

FİZİK DÜNYASI

I

FİZİĞİN BUGÜNÜ

Editörler

Doç. Dr. Ahmet İYİGÖR

Prof. Dr. Nihat ARIKAN



İKSAD
Publishing House

FİZİK DÜNYASI I: FİZİĞİN BUGÜNÜ

EDİTÖRLER

Doç. Dr. Ahmet İYİĞÖR

Prof. Dr. Nihat ARIKAN

YAZARLAR

Prof. Dr. Hamza Yaşar OCAK

Prof. Dr. Mustafa ÖZDURAN

Prof. Dr. Osman ÖRNEK

Doç. Dr. Ahmet İYİĞÖR

Doç. Dr. Göksel DAYLAN ESMER

Doç. Dr. Selgin AL

Dr. Öğr. Üyesi Erol Albayrak

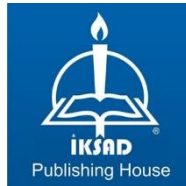
Dr. Öğr. Üyesi Fatih KESKİNKILIÇ

Dr. Metin TOPRAK

Arş. Gör. Hatice Esra CÖMERT

Arş. Gör. Öznur AVCI

Sinem ÇEVİK



Copyright © 2025 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 Publisher: 2014/31220)

TÜRKİYE TR: +90 342 606 06 75

USA: +1 631 685 0 853

E mail: iksadyayinevi@gmail.com

www.iksadyayinevi.com

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

Iksad Publications – 2025©

ISBN: 978-625-378-331-0

Cover Design: Cavit KARAKUŞ

September / 2025

Ankara / Türkiye

Size: 16x24cm

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	1
------------	---

BÖLÜM 1

GRAVİTASYON TEORİLERİ

Doç. Dr. Göksel DAYLAN ESMER.....	3
-----------------------------------	---

BÖLÜM 2

YENİ BİR FAZ HİKAYESİ VE IŞIKTAN SÜPERKATI MADDENİN ELDE EDİLMESİ

Arş. Gör. Hatice Esra CÖMERT

Sinem ÇEVİK

Prof. Dr. Hamza Yaşar OCAK.....	23
---------------------------------	----

BÖLÜM 3

DİSLOKASYON DİNAMİĞİ ÜZERİNE İSTATİSTİKSEL BİR ÇALIŞMA ANALİZİ

Arş. Gör. Öznur AVCI

Prof. Dr. Hamza Yaşar OCAK.....	45
---------------------------------	----

BÖLÜM 4

LİTYUM TABANLI HİDROJEN DEPOLAMA MALZEMELERİ

Doç. Dr. Selgin AL.....	91
-------------------------	----

BÖLÜM 5

MAGNEZYUM TABANLI HİDROJEN DEPOLAMA MALZEMELERİ

Doç. Dr. Selgin AL.....	103
-------------------------	-----

BÖLÜM 6

TAM HEUSLER ALAŞIMLARININ ÖRGÜ SABİTLERİNİN YAPAY ZEKA MODELİ İLE TAHMİNİ

Doç. Dr. Ahmet İYİGÖR

Dr. Öğr. Üyesi Fatih KESKİNKILIÇ.....	115
---------------------------------------	-----

BÖLÜM 7

2-FORMİLPRİDİN 3-AZABİSİKLO NONİL VE 2-ASETİLİRİDİN 3-HEKZAMETİLİMİNİL TİYOSEMİKARBAZON MOLEKÜLLERİNİN YAPISAL VE ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİ

Doç. Dr. Göksel DAYLAN ESMER

Dr. Metin TOPRAK.....	127
-----------------------	-----

BÖLÜM 8

BeFeAl YARI HEUSLER ALAŞIMININ SPİNTRONİK VE TERMAL UYGULAMALAR İÇİN UYGUNLUĞUNUN DFT İLE İNCELENMESİ

Dr. Öğr. Üyesi Erol ALBAYRAK.....151

BÖLÜM 9

Li₂SrAl ALAŞIMININ YAPISAL, ELASTİK VE ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN İLK PRENSİPLER HESAPLAMALARIYLA İNCELENMESİ

