarar görse bile hemen kendini yeniler. Özelliklerini geliştirmek amacıyla nikel, molibden, manganez, bakır, titanyum, alüminyum, silisyum, niyobyum, azot, kükürt ve selenyum alaşım elementleri yapıya ilave edilebilir. Karbon içerikleri %0,03'den az oranlardan %1'e varan oranlarda değişebilir. Martensitik paslanmaz çelikler, ferritik paslanmaz çelikler, östenitik paslanmaz çelikler, dubleks paslanmaz çelikler ve çökeltme ile sertleştirilmiş paslanmaz çelikler olmak üzere beş çeşidi vardır. Bunlar: Martensitik, ferritik, östenitik, dubleks ve çökeltme ile sertleşen paslanmaz çeliklerdir (Torun, 2017).

Takım çelikleri ise, sıcak veya soğuk haldeki iş parçalarını kesme, delme, şekil verme gibi uygulamalarda kullanılan yüksek alaşımlı çeliklerdir. Yüksek oranlarda tungsten, molibden, vanadyum, manganez ve krom gibi alaşım elementleri içerirler. Çalışma koşullarında çok yüksek yüklere maruz kaldıklarından dolayı, takım çelikleri bu yüklere uzun süreler çatlamadan, aşınma ve deformasyon göstermeden dayanabilmelidir. Çoğu uygulamada, bu özellikleri yüksek sıcaklıklarda da görülebilir. Bu çelik alaşımları da suda sertleşmiş, şok dirençli, soğuk iş, sıcak iş, kromlu sıcak iş, tungstenli sıcak iş ve molibdenli sıcak iş takım çelikleri olarak bilinir (Xuan, 2016).

Bu standartlar, paslanmaz çeliklerin üretiminden uygulamalarına kadar birçok farklı aşamada kullanılır. Hangi standartların kullanılacağı, belirli bir paslanmaz çelik türünün veya ürünün gereksinimlerine bağlıdır ve bu nedenle projenin veya uygulamanızın ihtiyaçlarını tam olarak karşılamak için doğru standartların seçilmesi önemlidir. Bu araştırmaya konu olan Fe- %14Mn-%15Mo alaşımı da yüksek alaşımlı çelik grubunda yer almaktadır.

3. FAZ DİYAGRAMI

Faz diyagramları veya faz eğrileri, suyun üç durumunun; yani sıvı hal, gaz hal (buhar) ve katı halinin (buz) ilişkisini gösteren su gibi belirli bir maddenin iki boyutlu diyagramlarıdır. Grafik, sabit hacimde sıcaklık ve basınç arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Bazen basınç ve hacim arasındaki ilişki

sabit bir sıcaklıkta çizilir. Bazı durumlar için de zamana bağlı olarak elde edilir. Her maddenin kendine özgü faz diyagramları vardır. Örneğin, ötektik sistem ve çelik gibi farklı oranlarda iki maddeden oluşan karışımlar için daha farklı türlerde faz diyagramları elde edilir (Tokunaga, 2007).

Faz diyagramı maddeden maddeye değişiklik gösterir. Örneğin sıcaklık, bize alaşımın sıvı veya katı olup olmadığını söyler. Ayrıca, maddenin kararlı fazlarının sayısına ve alaşımdaki her fazın yüzdesine bağlıdır. Faz eğrilerinin en yaygın kullanılan türü, metaller ve bunların alaşımları konusuna odaklanılan birimlerdeki ikili faz eğrileridir. Üç fazlı eğriler seramik bilimi ve teknolojisinde sıklıkla kullanılmaktadır. Dörtlü fazlar ve üstü için de faz diyagramları mevcuttur. Geçiş elementlerinden oluşan ikili, üçlü ve dörtlü alaşımlar için faz diyagramları daha çok sıcaklığa ve elementlerin oranlarına göre elde edilebilmektedir. Bunlar düzlem, üçgen ve dörtgen eğriler ile çok nadiren bunların üzerinde elde edilir. Çünkü çoklu elementlerden oluşan faz diyagramlarını aynı diyagram üzerine taşımak zordur. İkili veya üçlü eğriler benzerlikleri kullanılarak dörtlü ve üzeri durumlar yorumlanabilir.

Faz diyagramlarında basınç (genellikle atmosferde) sıcaklığa (genellikle santigrat derece veya Kelvin cinsinden) göre çizilir. Grafikteki etiketler, dengedeki bir sistemin kararlı durumlarını temsil eder. Çizgiler ise, dengede iki fazın bulunabileceği basınç ve sıcaklık kombinasyonlarını temsil eder. Başka bir deyişle, bu çizgiler faz değişim noktalarını gösterir. Kırmızı çizgi katı ve gaz fazlarını ayırır ve süblimasyonu (katıdan gaza) ve birikimi (gazdan katıya) temsil eder. Yeşil çizgi katı ve sıvı fazları ayırır ve erime (katıdan sıvıya) ve donmayı (sıvıdan katıya) temsil eder.

Çoğu malzemede, üçlü nokta ile ilişkili sıcaklık ve basınç standart sıcaklık ve basıncın altındadır ve kritik nokta basıncı standart basıncın üzerindedir. Bu nedenle, sıcaklık arttıkça standart basınçta, çoğu madde katıdan sıvıya ve gaza dönüşür ve basınç arttıkça standart sıcaklıkta, çoğu madde gazdan sıvıya ve katıya dönüşür (Bernhard, 2020).

3.1. Thermo-Calc Software

Thermo-Calc ile kullanıcılar, zengin bir veri kümesine ve isteğe bağlı olarak ilgilenilen belirli kompozisyon ve işleme veya işletim penceresine tahmin yapmak için gerekli araçlara erişebilir bir yazılımdır. Kullanıcılar

termofiziksel özellikler, ayrışma davranışı, çekirdeklenme ve çökeltme davranışı gibi veriler üretebilir ve bu verileri bir malzemeye ilişkin bilgi birikimini artırmak için kullanabilirler. Bu, araştırmacılar için, bir malzeme sınıfı hakkında varsayımlarda bulunmak, nominal veya ortalama bileşimleri kullanmaya veya ağı taramaya ve yalnızca çoğu durumda yeni bir veri için belirli bir malzeme bileşimi veya kimyasına ilişkin özel bilgiler içeren geliştirilmiş bir yöntemdir. Hesaplamalı malzeme bilimini kullanan Thermo-Calc, güvenilir malzeme verileri oluşturulmasına imkân tanır (Shadia, 2020).

Thermo-Calc, işleme koşullarındaki değişikliklerin ürünün nihai sonuçlarını nasıl etkilediğini anlamak için üretimde yaygın olarak kullanılır. Alaşım ve bunların faz oluşumunun sıcaklığa nasıl bağlı olduğunu anlayarak malzemenizin özelliklerini iyileştirebilir veya üretimde işlerin neden ters gittiği anlaşılabilir. Alaşım ve proses parametrelerinde yapılacak hafif ayarlamalar, nihai ürünün kalitesini büyük ölçüde artırabilir (Wendt, 2021).

Thermo-Calc, pratik önemi olan çok bileşenli sistemler için termodinamik ve faz diyagramı hesaplamalarını gerçekleştirmek için kullanılan güçlü bir yazılım paketidir. Hesaplamalar, CALPHAD yöntemi kullanılarak deneysel verilerin uzman değerlendirmesiyle üretilen termodinamik veri tabanlarına dayanmaktadır. Çelikler, Ti-, Al-, Mg-, Ni-alaşım ve çok bileşenli oksitler ve diğer birçok malzeme için veri tabanları mevcuttur (Shadia, 2020).

Difüzyon modülü (DICTRA), çok bileşenli alaşımlar için difüzyon kontrollü faz dönüşümlerinin ayrıntılı simülasyonları için kullanılan benzersiz bir yazılım aracıdır. Örnek uygulamalar arasında ısıl işlem, katılma sırasında mikro ayrışma, çöktürme büyümesi ve çözünmesi, kabalaştırma ve daha fazlası yer alır. Çöktürme modülü (TC-PRISMA), çok bileşenli ve çok fazlı alaşım sistemlerinde difüzyon kontrollü proseslerin çok parçacıklı çökeltme kinetiğini simüle etmeye yönelik hesaplamalı bir araçtır. Thermo-Calc yazılımı, faz dönüşümlerini tahmin etmek ve alaşım sistemlerindeki farklı fazların davranışlarını anlamak için güçlü bir araçtır ve malzeme mühendisliği ve tasarımı için önemli bilgiler içerir (Tokunaga, 2007).

Alaşımın sıcaklığa bağlı durumunu analiz edebilmek, yani faz dönüşüm dengelerini tahmin edebilmek için TCFE7 veri tabanlı Thermo-Calc yazılımı

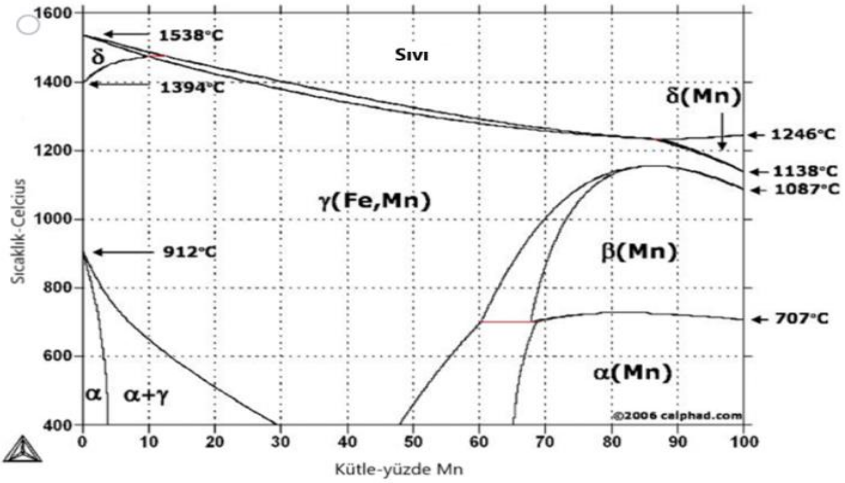
kullanılmıştır. Bu yazılım, sonlu elemanlar modellemesini geliştirmek için kullanılacak bileşim ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak yoğunluk, özgül ısı ve entalpi gibi çeşitli özelliklerin hesaplanmasına olanak sağlar. Yazılım ayrıca katı ve sıvı sıcaklıklarını, başlangıç erime sıcaklığını, donma aralığını ve fraksiyon katı eğrilerini, katılaşma sırasında mikrosegregasyonu, inklüzyon oluşumunu ve spesifik ısı, entalpi, gizli ısı, viskozite ve termal iletkenlik gibi termofiziksel özellikleri tahmin edebilir. Fe-14Mo-15Mn karışımı durumunda, faz dönüşüm diyagramı, sıcaklık 25'den 900 °C'ye yükseldikçe mikro yapının nasıl değiştiğini göstermektedir (Şekil 1). Diyagram, farklı koşullar altında malzemenin özellikleri ve davranışları hakkında bilgi sağlayabilir. Yazılıma giriş verileri şunlardır:

- Kimyasal bileşim % 70Fe-% 14Mo-% 15Mn,
- Sıcaklık aralığı (25 ila 900 °C).

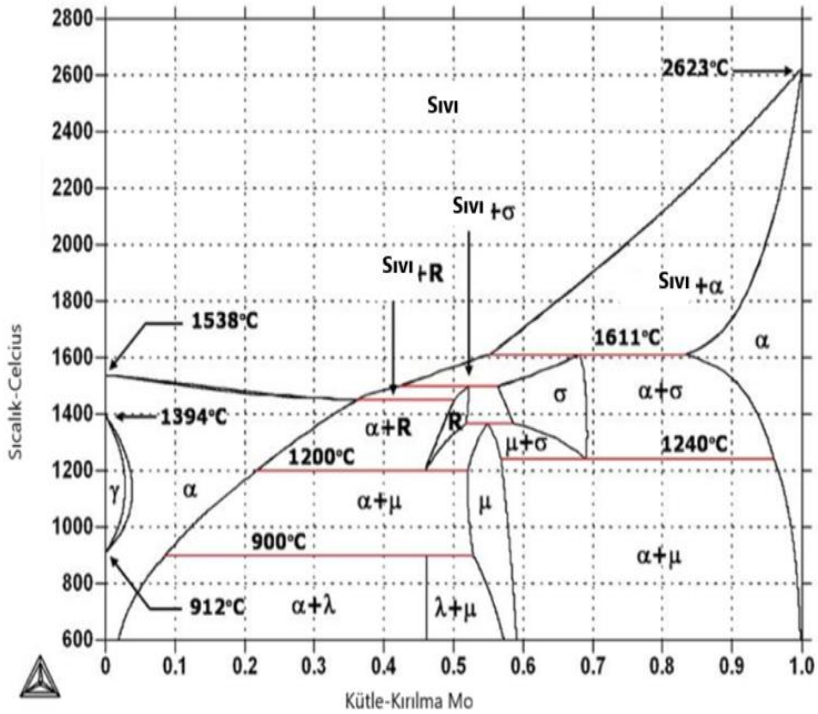
Bu nedenle, Thermo-Calc simülasyonunun Ferrit ve östenit fonksiyonlarını ayrı ayrı dengelemesi gerekir. Mevcut araştırmada, Fe-Mn-Mo alaşımlarının karmaşık özelliklerine kısmen ışık tutularak malzeme bilimi ve mühendisliğinde daha fazla ilerleme sağlamaya katkı sunulmaya çalışılmıştır.

Metaller ve alaşımlar malzeme mühendisliğinde önemli malzemelerdir. Malzeme teknolojisi esas olarak demir, manganez ve bunların kombinasyonları olan metallere odaklanır. Metaller, yüksek mukavemete sahip olmaları, plastik olarak deforme olabilmeleri, elektrik ve ısıyı iyi iletibilmeleri, eritilip kalıplanabilmeleri nedeniyle endüstride çok önemlidir (Wendt, 2021).

Demir manganez alaşımının Faz diyagram (Şekil 1), görüldü gibidir (Tokunaga, 2007).

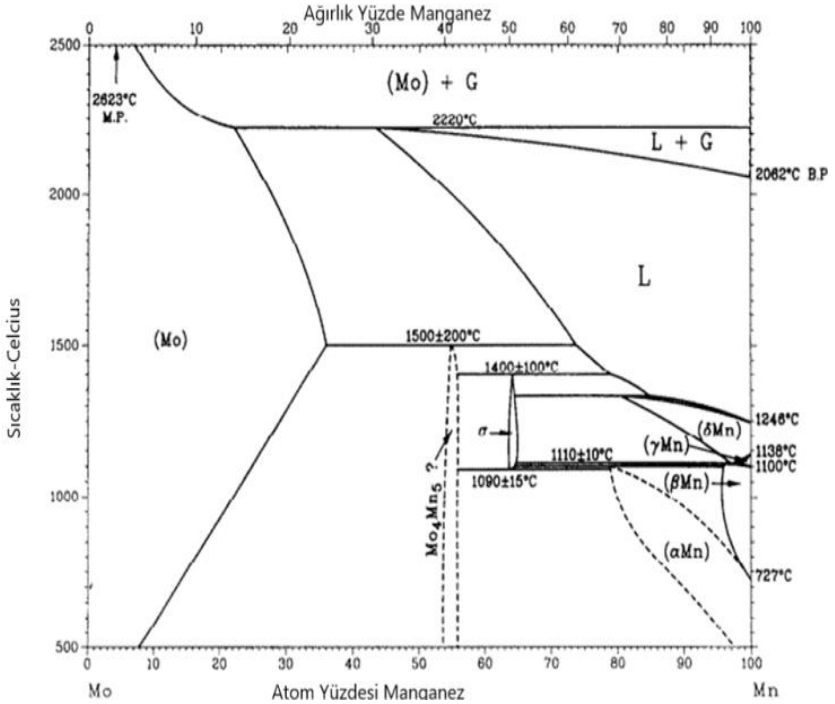


Şekil 1: Fe-Mn Faz Diyagramı (Rajkumar, 2014).



Şekil 2: Fe- Mo Faz Diyagramı (Rajkumar, 2014).

Mn- Mo alaşımı bu faz diyagramına göre, (Şekil 3), 727 ° C'nin üzerindeki sıcaklıklar için daha kararlı hale gelir. Mn'de çözünebilen maksimum molibden miktarı 1100°C'de %21' dir. Ayrıca demire molibden eklenmesinin Fe'yi daha az kararlı hale getirdiğini göstermektedir. Bu etkiler burada incelenen alaşımla ilgilidir; İkili Fe- Mn alaşımlarına molibden eklenmesi Mn'yi daha kararlı hale getirirken Mn ve Fe daha az kararlı hale getirir. Spesifik olarak demirin manganze oranı 65/35 olan %53,3Fe-%28,5Mn-%18,2Mo alaşımı 1000°C'de Mn tek faz bölgesinde yer almaktadır. Mn- Mo faz diyagramına dayanarak, molibden tarafından stabilize edilen Mn fazı, 727 ° C'nin üzerindeki sıcaklıklar için tek fazlı bir intermetaliktir, bu nedenle 1000 ° C'de Fe-28,5Mn-18,2Mo (%) ile Mn fazı da tek fazlı intermetalik olmalıdır. Bundan dolayıyla bizim çalıştığımız FeMnMo alaşımının da tek fazda olduğu anlaşılabilir (Chen, 2020).



Şekil 3: Mn- Mo İkili Sistemi İçin Faz Diyagramı (Gupta, 2004).

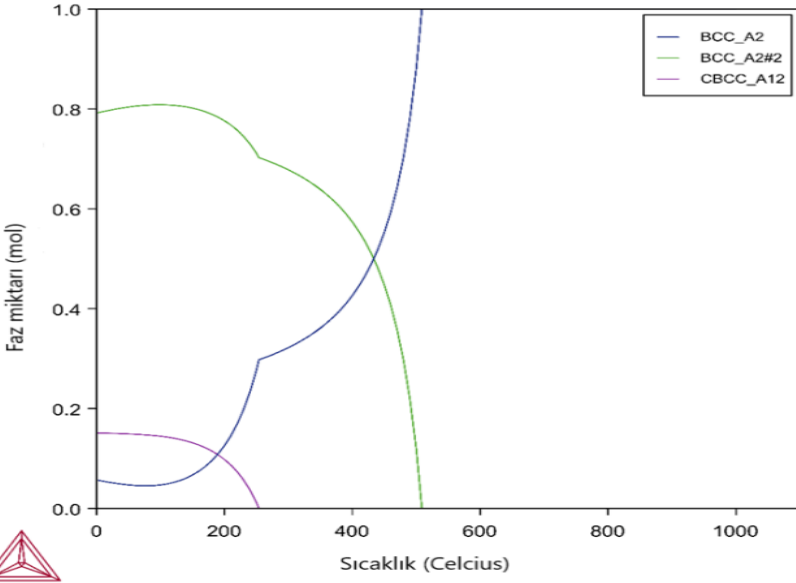
4. Fe-%15Mo-/14Mn ALAŞIMININ FAZ DÖNÜŞÜMÜ

Şekil 4'de, TCFE7 veri tabanı ile Thermo-Calc yazılımı kullanılarak tahmin edilen çözelti ile işlenmiş sıcaklığın bir fonksiyonu olarak varyasyonu gösterilmiştir. Bu sıcaklık aralığında üç fazın mevcut olduğu görülür (BCC-A2, BCC-A2#2, BCC-A12). Çözelti ile işlenen sıcaklık arttıkça, demirin hacimsel oranı da beklendiği gibi artar.

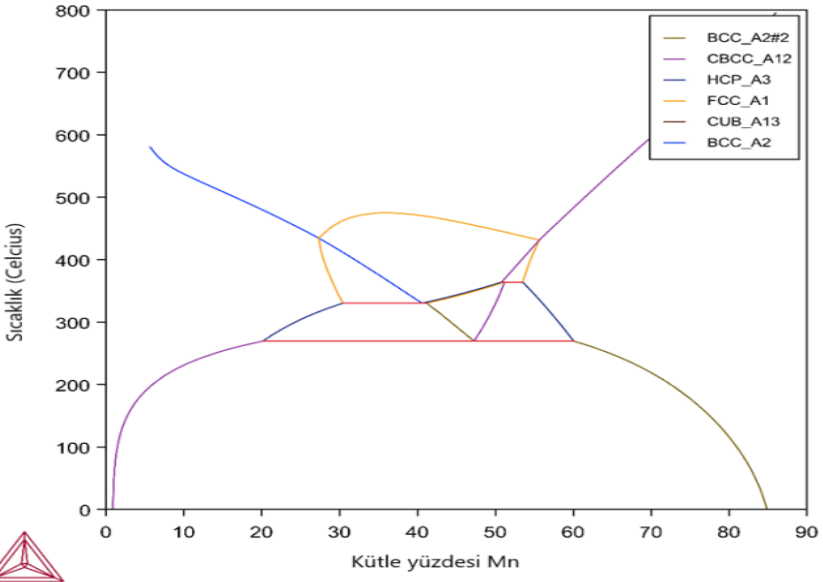
Şekil 5'de, Mn konsantrasyonunun değiştirilmesinin bir fonksiyonu olarak faz geçişleri gösterilmiştir. Mn ilavesinin Fe- Mn alaşımlarında faz kararlılığını ve faz geçişlerini etkileyebileceği görülmektedir. Alaşım, demir ve östenit arasında tersine çevrilebilir bir yapısal dönüşüm gösterir, ancak bu dönüşüm 400 °C civarında gerçekleşir. Bu nedenle, Mn ilavesi, malzeme mühendisliği ve tasarımı için önemli etkileri olabilecek Fe- Mn alaşımlarının faz davranışını ve dengesini etkiler.

Benzer şekilde, Şekil 6'da, Mo konsantrasyonunun değiştirilmesinin bir fonksiyonu olarak faz geçişleri gösterilmiştir. Şekil 6'ya göre, faz değişiklikleri nispeten daha düşük Mo konsantrasyonunda (%10) Fe- Mn sistemi (600 °C -800 °C) ile nispeten daha yüksek sıcaklıkta meydana gelmektedir.

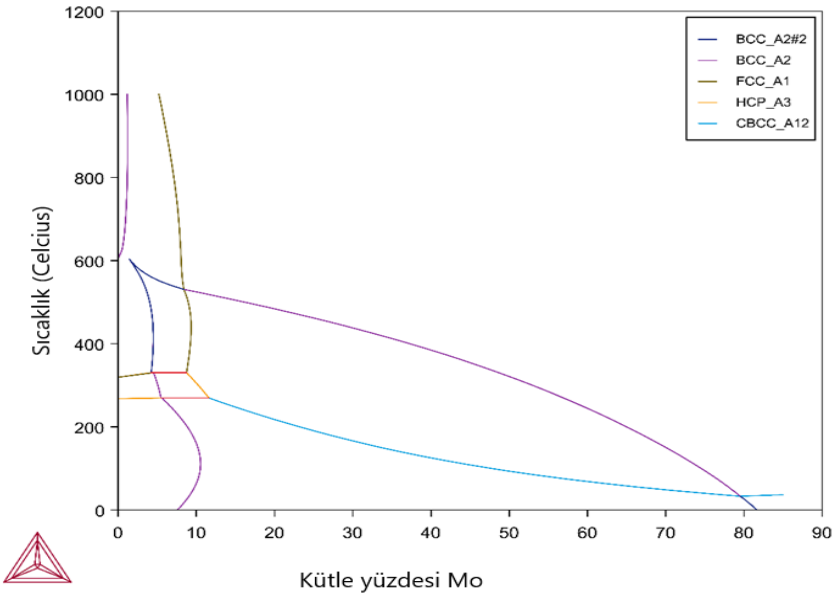
Şekil 7, Fe- Mn- Mo üçlü sistemindeki faz dengelerini ve faz bölgeleri gösterilmiştir. Fe- Mn- Mo faz diyagramı iki katı çözelti (bcc (α) ve fcc (γ)) ve üç ikili intermetalik bileşik/faz içerir. Diyagram, malzeme mühendisliği ve tasarımı için gerekli olan Fe- Mn- Mo alaşım sistemindeki faz kararlılığı ve dönüşümleri hakkında bilgiler verir. Faz diyagramı, faz dengelerini tahmin etmek ve alaşımlı sistemlerin davranışını anlamak için güçlü bir araç olan Thermo-Calc yazılımı kullanılarak hesaplamalı modellemenin bir sonucu olarak elde edildi. Bu diyagram, Fe-Mn- Mo alaşım sistemi ile çalışan araştırmacılar ve mühendisler için değerli bir kaynaktır ve 25-900 °C aralığındaki faz davranışları hakkında bilgi sunar.



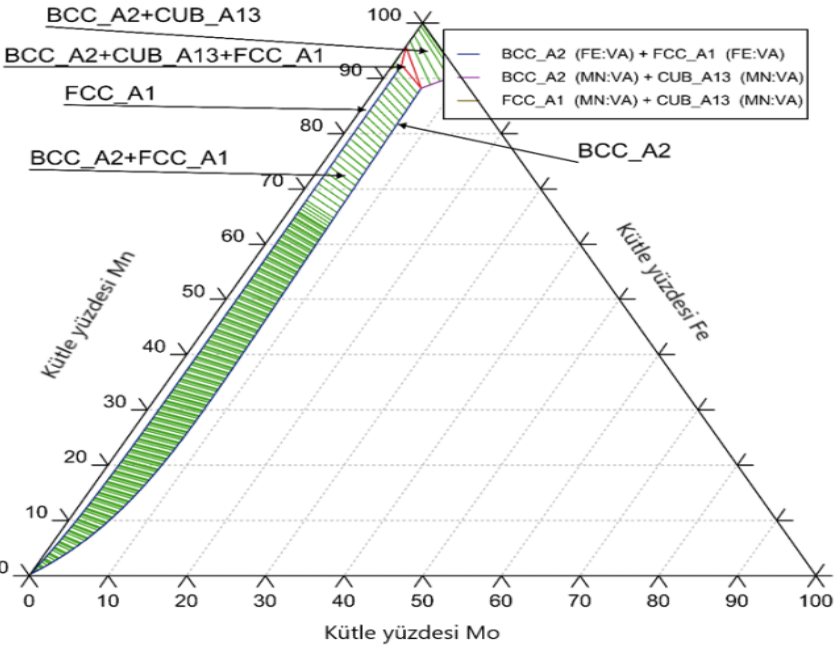
Şekil 4: Thermo-Calc Yazılımından Elde Edilen Fe -14Mo -15Mn Karışımı İçin Faz Dönüşüm Diyagramı



Şekil 5: Mn konsantrasyonunun değiştirilmesinin bir fonksiyonu olarak faz geçişleri.



Şekil 6: Mo konsantrasyonunun değiştirilmesinin bir fonksiyonu olarak faz geçişleri.



Şekil 7: Fe- Mn- Mo üçlü sistemindeki faz dengesi ve faz bölgeleri.

5. SONUÇLAR

Çeliğin sertleşme bilirliliği, çelik tasarımı için önemli bir yönüdür çünkü çeliğin optimum mukavemet ve tokluk geliştirme yeteneğini etkiler. Sertleşme bilirlilik, çeliğin su verme sırasında martensitik oluşturma yeteneğini ifade eder. Bu, bir çeliğin austenite fazdan martensitik faza geçiş sıcaklığından soğutulduğunda derinlemesine sertleşme kapasitesinin de bir ölçüsüdür. Bu durum, çeliğin yalnızca yüzeyinde değil, iç kısmı boyunca da derinlemesine martensit oluştuğu anlamına gelir. Bu genellikle mukavemet ve tokluğun optimal kombinasyonu için daha sonraki temperleme işleminin bir ön koşuludur. Yetersiz sertleşme bilirlilik, temperleme işlemini etkisiz hale getirebilir. Bu ise, çeliğin bir bileşimde mekanik özelliklerin düşük homojenlikte olmasına yol açabilir. Çeliğin sertleşme bilirliliğini etkileyen en önemli iki faktör tane boyutu ve bileşimidir. Bu çalışmanın bir boyutu da bu alışıma ait tane boyutunun incelenmesi olacaktır.

Mukavemet amacıyla yüksek sertleşme bilirlilik elde etmek amacıyla bir Fe-bazlı çeliklere yönelik en uygun bileşimleri bulmak için Thermo-Calc'taki Çelik Model Kütüphanesinin incelenmesiyle mümkündür.

Thermo-Calc Yazılımı, 40 yılı aşkın bir süredir termodinamik, faz dengesi ve difüzyon kontrollü dönüşümleri içeren hesaplamalar için bilimsel yazılım ve veri tabanlarında ön sıralarda yer almaktadır. Bundan dolayı elde edilen faz diyagramlarının güvenilirliği tartışmasızdır. Bu hesaplamalardan elde edilen veriler konu hakkında daha kapsamlı bilgiler geliştirmesine, işleme koşullarının optimize edilmesine, çok özel deneylere bağımlılığın azaltılmasına ve malzemeleri daha derinlemesine anlamamıza yardımcı olabilir.

KAYNAKÇA

- Andersson, J. O., & Lange, N. (1988). An experimental study and a thermodynamic evaluation of the Fe-Cr-Mo system. *Metallurgical Transactions A*, 19, 1385-1394.
- Bernhard, M., et al., (2020). Experimental Study of High Temperature Phase Equilibria in Iron-Rich Part of the Fe-P and Fe-C-P Systems. *Met., and Materials Tran.A*, 37673.
- Bhardwaj, B. P. (2014). *Steel and iron handbook* (1st ed.). London: NIIR Project Consultancy Services.
- Chen, X. R., Zhai, Q. J., Dong, H., Dai, B. H., & Mohrbacher, H. (2020). Molybdenum alloying in cast iron and steel. *Advances in Manufacturing*, 8, 3-14.
- Gomez-Acebo, T., Sarasola, M., & Castro, F. (2003). Systematic search of low melting point alloys in the Fe-Cr-Mn-Mo-C system. *Calphad*, 27(3), 325-334.
- Gupta, K. P. (2004). The Co-Mn-V (cobalt-manganese-vanadium) system. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 25(6), 566.
- Hume-Rothery, W. (2016). *The structures of alloys of iron: an elementary introduction*. Retrieved from: <https://shop.elsevier.com/books/the-structures-of-alloys-of-iron/hume-rothery/978-0-08-011249-7>.
- Madhumitha, H., (2020). An assessment of the Fe-Mn system. *Calphad*, 13(3), 243-252
- Mohrbacher, H. (2020). Guest editorial: Molybdenum alloying: more than hardenability. *Advances in Manufacturing*, 8(1), 1-2.
- Ocak, H.Y., (1999). Fe-%31,5Mn-%10Ni Alaşımlarının Fiziksel Özellikleri. Dr.Tezi.Gazi Üniv.
- Piątkowski, J., Hejne, M., & Wieszała, R. (2023). Influence of manganese content on the microstructure and properties of AlSi10MnMg (Fe) alloy for die castings. *Archives of Materials Science and Engineering*, 123(1), 5-12.
- Pilchin, A. N. (2006). *Iron and its unique role in Earth evolution* (1st ed.). Mexico: UNAM.
- Rajkumar, V. B., & Kumar, K. H. (2014). Thermodynamic modeling of the Fe-Mo system coupled with experiments and ab initio calculations. *Journal of Alloys and Compounds*, 611, 303-312.
- Smith, W.F. (2009). *Malzeme bilimi ve mühendisliği* (Kınıkoğlu, N. G. Çev.). İstanbul: Literatür Yayıncılık.
- Shadia J., (2020). Using thermo-calc software to produce the phase diagram of Zn-Te system. *Journal of Energy Systems*
- Stefanov, B. (2015). Photocatalytic TiO₂ thin films for air cleaning (Unpublished PhD Dissertation). *Acta Universitatis Upsaliensis*

- Uppsala, Digital Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology.
- Torun O., (2017). 17-4 PH Paslanmaz Çelik ve Al 7075 Alaşımının Sürtünme Kaynağı. El-Cezeri.Cilt: 4 Sayı: 2, 201- 208, 31.05.2017,
- Tokunaga, T., Hanaya, N., Ohtani, H., & Hasebe, M. (2007, October). Thermodynamic analysis of the Fe-Mn-P ternary phase diagram by combining the first-principles and CALPHAD methods. In Materials Science Forum (pp. 1899-1902). London: Trans Tech Publications Ltd.
- Wendt, U. (2021). Engineering materials and their properties. Springer Handbook of Mechanical Engineering, 38, 233-292.
- Xuan, Y., & Yue, Q. (2016). Forecast of steel demand and the availability of depreciated steel scrap in China. Resources, Conservation and Recycling, 109, 1-12.
- (Zheng, 2017). Zheng, W., Ågren, J., Lu, X. G., He, Y., & Li, L. (2017). Experimental investigation and computer simulation of diffusion in Fe-Mo and Fe-Mn-Mo alloys with different optimization methods. Metallurgical and Materials Transactions A, 48, 536-550.

BÖLÜM 5

İKİ BOYUTLU NANOMALZEMELERİN (GRAFEN, h-BN, MoS₂) NANOAKIŞKAN OLARAK KULLANIMI

Dr. Öğr. Üyesi Sercan BASİT¹
Dr. Öğr. Üyesi Enes Muhammed Can²

¹ Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Kırşehir, Türkiye, 0000-0002-2368-6362, sercan.basit@ahievran.edu.tr

² Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Kırşehir, Türkiye, 0000-0002-6738-6820, enes.can@ahievran.edu.tr

1. GİRİŞ

19. yüzyılın ortalarında petrolün de keşfiyle yüzyılı aşkın bir süredir fosil yakıtlar birincil güç kaynağı olarak enerji sektörüne hakim olmuştur. Ancak kirlilik, küresel ısınma ve çevresel bozulma gibi acil sorunların ele alınarak bertaraf edilmesi giderek daha kritik hale gelmektedir. Petrol rezervlerinin tükenmeye başlaması, artan petrol fiyatları ve madeni yağ bertarafı ile ilgili artan maliyetler ile birleştiğinde, bu faktörler alternatif enerji kaynaklarına olan acil ihtiyacı artırmaktadır(Taha-tijerina et al., n.d.). Ayrıca, en az alternatif enerji kaynakları kadar önemli bir diğer durum mevcut ve gelecekteki küresel enerji taleplerini sürdürülebilirlik ve verimlilik odaklı yenilikçi teknolojilerin geliştirilmesinin şart olmasıdır(Amin et al., 2019)(Liu, 2019)(Rafiq et al., 2015).

Enerji tüketiminin sürekli artması ve kaynakların hızla tükenmesi, enerji sürdürülebilirliği ve verimliliği konusundaki çalışmaları daha kritik hale getirmektedir. Bu bağlamda, başarılı ısı transferi mekanizmaları, enerji verimliliğinin artırılmasında kilit bir rol oynamaktadır. Isı transferi süreçlerinde yaşanan kayıplar, enerjinin etkin kullanılamamasına ve dolayısıyla sürdürülebilirlik hedeflerine ulaşılmasının zorlaşmasına neden olmaktadır. Isı transfer performansının iyileştirilmesi, enerji üretiminden endüstriyel süreçlere kadar geniş bir yelpazede, sürdürülebilir enerji sistemlerinin tasarlanması ve mevcut sistemlerin verimliliğinin artırılması açısından önemli bir fırsat sunar.

Gelişen teknolojiler, özellikle nanomalzemelerin kullanımı gibi yenilikçi çözümler, ısı transfer verimliliğinde çığır açmaktadır. Bu teknolojiler, daha düşük sıcaklık farklarında bile yüksek miktarda ısı aktarımı sağlayarak enerji tüketimini azaltmakta ve çevresel etkileri minimuma indirmektedir. Böylece, ısı transferindeki iyileştirmeler, enerji kaynaklarının daha etkin kullanılmasını sağlarken, aynı zamanda yenilenebilir enerji sistemlerinin entegrasyonunu da kolaylaştırmaktadır. Sonuç olarak, başarılı ısı transferi uygulamaları, hem mevcut enerji sistemlerinin optimizasyonuna hem de sürdürülebilir enerji geleceği için gerekli altyapının oluşturulmasına katkı sunmaktadır.

Nanoteknolojideki gelişmeler verimli ısı transferinin sağlanmasında büyük bir potansiyele sunmaktadır (Shah et al., 2022). Isı değıştiricileri birçok

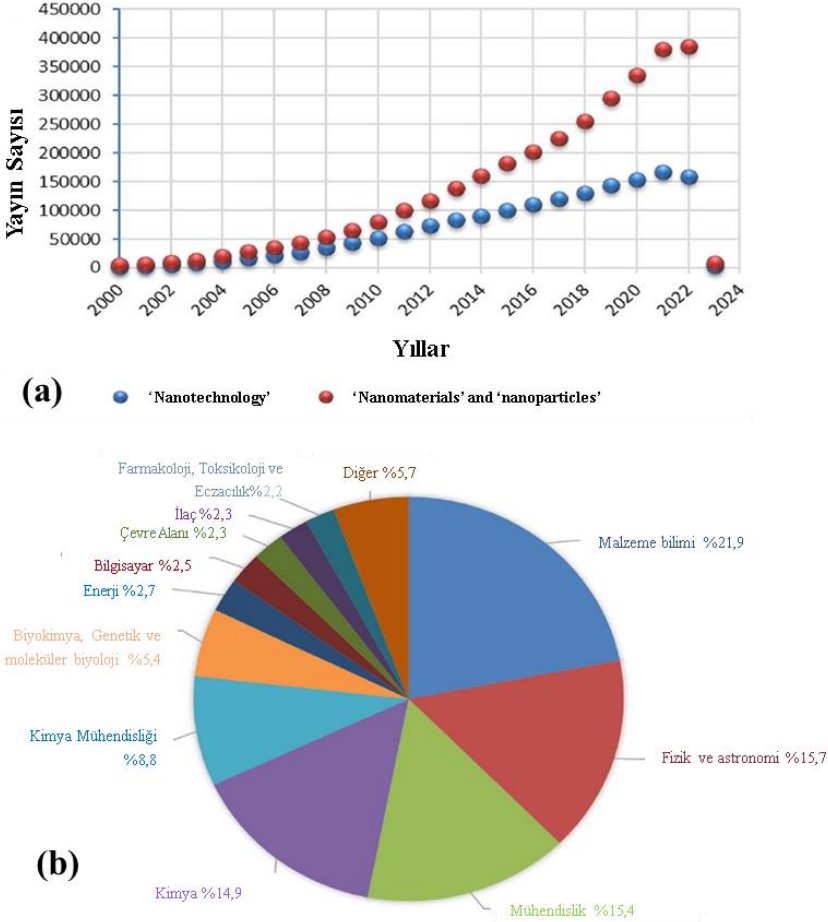
proses (çip soğutma, iklimlendirme vb) ve enerji üretim sistemlerinin (örneğin güneş enerjisi, nükleer, petrokimya vb) ayrılmaz parçalarıdır. Son dönemde, geleneksel ısı transfer akışkanlarının içinde asılı duran partiküllerden (boyut < 100 nm) yeni süspansiyonlar (nanoakışkan) ısı transfer oranlarında rasyonel bir iyileşme göstermiştir (Bahiraie et al., 2018). Nano partikül içeren bu çalışma akışkanları, ısı iletkenliği, ısı transferi kabiliyeti ve viskozite gibi iyileştirilmiş özellikleri sayesinde termal enerji dönüşüm sistemlerinde çalışma akışkanı olarak kullanılmaktadır (Çiftçi & Sözen, 2021).

Bu teknolojinin içerisinde iki boyutlu(2B) nanomalzemeler, ısı transferi açısından sahip oldukları yüksek yüzey alanı nedeniyle öne çıkmaktadır. İki boyutlu nanomalzemeler nanometre skalasının dışında boyutu olan plaka benzeri şekillere sahip ancak bir boyutu nano ölçekte(1 ile 100 nm arasında) olan malzeme tipidir (Mekuye & Abera, 2023). İki boyutlu nanomalzemeler nanoakışkan olarak genellikle yassı tanecik formundadır. Onun dışında iki boyutlu nanomalzemeler kaplamalar, ince film çoklu katmanlar, nano tabakalar veya nano duvarlar, serbest parçacıklar, tüpler, lifler ve teller olarak anılan formlarda amorf veya kristal olarak elde edilebilir. Saf veya çeşitli kimyasal bileşimlerden sentezlenebilir. Bir altlık üzerine çeşitli kaplamalar, metalik veya polimerik matrislerde takviye edici olarak entegre edilerek kompozit malzeme üretimi diğer kullanım alanlarıdır (Afolalu et al., 2019)(Mekuye & Abera, 2023)(Cho et al., 2019)(Joudeh & Linke, 2022).

2. NANOMALZEMELER

Nanoteknoloji çok çeşitli sektörlerde sayısız fayda sağlamak ve nanomalzemelerin (NM'ler) ayırt edici fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri nedeniyle büyük ilgi çekmektedir(El-Kalliny et al., 2023). Son yıllarda nanoteknoloji, nanomalzemeler üzerine yapılan önemli araştırmalar sayesinde en dinamik ve hızlı ilerleyen alanlardan biri olarak ortaya çıkmıştır. Bu gelişmeler elektronik, enerji, tıp, kozmetik, gıda mühendisliği, telekomünikasyon ve tarım gibi çeşitli sektörlerde ilerleme kaydedilmesini sağlamıştır. Nanoteknolojinin benzersiz yetenekleri, sadece bu sektörlerde değil, aynı zamanda askeri uygulamalar, kimya mühendisliği ve sağlık hizmetleri gibi alanlarda da önemli avantajlar sunmakta ve birçok bilimsel ve endüstriyel alanda geniş ve dönüştürücü etkisini göstermektedir(Mekuye &

Abera, 2023), (Saleh, 2020)(Vlachogianni, 2016)(Souza et al., 2022). Bu ivme ve farklı araştırma alanları son yıllardaki araştırma ve ar-ge çalışmalarına da yansımıştır(Şekil 1.).

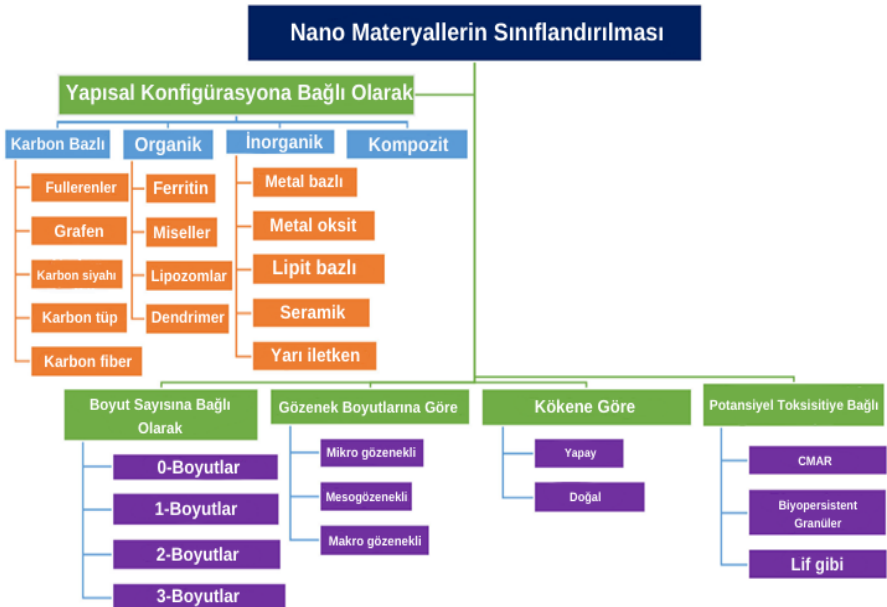


Şekil 1: Hakemli yayınların sayısının karşılaştırılması (a) a 2000'den Ocak 2023'e kadar "nanoteknoloji", "NMs" ve "NPs", (b) nanoteknoloji terimi için konu alanı başına belge yüzdesi(El-Kalliny et al., 2023)

Nanoboyut ve nanoboyuta indirilebilen malzeme yani literatüre geçmiş ifadesiyle nanomalzeme; nanoteknoloji bahsedilen gelişmelerin temelini oluşturur. Özel ölçekleri sebebiyle nanomalzemeler özgün manyetik, elektriksel, fiziksel, yüzey alanı ve kararlılık gibi özelliklere sahip olabilir(Mekuye & Abera, 2023).

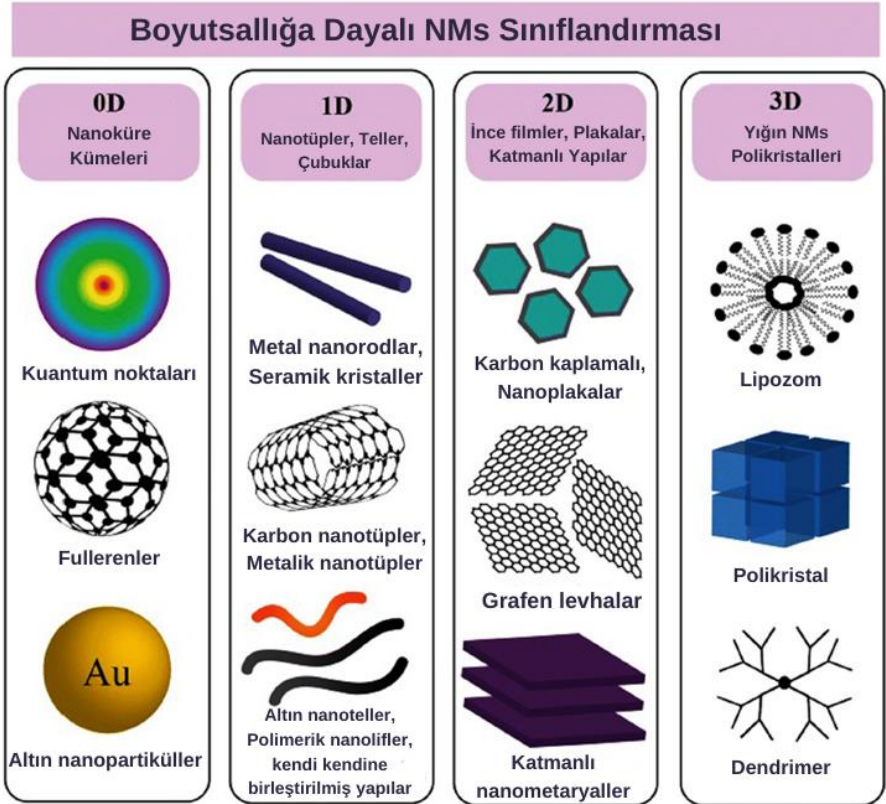
Uluslararası birimler sisteminde nano öneki bir birimin bir kısmını belirtmek için kullanılır. Nano kavramının daha net anlaşılması için örneğin bir nanometre bir metrenin milyarda biri (1×10^{-9}) veya bir milimetrenin milyonda biridir (1×10^{-6}). Nano malzeme tanımı avarupa birliğinin nanopartiküller için 100nm'den küçük veya makropartiküller için 100nm'den büyük olarak belirtilen partikül boyutu sınıflandırmasına dayanmaktadır (Rauscher et al., 2019). Daha sınırlayıcı bir tanıma göre ise nanomalzemeler; en azından üç boyuttan birinin 1 ila 100nm aralığında olduğu ve hacme göre küresel yüzey alanı açısından oranın $60 \text{m}^2/\text{cm}^3$ 'ten büyük olması gereken maddelerdir (De et al., 2008) (Afolalu et al., 2019) (Santos et al., 2015).

İki boyutlu nanomalzemeler kavramı nanomalzemelerin boyutsal sınıflandırılmasına dayanır. Nanomalzemeler en genel olarak; boyutlarına, kökenlerine, yapısal bileşimlerine, gözenek boyutlarına ve potansiyel toksisitelerine göre olmak üzere 5 grupta sınıflandırmıştır. Alt sınıflandırmalarla birlikte literatürdeki en genel sınıflandırmalardan biri şekil 2.'de verilmiştir.