Prof. Dr. Osman ÖRNEK.....171

BÖLÜM 10

Pt₂TiIn TAM HEUSLER ALAŞIMININ YAPISAL, ELEKTRONİK, ELASTİK VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE BİR ÇALIŞMA

Prof. Dr. Mustafa ÖZDURAN.....189

ÖNSÖZ

Bilim, geçmişin birikimlerinden beslenerek bugünü şekillendiren ve geleceğe yön veren en güçlü yol göstericidir. Özellikle fizik bilimi, evrenin temel yasalarını anlamamıza, doğayı çözümlememize ve teknolojik gelişmeleri yönlendirmemize imkân sağlayan anahtar bir disiplindir. Elinizdeki “Fizik Dünyası I: Fiziğin Bugünü” adlı bu kitap, günümüzde fizik alanında yürütülen güncel çalışmalardan seçkin örnekleri bir araya getirerek okuyucuya kapsamlı bir panorama sunmayı amaçlamaktadır.

Kitapta yer alan bölümler hem kuramsal hem de uygulamalı alanlarda yapılan araştırmaları içermekte; gravite teorilerinden yapay zeka destekli malzeme özelliklerinin öngörülmesine, hidrojen depolama teknolojilerinden spintronik uygulamalara kadar geniş bir yelpazeyi kapsamaktadır. Bu çeşitlilik, fiziğin farklı alt dallarında sürdürülen güncel araştırmaların birbirini nasıl tamamladığını ve bilime nasıl yeni ufuklar kazandırdığını göstermektedir.

Bu çalışmada, alanlarında uzman bilim insanlarının kıymetli katkılarıyla ortaya konulan bölümler, yalnızca akademik camiaya değil; aynı zamanda fiziğin bugünkü gelişim çizgisini merak eden tüm okurlara hitap etmektedir. Kitabın hazırlanmasında emeği geçen değerli yazarlarımıza, katkı sunan tüm meslektaşlarımıza ve bu eserin hayata geçirilmesinde destek olan herkese teşekkür ederiz.

Bilimin ışığının, geçmişten geleceğe uzanan yolculuğumuzda hepimize rehberlik etmesi dileğiyle...

Eylül, 2025

Saygılarımızla,
Doç. Dr. Ahmet İYİĞÖR
Prof. Dr. Nihat ARIKAN

BÖLÜM 1

GRAVİTASYON TEORİLERİ

Doç. Dr. Göksel DAYLAN ESMER¹

DOI: <https://dx.doi.org/10.5281/zenodo.17281042>

¹ Doç. Dr., İstanbul Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, İstanbul, Türkiye, ORCID: 0000-0003-4553-640X, goksel@istanbul.edu.tr

1. GİRİŞ

Gravitasyon, doğadaki dört temel etkileşimden biri olup, evrendeki büyük ölçekli yapıların oluşumundan gök cisimlerinin hareketlerine, galaksi kümelerinin dinamiğinden evrenin genel evrimine kadar çok geniş bir yelpazede belirleyici bir rol oynamaktadır. Tarihsel süreçte gravitasyon anlayışımız, gözlemsel verilerin artışı ve matematiksel tekniklerin gelişimi ile paralel olarak önemli dönüşümler geçirmiştir. İlk sistematik açıklamalar, Antik Yunan'dan başlayarak İslam astronomlarına, oradan da Rönesans döneminin bilimsel devrimcilerine uzanan bir çizgide gelişmiştir. Uluğ Bey ve Takiyüddin gibi İslam bilginlerinin astronomik gözlemleri, Tycho Brahe ve Johannes Kepler gibi Avrupalı gökbilimcilerin kuramsal çıkarımlarına zemin hazırlamış ve nihayet Isaac Newton'un (1687) Evrensel Çekim Yasası ile klasik gravitasyon teorisi matematiksel bir temele kavuşmuştur. Newton'un yaklaşımı, Klasik Mekanik çerçevesinde kütleler arasında uzaklığa bağlı olarak ters kare yasasına uyan bir kuvvet tanımlamış ve bu sayede gezegen hareketleri, kuyruklu yıldız yörüngeleri ve gelgit olayları gibi birçok fenomen başarıyla açıklanabilmiştir. Nitekim Neptün ve Plüton gibi gezegenlerin varlığı, doğrudan gözlemlerden önce Newton mekaniğine dayalı yörünge hesaplamaları ile öngörülmüştür. Bununla birlikte, Klasik Gravitasyon Teorisi, özellikle Merkür'ün perihel ilerlemesi gibi bazı hassas gözlemler karşısında yetersiz kalmıştır. Ayrıca ışığın gravitasyon tarafından sapdırılması, kütle çekim alanlarında zamanın ve frekansın değişimi gibi olgular klasik teori ile açıklanamamıştır (Newton, 1687; Cavendish, 1798).

Bu yetersizlikler, 20. yüzyıl başlarında Albert Einstein tarafından geliştirilen Genel Rölativite Teorisi ile aşılmıştır. Einstein, Newton'un kuvvet temelli yaklaşımını terk ederek, gravitasyonu uzay-zamanın kütle-enerji tarafından bükülmesi şeklinde yorumlamıştır. Eşdeğerlik İlkesi, Genel Kovaryans İlkesi ve Riemann geometrisi üzerine kurulu olan bu teori, yalnızca klasik teorinin başarılarını sınırlandırmakla kalmamış, aynı zamanda yeni öngörülerde de bulunmuştur. Merkür'ün perihel ilerlemesinin doğru tahmini, Güneş yakınından geçen ışığın sapma miktarının hesaplanması, gravitasyonel kırmızıya kayma ve Shapiro zaman gecikmesi gibi gözlemler teorinin deneysel kanıtları arasında yer almaktadır (Einstein, 1916).

Dolayısıyla gravitasyon teorilerinin tarihsel evrimi, bilimsel yöntem ve teknolojik gelişmelerin doğrudan bir yansımasıdır. Newton mekaniğinden Einstein'ın alan denklemlerine uzanan bu süreç, hem kuramsal fiziğin gelişimini hem de kozmoloji ve astrofizik gibi disiplinlerin ilerlemesini belirlemiştir.

2. TEORİK ÇERÇEVE

2.1. Newton Teorisi; Evrensel Çekim Yasası (Newton, 1687; Cavendish, 1798)

Klasik Gravitasyon Teorisinin Temelleri Semerkant'ta Türk astronomu Sultan Ulugubey'in gezegenlerin hareketleri ve çeşitli zamanlardaki konumları ile ilgili gözlemlerinin sonucunda atılmıştır. Daha sonra Danimarkalı astronom Taco Brahe (1546-1601), bu gözlemlerden hareketle geliştirdiği cetvellere dayanarak, Johannes Kepler'in (1572-1630) kendi gözlem ve çalışmaları ile birlikte şekillendirdiği, kendi adıyla anılan 3 temel ilkeye dayanır (Kepler, 1609).

Bu 3 temel ilke:

1. Gezegenler, odaklarından birinde güneşin bulunduğu eliptik yörüngeler üzerinde hareket ederler.
2. Güneşi gezegene birleştiren yer vektörünün birim zamanda süpürdüğü alan sabittir.
3. Gezegenlerin yörüngelerinin büyük yarı eksenlerinin 3. Kuvvetlerinin, güneş çevresindeki dolanım sürelerinin karelerine oranı sabittir.