Şekil 2: Nanomalzemelerin genel sınıflandırılması (Mekuye & Abera, 2023)

Nanomalzemelerin boyutlarına göre sınıflandırılmasında 0D, 1D, 2D ve 3D kavramları karşımıza çıkar. Boyutlarına göre sınıflandırmayı örnekleriyle özetleyecek olursak: ışık yayan diyotlar(LED'ler), güneş pilleri ve lazerlerdeki kuantum noktaları gibi üç boyutun da nanometrik ölçüde olduğu sıfır boyutlu(0D); nanoteller, nanorodlar ve nanotüpler gibi iki boyutun nanometrik aralıkta olduğu bir boyutlu(1D); bir boyutun nanometrik aralıkta olduğu nanoince filmler, nanotabakalar ve nanoplakalar gibi iki boyutlu(2D) veya nanolif grupları, nanotüpler veya farklı nanopartikül dağılımlarından oluşan tüm boyutların nanometrik aralığın dışında olduğu üç boyutlu(3D) malzemelerdir(El-Kalliny et al., 2023). Bu özet sınıflandırılma şekil 3.'de görselleştirilmiştir



Şekil 3: Nanomalzemelerin boyutlarına göre sınıflandırılması(Poh et al., 2018)

3. İKİ BOYUTLU NANOMALZEMELER

Ultra ince iki boyutlu (2D) nanomalzemeler, yanal boyutu 100 nm'den büyük veya birkaç mikrometreye kadar ve hatta daha büyük olan, ancak kalınlığı yalnızca bir veya birkaç atom kalınlığında (tipik olarak 5 nm'den az) olan tabaka benzeri yapılara sahip yeni ortaya çıkan bir nanomalzeme sınıfını temsil eder(Tan et al., 2017). Grafenin 2004 yılında keşfedilmesinden bu yana, iki boyutlu (2D) nanomalzemeler, sahip oldukları benzersiz fiziksel, kimyasal, elektronik ve optik özellikler sayesinde yoğun ilgi görmektedir. Son derece ince yapılarıyla dikkat çeken bu malzemeler, elektronik, kataliz, enerji depolama ve biyomedikal gibi çeşitli alanlarda geniş bir kullanım potansiyeline sahiptir. Bu eşsiz nanomalzeme sınıfı, bulk haline göre daha önce benzeri görülmemiş birçok özellik gösterdiğinden çok sayıda umut verici uygulama için araştırılmaya devam edilmektedir(Zhang, 2015).

2D nanomalzemelerin dikate değer özelliklerinden biri elektronların malzeme içinde hapsedilmesiyle ilişkilidir. Benzer şekilde 2D malzemeler arasındaki boşluklar da iyonların ve elektrolitlerin 2D düzlemde hapsedilmesini sağlayarak taşınımalarını değiştirebilir. Bir diğer öne çıkan özelliği ise yüzey alanı-hacim oranıdır. Farklı 2D katmanlar, doğal tabakalı malzemelerin eksfoliasyonu(soyulması veya pul pul dökülmesi) yoluyla elde edilebilir ve bu ekfoliasyon-yeniden yapılandırma stratejisi, tabakalı malzemelerin tozlarını, içinde lamellar nano kanalların önemli bir hacim oranını (yüzde birkaç onlara kadar) işgal ettiği kesintisiz ve sağlam yığın formlarına dönüştürebilir. Hapsedilen iyonların ve elektrolitlerin manipülasyonunu mümkün kılan nanofluidik, elektrokimyasal enerji dönüşümü ve depolama, biyosensörler ve su arıtımı gibi alanlarda uygulamalara sahiptir(Koltonow & Huang, 2016).

Eksfoliasyon yöntemleri 2D nanomalzemeler için etkili sentezleme yöntemleridir. Büyük çoğunlukla katmanlar arasında zayıf van der Waals bağlarına sahip olan bu malzemelerden eksfoliasyon yöntemleri ile tek katmanlı veya birkaç katmanlı nanoyapılar elde edilebilir. Eksfoliasyon yöntemleri genel olarak mekanik ve sıvı-bazlı eksfoliasyon olmak üzere iki kategoride incelenir. Bunların arasından sıvı bazlı yöntem nano yapı sentezlenecek olan yığın halindeki malzemelerin kimyasal oksidasyonuna gerek duymadan doğrudan 2D yapıların ayrılmasına olanak verir.

Birçok 2D nanomalzemenin sentezlenmesinde kullanılan bu yöntem ultrasonik eksfoliasyon, elektrokimyasal eksfoliasyon ve kesme (shear) eksfoliasyon tekniklerini içerir. Sentez sırasında bu teknikler tek başına kullanılabilmesi gibi birlikte de kullanılabilir (ÇOĞAL, 2022). Söz konusu tekniklere ilaveten proses teknolojilerinin hızla gelişimi ile birlikte bir çok 2D nanomalzeme sentezi gerçekleştirilmiştir bunlardan günümüzde çeşitli özellikleri ile öne çıkan 2D malzemeler grafen, hekzagonal bor nitür (h-BN) ve geçiş metalleri dikalkojenitleri (TMD), MXene'ler ve Xene'ler sayılabilir. Bu çalışmada birçok üstün özellikleri ile 2D nanoyapılar arasında öne çıkan grafen, h-BN ve MoS₂ üzerinde durulacaktır.

4. NANOAKIŞKANLAR

Bir sistem olarak ele alındığında sıcaklığı düşürmek veya belirli bir sıcaklığı korumak için çeşitli teknikler arasında kanatlar, yüzeyler veya radyatörler ile birlikte soğutma kanalları boyunca zorlanmış hava/sıvılar kullanılmaktadır. Bazı ekipman ve cihazlar, su (DiW), etilen-glikol (EG), yağlar ve diğer yağlayıcılar gibi ucuz, geleneksel ısı transfer sıvılarını ısı dağılımını artırmak için kullanılmaktadır. Ancak, bu sıvıların doğal sınırlılığı nispeten düşük ısıl iletkenliğe sahip olmalarıdır; örneğin su, bakır veya alüminyumdan yaklaşık üç kat daha az iletkenlerdir (Tijerina et al., 2016).

Nanoakışkanlar, bir baz sıvı ve nanoparçacıklardan oluşan mühendislik ürünü kolloidlerdir. Nanoparçacıklar, genellikle baz sıvıların ısıl iletkenliğinden daha yüksek ısıl iletkenliğe sahiptir ve 100 nm'den çok daha küçüktür. Nanoparçacıkların eklenmesi, baz sıvıların ısı transfer performansını önemli ölçüde artırmaktadır (Sarkar et al., 2015).

Oluşturulan nano akışkanlar ile ısı transferinin iyileştirilmesi, birkaç temel fiziksel mekanizma ile açıklanabilir. İlk olarak, akışkan içine süspansiyon edilen nanopartiküller, konvansiyonel akışkanın yüzey alanını ve ısıl kapasitesini artırarak daha etkin bir ısı transferi sağlar. Ayrıca, bu süspansiyon partiküller, akışkanın genel ısıl kapasitesini artırarak daha fazla ısı depolama yeteneği kazandırır. Nanopartiküller arasındaki çarpışmalar ve etkileşimler, hem akışkanın yüzey alanını hem de akış geçitlerinin yüzeyini genişletir. Bu durum, akışkanın türbülans şiddetini ve çalkantılı hareketini artırarak ısı transferini daha verimli hale getirir. Son olarak, nanopartiküllerin dağılımı,

akışkanın enine sıcaklık eğiminin düzleşmesine katkıda bulunur, bu da sıcaklık dağılımının daha homojen hale gelmesini ve dolayısıyla daha etkin bir ısı transferi sağlanmasını mümkün kılar(Xuan & Li, 2000).

1990'larda keşfedilen nanoakışkanlar, geleneksel akışkanların düşük ısı verimliliğini önemli ölçüde başarılı bir şekilde ele almıştır. Termal yönetim için nanoakışkanlar kavramıyla birlikte seramik, metal, yarı iletken, çeşitli karbon nano yapılar ve kompozit malzemelerden oluşan nano dolgu maddeleri kullanılarak çok sayıda termal akışkanın geliştirilmesi sağlanmıştır. Daha sonra, iki boyutlu (2D) nanomalzemelerin keşfi ve bunların başarılı toplu sentezi, çok düşük dolgu maddesi oranlarında bile yüksek verimli akışkanların geliştirilmesine yol açmıştır(Tijerina et al., 2016).

Tablo 1: Nanoakışkan için kullanılan bazı geleneksel akışkanlar ve 2D nanoyapılar (Tijerina et al., 2016).

Malzeme	Termal İletkenlik(W/mK)
<i>Deiyonize Su (DiW)</i>	~0.598-0.609
<i>Etilen Glikol(EG)</i>	~0.251
<i>Toluene</i>	~0.133
<i>Grafen</i>	~3000
<i>Hekzagonal bor nitrid (h-BN)</i>	~300
<i>Molibdenyum disülfid (MoS₂)</i>	34.5 ± 4

Nanoakışkanların içermesi gereken özelliklerine bakacak olursak; kararlı ve dayanıklı bir süspansiyon oluşturmalı, kullanılan partiküllerin topaklanması ihmal edilebilir seviyede olmamalı ve nanopartikül veya katkılar akışkanın kimyasal özelliklerini değiştirmemelidir(Çakır, 2015).

Nano akışkanların hazırlanmasına kısaca değinecek olursak tek adımlı ve iki adımlı olmak üzere iki yöntem karşımıza çıkmaktadır. Tek adımlı yöntemde nanoyapılar eş zamanlı olarak baz sıvı içinde oluşturulur ve dağıtılır. Bu yöntem, partiküllerin kurutulması, depolanması, taşınması ve dağıtılması gibi çeşitli süreçleri önler, böylece nanopartiküllerin topaklanması en aza indirilir; bu nedenle nanoakışkanların kararlılığı artar. Böylece, baz akışkanlar içinde homojen olarak dağılmış ve oldukça kararlı süspansiyon nanoyapılar elde etmek mümkündür(Li et al., 2009)(Zhu et al., 2004)(Munkhbayar et al., 2013). Nanoakışkanların hazırlanmasında en yaygın kullanılan yöntem olan iki adımlı yöntemde; nanoyapılar ilk olarak mekanik

parçalama, kimyasal reaksiyon, buhar yoğunlaştırma veya organik kompleksin ayrıştırılmasıyla üretilir ve sonunda kuru toz olarak elde edilir. Daha sonra, üretilen nanoyapıların manyetik kuvvet çalkalama (karıştırma), bilyalı öğütme, ultrasonik çalkalama ve yüksek kesmeli karıştırma gibi yollarla baz sıvılar içinde daha fazla dağıtılması izler(Hong et al., 2005)(Hwang et al., 2008)(Murshed et al., 2013).

5. BAZI ÖNEMLİ 2D NANOAKIŞKANLARIN KULLANIMI

Günümüzde bir çok alanda ısı akışı ve kontrolü enerji korunumu ve cihaz işlevselliğinin iyileştirilmesi açısından çok önemli bir hal almıştır. Bir çok ısı değiştiricisinin sistemlere dahil edildiği günümüzde etkili ve ucuz yollu bir aktör olan çeşitli akışkanlar önemli bir vazife üstlenmektedir. Nanoteknolojinin bu sistemlere dahil edilmesiyle geleneksel akışkanlardan daha etkili ısı transferi sağlayan nanoakışkanların keşfi bu alandaki çalışmalara farklı bir boyut kazandırmıştır. Grafenin keşfi ve sonrasında benzer yapılı 2D nanoyapıların nispeten kolay sentezlenebilmesi ile 2D nanopartiküllerin ilave edildiği 2D nanofluidlar araştırmacıların bu alandaki ilgi odağı olmuştur. Üstün yüzey alan, kararlılık, termal iletkenlik, geleneksel sıvılar ile uyum ve hacimce çok az miktarlara rağmen etkili performans göstermeleri birçok sistemde kendilerine yer bulmalarını sağlamıştır. Bu alandaki çalışmalar sıvı türlerine göre; su ve yağ bazlı sistemlere göre; nükleer, güneş enerjisi, iklimlendirme, kesme sistemleri, çip soğutma gibi önemli sektörlerde araştırılmaya devam etmektedir.

Grafen, bir bal peteği kafesi içine sıkıca paketlenmiş sp^2 bağlı karbon atomlarının düz bir tek tabakasıdır. İki boyutlu yapısı, olağanüstü fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle oldukça dikkat çekmiştir. Grafen, çok yüksek taşıyıcı hareketliliği, oda sıcaklığında uzun menzilli balistik taşıma, nano ölçekli şeritlerde kuantum hapsi ve tek moleküllü gaz algılama hassasiyeti gibi bazı olağandışı elektriksel, mekanik ve termal davranışlar sergilemiştir(Yu et al., 2011)(Schedin et al., 2007)(Geim & Novoselov, 2007). Söz konusu özellikleri sebebiyle garfen, nano akışkan araştırmalarında en çok ilgiyi gören nanoyapıların başında gelir.

Wei Yu ve arkadaşları yaptıkları çalışmada(Yu et al., 2011) grafen nanotabakaları içeren etilen glikol bazlı nanoakışkanlar için kolay bir teknik geliştirmişlerdir. Böylelikle baz akışkanın termal iletkenliği, dağılmış grafen tarafından önemli ölçüde artırılmıştır(%5.0 hacim grafen dağılımı için %86'ya kadar artış). Grafen ve grafen oksidin 2D yapısı ve sertliği, nanoakışkanın termal iletkenliğini artırmaya yardımcı olduğunu vurgulamışlardır. Grafen oksit ve grafenin akışkan içindeki termal iletkenliğinin sırasıyla ~4,9 ve 6,8 W/m K olduğu tahmin edilmiştir.

Grafen ile yapılan bir sayısal incelemede(Ijaz et al., 2020) otomobil radyatöründe grafen katkılı nano soğutucu incelenmiştir. Hacimsel konsantrasyon oranı olarak %6, %8 ve %10 incelenen çalışmada bu oranlara göre sırasıyla 9,68K, 10,89K ve 11,9 K sıcaklık düşüşleri gözlenmiş ve nano partiküllerin ilavesiyle radyatör etkinliğinin arttığı vurgulanmıştır.

Yapılan başka bir araştırmada(Ali, 2022), üretim parametrelerinin grafen nanoakışkanların termofiziksel özellikleri üzerindeki etkisi sistematik olarak incelenmiştir. Nanoakışkanlar, üretim sıcaklığı (10-70°C), nanomateryal konsantrasyonu ve yüzey aktif madde oranları değiştirilerek üretilmiştir. Grafen nanoakışkanlar, baz akışkana kıyasla termal iletkenlikte %125'lik bir artış göstermiştir. Daha yüksek grafen konsantrasyonları ve yüzey aktif madde oranları dispersiyon stabilitesini artırmış, 1:1 grafen-yüzey aktif madde ağırlık oranı 45 güne kadar stabilite sağlamıştır. Ayrıca, nanoakışkanın viskozitesi artan hazırlama sıcaklıklarıyla birlikte azalmış ve endüstriyel termal yönetim için nanoakışkanların tasarımına yönelik fikirler sunmuştur.

Hibrit bir PV/T sistemi için yapılan çalışmada(Venkatesh et al., 2022) grafen konsantrasyonu, güneş paneli sıcaklığı ve PV ve PV/T sistemlerinin enerji verimliliği üzerindeki etkisini anlamak için değiştirilmiştir. 2D grafen nanopartiküller'ler, 1 saat boyunca yüzey aktif madde olarak sodyum deoksikolat (SDC) ile ultrasonik titreşim altında suda dağıtılmıştır. Sonuçlar, sudaki grafen konsantrasyonundaki artışın, baz sıvıya kıyasla termal iletkenliği önemli ölçüde artırdığını göstermektedir. Bu da panel sıcaklığının 0,085 kg/s'de %0,3 hacim konsantrasyonu için yaklaşık 20°C düşürmektedir. Sonuçlar grafen nanoplakaların kullanımının PV ve PV/T sistemlerinin enerji verimliliğini sırasıyla %23 ve %13 oranında önemli ölçüde artırdığını

doğrulamıştır. Araştırmacılar bu çalışmanın, nanoakışkanlarla enerji verimli PV/T sistemlerinin tasarlanmasında yardımcı olacağını belirtmişlerdir.

Bir diğer çalışmada(Alawi et al., 2020) düz plakalı bir güneş kolektörü içinde emici malzeme olarak yüksek oranda dağılmış pentaetilen glikol-termal işlem görmüş grafen-suyun hazırlanması için kovalent bir işlevselleştirme yaklaşımı kullanılmışlardır. Dört kütle fraksiyonunda nanoakışkan hazırlanmıştır (ağırlıkça %0.025, 0.05, 0.075 ve 0.1 pentaetilen glikol-termal işlem görmüş grafen-su). Deneysel prosedür 303, 313 ve 323 K giriş sıcaklıkları; 0.00833, 0.01667 ve 0.025 kg.s⁻¹ akışkan kütle akış hızı; ve 500, 750 ve 1000 W.m⁻² ısı akış yoğunluğu gibi farklı değişken setlerinde gerçekleştirilmiştir. Pentetilen glikol ile termal olarak işlenmiş grafen-su nanoakışkanlarının termofiziksel testleri, ağırlık konsantrasyonlarına karşı orantılı bir artış gösterirken, özgül ısı gücü azalmıştır. Testler, akışkan kütle akış hızı ve ısı girdisinin artırılmasıyla enerji verimliliğinde bir artış olduğunu göstermiştir. Karşılaştırıldığında, termal verimlilik akışkan kaynağının artan sıcaklığı ile azalmıştır. Temel akışkana kıyasla, pentaetilen glikol ile ısıl işlem görmüş grafen/su bazlı düz plakalı güneş kolektörünün enerji verimliliği, üç akışkan kütle akış hızında %10,6, %11 ve %13,1'e yükselmiştir.

2D nanomalzemeler arasında, üstün elektriksel, termal ve mekanik özellikleri nedeniyle çeşitli endüstriyel ve teknolojik sektörlerde uygulanan yüksek performanslı kompozitlerin geliştirilmesi için uygun olan hexagonal bor nitrür (h-BN) öne çıkmaktadır(Ribeiro et al., 2019)(Ribeiro et al., 2020)(Ribeiro et al., 2018). Bu anlamda h-BN viskoziteyi azaltmak ve termal iletkenliği artırmak için çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Öne çıkan bu bir dizi özelliklerinden dolayı 2D h-BN nanoakışkanlar için de incelemeye değer bulunmuştur.

h-BN nanopartiküllerin kullanıldığı parabolik güneş kolektöründe yapılan hesaplamalı bir çalışmada hacimce oranı%0 ila %4 aralığında seçilmiştir. Çalışmanın sonucunda, nanoakışkan içindeki h-BN partikülünün hacimsel karışım oranı artırıldıkça ısı transferinin arttığı gözlemlenmiştir. Toplayıcı boruya kanatçık eklenmesi ve h-BN nanoakışkanının kullanımı ile, kanatçiksız ve içinden sadece su akan bir toplayıcı boruya göre, ısı taşınım katsayısının değerinin yaklaşık %284, Nusselt sayısının değerinin ise yaklaşık %256 artış gösterdiği belirtilmiştir(Samur & Demircan, 2022).

Zyla ve arkadaşları (Zyla et al., 2016) tarafından yapılan çalışma bor nitür (BN) nanoparçacıklarının etilen glikol (EG) içinde dağıtılmasıyla elde edilen nanoakışkanların ısı iletkenliğinde kayda değer bir artışı incelemektedir. Elde edilen nanoakışkanların ısı iletkenliği hassas deneysel yöntemlerle ölçülmekte ve saf etilen glikol ile karşılaştırılmaktadır. Çalışmanın bulguları, bor nitür nanoparçacıklarıyla zenginleştirilmiş nanoakışkanların geleneksel sıvılara göre çok daha yüksek ısı iletkenlik gösterdiğini ve bu özellikleri nedeniyle ısı değiştiriciler, soğutma sistemleri gibi birçok termal yönetim uygulamasında kullanılabileceğini ortaya koymaktadır.

Yapılan kıyaslamalı bir çalışmada (Yao et al., 2019) hegzagonal bor nitür (h-BN) ve demir oksit (Fe_3O_4) nanoparçacıklarının, bitkisel yağ bazlı nanoakışkanlarda akışkanın ilerlemesi ve dağılımı üzerindeki etkilerini incelemektedir. Çalışma, bu nanoparçacıkların elektriksel akışkan (streamer) propagasyonunu ve dağılımını nasıl etkilediğini analiz etmektedir. Sonuçlar, h-BN ve Fe_3O_4 nanoparçacıklarının, nanoakışkanların elektriksel yalıtkanlık ve termal yönetim özelliklerini iyileştirerek akışkanın daha kontrollü bir şekilde dağılmasına ve enerji kaybının azaltılmasına yardımcı olduğunu göstermektedir. Bu bulgular, nanoakışkanların enerji iletim ve izolasyon sistemlerinde daha verimli kullanım potansiyelini ortaya koymaktadır.

Bir diğer kıyaslamalı çalışmada (Çiftçi & Sözen, 2021) hegzagonal bor nitür (h-BN) ve silikon dioksit (SiO_2) nanoparçacıklarının diklorometan (DCM) bazlı nanoakışkanlar içinde kullanılarak ısı transfer performansını nasıl artırdığını incelemektedir. Çalışma, hem havuz kaynaması hem de yoğuşma süreçlerinde bu nanoakışkanların etkisini deneysel ve sayısal yöntemlerle karşılaştırmaktadır. Sonuçlar, h-BN/DCM ve SiO_2 /DCM nanofluidlerinin, geleneksel sıvılara kıyasla kaynama ve yoğuşma süreçlerinde ısı transferini önemli ölçüde iyileştirdiğini göstermektedir. h-BN/DCM nanoakışkanın deneysel sonuçları için, doygunluk kaynaması, doygunluk sonrası kaynama ve yoğuşma süreçleri için ısı transfer katsayısındaki artış oranı sırasıyla %27,59, %14,44 ve %15 olarak bulunmuştur.

Yapılan farklı bir çalışmada (Taha-tijerina et al., n.d.) bu kez iki 2D nanoyapının karşılaştırılması sunulmuştur. Çalışmada 2D nanoyapılarla (tek altıgen bor nitür (h-BN), tek molibden disülfür (MoS_2) ve hibrit h-BN/ MoS_2)

güçlendirilmiş sentetik ve doğal esterlerin termal iletkenlik davranışları incelenmiş ve birbirleriyle karşılaştırılmıştır. h-BN, MoS₂ ve bunların hibrit nano dolgu maddelerinden (yüzde 50/50 oranında) oluşan iki boyutlu nano tabakalar, yüzey aktif maddeler veya katkı maddeleri olmaksızın matris yağlayıcılara dahil edilmiştir. Deneysel sonuçlar, 2D nanoyapıların eklenmesiyle 323 K'de termal iletkenlikte %20-32 aralığında iyileşmeler olduğunu ortaya koymuş ve hibrit h-BN/MoS₂ nanoyapılar için sinerjik bir davranış gözlenmiştir. Bu çalışmada bir diğer dikkat çeken nokta ağırlıkça çok düşük nanopartiküllerle çalışılmış olmasıdır(ağırlıkça yüzde 0.01, 0.05, 0.10, 0.15 ve 0.25). Bu araştırma, sentetik ve doğal esterler için iki 2D nanoyapının katkısından kaynaklanan ilginç bir sinerjik etkinin potansiyelini göstermiştir. Araştırmacılar artan çevre bilinci, endüstriyel uygulamalarda başarılı olmak için büyük potansiyele sahip olan, çevreye duyarlı alanlarda biyolojik olarak parçalanabilen sıvıların ve yağlayıcıların kullanımı gibi yeni teknolojilerin geliştirilmesi için ana itici güç olduğunu ifade etmişlerdir.

MoS₂ nanoyapıları iyi termo-fiziksel özelliklere ve mükemmel sürtünme önleyici özelliklere sahiptir, bu da onu nanoakışkanların soğutma amaçları için takviye olarak bir başka umut verici malzeme haline getirmektedir. Nanopartiküllerin bileşimi ve yüklenmesi, süspansiyon stabilitesi, baz akışkan bileşimi, nanoakışkan hazırlama yöntemi, yüzey değiştirici ve yüzey aktif madde uygulaması gibi çeşitli faktörler, viskozite ve termal taşıma dahil olmak üzere nanoakışkanların termo-fiziksel özelliklerini etkileyebilir(Gupta et al., 2017)(Su et al., 2015)(Babita et al., 2016).

Shah ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada(Shah et al., 2022) iki boyutlu molibden disülfür (MoS₂) nanoparçacıklarının etilen glikol (EG) bazlı nanoakışkanlardaki reolojik ve ısıl iletkenlik özelliklerini incelemektedir. Çalışma, MoS₂ nanoparçacıklarının akışkanın viskozite davranışını nasıl etkilediğini ve bu etkilerin ısı transfer performansı üzerindeki rolünü değerlendirmektedir. Ayrıca, MoS₂'nin yüksek ısıl iletkenliği sayesinde nanoakışkanların ısı transfer yeteneklerinin önemli ölçüde arttığı gözlemlenmiştir. Bu tür nanoakışkanların, reolojik ve termal özelliklerinin optimize edilmesiyle özellikle ısı transferi ve soğutma sistemlerinde enerji verimliliğini artıracak potansiyele sahip olduğu vurgulanmaktadır.

Zeng ve arkadaşları, dibenzil-toluen bazlı MoS₂ nanoakışkanların termal iletkenliğini araştırdıkları çalışmada, lipofilik MoS₂ nanopartikülleri, stearik asit (SA) ile yüzey modifikasyonu yoluyla sentezlenmiş ve değişen kütle oranlarında (%0,25 ila %1,0) yağı bazlı akışkanlara dahil edilmiştir. Bu nanoakışkanların ısıl iletkenliği 40 ila 200°C sıcaklık aralığında lazer flaş yöntemi kullanılarak ölçülmüştür. Sonuçlar, termal iletkenliğin hem nanoparçacık kütle oranı hem de sıcaklıkla, özellikle de 40-180°C aralığında arttığını göstermiştir. Özellikle, 180°C'de, %1,0 MoS₂ içeren nanoakışkan termal iletkenlikte %38,7'lik önemli bir artış sergilemiştir (Zeng et al., 2013).

Su ve arkadaşları (Su et al., 2015) MoS₂, su bazlı ve yağ bazlı nanoakışkanların çeşitli konsantrasyonlarda (ağırlıkça %0,01 ila ağırlıkça %0,5) kararlılık ve termal taşınım davranışlarını incelemiştir. Dolgu maddesi oranının artırılmasıyla termal iletkenliğin arttığı gözlemlenmiştir. Ayrıca, MoS₂ ve su bazlı nanoakışkanlardaki termal iletkenlik artışı yağ bazlı nanoakışkanlara göre daha yüksek olmuştur; Su ve arkadaşlarına göre bu durum su bazlı akışkanda elde edilen daha iyi dağılım ve süspansiyon stabilitesinden kaynaklanmaktadır.

Nikkam ve arkadaşları MoS₂ 'nin etilen glikol içine dahil edilmesiyle oluşturdukları nano akışkan çalışmasında (Nikkam et al., 2017) ağırlıkça %1 partikül yüklemesi ile 20 °C çalışma sıcaklığında %9,7 viskozite artışına rağmen yaklaşık %16,4 termal iletkenlik artışı gösterdiğini bildirmişlerdir.

6. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada genelden özele nanomalzemeler, 2D nanoyapılar ve sentezlenmeleri, nanofluid olarak kullanımları, nanofluid tanımı, hazırlanması ve bazı önemli 2D nanofluidlerin araştırmaları incelenmiştir. Nanoakışkanlar ile ısı transferinin iyileştirilmesi mekanizmasına değinilmiş ve litartürden örnekler verilmiştir.

İki boyutlu(2D) nanomalzemeler, benzersiz özellikleri nedeniyle çeşitli alanlarda dikkate değer bir potansiyel ortaya koymuştur. Her ne kadar son dönemde araştırma etkisi yavaşlamış olsa da (ÇOĞAL, 2022) grafenle birlikte başlayan müthiş ivme grafen benzeri 2D nanoyapıların keşfi ve sentezlenmesi ile 2D nanoyapılar üzerindeki araştırmalar uzun bir süre daha devam edecektir.

2D nanomalzemelerin nanoakışkanlar olarak kullanımı, termal yönetim, enerji depolama, enerji üretim sistemleri, aygıtların işlevselliğini artırma gibi çeşitli uygulamalar için büyük umut vaat etmektedir. Bu malzemelerin yüksek termal iletkenlik ve geniş yüzey alanı gibi benzersiz özellikleri, onları nanoakışkanların performansını artırmak için ideal adaylar haline getirmektedir. Bununla birlikte, potansiyellerinden tam olarak yararlanabilmek için sentez, stabilite ve dağılımla ilgili zorlukların ele alınması gerekmektedir. Bu alanda devam eden araştırmalar, bu zorlukların üstesinden gelmek ve 2D nanomalzemeler için yeni uygulamaların kilidini açmak için gereklidir. Nanoakışkanların ekonomik olması açısından düşük oranlarda en yüksek verimi alacak şekilde optimize edilmesi gerektiği de unutulmamalıdır.

Sentez ve faz mühendisliğindeki ilerlemeler, yenilikçi uygulamaların ve gelişmiş performansın önünü açarak 2D nanoakışkanların potansiyellerini genişletmeye devam edecektir.

KAYNAKÇA

- Afolalu, S. A., Soetan, S. B., Ongbali, S. O., Abioye, A. A., & Oni, A. S. (2019). Morphological characterization and physio-chemical properties of nanoparticle - Review. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 640(1). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/640/1/012065>
- Alawi, O. A., Kamar, H. M., Mohammed, H. A., Mallah, A. R., & Hussein, O. A. (2020). Energy efficiency of a flat-plate solar collector using thermally treated graphene-based nanofluids: Experimental study. *Nanomaterials and Nanotechnology*, 10, 1–13. <https://doi.org/10.1177/1847980420964618>
- Ali, N. (2022). Graphene-Based Nanofluids: Production Parameter Effects on Thermophysical Properties and Dispersion Stability. *Nanomaterials*, 12(3). <https://doi.org/10.3390/nano12030357>
- Amin, D., Walvekar, R., Khalid, M., Vaka, M., Mujawar, N. M., & Gupta, T. C. S. M. (2019). Recent progress and challenges in transformer oil nanofluid development: A review on thermal and electrical properties. *IEEE Access*, 7, 151422–151438. <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2019.2946633>
- Babita, Sharma, S. K., & Gupta, S. M. (2016). Preparation and evaluation of stable nanofluids for heat transfer application: A review. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 79, 202–212. <https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2016.06.029>
- Bahiraei, M., Rahmani, R., Yaghoobi, A., Khodabandeh, E., Mashayekhi, R., & Amani, M. (2018). Recent research contributions concerning use of nanofluids in heat exchangers: A critical review. *Applied Thermal Engineering*, 133(January), 137–159. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2018.01.041>
- Çakir, M. T. (2015). Improving the efficiency performance of heat pipes using alumina containing nano-fluids. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 30(4), 547–556.
- Cho, G., Park, Y., Hong, Y. K., & Ha, D. H. (2019). Ion exchange: an advanced synthetic method for complex nanoparticles. *Nano Convergence*, 6(1). <https://doi.org/10.1186/s40580-019-0187-0>
- Çiftçi, E., & Sözen, A. (2021). Heat transfer enhancement in pool boiling and condensation using h-BN/DCM and SiO₂/DCM nanofluids: experimental and numerical comparison. *International Journal of Numerical Methods for Heat and Fluid Flow*, 31(1), 26–52. <https://doi.org/10.1108/HFF-02-2020-0113>
- ÇOĞAL, S. (2022). İki-Boyutlu Nanomalzemeler: Özellikleri, Sentez Yöntemleri ve Uygulama Alanları Üzerine Genel Bir Bakış. *Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Fen Dergisi*, 48(2), 63–71.

- <https://doi.org/10.35238/sufefd.1103900>
- De, M., Ghosh, P. S., & Rotello, V. M. (2008). Applications of nanoparticles in biology. *Advanced Materials*, 20(22), 4225–4241. <https://doi.org/10.1002/adma.200703183>
- El-Kalliny, A. S., Abdel-Wahed, M. S., El-Zahhar, A. A., Hamza, I. A., & Gad-Allah, T. A. (2023). Nanomaterials: a review of emerging contaminants with potential health or environmental impact. *Discover Nano*, 18(1). <https://doi.org/10.1186/s11671-023-03787-8>
- Geim, A. K., & Novoselov, K. S. (2007). The rise of graphene. *Nature Materials*, 6(3), 183–191.
- Gupta, M., Singh, V., Kumar, R., & Said, Z. (2017). A review on thermophysical properties of nanofluids and heat transfer applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 74(December 2015), 638–670. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.02.073>
- Hong, T. K., Yang, H. S., & Choi, C. J. (2005). Study of the enhanced thermal conductivity of Fe nanofluids. *Journal of Applied Physics*, 97(6). <https://doi.org/10.1063/1.1861145>
- Hwang, Y., Lee, J. K., Lee, J. K., Jeong, Y. M., Cheong, S. ir, Ahn, Y. C., & Kim, S. H. (2008). Production and dispersion stability of nanoparticles in nanofluids. *Powder Technology*, 186(2), 145–153. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2007.11.020>
- Ijaz, H., Raza, H., Gohar, G. A., Ullah, S., Akhtar, A., & Imran, M. (2020). Effect of graphene oxide doped nano coolant on temperature drop across the tube length and effectiveness of car radiator – A CFD study. *Thermal Science and Engineering Progress*, 20(August), 100689. <https://doi.org/10.1016/j.tsep.2020.100689>
- Joudeh, N., & Linke, D. (2022). Nanoparticle classification, physicochemical properties, characterization, and applications: a comprehensive review for biologists. *Journal of Nanobiotechnology*, 20(1), 1–29. <https://doi.org/10.1186/s12951-022-01477-8>
- Koltonow, B. A. R., & Huang, J. (2016). *Two-dimensional nanofluidics*. 351(6280), 1395–1397.
- Li, Y., Zhou, J., Tung, S., Schneider, E., & Xi, S. (2009). A review on development of nanofluid preparation and characterization. *Powder Technology*, 196(2), 89–101. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2009.07.025>
- Liu, R. (2019). The Challenges and Opportunities of Nanofluids. *ICEMPE 2019 - 2nd International Conference on Electrical Materials and Power Equipment, Proceedings*, 12, 110–114. <https://doi.org/10.1109/ICEMPE.2019.8727242>
- Mekuye, B., & Abera, B. (2023). Nanomaterials: An overview of synthesis, classification, characterization, and applications. *Nano Select*, 4(8),

- 486–501. <https://doi.org/10.1002/nano.202300038>
- Munkhbayar, B., Tanshen, M. R., Jeoun, J., Chung, H., & Jeong, H. (2013). Surfactant-free dispersion of silver nanoparticles into MWCNT-aqueous nanofluids prepared by one-step technique and their thermal characteristics. *Ceramics International*, 39(6), 6415–6425. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.01.069>
- Murshed, S. M. S., de Castro, C. A. N., & Lourenço, M. J. V. (2013). Effect of Surfactant and Nanoparticle Clustering on Thermal Conductivity of Aqueous Nanofluids. *Journal of Nanofluids*, 1(2), 175–179. <https://doi.org/10.1166/jon.2012.1020>
- Nikkam, N., Toprak, M. S., Dutta, J., Al-Abri, M., Myint, M. T. Z., Souayah, M., & Mohseni, S. M. (2017). Fabrication and thermo-physical properties characterization of ethylene glycol—MoS₂ heat exchange fluids. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 89(November), 185–189. <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2017.10.011>
- Poh, T. Y., Ali, N. A. T. B. M., Mac Aogáin, M., Kathawala, M. H., Setyawati, M. I., Ng, K. W., & Chotirmall, S. H. (2018). Inhaled nanomaterials and the respiratory microbiome. *Particle and Fibre Toxicology*, 15(1), 1–16. <https://link.springer.com/articles/10.1186/s12989-018-0282-0>
<https://link.springer.com/article/10.1186/s12989-018-0282-0>
- Rafiq, M., Lv, Y. Z., Zhou, Y., Ma, K. B., Wang, W., Li, C. R., & Wang, Q. (2015). Use of vegetable oils as transformer oils-A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 52, 308–324. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.07.032>
- Rauscher, H., Mech, A., Gibson, N., Gilliland, D., Held, A., Kestens, V., Koeber, R., Linsinger, T. P. J., Rauscher, H., Gibson, N., & Held, A. (2019). Identification of nanomaterials through measurements. In *Joint Research Centre*. <https://doi.org/10.2760/7644>
- Ribeiro, H., Trigueiro, J. P. C., Lopes, M. C., Pedrotti, J. J., Woellner, C. F., Silva, W. M., Silva, G. G., & Ajayan, P. M. (2018). Enhanced thermal conductivity and mechanical properties of hybrid MoS₂/h-BN polyurethane nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 135(30), 10–13. <https://doi.org/10.1002/app.46560>
- Ribeiro, H., Trigueiro, J. P. C., Silva, W. M., Woellner, C. F., Owuor, P. S., Cristian Chipara, A., Lopes, M. C., Tiwary, C. S., Pedrotti, J. J., Villegas Salvatierra, R., Tour, J. M., Chopra, N., Odeh, I. N., Silva, G. G., & Ajayan, P. M. (2019). Hybrid MoS₂/h-BN Nanofillers As Synergic Heat Dissipation and Reinforcement Additives in Epoxy Nanocomposites. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 11(27), 24485–24492. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b09945>
- Ribeiro, H., Trigueiro, J. P. C., Woellner, C. F., Pedrotti, J. J., Miquita, D. R.,

- Silva, W. M., Lopes, M. C., Fechine, G. J. M., Luciano, M. A., Silva, G. G., & Ajayan, P. M. (2020). Higher thermal conductivity and mechanical enhancements in hybrid 2D polymer nanocomposites. *Polymer Testing*, 87(March), 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106510>
- Saleh, T. A. (2020). Trends in the sample preparation and analysis of nanomaterials as environmental contaminants. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 28, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2020.e00101>
- Samur, E. A., & Demircan, T. (2022). Investigation of the effects of using hexagonal boron nitride-water nanofluid on thermal performance in solar collectors. *Journal of Boron*, 7(3), 499–506. <https://doi.org/10.30728/boron.1113557>
- Santos, C. S. C., Gabriel, B., Blanchy, M., Menes, O., García, D., Blanco, M., Arconada, N., & Neto, V. (2015). Industrial Applications of Nanoparticles - A Prospective Overview. *Materials Today: Proceedings*, 2(1), 456–465. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2015.04.056>
- Sarkar, J., Ghosh, P., & Adil, A. (2015). A review on hybrid nanofluids: Recent research, development and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 43, 164–177. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.11.023>
- Schedin, F., Geim, A. K., Morozov, S. V., Hill, E. W., Blake, P., Katsnelson, M. I., & Novoselov, K. S. (2007). Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nature Materials*, 6(9), 652–655. <https://doi.org/10.1038/nmat1967>
- Shah, S. N. A., Shahabuddin, S., Khalid, M., Mohd Sabri, M. F., Mohd Salleh, M. F., Muhamad Sarih, N., & Rahman, S. (2022). Rheological and Thermal Conductivity Study of Two-Dimensional Molybdenum Disulfide-Based Ethylene Glycol Nanofluids for Heat Transfer Applications. *Nanomaterials*, 12(6). <https://doi.org/10.3390/nano12061021>
- Souza, R. R., Gonçalves, I. M., Rodrigues, R. O., Minas, G., Miranda, J. M., Moreira, A. L. N., Lima, R., Coutinho, G., Pereira, J. E., & Moita, A. S. (2022). Recent advances on the thermal properties and applications of nanofluids: From nanomedicine to renewable energies. *Applied Thermal Engineering*, 201(October 2021). <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2021.117725>
- Su, yu, Gong, L., & Chen, D. (2015). An Experimental investigation on thermal properties of molybdenum disulfide nanofluids. *International Conference on Materials, Environmental and Biological Engineering*, 56(Mebe), 80–90.

- <https://doi.org/10.1016/j.ijheatfluidflow.2015.07.005>
- Taha-tijerina, J., Ribeiro, H., Aviña, K., Manuel, J., Godoy, A. P., Oliveira, M. De, Luciano, M. A., Ant, M., Benega, G., Jorge, R., Andrade, E., Jos, G., Babu, G., & Castro, S. (n.d.). *Thermal Conductivity Performance of 2D h-BN / MoS₂ / -Hybrid Nanostructures Used on Natural and Synthetic Esters*.
- Tan, C., Cao, X., Wu, X. J., He, Q., Yang, J., Zhang, X., Chen, J., Zhao, W., Han, S., Nam, G. H., Sindoro, M., & Zhang, H. (2017). Recent Advances in Ultrathin Two-Dimensional Nanomaterials. *Chemical Reviews*, 117(9), 6225–6331. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00558>
- Tijerina, J. T., Parás, L. P., & Cortés, D. M. (2016). 2D-Based Nanofluids: Materials Evaluation and Performance. In *Two-dimensional Materials - Synthesis, Characterization and Potential Applications* (Vol. 8, p. 47). <https://www.intechopen.com/books/advanced-biometric-technologies/liveness-detection-in-biometrics>
- Venkatesh, T., Manikandan, S., Selvam, C., & Harish, S. (2022). Performance enhancement of hybrid solar PV/T system with graphene based nanofluids. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 130, 105794. <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2021.105794>
- Vlachogianni, T. A.-V. (2016). Nanomaterials: Environmental Pollution, Ecological Risks and Adverse Health Effects. *Nano Science and Nano Technology*, 10(1), 30–35.
- Xuan, Y., & Li, Q. (2000). Heat transfer enhancement of nanofluids. *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 21(1), 58–64. [https://doi.org/10.1016/S0142-727X\(99\)00067-3](https://doi.org/10.1016/S0142-727X(99)00067-3)
- Yao, W., Wang, W., Sun, P., Mehmood, M. A., & Huang, Z. (2019). Effect of h-BN and Fe₃O₄ nanoparticles on streamer propagation and dissipation in vegetable oil based nanofluids. *AIP Advances*, 9(8). <https://doi.org/10.1063/1.5095826>
- Yu, W., Xie, H., Wang, X., & Wang, X. (2011). Significant thermal conductivity enhancement for nanofluids containing graphene nanosheets. *Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics*, 375(10), 1323–1328. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2011.01.040>
- Zeng, Y. X., Zhong, X. W., Liu, Z. Q., Chen, S., & Li, N. (2013). Preparation and enhancement of thermal conductivity of heat transfer oil-based MoS₂ nanofluids. *Journal of Nanomaterials*, 2013. <https://doi.org/10.1155/2013/270490>
- Zhang, H. (2015). Ultrathin Two-Dimensional Nanomaterials. *ACS Nano*, 9(10), 9451–9469. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b05040>
- Zhu, H. T., Lin, Y. S., & Yin, Y. S. (2004). A novel one-step chemical method

- for preparation of copper nanofluids. *Journal of Colloid and Interface Science*, 277(1), 100–103. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.04.026>
- Żyła, G., Fal, J., Traciak, J., Gizowska, M., & Perkowski, K. (2016). Huge thermal conductivity enhancement in boron nitride – ethylene glycol nanofluids. *Materials Chemistry and Physics*, 180, 250–255. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.06.003>

BÖLÜM 6

FLOR DOPLANMIŞ KARBONLARIN YAPISAL, ELEKTRONİK, KİMYASAL ÖZELLİKLERİ VE PEM YAKIT PİLLERİNİN MİKRO-GÖZENEKLİ TABAKASINA UYGULANMASI

Dr. Öğr. Üyesi Enes Muhammet CAN¹

Dr. Öğr. Üyesi Sercan Basit²

¹ Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Kırşehir, Türkiye.
enes.can@ahievran.edu.tr, ORCID No: 0000-0002-6738-6820

² Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Kırşehir, Türkiye.
sercan.basit@ahievran.edu.tr, ORCID No: 0000-0002-2368-6362

1. GİRİŞ

Küresel ısınma, enerji güvenliği ve hava kirliliği hükümetleri alternatif enerji kaynakları bulmaya zorlamaktadır(Yüksel, 2008). Rüzgar ve güneş enerjisi gibi yenilenebilir enerji teknolojileri enerji sektöründe devrimsel değişikliklere sebep olmakla birlikte enerjinin orta ve uzun vadede depolanma sorunu korbonsuzlaşma için gösterilen çabaları yavaşlatmaktadır(Abbasi and Abbasi 2012). Bu sorunlar göz önüne alındığında, hidrojen, hem enerji depolama imkanı sağlaması hem de polimer elektrolit membranlı (PEM) yakıt pilleri vasıtası ile hidrojeni karbon salınımı olmaksızın direkt elektriğe çevrilmesine olanak sağlamasıyla umut verici yenilenebilir bir enerji teknolojisi olarak dikkat çekmektedir(Sasaki et al. 2016). PEM yakıt pilleri elektrokimyasal enerji dönüşüm cihazıdır ve hidrojen ve oksijenin tepkimesi sonucu oluşan elektriğin kullanılmasına olanak sağlar. Yakın zamanda Toyota MIRAI ile otomobil sektöründe ticarileşen PEM yakıt pilleri, yüksek üretim maliyetlerine binaen küresel yaygınlaşması yavaş ilerlemektedir. Bu teknolojinin toplum arasında yaygınlaşması için gereken maliyet sorunu üç farklı şekilde çözülebilir. Bunlar 1) sistem dayanımını arttırmak; 2) sistem verimliliğini arttırmak; yada 3) sistemi oluşturan bileşenlerin maliyetini azaltmaktır(Bezdek 2020; Sasaki et al. 2016). Bundan dolayı PEM yakıt pili teknolojilerinde kullanılan malzemelerin hem ucuz hem de korozyona karşı yüksek dayanımlı olması gerekmektedir.

Flor atomlarının karbon bazlı malzemelere dahil edilmesi, karbon bazlı malzemelerin fiziksel, kimyasal ve elektronik özelliklerini önemli ölçüde değiştirebilmektedir(Enes M Can et al. 2023; Matsuo 2017; Meng and Park 2010). Özellikle Van der Waals etkileşimini azaltması ve düşük yüzey enerjisine sahip olmasından dolayı florlama malzemelerin hidrofobikliğini önemli ölçüde arttırmaktadır. Florlanmış karbonlar tribolojik kaplamalar, lityum-iyon pillerinin elektrotlarında kullanılmakla birlikte yakın zamanda da PEM yakıt pillerindeki kullanım potansiyeli ile dikkat çekmektedir(Nakajima 2017; Zhang et al. 2015).

Bu bölümde flor doplanmış karbonların sentezleri, yapısal ve kimyasal özelliklerinin yanısıra PEM yakıt pillerindeki mikrogözenekli tabaka için kullanımını sunulacaktır.

2. FLOR DOPLAMA YÖNTEMLERİ

Karbon siyahı, aktif karbon, karbon fiberler, karbon nanotüpler ve grafen gibi, bir çok karbon malzemelerinin florlanmasına literatürde geniş yer verilmiştir. Bununla birlikte karbon malzemeler ana şekilde üç farklı şekilde florlanabilir(Boltalina and Nakajima 2016; Tressaud et al. 2007).

Bunlar;

- 1) Doğrudan florlama
- 2) Dolaylı florlama
- 3) Plazma florlaması

Doğrudan florlama işlemi gaz halindeki fluorine gazının (F_2) yüksek sıcaklıklarda hedef karbon materyalinin yüzeyiyle doğrudan tepkime girmesiyle olur(Boltalina and Nakajima 2016). Dolaylı florlama ksenon florür (XeF_2) ya da terbiyum florür (TbF_5) gibi flor kaynaklarının yüksek sıcaklıkta hedeflenen karbon materyalin yakın çevresinde bozuşmasıyla olur. Alternatif olarak plazma yardımıyla karbon materyalin yüzeyinin flor gazına maruz bırakılmasıyla yüzeyin flor ile doplanmasıdır(Plank, Jiang, and Cheung 2003).

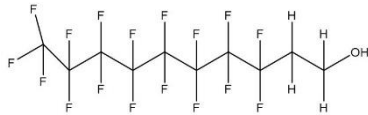
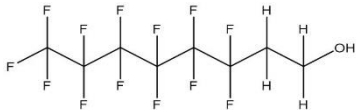
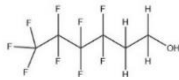
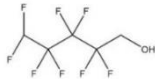
Flor doplama yöntemi sonucu oluşan flor doplanmış karbonların özellikleri kullanılan karbon materyalinin yanı sıra florlama koşullarına, reaksiyon süresine reaksiyon sıcaklığına ve flor kaynağına da bağlıdır. Bu parametrelere bağlı olarak karbon ve flor arasında oluşan C-F bağları metalik, semi-metalik ve kovalent olabilmektedir. Önceki çalışmalarda gösterildiği gibi grafit florlanmış grafit içindeki grafit oranı eğer 0.5 den küçükse (CF_x içinde $x < 0.5$) karbon ve flor atomu arasındaki bağlar metalik olur(Felten et al. 2013). Bu ise diğer C-F bağlarına kıyaslandığında yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olmasını sağlıyor. Diğer taraftan flor atomlarının konsantrasyonu arttığında karbon ve flor atomları arasındaki bağlar kovalent yapıya sahip olur bu da sp^3 bağlarının oluşmasına ve elektriksel iletkenliğin ciddi olarak düşmesine sebep olmaktadır. Karbondaki istenilen flor oranı uygulamadan uygulamaya değişiklik göstermektedir. Örneğin; Lityum bataryalarda deşarj C-F bağları elektroaktif tür olarak hareket ettiği için florin oranının yüksek olması istenmektedir(Nakajima et al. 2002). Bu örnekte anlaşılabileceği gibi uygulama alanlarına uygun olacak şekilde karbon materyalinin flor oranı değişiklik göstermektedir. Bir çok termal tavlama yöntemi ile de bu materyallerin stabilitesi ölçülmüştür. Florlanmış grafinin

florunun büyük oranı inert atmosferde orta sıcaklıklarda grafinden arındırılabilir. Grafinin flordan tam arındırılması 500 °C civarındadır. Karbon nanotüplerin deflorinasyonu da literatürde detaylı olarak incelenmiştir. Bulgulara göre 250 °C de F₂ gazı ile doğrudan forlanmış tek duvarlı karbon nanotüpler 400 °C de inert koşullarda deflorizasyona uğramıştır(Hattori and Touhara 2017).

3. MATERYAL VE METHOD

Bu bölümde flor doplanmış karbon üretimi için geliştirilen yeni bir metoddan bahsedeceğiz. Flor doplanmış karbon sentezi için kullanılan bütün kimyasallar hiçbir kimyasal işleme tabi tutulmadan alındığı gibi kullanılmış. Bu bölümde dört farklı florotelomer alkol kullanımıdır. Bu alkoller aynı yapısal özelliğe sahip olmakla birlikte zincir uzunlukları farklılık göstermektedir. Kullanılan florotelomer alkolle ilgili bilgiler Tablo 1’de verilmiştir(Enes M Can et al. 2023).

Tablo 1: Kullanılan florotelomer alkollelerin adı, yapısı ve reaksiyon sonucu elde edilen flor doplanmış karbonun adı(Enes M Can et al. 2023).

Örneğin Adı	Florotelomer Alkol	Florotelomer Alkolün Yapısı
CF _x -C ₁₀	Perfluoro-1-decanol (C ₁₀ H ₅ F ₁₇ O)	
CF _x -C ₈	Tridecafluorooctan-1-ol (C ₈ H ₅ F ₁₃ O)	
CF _x -C ₆	Perfluorohexan-1-ol (C ₆ H ₅ F ₉ O)	
CF _x -C ₅	Octafluoro-1-pentanol (C ₅ H ₄ F ₈ O)	

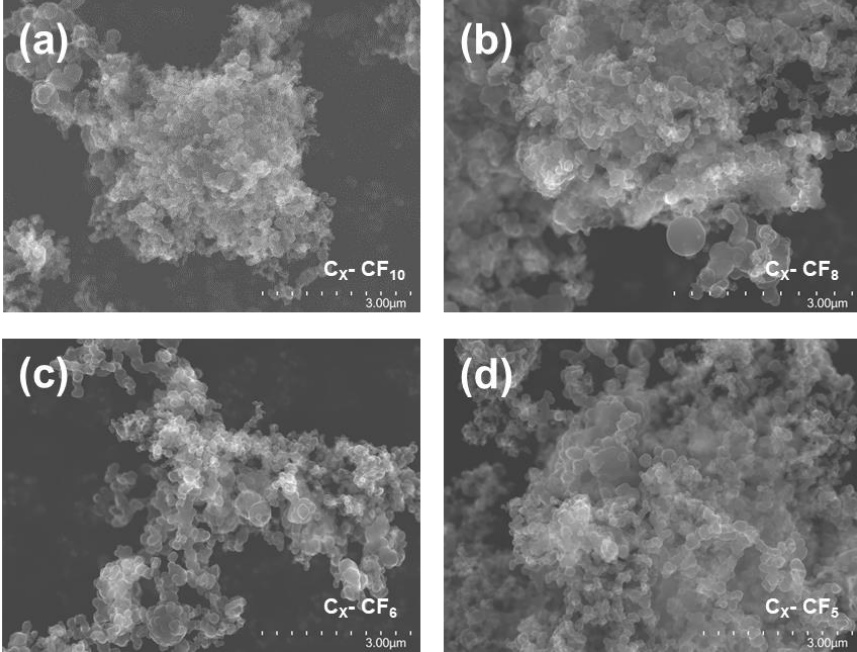
Bu araştırmada dört farklı florotelomer alkol vasıtasıyla dört farklı flor doplanmış karbon elde edilmiştir. Flor doplanmış karbon elde etmek için 0.022 mol florotelomer alkole 100 ml büyüklüğündeki teflon bir kaptaki 0.088

mol sodyum metali eklenmiştir. Sodyum eklendikten sonra ağzı kapatılan teflon kap, paslanmaz çelikten olan metal bir muhafazaya yerleştirilip, 150 °C deki fırında 24 saat bekletilmiştir. 24 saat sonra oda sıcaklığına soğutulan metal muhafaza dikkatli bir şekilde açılmıştır. Metal muhafaza açıldıktan sonra tepkime sonunda siyah pudra şeklinde bir ürünün oluştuğu görülmüştür. Bu ürün iki litrelik su ve etanol karışımında 24 saat boyunca tepkime sonucu oluşan yan ürünleri flor doplanmış karbondan temizlemek için karıştırılmıştır. Vakumlu filitre yardımıyla süzülen florlanmış karbonlar kurumak için 65 °C de 24 saat bekletilmiştir.

Üretilen bu florlanmış karbonlar taramalı elektron mikroskopu, raman spektroskopisi, x-ray difraksiyonu ve su temas açısı ölçümü ile karakterize edilmiştir.

4. ARAŞTIRMA VE BULGULAR

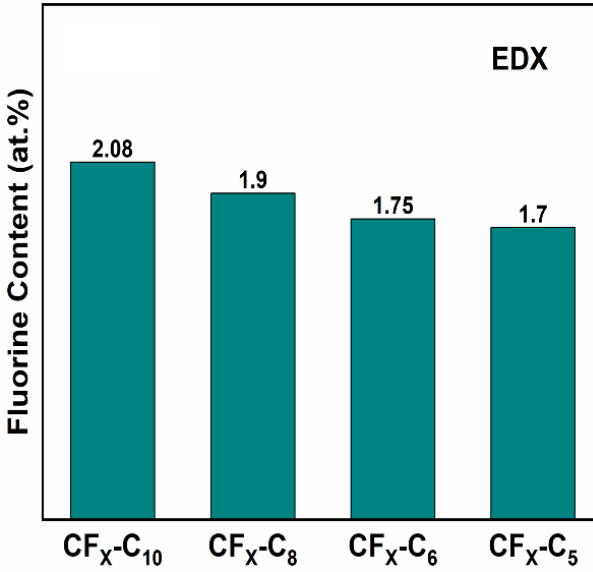
Üretilen flor doplanmış karbonların taramalı elektron mikroskop görüntüleri Şekil 1’de verilmiştir.



Şekil 1: Elde edilen flor doplanmış karbonların taramalı elektron mikroskopu görüntüleri (Enes M Can et al. 2023).

Taramalı elektron mikroskopu resimlerinden de anlaşılacağı üzere elde edilen dört farklı ürünün hepsi yapısal olarak birbiriyle benzerlik göstermektedir. Birbiriyle bağlantı dairesel şekillerden oluşan karbonların tanecik boyutu 50 nm civarındadır. Fakat yeryer 500 nm'ye ulaşan büyüklükteki karbon taneciklerine de rastlanmıştır.

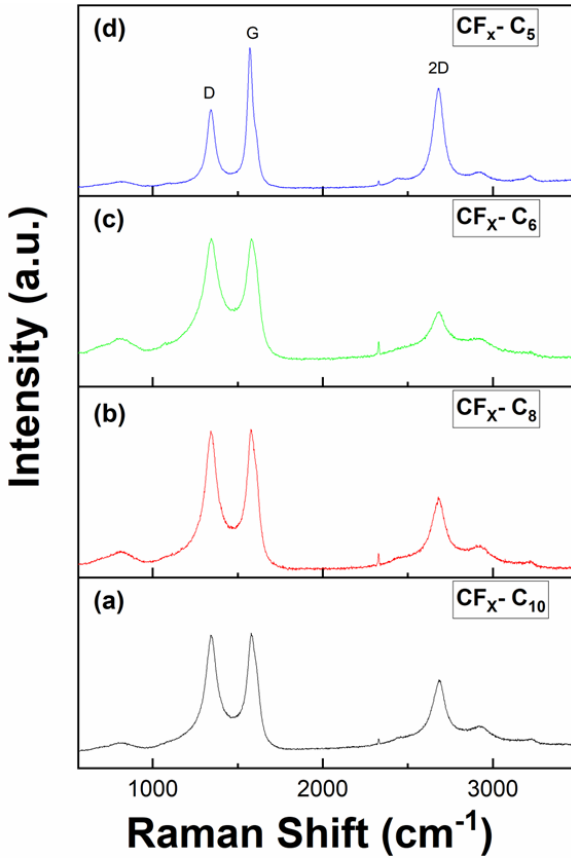
Elde edilen karbonların flor oranı enerji dağılım x ışını spektroskopisi (EDX) ile belirlenmiştir. EDX analiz sonuçları Şekil 2'de verilmiştir. EDX analizi sonuçlarına göre üretilen CF_x-C_{10} , CF_x-C_8 , CF_x-C_6 , ve CF_x-C_5 karbonlarının flor oranının sırasıyla %2.08, %1.9, %1.75, ve %1.7 olmuştur. Bu göstermiştir ki flor doplanmış karbon üretimi için kullanılan başlangıç malzemesini kimyasal zincir uzunluğu arttıkça son ürün olan flor doplanmış karbonun flor oranı da artmaktadır.



Şekil 2: EDX analizi sonuçları(Enes M Can et al. 2023).

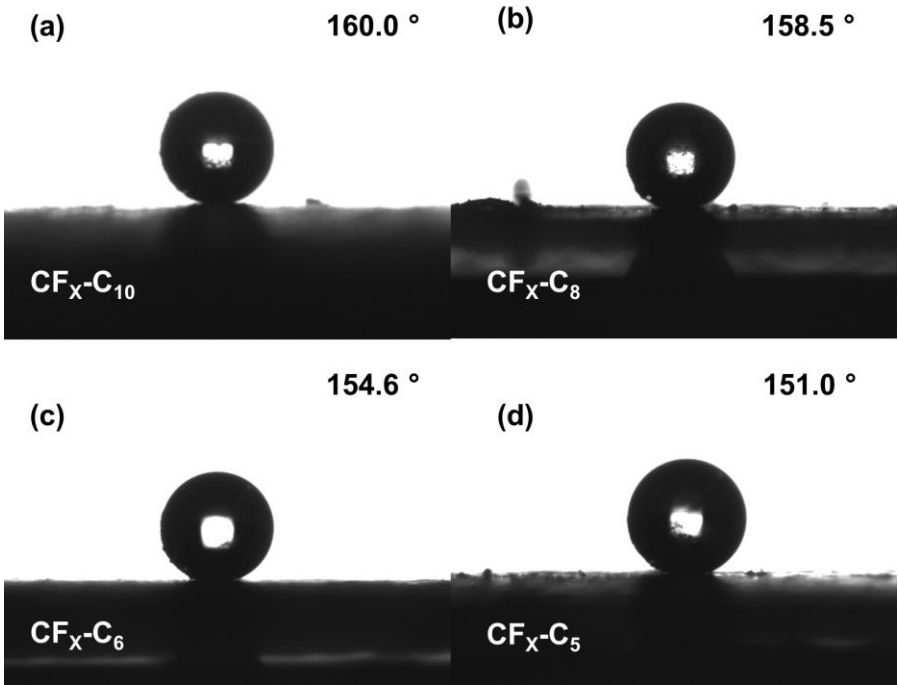
Raman spektroskopisi özellikle karbon materyallerin kimyası ve yapısı hakkında bilgi veren tahribatsız önemli bir analiz metodudur. Raman spektrosopi analiz sonuçları Şekil 3'de verilmiştir. Raman spektroskopisi sonuçlarından gibi bu araştırmada üretilen flor doplanmış karbonun spektrasi grafitik malzemelere benzemektedir. Grafitik malzemelerin Raman spektroskopisinde görülen en önemli özellikleri G bandının 1582 cm^{-1} , D

bandının 1350 cm^{-1} , D' bandının 1620 cm^{-1} , 2D bandının 2700 cm^{-1} de olmasıdır (Pimenta et al. 2007; Roscher, Hoffmann, and Ambacher 2019). Raman spektroskopisinde G bandı karbon atomları arasındaki sp^2 bağıını gösterir. Bunun yanında D bandı ise garfitik yapıdaki kusurlarla alakalıdır. Ayrıca D bandının şiddeti flor doplanmış karbonlarda, flor ve karbon arasında oluşan sp^3 bağıına bağılı olarak arttığı literatürde ispatlanmıştır. Şekil 2'de verilen Raman spektroskopisi sonuçlarında da anlaşılacağı üzere farklı florotemoler alkolle üretilen florin doplanmış karbonlar benzer Raman spektroskopisi göstermektedir. CF_x-C_{10} , CF_x-C_8 , CF_x-C_6 , ve CF_x-C_5 örnekleri için G noktasının Raman değışim değerleri sırasıyla 1580 , 1578 , 1579 , ve 1571 cm^{-1} olarak belirlenmiştir. Bu da üretilen flor doplanmış karbonların yüksek grafitik yapıya sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 3: Raman spektroskopisi sonuçları(Enes M Can et al. 2023).

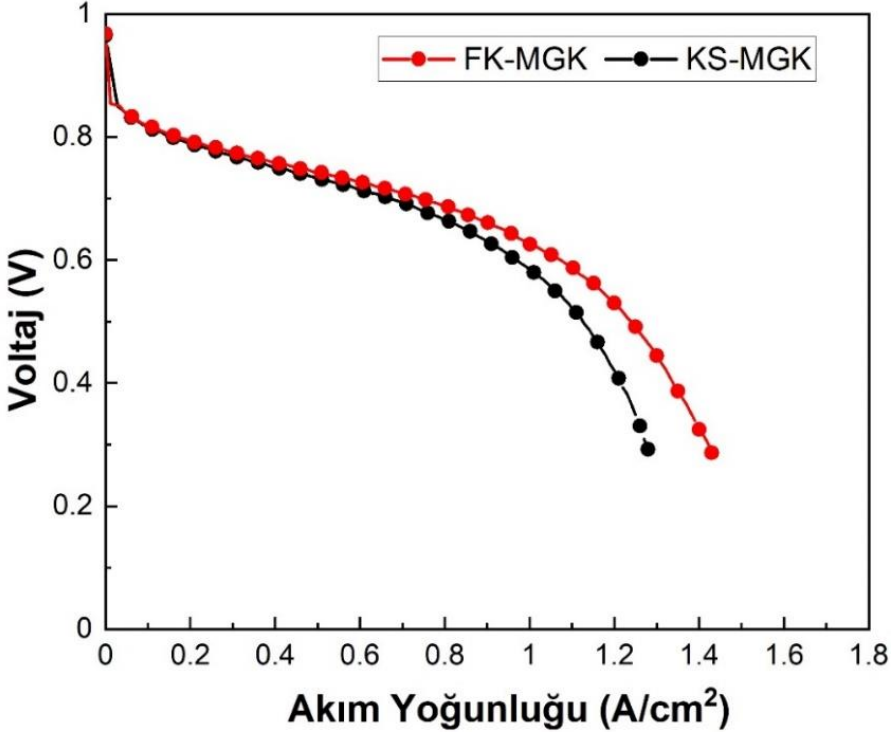
Üretilen flor doplanmış karbonlardaki flor oranının karbonun hidrofobikliğine etkisi su kontak açısı ölçümüyle analiz edilmiştir. Şekil 4’de su kontak açısı ölçüm sonuçları verilmiştir. Analiz sonuçlarında da görüldüğü gibi sentezlenen dört flor doplanmış karbonun hepsi yüksek hidrofobiklik göstermektedir. Sırasıyla örnek CF_X-C_{10} , CF_X-C_8 , CF_X-C_6 , ve CF_X-C_5 için su temas açısı 160° , 158.5° , 154.6° ve 151° ölçülmüştür. Bu da göstermektedirki karbondaki flor oranı arttıkça karbonun hidrofobikliği artmaktadır.



Şekil 4: Su temas açısı ölçüm sonuçları(Enes M Can et al. 2023).

Flor doplanmış karbonların PEM yakıt pillerinin mikro-gözenekli katmanın (MGK) temel yapı malzemesi olarak kullanılmış ve PEM yakıt pillerinde performans düşmesinin en büyük sebeplerinden birisi olan su yönetimine etkisi incelenmiştir. Bunun için üretilen flor doplanmış karbonlardan olan CF_X-C_8 örneği su ve PTFE solisyonu ile karıştırılmış ve ticari olarak satılan Toray-TGH-060 gaz difüzyon tabakasına kaplanmıştır. Flor doplanmış karbon ile üretilen MGK (FK-MGK) tabakasının performansı

benzer yapısal özelliklere sahip Sigma Aldrich'den temin edilen karbon siyahından üretilen MGK (KS-MGK) ile tek hücreli PEM yakıt pili vasıtasıyla Şekil 5'de karşılaştırılmış.



Şekil 5: PEM yakıt pili performans testi sonuçları (E. M. Can et al. 2022).

PEM yakıt pili performans analizi sonuçlarından da görüldüğü gibi flor doplanmış karbonların sahip olduğu hidrofobikliğe binaen MGK tabakasının su itici özellikleri gelişmiştir. Buna bağlı olarak PEM yakıt pilinin su yönetimi iyileşmiş ve limitlenmiş akım bölgesindeki performansı klasik karbon siyah materyali ile üretilen MGK'ya göre gelişme göstermiştir.

5. SONUÇLAR

Bu kitap bölümünde flor doplanmış karbonların üretim metodları hakkında kısa bir bilgi verilmiş ve yeni bir metod olan florotelomer alkoller ile flor doplanmış karbon üretimi tanıtılmıştır. Bu üretim yöntemi ile farklı yapısal uzunluğa sahip florotelomer alkollerin son ürün olan flor doplanmış

karbonun kimyasal, yapısal ve fiziksel özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Taramalı elektron mikroskopu resimleri üretilen flor doplanmış karbonların başlangıç materyaline bakmaksızın benzer yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Raman spektroskopisi sonuçları da bu yöntemle üretilen flor doplanmış karbonların benzer grafitik yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Fakat, EDX analizi sonuçları karşılaştırıldığında anlaşılmıştır ki başlangıç materyalinin yapısal uzunluğuna bağlı olarak karbonun ihtiva ettiği flor oranı değişmektedir. Bunun da karbonun hidrofobikliğine etkisi su temas açısı ölçümüyle gösterilmiştir. Anlaşılmıştır ki, başlangıç malzemesinin yapısal uzunluğu arttıkça üretilen karbonun flor oranı artmaktadır. Ve üretilen karbonun flor oranı arttıkça hidrofobikliği de artmaktadır.

Son olarak üretilen florlanmış karbon PEM yakıt hücresinin MGK tabakasına uygulanmış ve performansı ticari olarak üretilen karbon siyahından yapılan MGK ile karşılaştırılmıştır. Voltaj- Akım yoğunluğu performans grafiği flor doplanmış karbonların PEM yakıt pillerindeki su yönetimine katkı sağladığı açıkça göstermiştir.

KAYNAKÇA

- Abbasi, Tasneem, and S. A. Abbasi. 2012. "Is the Use of Renewable Energy Sources an Answer to the Problems of Global Warming and Pollution?" *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 42(2): 99–154. doi:10.1080/10643389.2010.498754.
- Bezdek, Roger H. 2020. "The Hydrogen Economy and Jobs of the Future." *ECS Transactions* 96(1): 107–20. doi:10.1149/09601.0107ecst.
- Boltalina, Olga V., and Tsuyoshi Nakajima. 2016. *New Fluorinated Carbons: Fundamentals and Applications Progress in Fluorine Science Series*. New Fluorinated Carbons: Fundamentals and Applications Progress in Fluorine Science Series. <https://doi.org/10.1016/C2014-0-04885-X>.
- Can, E. M., A. Mufundirwa, P. Wang, S. Iwasaki, T. Kitahara, H. Nakajima, M. Nishihara, K. Sasaki, and S. M. Lyth. 2022. "Superhydrophobic Fluorinated Carbon Powders for Improved Water Management in Hydrogen Fuel Cells." *Journal of Power Sources* 548(August): 232098. doi:10.1016/j.jpowsour.2022.232098.
- Can, Enes M, Masamichi Nishihara, Junko Matsuda, and Kazunari Sasaki. 2023. "Tailored Wettability in Fluorinated Carbon Nanoparticles Synthesized from Fluorotelomer Alcohols." *Journal of Applied Surface Science*.
- Felten, A., A. Eckmann, J. J. Pireaux, R. Krupke, and C. Casiraghi. 2013. "Controlled Modification of Mono- and Bilayer Graphene in O₂, H₂ and CF₄ Plasmas." *Nanotechnology* 24(35). doi:10.1088/0957-4484/24/35/355705.
- Hattori, Y., and H. Touhara. 2017. *New Fluorinated Carbons: Fundamentals and Applications Progress in Fluorine Science Series* Fluorination-Defluorination and Fluorine Storage Properties of Single-Wall Carbon Nanotubes and Carbon Nanohorns. Elsevier Inc. doi:10.1016/B978-0-12-803479-8.00005-X.
- Matsuo, Y. 2017. "Preparation and Application of Fluorine-Carbon and Fluorine-Oxygen-Carbon Materials." *New Fluorinated Carbons: Fundamentals and Applications Progress in Fluorine Science Series*: 245–60. doi:10.1016/B978-0-12-803479-8.00010-3.
- Meng, Long Yue, and Soo Jin Park. 2010. "Effect of Fluorination of Carbon Nanotubes on Superhydrophobic Properties of Fluoro-Based Films." *Journal of Colloid and Interface Science* 342(2): 559–63. doi:10.1016/j.jcis.2009.10.022.
- Nakajima, Tsuyoshi. 2017. "Lithium-Graphite Fluoride Battery-History and Fundamentals." *New Fluorinated Carbons: Fundamentals and Applications Progress in Fluorine Science Series*: 305–23. doi:10.1016/B978-0-12-803479-8.00013-9.

- Nakajima, Tsuyoshi, Vinay Gupta, Yoshimi Ohzawa, Meiten Koh, Ram Niwas Singh, Alain Tressaud, and Etienne Durand. 2002. "Electrochemical Behavior of Plasma-Fluorinated Graphite for Lithium Ion Batteries." *Journal of Power Sources* 104(1): 108–14. doi:10.1016/S0378-7753(01)00895-3.
- Pimenta, M. A., G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L. G. Cançado, A. Jorio, and R. Saito. 2007. "Studying Disorder in Graphite-Based Systems by Raman Spectroscopy." *Physical Chemistry Chemical Physics* 9(11): 1276–91. doi:10.1039/b613962k.
- Plank, N. O.V., Liudi Jiang, and R. Cheung. 2003. "Fluorination of Carbon Nanotubes in CF₄ Plasma." *Applied Physics Letters* 83(12): 2426–28. doi:10.1063/1.1611621.
- Roscher, Sarah, René Hoffmann, and Oliver Ambacher. 2019. "Determination of the Graphene-Graphite Ratio of Graphene Powder by Raman 2D Band Symmetry Analysis." *Analytical Methods* 11(9): 1180–91. doi:10.1039/c8ay02619j.
- Sasaki, Kazunari, Hai-Wen Li, Akari Hayashi, Junichiro Yamabe, and Teppei Ogura. 2016. *Hydrogen Energy Engineering Hydrogen Energy Engineering*. doi:10.1007/978-4-431-56042-5.
- Tressaud, A., E. Durand, C. Labrugère, A. P. Kharitonov, and L. N. Kharitonova. 2007. "Modification of Surface Properties of Carbon-Based and Polymeric Materials through Fluorination Routes: From Fundamental Research to Industrial Applications." *Journal of Fluorine Chemistry* 128(4): 378–91. doi:10.1016/j.jfluchem.2006.12.015.
- Yüksel, Ibrahim. 2008. "Global Warming and Renewable Energy Sources for Sustainable Development in Turkey." *Renewable Energy* 33(4): 802–12. doi:10.1016/j.renene.2007.05.040.
- Zhang, Qing, Kenneth J. Takeuchi, Esther S. Takeuchi, and Amy C. Marschilok. 2015. "Progress towards High-Power Li/CF_x Batteries: Electrode Architectures Using Carbon Nanotubes with CF_x." *Physical Chemistry Chemical Physics* 17(35): 22504–18. doi:10.1039/c5cp03217b.

BÖLÜM 7

XAlH₄ (X=Li, Na) BİLEŞİĞİNİN YAPISAL VE ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ İLE İNCELENMESİ

Prof. Dr. Doğan YAŞAR¹
Abdul Qayyum²
Doç. Dr. Cihan KÜRKÇÜ³

¹Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Kırşehir, Türkiye.
dogan.yasar@ahievran.edu.tr. ORCID No: 0000-0002-5996-6286

²Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırşehir, Türkiye.
khanbhutta08@gmail.com. ORCID No: 0000-0003-2106-7004

³Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Elektronik ve Otomasyon Bölümü, Kırşehir, Türkiye.
ckurkcucu@ahievran.edu.tr, ORCID No: 0000-0003-3597-1950

1. GİRİŞ

Son zamanlarda, dünya çapındaki dramatik nüfus artışı ve kritik derecede sınırlı fosil yakıt talebindeki hızlı artış nedeniyle daha temiz, daha güvenli, yenilenebilir ve daha verimli yakıt kaynakları geliştirmeye yönelik bir dizi çalışma yapılmıştır. Bu faktörlerin küresel çevre üzerinde güçlü olumsuz etkileri olduğu açıktır. Birçok farklı alternatif yakıt kaynağı arasında, katı hal hidrojen depolama malzemeleri giderek daha ilgi çekici hale gelmiş ve hafiflikleri, düşük maliyetleri, yüksek depolama kapasiteleri ve kompaktlıkları nedeniyle yaygın olarak incelenmiştir. Metal hidrürler ve kompleksleri, güçlü bir hidrojen kaynağı olarak büyük umut vaat eden malzemeler arasındadır. Bu çalışmada, özellikle bu metal hidrür komplekslerinin en önemli örneği olarak LiAlH_4 ve NaAlH_4 'e odaklanılmıştır. Bu çalışmanın temel amacı, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) aracılığıyla ab initio hesaplamaları kullanarak XAlH_4 'ün kristal ve elektronik yapılarını, basınca bağlı faz dönüşümlerini incelemektir.

Lityum alüminyum hidrit, LiAlH_4 , oldukça yüksek bir hidrojen depolama kapasitesine, yani ağırlıkça $\sim\%10.6$ 'ya sahip bir metal hidrit kompleksidir. Kimyasal sentezlerde güçlü bir indirgeyici madde ve laboratuvarında hidrojen yakıt jeneratörü olarak yaygın bir şekilde kullanılır. Çünkü katı su ile şiddetli bir şekilde reaksiyona girerek yanıcı hidrojen gazı açığa çıkarır. Hauback ve arkadaşları (Hauback et al., 2002) tarafından yapılan x-ışını ve nötron kırınımı çalışmasına göre, LiAlD_4 , 8 Kelvin sıcaklık değerinde monoklinik $\text{P2}_1/\text{c}$ uzay grubuna sahiptir. Örgü parametresi değerleri ise $a = 4.8254$, $b = 7.8048$ ve $c = 9.8968 \text{ \AA}$ ve $\beta = 112.268^\circ$ dir. Çalışma ayrıca kristaldeki lityum atomlarının her birinin $(\text{AlD}_4)^-$ tetrahedral komplekslerinden beş komşu döteryum atomu ile çevrili olduğunu göstermektedir. Al-D arası mesafe, 1.59 \AA ile 1.64 \AA arasında değişen trigonal bir bipiramit şeklindedir.

Bir dizi deneysel gözlem, LiAlH_4 katısının Li_3AlH_6 ve LiH 'ye ayrıştığını ve ardından sıcaklık yavaşça yükseldikçe sonunda LiAl alaşımını oluşturduğunu bulmuştur (Andreasen, 2006; Andreasen et al., 2005; Balema et al., 2001; Balema et al., 2000; Dilts & Ashby, 1972; Xueping et al., 2009). Ayrıca, önceki çalışmalar LiAlH_4 katısındaki hidrojen şarj/deşarj işleminin tersine çevrilebilir olduğunu da göstermiştir (Blanchard et al., 2004).

LiAlH₄'ün hidrojenasyon ve dehidrojenasyon süreçlerinin tersinirliği ve termodinamik özellikleri, termal desorpsiyon spektroskopisi, x-ışını kırınımı, termogravimetri ve diferansiyel termal analizlerin kombinasyonu ile incelenmiştir. Çalışmalar ayrıca saf LiAlH₄ katısının çok yüksek sıcaklıklarda (orta basınç altında) ayrıştığını ve bunun katı hal hidrojen yakıt kaynağı olarak gerçek dünya uygulamaları için pratik olmadığını göstermiştir. Bununla birlikte, katının bu zayıf termodinamik özellikleri, Ti, V, Ce, La ve diğer bazı geçiş metallerinin tuzları gibi bazı kimyasal katkı maddeleri eklenerek önemli ölçüde iyileştirilebilir.

Farklı koşullar altında, α -LiAlH₄ diğer fazlara dönüşebilir. 1977 yılında Bulychev ve arkadaşları, α -LiAlH₄'ün sabit basınçta sıcaklığa bağlı faz dönüşümlerini deneysel olarak incelemiştir. 7 GPa'da, α -LiAlH₄ (monoklinik-P21/c) tipi yapı, yaklaşık 250-300 °C'de β -LiAlH₄'e (tetragonal-I41/a) dönüşür ve daha sonra 500 °C'de bu yapı da γ -LiAlH₄'e (ortorombik-Pnma) dönüşür. Benzer sonuçlar 1987 yılında Bastide ve arkadaşları tarafından da elde edilmiştir.

Aynı yaklaşımla, izotermal deneyler yoluyla dış basınç tarafından indüklenen kristal katının faz dönüşümleri hakkında bilgi de elde edilebilir. Talyzin ve Sundquist (Talyzin & Sundqvist, 2004) ve Chellappa ve arkadaşları (Chellappa et al., 2006) tarafından yapılan çalışmalara göre, LiAlH₄'ün basınçla indüklenen faz dönüşümleri oda sıcaklığında in situ Raman spektroskopisi kullanılarak deneysel olarak gözlemlenmiştir. Çalışmalar, α -fazının yaklaşık 2-4 GPa'da β -fazına dönüştüğünü ortaya koymuştur.

Vajeeston ve ark. (Vajeeston et al., 2009) ilk ilkeler yoğunluk fonksiyonel teorisini (DFT) kullanarak birçok hidrit katısının özelliklerinin hesaplamalı çalışmalarının, yeni katı hal hidrojen depolama malzemelerinin anlaşılmasında, tahmin edilmesinde ve geliştirilmesinde çok önemli bir rol oynadığını göstermiştir. Daha önce, LiAlH₄'ün kristal yapılarına ve termodinamik özelliklerine odaklanan bir dizi hesaplama çalışması yapılmıştır (Kang et al., 2004; Løvvik et al., 2004; Song et al., 2006). Vajeeston ve çalışma arkadaşları (Vajeeston et al., 2003) teorik olarak α -LiAlH₄'ün mutlak sıfırda sırasıyla 2.6 GPa ve 33.8 GPa'da β -LiAlH₄ ve γ -LiAlH₄'e dönüştüğünü öne sürmüştür. Çalışma önceki deneysel gözlemlerle iyi bir uyum içindedir. Ayrıca yapılan bazı çalışmalar kimyasalların yapısal özelliklerinin canlı

organizmalarla da etkileşime girdiğini göstermiştir. Bu konuyla ilgili bilimsel çalışmalar, bitkilerin topraktaki metallere etkileşime girdiğini ve bu metallere kromozomlardaki kimyasallarla bir şekilde bağlantı kurduğunu göstermektedir. Özellikle stronsiyum (Sepet & Çanli, 2020), teknesyum (Özdemir et al., 2015), titanyum (Sepet et al., 2014) ve uranyum (Özdemir et al., 2012) gibi ağır metallere bitkiler tarafından emilip bitkide bozulmaya neden olduğu bilinmektedir. Böylece hidrojenle olduğu gibi farklı yollarla da yenilebilir enerji kaynağı elde etmek mümkündür.

Yukarıda bahsedilen yapısal geçiş kanıtları, basıncın lityum alüminyum hidrit kristalinin kararlılığını bozabileceği ve termodinamik olarak kararlı polimorfların varlığının önemli bir zorluk teşkil ettiği konusunda değerli bilgiler sağlamaktadır. Bu çalışmada, ab initio yaklaşımları aracılığıyla LiAlH_4 ve NaAlH_4 katısının kapsamlı veri setini, yani mevcut yakın ilişkili potansiyel fazları ve basınç kaynaklı faz dönüşümlerini teorik olarak daha fazla araştırmayı amaçlıyoruz. Ayrıca, kullanılan DFT yöntemlerinin seçiminin sayısal sonuçlar üzerindeki etkilerine, örneğin farklı değiş tokuş-korelasyon fonksiyonlarının ve optimizasyon şemalarının etkilerine de işaret etmeyi amaçlıyoruz.

2. METOT

XAlH_4 bileşiklerinin yapısal, ve elektronik gibi farklı fiziksel özelliklerini incelemek için Siesta Paket Programı (Ordejón et al., 1996) kullanılmıştır. Hesaplamalar Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi kullanılarak yapılmıştır. Genelleştirilmiş Gradyant Yaklaşımı (GGA) (Perdew et al., 1998) ile birlikte Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) fonksiyonu değiş tokuş-korelasyon enerjisi olarak tercih edilmiştir. Hesaplamalar başlamadan önce ilk olarak geometri optimizasyonları yapıldı. Simülasyon çalışması için en kararlı ve minimum enerjiye sahip yapılar seçildi. Tüm hesaplamalar minimum enerjiye sahip yapılar üzerinden yapıldı. Hesaplamalarda Li, Na, Al ve H atomları için Troullier Martins tipi norm koruyucu psödopotansiyeller kullanıldı (Troullier & Martins, 1991). Hesaplamalar ayrıca çift-zeta polarize baz seti kullanılarak yapıldı. Optimizasyon işleminden sonra örgü kesme enerji değeri 300 Raydberg (Ryd) olarak bulundu. XAlH_4 bileşiminde Brillouin bölgelerini (BZ) ayırmak için bir k-noktası ağı ve Monkhorst-Pack

yöntemi (Monkhorst & Pack, 1976) kullanıldı. LiAlH_4 ve NaAlH_4 için k-noktası ağı sırası ile $10 \times 8 \times 6$ ve $10 \times 10 \times 6$ olarak kullanılmıştır. Tüm atomlara etki eden artık kuvvet $0.01 \text{ eV}/\text{Å}^{-1}$ den az olana kadar yapıyı iyileştirmek için conjugate gradyant (CG) yöntemi tercih edildi. Çalışılan bileşiklerin uzay grupları, örgü parametre değerleri ve atomik konumları hakkında bize birçok bilgi veren KPlot programını (Hannemann et al., 1998; Hundt et al., 1999) kullanıldı.

3. ARAŞTIRMA VE BULGULAR

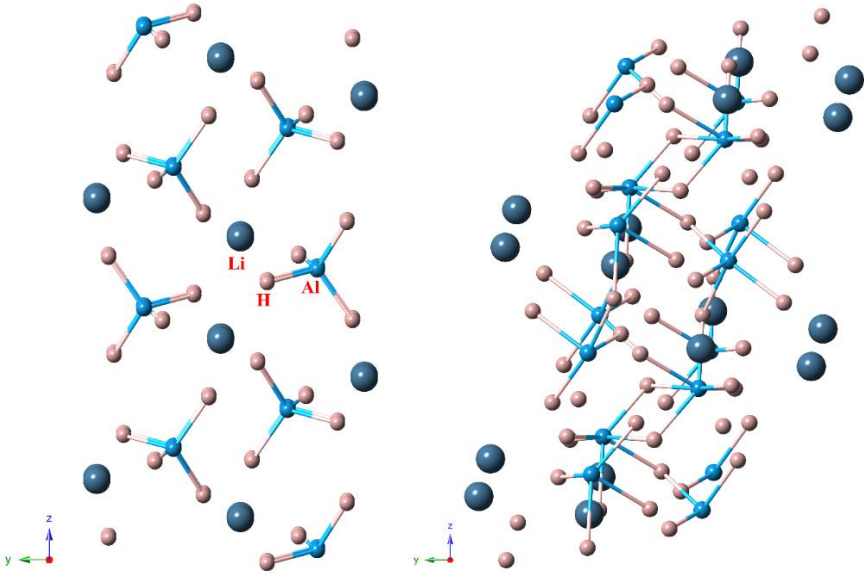
3.1. Yapısal Özellikler

Bu çalışmada, yoğunluk fonksiyonel teorisi kapsamında, XAlH_4 ($\text{X}=\text{Li}, \text{Na}$) bileşiklerinin yüksek basınç altındaki yapısal ve elektronik özellikleri incelenmiştir. NaAlH_4 , I41/a uzay grubuna sahip tetragonal tip bir yapıda kristalleşirken, LiAlH_4 ortam koşulları altında P21/c uzay grubuna sahip monoklinik bir yapıda kristalleşir. Bu yapıların her birinin birim hücresi 24 atom içerir. LiAlH_4 ve NaAlH_4 'ün monoklinik ve tetragonal tip yapıları, hesaplamalar başlatılmadan önce optimize edilmiş ve dengeye getirilmiştir. NaAlH_4 için örgü parametreleri, denge durumunda $a=4.967\text{Å}$, $b=4.9672\text{Å}$ ve $c=10.8742\text{Å}$ ile $\alpha=90.000$, $\beta=90.0000$ ve $\gamma=90.000$ olarak belirlenirken, LiAlH_4 için örgü parametresi değerleri $a=90.000$, $\beta=110.72250$ ve $\gamma=90.000$ ile $a=5.0627 \text{ Å}$, $b=7.5699 \text{ Å}$ ve $c=7.9571\text{Å}$ olarak hesaplanmıştır. Bu yapılar 0 GPa basınçta elde edilmiş, ardından 5 GPa'lık simülasyon basınçları aşamalı olarak bu yapılar üzerine uygulanmıştır. LiAlH_4 için 10 GPa ve NaAlH_4 için 35 GPa basınç değerlerinde P21/c ve I41/a yapılarından P-1 uzay grubuna ait triklinik yapıya faz dönüşümleri gözlenmiştir. Uygulanan her basınç değeri, malzemelerin örgü parametresi, atomik pozisyonları ve uzay grupları hakkında bilgi veren KPlot programı kullanılarak analiz edilmiştir.

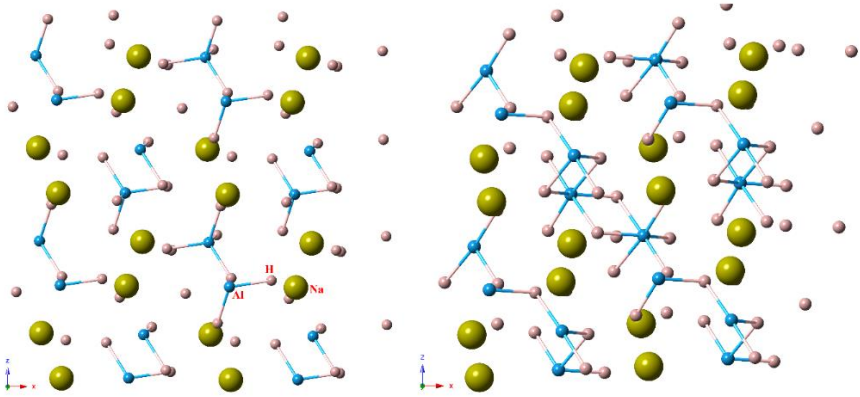
LiAlH_4 'ün P-1 fazı için örgü parametresi değerleri $a=4.7302 \text{ Å}$, $b=5.5890 \text{ Å}$ ve $c=6.3317 \text{ Å}$ olarak elde edilmiştir. NaAlH_4 'ün P-1 fazı için ise örgü parametresi değerleri $a=4.0292 \text{ Å}$, $b=4.7188 \text{ Å}$ ve $c=4.9598 \text{ Å}$ olarak elde edilmiştir. Şekil 1 ve 2 sırasıyla LiAlH_4 ve NaAlH_4 için CrystalMaker programı kullanılarak üretilen bu yapıların resimlerini göstermektedir. Periyodik sınır koşulları ve $2 \times 1 \times 2$ süper hücre kullanılarak 24 atomdan oluşan

birim hücreler 96'ya çıkarılmıştır. Şekil 1 ve 2, süper hücreli yapıya ait görüntüleri göstermektedir. LiAlH_4 ve NaAlH_4 için sırasıyla Tablo 1 ve 2, incelenen malzemelerin 0 GPa ve yüksek basınç altında elde edilen geçiş basıncı ve örgü parametresi değerlerini vermektedir.

Termodinamik açıdan faz dönüşümü hakkında daha fazla bilgi edinmek için XAlH_4 'ün basınca karşı hacim değerindeki değişim incelenmiştir. Sonuçlar sırasıyla LiAlH_4 ve NaAlH_4 için Şekil 3 ve 4'te gösterilmektedir. Şekil 3 ve 4, hacim değeri LiAlH_4 için 5 GPa'dan 10 GPa'ya ve NaAlH_4 için 30 GPa'dan 35 GPa'ya çıkarıldığında hacim değerinde dramatik bir düşüş olduğunu göstermektedir. Faz geçişi bu ani düşüş ile gösterilmiştir. Hacim değerindeki ani düşüş ayrıca faz değişiminin birinci dereceden olduğunu göstermektedir.



Şekil 1: LiAlH_4 'ün uzay grupları P21/c (sol) ve P-1 (sağ) olan fazlarına ait kristal yapıları.



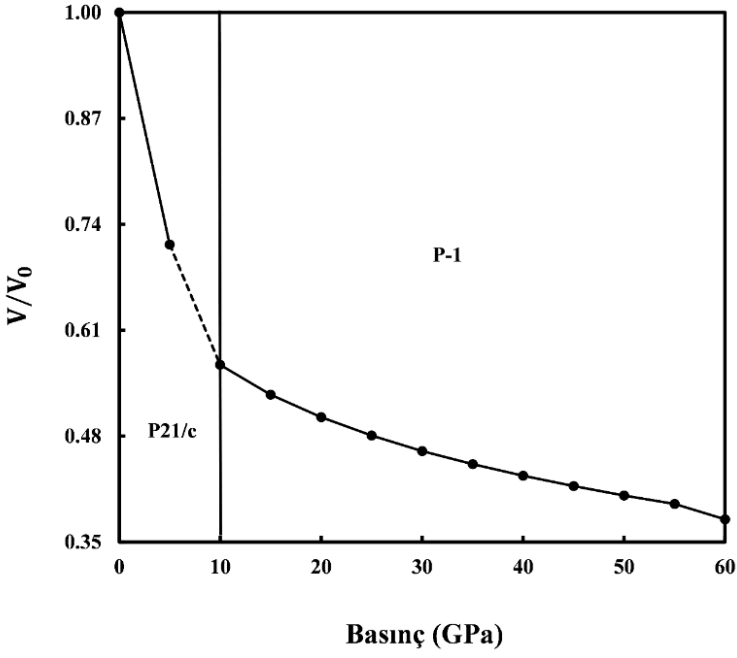
Şekil 2: NaAlH₄'ün I41/a (sol) ve P-1 (sağ) fazlarına ait kristal yapıları.

Tablo 1: LiAlH₄'ün geçiş basıncı P_T (GPa) ve örgü parametresi değerleri.

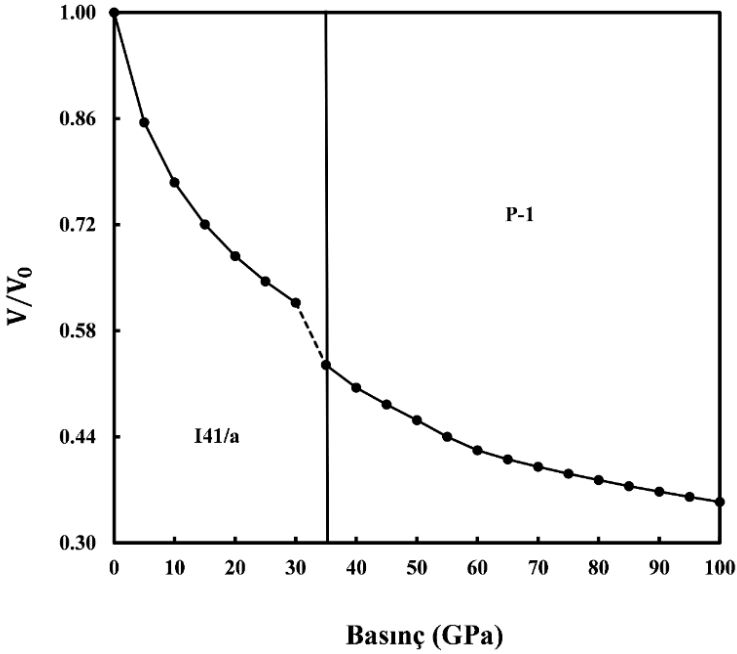
Fazlar	P _T (GPa)	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	Kaynakça
P21/c	0	5.0627	7.5699	7.9571	Bu Çalışma
		4.8174	7.8020	7.8214	(Hauback et al., 2002)
		4.6363	7.5551	7.5737	(Ghellab et al., 2016)
		4.5660	7.3948	7.4132	(Ghellab et al., 2016)
		4.9900	8.9600	8.3620	(Kumar et al., 2007)
		4.8535	7.8259	7.8419	(Vajeeston et al., 2003)
		4.7339	7.6586	7.8790	(Huang et al., 2015)
P-1	4.35	4.7302	5.5890	6.3317	Bu Çalışma

Tablo 2: NaAlH₄'ün geçiş basıncı P_T (GPa) ve örgü parametresi değerleri.

Fazlar	P _T (GPa)	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	Kaynakça
I41/a	0	4.9672	4.9672	10.8742	Bu Çalışma
		4.9000	4.9000	11.0500	(Kumar et al., 2007)
		5.0019	5.0019	11.2980	(Kumar et al., 2007)
P-1	30.31	4.0292	4.7188	4.9598	Bu Çalışma



Şekil 3: LiAlH_4 için elde edilen basınç-normalize hacim grafiği.

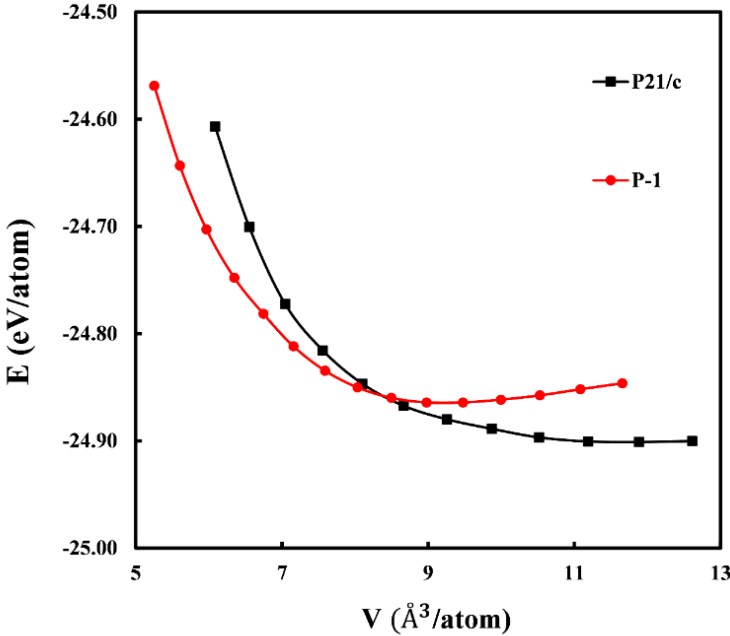


Şekil 4: NaAlH_4 için elde edilen basınç-normalize hacim grafiği.

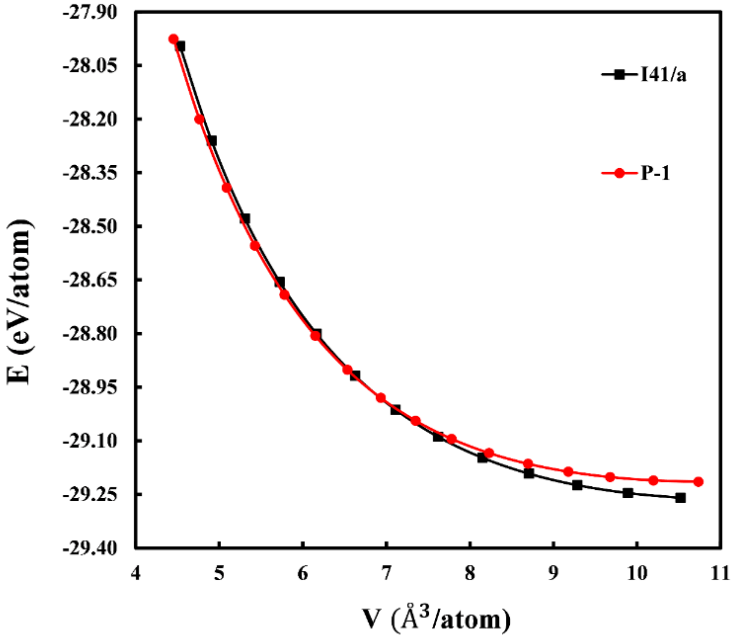
Deneysel bulgularla daha uyumlu bir faz dönüşüm basıncı değeri belirlemek için enerji-hacim ve basınç-entalpi arasındaki ilişkiler incelenmiştir. Entalpinin hesaplanabilmesi için uygulanan her basınç değeri için enerji değerlerinin bilinmesi gerekmektedir.