r yarıçaplı dairesel bir yörünge üzerinde düzgün hareket yapan bir cismin, v ile teğetsel hızı gösterilerek, bu düzgün dairesel harekette ivmenin,

$$a = \frac{v^2}{r} \quad (1)$$

olacağı bilinmektedir. Bu cismin Güneş çevresinde dolanan bir gezegen olarak göz önüne alınması ve dolanım periyoduna T denilmesi halinde teğetsel hızı:

$$v = \frac{2\pi r}{T} \quad (2)$$

olacaktır. (2), (1)'e yerleştirilerek:

$$\mathbf{a} = \frac{4\pi^2}{T^2} \mathbf{r} \quad (3)$$

olur. Buradan, Güneş çevresinde dolanan herhangi iki gezegenin ivmelerinin oranı ise:

$$\frac{a_1}{a_2} = \left(\frac{r_1}{r_2}\right) \left(\frac{T_2^2}{T_1^2}\right) \quad (4)$$

olacaktır. Oysa, Kepler yasalarının üçüncüsü ve dairesel bir yörüngede, yarı büyük eksenin gezegenin yer vektörünün boyuna eşit olduğu göz önünde bulundurularak, yazılabilecek (Kepler, 1609),

$$r_1^3 = \alpha T_1^2 \quad , \quad r_2^3 = \alpha T_2^2$$

ifadelerinin oranı:

$$\frac{T_2^2}{T_1^2} = \frac{r_2^3}{r_1^3} \quad (5)$$

verecektir. (5) ve (4) aracılığıyla

$$\frac{a_1}{a_2} = \frac{r_2^2}{r_1^2} \quad (6)$$

bulunur. (6), herhangi iki gezegen için

$$a_1 r_1^2 = a_2 r_2^2 = \text{sabit} \quad (7)$$

olacağını gösterir. Öte yandan, $\mathbf{a}$ ivmesini ve m eylemsizlik kütesine sahip gezegene etkiyen $\mathbf{K}$ kuvveti:

$$\mathbf{K} = M \mathbf{a}$$

olduğundan

$$K = M \frac{(a_2 r_2^2)}{r^2} \quad (8)$$

bulunur. Bu sırada, Güneşin içinde oluşan termonükleer olaylar nedeniyle kaybettiği kütle miktarı kendi kütlesi yanında ihmal edilecek kadar küçük olduğundan, çok uzun bir zaman aralığı için kütlesi sabit varsayılmak ve bütün güneş sistemi için aynı olan **G** ile yeni bir sabit gösterilmek suretiyle:

$$a_2 r_2^2 = a_1 r_1^2 = G M m \quad (9)$$

denecek olursa, (8) ifadesi gezegene etkiyen Güneşin merkezsel kuvvetinin büyüklüğü

$$K = \frac{G M m}{r^2} \quad (10)$$

olur. (10) ifadesinin, güneşin ve gezegenin eylemsizlik kütlelerini simetrik bir biçimde içermesi; bunun, Güneşin gezegene uyguladığı bir çekim kuvveti olarak yorumlanabildiği gibi, gezegenin Güneşe uyguladığı bir çekim kuvveti olarak da yorumlanabilmesine olanak verir. Gerçekte, bu kuvveti, güneş ile gezegen arasındaki bir etkileşme (gravitasyonel etkileşme) kuvveti olarak göz önüne almak gerekir. (10) eşitliği, burada basit bir örnekle, Kepler yasaları göz önünde bulundurularak elde edilmiş bulunmaktadır. Aynı yasalar çerçevesi içinde eliptik bir yörünge için yapılacak hesaplarla da yine, güneşle gezegen arasındaki uzaklığın karesiyle ters orantılı olarak değişen, aynı biçimdeki bir kuvvetin varlığı gösterilir. Burada bu genel hale karşı düşen hesaplamanın ayrıntılarına girmekten, daha üst düzeyde bir kinematik bilgisi gerektirdiğinden kaçınılmıştır (Kepler, 1609).