XAlH₄ bileşiği için bulunan fazlardan hangisinin daha kararlı olduğunu belirlemek için bir enerji-hacim hesaplaması yapılmıştır. Kararlılık kriterlerini değerlendirmek için incelenen bileşiklerin en düşük enerjiye sahip fazları belirlenmelidir. Şekil 5 ve 6'dan, LiAlH₄ için P21/c fazının ve NaAlH₄ için I41/a fazının daha düşük bir enerji değerine sahip olduğunu yani kararlı yapıların bu yapılar olduğu görülmektedir.

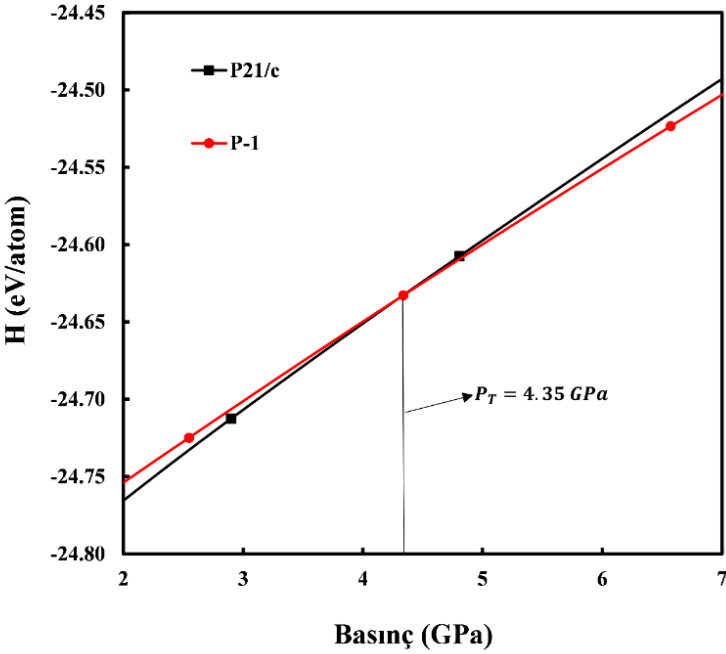
Simülasyondan elde edilen geçiş basıncı değeri ile deneysel verilerden elde edilen geçiş basıncı değerinin uyuşmama ihtimali vardır. Bu nedenle, daha uyumlu geçiş basıncı tahminleri elde etmek için basınca karşı entalpi hesaplaması yapılmış ve sonuçlar sırasıyla LiAlH₄ ve NaAlH₄ için Şekil 7 ve 8'de gösterilmiştir. Bu hesaplamada enerji-hacim verileri kullanılmıştır. Şekil 7 ve 8'de görüldüğü gibi, iki eğrinin kesiştiği nokta geçiş basıncı değeridir.



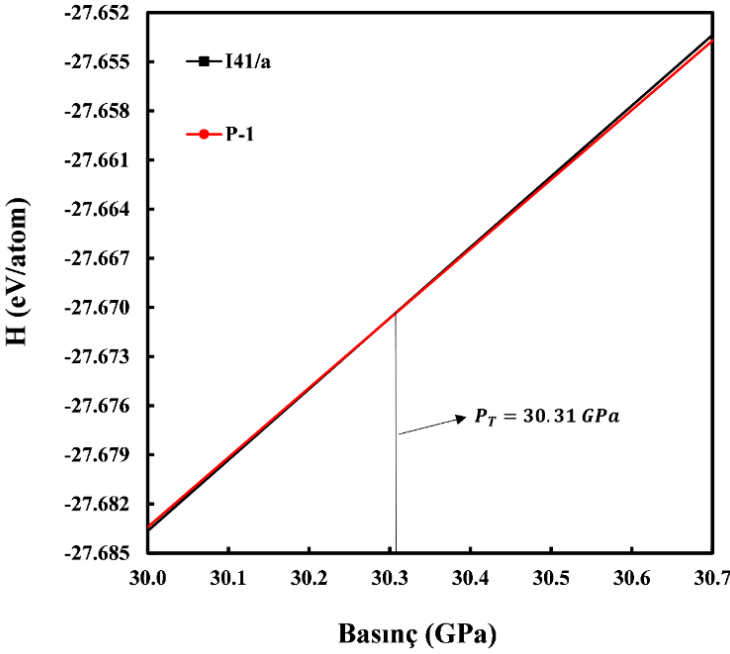
Şekil 5: LiAlH₄ için elde edilen kararlı fazların enerji-hacim eğrileri.



Şekil 6: NaAlH₄ için elde edilen kararlı fazların enerji-hacim eğrileri.



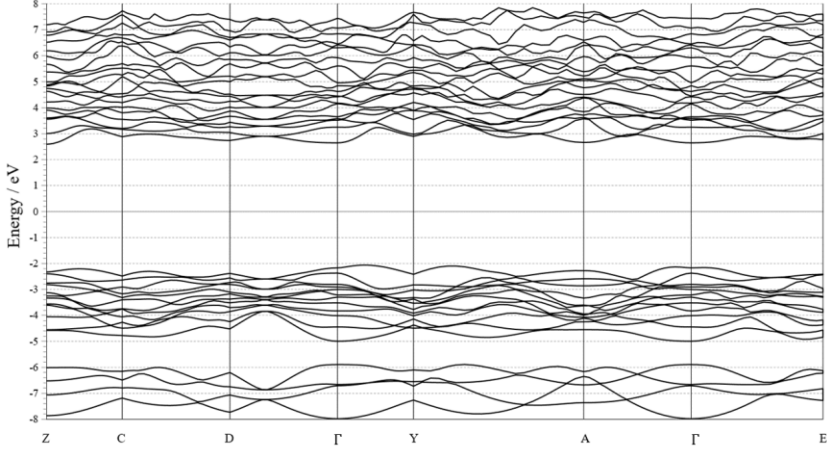
Şekil 7: LiAlH₄'ün basınca karşılık entalpi eğrileri.



Şekil 8: NaAlH₄'ün basınca karşılık entalpi eğrileri.

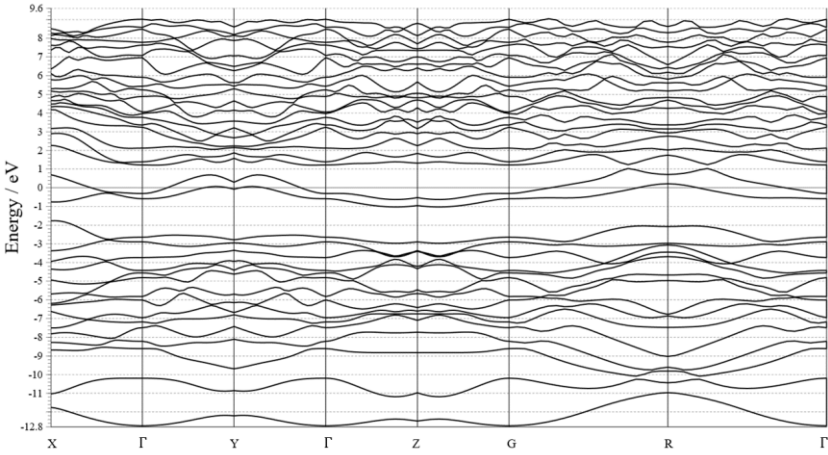
3.2. Elektronik Özellikler

XAlH₄'ün 0 GPa ve yüksek basınç altında elde edilen tüm fazlar için bant yapısı grafikleri yüksek simetri noktaları boyunca çizilmiştir. Hesaplamalarda Fermi Enerji seviyesi 0 GPa olarak ayarlanmıştır. Valans bandı Fermi enerji seviyesinin altında yer almaktadır. Fermi enerji seviyesinin üzerinde iletim bantları bulunmaktadır. Bu bantlar Fermi enerji seviyesini keserse malzeme metalik özellikler gösterir. Fermi enerji seviyesi etrafındaki bir boşluk veya bant aralığı, malzemenin bir yalıtkan veya yarı iletken olduğunu gösterir. Ayrıca, Fermi Enerji seviyesinin üzerindeki iletim bandının minimum noktası ve Fermi Enerji seviyesinin altındaki valans bandının maksimum noktası aynı simetri noktasındaysa, malzeme doğrudan bant geçişli yarı iletken niteliklere sahiptir (ARIKAN et al., 2024; Örnek et al., 2024; Örnek et al., 2021). Tersine, değerlik bandı maksimum ve iletim bandı minimum noktaları farklı simetri bölgelerinde yer alıyorsa malzeme dolaylı bant geçişli yarı iletken özelliklere sahip olacaktır. LiAlH₄'ün P21/c fazı için elektronik bant grafiği Şekil 9'da gösterilmektedir.



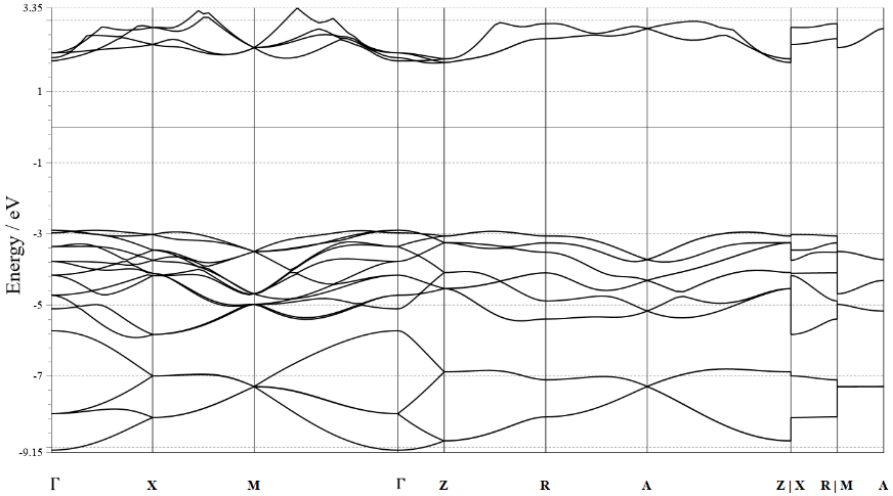
Şekil 9: LiAlH₄'ün uzay grubu P21/c olan fazı için yüksek simetri yönleri boyunca elde edilen elektronik bant yapısı.

Şekil 9, Fermi Enerji Seviyesine yakın yaklaşık 4.5 eV'lik bir bant boşluğu olduğunu göstermektedir. Geniş bant aralığının bir sonucu olarak, P21/c fazındaki LiAlH₄ yalıtkan nitelikler sunar. Şekil 10, LiAlH₄'ün yüksek basınç fazı P-1 için elektronik bant yapısı grafiğini göstermektedir. Şekil 10, Fermi Enerji seviyesinin bazı bantlar tarafından kesildiğini göstermektedir. Sonuç olarak, P-1 fazında LiAlH₄ metalik özelliklere sahiptir. LiAlH₄ bir faz geçişine sahiptir ve giderek daha fazla basınç uygulandığında yalıtkindan metale dönüşmüştür.

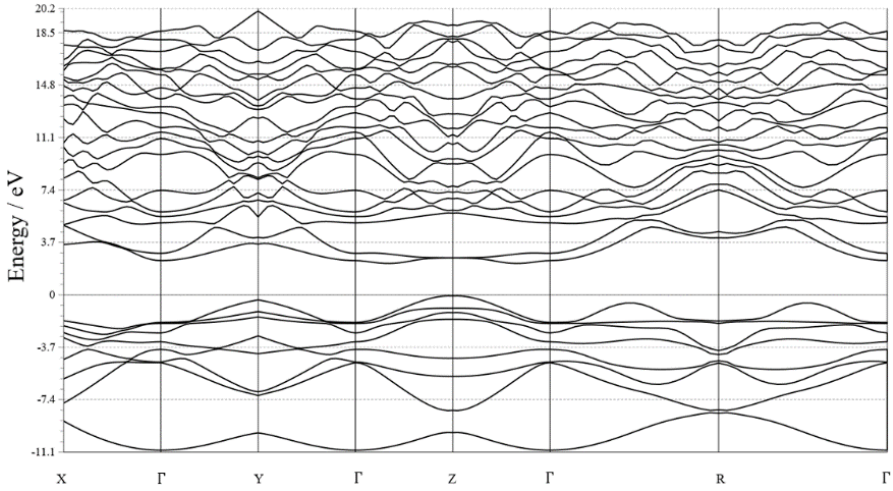


Şekil 10: LiAlH₄'ün uzay grubu P-1 olan fazı için yüksek simetri yönleri boyunca elde edilen elektronik bant yapısı.

NaAlH₄'ün I41/a fazı için elektronik bant grafiği Şekil 11'te gösterilmiştir. Şekil 11, Fermi Enerji Seviyesine yakınında yaklaşık 4.5 eV'lik bir bant boşluğu olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla NaAlH₄, geniş bant boşluğu nedeniyle I41/a fazında yalıtkan özelliklere sahiptir. Şekil 12, NaAlH₄'ün yüksek basınç fazı P-1 için elektronik bant yapısı grafiğini göstermektedir. Şekil 12, Fermi Enerji Seviyesi yakınında yaklaşık 2,2 eV'lik bir bant boşluğu olduğunu göstermektedir. Bant boşluğunun bir sonucu olarak, P-1 fazındaki NaAlH₄ yarı iletken özellikler gösterir. Malzeme bir faz geçişine sahiptir ve üzerine giderek daha fazla basınç uygulandığında bir yalıtkindan yarı iletkene dönüşmüştür.



Şekil 11: NaAlH₄'ün uzay grubu I41/a olan fazı için yüksek simetri yönleri boyunca elde edilen elektronik bant yapısı.



Şekil 12: NaAlH₄'ün uzay grubu P-1 olan fazı için yüksek simetri yönleri boyunca elde edilen elektronik bant yapısı.

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada, SIESTA paket programı kullanılarak yüksek basınç altında XAlH₄'ün faz geçiş davranışını incelemek için ab-initio hesaplamaları yapılmıştır. Hesaplamalar sonucunda LiAlH₄ için P21/c fazından ve NaAlH₄ için I41/a fazından P-1 fazına birinci dereceden bir faz geçişi gözlenmiştir. Entalpi hesabı sonucunda bu faz geçişi değeri LiAlH₄ için 4.35 GPa ve NaAlH₄ için 30.31 GPa olarak elde edilmiştir. Öte yandan, XAlH₄'ün fiziksel özelliklerini daha iyi anlayabilmek için elektronik bant yapısı da incelenmiştir. LiAlH₄ 0 GPa da 4.5 eV'luk bant aralığından dolayı yalıtkan özelliğe sahiptir. Yüksek basınç altında ise metalik özelliğe sahiptir. NaAlH₄ ise 0 GPa basınçta yine 4.5 GPa lık bant aralığına sahip olmasından dolayı yalıtkan özellik gösterirken yüksek basınç altında yarıiletken özellik sergilemektedir.

KAYNAKÇA

- Andreasen, A. (2006). Effect of Ti-doping on the dehydrogenation kinetic parameters of lithium aluminum hydride. *Journal of alloys and compounds*, 419(1-2), 40-44.
- Andreasen, A., Vegge, T., & Pedersen, A. S. (2005). Dehydrogenation kinetics of as-received and ball-milled LiAlH₄. *Journal of Solid State Chemistry*, 178(12), 3672-3678.
- ARIKAN, N., ÖRNEK, O., İYİĞÖR, A., & ÇANLI, M. (2024). Investigation on the structural, elastic, electronic, thermodynamic, and vibrational properties of the full Heusler Sc₂XAl (X= Cd and Zn): An ab initio study. *Physica B: Condensed Matter*, 416492.
- Balema, V., Wiench, J., Dennis, K., Pruski, M., & Pecharsky, V. (2001). Titanium catalyzed solid-state transformations in LiAlH₄ during high-energy ball-milling. *Journal of alloys and compounds*, 329(1-2), 108-114.
- Balema, V. P., Pecharsky, V., & Dennis, K. (2000). Solid state phase transformations in LiAlH₄ during high-energy ball-milling. *Journal of alloys and compounds*, 313(1-2), 69-74.
- Blanchard, D., Brinks, H., Hauback, B., & Norby, P. (2004). Desorption of LiAlH₄ with Ti-and V-based additives. *Materials Science and Engineering: B*, 108(1-2), 54-59.
- Chellappa, R. S., Chandra, D., Gramsch, S. A., Hemley, R. J., Lin, J.-F., & Song, Y. (2006). Pressure-induced phase transformations in LiAlH₄. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(23), 11088-11097.
- Dilts, J., & Ashby, E. (1972). Thermal decomposition of complex metal hydrides. *Inorganic Chemistry*, 11(6), 1230-1236.
- Ghellab, T., Charifi, Z., Baaziz, H., Uğur, Ş., Uğur, G., & Soyalp, F. (2016). First principles study of hydrogen storage material NaBH₄ and LiAlH₄ compounds: electronic structure and optical properties. *Physica Scripta*, 91(4), 045804.
- Hannemann, A., Hundt, R., Schön, J., & Jansen, M. (1998). A new algorithm for space-group determination. *Journal of applied crystallography*, 31(6), 922-928.
- Hauback, B., Brinks, H., & Fjellvåg, H. (2002). Accurate structure of LiAlD₄ studied by combined powder neutron and X-ray diffraction. *Journal of alloys and compounds*, 346(1-2), 184-189.
- Huang, X., Duan, D., Li, X., Li, F., Huang, Y., Wu, G., Liu, Y., Zhou, Q., Liu, B., & Cui, T. (2015). High-pressure polymorphism as a step towards high density structures of LiAlH₄. *Applied Physics Letters*, 107(4).
- Hundt, R., Schön, J. C., Hannemann, A., & Jansen, M. (1999). Determination of symmetries and idealized cell parameters for

- simulated structures. *Journal of applied crystallography*, 32(3), 413-416.
- Kang, J. K., Lee, J. Y., Muller, R. P., & Goddard, W. A. (2004). Hydrogen storage in LiAlH₄: Predictions of the crystal structures and reaction mechanisms of intermediate phases from quantum mechanics. *The Journal of chemical physics*, 121(21), 10623-10633.
- Kumar, R. S., Kim, E., Tschauner, O., Cornelius, A. L., Sulic, M. P., & Jensen, C. M. (2007). Pressure-induced structural phase transition in Na Al H 4. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 75(17), 174110.
- Løvvik, O., Opalka, S. M., Brinks, H. W., & Hauback, B. C. (2004). Crystal structure and thermodynamic stability of the lithium alanates LiAlH₄ and Li₃AlH₆. *Physical Review B*, 69(13), 134117.
- Monkhorst, H. J., & Pack, J. D. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 13(12), 5188.
- Ordejón, P., Artacho, E., & Soler, J. M. (1996). Self-consistent order-N density-functional calculations for very large systems. *Physical Review B*, 53(16), R10441.
- Örnek, O., Al, S., İyigor, A., & Lafci, S. (2024). Electronic and elastic properties cubic of LiBH₄ and Li (BH)₃ as host materials for hydrogen storage. *The European Physical Journal B*, 97(1), 9.
- Örnek, O., İyigör, A., Meriç, A., Çanlı, M., Özduvan, M., & Arıkan, N. (2021). First-Principle investigations of (Ti_{1-x} V_x)₂FeGa alloys. A study on structural, magnetic, electronic, and elastic properties. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 95(13), 2592-2599.
- Özdemir, A., Bozdağ, B., Sepet, H., Parlak, Y., Kocabaş, O., Ereeş, F. S., & Özdemir, C. (2015). Cytogenetic effects of 99technetium on meristemetic cells of root tips of Vicia faba L. and statistical comparison. *Caryologia*, 68(3), 200-206.
- Özdemir, C., Ereeş, F., Sepet, H., Bozdağ, B., Yetişen, K., Şen, U., & Çam, S. (2012). Cytogenetic Effects of Uranium on Root Tip Cells of Fabaceae (Cicer arietinum L., Phaseolus vulgaris L., Vigna anguiculata L. and Phaseolus coccineus L.). *Middle-East J. Sci. Res*, 11(6), 791-795.
- Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1998). Perdew, burke, and ernzerhof reply. *Physical Review Letters*, 80(4), 891.
- Sepet, H., Canli, M., ÖZDEMİR, A., BOZDAĞ, B., & ÖZDEMİR, C. (2014). CYTOGENETIC EFFECTS OF 48 TITANIUM (48 TI) ON MERISTEMATIC CELLS OF ROOT TIPS OF LENS CULINARIS MED. *Pak. J. Bot*, 46(1), 101-110.
- Sepet, H., & Çanlı, M. (2020). Concentration-and time-dependent effects of strontium on Lens culinaris Medik. *Botanica Serbica*, 44(2), 175-182.

- Song, Y., Singh, R., & Guo, Z. (2006). A first-principles study of the electronic structure and stability of a lithium aluminum hydride for hydrogen storage. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(13), 6906-6910.
- Talyzin, A., & Sundqvist, B. (2004). Reversible phase transition in LiAlH₄ under high-pressure conditions. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 70(18), 180101.
- Troullier, N., & Martins, J. L. (1991). Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical Review B*, 43(3), 1993.
- Vajeeston, P., Ravindran, P., & Fjellvåg, H. (2009). Predicting new materials for hydrogen storage application. *Materials*, 2(4), 2296-2318.
- Vajeeston, P., Ravindran, P., Vidya, R., Fjellvåg, H., & Kjekshus, A. (2003). Huge-pressure-induced volume collapse in LiAlH₄ and its implications to hydrogen storage. *Physical Review B*, 68(21), 212101.
- Xueping, Z., Ping, L., & Xuanhui, Q. (2009). Effect of additives on the reversibility of lithium alanate (LiAlH₄). *Rare Metal Materials and Engineering*, 38(5), 766-769.

BÖLÜM 8

BeFe₂In FULL HEUSLER ALAŞIMININ BAZI ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYON TEORİSİ İLE İNCELENMESİ

Dr. Öğr. Üyesi Erol Albayrak¹

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

1. GİRİŞ

Teknoloji 21. yüzyılda hayatımızda neredeyse vazgeçilmez olgulardan bir tanesi haline gelmiştir. Teknolojinin gelişmesi ile insanların yaşam kalitesi ve süresi artmıştır. Teknolojinin gelişmesinde malzeme bilimi büyük ölçüde rol oynamıştır. Elementlerin ve bu elementlerden oluşan malzemelerin özellikle elektronik alanındaki yeni uygulamaları her geçen gün teknolojinin adım adım ilerlemesini sağlamıştır. Yeni nesil akıllı malzemeler, nano malzemeler, yarı iletkenler, manyetik ve non-manyetik malzemeler incelendikçe daha önce bilinmeyen özellikleri belirlenmekte ve bu özellikler kullanılarak yapılan cihazlar sayesinde insanlığa yeni konfor alanları sunulmaktadır.

Kimyasal maddelerin yapısal özelliklerinin yanı sıra günümüzde enerji üretimi ve enerji politikaları çevre sorunları sürdürülebilirlik gibi kavramlar da önemli bir yer tutmaktadır. Çevre sorunlarının başında bitki örtüsüne yapılan tahribat gelmektedir. Enerji üretimi içinse genellikle Lityum, uranyum, teknesyum gibi kimyasal maddeler kaynak olarak kullanılmaktadır. Bu noktada enerji kaynağı olarak kullanılan bu maddelerin çevre sorunları içinde kaynak oluşturduğu görülmektedir. Yapılan birçok çalışmada bu kimyasalların çevreye, bitkilere ve dolayısı ile bitki örtüsüne ve canlılara yapmış olduğu etkiler ele alınmıştır. Stronsiyum (Sepet ve ark., 2020), teknesyum (Özdemir ve ark., 2015), titanyum (Sepet, ve ark., 2014) ve uranyum (Özdemir ve ark., 2012) gibi bazı metal içerikli kimyasal malzemelerin bitkilerin kromozomal yapılarını etkilediği ve gelişmesine zarar verdiği görülmüştür.

1903 yılında yapılan bir çalışmada elde edilen alaşımları oluşturan elementlerin manyetik olmamasına rağmen incelenen alaşımların manyetik özellikte olabileceği görüldü (Heusler ve ark., 1903). Bu durum, alaşımları oluşturan elementlerde olmayan bazı özelliklerin, sentezlendikleri alaşımlarda var olabileceğini göstermiştir. Yukarıda belirtilen çalışmaya binaen bu tür alaşımlara Heusler alaşımları genel ismi verilmiş ve bu alaşımlar özellikle yeni nesil manyetoelektronik ve spintronik cihazların üretilmesi için çalışılmışlardır. Heusler alaşımlar genel olarak iç içe geçmiş dört yüzey merkezli kübik (FCC) hücre yapısından oluşurlar ve ilk etapta genel formülleri XY_2Z olarak belirlenmiştir. Yapılan çalışmalarda bu FCC hücrelerden bir

tanisinin alaşımardan uzaklaştırılabildiği ve bu şekilde oluşan yeni alaşımın ilk duruma göre de özelliklerinin değişebileceği anlaşılmıştır (Albayrak ve ark., 2024). Bu şekilde XY_2Z genel formülüne uygun olarak elde edilen alaşımardan bir alt hücrenin uzaklaştırılması ile elde edilen alaşımlara Yarı Heusler alaşımlar ismi verilmiştir. Heusler alaşımlar genel olarak elde edilmesi maliyetli ve zaman alan alaşımlardır. Ayrıca sentezlenen her alaşımın uygulamalar için umut verici olmama ihtimali de bulunmaktadır. Bu yüzden alaşımların deneysel çalışılması aşamasından önce teorik çalışılarak umut verici olanlarının belirlenmesi ve bu aşamadan sonra deneysel çalışmaların yapılarak cihaz üretimi aşamasına geçilmesi mantıklı ve bilimsel olan yoldur.

Bu çalışmada $BeFe_2In$ alaşımının bazı elektronik, yapısal, elastik, termal ve fiziksel özellikleri Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT) yaklaşımı içeren Quantum-ESPRESSO paket programı yardımı ile incelendi (Gianozzi ve ark., 2009).

2. HESAPLAMA YÖNTEMİ

Bir malzemenin minimum enerjide sahip olduğu duruma kararlı durum enerjisi denir. Bu minimum enerji değerinde malzemenin sahip olduğu örgü sabitine de kararlı durum örgü sabiti denilmektedir (İyigör ve ark., 2023). Bu sabitler malzemeye ait birçok özelliği belirlemede kullanılırlar. Malzemelerin kararlı durum örgü sabitlerini belirlemek için malzeme içerisindeki elektronların ve atomun arasındaki etkileşimleri iyi bilmek gerekir. Bu çalışmada kararlı durum optimize edilmiş örgü sabitini, malzemeye ait yapısal, elektronik, termal vb. özellikleri teorik olarak hesaplamak için DFT yaklaşımı kullanıldı. Bu yaklaşımla hesaplama yapabilmek için Kohn ve Sham'ın 1965'te ortaya koyduğu taban durum elektronik yük yoğunluğu ifadesi kullanıldı (Kohn, Sahm, 1965).

Minimum enerjili kararlı durum için hesaplamalar yapabilmek için aralarında etkileşim olmayan elektronların değiş - tokuş korelasyon potansiyelini belirlemek gerekir. Bu potansiyel yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) olarak adlandırılan bir yaklaşımla belirlenir (Gianozzi ve ark., 1991). Yapılan hesaplamalarda başarı oranını artırmak için bir grup bilim insanınca geliştirilen Perdew-Burke-Ernzehoﬀ genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı

(PBE-GYY) ortaya çıkmıştır (Perdew ve ark., 1996). BeFe_2In alaşımı için bu çalışmada yapılan hesaplamalar için de PBE-GYY yaklaşımı kullanılmıştır. Bu yaklaşımlara ek olarak alaşıma ait minimum enerjisi hesaplayabilmek için Schrödinger denklemini çözmek gerekir. Bu denklemin çözülmesi için denkleme kor ve değerlik elektronlarından gelen potansiyel katkıların eklenmesi gerekir. Yapılan hesaplamalarda BeFe_2In alaşımı için gereken potansiyel Pseudo potansiyellerden Rappe grubu potansiyeller seçilerek hesaplamalar gerçekleştirildi (Srivastava, 1990). Hesaplamalarda düzlem dalga kesme enerjisi 40 Ry, elektronik yük yoğunluğu da 400 Ry, Brillouin bölgesindeki entegrasyon k-noktaları ise $8 \times 8 \times 8$ olarak seçildi. Fermi yüzeyine kadar Smearing parametresi 0.05 Ry olarak belirlenip hesaplamalar için Methfessel-Paxton yayma tekniği kullanıldı (Methfessel, Paxton, 1989).

Alaşımın termodinamik ve elastik özellikleri için yapılan hesaplamalar Debye modelini kullanan Thermo_pw programı ile gerçekleştirildi (Corso, 2016).

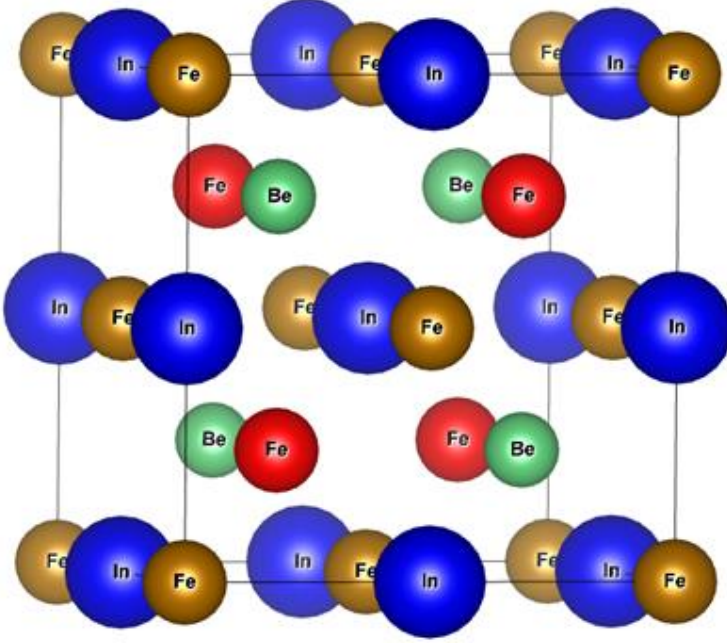
3. BULGULAR

3.1. Yapısal Özellikler

BeFe_2In alaşımının atomları F-43m uzay grubuna ait atomik dizilime sahiptirler. Alaşım full Heusler yapıda olduğundan XY_2Z genel formülüne sahiptir (Taylor ve ark.,2007). Alaşımın birim hücrelerine ait atomik pozisyonlar: ilk Fe atomları için (0, 0, 0), Be atomları için (1/4, 1/4, 1/4), In atomları için (1/2, 1/2, 1/2) ve ikinci Fe atomları için de (3/4, 3/4, 3/4) olarak belirlenmiştir. Şekil 1'de BeFe_2In alaşımının F-43m kristal yapısına ait birim hücresi gösterilmiştir.

BeFe_2In alaşımı hakkında yapılan literatür araştırmasında alaşımla alakalı deneysel ya da teorik bir çalışma olmadığı görüldü. Alaşım hakkında yapılan hesaplamaların sonuçlarının güvenilirliğini test etmek amacıyla The Open Quantum Materials Database (oqmd.org) adlı web sitesinde alaşımın olası kararlı durumları için modeller oluşturuldu. Alaşım için hesaplamalar yapılarak en düşük enerjili durumun en kararlı durum olabileceği değerlendirildi ve bu alaşımın şekil 1 de görülen birim hücre yapısına binaen tüm hesaplamalar gerçekleştirildi. Quantum Espresso programı ile hesaplanan ve toplam enerjinin minimum olduğu optimize edilmiş denge

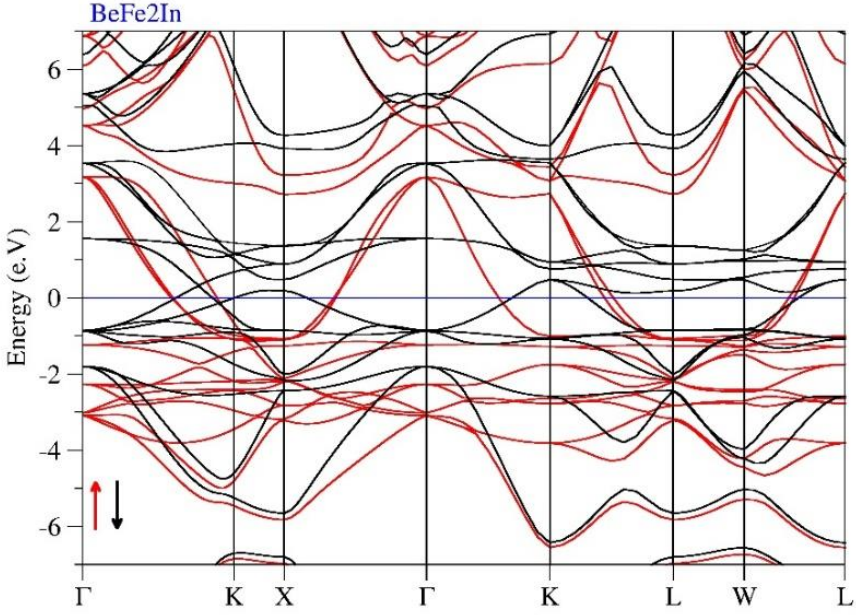
durumu örgü sabiti $a_0 = 5.8085 \text{ \AA}$ olarak bulundu. Hesaplanan bu değer The Open Quantum Materials Database web sitesinde belirtilen örgü sabiti değeri ile yalnızca % 0.12515 farklı olup yapılan hesaplamalar ile web sitesindeki değerlerin uyumundan yapılan hesaplamaların güvenilirliği teyit edilmiş oldu.



Şekil 1: BeFe₂In alaşımın F-43m kristal dizilimine ait birim hücre yapısı.

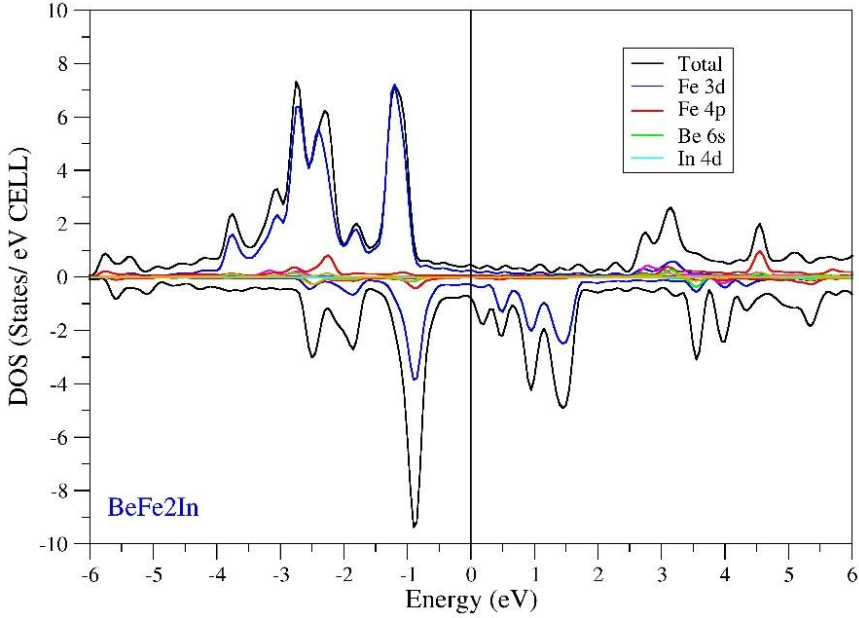
3.2 Elektronik Özellikler

Bir malzemeye ait elektronik ve manyetik özelliklerin anlaşılabilmesi için elastik sabitlerin hesaplanması, elektronik bant eğrilerinin spin up ve spin down yüksek simetri eksenleri boyunca çizdirilmesi gerekir. Buna ek olarak alaşım içerisindeki atomlardan iletkenliğe gelen katkının daha iyi anlaşılması için de durumların yoğunluğu (DOS) grafikleri çizdirilir. Şekil 2’de BeFe₂In alaşımının elektronik ve manyetik özelliklerini anlamak için yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen elektronik bant eğrileri görülmektedir.



Şekil 2: BeFe₂In alaşımının elektronik bant grafiği

Grafiğe bakılarak; valans ve iletkenlik bantlarındaki yüksek simetri eksenleri spin up (\uparrow) ve spin down (\downarrow) yönelimindeki eğrilerin birbirlerini ve Fermi enerji seviyesini kestikleri görüldü. Valans ve iletkenlik bantları arasında herhangi bir yasak enerji aralığı olmayışı her iki bant arasında elektronların alınıp verilebildiğini anlamamızı sağlar. Ayrıca grafikte Fermi enerji seviyesi yakınlarında herhangi bir yasak enerji aralığının olmadığı görülür, bu yüzden de alaşımın metalik iletken bir karaktere sahip olduğu anlaşıldı. Yapılan hesaplamalar sonucu alaşımın toplam manyetik momentinin $4.32 \mu_B$ olarak elde edildi. Manyetik moment değerinin $4.32 \mu_B$ gibi yüksek bir değere sahip olması, alaşımın manyetik karakterli olduğunu, spintronik ve manyetoelektronik uygulamalar için iyi bir malzeme olabileceğini anlamamızı sağladı. Alaşımın kısmi ve toplam durum yoğunluğu (DOS) eğrileri çizdirilerek çizdirilen eğriler Şekil 3'te görülmektedir.



Şekil 3: BeFe₂In alaşımının durum yoğunluğu (DOS) grafiği

Alaşıma ait grafiğe göre spin up ve down yüksek simetri yönelimlerinde elektriksel iletkenliğine en baskın katkı sırasıyla, Fe elementinin 3d, Fe elementinin 4p, Be elementinin 6s ve In elementinin 4d orbitalinden gelmektedir. DOS eğrilerin simetrik olmaması da elektronik bant grafiğinin spin up ve spin down eğrilerinin üst üste çakışmaması gibi alaşımın manyetik bir momente sahip olduğunu anlamamızı sağlar (Örnek ve ark., 2021). Bu şekilde hesaplamalar sonucunda sıfırdan farklı bir toplam manyetik momentin olması gerektiğini de teyit etmiş olduk.

3.3 Elastik Özellikler

Bir malzemenin elastik özelliklerini anlayabilmek için Bulk modülü (B), Young modülü (E), Shear modülü (G), B/G oranı gibi bazı modül ve oranların hesaplanması gerekir. Bu hesaplamaları yapabilmek için ise elastik sabitleri olarak adlandırılan C_{11} , C_{12} ve C_{44} değerlerinin hesaplanması gereklidir. Elastik sabitleri kullanılarak aynı zamanda malzemenin Born kriterlerine göre mekanik olarak kararlı olup olmadığını da anlayabiliriz.

Malzemenin mekanik kararlı olabilmesi için elastik sabitlerinin eşitlik 1’de verilen Born kararlılık kriterlerini sağlaması gerekir (Born, Huang, 1954).

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

Elde edilen elastik sabitler kullanılarak malzemenin sertliği, yumuşaklığı, gevrekliği gibi bazı özellikleri anlamamıza yarayan modüller ve oranlar hesaplanır. Tablo 1’de BeFe₂In alaşımı için yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen elastik sabitleri görülmektedir.

Tablo 1: BeFe₂In alaşımı için hesaplanan elastik sabitleri (C₁₁, C₁₂ ve C₄₄; GPa)

Malzeme	C ₁₁	C ₁₂	C ₄₄
BeFe ₂ In	135.83989	114.9654	56.6319

Alaşımın bazı elastik ve fiziksel özelliklerini anlamamıza yarayan modül ve oranları hesaplamamızı sağlayan denklemler aşağıda verilmiştir. Tablo 2’de verilen tüm modül ve oranlar bu denklemler kullanılarak elde edilmiştir (Arikan ve ark., 2018).

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

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

$$B = \frac{2C_{12} + C_{11}}{3} \quad (4)$$

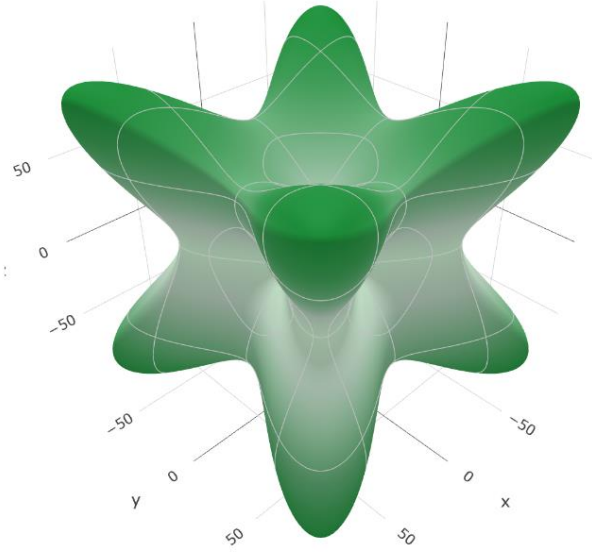
$$E = \frac{9BG^3}{3B + G} \quad (5)$$

$$G = \frac{5(C_{11} - 2C_{12})C_{44}}{3(C_{11} - 2C_{12}) + C_{44}} \quad (6)$$

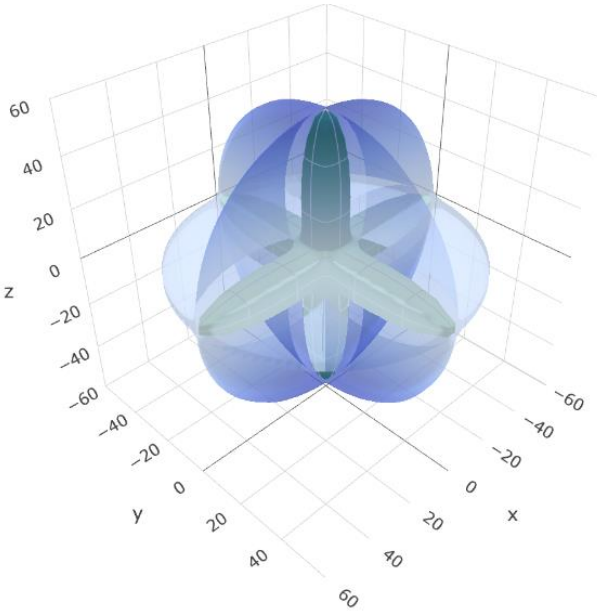
Tablo 2: BeFe₂In alaşımı için hesaplanmış Bulk Modülü (B; GPa), Shear modülü (G; GPa), Young modülü (E; GPa), B/G oranı, poisson oranı (σ), Anizotropi faktörü (A).

Malzeme	B	G	E	B/G	σ	A
BeFe ₂ In	121.92	29.30	80.87	4.16	0.38	5.42

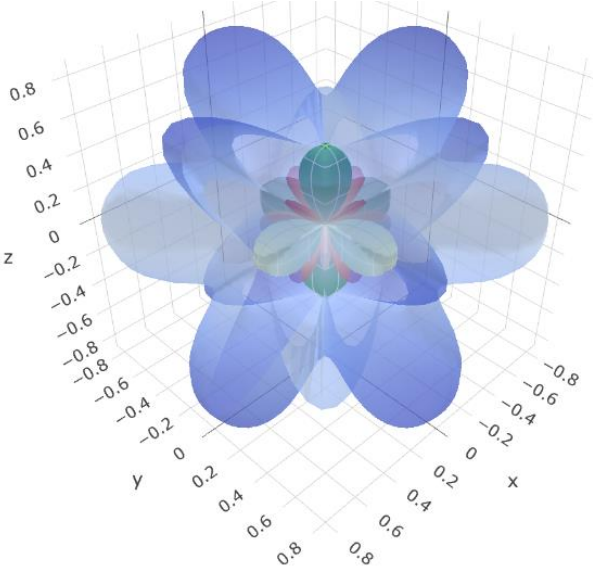
Alaşıma ait $C_{11} - C_{12}$ farkı pozitifdir. Bu fark Cauchy basıncı olarak adlandırılır ve bu değerin pozitif olması alaşımdaki bağların önemli ölçüde iyonik bağlar olduğunu anlamamızı sağlar. Alaşım için hesaplanan Poisson oranının da 0.25 komşuluğunda olması, alaşım içerisindeki bağların diğer bağlara oranla daha baskın bir şekilde iyonik karakterde olduğuna işaret eder (Bannikow ve ark., 2007). Bulk modülü'nün 100 GPa değerinden büyük olması bize alaşımın sıkışabilirliğinin az olduğunu gösterir. Young modülü değeri ne kadar büyükse malzemenin sertliğinde o denli fazla olduğu anlaşılır. BeFe_2In alaşımı için hesaplanan Young modülü 100 GPa'dan küçüktür ve buna göre alaşımın yumuşak bir karakterde olduğu düşünülmektedir. Pugh'un kriterine göre B/G oranı malzemelerin süneklik ya da kırılma eğilimi hakkında bilgi vermektedir. B/G oranı 1.75 değerinden büyükse malzemenin sünek, küçükse de kırılma eğilimi olduğu düşünülür. Burada B/G oranı alaşımın sünek bir doğaya sahip olduğunu anlamamızı sağlar (Pugh, 1954). Anizotropi bir malzemenin bazı özelliklerinin şekillenim sırasında yöne bağlı olması olarak açıklanabilir. BeFe_2In alaşımı için hesaplanan anizotropi değeri 1 den çok çok az farklıdır. Anizotropi faktörünün 1 den farklı olması nedeniyle alaşımın anizotropik yani alaşımın bazı fiziksel özelliklerinin şekillenime bağlı olarak değişeceği şeklinde yorumladık. ELATE kodları kullanılarak Young modülünün, kayma/Shear modülünün, Poisson oranının ve doğrusal sıkışma birliğinin yöne bağlılığı hesaplanarak üç boyutlu gösterimleri Şekil 4, 5 ve 6'da verilmiştir (Gaillac ve ark., 2016).



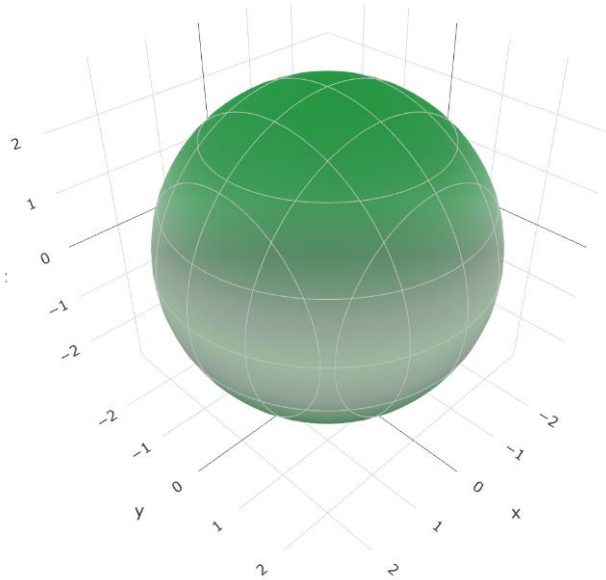
Şekil 4: BeFe₂In alaşımasının Elate kodları yardımıyla elde edilmiş Young modülünün yöne bağımlılığının üç boyutlu gösterimi.



Şekil 5: BeFe₂In alaşımasının Elate kodları yardımıyla elde edilmiş Kayma/Shear modülünün yöne bağımlılığının üç boyutlu gösterimi.



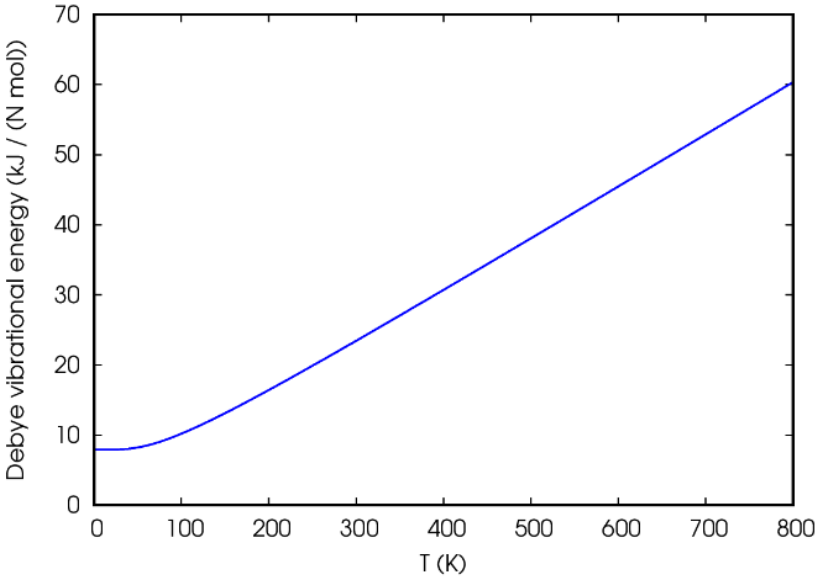
Şekil 6: BeFe₂In alaşıımının Elate kodları yardımıyla elde edilmiş Poisson oranının yöne bağımlılığının üç boyutlu gösterimi.



Şekil 7: BeFe₂In alaşıımının Elate kodları yardımıyla elde edilmiş Doğrusal sıkışabilirliğin yöne bağımlılığının üç boyutlu gösterimi.

3.4. Termal Özellikler

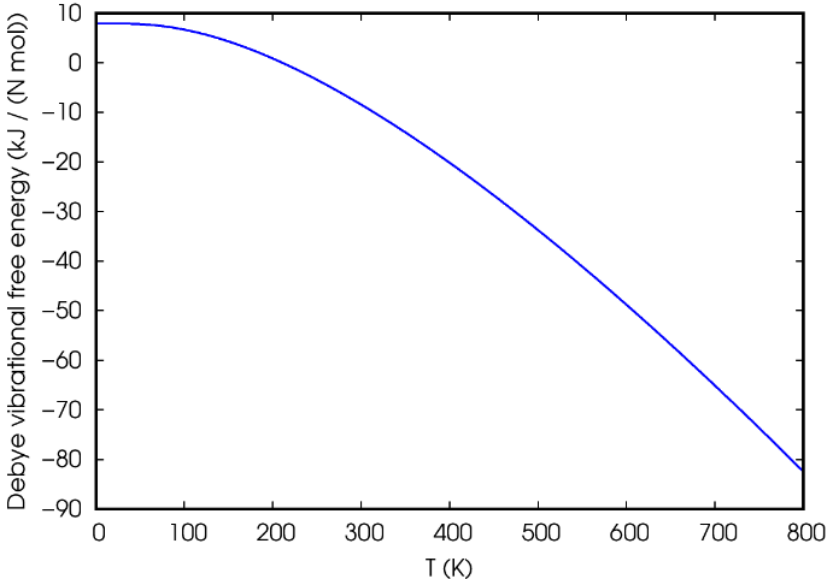
BeFe₂In alaşımının termal özellikleri Thermo Pw programı ile incelendi. Thermo Pw programı yaptığı hesaplamalarda Debye modelini baz almaktadır. Alaşımın termal özelliklerini anlayabilmek için alaşıma ait titreşim enerjisi- sıcaklık, serbest titreşim enerjisi- sıcaklık, ısı sığası-sıcaklık ve entropi sıcaklık grafikleri çizdirildi. Çizdirilen grafikler Şekil 8, 9, 10 ve 11’de verilmiştir.



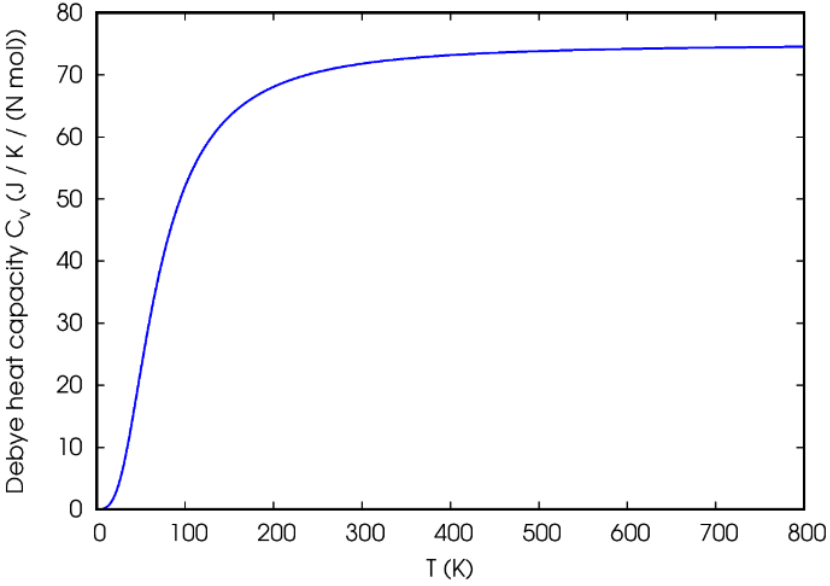
Şekil 8: BeFe₂In alaşımının titreşim enerjisi - sıcaklık grafiği

Isı alan katı maddelerin iç enerjileri artar. Artan iç enerjinin malzeme içerisindeki atomların titreşimini artırması beklenen bir durumdur. Yani sıcaklığı artan bir malzemenin iç enerjisi, dolayısıyla titreşim enerjisi de artar. Sıcaklık ile titreşim enerjisi arasındaki korelasyon şekil 8’de görülmektedir.

Katı bir malzemenin sıcaklığının artması iç enerjisinin artmasını, iç enerjinin artması da malzemenin titreşim enerjisinin artmasını sağlar. Bir malzemenin titreşim enerjisinin artması ise serbest titreşim enerjisinin azalmasına neden olur. Şekil 9’da BeFe₂In alaşımının serbest titreşim enerjisi – sıcaklık grafiği görülmektedir. Grafikte serbest titreşim enerjisinin yukarıda belirttiğimiz gibi sıcaklıkla azaldığı görülmektedir.



Şekil 9: Serbest titreşim enerjisi- sıcaklık grafiği

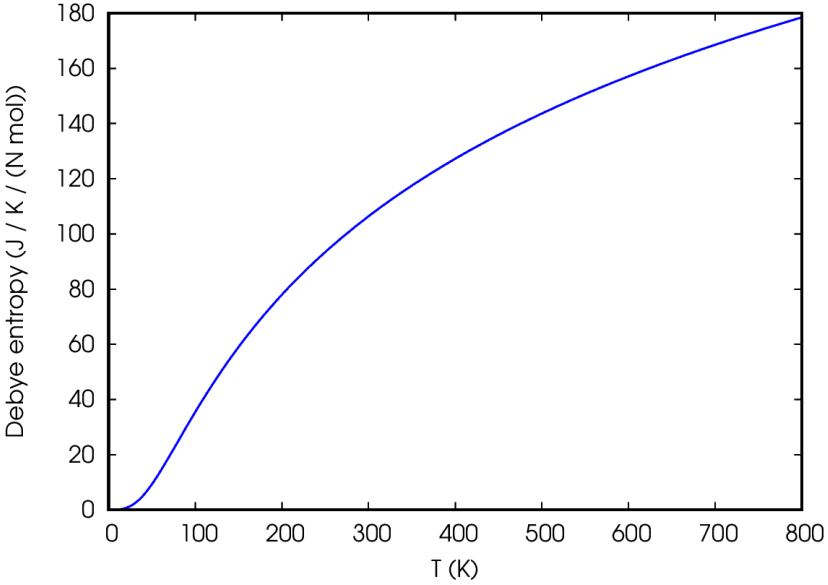


Şekil 10: Isı sığası- sıcaklık grafiği.

Şekil 10'da ki ısı sığası – sıcaklık grafiği incelendiğinde alışımda ısı sığasının bir limit sıcaklık değerine kadar arttığı sonrasında da sabit bir değer aldığı görüldü. BeFe₂In alaşımının ısı sığasının ulaştığı bu limit değer Dulong-

Petit limitidir (Petit, 1819). Alaşımın ısı sığası artan sıcaklıkla birlikte 3NR limit değerlerine kadar ulaşarak beklentimizi doğrulamış oldu.

Sıcaklığın artması ile malzeme içerisindeki iç enerji ve atomik titreşimler de artar. Bu durum malzeme içerisindeki düzensizliğin yani entropinin de sıcaklık artışı ile arttığını anlamamızı sağlar. Şekil 11’de entropinin sıcaklığa bağlı grafiği görülmektedir. Bu grafik tam da beklendiği gibi sıcaklıkla maddenin düzensizliğinin/entropisinin arttığını gösterir. Alaşımın erime sıcaklığının bir ölçütü olan Debye sıcaklığı değeri 271.520 K olarak hesaplandı.



Şekil 11: Entropi- sıcaklık grafiği

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada F-43m uzay atomik dizilime sahip olan BeFe_2In alaşımının bazı özellikleri DFT yaklaşımı kullanılarak teorik açıdan incelenmiştir. Yapılan literatür taramasında alaşıma ait deneysel ya da teorik bir çalışma rapor edilmediği görüldü. Heusler alaşımların elde edilmelerinin gerek zorluğu gerek ise maliyetli olmaları nedeniyle bu alaşımlar içerisinde spintronik ve manyetoelektronik uygulamalar gibi alanlarda umut vaad edenlerinin teorik olarak deneysel çalışmalardan önce belirlenmeleri önem arz

etmektedir. Alaşım için yapılan hesaplamalar DFT yaklaşımını kullanan Quantum Espresso programı ile gerçekleştirildi.

Alaşımın kararlı durum örgü sabiti $a_0 = 5.8085 \text{ \AA}$ olarak hesaplandı. 5.8085 \AA değeri The Open Quantum Materials Database web sitesinde BeFe_2In alaşımı için hesaplanan örgü sabiti ile % 99.87485 oranında uyumludur. Alaşımın elektronik özelliklerini anlamak için alaşıma ait elektronik bant eğrileri ve toplam- parçalı durumların yoğunluğu eğrileri (DOS) çizdirildi. Bu eğrilerin verdiği bilgiler sayesinde alaşımın net bir manyetik momentinin $4.32 \mu_B$ olduğu, iletkenlik açısından ise metalik iletken bir karaktere sahip olduğu anlaşıldı. Alaşımın elastik sabitlerinin hesaplanması sayesinde alaşıma ait yapısal ve fiziksel bazı özellikler hakkında tahminler yapma şansı bulduk. Elastik sabitleri Born kararlılık kriterlerinde yerine yazıldığında alaşımın mekanik kararlı yapıda olduğunu anladık. Ayrıca Bulk modülü Young modülü gibi modül ve bazı oranlar sayesinde alaşımın sıkışabilirliğinin az, yumuşak, sünek ve anizotropik doğaya sahip olduğu anlaşıldı. Poisson oranı değeri de alaşımın içerisindeki atomik bağlanmaların önemli ölçüde iyonik bağlanma karakterinde olduğunu gösterdi.

Alaşımın termal özelliklerini anlamak için Debye modelini kullanan Thermo Pw programında hesaplamalar yapılarak alaşımın titreşim enerjisi, serbest titreşim enerjisi, ısı sığası ve entropi değerlerinin sıcaklıkla değişimi incelendi. Alaşımın Debye sıcaklığı 271.520 K olarak hesaplandı. BeFe_2In alaşımının metalik iletken ve yüksek manyetik momentli manyetik doğası sayesinde spintronik ve manyetoelektronik uygulamalar için kullanışlı olabileceğini düşünmekteyiz.

KAYNAKÇA

- Al S., Arıkan 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., Şeşen F.E., (2024) Tam Heusler Yapıdaki Bi₂FeNi Alaşımının Esneklik, Manyetoelektronik, Yapısal ve Termodinamik Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi, *International Journal of Engineering Research and Development*, 16(2), 564-572.
- 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
- Born M., Huang K., (1965). *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Clarendon Oxford
- 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
- Giannozzi P., De Gironcoli S., Pavone P., Baroni S., (1991). Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors. *Phys. Rev. B* 43 7231
- 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
- Heusler F., Richarz F., (1903). Über Magnetische Manganlegierungen, *J. Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft* 5, 219.
- İyigor A., Örnek O., Saydam A., Arıkan N., (2023). Investigation of structural , electronic, magnetic, elastic and thermodynamic properties of MnMn₂Cr_{1-x}V_xSi ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ and 1) alloys. *Indian J Phys* 98, 1343–1353
- Kohn W., Sham L.J., (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys.*,
- Methfessel M., Paxton A., (1989) High-precision sampling for Brillouin- zone integration in metals, *Phys. Rev. B*, 40 (6),p.3616
- Nichelson B., (2023). Iron (Fe), Salem Press Encyclopedia of Science, Research Starters,
- Örnek O., İyigor A., Meriç A.S., Çanlı M., Özduran M., Arıkan N., 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

- Özdemir, A., Bozdağ, B., Sepet, H., Parlak, Y., Kocabaş, O., Ereeş, F. S., & Özdemir, C. (2015). Cytogenetic effects of 99 technetium on meristematic cells of root tips of *Vicia faba* L. and statistical comparison. *Caryologia*, 68(3), 200-206
- Özdemir, C., Ereeş, F. S., Sepet, H., Bozdağ, B., Yetişen, K., Şen, U., & Çam, S. (2012). Cytogenetic Effects of Uranium on Root Tip Cells of Fabaceae (*Cicer arietinum* L., *Phaseolus vulgaris* L., *Vigna anguiculata* L. and *Phaseolus coccineus* L.). *Middle-East J. Sci. Res*, 11(6), 791-795.
- Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M., (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.*, 77 (18), pp. 3865-3868
- Petit P., (1819). Recherches sur quelques points importants de la Théorie de la Chaleur, *Annales de Chimie et de Physique* 10395-413
- Pugh S.F., (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
- Secrets R., (2023). Gallium (Ga), Salem Press Encyclopedia of Science, Research Starters
- Sepet, H., & Çanlı, M. (2020). Concentration-and time-dependent effects of strontium on *Lens culinaris* Medik. *Botanica Serbica*, 44(2), 175-182.
- Sepet, Hakan., Çanlı, M., Özdemir, A., Bozdağ, B., & Özdemir, C. (2014). Cytogenetic Effects Of 48 Titanium (48 Ti) On Meristematic Cells Of Root Tips Of *Lens Culinaris* Med. *Pak. J. Bot*, 46(1), 101-110
- Srivastava G.P., (1990). The physics of phonons. Adam Hilger: Bristol
- Taylor T. P., Ding M., Ehler D. S., Foreman T. M., Kaszuba J. P. & Sauer N. N., (2007). 'Beryllium in the Environment: A Review', *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, Pages 439-469,
- The Open Quantum Materials Database, <https://oqmd.org/analysis/calculation/824849/>

BÖLÜM 9

LiMn₂Si FULL HEUSLER ALAŞIMIN ELEKTRONİK, MANYETİK, YAPISAL VE TİTREŞİM ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

Dr. Öğr. Üyesi Erol Albayrak¹

¹ Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Kırşehir/Türkiye, Orcid: 0000-0001-9161-9068, erol.albayrak@ahievran.edu.tr

1. GİRİŞ

1903 yılında, ferromanyetik özellik içermeyen maddelerden elde edilen bazı bileşiklerin/alaşımın ferromanyetik özellikte olduğu görüldü (Mizusaki ve ark., 2010). Bu bilgi ışığında çeşitli özelliklere sahip olan maddelerden elde edilen bileşik ya da alaşımların kendilerini oluşturan maddelerin özelliklerini taşıyabileceğini göstermiş oldu. Fredrich von Heusler'in keşfettiği özellikteki alaşımlara Heusler alaşımları adı verilmiştir (Felser ve ark., 2016). Heusler alaşımlar hakkında yayınlanan ilk raporlarda alaşımların spintronik ve manyetoelektronik cihazların yapımında kullanılabileceklerinden bahsedilmiştir. (Travers ve ark., 2023; Amudhavalli A. ve ark., 2018; Örnek O. ve ark., 2021; Mohanta S.K., 2021). Sonraki çalışmalarda alaşımların iç içe geçen birim hücrelerinden 1 tanesinin alaşımdan ayrılabilirdiği anlaşılmış ve bu şekilde 3 alt örgüden oluşan alaşımlara yarı-Heusler alaşımlar denilmiştir (Örnek O ve ark., 2024). Takip eden çalışmalarda bazı alaşımların iletkenlik ve valans bandlarının farklı özellikte olduğu anlaşılmıştır. İletkenlik ve valans bandları arasındaki bu farklı davranışların spintronik cihazların verimliliğini artırmaktadır (Galanakis ve ark., 2006). Heusler alaşımlar için yapılan hesaplamalar bu tür alaşımlar için yapılaacak deneysel çalışmalara yol göstermektedir. Çalışılan malzemenin fonon özellikleri malzemeye ait ısı iletimi, elektron-fonon etkileşimi gibi bazı fiziksel özelliklerin tespitinde önemli rol oynar. Lityum, Mangan ve silisyum elementleri, lityum iyon pillerde oldukça önemli katot malzemeleridir (Younesi ve ark., 2015; Damewood ve ark., 2015). Literatüre bakıldığında LiMn_2Si alaşımı hakkında herhangi bir çalışma olmadığı görülür. Bu çalışmanın amacı LiMn_2Si fH alaşımının yapısal, elektronik, manyetik, bazı fiziksel özellikler, termal davranışlar ve bazı titreşim özelliklerini anlamaktır. Kimyasal maddelerin yapısal özelliklerinin yanı sıra günümüzde enerji üretimi ve enerji politikaları çevre sorunları sürdürülebilirlik gibi kavramlar da önemli bir yer tutmaktadır. Çevre sorunlarının başında bitki örtüsüne yapılan tahribat gelmektedir. Enerji üretimi içinse genellikle Lityum, uranyum, teknesyum gibi kimyasal maddeler kaynak olarak kullanılmaktadır. Bu noktada enerji kaynağı olarak kullanılan bu maddelerin çevre sorunları içinde kaynak oluşturduğu görülmektedir. Yapılan birçok çalışmada bu kimyasalların çevreye, bitkilere ve dolayısı ile bitki örtüsüne ve canlılara

yapmış olduğu etkiler ele alınmıştır. Stronsiyum (Sepet ve ark., 2020), teknesyum (Özdemirve ark., 2015), titanyum (Sepetve ark., 2014) ve uranyum (Özdemir ve ark., 2012) gibi bazı metal içerikli kimyasal malzemelerin bitkilerin kromozomal yapılarını etkilediği ve gelişmesine zarar verdiği görülmüştür.

Teorik hesaplamalarda Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT), genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı ve Quantum-Espresso programı kullanılmıştır. Hesaplamalarda alaşımın optimize örgü sabiti hesaplanarak, elektronik band ve toplam durum yoğunluğu (DOS) grafikleri çizdirildi. Alaşımın fiziksel ve kimyasal bazı özelliklerinin anlaşılması için Young modülü, Bulk modülü gibi çeşitli modüllerin hesaplanması gerekmektedir. Bu modülleri elde etmek için ise alaşıma ait elastik sabitler hesaplandı. Son olarak da fonon spektrumlarının toplam ve kısmi yoğunluk grafikleri çizdirildi. Elde edilen veriler alaşımlara ait iletkenlik, manyetiklik, kırılgenlik, süneklik, termal davranışlar gibi bazı özellikleri yorumlamada kullanıldı. LiMn₂Si fH alaşımın atomik dizilimi de Fm-3m uzay grubundadır. Alaşımın diğer atomik dizilimlere karşılık gelen uzay grupları da incelenmiş ve Born kararlılık kriterlerine göre en kararlı durumlar ve fonon pozitif sonucu veren durumlar değerlendirilmeye alınmıştır.

2. HESAPLAMA YÖNTEMİ

LiMn₂Si alaşımı için 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 (Gianozzi 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;

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

olarak belirtilmiştir (Kohn & Shaum, 1965). Heusler alaşımlar hakkında yapılan bazı çalışmalarda değiş-tokuş korelasyon potansiyelinin belirlenmesi için yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) kullanılmıştır (Giannozzi ve ark., 1991). Daha sonra yapılan çalışmalarda ise LDA yaklaşımına eklemeler yapılarak geliştirilen Perdew-Burke-Ernzehof (PBE) genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı kullanılmıştır. Bu çalışmada da daha başarılı sonuçlar elde etmek için ki PBE yaklaşımı kullanıldı (Perdew ve ark., 1996). Bir den çok elektronu olan bir moleküler sistemde enerji hesaplamaları kolay değildir. Her bir elektrondan ve bu elektronların etkileşiminden gelen katkıları hesaplayabilmek için bazı yaklaşımlar gerekir. Çok elektronlu bir atom için Schrödinger denklemi eşitlik 2 de verilmiştir.

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

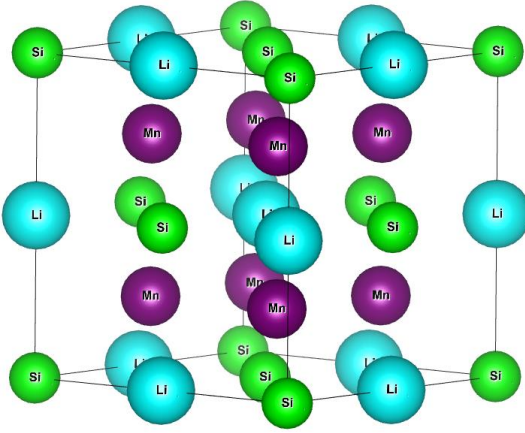
Denklemden H ve ε sırasıyla Hamilton ve enerji operatörleri olup φ ise elektronlara ait dalga fonksiyonunu temsil eder. φ dalga fonksiyonu atomun çekirdeğe yakın dolu orbitallerdeki elektronları ile değerlik elektronlarının katkılarından ibarettir. Bu dalga fonksiyonuna daha başarılı sonuçlar almak için atoma ait kor ve değerlik elektronlarının etkileşimleri de eklenmelidir. Bu etkileşimlerden gelen katkıları denkleme yapay potansiyeller olan Pseudopotansiyeller ile eklenir. LiMn₂Si alaşımına ait hesaplamalarda Pseudopotansiyeller Rappe grubundan alınmıştır (Garrity ve ark., 2014). Hesaplamalarda kullanılan dalga fonksiyonlarının genişletilmesi için cutoff değeri olarak bilinen kinetik enerji kesme değeri 40 Ry, elektronik yük yoğunluğu için kesme kinetik enerjisi 400 Ry olarak seçildi. Brillouin-bölgesindeki k-noktaları değerleri 8x8x8 olarak seçildi. Ayrıca hesaplamalarda Smearing parametresi 0.05 Ry alınarak hesaplamalar gerçekleştirildi (Methfessel ve ark., 1989). LiMn₂Si alaşımına ait termodinamik özellikleri anlamak için Termo_PW kullanıldı (Corso ve ark., 2016). Alaşımın elastik sabitleri Strain-Stress metodu kullanılarak hesaplandı (İyigör ve ark., 2023). Alaşımların dinamik kararlılığı, termal genleşme ve faz geçişleri gibi özelliklerin anlaşılabilmesi için fonon spektrumları ve bu spektrumlara ait kısmi ve toplam durum yoğunlukları incelendi. Fonon

frekanslarını hesaplamak için gerekli dinamik matrisler 5×5 q-point mesh olarak kullanıldı.

3. BULGULAR

3.1. Yapısal ve Elastik Özellikler

$L2_1$ fazında kristalleşen LiMn_2Si alaşımının çizdirilen atomik dizilimine ait birim örgü yapısı şekil 1 de gösterilmiştir.



Şekil 1. LiMn_2Si alaşımının birim hücre yapısı.

Alaşımındaki Mn atomları $(0,0,0)$ ve $(1/2, 1/2, 1/2)$ konumuna, Li atomları $(1/4, 1/4, 1/4)$ konumuna ve Si atomları $(3/4, 3/4, 3/4)$ konumuna, sırasıyla LiMn_2Al , LiMn_2Ge alaşımları için de Mn atomları $(0,0,0)$ ve $(1/2, 1/2, 1/2)$ konumuna, Li atomları $(3/4, 3/4, 3/4)$ konumuna, Al ve Ge atomları da $(1/4, 1/4, 1/4)$ konumuna yerleştirilmiştir. Atomlar bu konumlara alaşımların mekanik olarak kararlı olduğu ve fonon pozitif durumlar göz önüne alınarak yerleştirilmişlerdir.

$Fm-3m$ uzay grubunda yer alan alaşım için elde edilen kristal yapıya ait minimum enerji değeri hesaplanarak denge durumuna ait optimize edilmiş örgü sabiti $a = 5.662 \text{ \AA}$ olarak hesaplandı. Alaşım ile alakalı daha önce deneysel ve teorik herhangi bir çalışma yapılmadığından hesaplanan örgü sabiti oqmd.org web sitesinde verilen değerlerle kıyaslanabildi. Bu kıyaslamaya göre LiMn_2Si alaşımı için hesaplanan örgü sabitinin oqmd.org

web sitesinde verilen değerle %99.46 uyumlu olduğu görüldü. Alaşımın mekanik olarak kararlı olması için Born kararlılık kriterlerini sağlaması gerekir. Bu kriterler;

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

olarak ifade edilmiştir [23]. Yapılan hesaplamalardan $C_{11} = 176.05$ GPa , $C_{12} = 105.33$ GPa , $C_{44} = 109.45$ GPa olarak elde edilen elastik sabitleri incelendiğinde alaşımın mekanik kararlı olduğu anlaşıldı. Hesaplamalar sonucunda alaşıma ait elde edilen Bulk modülü (B), Young modülü (E), Shear modülü (G), B/G oranı, Poisson oranı σ , anizotropi faktörü (A), örgü parametresi a_o ve oqmd.org web sitesinden alınan referans örgü parametre değeri a_r ye ek olarak alaşım için hesaplanan Vickers sertliği H_V tablo 1 de verilmiştir.

Tablo 1: LiMn₂Si fH alaşımına ait referans örgü parametresi (a_r , Å), bu çalışmada hesaplanan örgü parametresi (a_o , Å), Bulk modülü (B , GPa), Shear modülü (G , GPa), Young modülü (E , GPa), B/G oranı, Poisson's ratio (σ), anizotropi faktörü (A), Vickers sertlik değerleri (H_V , GPa)

Malzeme	a_r	a_o	B	G	E	B/G	σ	A	H_V
LiMn ₂ Si	5.66	5.69	128.90	69.68	176.63	1.85	0.268	3.09	83.752

Hesaplanan elastik sabitleri denklem 3' te yerine yazılarak her üç alaşımında Born kararlılık kriterlerini sağladığı ve alaşımların mekanik olarak kararlı olduğu belirlendi. Tablo 1 de verilen Young modülü, Shear modülü gibi diğer nicelikler de Voight-Reuss yaklaşımına göre elastik sabitleri kullanılarak elde edildi. Bu yaklaşıma göre tablodaki nicelikler;

$$B = (C_{11} + 2C_{12}) / 3 \quad (4)$$

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

$$E = 9 \cdot B \cdot G / (3B + G) \quad (6)$$

$$\sigma = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{E}{3B} \right) \quad (7)$$

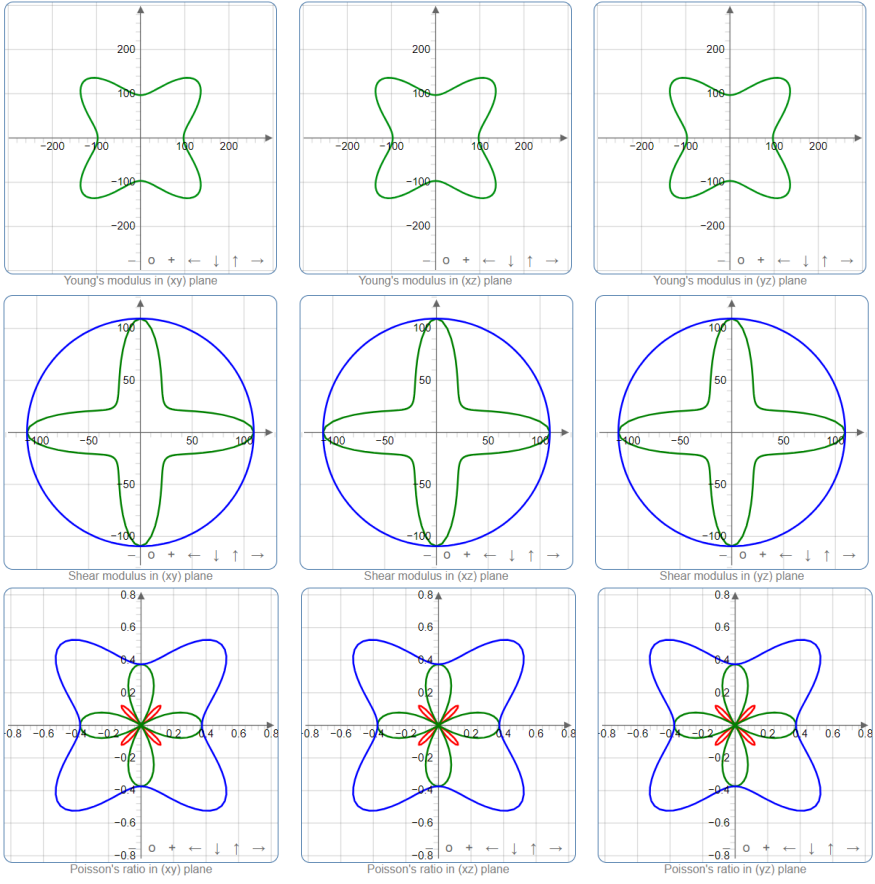
$$A = 2.C_{44} / (C_{11}-C_{12}) \quad (8)$$

Denklemleri kullanılarak hesaplandı (Örnek & Arıkan, 2016). LiMn₂Si alaşımına ait *B* değeri 100 GPa değerinden de büyüktür. Bu bilgi ışığında LiMn₂Si alaşımının sıkışabilirliğinin az olduğu söylenebilir. Benzer şekilde Young modülü (*E*) ele alınırsa LiMn₂Si alaşımının *E* değerinin 100 GPa dan büyük olduğu görüldü. Young modülü sertliğin bir ölçütüdür ve hesaplanan *E* değerlerine göre alaşımın sert doğaya sahip olduğu anlaşıldı. Alaşımın sertliğini teyit etmek için Vickers Hardness denklemi kullanıldı.

$$H_v = 2(K^2G)^{0.585} - 3 ; K = \frac{G}{B} \quad (9)$$

Hesaplanan Vickers sertlik değeri Young modülü değerinde de görüldüğü gibi yüksek değerde hesaplandı. Bu bilgi ışığında alaşımın hesaplanan Young modülü ile Vickers sertlik değerinin orantılı olduğu belirlendi. Alaşımın B/G değerleri süneklik ve kırılgenlik hakkında bilgiler verir. B/G oranının 1.75 den büyük olması malzemenin sünek bir doğaya, küçük olması da kırılgen bir doğaya sahip olduğuna bir işarettir. Bu bilgiye göre LiMn₂Si alaşımı sünek bir doğaya sahiptir.

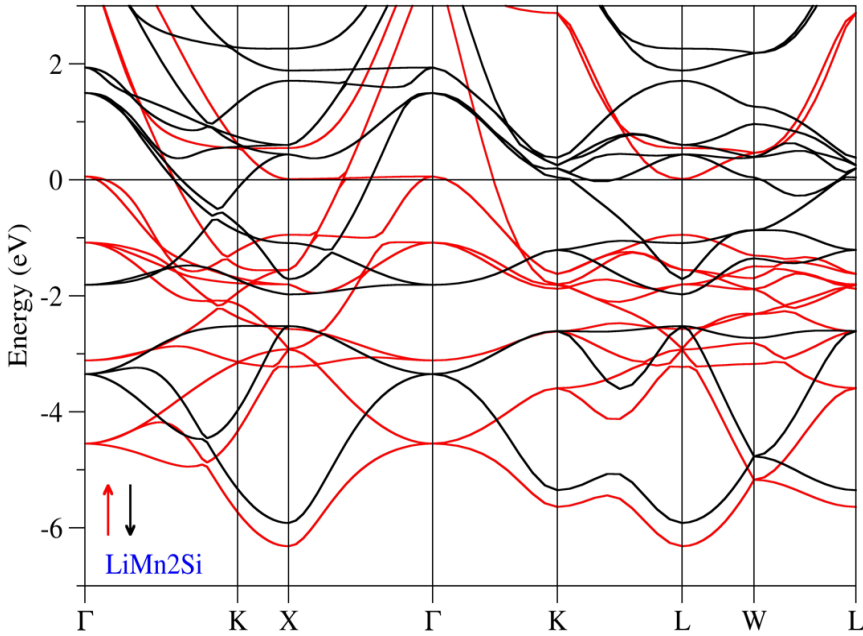
Poisson oranı (σ) 0.1 civarı olan malzemelerin atomları arasındaki bağın kovalent bağ, 0.25 civarı değerlerde bağın iyonik, 0.5 civarında ki değerlerde ise metalik bağ olduğu rapor edilmiştir [26]. Alaşım için σ değeri 0.25 civarında olduğundan bu alaşımın atomları arasındaki bağlanmalarda iyonik karakterin baskın olduğu düşünülmektedir. Malzemelerin elastik anizotropi derecesini tahmin etmek için kullanılmakta olan anizotropi faktörü *A*, 1 den farklı olarak hesaplandı. Tamamen izotropik olan malzemeler için anizotropi faktörünün değeri 1'dir. Buna göre alaşım anizotropik özellik göstermektedir. Alaşımın anizotropik olması oluşum esnasında iki boyutlu yön bağımlılığına neden olur. Young modülünün, Kayma modülü ve Poisson oranının iki boyutta yöne bağlı değişimleri ELATE kodu kullanılarak hesaplandı ve şekil 2'de gösterildi (Galliac & Pullumpi, 2016).



Şekil 2: LiMn₂Si fH alaşımına ait Young modülü, Shear modülü ve poisson oranlarının yönlere göre iki boyutta çizilmiş eğrileri.

3.2 Elektronik Özellikler

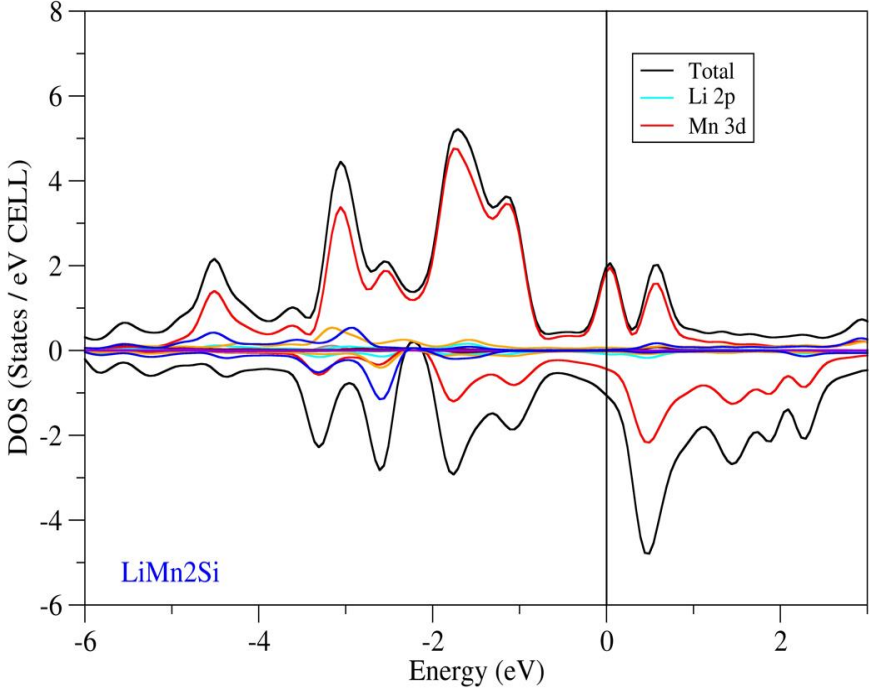
LiMn₂Si fH alaşımının elektronik özelliklerini anlamak için elektronik bant yapıları ve durumların yoğunlukları Brillouin bölgesindeki yüksek simetri eksenleri yönünde hesaplandı. Şekil 3'te hesaplanan elektronik bant yapısına ait eğriler görülmektedir.



Şekil 3: LiMn₂Si fH alaşımına ait elektronik bant grafiği.

Spin aşağı ve spin yukarı yüksek simetri yönelimlerinde valans ve iletkenlik bantlarına ait eğriler Fermi enerji seviyesini kesmekte ve herhangi bir yasak enerji aralığı görülmemektedir. Ayrıca iletkenlik ve valans bantlarına ait eğriler de birbirlerini kesmektedir. Elde edilen bu bilgilere göre iletkenlik ve valans bantlarındaki elektronların herhangi bir engelleme olmaksızın bantlar arasında alınıp verilebileceği anlaşılır. Elektronik bantlar arasında elektronların rahatça alınıp verilebilmesi alaşımın metalik iletken özellikte olduğunu gösterir.

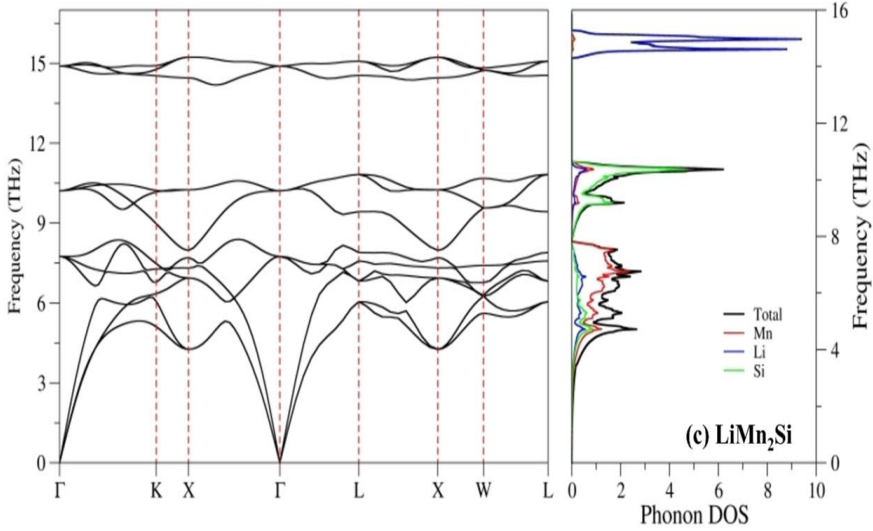
Şekil 4'te verilen durumların yoğunluğu grafiğine bakıldığında alaşımda iletkenliğe katkı, spin yukarı yöneliminde spin aşağı yönelimine göre daha fazladır. İki spin yöneliminde de iletkenliğe baskın katkı Mn atomlarının 3d orbitallerinden gelir. Bundan sonra iletkenliğe katkı sırasıyla Li atomunun 2p orbitalinden ve Mn atomunun 4d orbitalinden gelir.



Şekil 4: LiMn₂Si alaşımına ait durum yoğunluğu (DOS) grafiği.

3.3 Titreşim Özellikleri

Malzemelerin dinamik kararlılığı, termal genleşme ve bazı titreşimsel özelliklerini anlamak için fonon dispersiyon hesaplamaları önemlidir. Bu çalışmada Quantum-Espresso paket programı içerisindeki lineeer-tepki yaklaşımı kullanılarak yüksek simetri eksenlerindeki fonon dispersiyonları hesaplanmıştır. Hesaplanan değerlere göre fonon dipersiyon ile toplam ve kısmi durum yoğunluk eğrileri çizdirilmiştir. Birim hücreinde dört atom bulunan LiMn₂Si fH alaşımı için çizdirilen fonon dispersiyon ve toplam-kısmi durum yoğunluğu eğrileri (fonon DOS) Şekil 5'te gösterilmiştir.



Şekil 5: Fm-3m uzay grubunda bulunan LiMn₂Si fH alaşımına ait fonon dispersiyon eğrileri.

Alaşımın birim hücreinde dört atom olması nedeniyle her bir alaşım 12 fonon moduna sahiptir. Bu modlardan en düşük frekanslı 3 tanesi akustik modlar iken geriye kalan modlar optik fonon modlarıdır. Verilen grafiklere bakıldığında fonon dispersiyonlarının pozitif olduğu görüldü. fonon dispersiyonlarının pozitif olması sayesinde alaşımın L2₁ yapısında dinamik olarak kararlı olabilecekleri anlaşıldı. Buna ek olarak akustik modların frekanslarının Γ noktasında sıfır değerinde olmaları da alaşımın dinamik kararlı olduğuna destek olarak kabul edilebilir. Alaşımın atomlarını etkileyen net bir kuvvet olmadığı zaman atomlar kararlıdır, atomları kararlı olan alaşımlar da dinamik olarak kararlı olmaktadır. Alaşımın fonon DOS eğrileri incelendiğinde alaşım içerisindeki ağır atomların önemli ölçüde düşük frekanslarda titreştiği, hafif atomların ise daha yüksek frekanslarda titreştiği görülür. LiMn₂Si alaşımı için akustik ve düşük frekanslı optik modlara en büyük katkını Mn atomlarından, orta frekanstaki optik modlara Si atomlarından, yüksek frekanslı optik modlara ise Li atomlarından geldiği anlaşılmaktadır.

Alaşımın Γ noktasındaki maksimum titreşim frekansları 7.751 THz, 10.212 THz, 14.892 THz, X yüksek simetri eksenindeki maksimum titreşim frekansı değeri ise 15.228 THz olarak hesaplandı.

4. SONUÇLAR

Yapılan çalışmada Li ve Mn elementleri içeren ana alaşım iskeletine Si elementi eklenerek teorik olarak varlığı modellenen fH alaşımlarının kararlı durumlarına karşılık gelen minimum enerjili varyasyonlar için Quantum Espresso programı kullanılarak çeşitli hesaplamalar yapılmıştır. Öncelikle minimum enerji değerine karşılık gelen durumlara ait örgü parametreleri hesaplandı. LiMn₂Si için daha önce yapılmış teorik ya da deneysel herhangi bir çalışma olmadığından hesaplanan örgü parametre değerleri oqmd.org (oqmd.org) web sitesinde verilen teorik değerlerle kıyaslandığında bu değerlerle önemli ölçüde uyumlu olduğu görüldü. Hesaplanan elastik sabitlerinin Born kararlılık kriterlerini sağladığı ve bu açıdan alaşımın mekanik olarak kararlı olduğu görüldü. Elastik sabitleri kullanılarak elde edilen Young modülü, Bulk modülü gibi sabitler değerlendirilerek alaşımın sert bir doğaya sahip olmakla birlikte sünek olduğu değerlendirildi. Bu durum alaşım içerisindeki atomik bağlanmaların güçlü olduğuna işaret etmektedir. Poisson oranına göre atomik bağlanmalarda iyonik bağlanmaların daha baskın olduğu anlaşıldı. Bu bilgilere ek olarak alaşımın anizotropi faktörü 1 den farklı hesaplandığı için alaşımın anizotropik olduğu düşünülmektedir.

Bunlara ek olarak Thermo Pw programı vasıtasıyla hesaplanan alaşımın Debye sıcaklığı 523.381 K olarak elde edildi.

Alaşımın elektronik özelliklerini anlamak için özendirilen band ve DOS grafikleri incelenerek alaşımın metalik iletken ve manyetik momentinin sıfırdan farklı olduğu anlaşıldı. Son olarak alaşımın titreşimsel özelliklerini anlamak için çeşitli hesaplamalar yapılarak fonon dispersiyon ve fonon durum yoğunluğu (DOS) eğrileri çizdirildi. Bu eğrilere göre akustik modların frekanslarının Γ noktasında sıfır değerinde olması alaşımın dinamik kararlı olduğunu anlamamızı sağladı. DOS eğrileri alaşım içerisindeki ağır atomların önemli ölçüde düşük frekanslarda hafif atomların ise yüksek frekanslarda titreştiğini gösterdi. Alaşıma ait en yüksek titreşim frekanslarının X yüksek simetri ekseninde olduğu görüldü. Yapılan bu çalışmada LiMn₂Si alaşımı için yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen özelliklerin iyi anlaşılması ile bu alaşımın muhtemel spintronik, termal ve elektronik uygulamalarına önemli katkılar sağlayabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKÇA

- Amudhavalli A., Rajeswarapalanichamy R., Iyakutti K., (2018). Half metallic ferromagnetism in Ni based half Heusler alloys, *Computational Materials Science*, 148, 87-103
- Corso A.D., (2016). Elastic constants of beryllium: a first-principles investigation, *J. Phys: Condens Matter* 28,075401
- Damewood L., Busemeyer B., Shaughnessy M., Fong C.Y., Yang L.H., Felser C., (2015). Stabilizing and increasing the magnetic moment of half-metals: The role of Li in half-Heusler LiMnZ (Z=N,P,Si), *Physical Review B*, 91(6), 064409
- 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
- Galanakis I., Mavropoulos P., Dederichs P.H., (2006). Electronic structure and Slater–Pauling behaviour in half-metallic Heusler alloys calculated from first principles, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39(5), 765
- Garrity K.F., Bennett J.W., Rabe K.M., Vanderbilt D., (2014). Pseudopotentials for high-throughput DFT calculations, *Computational Materials Science*, 81, 0927-0256
- Giannozzi P., De Gironcoli S., Pavone P., Baroni S., (1991). Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors. *Phys. Rev. B* 43 7231
- 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
- İyigör A., Örnek O., Saydam A., Arıkan N., (2023). Investigation of structural , electronic, magnetic, elastic and thermodynamic properties of $MnMn_2Cr_{1-x}V_xSi$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ and 1) alloys. *Indian J Phys* 98, 1343–1353
- Kohn W., Sham L.J., (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys.*,
- Methfessel M., Paxton A., (1989) High-precision sampling for Brillouin- zone integration in metals, *Phys. Rev. B*, 40 (6),p.3616
- Mizusaki S., Douzono A., Ohnishi T., Nagata Y., Ozawa T.C., Samata H., Noro Y., (2010). Appearance of ferromagnetism in Heusler alloy $Ru_2Mn_{1-x}V_xGe$, *Journal of Phys.: Conf. Ser.* 200 052017
- Mohanta S. K., Tao Y., Yan X., Qin G., Chandragiri V., Li X., (2017). First principles electronic structure and magnetic properties of inverse Heusler alloys X_2YZ ($X=Cr$; $Y=Co, Ni$; $Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Sb$), *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 430, 65-69

- Örnek O., Arıkan N.,(2016). Structural, electronic, elastic, thermodynamic and phonon properties of LaX (X = Cd, Hg and Zn) compounds in the B2 phase, *International Journal of Modern Physics B*, 30(24), 1650169
- Örnek O., İyigör A., Meriç A.S., Çanlı M., Özduran M., Arıkan N.,(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
- Örnek O., Al S., İyigor A. Lafcı S., (2024). Electronic and elastic properties cubic of $LiBH_4$ and $Li(BH)_3$ as host materials for hydrogen storage. *Eur. Phys. J. B* 97, 9
- Özdemir, A., Bozdağ, B., Sepet, H., Parlak, Y., Kocabaş, O., Ereeş, F. S., & Özdemir, C. (2015). Cytogenetic effects of 99 technetium on meristematic cells of root tips of *Vicia faba* L. and statistical comparison. *Caryologia*, 68(3), 200-206
- Özdemir, C., Ereeş, F. S., Sepet, H., Bozdağ, B., Yetişen, K., Şen, U., & Çam, S. (2012). Cytogenetic Effects of Uranium on Root Tip Cells of Fabaceae (*Cicer arietinum* L., *Phaseolus vulgaris* L., *Vigna anguiculata* L. and *Phaseolus coccineus* L.). *Middle-East J. Sci. Res*, 11(6), 791-795.
- Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M., (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.*, 77 (18), pp. 3865-3868
- Sepet, H., & Çanlı, M. (2020). Concentration-and time-dependent effects of strontium on *Lens culinaris* Medik. *Botanica Serbica*, 44(2), 175-182.
- Sepet, Hakan., Canli, M., Özdemir, A., Bozdağ, B., & Özdemir, C. (2014). Cytogenetic Effects Of 48 Titanium (^{48}Ti) On Meristematic Cells Of Root Tips Of *Lens Culinaris* Med. *Pak. J. Bot*, 46(1), 101-110
- Tavares S. S., Yang K., Meyers M. A., (2023). Erratum to Heusler alloys: Past, properties, new alloys, and prospects, *Progress Mater. Sci.* 132, 101017
- The Open Quantum Materials Database, <https://oqmd.org/analysis/calculation>
- Younesi R., and Veith G., Johansson P., Edström K., Vegge T., (2015). Lithium salts for advanced lithium batteries: Li–metal, Li–O₂, and Li–S, *Energy & Environmental Science*, 8(7), 1905-1922

BÖLÜM 10

Li₂MgGa HEUSLER ALAŞIMININ YAPISAL VE ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Doç. Dr. Abdullah Candan¹
Doç. Dr. Ahmet İYİGÖR²

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 Makine ve Metal Teknolojileri Bölümü, 0000-0002-5996-6286

1. GİRİŞ

Heusler tipi malzemeler 1903 yılında Friedrich Heusler tarafından CuMn alaşımına 3. grup elementinin eklenmesiyle keşfedildi (Heusler, 1903). Heusler tipi alaşımlar inter-metaliktir. Metallerin oluşturduğu alaşımlardaki yapısal etkinliklerinin hem yalnız başlarına hem de diğer etkileşimleriyle birlikte değerlendirilmesi oldukça önemlidir (Sepet & Çanlı, 2020). Genel olarak, Heusler alaşımları X_2YZ (Tam-Heusler) veya XYZ (yarı-Heusler) genel formülleri ile karakterize edilirler. Burada X ve Y geçiş metalleri grubundan iken Z elementi III, IV veya V grubundan bir elementidir (ARIKAN et al., 2024; İyigör et al., 2024). Kübik Heusler alaşımları X_2YZ genellikle Cu_2MnAl tipi faza veya Hg_2CuTi tipi faza sahiptir. Uzay grubu $Fm-3m$ olan kübik fazda ($AlCu_2Mn$ tipi), X, Y ve Z atomları sırasıyla $(1/4, 1/4, 1/4)$, $(0, 0, 0)$ ve $(1/2, 1/2, 1/2)$ konumlarına yerleştirilir. Uzay grubu $F-43m$ olan $CuHg_2Ti$ tipi kübik faz ise; aynı periyottaki Y elementinin nükleer yükü X elementinden büyük olduğunda gözlenir, X atomları 4a $(0, 0, 0)$ ve 4c $(1/4, 1/4, 1/4)$ pozisyonlarında, Y ve Z atomları ise sırasıyla 4b $(1/2, 1/2, 1/2)$ ve 4d $(3/4, 3/4, 3/4)$ pozisyonlarında yer alır.

Li ve Mg gibi hafif elementler içeren alaşımlar, hidrojen depolama potansiyeli nedeniyle ilgi çekici malzemeler olmuştur (Herbst & Meyer, 2010). Bundan dolayı, son yıllarda Lityum içeren Heusler ve yarı-Heusler malzemelerinin temel fiziksel özellikleri üzerine yapılan çalışmaların önemli ölçüde arttığı gözlenmiştir. Li_2MgTt ($Tt = Si, Ge, Sn, Pb$) (Pauly et al., 1968; Ramsey, 1961; Stoiber et al., 2017) üçlü bileşikleri hidrojen depolama (Herbst & Meyer, 2010) ve lityum iyon iletkenliği (Moriga et al., 2000) konularında yeni malzemelere olan artan talep doğrultusunda incelenmiş ve böylece bu bileşiklerin elektrot malzemesi olarak kullanımı hedeflenmiştir. Diğer bir çalışmada, A_2MX ($A = Li; M = Rh, Pd, Ir, Pt; X = Al, Ga, In$) üçlü intermetalik bileşiklerinin elektronik yapıları yerel yoğunluk yaklaşımı içerisinde yoğunluk-fonksiyonel teorisi ile araştırılmıştır (Drews-Nicolai & Hohlneicher, 2001). Çalışmalarında ilgili bileşiklerin metal ligand etkileşimindeki artışın ayrıntılarını ortaya koydular. 2011 yılında yapılan bir çalışmada, yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanılarak Li_3Sb , Li_3Bi , Li_2NaSb ve Li_2NaBi bileşiklerinin elastik ve elektronik özellikleri hesaplandı (Kalarasse et al., 2011). Bu bileşikler için hesaplanan bant aralıklarının dolaylı olduğu ve

bu bant aralığı değerlerinin Li_3Sb – Li_2NaSb – Li_3Bi – Li_2NaBi şeklinde azalış gösterdiği bildirildi. İlk prensip metot kullanılarak yapılan bir diğer çalışmada ise Li_2TlBi ve Li_2InBi (He et al., 2019) kristallerinin oda sıcaklığında termoelektrik uygulamalar için umut verici malzemeler olduğu öne sürüldü. Li_2CaSn ve Li_2CaPb bileşiklerinin genelleştirilmiş gradiyent yaklaşımı ile yapısal elektronik ve titreşimsel özellikleri analiz edildi ve Li_2CaPb bileşiğinin 38 kbar basınç uygulandığında dinamik olarak kararlı olduğu vurgulandı (Gulebaglan, 2020). Bildiğimiz kadarıyla üçlü Li_2MgGa Heusler alaşımı ile ilgili herhangi bir çalışma yoktur.

Bu çalışmanın amacı, Li_2MgGa Heusler alaşımının hem CuHg_2Ti hem de AlCu_2Mn tipi kristal fazları için yapısal ve elektronik özelliklerinin ortaya çıkarılmasıdır. Bu alaşımın temel fiziksel özelliklerinin tespitinde ab-initio hesaplama metodlarından olan Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi kullanılmıştır.

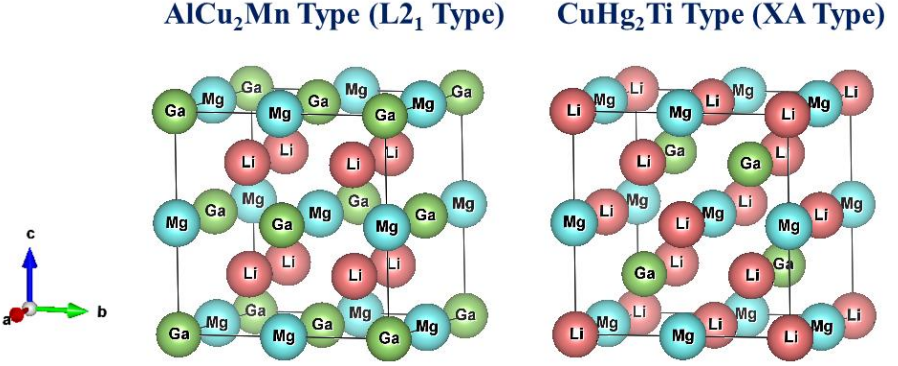
2. METOT

Bu çalışmadaki tüm hesaplamalarda, Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA) ile Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi çerçevesinde çalışan Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) paketi kullanıldı (Blöchl, 1994; Hohenberg & Kohn, 1964; Kohn & Sham, 1965; Kresse & Furthmüller, 1996; Kresse & Hafner, 1993). Çalışılan alaşımdaki atomlara Perdew, Burke ve Ernzerhof (PBE) tipi (Perdew et al., 1996) psödo-potansiyeller atandı. Li_2MgGa Heusler alaşımını meydana getiren Li, Mg ve Ga atomlarının değerlik elektron konfigürasyonları sırasıyla $2s^1$, $3s^2$ ve $4s^2p^1$ 'dir. Birinci Brillouin Bölgesi hesaplamaları için $12 \times 12 \times 12$ Monkhorst-Pack (Monkhorst & Pack, 1976) k-noktası seçildi ve alınan kesme enerjisi değeri 600 eV'dir. Optimizasyon işlemi, atomlar için uygun atom konumlarına ve her bir atoma uygulanan kuvvet 10^{-7} eV/Å'den az olana kadar devam etti. Tekrarlı Kohn-Sham çözümleri için, ardışık tekrarlar arasındaki enerji değişiminin 10^{-8} eV'den az olması durumunda toplam enerjinin yakınsadığı kabul edildi.

3. ARAŞTIRMA VE BULGULAR

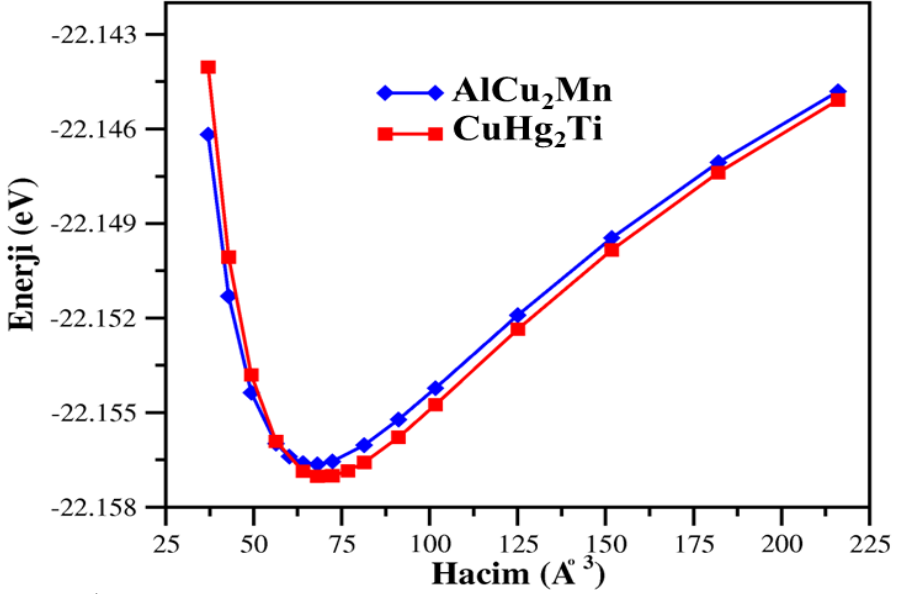
3.1. Yapısal Özellikler

Yapısal görünümde, bu Li_2MgGa Heusler alaşımı için, CuHg_2Ti fazı (uzay grubu $F-43m$, XA yapısı olarak bilinir) ve AlCu_2Mn fazı (uzay grubu $Fm-3m$, L_2 yapısı olarak bilinir) benimsendi. CuHg_2Ti fazı için Li atomları $(0, 0, 0)$ ve $(0,25, 0,25, 0,25)$ noktalarında yer alır; Mg ve Ga atomları sırasıyla $(0,5, 0,5, 0,5)$ ve $(0,75, 0,75, 0,75)$ noktalarında yer alır. Diğer taraftan, AlCu_2Mn fazı için ise, Li atomları $(0, 0, 0)$ ve $(0,5, 0,5, 0,5)$ noktalarında, Mg ve Ga atomları ise $(0,25, 0,25, 0,25)$ ve $(0,75, 0,75, 0,75)$ noktalarında yer alır (Örnek et al., 2021; Özduran et al., 2020). Söz konusu kristal fazlar Şekil 1’de karşılaştırılmalı olarak verilmiştir.



Şekil 1: L_2 tipi ve XA tipi için üç boyutlu kristal yapılar.

Li_2MgGa 'nın dengedeki yapısal parametrelerini belirlemek için hem CuHg_2Ti hem de AlCu_2Mn fazlarında GGA yaklaşımı kullanılarak hesaplamalar gerçekleştirildi. Bu iki farklı faz için hacme karşılık hesaplanan toplam enerjilerin değişim grafikleri Şekil 2’de çizdirildi. Şekil 2’den açıkça görüleceği üzere, CuHg_2Ti tipi fazın AlCu_2Mn fazından enerjik açıdan daha kararlı olduğu belirlendi. Beklenildiği gibi X_2YZ bileşiklerinde, Y'nin atom numarası X'in atom numarasından büyükse, prototip olarak CuHg_2Ti tipinde bir Ters Heusler yapısı ($F-43m$, uzay grubu no. 216) gözlenmiştir (Xing et al., 2009).



Şekil 2: İncelenen alaşımın CuHg₂Ti ve AlCu₂Mn fazlarında toplam enerjilerin hacme göre değişimi.

Her bir kristal faz için, toplam enerjinin minimum olduğu hacim değeri ve bu hacim değerine karşılık gelen denge durumundaki örgü sabiti belirlendi. CuHg₂Ti ve AlCu₂Mn fazları için belirlenen örgü sabitlerine ilave olarak hacim modülleri (K_0) ve hacim modüllerinin basınca göre türevi (K'_0) aşağıdaki Murnaghan durum denklemine (Murnaghan, 1944) fit edilerek hesaplandı.

$$E(V) = E_0 + \frac{K_0 V}{K'_0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{K'_0} \frac{1}{K'_0 - 1} + 1 \right] - \frac{K_0 V_0}{K'_0 - 1} \quad (1)$$

Burada; E_0 temel durum enerjisi, K_0 hacim modülü, K'_0 hacim modülünün basınca göre birinci türevi ve V_0 ise birim hücre hacmini temsil eder. Li₂MgGa Heusler alaşımı için örgü sabiti, hacim modülü ve hacim modülünün türevi CuHg₂Ti kristal fazı için sırasıyla 6.53 Å, 36.6 GPa ve 4.42; AlCu₂Mn kristal fazı için sırasıyla 6.439 Å, 31.5 GPa ve 4.01 olarak hesaplandı. Literatürde yapısal parametreler ile ilgili herhangi bir veri bulunmadığından dolayı karşılaştırma yapılamadı. Ayrıca, incelenen üçlü

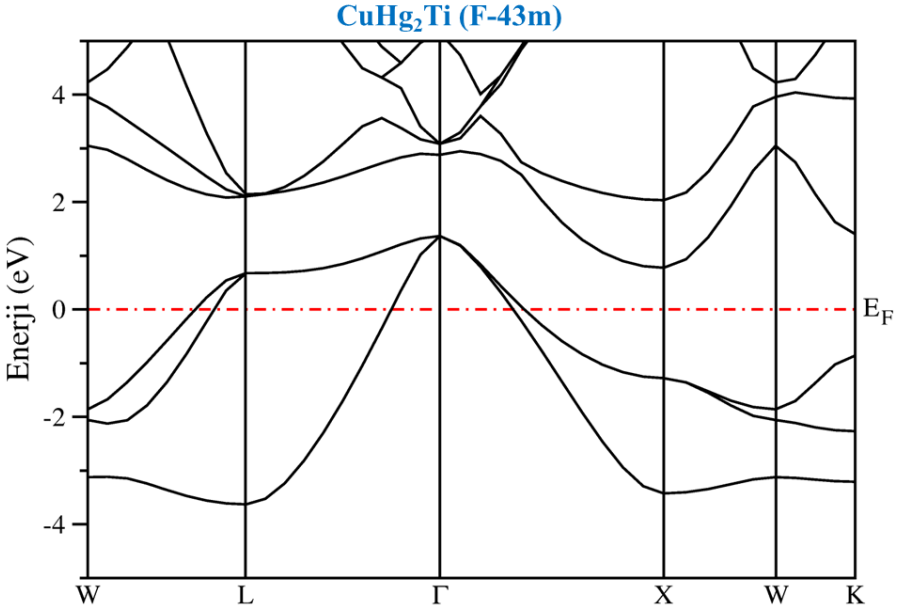
Li_2MgGa alaşımının kimyasal kararlılığını ifade etmek için, tüm fazlar için oluşum entalpileri (ΔH_f) hesaplandı. Hesaplanan oluşum entalpi değerleri, herhangi bir yapısal fazda bir kristalin enerjik açıdan en kararlı fazını belirlemek için de bir gösterge olarak kullanılabilir (Raïâ et al., 2022). Oluşum entalpisi çalışılan alaşım için şu şekilde tanımlanır:

$$\Delta H_f = E_{\text{Li}_2\text{MgGa}}^{\text{total}} - [2E_{\text{Li}}^{\text{bulk}} + E_{\text{Mg}}^{\text{bulk}} + E_{\text{Ga}}^{\text{bulk}}] \quad (2)$$

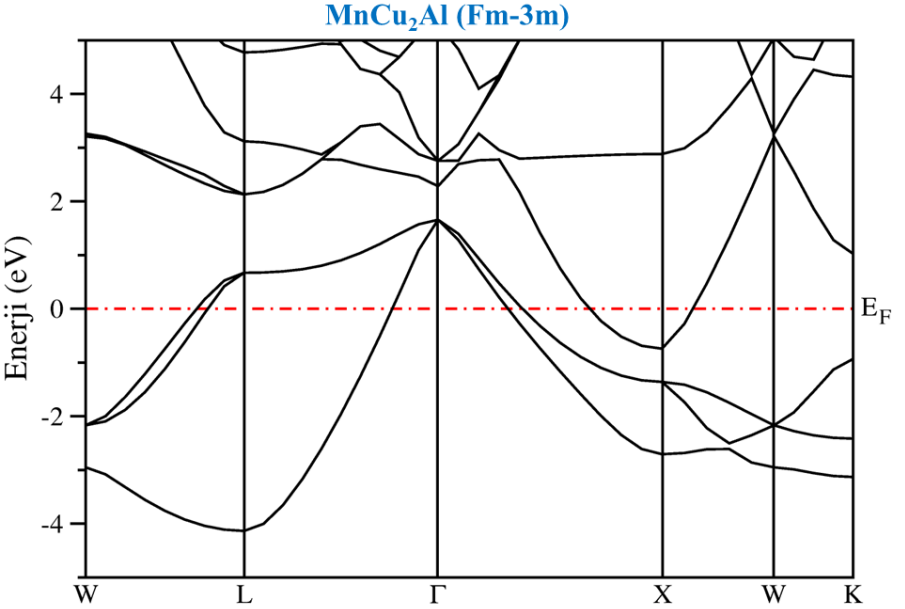
CuHg_2Ti ve AlCu_2Mn kristal fazları için birim hücredeki atom başına hesaplanan oluşum entalpileri sırasıyla -0.24 eV ve -0.20 eV'dir, bu da ele alınana iki fazın negatif entalpi değerlerine sahip olması nedeniyle kimyasal olarak kararlı olduğunu gösterir. Ayrıca bulunan bu değerlere göre de Li_2MgGa alaşımı için en kararlı faz CuHg_2Ti 'dir.

3.2. Elektronik Özellikler

İncelenen üçlü Heusler alaşımı için yüksek simetri noktaları boyunca elektronik bant yapıları, denge konumundaki örgü sabitleri kullanılarak elde edildi. CuHg_2Ti ve AlCu_2Mn kristal fazları için yüzey merkezli kübik örgünün Brillouin bölgesinde W-L- Γ -X-W-K yüksek simetri noktaları boyunca hesaplanan elektronik bant değerleri sırasıyla Şekil 3 ve Şekil 4'de verildi. Bu şekillerde Fermi enerji seviyesi 0 eV alınarak kesikli kırmızı çizgilerle gösterildi. Her iki faz için çizdirilen elektronik bant grafikleri incelendiğinde Fermi enerji seviyesi ($E_F = 0$ eV) aşağısında konumlanan valans bantları ile Fermi enerji seviyesi ($E_F = 0$ eV) yukarısında konumlanan iletkenlik bantlarının birbirleri ile çakıştıkları belirgin bir şekilde görülmektedir. Dolayısıyla bu bileşiğin hem CuHg_2Ti hem de AlCu_2Mn fazları için $E_F = 0$ eV seviyesinde herhangi bir bant boşluğu yoktur. Sonuç olarak, Li_2MgGa alaşımının her iki kristal fazının da metalik özellik sergilediği söylenebilir.

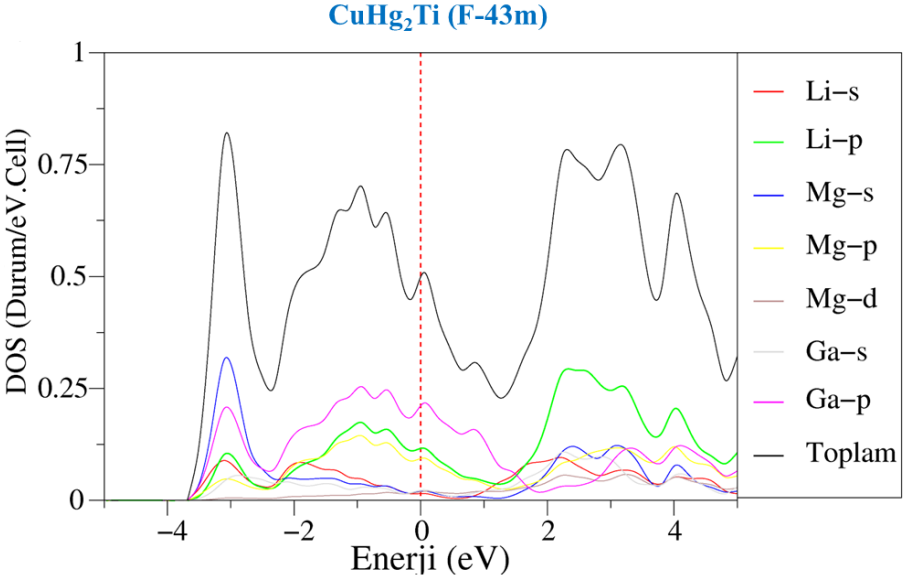


Şekil 3: Li₂MgGa üçlü Heusler bileşiği için CuHg₂Ti kristal fazındaki elektronik bant eğrileri.

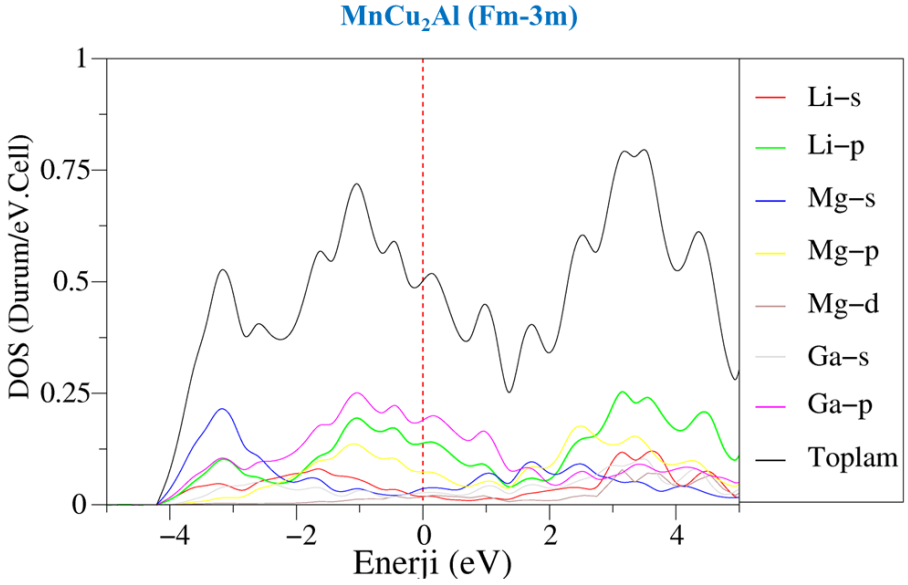


Şekil 4: Li₂MgGa üçlü Heusler bileşiği için AlCu₂Mn kristal fazındaki elektronik bant eğrileri.

Li_2MgGa alaşımını oluşturan her bir atomun CuHg_2Ti ve AlCu_2Mn kristal fazlarında toplam durum yoğunluğuna (TDOS) verdiği katkıyı ortaya çıkarmak için kısmi durum yoğunluk eğrileri (PDOS) için sırasıyla Şekil 5 ve Şekil 6'da resmedilmiştir. Hem Şekil 5 hem de Şekil 6'da Fermi enerjisi 0 eV alınarak kesikli kırmızı çizgilerle gösterildi. Bu çizdirilen şekiller neredeyse birbirinin aynısıdır. Her iki şekilden de açıkça görüldüğü üzere $E_F = 0$ eV seviyesinde durum yoğunlukları sürekli değer aldığından Li_2MgGa alaşımı için incelenen her iki fazda metalik olduğu sonucu çıkarılabilir. Metalikliğe en büyük katkıyı Fermi enerjisi seviyesinde Li- p ve Ga- p orbitallerinin sahip olduğu elektronlar verir. Fermi enerjisi seviyesinin aşağısında -4 ile -2 eV arasındaki keskin tepeyi Mg- s ile birlikte Ga- p orbitalleri oluşturmuştur. Fermi enerjisi seviyesinin yukarılarına doğru gidildiğinde yani iletkenlik bantlarındaki tepelerin tüm orbitallerin katkısıyla meydana geldiği görülmektedir.



Şekil 5: Li_2MgGa üçlü Heusler alaşımının CuHg_2Ti kristal fazında hesaplanan toplam ve kısmi durum yoğunlukları.



Şekil 5: Li₂MgGa üçlü Heusler alaşımının AlCu₂Mn kristal fazında hesaplanan toplam ve kısmi durum yoğunlukları.

4. SONUÇLAR

Li₂MgGa üçlü Heusler alaşımının temel fiziksel özelliklerinden yapısal ve elektronik özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisine dayalı ilk prensipler yaklaşımı kapsamında incelenmiştir. Li₂MgGa alaşımı için farklı hacimler altında hem L2₁ tipi (AlCu₂Mn tip) hem de XA tipi (CuHg₂Ti tip) kristal fazları için ayrı ayrı toplam enerjiler hesaplandı. Li₂MgGa alaşımı için gerçekleştirilen yapısal hesaplamalar sonucunda hem toplam enerji hem de oluşum entalpisinin daha düşük olması nedeniyle CuHg₂Ti fazı AlCu₂Mn fazından daha kararlıdır. Li₂MgGa üçlü Heusler alaşımı için gerçekleştirilen elektronik hesaplamalardan hem XA tipi (CuHg₂Ti) hem de L2₁ tipi (AlCu₂Mn) kristal fazların metalik karaktere sahip olduğu görüldü.

KAYNAKÇA

- ARIKAN, N., ÖRNEK, O., İYİGÖR, A., & ÇANLI, M. (2024). Investigation on the structural, elastic, electronic, thermodynamic, and vibrational properties of the full Heusler Sc₂XAl (X= Cd and Zn): An ab initio study. *Physica B: Condensed Matter*, 416492.
- Blöchl, P. E. (1994). Projector augmented-wave method. *Physical review B*, 50(24), 17953.
- Drews-Nicolai, L., & Hohlneicher, G. (2001). Electronic structure calculations for the ternary intermetallic compounds A₂MX and AMX₂ (A= Li; M= Rh, Pd, Ir, Pt; X= Al, Ga, In) using density-functional theory. *Journal of alloys and compounds*, 316(1-2), 1-17.
- Gulebaglan, S. E. (2020). Structural electronic and vibrational properties analysis of Li₂CaX (X= Sn, Pb) heusler alloys: a comparative study. *Materials Research Express*, 7(5), 056523.
- He, J., Xia, Y., Naghavi, S. S., Ozoliņš, V., & Wolverton, C. (2019). Designing chemical analogs to PbTe with intrinsic high band degeneracy and low lattice thermal conductivity. *Nature communications*, 10(1), 719.
- Herbst, J., & Meyer, M. (2010). Structural, electronic, and hydriding properties of Li₂MgSi. *Journal of alloys and compounds*, 492(1-2), 65-68.
- Heusler, F. (1903). Verhandlugen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, sec. 5.
- Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B), B864.
- İyigör, A., Örnek, O., Saydam, A., & Arıkan, N. (2024). Investigation of structural, electronic, magnetic, elastic and thermodynamic properties of Mn₂Cr_{1-x}V_xSi (x=0, 0.25, 0.5, 0.75 and 1) alloys. *Indian Journal of Physics*, 98(4), 1343-1353.
- Kalarasse, L., Bennecer, B., & Kalarasse, F. (2011). Elastic and electronic properties of the alkali pnictide compounds Li₃Sb, Li₃Bi, Li₂NaSb and Li₂NaBi. *Computational materials science*, 50(10), 2880-2885.
- Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A), A1133.
- Kresse, G., & Furthmüller, J. (1996). Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational materials science*, 6(1), 15-50.
- Kresse, G., & Hafner, J. (1993). Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Physical review B*, 47(1), 558.
- Monkhorst, H. J., & Pack, J. D. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical review B*, 13(12), 5188.

- Moriga, T., Watanabe, K., Tsuji, D., Massaki, S., & Nakabayashi, I. (2000). Reaction mechanism of metal silicide Mg₂Si for Li insertion. *Journal of Solid State Chemistry*, 153(2), 386-390.
- Murnaghan, F. D. (1944). The compressibility of media under extreme pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 30(9), 244-247.
- Örnek, O., İyigör, A., Meriç, A., Çanlı, M., Özduran, M., & Arıkan, N. (2021). First-Principle investigations of (Ti_{1-x}V_x)₂FeGa alloys. A study on structural, magnetic, electronic, and elastic properties. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 95(13), 2592-2599.
- Özduran, M., Candan, A., Akbudak, S., Kushwaha, A., & İyigör, A. (2020). Structural, elastic, electronic, and magnetic properties of Si-doped Co₂MnGe full-Heusler type compounds. *Journal of alloys and compounds*, 845, 155499.
- Pauly, H., Weiss, A., & Witte, H. (1968). CUBIC-FACE-CENTERED ALLOYS OF COMPOSITION LI₂MGX WITH BODY-CENTERED SUBSTRUCTURE. *ZEITSCHRIFT FÜR METALLKUNDE*, 59(5), 414-&.
- Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 3865.
- Raiâ, M. Y., Masrouf, R., Hamedoun, M., Kharbach, J., Rezzouk, A., Hourmatallah, A., Benzakour, N., & Bouslykhane, K. (2022). Stability, magnetic, electronic, elastic, thermodynamic, optical, and thermoelectric properties of Co₂TiSn, Co₂ZrSn and Co₂HfSn Heusler alloys from calculations using generalized gradient approximation techniques. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 33(25), 20229-20256.
- Ramsey, W. (1961). The compound Li₂MgPb. *Acta Crystallographica*, 14(10), 1091-1092.
- Sepet, H., & Çanlı, M. (2020). Concentration-and time-dependent effects of strontium on *Lens culinaris* Medik. *Botanica Serbica*, 44(2), 175-182.
- Stoiber, D., Bobnar, M., Höhn, P., & Niewa, R. (2017). Lithium alkaline earth tetrelides of the type Li₂AeTt (Ae= Ca, Ba, Tt= Si, Ge, Sn, Pb): synthesis, crystal structures and physical properties. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 72(11), 847-853.
- Xing, N., Gong, Y., Zhang, W., Dong, J., & Li, H. (2009). First-principle prediction of half-metallic properties for the Heusler alloys V₂YSb (Y= Cr, Mn, Fe, Co). *Computational materials science*, 45(2), 489-493.

BÖLÜM 11

Na(BH)₃ MALZEMESİNİN YAPISAL, ELEKTRONİK, MEKANİK VE HİDROJEN DEPOLAMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Doç. Dr. Osman ÖRNEK¹
Süleyman LAFCI²

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

² Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İleri Teknolojiler Anabilim Dalı, Kırşehir, Türkiye, 0000-0002-2081-5181, suleymanlafci@gmail.com

1. GİRİŞ

Karbon içermeyen yenilenebilir kaynakları artırmak; karbon bazlı yakıtların kullanımını, küresel ısınma ve kirliliğin etkilerini azaltmak için mantıklı ve umut verici bir yaklaşımdır. Kimya endüstrisi, enerji ve ulaşım için daha yaygın hidrojen kullanımını gerektirmektedir. Bu hedefe ulaşmanın bir yolu, hidrojeni enerji üreten alanlara entegre etmektir. Fosil yakıt tüketiminin ve çevre kirliliğinin artması, insanların sürekli olarak alternatif ürünlere yönelmesine neden olmaktadır. Bu durumda, hidrojen enerjisi, fosil yakıtlara alternatif olarak en iyi seçenek olarak görülebilir. Yüksek maliyetleri ve düşük yoğunlukları nedeniyle sıvı hidrojen ve gaz hidrojen tankları hidrojeni depolamak için iyi seçenekler değildir. Genellikle yakıt olarak kullanılan hidrojen enerjisinin daha verimli ve ekonomik bir şekilde depolanması ve taşınması için yeni malzemelerin geliştirilmesi açısından çok önemlidir (Hu, 2013; Luo et al., 2011). Hidrojenin üretiminin yanı sıra depolama süreçleri de iyileştirilmesi gereken çalışma alanları arasındadır (Danışmaz & Zubairi, 2022). Günlük yaşamda ihtiyaçlarımızı karşılamak için enerjiye duyulan aşırı istek, dünya çapında politikacılar, hükümetler ve bilim adamları tarafından artan bir endişe kaynağı haline geldi. Özellikle acil eylem ve yatırım gerektiren önemli konular arasında petrol rezervlerinin tükenmesi, fiyatlardaki dalgalanmalar ve kullanımdan kaynaklanan çevresel zararlar yer almaktadır (Guo, Tang, Henzie, vd., 2017). Enerji kaynaklarının karşılanabilirliği, bolluğu ve çevre dostu olması hakkında araştırmaların hızla tamamlanması zorunludur (Tan vd., 2018). Özellikle, fosil yakıtların tüketilmesinden kaynaklanan küresel iklim ve çevredeki olumsuz değişimler, modern ve çevre dostu enerji üretim kaynaklarının araştırılmasını teşvik etmektedir (Hasan, vd., 2022). Ayrıca, modern toplumların büyümesi için uluslararası alanda önemli miktarda enerjiye ihtiyaç duyulmaktadır. Sonuç olarak, gri veya yeşil hidrojenin üretilmesi bu hedefe ulaşmada yardımcı olabilir. Bununla birlikte, hidrojenin hem bir enerji taşıyıcısı olarak kullanılması hem de depolanması mümkündür. Herkesin bildiği gibi, dünya üzerinde çok sayıda hidrojen depolanmıştır ve su hidrojenin yanmasının ana ürünüdür. Hidrojeni yaygın olarak kullanmanın en büyük engeli depolama malzemeleriyle ilgili sorunlardır. Küresel olarak daha yeşil bir dünyaya doğru ilerlerken, verimli enerji depolama için uygun bir malzeme bulmak

zorlaşmaktadır. Yüksek hidrojenasyon ve dehidrojenasyon kinetiği, uygun fiyatlarda ve güvenlik ihtiyaçlarını karşılayan bir malzeme bulmak zordur. Yakıt hücrelerinde, özellikle katı oksit yakıt hücrelerinde ve polimer elektrolitlerde hidrojen kullanımı otuz yıldan uzun süredir sürekli araştırma konusu olmuştur. Hidrojen kullanımına ilişkin mevcut araştırmanın bir sonraki aşaması hidrojenin taşınması ve depolanmasını içerir. Mevcut koşullar göz önüne alındığında, hidrojeni depolamak için yüksek basınçlı sıkıştırma ve sıvılaştırma yöntemlerinin etkisiz olduğu ve yüksek gravimetrik yoğunluklara sahip katı hal hidrojen depolama sistemleri üzerinde son yıllarda pek çok araştırma ve geliştirme çalışmaları devam etmektedir (Niaz vd., 2015). Metal organik çerçeveler ve karmaşık hidritler, hidrojen depolamak amacıyla son zamanlarda yapılan araştırmaların konusu olmuştur (Chen ve Zhu, 2008; Jena, 2011; Orimo ve diğerleri, 2007). Güçlü hidrojen adsorpsiyonu ve desorpsiyonu dikkat çekmiştir (Sreedhar vd., 2018). Ancak, temel yapısal ve elektriksel incelemeler, teorik modelleme ve katı hal hidrojen araştırmasının hedefi, teorik sonuçların pratik uygulamalar üzerine araştırma ve geliştirme çalışmalarını hızlandırma amacını taşımaktadır.

Yıllar içinde küresel elektrik sektörü, özellikle tedarik endüstrisi, özelleşme ve temiz, kirlilik içermeyen yenilenebilir enerji kaynaklarına geçiş gibi iki ana faktörden kaynaklanan önemli yapısal ve sistematik değişiklikler yaşarken, değişen iklim koşulları nedeniyle enerji tahminleri güç şebekesi yönetiminde kritik bir rol haline gelmiştir (Salihi & Danışmaz, 2023). Zamanın, altyapının ve maliyetli laboratuvar ekipmanlarının çoğu, deneysel çalışmalara dayanan yeni malzemelerin keşfi ve incelenmesi için gereklidir. Kuantum mekaniği ve yüksek performanslı bilgi işlemdeki gelişmeler sayesinde, bir laboratuvara ihtiyaç duyulmadan malzemelerin kimyasal ve fiziksel özelliklerinin araştırılmasıyla zamandan ve paradan tasarruf edilebilir. İyonlar ve elektronlar arasındaki etkileşimleri hızla hesaplayabilen yüksek performanslı bilgisayarlar, karmaşık malzemelerin özelliklerini hesaplamak için kullanılabilir.

Uzun yıllardır, Malzeme Projesi ve diğer büyük ölçekli malzemelerin veri tabanları, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) araştırmasının uygulanmasıyla mümkün olmuştur. Bu yöntem, çok sayıda gelişmiş malzemenin niteliklerinin incelenmesini sağlayacak ve bir veri tabanının

oluşturulmasına katkıda bulunacaktır. Deneysel çalışan bilim insanları, araştırmaları için malzemeleri bu veri tabanından seçerek zamandan tasarruf edebilirler. Ancak, bu kadar pahalı malzemeleri deneysel olarak üretmek ve test etmek çok pahalı ve karmaşık işlemler gerektirir. Bu nedenle, bu tür malzemeler için hızlı ve güvenilir bir inceleme tekniği gereklidir. Malzeme bilimcileri ve fizikçiler bu durumlarda *ab-initio* hesaplamalarını şiddetle tercih ederler. Deneysel parametreler gerektirmeden veya herhangi bir maliyete katlanmadan, *ab-initio* tekniği malzemenin temel durum özellikleri hakkında kapsamlı bilgi sağlar.

Bu çalışma, hidrojen depolama malzemeleri açısından $\text{Na}(\text{BH})_3$ malzemesini değerlendirerek mevcut veri tabanına katkıda bulunacaktır. Mevcut çalışmada yoğunluk fonksiyonel teorisini kullanılarak $\text{Na}(\text{BH})_3$ 'ün çeşitli özelliklerini araştırıldı. Bu çalışmada, kübik $\text{Na}(\text{BH})_3$ malzemesinin elektronik, elastik, sertlik ve anizotropik özelliklerini incelemek için ilk prensip hesaplamaları kullanıldı. Anizotropi, Cauchy basıncı olmak üzere çok sayıda elastik özellik ve ölçüm hesaplandı ve incelendi. Bulk modülü ve Kayma modülü ve elastik sabitleri hesaplandı. Elektronik bant yapıları ve durum yoğunlukları belirlendi. Malzemenin özellikleri ve hidrojen depolama yetenekleri incelendi.

Fm-3m uzay gruplarında, bu çalışmada kullanılan $\text{Na}(\text{BH})_3$ malzemesi kübik fazda kristalleşir. Bu malzemenin elektronik ve mekanik özellikleri incelendi. Literatürde $\text{Na}(\text{BH})_3$ maddesinin mekanik özellikleri hakkında hiçbir çalışma bulunamamıştır. Bu çalışmada, uzay grubu Fm-3m'ye sahip olan ve kübik fazda kararlı olan $\text{Na}(\text{BH})_3$ malzemesinin mekanik özelliklerinin kapsamlı bir analizi yapılmıştır. Bundan dolayı çalışma, $\text{Na}(\text{BH})_3$ malzemesinin özelliklerine ilişkin ilk teorik araştırma olduğundan, deneysel araştırmayı daha da ileri götürecektir ve literatüre bilimsel bir katkı sağlayacaktır.

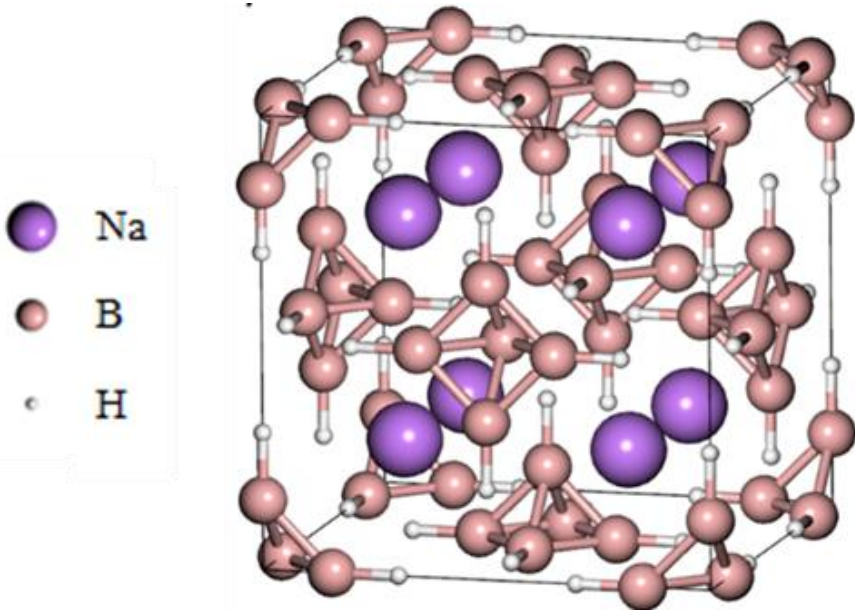
2. MATERYAL VE METOT

Hesaplamalarımızı Quantum Espresso kodunun birinci prensip düzlem dalgası pseudopotansiyel yaklaşımını kullanarak gerçekleştirdik (Giannozzi et al., 2009; Methfessel & Paxton, 1989). Ultra-soft pseudopotansiyeller çekirdekler, değerlik elektronu ve çekirdek elektronları arasındaki etkileşimi

hesaplamak için kullanıldı. Elektronik değişim korelasyon potansiyelleri Perdew, Burke ve Ernzerhof (PBE) tarafından parametrelendirilen genelleştirilmiş eğim yaklaşımı (GGA) kullanılarak işlendi (Perdew et al., 1996).Yük yoğunluğu ve dalga fonksiyonları için kesme değerlerinin sırasıyla 400 Ry ve 40 Ry olduğu belirlendi. Brillouin bölgesi entegrasyonlarını gerçekleştirmek için Monkhorst-Pack $12 \times 12 \times 12$ k noktaları kullanarak gerçekleştirildi(Methfessel & Paxton, 1989). Fermi yüzeyine kadar entegrasyon için smearing parametresi olarak $\sigma = 0.01$ Ry kullanıldı. Stresgerinim yöntemi ve quantum espresso paket programının bir parçası olan thermo-pw programı kullanılarak elastik özellikler hesaplandı.

3. BULGULAR

3.1. Yapısal Özellikler



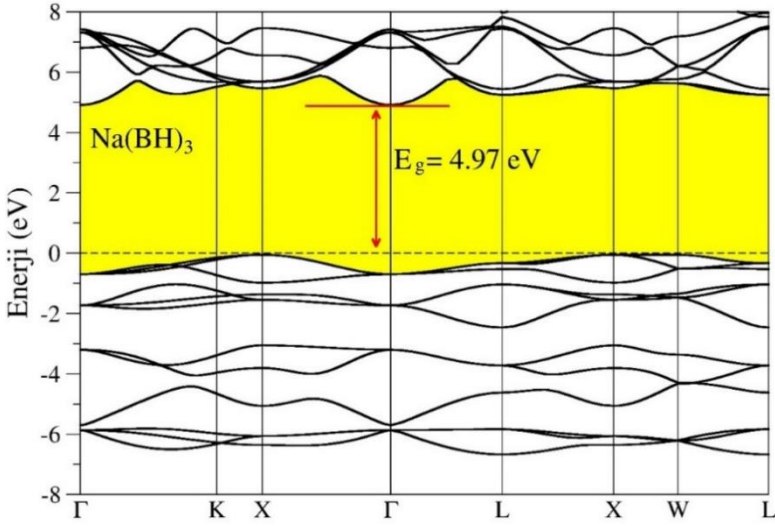
Şekil 1: Na(BH₃)₃ malzemesinin kristal yapısı

Na(BH₃)₃ malzemesi, Şekil 1.'de gösterildiği gibi, kübik fazda Fm-3m uzay grubunda kristalleşir. En düşük enerji değerini elde etmek için ayarlar yapıldı. Sonra toplam enerjiyi en aza indirerek, hücrenin geometrisinde belirli

yapısal değişiklikler yapıldı. Denge Örgü sabitinin, toplam enerjinin en düşük olduğu değer olduğu bulundu ve örgü sabitinin değeri belirlendi. Örgü sabitinin çeşitli değerleri kullanılarak, Şekil 1.'de gösterildiği gibi kristal yapısı oluşturulan malzemenin toplam enerjileri belirlendi. $\text{Na}(\text{BH})_3$ malzemesinin Fm-3m kristal yapısı için örgü sabiti değerinin $a_0=8.285\text{\AA}$ olduğu keşfedildi.

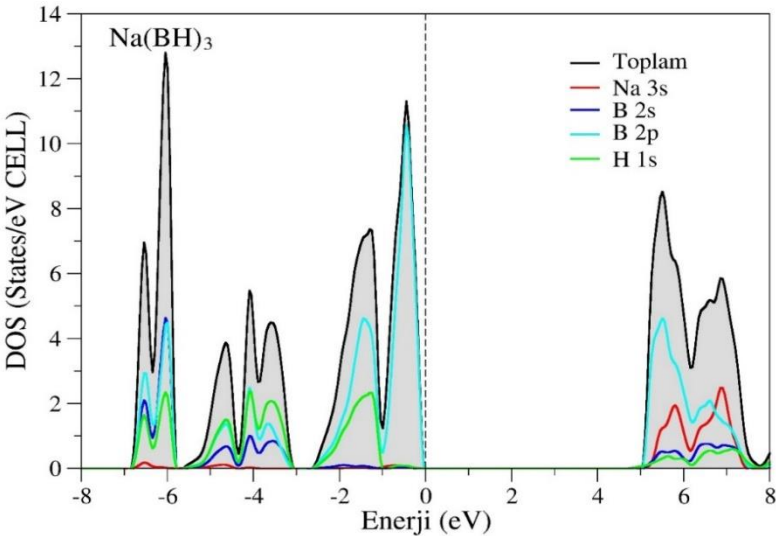
3.2. Elektronik Özellikler

Şekil 2. ve 3, $\text{Na}(\text{BH})_3$ malzemesinin Fm-3m uzay grubu için sırasıyla elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu hesaplamalarından elde edilen grafikler görülmektedir. Elektronik hesaplamalarda Fermi Enerjisi (E_F) seviyesi 0 eV olarak alınmıştır. Fermi Enerji seviyesini gösteren kesikli bir çizgi vardır. Değerlik bantları, Fermi enerji seviyesinin altında olanlardır. Bu eşik değerinin altında, iletim bantları vardır. Bir malzeme, Fermi Enerji seviyesinde değerlik bandının en büyük noktası ile iletkenlik bandındaki en düşük noktası arasında bir boşluk gösterdiğinde, yalıtkan veya yarı iletken olarak sınıflandırılabilir. Bir malzeme, yasak enerji aralığı (GAP) değeri yaklaşık 3,5 eV ise yarı iletken olarak sınıflandırılır; diğer durumda, yalıtkan olarak sınıflandırılır. Malzemenin değerlik bantları ve iletim bantları Fermi Enerji seviyesi etrafında birbirleriyle örtüşüyorsa metal özelliğine sahip olduğu söylenir (Albayrak, 2022). Değerlik bandı ve iletim bantları, Şekil 2'de görüldüğü gibi, Fermi Enerji seviyesinin üzerinde 4,97 eV'luk yasak enerji boşluğuna (GAP) sahiptir. Başka bir deyişle, Fermi Enerji seviyesinin üzerinde yasak bir enerji boşluğu gelişmiştir. Dolayısıyla, bu malzemenin yalıtkan bir malzeme olduğu, bu GAP değerlerinin büyüklüğünden anlaşılmaktadır.



Şekil 2: Na(BH₃)₃ malzemesinin elektronik bant yapısı

Malzemenin elektronik yapısal özelliklerini daha iyi anlamak için toplam ve kısmi durum yoğunluklarını hesaplanması gerekir. Na(BH₃)₃ malzemesinin durum yoğunluk eğrileri hesaplandı ve grafikleri Şekil 3.'te gösterildiği gibidir. Kesikli çizgiler, 0 eV olarak gösterilen Fermi Enerji seviyesini gösterir.



Şekil 3: Na(BH₃)₃ malzemesinin toplam ve kısmi durum yoğunlukları

Şekil 3. incelendiğinde; orbitallerden gelen elektronik katkısı daha gözlemlersek; Na(BH)₃ için -6,9 eV ile -1 eV arasındaki değerlik bantlarında B 2p, B 2s ve H 1s durumları baskınken, -1 eV ile 0 eV arasında B 2p bantları baskındır. İletim bantlarının durumu ise en baskın B 2p durumuyken Na 3s, B 2s ve H 1s durumları görülmektedir.

3.3. Elastik Özellikler

Malzemeler için hesaplanan örgü sabitleri ve oluşum enerjileri Tablo 1.'de listelenmiştir. Na-B-H sisteminde üretilen malzemenin negatif oluşum enerjileri görülmektedir. Ayrıca, Tablo 1.'de hesaplanan elastik sabitlerin değerleri görülmektedir. Bulk, Shear ve Young modülleri, bir malzemenin dış kuvvetlere karşı direnci hakkında bilgi ileten elastik sabitlere örnektir. Ek olarak, mekanik kararlılık, atomik bağlantılar ve etkileşimler hakkında daha fazla bilgi edinmemize yardımcı olabilir (İyigör vd., 2017). Kübik bir yapıda üç tane bağımsız sabit vardır: Bunlar C₁₁, C₁₂ ve C₄₄'tür (Özduran vd., 2021). Bu durum, mekanik kararlılık, sertlik, süneklik, kırılabilirlik, atomlar arası bağlanma ve elastik sabitler hakkında ayrıntı bilgileri sunar (Albayrak vd., 2024). Tablo 1. hesaplanan elastik sabitlerinin tüm malzemeler için pozitif olduğunu göstermektedir. Malzememiz için hesaplanan örgü sabitleri ve oluşum enerjisi Tablo 1.'de listelenmiştir. Mevcut malzememizin oluşum enerjileri negatiftir ve bu da termodinamik kararlılığı ve sentezlenebilirliği hakkında bilgi vermektedir.

Tablo 1: Na(BH)₃ malzemesinin hesaplanan örgü sabitleri (a, Å), Oluşum enerjileri (ΔH_f , eV/atom), elastik sabitleri (C₁₁, C₁₂, C₄₄, GPa).

Malzeme	Referanslar	Uzay grubu	a (Å)	ΔH_f	C ₁₁	C ₁₂	C ₄₄
Na(BH) ₃	Bu çalışma	Fm-3m	8.285	-0.229	48.77	7.29	19.55

Kübik yapılar için malzemenin mekanik kararlılığı hakkında ayrıntılar sağlayan Born kararlılık kriteri denklemi (Born & Huang, 1954);

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

şeklinde. Denklem (1)'de belirlenen elastik sabiti değerleri Born kararlılık şartları dikkate alındığında, Fm-3m yapısındaki kübik Na(BH)₃ malzemesinin Born kararlılık kriterlerini karşıladığı, yani mekanik kararlılığı ifade ettiği sonucuna varılabilir. Ayrıca C₁₁ değerlerinin C₄₄ değerlerinden yüksek olması nedeniyle tüm malzemelerin tek yönlü basınca karşı kayma deformasyonuna göre daha fazla direnç göstermesi beklenmektedir. Elastik sabitlerin belirlenmesinin ardından, malzemelerin temel ve mekanik mukavemetlerine ışık tutan diğer parametreler hesaplanır. Hesaplanan parametreler Tablo 2.'de sunulmuştur.

Tablo 2: Na(BH)₃ malzemesinin hesaplanan Bulk modülü (B, GPa), Kayma modülü G (GPa), G/B ve B/G oranları, Poisson oranları (σ) ve Young modülü E (GPa), Anizotropi faktörü (A), Cauchy Basıncı (CP, GPa).

Malzeme	B	G	G/B	B/G	σ	E	Cp	A
Na(BH) ₃	21.12	20.01	0.95	1.06	0.14	45.63	-12.26	0.94

Hesaplanan elastik sabitler, malzemelerin mekanik ve temel mukavemetlerini açıklamaya yardımcı olan bir dizi faktörü hesaplamak için kullanılır. Malzemelerin dış basınç altında deformasyona tepkisini karakterize eden Bulk modülü hesaplanacak ilk parametredir. Atomların bağlanma veya kohezyon enerjileri nedeniyle, bu değer ortalama bağlanma mukavemetini hesaplamak için kullanılır. Deformasyona karşı daha büyük direnç daha büyük bir Bulk modülü ile gösterilir (Li vd., 2019). Kesme geriliminin gerginliğe oranı kesme modülü (G) olarak bilinir. Daha yüksek kesme modülü değerleri, yönlendirilmiş atomlar arası bağın yüksek olduğunu gösterir. Bazı malzemelerin kesme modülü değerleri Na(BH)₃ malzemesinin değerlerinden daha düşüktür. Sonuç olarak, diğer malzemelerle karşılaştırıldığında Na(BH)₃ malzemesinin daha güçlü yönlendirilmiş bağa sahip olduğunu gösterir.

Bulk modülü ile kayma modülü arasındaki oranı ortaya Pugh tarafından tespit edilmiştir (Pugh, 1954). Malzemelerin sünek veya gevrek (kırılgan) davranışı Pugh kriterleri kullanılarak tahmin edilebilir. Malzemeler, B/G oranları 1,75'ten büyükse sünek, 1,75'ten küçükse kırılgan olarak sınıflandırılır. Bu durum, Na(BH)₃'ün kırılgan bir malzeme olduğu ve gevrek(kırılgan) bir yapıya sahip olduğu söylenebilir. Ayrıca bu tür malzemelerin taşınması veya taşınma sırasında ekstra dikkat gösterilmesi

gerektiği sonucuna varılır. Ayrıca, bir malzemenin kırılgenliği ve açısız özellikleri Cauchy basıncı (Cp) kullanılarak da tahmin edilebilir. Yüksek bir Cp metalik bir yapı, sünek davranışı belirtirken, negatif bir Cp açısız karakterde yönlü bağlanma ile kırılgen davranışı belirtir (Miao et al., 2011). Tablo 2.'de incelediğimiz malzemenin hesaplanan Cauchy basıncı görülmektedir. Tablo 2.'de belirtilen Cauchy basıncı değerinden malzememizin kırılgen bir doğaya sahip olduğunu söyleyebiliriz.

Poisson oranı hesaplanan bir diğer önemli ölçüttür. Kristalin kaymaya karşı kararlılığı bu oranla gösterilir. Esneklik daha büyük bir Poisson oranıyla artar (Liu ve diğerleri, 2017). Poisson oranıyla (σ) yaklaşık 0,25 ise malzeme baskın iyonik özelliklere ve yaklaşık 0,1 ise baskın kovalent özelliklere sahip olacaktır (Bannikov ve diğerleri, 2007).

Young modülü sertliğin bir ölçüsüdür ve ne kadar yüksekse malzeme o kadar serttir (Albayrak, 2023). Malzemelerin Young modülü E arttıkça malzeme daha da sertleşir. Na(BH)₃ malzemesinin Young modülü Tablo 2.'de görülebilir. Bulgulardan bu maddenin sert bir malzeme olmadığı söylenebilir.

Çeşitli düzlemlerdeki anizotropik termal genişleme katsayıları ve elastik anizotropi nedeniyle oluşan mikro çatlaklar gibi fiziksel özellikler, malzemelerin anizotropisinden etkilenir. Özellikle yüksek teknoloji uygulamaları için bu durum son derece önemlidir çünkü malzemenin yoğunluğunu çeşitli yönlerde değerlendirmeyi ve dayanıklılığını tahmin etmeyi mümkün kılar (AL, 2019; Miao ve diğerleri, 2011). Malzememizin elastik anizotropisi, elastik sabitleri ($A=2C_{44}/(C_{11}-C_{12})$) denkleminde hesaplanmış ve Tablo 2.'de verilmiştir. A'nın 1 değeri izotropik bir malzemeyi gösterir ve 1'den herhangi bir sapma anizotropi anlamına gelir. Tablo 2.'deki verilere göre, incelenen malzememiz anizotropik özellik göstermektedir.

3.4. Hidrojen Depolama Özellikleri

Na(BH)₃ malzemesi hem kübik fazda ve hem de Fm-3m uzay grubunda kristalleşen Na bazlı bir maddedir. Na(BH)₃ malzemesi, mekanik kararlılığını gösteren Born kararlılık gereksinimlerini karşılar. Na bazlı bileşikler hidrojen depolama malzemesi olarak kullanmak için, hidrojen depolama özelliklerinin hesaplanması gerekir. Katı hal hidrojen

depolamasının temel bileşenlerinden biri yerçekimsel hidrojen yoğunluğudur (GHD). Denklem (2), Na(BH)₃ malzemesi için GHD'yi verir (Broom, 2011).

$$C_{wt\%} = \left(\frac{(H/M)M_H}{M_{Host} + (H/M)M_H} \times 100 \right) \% \quad (2)$$

Denklemden MH hidrojenin mol kütlelerini, M_{Host} ana malzemenin mol ağırlığını ve H/M hidrojenin metale oranını temsil eder. Bu hesaplama, Na(BH)₃ için %4,91 ağırlıkta bir GHD verir; bu, ABD Enerji Bakanlığı tarafından pratik uygulamalar için belirlenen %4,5 ağırlıktan daha büyüktür (Pukazhselvan vd., 2012). Hidrojen depolaması için hesaplanması gereken bir diğer temel parametre, hidrojenin malzemeden salınması gereken sıcaklığı belirleyen hidrojen desorpsiyon sıcaklığıdır. Malzemenin oluşum entalpisi ve 130,7 J/mol.K olan hidrojen entropi değişimi kullanılarak hidrojen desorpsiyon sıcaklığının belirlenmesi mümkündür (Zeng ve diğerleri, 2006). İlişki şu şekildedir:

$$\Delta H = T_d \times \Delta S \quad (3)$$

Hidrojenin desorpsiyon yaptığı sıcaklık burada T_d ile gösterilmiştir. Na(BH)₃ malzemesi için desorpsiyon sıcaklığı Denklem (3) kullanılarak yaklaşık olarak 169,3 K olduğu hesaplandı.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Kübik Na(BH)₃ malzemesinin yapısal, mekanik, elektronik ve hidrojen depolama kapasitesi ab-initio yöntemi ve yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanılarak hesaplandı. Başlangıçta, malzemenin oluşum enerjileri hesaplandı ve malzemenin oluşum enerjisinin negatif olması nedeniyle sentezlenebileceği keşfedildi. Temel durum özelliklerini belirlemek için ek hesaplamalar yapıldı. İncelediğimiz malzemenin denge durumu örgü sabitlerinin yapısal özellikler aralığında olduğu, oluşum enerjilerinin negatif bulgular üretmesi nedeniyle Na(BH)₃ malzemesinin Fm-3m uzay grubunda yapısal olarak kararlı olduğu belirlendi. Bu malzemenin mekanik ve bağ özellikleri elastik sabitleri kullanılarak değerlendirildi. Born kararlılık

kriterinden, $\text{Na}(\text{BH})_3$ malzemesinin mekanik olarak kararlı olduğu gözlemlendi. Elastik sabit hesaplamaları yardımıyla, malzemelerin Bulk, Kayma ve Young modülü, Cauchy basınçları ve Poisson oranı gibi polikristal özellikleri belirlendi. $\text{Na}(\text{BH})_3$ 'ün Poisson oranı yaklaşık 0,1'dir ve bu da onun kovalent özelliklerinin baskın olduğunu gösterir. $\text{Na}(\text{BH})_3$ malzemesinin Cauchy basıncı ve B/G oranı değerlerinin gösterdiği sonuçlar incelendiğinde; kırılğan bir malzeme olduğu söylenebilir. İncelediğimiz malzememiz anizotropik özellik göstermektedir. $\text{Na}(\text{BH})_3$ malzemesinin elektronik özellikleri ise tüm yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant eğrileri ve toplam ve kısmi durum yoğunlukları incelendi. İncelediğimiz malzemenin elektronik bant yapısından, Fermi seviyesi yakınındaki değerlik ve iletim bantları arasında yasaklanmış enerji boşluklarının varlığını ortaya koydu. Yasaklanmış enerji boşluğu olmasından dolayı malzememizin yalıtkan bir malzeme olduğu sonucuna ulaşıldı. Ağırlıkça gravimetrik hidrojen yoğunluğu, desorpsiyon sıcaklıkları ve hidrojen depolama özellikleri hesaplandı. $\text{Na}(\text{BH})_3$ için hesaplanan gravimetrik hidrojen yoğunluğu ağırlıkça %4,91 ve ayrıca, $\text{Na}(\text{BH})_3$ için hidrojen desorpsiyon sıcaklığının 169,3 K olarak hesaplandı. Bu tezde tahmin edilen ve incelenen $\text{Na}(\text{BH})_3$ malzemesinin fiziksel parametreleri literatürde kapsamlı bir şekilde incelenmemiştir. Herhangi bir araştırmada rapor edilmemiş olan bu malzemelerin fiziksel özellikleri bu araştırma ile ortaya çıkarılmıştır. Mevcut çalışmamız bundan sonraki faaliyetlere bilimsel katkı da bulunacaktır.

KAYNAKÇA

- AL, S. (2019). Investigations of physical properties of XTiH_3 and implications for solid state hydrogen storage. *Zeitschrift für Naturforschung A*, 74(11), 1023-1030.
- Albayrak, E., (2023). Fm-3m Uzay Grubundaki LiMn_2Ga Full Heusler Alaşımının Teorik Olarak İncelenmesi, *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*. 52, 87-94.
- Albayrak, E., Şeşen F.e., (2024). Tam Heusler Yapıdaki Bi_2FeNi Alaşımının Esneklik, Manyetoelektronik, Yapısal ve Termodinamik Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi, *International Journal of Engineering Research and Development*, 16(2), 564-572.
- Albayrak, E., (2022). XA yapıdaki Ti_2RuSn ters-Heusler alaşımının yapısal, elektronik, elastik ve termodinamik özelliklerinin teorik olarak incelenmesi, *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 12(3),1496 - 1505.
- Bannikov, V., Shein, I., & Ivanovskii, A. (2007). Electronic structure, chemical bonding and elastic properties of the first thorium-containing nitride perovskite TaThN_3 . *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters*, 1(3), 89-91.
- Benlamari, S., Bendjeddou, H., Boulechfar, R., Korba, S. A., Meradji, H., Ahmed, R., Ghemid, S., Khenata, R., & Omran, S. B. (2018). Structural, electronic, elastic, and thermal properties of CaNiH_3 perovskite obtained from first-principles calculations. *Chinese Physics B*, 27(3), 037104.
- Born, M. & Huang, K. (1954) *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Clarendon Press, Oxford.
- Broom, D. P. (2011). *Hydrogen storage materials: the characterisation of their storage properties* (Vol. 1). Springer.
- Chen, P., & Zhu, M. (2008). Recent progress in hydrogen storage. *Materials today*, 11(12), 36-43.
- Danışmaz, M. & Zubairi, T. Z. (2022). Hydrogen Production and Storage Processes. *Distinguished Research from Different Disciplines*, Duvar yayınları, 1, 72-90.
- Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Chiarotti, G. L., Cococcioni, M., & 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.
- Guo, Y., Tang, J., Henzie, J., Jiang, B., Qian, H., Wang, Z., Tan, H., Bando, Y., & Yamauchi, Y. (2017). Assembly of hollow mesoporous nanoarchitectures composed of ultrafine Mo_2C nanoparticles on N-

- doped carbon nanosheets for efficient electrocatalytic reduction of oxygen. *Materials Horizons*, 4(6), 1171-1177.
- Hasan, M. F., Danişmaz, M., & Waheed, F. (2022). Modern Nanotechnology Application for Generation Highly Efficient Electricity in Save Mode and Much Less Polluting. *International Journal of Computational and Experimental Science and Engineering*, 8(1), 1-4. <https://doi.org/10.22399/ijcesen.1035440>.
- Hu, Y. H. (2013). Novel hydrogen storage systems and materials. In (Vol. 37, pp. 683-685): Wiley Online Library.
- İyigör, A., Özduran, M., Ünsal, M., Örnek, O., Arıkan, N. (2017). Ab-initio study of the structural, electronic, elastic and vibrational properties of HfX (X = Rh, Ru and Tc), *Philosophical Magazine Letters*, 97 (3) pp. 110-117
- Jena, P. (2011). Materials for hydrogen storage: past, present, and future. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2(3), 206-211.
- Liu, L., Wu, X., Wang, R., Nie, X., He, Y., & Zou, X. (2017). First-principles investigations on structural and elastic properties of orthorhombic TiAl under pressure. *Crystals*, 7(4), 111.
- Luo, W., Campbell, P. G., Zakharov, L. N., & Liu, S.-Y. (2011). A single-component liquid-phase hydrogen storage material. *Journal of the American chemical society*, 133(48), 19326-19329.
- Methfessel, M., & Paxton, A. T. (1989). High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals. *Phys Rev B Condens Matter*, 40(6), 3616-3621. <https://doi.org/10.1103/physrevb.40.3616>
- Miao, N., Sa, B., Zhou, J., & Sun, Z. (2011). Theoretical investigation on the transition-metal borides with Ta3B4-type structure: A class of hard and refractory materials. *Computational materials science*, 50(4), 1559-1566.
- Orimo, S.-i., Nakamori, Y., Eliseo, J. R., Züttel, A., & Jensen, C. M. (2007). Complex hydrides for hydrogen storage. *Chemical reviews*, 107(10), 4111-4132.
- Özduran, M., Altay, M.O., İyigör, A., Çanlı, M., Arıkan, N. (2021). Structural, electronic, elastic, magnetic, phonon and thermodynamic properties of inverse-Heusler-Ti2FeX (X=Si, Ge, and Sn): Insights from DFT-based computer simulation, *Materials Today Communications*, 26, 102036
- Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 38.
- 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.

- Pukazhselvan, D., Kumar, V., & Singh, S. (2012). High capacity hydrogen storage: basic aspects, new developments and milestones. *Nano Energy*, 1(4), 566-589.
- Salihi, A. A., & Danişmaz, M. (2023). A Comparative Study on Wind Power Forecasting Models Based on the Use of LSTM. *Tuijin Jishu/Journal of Propulsion Technology*, 44(3), 4698-4709. <https://doi.org/10.52783/tjjpt.v44.i3.2635>
- Sreedhar, I., Kamani, K. M., Kamani, B. M., Reddy, B. M., & Venugopal, A. (2018). A Bird's Eye view on process and engineering aspects of hydrogen storage. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 91, 838-860.
- Tan, H., Tang, J., Henzie, J., Li, Y., Xu, X., Chen, T., Wang, Z., Wang, J., Ide, Y., & Bando, Y. (2018). Assembly of hollow carbon nanospheres on graphene nanosheets and creation of iron–nitrogen-doped porous carbon for oxygen reduction. *Acs Nano*, 12(6), 5674-5683.
- Zeng, Q., Su, K., Zhang, L., Xu, Y., Cheng, L., & Yan, X. (2006). Evaluation of the thermodynamic data of CH₃SiCl₃ based on quantum chemistry calculations. *Journal of physical and chemical reference data*, 35(3), 1385-1390.

BÖLÜM 12

L₁₂ YAPISINDA GaZr₃ BİLEŞİĞİNİN YAPISAL, ELEKTRONİK, MEKANİK VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN *AB-INITIO* İNCELENMESİ

Prof. Dr. Nihat ARIKAN¹

¹ Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü, Osmaniye, Türkiye, Türkiye, 0000-0001-8028-3132, nihatarikan@osmaniye.edu.tr

1. GİRİŞ

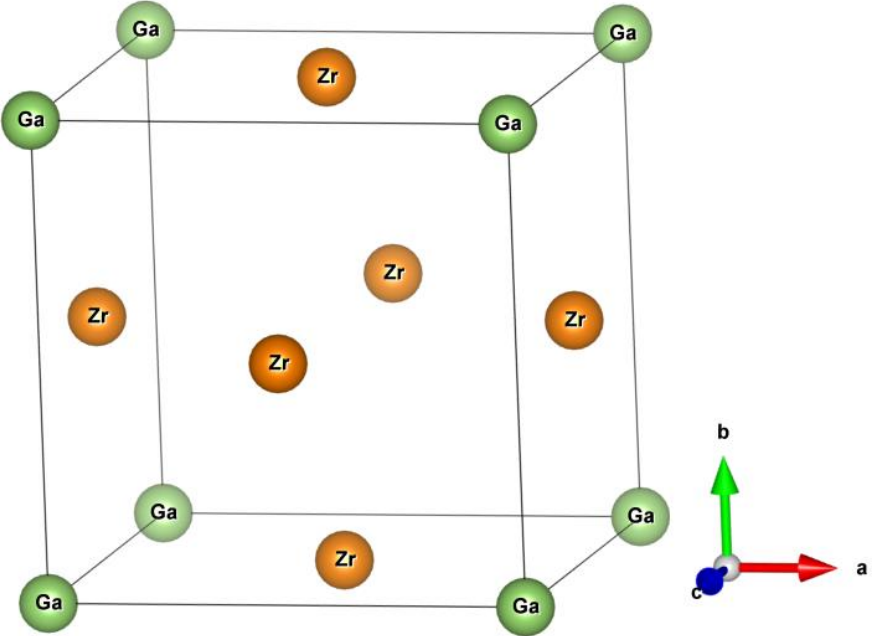
İntermetalikler, katı bileşikler olarak var olan ve yapısal olarak temel bileşenlerden farklılık gösteren iki (veya daha fazla) tür metal (veya metal ve metal olmayan) atomdan oluşan belirgin malzemelerdir (Zaman ve ark., 2021). İntermetalik bazlı alaşımlar, sıradan metaller ve alaşımlarla karşılaştırıldığında birçok belirgin özelliğe sahiptir. Geleneksel malzemeler, metal bir örgüde katılaştırılmış metalik veya metal olmayan bileşenlerden oluşur. Tipik alaşımlardaki atomlar, nispeten zayıf metalik bağlantılarla bir arada tutulurlar. Organize intermetalik durumunda, kristal bir örgüde güçlü iyonik ve kovalent bağlanma meydana gelir. Ayrıca, atomlar her zaman kristalin bir örgüde kendilerine özgü yerleri alırlar ve kritik bir düzenleme sıcaklığına kadar kararlı olan uzun menzilli bir düzene sahip sözde düzenli bir süper örgüler oluştururlar (Zaman ve ark., 2021; Jozwik ve ark., 2015; Arıkan, 2013; Örnek ve ark., 2017; Arıkan ve ark., 2013; Kablov ve ark., 2001). Bu yapısal özellikler, çok yüksek bir erime noktası, yüksek bir mukavemet (özellikle daha yüksek sıcaklıklarda) ve nispeten düşük bir elastikiyet dahil olmak üzere intermetaliklerin fiziksel ve mekanik niteliklerinden sorumludur. Bu özellikler nedeniyle seramiklerle karşılaştırılabilirler. Ancak, seramik malzemelerin aksine, intermetalikler metalik bir parlaklığa, mükemmel termal ve elektrik iletkenliğine ve plastik deformasyona karşı bir miktar duyarlılığa sahiptir ve bu da bunların metalik malzemeler olduğunu gösterir (Li ve ark., 2021; Sauthoff, 1997). Bu bileşikler, bilim ve mühendisliğin çeşitli alanlarını iyileştirmeye yardımcı olmuştur. Yüksek iç düzenleri ve karışık (metalik ve iyonik/kovalent) bağlanma yapıları nedeniyle, bu bileşikler çekici süperiletken, kimyasal ve manyetik özellikler gösterir. Bu özelliklerden dolayı süperiletkenler, kalıcı mıknatıslar ve fırın donanımları (yüksek erime noktaları ve termal kararlılıkları nedeniyle) dahil olmak üzere geniş bir kullanım yelpazesine sahiptirler (Armbrüster ve ark., 2014). Arıkan ve diğerleri tarafından $ScPd_3$, $ScIr_3$ ve $ScRh_3$ bileşiklerinin akustik, elektriksel, elastik ve yapısal özellikleri araştırıldı (Arıkan ve ark., 2013). Bu bileşikler, metalik özellikler sergiler. Pd_3V , Pt_3V , $LaPd_3$ ve YPd_3 gibi kübik intermetalik bileşikler, dış kuvvetlere karşı mekanik tepkileri gibi iletkenlik, yapısal ve elektriksel özellikleri nedeniyle diğer bileşiklerden daha uygundur (Sauthoff, 1997; Arıkan ve ark., 2013; Arıkan ve ark., 2014). YPd_3 'ün manyetik, yapısal

ve taşıma özellikleri Chen ve diğerleri tarafından araştırılmıştır (Chen ve ark., 2000). Bu moleküller hidrojen depolama uygulamalarında da önemli hale gelmiştir (Liu ve ark., 2016). Güçlü bir manyetik alanda, bu malzemeler genellikle diamagnetik davranış gösterir. Birçok intermetalik bileşik, yüksek erime noktası, düşük yoğunluk ve oksidasyona veya korozyona karşı direnç gibi çekici bir fiziksel ve mekanik özellik karışımına sahiptir. Havacılık sektöründe, havacılık motorlarında, biyomedikal aletlerde, mikroelektronikte, elektronikte, pillerde, hidrojen depolama sistemlerinde ve kimya endüstrilerinde birçok kullanımları vardır. Son birkaç on yılda, süperiletken malzemelerin kritik sıcaklığı Tc'yi artırmak için önemli çabalar sarf edilmiştir. L₁₂ tipi yapıya sahip bileşiklerin süperiletkenlik ürettiği yaygın olarak bilinmektedir ve bu bileşiklerin fiziksel özellikleri süperiletken parametreleri etkiler. A₃B bileşiklerinin AuCu₃ tipi kübik yapı ailesi bu bağlamda teorik ve deneysel olarak yaygın olarak araştırılmıştır (Ma ve ark., 2019; Paduani, 2007; Godeke ve ark., 2005; Tekeuchi ve ark., 2005; Wu ve Cohen, 2006) ve ilgi çekici özelliklerinin kapsamlı incelemeleri yayınlanmıştır. Mevcut araştırma, Zirkonyum bazlı intermetalik bileşik GaZr₃ üzerinde yoğunlaşmıştır. GaZr₃ bileşiğinin elastik, yapısal, elektronik ve termodinamik özellikleri, DFT çerçevesinde Quantu-esspresso paket programı kullanılarak hesaplanmıştır. Bu araştırma, yukarıda belirtilen maddelerin özelliklerinin anlaşılmasına yardımcı olacaktır. Bu moleküllerin yapısı ve elastik özelliklerinde teorik bir araştırma boşluğunu kapatacaktır.

2. HESAPLAMA METODU

GaZr₃, uzay grubu Pm $\bar{3}$ m (221) ile AuCu₃ tipi kübik bir yapıda kristalleşir. Birim hücreesindeki atomlar, Wyckoff pozisyon sırasına göre düzenlenmiştir; Ga atomu küpün köşelerini (0,0,0) konumunda ve Zr küpün her bir yüzünü (0, 0.5, 0.5), (0.5, 0, 0.5) ve (0.5, 0.5, 0) konumunda işgal eder. Şekil 1, bu kimyasalın birim hücre yapısını tasvir eder. Böylelikle, intermetalik GaZr₃ bileşiğinin özelliklerini hesaplamak için kullanılan metodolojiyi açıklamaktadır. Hesaplamalar, Quantum ESPRESSO dağılımının temel bir bileşeni olan PWscf (Plane-Wave Self-Consistent Field) paketi kullanılarak gerçekleştirilir (Giannozzi ve ark., 2009; Scandolo ve ark., 2005). Bu yaklaşım DFT çerçevesi içinde çalışan ve değişim-korelasyon

fonksiyonu Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) GGA (Perdew ve ark., 1998) kullanılarak işlendi. Yük yoğunluğu ve dalga fonksiyonları için kesme değerlerinin sırasıyla 500 Ry ve 50 Ry olduğu hesaplandı. Doğru sonuçlar elde etmek için, 0,7'lik bir karışım beta değeri ile 10^{-9} Ry yakınsama eşiği olarak seçildi. Atom başına 1 mRy'lik enerji yakınsaması, Brillouin bölgesinde bir dizi Monkhorst-Pack özgül k-noktası (Pack ve Monkhorst, 1977) kullanan Kohn-Sham denklemlerinin (Kohn ve Sham, 1965) kendi kendine tutarlı çözümleri yoluyla elde edilir. Ek olarak, sabit hacim altında termodinamik özellikleri belirlemek için yarı-harmonik yaklaşım (QHA) ile Gibbs2 algoritmasını kullandık. Thermo-pw kodunda (Dal Corso, 2016) enerji-gerinim yaklaşımının uygulanması elastik ve termodinamik parametrelerin çıkarılmasına izin verdi. Hacim (B), kayma (G), Young'ın (E), Poisson'ın (σ) oranı ve anizotropi faktörü (A) dahil olmak üzere kristalin elastik modülü, tek kristal elastik modülü (C_{ij}) kullanılarak hesaplandı.



Şekil 1: L₂₁ yapıdaki GaZr₃ bileşiğinin birim hücresi

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada incelenen GaZr₃ intermetalik bileşikler, Şekil 1'de görüldüğü gibi kübik bir kristal şekli sergiler. Sistemin relaks edilmesiyle, özellikle örgü sabiti olmak üzere temel durum örgü özelliklerini incelemek için kullanıldı. GaZr₃ bileşiğinin örgü sabiti 4.348 Å olarak hesaplandı. GaZr₃ için herhangi bir deneysel olarak gözlemlenen denge örgü sabiti değerlerinin olmaması nedeniyle, hesaplanan değerlerimizi daha önce tahmin edilen teorik değerlerle karşılaştırdık. Böylece hesapladığımız örgü sabit değeri önceki verilerle oldukça yüksek bir değerde uyum içerisindedir. Tablo 1'de örgü parametrelerinin hesaplanan değerleri gösterilmektedir. Ayrıca, Sentezlenebilirliği ve termodinamik kararlılığı doğrulamak için, GaZr₃ bileşiğinin oluşum entalpisi hesaplanmış ve yine Tablo 1'de verilmiştir. Oluşum entalpisinin tahmin edilen negatif değeri incelenen materyalin deneysel olarak sentezlenebilirliğini göstermektedir. Elastik sabitler, malzemenin harici bir kuvvete verdiği tepkiyi gösterir ve katı malzemenin mekanik özellikleri hakkında önemli bilgiler sağlayabilir. Elastik sabitler, yapının kararlılığını, anizotropik özelliklerini ve kristal bağlanması hakkında bilgiler verir. İncelenen bileşik kübik kristal yapıya sahip olduğundan, bu bileşiğin elastik doğasını açıklamak için C_{ij} tensöründeki yalnızca üç elastik sabit değerine (C₁₁, C₁₂ ve C₄₄) ihtiyacımız vardır. Tablo 1'de görüldüğü gibi, üç elastik sabit de hesaplanmış ve pozitif değerlere sahiptir. GaZr₃ bileşiği için C₁₁ değeri, önceki çalışmalardaki (Arıkan ve ark., 2013; Arıkan ve ark., 2014) ScRh₃ ve Pd₃V için C₁₁ değerinden daha küçüktür ve bu da GaZr₃'ün referans alınan bileşiklerden daha az elastik olduğunu gösterir. Ayrıca, GaZr₃ bileşiği önemli bir enine genleşmeye (C₁₂) ve sertliğe (C₄₄) sahiptir.

Tablo 1: L1₂ yapıda GaZr₃ bileşiği için örgü sabiti, formasyon enerjisi ve elastik sabit (C_{ij}) değerleri

Materyal	Referansa	a_0 (Å)	ΔH_f (eV/atom)	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)
GaZr ₃	Bu çalışma	4.348	-0.338	134.740	85.123	64.800
	VASP (GGA) *	4.368	-0.327			
	Teori **	4.354	-0.349			

*(Jain ve ark., 2013); **(Saal ve ark., 2013)

Bu bileşikler, aşağıdaki denklem 1’de gösterildiği gibi Born kararlılık kriterini (Born ve Huang, 1996) karşılar. Tablo 1, hesaplanan tüm elastik sabit değerlerinin pozitif olduğunu ve bu değerlerin gereklilikleri karşıladığını gösterir.

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

Diğer elastik parametre değerleri, örneğin bulk modülü (B), shear modülü, Pugh indeksi oranı (B/G), Cauchy basıncı (CP), Young modülü E, Poisson oranı (σ), anizotropi faktörü (A) ve Debye sıcaklığı (θ_D), aşağıda gösterilen matematiksel formüller kullanılarak hesaplanır (Hill, 1952). Tablo 2, bu parametrelerin hesaplanan değerlerini göstermektedir.

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

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

$$\sigma = \frac{3B-2G}{2(2B+G)} \quad (4)$$

$$G = \frac{G_V+G_R}{2} \quad (5)$$

$$G_V = \frac{C_{11}-C_{12}+3C_{44}}{5} \quad (6)$$

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11}-C_{12})}{4C_{44}+3(C_{11}-C_{12})} \quad (7)$$

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11}-C_{12}} \quad (8)$$

İncelenen materyal için Poisson (σ) ve Pugh indeksi (B/G) oranlarına göre sünek veya kırılğan olarak sınıflandırılır (Pugh, 1954; Frantsevich, 1982). Bu çalışmadaki tahmin edilen B/G 1.75 ve Poisson oranı için 0.26 olan eşik değerlerinden daha yüksektir ve incelenen malzememe sünek davranışı

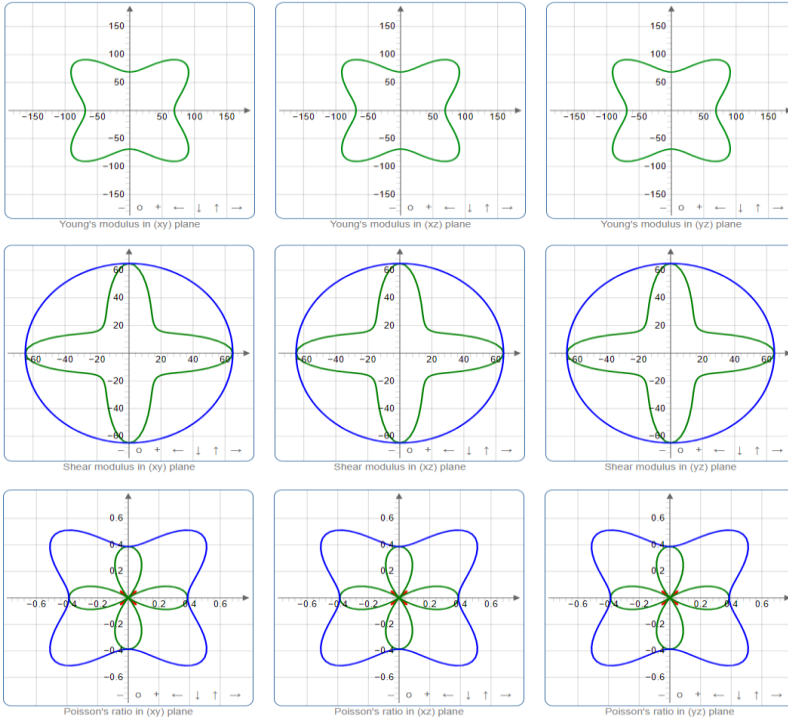
sergiler. Young modülü E , elastikiyet üzerinde önemli bir göstergedir; daha yüksek E değerlerine sahip malzemeler daha serttir. Tablo 2' den görüleceği üzere, $L1_2$ fazındaki $GaZr_3$ bileşiği için elde ettiğimiz E değeri, 115.411 GPa olarak bulundu. Bu iki değer, önceki çalışmadaki [10] referans materyali için tarafından $ScRh_3$ ve Pd_3V için bildirilen Young modülünden (243.964 GPa ve 217.99 GPa) daha düşüktür. Burada incelenen $GaZr_3$, kıyaslama için $ScRh_3$ ve Pd_3V materyallerine göre daha yumuşak bir materyaldir. Öte yandan, uygulanan kesme gerilimi altında geri dönüşümlü deformasyona karşı direncin ölçüsünden elde edilebilen kesme modülü G , malzemenin sertliğini tahmin etmede baskın bir rol oynar (İyigör ve ark., 2017).

Tablo 2: $GaZr_3$ bileşiği için bulk modülü, shear modülü, B/G oranı, Cauchy basıncı, Young modülü, Poisson's oranı, anizotropi faktörü, Debye sıcaklığı.

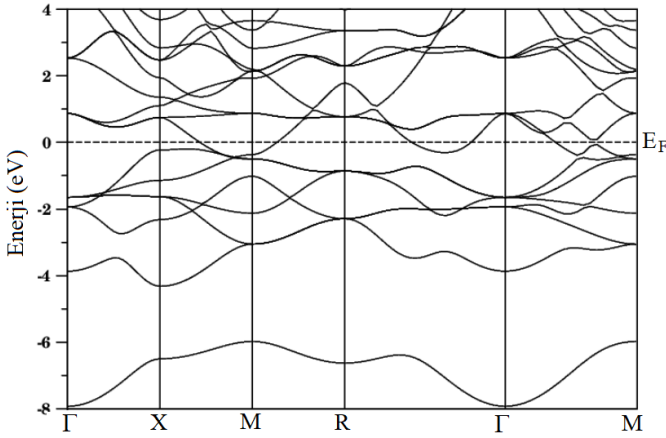
Materyal	B	G	B/G	CP	E	σ	A	θ_D
$GaZr_3$	101.662	44.10	2.305	20.323	115.4	0.30	2.613	306.8

Pugh oranı (B/G), Poisson oranı (σ) ve Cauchy basıncı ($C_{12}-C_{44}$), malzemenin sünek-kırılğan durumunu belirlemek için üç temel göstergedir. Bunlardan, Pugh oranı G/B , malzemelerin kırılğanlığını/sünekliğini ifade etmek için uygun bir parametre olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır (Örnek ve ark., 2021). Kırılğan/sünek davranışı ayıran B/G oranının kritik değeri 1,75'tir; daha büyük bir B/G değeri daha fazla kırılğanlık anlamına gelir ve bunun tersi de geçerlidir (İyigör ve ark., 2024). Tablo 2'ten, $L1_2$ yapısındaki $GaZr_3$ bileşiği için hem LDA hem de GGA kullanılarak elde edilen G/B oranı değeri 1,75'ten büyüktür ve bu da incelenen bileşiğinin sünek bir doğada olduğunu gösterir. Bu sonuç, kritik değer $\sigma=0,26$ 'dan daha büyük olan Poisson oranı değerlerinden de doğrulanmıştır (Örnek, 2019). İncelenen materyalin sünekliği 1,75'ten büyük bir B/G oranı, 0,26'dan büyük bir Poisson oranı ve pozitif bir Cauchy basıncına (CP) sahiptir. Pozitif Cauchy basıncı da sünek bir materyal olduğunu göstermektedir. Burada incelenen materyalin, hesaplanan anizotropisi faktörleri (A) önemli anizotropi gösterir. $A=1$ olduğunda, izotropi anlamına gelirken, 1'den sapma anizotropi derecesini belirtir (Kube ve De Jong, 2016). Ayrıca, Tablo 2'de gösterildiği gibi, $GaZr_3$ anizotropi gösterir. Şekil 2, $GaZr_3$ 'ün malzeme özelliklerinde (E , G , σ) iki

boyutlu (2B) görselleştirme anizotropisini gösterir. 2B'deki küresellikten sapma çizimleri anizotropiyi gösterirken, küreden çizimlerde izotropiyi gösterir. Şekil 2, küresel bir şekilden belirgin sapsmaların varlığını gösterir. Bu gözlem, anizotropisinin (A) araştırılmasından elde ettiğimiz önceki sonuçları destekleyen, artan basınç ortamlarında malzemenin yoğunlaşan anizotropisini vurgular. Debye sıcaklığı (θ_D), $k_B T_D = (h/2\pi)v_m k_D$ basit izotropik yaklaşımlarından da tahmin edilebilir, burada k_B ve k_D sırasıyla Boltzmann sabiti ve Debye dalga vektörüdür ve v_m ortalama ses hızıdır. Sıcaklıktaki artışla θ_D değeri artar ve yüksek θ_D değeri, Tablo 2'den de anlaşılacağı gibi yüksek erime sıcaklığını garanti eder. Şekil 3, GGA kullanılarak hesaplanan $GaZr_3$ bileşiği için yüksek simetri yönündeki elektronik bant yapılarını göstermektedir. Bu bant profili, iletim ve değerlik bantlarının önemli ölçüde örtüşüğünü göstermektedir. Bu bileşik için Fermi seviyesinde hiçbir bant aralığı oluşmaz ve bu da metalik karakterlerini doğrular.

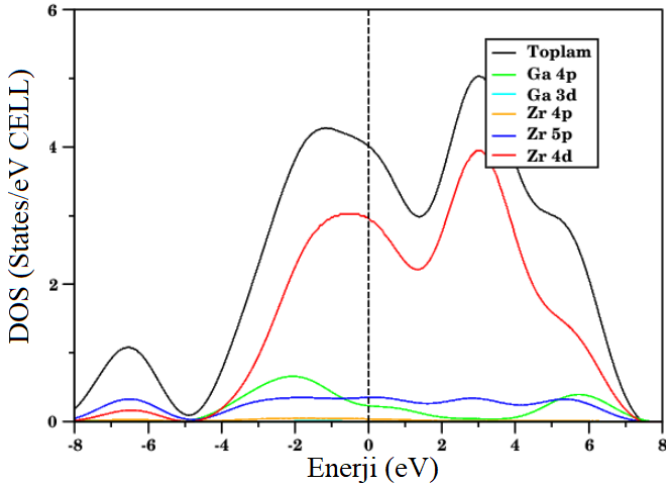


Şekil 2: $GaZr_3$ bileşiğinin 2 boyutlu (2B) Young modülü, shear modülü ve Poisson oranı



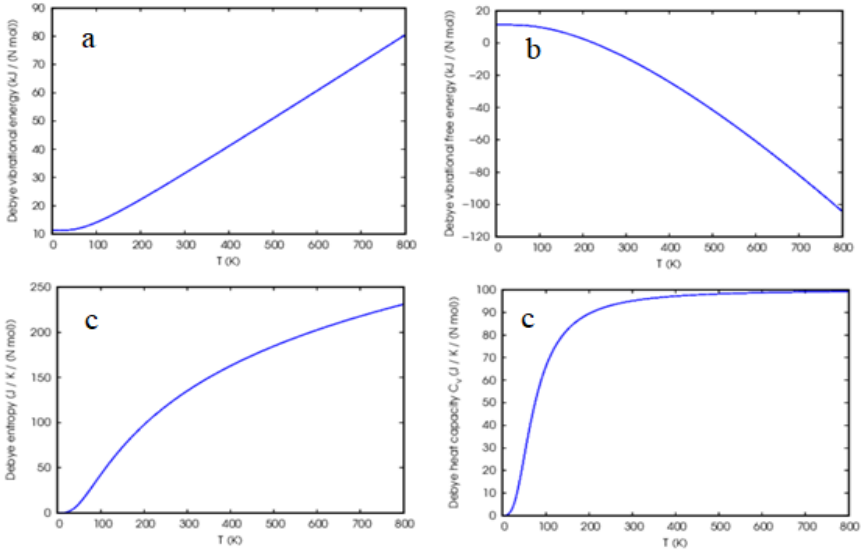
Şekil 3: Kübik L₁₂ fazdaki GaZr₃ için elektronik bant profili.

Durum yoğunluğu (DOS) grafiği, incelenen bileşiğin elektronik yapısına elementel katkıları hakkında ayrıntılı bilgi sağlar. Şekil 4, GaZr₃ bileşiğinin toplam ve kısmi durum yoğunluğunu (TDOS, PDOS) göstermektedir. Bu şekle göre, Zirkonyumun 'un (Zr) elektronik konfigürasyon durumlarına hem valans hem de iletim bantlarına önemli ölçüde katkıda bulunur. Burada incelenen bileşiğin Zr-4d durumları, Fermi enerji seviyesinde örtüşükleri için, elektronik katımlarla ilgili bileşiğin metalik liginden sorumludur.



Şekil 4: Kübik L₁₂ fazdaki GaZr₃ bileşiğinin toplam ve parçalı durum yoğunluğu eğrileri.

Bir sistemin denge davranışının tam bir tanımı, termodinamik özelliklerde yer alır. Debye serbest enerjisi (F), iç enerji (E), entropi (S) ve sıfır basıncıdaki özgül ısısı (C_v) olan bu termodinamik potansiyel fonksiyonlarını, quasi-harmonik yaklaşım içerisinde Debye model kullanılmasıyla 0 ile 800 K değerlerinde hesaplanmıştır. GaZr₃ için F, E, S ve C_v 'nin hesaplanan sonuçları Şekil 5 (a)–(d)'de 0 K ile 800 K arasındaki bir sıcaklık aralığında gösterilmektedir.



Şekil 5: L₁₂ fazdaki GaZr₃ birleşiminin termodinamik özellikleri.

GaZr₃ için iç enerji (E), Şekil 5(a)'de görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça artan bir eğilim göstermektedir. İç enerjinin aksine, serbest enerjisi (F), Şekil 5(b)'de gösterilmektedir; burada serbest enerji, artan sıcaklıkla birlikte kademeli olarak azalmaktadır. Serbest enerjinin azalan eğilimi çok yaygındır ve herhangi bir doğal süreç sırasında daha negatif hale gelir. Serbest enerjideki azalma derecesi herhangi bir sistemin entropisi (S) tarafından belirlenir. Bir sistemin entropisi, termal çalkalanma düzensizliğe katkıda bulunduğundan artan sıcaklıkla artar. Bu, Şekil 5(c)'de gösterilmiştir. Malzemelerin farklı termodinamik kısıtlamalar altındaki davranışları, bir katının özgül ısısı açısından açıklanabilir. Ayrıca, malzemenin ısıyı verimli bir şekilde depolamasını belirler. Şekil 5(d), GaZr₃ bileşiminin özgül ısısının C_v 'sinin,

beklendiği gibi T^3 ile orantılı olan Debye modelini takip ettiğini gösterir (Özduran, 2019). Bu model, sabit hacim ve düşük sıcaklıktaki ısı kapasitesinin sıcaklık bağımlılığını doğru bir şekilde tahmin eder. $GaZr_3$ bileşiğinin ısı kapasitesinin, sıcaklığın 200K'ye kadar yükselmesiyle hızla arttığı görülmektedir. Ayrıca, Dulong–Petit yasasının yüksek sıcaklıklarda geri kazanıldığı gözlenmektedir (Petit ve Dulong, 1981).

4. SONUÇLAR

GGA yaklaşımı kullanılarak, DFT araştırması kübik $L1_2$ fazdaki $GaZr_3$ intermetalik bileşiğinin yapısal, elektronik, elastik ve termodinamik özelliklerini hesaplamak için yürütülmüştür. Hesaplanan örgü sabiti değerleri mevcut teorik verilerle uyumaktadır. Elastik sabitler, Bulk modülü, anizotropi faktörü, Poisson ve Pugh oranları gibi elastik parametreler de hesaplanmıştır. Tahmin edilen elastik sabitlerden incelenene bileşiğin mekanik kararlılık sergilediği gözlenmiştir. Hesaplanan B/G oranı da materyalin sünek doğasını desteklemektedir. Bant yapı analizi ve durum yoğunluklarına (DOS) göre, bu malzemeler metaliktir.

KAYNAKÇA

- Arıkan, N. (2013). The first-principles study on Zr_3Al and Sc_3Al in $L1_2$ structure. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 74(5), 794-798.
- 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.
- Arıkan, N., İyigör, A., Candan, A., Özduran, M., Karakoç, A., Uğur, Ş., ... & Guechi, N. (2014). Ab-initio study of the structural, electronic, elastic and vibrational properties of the intermetallic Pd_3V and Pt_3V alloys in the $L1_2$ phase. *Metals and Materials International*, 20, 765-773.
- Arıkan, N., Ersen, M., Ocak, H. Y., İyigör, A., Candan, A., Uğur, Ş., ... & Varshney, D. (2013). ab initio study of phonon dispersion and elastic properties of $L1_2$ intermetallics Ti_3Al and Y_3Al . *Modern Physics Letters B*, 27(30), 1350224.
- Armbrüster, M., Schlögl, R., & Grin, Y. (2014). Intermetallic compounds in heterogeneous catalysis—a quickly developing field. *Science and Technology of Advanced Materials*, 15(3), 034803.
- Born, M., & Huang, K. (1996). *Dynamical theory of crystal lattices*. Oxford university press.
- Chen, J., Takeshita, H. T., Tanaka, H., Kuriyama, N., Sakai, T., Uehara, I., & Haruta, M. (2000). Hydriding properties of $LaNi_3$ and $CaNi_3$ and their substitutes with $PuNi_3$ -type structure. *Journal of Alloys and Compounds*, 302(1-2), 304-313.
- Dal Corso, A. (2016). Elastic constants of beryllium: a first-principles investigation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 28(7), 075401.
- Frantsevich, I. N. (1982). Elastic constants and elastic moduli of metals and insulators. *Reference book*.
- Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., ... & Wentzcovitch, R. M. (2009). QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of physics: Condensed matter*, 21(39), 395502.
- Godeke, A., Jewell, M. C., Fischer, C. M., Squitieri, A. A., Lee, P. J., & Larbalestier, D. C. (2005). The upper critical field of filamentary Nb_3Sn conductors. *Journal of applied physics*, 97(9).
- Hill, R. (1952). The elastic behaviour of a crystalline aggregate. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 65(5), 349.
- İyigör, A., Örnek, O., Saydam, A., & Arıkan, N. (2024). Investigation of structural, electronic, magnetic, elastic and thermodynamic properties of $Mn_2Cr_{1-x}V_xSi$ (X= 0, 0.25, 0.5, 0.75 and 1) alloys. *Indian Journal of Physics*, 98(4), 1343-1353.

- İyigör, A., Özduran, M., Ünsal, M., Örnek, O., & Arıkan, N. (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.
- Jain, A., Ong, S. P., Hautier, G., Chen, W., Richards, W. D., Dacek, S., ... & Persson, K. A. (2013). Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation. *APL materials*, 1(1).
- Jozwik, P., Polkowski, W., & Bojar, Z. (2015). Applications of Ni₃Al based intermetallic alloys—current stage and potential perceptivities. *Materials*, 8(5), 2537-2568.
- Kablov, E. N., Buntushkin, V. P., Povarova, K. B., & Kasanskaya, N. K. (2001). Development of aero-space structural Ni₃Al-based alloys for service at temperature above 1000 o C in air without protection coating.
- Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A), A1133.
- Kube, C. M., & De Jong, M. (2016). Elastic constants of polycrystals with generally anisotropic crystals. *Journal of Applied Physics*, 120(16).
- Li, Z. B., Xiong, K., Jin, C. C., Sun, Y. J., Wang, B. W., Zhang, S. M., ... & Mao, Y. (2021). Structural, mechanical, thermodynamic and electronic properties of Pt₃M (M= Al, Co, Hf, Sc, Y, Zr) compounds under high pressure. *Rare Metals*, 40, 1208-1218.
- Liu, W., Webb, C. J., & Gray, E. M. (2016). Review of hydrogen storage in AB₃ alloys targeting stationary fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(5), 3485-3507.
- Ma, Z. L., Shang, H., Daszki, A. A., Belyakov, S. A., & Gourlay, C. M. (2019). Mechanisms of beta-Sn nucleation and microstructure evolution in Sn-Ag-Cu solders containing titanium. *Journal of Alloys and Compounds*, 777, 1357-1366.
- Örnek, O. (2019). Investigations of structural, electronic, mechanical and lattice dynamic properties of TiRu₃ and TiOs₃ compounds. *Chinese journal of physics*, 57, 261-268.
- Örnek, O., İyigör, A., & Arıkan, N. (2017). L₁₂ yapıdaki Co₃Al ve Co₃Ta alaşımlarının mekanik ve dinamik özellikleri. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 32(2).
- Örnek, O., İyigör, A., Meriç, A. S., Çanlı, M., Özduran, M., & Arıkan, N. (2021). First-Principal investigations of (Ti_{1-x} V_x)₂FeGa alloys. A study on structural, magnetic, electronic, and elastic properties. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 95(13), 2592-2599.
- Özduran, M. (2019). Investigation of structural, electronic, elastic and phonon properties of cubic spinel ZnM₂O₄ (M= Co, Rh and Ir) compounds. *Chinese Journal of Physics*, 59, 49-57.

- Pack, J. D., & Monkhorst, H. J. (1977). " Special points for Brillouin-zone integrations"—a reply. *Physical Review B*, 16(4), 1748.
- Paduani, C. (2007). Electronic structure of the A_3B compounds: A= Nb; B= Al, Ga, Ge, Sn and In. *Brazilian Journal of Physics*, 37, 1073-1076.
- Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. J. P. R. L. (1998). Perdew, burke, and ernzerhof reply. *Physical Review Letters*, 80(4), 891.
- Petit, A. T., & Dulong, P. L. (1981). Research on some important points of the theory of heat. *Ann. Chem. Phys*, 10, 395.
- Pugh, S. F. (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.
- Saal, J. E., Kirklin, S., Aykol, M., Meredig, B., & Wolverton, C. (2013). Materials design and discovery with high-throughput density functional theory: the open quantum materials database (OQMD). *Jom*, 65, 1501-1509.
- Sauthoff, G. (1997). Physical metallurgy and processing of intermetallic compounds: Eds NS Stoloff and VK Sikka, Chapman and Hall, London.(1995).
- Scandolo, S., Giannozzi, P., Cavazzoni, C., de Gironcoli, S., Pasquarello, A., & Baroni, S. (2005). First-principles codes for computational crystallography in the Quantum-ESPRESSO package. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 220(5-6), 574-579.
- Takeuchi, T., Kosuge, M., Banno, N., Kikuchi, A., & Iijima, Y. (2005). Tensile properties of bcc Nb–Al supersaturated solid solution embedded in a Nb matrix to be transformed to A15-type Nb₃Al filaments. *Superconductor Science and Technology*, 18(7), 985.
- Wu, Z., & Cohen, R. E. (2006). More accurate generalized gradient approximation for solids. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 73(23), 235116.
- Zaman, S. U., Ahmad, S. A., Arif, M., & Saqib, M. (2021). Structural, Elastic, and Electronic Properties of Holmium based Compounds HoX₃ (X= Pd, Pt). *Materials Innovations* 1 (1): 29-33.

BÖLÜM 13

NÜKLEER FİZİK VE NÜKLEER YAPI ARASINDAKİ İLİŞKİ

Dr. Öğr. Üyesi Büşra DURMAZ¹

¹ Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Kırşehir, Türkiye, 0000-0001-6659-1067, busra.durmaz@ahievran.edu.tr

1. GİRİŞ

Dünya'nın oluşumuna baktığımız zaman temel de çeşitli atom veya parçacıkların birleşiminden meydana geldiğini söylemek mümkündür. Atom fiziği ve dünyanın oluşumu arasında büyük bir ilişki vardır. Bu ilişki temel fizik yasalarının evrendeki olayların büyük ölçüde nasıl yönetildiğini gösterir. Peki, atom fiziği nedir? Atom fiziği maddenin temel yapı taşlarını, yapısını ve onların birbirleri ile etkileşimlerini inceleyen fiziğin bir dalıdır ve dünyanın hatta diğer gezegenlerin oluşum sürecini anlama da bize katkı sağlamaktadır. Aralarındaki bu ilişkiyi temel olarak şu şekilde incelemek mümkündür.

Nükleosentez temel de atom çekirdeklerinin oluşum sürecini ve çekirdeğin yapısındaki proton ve nötronların bir araya gelme sürecini inceler.

Yerçekimi dünyanın oluşum sürecinde toz ve gaz bulutlarını bir araya getirerek gezegenlerin oluşum sürecini başlatmıştır.

Son olarak ise kuantum mekaniği atomların davranışlarını inceler aynı zamanda elementlerin özelliklerini anlamamıza yardımcı olur.

Sonuç olarak, evrendeki maddenin davranışlarını doğasını hatta dünyanın nasıl oluştuğunu ve yapısal özelliklerini anlamamız açısından atom fiziği büyük bir rol oynamaktadır.

Bu bilgiler ışığında atom ve nükleer fizik arasında büyük bir ilişki olduğunu söylemek mümkündür. Bu ilişkiyi bilmek nükleer mühendisler için temel esastır. Nükleer fiziğin temel amacı, nükleer madde formlarının tamamını keşfederek araştırmaktır. Nükleer fizikçiler ise sadece madde formlarını değil aynı zaman da Büyük Patlama ve sonraki aşamada gerçekleşen bütün formları anlamaya çalışırlar. Baktığımız zaman nükleer madde formlarının özelliklerini anlamak için hem deneysel hem de teorik açıdan uzun vadede birçok çalışma yapmak gerekir.

Nükleer fiziğin tarihine baktığımız zaman ilk olarak 1896 yılında Becquerel'in radyoaktivite keşfetmesi ve devamında Thomsonun elektronu keşfetmesiyle devam eden bir süreçtir. 20. yy'a geldiğimizde ise Thomson tarafından üzümlü kek modeli olarak ifade edilen atom modeli geliştirildi.

Thomsonun atom modeli, atom yapısını açıklamış elektronu keşfetmesiyle birlikte dahada geliştirilmiştir. Ve aynı zaman da yine fizikçiler alfa, beta ve gama ışınlarında keşfini sağladılar.

Devam eden yıllarda ise kütle-enerji denkliği fikrini Albert Einstein ortaya çıkarmıştır. Kütle enerji denklemi, $E = mc^2$ ile ifade edilmektedir. Burada E , joule cinsinden enerjiyi, m kilogram cinsinden kütle ve son olarak ise c yaklaşık olarak 3×10^8 m/s ışık hızını ifade eder. Kütle- enerji denkliğine baktığımız zaman küçük bir kütleden büyük oranda enerji elde edilebileceğini gösterir. Özellikle nükleer güç santralleri içerisinde gerçekleşen nükleer reaksiyon sürecinde, kütle içerisinde meydana gelen çok ufak değişimlerin yüksek miktarlarda enerji ortaya çıkarabileceğini gösterir. Bu yüzden kütle- enerji denkliği, nükleer fizik süreçlerinde önemli bir yer tutmaktadır. (TAEK, 2011).

2. ATOMU OLUŞTURAN PARÇALAR

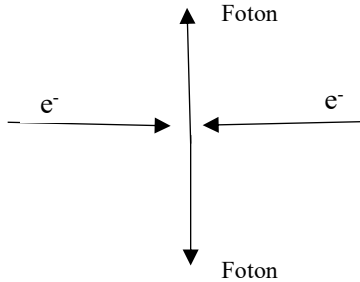
Antik çağdan günümüze kadar olan zaman dilimi içerisinde insanlar evrenin nasıl oluştuğunu anlamaya çalışmışlar ve bunun içinde birçok çalışma yapmışlardır. Günümüzde ise atom araştırmaları, maddelerin atom alt düzeyindeki yapısını incelemeye odaklanmışlardır. Burada baktığımız zaman nükleer mühendisleri ilgilendiren önemli kriter aslında leptonlar ve hadronlardır. Leptonlar olarak adlandırılan temel de pozitron,elektron ve nötrinodur. Hadronlar ise proton ve nötronlardır. Leptonlar genellikle zayıf nükleer kuvvetlere sahiplerdir bunun yanında hadronlar ise hem zayıf hem de kuvvetli nükleer kuvvete sahiptir diyebiliriz.

Öyleyse bir atomu oluşturan parçacıklara bakılacak olunursa;

- *Elektronlar*, çekirdeğin etrafında birden fazla yörünge de dolaşan ve belirli bir enerji seviyesine karşılık gelen hareketli parçacıklardır. Eğer bir elektron yeni bir kuantum durumuna yükselmek için yeterli enerjiye sahip bir fotonu emer ve daha yüksek bir enerji seviyesine gelebilir. Tam tersi olarak ise, yüksek enerji durumundaki elektron üzerindeki fazla enerjiyi bir foton olarak yayarak daha düşük enerji durumunda gelebilmektedir.
- *Protonlar*, atom çekirdeğinde bulunan temel parçacıklardan bir diğeridir. Protonlara baktığımız zaman atomların kimyasal ve fiziksel özelliklerini belirlemede önemli bir rol oynamaktadır. Protonlar kütlesi

yaklaşık olarak 1 akb olarak ifade edilebilir. Protonlar pozitif yüklerdir ve nükleer reaksiyonlarda önemli bir etkidir.

- *Nötronlar*, 1932 yılında Chadwick keşfi ile ortaya çıkmış ve çekirdeğin kararlılığında önemli bir rol oynamaktadır. Nötronlara baktığımız da çekirdeğin içerisinde nötronlarla birlikte bulunmaktadır. Nötronlar nükleer enerjinin üretimin de yani nükleer reaktörlerin izotop üretim sürecinde çok önemli bir yere sahiptir.
- *Foton*, doğadaki parçacıklar bazen dalga bazen de parçacık özelliği göstermektedir. Bazen bakıldığı zaman dalga biçiminde gerçekleşen olaylar bazen parçacık benzeri davranışlar sergileyebilir. Elektromanyetik dalgalar bu alanda yer almaktadır. Elektromanyetik dalga ise, manyetik ve elektrik alanlarının beraber yayıldığı dalgalardır diyebiliriz. İşte elektromanyetik dalgalarla beraber yayılım gösteren parçacığa foton denmektedir. Fotonlar genel olarak farklı enerji seviyelerine sahiptirler. Ve bu yüzden de farklı radyasyon türlerini ifade ederler. Fotonların enerjisi genel olarak, $E = h \cdot \nu$ şeklinde ifade edilir. Fotonlara baktığımız zaman kuantum mekaniğinde çok büyük bir rol oynadığını görebiliriz. Aynı zaman da fotonların kullanımını birçok yerde görmek mümkündür. Örnek verilecek olunursa, fiberler, lazerler, optik gibi birçok alanda görmek mümkündür.
- *Nötrino*, çekirdeklerin bozunması sürecinde ortaya çıkan ve genellikle kütleless kabul edilen parçacıktır diyebiliriz. Nötrinoların genellikle yıldızların iç yapısını anlama da, kozmik olaylarda kullanımını görmek mümkündür.



Şekil 1: Pozitron ve Negatronun iki foton açığa çıkararak yok olması

3. ATOM VE NÜKLEER YAPI ARASINDAKİ İLİŞKİ

Atom ve Nükleer yapı arasındaki ilişkiyi anlayabilmek için öncelikle atom çekirdeğini ve aynı zamanda da elektron bulutundan bahsetmek gerekir. Proton ve nötronların tamamı atom çekirdeğini oluşturmaktadır. Atom bilindiği üzere maddenin en küçük yapı taşıdır. Atoma baktığımız zaman ağır bir çekirdeğin etrafını çevreleyen elektron bulutundan oluşmaktadır. Çekirdek ise nötron ve protonların tamamından meydana gelmektedir. Atom çekirdeği içerisinde bulunan protonların toplam sayısı atom numarasını vermektedir. Çekirdeğin içerisindeki nötronların toplam sayısı ise nötron numarası olarak adlandırılır.

Nükleer yapıya baktığımız zaman ise, çekirdek içerisinde bulunan nötron ve protonların etkileşimlerini ifade etmektedir. Nükleer yapılar, genel olarak nükleer reaksiyonlara ne derece tepki vereceğini etkilemektedir.

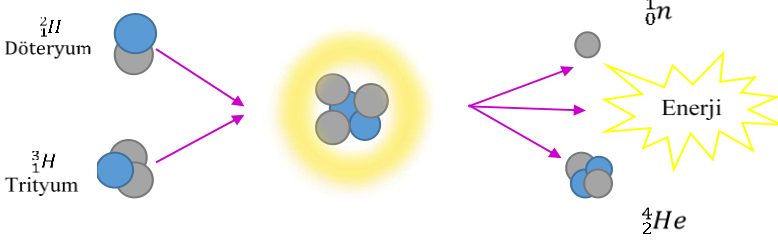
Bütün bu özet bilgilerden sonra aslında nükleer enerji ve fizik arasındaki ilişkiye yani kısaca nükleer fiziğin prensiplerine bakacak olursak. Nükleer enerji temelde çekirdekler arasında meydana gelen reaksiyonlar olarak ifade edilir. Bu reaksiyonlar ise,

Füzyon reaksiyonu: fisyon reaksiyonunun tersidir diyebiliriz. Şöyle ki, iki hafif atom çekirdeğinin birleşerek ağır bir atom oluşturduğu bir reaksiyon türüdür. Füzyon tepkimesini bir örnek ile açıklayacak olursak, hidrojenin izotoplarından olan döteryum ve trityumun yüksek basınç ve sıcaklık altında bir araya gelmesidir. Döteryum ve trityum her ikisi de pozitif yüklü oldukları için daha büyük tek çekirdek oluşturmak için bir araya gelirler. Füzyon tepkimesi ile birlikte yüksek miktarda enerji ortaya çıkmaktadır. (Muray vd., 2015). Füzyon tepkimesinin oluşabilmesi için bazı koşullar gerekmektedir. Bu koşullardan en önemlisi yüksek basınç ve sıcaklıktır.

Doğamıza baktığımız zaman güneş yıldızlar dahil yüksek sıcaklık ve basınç nedeniyle doğal olarak mevcuttur diyebiliriz. Yıldızlara baktığımız zaman füzyon güç vermektedir. Güneşe benzer şekilde yıldızlarda da bir dizi reaksiyon sonucunda helyum oluşmaktadır. Ve bu reaksiyon sonucunda ortaya çıkan enerji yıldızların yaymış olduğu ışık ve ısıyı ifade eder.

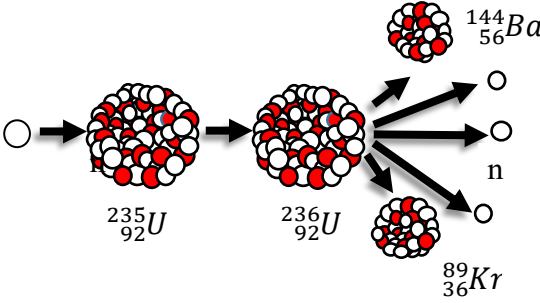
Füzyon reaksiyonu sonucunda oluşan yüksek enerji bilim insanlarının dikkatini çekmiş ve kontrollü bir şekilde nükleer füzyon koşullarını yaratmaya

çalışmışlardır. Uluslararası Termonükleer Deneysel Reaktör kurumu belli başlı projeler ile füzyon araştırmaları üzerine çalışmaktadır.



Şekil 2: Füzyon Tepkimesi

Fisyon reaksiyonu: U-235 veya Pu-239 gibi ağır bir çekirdek bir nötronu absorbe eder ve kararsız duruma geçer bu kararsız durum sonrası çekirdek daha küçük iki çekirdeğe bölünür ve bu tepkime sonrasında nötronlar ve 200 MeV gibi bir enerji açığa çıkar. Ortaya çıkan yeni fisyon ürünlerinin kütlesi asıl çekirdeğin kütlesinden daha azdır ve bu aradaki fark enerjiye dönüşmektedir. (Durmaz vd., 2021).



Şekil 3: Fisyon Tepkimesi

Fisyon reaksiyonu sırasında ortaya çıkan hafif çekirdekler nükleer atıklar olarak adlandırılmaktadır ve bu nükleer atıklar radyoaktiftir.

Fisyon reaksiyonu zincirleme fisyon reaksiyonunuda aynı zamanda ortaya çıkarmaktadır. Fisyon reaksiyonu sırasında ortama nötronlar açığa çıkar oluşan bu nötronlar başka bir çekirdekte tekrardan fisyonu başlatabilir ve buda bir dizi reaksiyona yol açabilir. Eğer zincirleme fisyon reaksiyonu

kontrol edilmez ve serbest bırakılırsa atom bombası gibi yıkıcı bir etkinin oluşmasına neden olur. Ama tersi durumda istikrarlı bir şekilde zincirleme fisyon reaksiyonu gerçekleşirse bu nükleer güç santrallerinde kullanılabilir faydalı bir enerji halini almaktadır. Fisyon reaksiyonlarında en çok kullanılan malzemeler ise U-235 ve Pu-239'dur. Bu izotoplar bir nötronla etkileşime girdiklerinde zincirleme fisyon reaksiyonlarını sürdürme yeteneğine sahiptirler.

Sonuç olarak nükleer fizik, atom çekirdeklerinin ve bunların birbirleriyle olan etkileşimlerini inceleyen bir bilim dalıdır. Nükleer fizik, başlangıçta çekirdeğin iç yapısını, çekirdekte oluşan nükleer reaksiyonları ve bozunma süreçlerini ele almaktadır (Nükleer Enerji Dünyası).

Nükleer fiziği uygulama alanları ise, nükleer güç santralleri ile birlikte elektrik üretmektir. Sağlık alanında radyoaktif maddeler kullanarak pet taramalarında görüntüleme amaçlı ve kanser hastalarının tedavisinde radyasyon uygulamasını içermektedir (Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, 2016). Kanser hücrelerini yok etmek için ortaya çıkan bu yüksek orandaki radyasyon kullanılmaktadır. Ve elde edilen bu radyasyon ile tümörlerin tedavisinde tedavi olarak kullanılmaktadır.

Sanayi alanında ise nükleer fiziği görmek mümkündür. Şöyle ki, kaynak yapımı sırasında oluşan hataları, metal içerisindeki çatlakları ve diğer oluşan bütün kusurları tespit etmek ve gidermek için radyoaktif izotoplar kullanılmaktadır.

Tarımsal uygulamalarda ise, bitkilerin su ve besin maddelerini nasıl ne şekilde kullandığı ve bu aynı zaman da da toprak verimliliğini artırmak için kullanımını görmek mümkündür. Ayrıca gıda ışınlanması sayesinde gıda ömrünü uzatıp mikropları öldürmek amaçlıda kullanımını görmek mümkündür.

Başlı başına aslında en büyük kullanım alanlarından biride askeri amaçlı uygulamalardır. Reaksiyon süreçleri sonunda elde edilen enerji ile son derece yıkıcı olan nükleer silahlar elde edilmesini görmek mümkündür.

Son olarak ise astrolojik ve kozmik olaylarda görmekteyiz. Füzyon süreci ile birlikte yıldızların ve güneşin enerji üretimini yani enerji kaynağını ortaya koymaktadır denebilir.

4. REAKTÖR FİZİĞİ

Reaktör fiziği, nükleer güç santrallerinde gerçekleşen fiziksel durumları inceleyen ve kapsamlı bir şekilde ele alan bir bilim dalıdır. Reaktör fiziği temel de aslında hem fizik dalı hemde nükleer alanında uygulamalı bir alandır. Çünkü elektronlar, protonlar, nötronlar gibi yapıların özelliklerini araştırıp kullanırken diğer yanda da nükleer güç santrallerini kullanmaktadır. Bu yüzden bu iki alan birbirine bağlıdır denebilir.

Reaktör fiziğine baktığımız zaman özellikle çekirdek içerisinde gerçekleşen füzyon ve fisyon tepkimeleri sırasında oluşan nötronların hareketlerini, reaktör içerisindeki enerji üretimini incelemektedir.

Reaktör fiziğinin temel amacın ise, nükleer güç santrallerinde gerçekleşen reaksiyonların güvenli,kararlı bir şekilde gerçekleşmesini sağlamaktır.

Reaktör fiziği birçok konuyu ele almaktadır. Bu konuların en başında atom çekirdeğini ve meydana gelen etkileşimleri incelemektir. Reaktör fiziğinin ana konularını ise şu şekilde ifade etmek mümkündür;

- Nötronların reaktör içerisindeki tepkimeleri kısaca nötron fiziği
- Fisyon reaksiyonları sonrasında ortaya çıkan nötronların tekrardan tepkime yaparak ek bir fisyon meydana getirmesi ve bunun neticesinde zincirleme fisyon reaksiyonunun oluşması.
- Reaktörün kritik, kritik altı ve kritik üstü durumlarındaki çalışmaların incelenmesi.
- Ve son olarak fisyon reaksiyonları sonucunda açığa çıkan enerjinin nasıl ısı enerjisine dönüştüğünün incelenmesini ve bu ısının hangi yöntemlerle taşındığını ortaya koymaktadır.

Reaktör fiziğın en temel görevi nükleer güç santrallerinin güvenli ve daha verimli çalışması için hayati bir önem taşımaktadır.

Nükleer fiziğın tarihsel gelişimine baktığımız zaman 19. yüzyılın ortalarından itibaren atom altı parçacıkların keşfiyle başlamaktadır. Atom ve atom altı parçacıkların keşfedilmesiyle birlikte artık modern fizik başlamıştır denebilir. Modern fiziğın ortaya çıkması bazı önemli keşifler ile başlamıştır. Bu keşiflerden kısaca bahsetmek gerekirse,

- 1895 yılında Röntgen, kendi adınıda verdiği X-ışınlarını yani Röntgen ışınlarını atomun yapısının incelenmesi konusunda bir dönüm noktası oldu.
- 1896 yılında Becquerel tarafından radyoaktivite keşfedildi ve artık uranyumun radyasyon yaydığı keşfedilmiş oldu. Marie Curie ve Pierre Curie, radyoaktiviteyi inceleyerek günümüze de ışık tutan radyum ve polonyum elementlerinin keşfini sağladılar. Bu çalışmalar ile birlikte artık atom çekirdeğine ait ipuçları ortaya çıkmaya başladı.
- 1911 yılında Rutherford, hem atom hemde nükleer fiziğin öncüsüdür. Birçok keşifler yapmış ve bunlar arasında yarı ömür kavramı, alfa ve beta radyasyonu gibi kavramlardan bahsetmiştir. Aslında nükleer fiziğin başlangıcını 1911 yılında yapmış olduğu atomların büyük bir kısmının boşluktan meydana geldiği ve atomun merkezinde küçük bir çekirdeğin bulunduğunu ifade etmiştir.
- 1912 yılında Thomson tarafından izotopların keşfi gerçekleşmiştir.
- 1932 yılında ise aslında bu keşif bütün bu nükleer tepkimelerin süreçlerinin anlaşılması için büyük bir adım olmuştur denebilir. Chadwick nötronun keşfini gerçekleştirmesi ile atom çekirdeğinde yapısının anlaşılmasını sağladı.
- 1938 yılında Meitner ve Hahn, fisyon tepkimesinin keşfini sağladılar.
- II. Dünya savaşı sırasında 1945 yılında ABD'nin başlatmış olduğu proje nükleer silah geliştirmeyi amaçlamıştır. 1945 yılında Hiroşimaya atılan atom bombası ile nükleer fizikte elde edilen bilgilerin artık savaş amacıyla kullanılabileceğini gösterdi.
- 1950 yılından itibaren artık küreselleşmeyle birlikte nükleer fiziğin barışçıl amaçlarla kullanılabilceği sonucuna varıldı ve bunun beraberinde ilk ticari nükleer santral kullanıma girdi ((Nükleer Enerji Dünyası).
- Bu dönemde nükleer enerji artık elektrik üretimi için önemli bir kaynak haline geldi.
- 1950'li yıllarından itibaren bilim insanları sadece fisyon tepkimesini kullanmak yerine füzyon tepkimesinde oluşan yüksek orandaki enerjiyi de kullanmayı hedeflemişlerdir. Çünkü füzyon tepkimesi

sırasında çok yüksek miktarlarda enerji açığa çıkmaktadır. Bu önemli bir kriterdir ancak halen pratikte kullanımı mevcut değildir.

- Son olarak ise, 1960'lı yıllardan itibaren atom altı parçacıkların keşfedilmesiyle birlikte nükleer fizik tam anlamıyla incelemeye başlamış ve bu alandaki çalışmaları genişlemiştir. CERN'deki LHC gibi tesisler nükleer ve parçacık keşiflerinin önünü açmıştır.

Baktığımız zaman nükleer fizik hem teorik hem de uygulama alanlarında yıllar geçtikçe büyük gelişmeler elde etmiş ve enerji üretiminden, sağlık alanında görüntüleme tekniklerine kadar geniş bir alanda kullanılmıştır.

KAYNAKÇA

- Durmaz, B., 2019. Yüksek Mertebeden 1. tip Chebyshev Polinomları Yaklaşımı ile Tek Hızlı Nötronlar İçin Dilim Geometride Difüzyon Mesafesi Hesaplanması, Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Osmaniye 82.
- Muray, L. R, Holbert, K. E., 2015. Nükleer Süreçlerin Kavramları, Sistemleri ve Uygulamalarına Giriş, Çeviri Editörleri: Yılmaz, A. H., Aydın, A., Bayram, T., Akkoyun, S., Billur, A. A., Nobel Yayıncılık, İstanbul, 548 s.
- Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı., 2016. Türkiye'nin Nükleer Santral Projeleri, Nükleer Enerji Proje Uygulama Dairesi Yayın Serisi, 28 s.
- Nükleer Enerji Dünyası., 2017. <http://www.nukleer.web.tr/index.html>.
- Durmaz, B., 2023. Nükleer Reaktörlerde Enerji Üretimi Ve Türkiyede'ki Nükleer Gelişim. Örnek, O., Özduvan M. Fen Mühendislik Bilimlerinde Güncel Gelişmeler. Ankara/Türkiye. 290.
- Nükleer Enerji Dünyası., 2017. <http://www.nukleer.web.tr/index.html>.

BÖLÜM 14

NÜKLEER FİZİK VE NÖTRON TRANSPORT DENKLEMİ

Dr. Öğr. Üyesi Büşra DURMAZ¹

¹ Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Kırşehir, Türkiye, 0000-0001-6659-1067, busra.durmaz@ahievran.edu.tr

1. GİRİŞ

Günümüzde, baktığımız zaman başta ABD, Fransa ve Çin gibi ülkeler olmak üzere dünya genelinde elektrik üretiminde nükleer enerjinin payı çok yüksektir. Bu ülkeler arasında Türkiye de nükleer enerji alanında kendini geliştirme ve bu yeni enerji kaynağını kullanmaya başlayan ülkeler arasına girmiştir (Lamarsh., 2015).

Akkuyu Nükleer Güç Santrali Türkiye'nin şunda yapmış olduğu nükleer enerji yatırımlarından en büyüğüdür diyebiliriz ve buda Türkiye'nin enerji politikasında önemli bir yer tutacağına göstermektedir.



Şekil 1: Akkuyu Nükleer Güç Santrali Yapım Aşaması

Nükleer enerjiyi birçok ülke tarafından enerji üretiminde kaynak olarak kullanılmaktadır. Nükleer enerjinin dünya genelinde bu kadar tercih edilmesinin en büyük sebeplerinden biride aslında fosil yakıtların yanısıra düşük oranda karbon emisyonuna sahiptir. Çünkü iklim değişikliği ile mücadele kapsamında birçok ülke ortaya çıkan yüksek orandaki karbon emisyonunu düşürmek için nükleer enerjiyi tercih etmişler ve enerji kaynak sıralamasında önemli bir yere koymuşlardır. Çünkü baktığımız zaman nükleer enerji, enerji üretimi sırasında atmosfere karbon salınımı asla yapmaz ve çevre dostu bir enerji kaynağıdır. Ayrıca minör aktinitler sayesinde de büyük enerjiler elde etmekte buda yüksek enerji verimliliğini ön plana çıkarmaktadır. Nükleer

enerji kesintisiz bir enerji kaynağıdır. Güneş, rüzgar ve diğer yenilenebilir enerji kaynaklarına kıyasla 7 gün 24 saat boyunca kesintisiz bir şekilde enerji üretebilir. Bu da tabikide enerji arz güvenliği açısından kritik bir öneme sahiptir.

Dünya genelinde ülkelere baktığımız zaman çoğu ülke halen fosil yakıtlara bağımlılıklarını sürdürmektedir. Ancak fosil yakıtların tükenmeye yüz tutması bu ülkelerin nükleer enerjiye yönelmesini ve hatta dışarıdan sağladıkları enerji ihtiyacını da azaltmaya yardımcı olmuştur. Sonuç olarak ise enerji ithalatını azalttığını söylemek mümkündür.

Son olarak ise, nükleer enerji sonrasında oluşan ve aslında en büyük korkuyu sebep olan nükleer atıkların çözüme kavuşturulması sürecidir. Nükleer güç santrallerinde reaksiyon sonrası oluşan yüksek orandaki radyoaktif maddelerin saklanması ve depolanması zordur. Son zamanlarda nükleer atık dönüşümü konusunda birçok çalışma yapılmış ve yol kaydedilmiştir (Durmaz vd., 2021). Özellikle son zamanlarda yapılan çalışmalar gösteriyor ki, özellikle nükleer atıkların dönüştürülmesi ve uzun ömürlü minör aktinitlerin depolanması konusunda yapılan çalışmalar bu enerjiyi daha cazip hale getirmektedir.

Nükleer enerjinin avantajlarının yanında dezavantajlarında bahsetmemek olmaz. Nükleer enerjinin en büyük dezavantajı aslında radyoaktif atıklardır. Çünkü nükleer atıklar radyoaktiftir bu yüzden insan ve çevre sağlığını olumsuz yönde etkilemektedir. Ancak son zamanlarda geliştirilen Nükleer Güç Santralleri ile bu risk dahada düşürülmüş ve radyoaktif atıklarla mücadele etmenin daha etkin yolları bulunmuştur. Tabi bu kadar radyoaktif madde içeren bir santralde yaşanabilecek en büyük risk kazalardır. Bunun en büyük örneği Fukuşima da 2011 yılında gerçekleşen Reaktör kazasıdır buda Nükleer Güç Santallerine olan güveni etkilemiştir (Durmaz., 2019).



Şekil 2: Fukushima Nükleer Güç Santrali Kazası

Yine söylemek gerekirken çok iyi kontrol sağlanan ve yeterli güvenlik kontrolleri yapılan bir Güç Santralinde kaza olma riski çok düşüktür diyebiliriz.

Son olarak da Nükleer Güç Santrallerinin kurulumu aşamasında yüksek bütçeler gerektirmektedir. Kurulumunda büyük yatırımlar gerekir ve bu da genellikle uzun vadede gerçekleşen projelerdir diyebiliriz. Bütün bu sebepler ışığında nükleer enerjinin geleceğine bakılacak olunursa, dünya nüfusunda meydana gelen hızlı artış enerji ihtiyacını da bu denli artırmış ve aynı zaman da enerji kaynaklarına olan talepte artmıştır.

Nükleer enerjinin geleceğini ne gibi faktörler etkiler dersek, aslında başta maliyetin düşmesi önemli bir faktördür buda daha geleneksel büyük yapıli reaktör yapımı yerine daha küçük ucuz alternatif reaktör türleri düşünülebilir. Böylelikle maliyet açısından düşük bütçe gerekmiş olacak aynı zaman da yenilikçi yapısı ile kazaları daha minimize edecektir. En önemlisi ise aslında dışa bağımlılığı azaltmak olacaktır. Pek çok ülke dışa bağımlılığı ve fosil yakıt kullanımını azaltmak için nükleer enerjiye yöneleceklerdir. Mesela Fransaya baktığımız zamana yaklaşık %60 ile %70 arasında elektrik üretimini nükleer enerjiden sağlamaktadır.

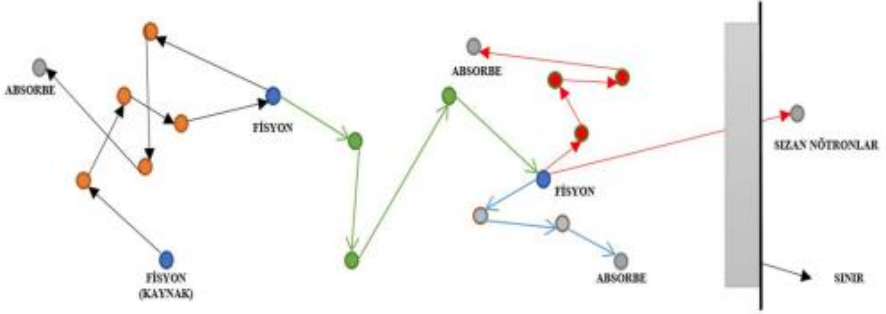
Sonuç olarak ise, teknolojinin gelişmesi, enerji güvenliğinin artması, siyasi stratejilerin gelişmesi ve devamlı enerji sağlama potansiyelinden ötürü nükleer enerji uzun vadede çözüm sağlamaktadır.

Nükleer enerjinin temelinde fisyon ve füyon reaksiyonları yer almaktadır. Ve bu reaksiyonların başlatılmasını sağlayan nötrondur. Ve nükleer enerjinin devamlılığı nötronlar tarafından zincirleme fisyon reaksiyonu ile sağlanmaktadır. Zincirleme fisyon reaksiyonu sırasında ortama 2 yada 3 nötron salınımı olmaktadır ve bazen bu nötronlar fisyon zincirinde kullanılmamaktadır. Çünkü nötronlar nötr parçacıklar oldukları için kimi zaman reaktör malzemeleriyle de reaksiyon yapabilmektedir. Sonuç olarak bu nötronların bir kısmı reaktör içinde kaybolmaktadır. Öyle ki bazen reaktör içerisinde fisyon reaksiyonunu devam ettirecek nötron sayısı giderek azalmakta bunun beraberinde reaktör sönmektedir bu durum kritik altı durum olarak ifade edilmektedir. Kritik altı reaktör durumunda, nötronların sayısında zamanla azalma olacağından bir sonraki fisyon reaksiyonunu başlatmak için yeterli olmayacaktır. Kısacası fisyon reaksiyonu kendiliğinden devam edemeyecektir. Bunun tersi durumunda ise fisyon reaksiyonu neticesinde açığa çıkan nötronlar sürekli olarak artmakta ve başka çekirdeklerle ek fisyonlar yapmaktadır ve sonuçta nötron sayısı giderek artacak ve bunun sonucunda da enerjide artma meydana gelecektir bu da aslında istenmeyen bir durumdur çünkü eğer kontrol altına alınmazsa reaktörde erime gerçekleşebilmektedir bu tür reaktörlere kritik üstü reaktör adı verilmektedir.

Genel olarak reaktörlerin kritik durumda çalışması istenmektedir. Kritik durumda çalışan reaktörler de üretilen nötron sayısı bir sonra gerçekleşecek olan fisyon reaksiyonu için yeterli olacaktır kısacası sabit bir enerji üretimi gerçekleşecektir. Kritik durumda reaktör güvenli ve kontrollü bir şekilde gerçekleşir. Önemli olan da aslında nükleer güç santrallerinin sürekli ve kontrollü bir şekilde çalışmasıdır. Bu yüzden nükleer güç santrallerinin kontrollü ve sürekli çalışabilmesi için nükleer güç santrali içerisinde bulunan nötronlarının sayısı ve dağılımının bilinmesi gerekmektedir.

2. NÖTRON TRANSPORT DENKLEMİ

Nükleer reaktör içerisinde nötronların sayısını enerjisini ve dağılımını anlatan temel bir denklemdir.



Şekil 3: Nötron transportunun olası şeması

1940 yıllarından itibaren artık nötron transport denklemi üzerine birçok bilim insanı fikir yürütmeye başladı ve bilim insanları tarafından bu denklemi geliştirmiş farklı bakış açıları kazandırmış aynı zaman da literatüre de katkıları olmuştur. Dolayısıyla nükleer fiziğin ve aynı zaman da reaktör fiziğinin ilerlemesinde büyük katkı sağlamıştır.

Transport denkleminin temelleri boltzman ile başladı ve 1940 ile 1950 yılları itibariyle de gelişme göstermiştir.

Nötron transport denklemi temelde nötronların ortam içerisinde yayılım hareketlerini inceler ve reaktör tasarımında kullanır. Nötron transport denklemini ifade ederken dikkate alınması gereken olaylar vardır. Çünkü transport denklemi karmaşık bir problemdir ve bu çözümü kolaylaştırmak için kabuller yapılması gerekebilir. İşte nötron transport denklemi yapılırken yapılan kabuller;

- İlk kabul olarak nötronların enerjisi varsayılan enerji seviyesi yerine tek bir enerjiye sahip olarak varsayılır. Bu kabul ile birlikte denklem daha basit hale gelir.
- Problem çözümünü kolaylaştırmak için genel de nötron akısının homojen olduğu kabulü yapılır.
- Reaktör kararlı halde analiz edilir. Öyle ki nötron yoğunluğunun zamana bağlı olmadığı kabul edilir.
- Son olarak ise nötronların doğrusal olarak ilerlediği kabulü yapılır.

Bu kabullerin yapılmasının en büyük avantajı ise transport denkleminin çözümünü kolaylaştırmaktır. Tabiki de bu kabulleri yaparken çözümün gerçekliğininide etkileyeceği unutulmamalıdır.

Genel olarak nötron transport denklemini ifade etmek gerekirse;

$$\frac{\partial}{\partial t} N(r, u, t) = -u \cdot \nabla \varphi(r, u, t) - u \sigma_T(r, u, t) \varphi(r, u, t) + \int d^3 u' u' \varphi(r, u', t) \sigma_s(u' \rightarrow u) + q(r, u, t) \quad (1)$$

transport denkleminin en genel halidir. Burada (r) konumu, $N(r, u, t)$ nötron açısız yoğunluğunu ifade etmektedir. Burada temel nokta denklemin bir tarafı nötron taşınım ve kayıplarını ifade ederken diğer tarafı ise nötronların saçılmasını ve kaynaklardan gelen nötronları temsil etmektedir.

$$\begin{aligned} & (\text{nötron sayısındaki değişim}) = \\ & (\text{Yüzeyden dışarı kaçan nötron sayısı}) - \\ & (V \text{ hacmi içerisinde çarpışma yapıp kaçan nötron sayısı}) + \\ & (V \text{ hacmi içerisinde üretilen ikincil nötron sayısı}) + \\ & (\text{kaynaklar tarafından üretilen nötron sayısı}) \end{aligned} \quad (2)$$

şeklinde ifade etmek mümkündür.

1872 yılında Ludwig Boltzman tarafından Boltzman transport denklemi ortaya konmuştur. Boltzman gaz dinamiği teorisinde önemli bir yere sahiptir. gaz moleküllerinin hızlarının ve çarpışmaları neticesinde enerjilerinde ne gibi değişiklikler olduğunu tanımlamaktadır.

Nötron transport denkleminin nükleer fizik, enerji üretimi gibi çeşitli alanlarda görmek mümkündür. Nötron transport denklemini reaktör içerisindeki nötron yoğunluğunun ve enerjisinin nasıl değiştiğini ve reaktör içerisinde nötron güvenliğini sağlamak açısından anlamak çok önemlidir (Bell.,1970).

Nükleer reaktörler içerisinde bulunan nötronların diğer malzemelerle etkileşime girme şekli o reaktörün güvenli bir şekilde çalışma şeklini belirler. Burada transport denklemini herhangi bir kaza anında nötronların reaktör içerisinde nasıl yayıldığını tahmin etmek için kullanılmaktadır.

Nötron transport denklemi geniş bir alanda kullanılmaktadır. Nötron transport denkleminin en büyük kullanım alanı aslında Reaktör analizi ve tasarımı denebilir. Reaktörlerin güvenli ve verimli çalışmasını sağlamak

amacıyla nötron transport denklemini iyi bilinmesi gerekmektedir. Özellikle nötronların farklı malzemeler de nasıl etkileştiğini yakıt zenginliğini ve çekirdek tasarımını optimize eder. Ayrıca Nükleer Reaktörün kritiklik durumunu tespit eder ve reaktör içerisinde zincirleme fisyon reaksiyonu olup olmadığını belirler. Çünkü Reaktör güvenliği için kritiklik hesabı çok önemli bir noktadır.

Nötron transport denklemini bir diğer kullanım alanı ise tıp alanında kullanımıdır (Davison., 1958). Nükleer tıp olarak da ifade edilen radyoterapi tekniklerinde nötronların görüntülemesi sırasında transport denklemini görmek mümkündür. Kanser hastalarının tedavisinde vücut içerisinde nötronların hareket şeklini bilmek tedavinin başarı şansını da artıracaktır. Kısacası nötron transport denklemini nötronların ve parçacıkların enerji değişimlerini, taşınımalarını bu denklem aracılığıyla anlamak mümkündür. Buradan anlaşıldığı üzere güvenlik ve enerji üretimi açısından transport denklemini vazgeçilmez bir kaynaktır.

Nötron transport denklemi çözümü zor bir denklemdir. Genel de çözümü sırasında sayısal yöntemler kullanılmaktadır. En çok kullanılan yöntemler arasında Monte Carlo Simülasyonları ve Deterministik yöntemleri görmek mümkündür. Kısaca Monte Carlo Yönteminden bahsedilecek olunursa, bu yöntem kullanımı sırasında genellikle nötronların rastgele çarpışmaları ve hareketleri simülasyon ile modellenmektedir. Diğer kullanılan yöntem de ise, sonlu elemanlar, sonlu farklar gibi birçok farklı yöntem kullanılarak denkleme yakın çözümler bulunmaktadır. Bu yöntemlerin yanında aslında genel de nükleer fizik çözümlerinde en yaygın kullanılan daha basitleştirilmiş formu olan difüzyon teorisi kullanılır (Conkie., 1959).

Difüzyon teorisi, difüzyon denklemi nükleer güç santralini doğru ve kusursuz bir şekilde tasarlayabilmek için, reaktör içerisinde bulunan nötronların nasıl yayıldığını net olarak bilmemiz gerekmektedir. İşte difüzyon denklemi bu dağılımı açıklayan denklemdir.

Parçacıklar aralarındaki yoğunluk farkından dolayı yüksek yoğunluklu bölgeden daha düşük yoğunluklu bölgeye doğru akış gerçekleştirmektedir. Bunu bir örnek ile ifade etmemiz gerekirse, bir gaz düşünelim bu gazın bir başka gaz içerisinde dağılımını nötronlara benzerlik gösterebiliriz şöyle ki bu nötronlar çarpışmanın etkisiyle reaktör içerisinde

gazların difüzyonuna benzer şekilde yani yüksek yoğunluklu bölgeden daha düşük bölgeye doğru akımı sağlanmaktadır (Mika., 1961).

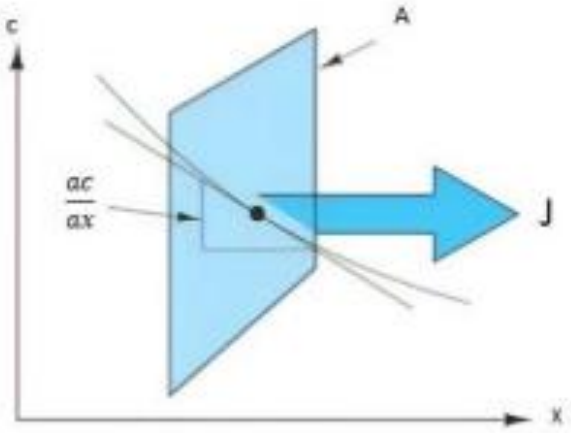
Difüzyon teorisini cebirsel olarak ifade etmek gerekirse diferansiyel bir hacim içerisindeki nötronların yayılma eğimini ifade etmektedir.

Difüzyon teorisini birçok alanda kullanmak mümkündür. Isı transferi, maddelerin gaz yada herhangi bir çözelti içerisinde yayılımını anlamada, biyoloji de organizmaların difüzyonu gibi birçok alanda kullanımını görmek mümkündür.

Fick Yasası, Adolf Fick 19.yy da difüzyonun temel prensipleri üzerinde durmuştur. Bu prensibin temelinde nötronlar yüksek yoğunluklu bölgeden daha düşük yoğunluktaki bölgeye doğru akış hareketi gerçekleştirmektedir. Buda aslında difüzyon teorisini yani fick yasasının temelidir (Yaşa., 2005). Fick yasası birinci ve ikinci fick yasası olmak üzere iki şekilde incelemek mümkündür.

Birinci Fick Yasası, temel de zaman içerisinde değişmeyen difüzyon sürecini tanımlamaktadır. Fick yasasını şu şekilde denklem ile ifade edebiliriz.

$J = -D \frac{dc}{dx}$, burada D difüzyon katsayısını ifade etmektedir. Ve birimi (m^2/s) olarak ifade edilir. J, difüzyon akısı, birim alan içerisinde birim zaman geçen madde miktarını ifade etmektedir. Burada - işareti ise akışın yoğunluğun yüksek olduğu yerden düşük olduğu yere doğru olduğunu göstermektedir.



Şekil 4: Yayılım akış hızı

İkinci Fick Yasası, zaman içerisinde değişen difüzyon yoğunluğunu ifade etmektedir. Difüzyon süreçlerinin dinamiklerini anlama da ve mühendislik uygulamalarında kritik bir yer tutmaktadır. Bir madde düşünelim, başlangıçta homojen olmayan bir yoğunluk profiline sahipse, zamanla difüzyon ile daha dengeli bir hale gelebilir.

Alman fizikçi 1855 yılında Fick tarafından formülize edilmiştir. Fick yasasını şu şekilde ifade etmek mümkündür;

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3)$$

Burada:

C : Zaman ve konuma bağlı olarak yoğunluk,

t : Zaman,

D : Difüzyon katsayısı

x : Konum.

Bu denklem, difüzyon katsayısının sabit olduğu durumlar için tek boyutta ifade edilmiştir.

Kısacası bir maddenin difüzyonu şu etkenlere bağlıdır diyebiliriz,

- Nötronların enerjisi büyük ölçüde difüzyonu etkilemektedir. Termal nötronlar ve hızlı nötronların saçılma oranları farklı olacağından difüzyonu etkilemektedir.
- Sıcaklık difüzyonu etkileyen önemli maddelerden biridir. Çünkü sıcaklık nötron enerjisi enerjisinin yapısını değiştirecektir buda dağılımı etkileyecektir.
- Zaman
- Difüzyon Katsayısı
- Yoğunluk

Sonuç olarak ise, ortamın şekli, sıcaklığı, nötron enerjisi gibi birçok özellik difüzyonu etkileyen önemli parametrelerdendir.

Fick yasasının birçok alanda uygulamalarını görmek mümkündür;

- Elektronik cihazların üretim aşamasında,
- Gazların ve sıvıların karışım içerisinde nasıl yayılım gösterdiğini belirlemek,

- Hücre zarı üzerinden madde geçişi ile biyoloji anabilim dalında kullanımı alanında görmek mümkündür.

KAYNAKÇA

- Durmaz, B., 2019. Yüksek Mertebeden 1. tip Chebyshev Polinomları Yaklaşımı ile Tek Hızlı Nötronlar İçin Dilim Geometride Difüzyon Mesafesi Hesaplanması, Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Osmaniye 82.
- Durmaz, B., Bakir, G., Arslan A.B., Yapıcı, H., 2021. Neutronic Analysis of an ADS Fuelled with Minor Actinide and Designed for Spent Fuel Enrichment and Fissile Fuel Production. Nuclear Technology & Radiation Protection, 36(4): 299-314.
- Bell, G.I., Glasstone, S., Nuclear Reactor Theory, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1970.
- Davison, B. Neutron transport theory, Oxford University Press, London, 1958.
- Conkie, W.R., Polynomial approximations in neutron transport theory. Nucl. Sci. Eng. 6, 260, 1959.
- Mika, J., Neutron transport with anisotropic scattering, Nuclear Science and Engineering, 11, 415-427, 1961.
- Yaşa, F., Anlı, F., An analytic and numerical solution with spectral Green's function method for transport equation in spherical geometry, Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, 90, 115 -123, 2005.
- Lamarsh, J.R., Baratta, A.J., Nükleer mühendisliğe giriş, (Editör: Okan Zabunoğlu), Palme Yayıncılık, Ankara, 2015.
- Tuğralı, A., 2021. Yüksek Mertebeden II. Tip Chebyshev Polinomları Yaklaşımı ile Bir Boyutlu Transport Denkleminin Difüzyon Mesafesi Problemi İçin Çözümü, Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Osmaniye 79.



IKSAD
Publishing House



ISBN: 978-625-367-863-0