(10) Hareket denkleminin, Kepler'in ikinci kuralını da göz önünde bulundurularak elde edilen çözümleri, m eylemsizlik kütleli bir gök cismi için mümkün yörüngeleri verir. Kepler'in vaz etmiş olduğu ilkelerin ışığında, çok özel bir hâlden (bir dairesel yörünge hâlinden) hareketle elde edilmiş olunan (10) denklemi, yine aynı ilkeler göz önünde bulundurularak çözülecek olursa bir konik denklem bulunur. Bu denklem de içerdiği bir parametrenin aldığı değerlere göre bir elips, bir hiperbol ya da bir parabol denklemine karşı düşer.

Parabol biçimindeki yörüngelerin fiziksel yönden olanaksız olduğu gösterilebilir (Einstein, 1916; Eddington, 1919; Shapiro, 1964).

Bu noktada, Newton (1642-1726), Kepler'in ortaya koyduğu ilkelerin ışığında elde edilen ve güneş ile gezegen arasındaki etkileşmeyi veren ifadenin, yalnızca güneş ve güneş sistemi için değil, evreni dolduran sayısız gök cisminin her birinin de aralarında, yalnızca birisi olan güneşin çekim alanı gibi bir çekim alanı olacağını ve G 'nin yalnızca güneş sistemi için değil, tüm evren için geçerli evrensel bir sabit olması gerektiğini savunmuştur (Kepler, 1609) (Newton, 1687; Cavendish, 1798) (Einstein, 1916; Eddington, 1919; Shapiro, 1964).

H. Cavendish (1731-1810), laboratuvarında gerçekleştirdiği deneylerle, gök cisimleri yanında çok küçük olan cisimler arasında bile Newton'un bu önerisine uygun bir etkileşmenin olduğunu ve G evrensel çekim sabitinin değerinin de (Newton, 1687; Cavendish, 1798),

$$G = 6.674 \times 10^{-11} \text{ kg}^{-1} \text{ m}^3 \text{ s}^{-2}$$

olması gerektiğini göstermiştir.

Böylelikle, evrensel bir geçerlilik kazanmış olan (10) denklemi, Evrensel Çekim Yasası'nın matematiksel ifadesini oluşturur. Bu yasa, yerin, gezegenlerin ve kuyruklu yıldızların hareketlerinin incelenmesine, Neptün ve Plüton gezegenlerinin gözlemlerinden önce teorik olarak varlıklarının öngörülmesine olanak sağlamıştır. Yasa, bugün bile yıldızların ve galaksilerin dinamiğinde ve oluşum teorilerinde, gravitasyon dalgalarının araştırılmasında hâlâ etkinliğini sürdürmektedir (Newton, 1687; Cavendish, 1798) (LIGO Scientific Collaboration and Virgo Collaboration, 2016; Thorne, 1994).

Sonlu yaygınlığa sahip bir cismin çevresinde oluşan çekim alanının belirlenmesi ve özelliklerinin ortaya konması, gravitasyon alan teorisinin görevidir. Yapılan hesaplar; $g(\vec{r})$ ile söz konusu cismin birim kütle üzerine uyguladığı çekim kuvveti, $U(\vec{r})$ ile bu kuvvetin türevlendiği potansiyel $\square$ ile $(\vec{r})$ ile de bu cismin yoğunluğu vurgulanarak, Newton teorisinde gravitasyon alan denklemlerinin (Newton, 1687; Cavendish, 1798),

$$-\vec{\nabla} g(\vec{r}) = \nabla^2 U(\vec{r}) = 4 \pi G \rho(\vec{r}) \quad (11)$$

biçimde ifade edilebileceğini göstermiştir. Bu denkleme Poisson Denklemi denilmektedir. Eğer göz önüne alınan cismin içindeki bir noktadaki gravitasyon alanı hesaplanmak isteniyorsa, bu (Weinberg, 1972)

$$\nabla^2 U(\vec{r}) = 4 \pi G \rho(\vec{r})$$

biçimindeki Poisson Denkleminin, ya da eğer dışındaki alan aranıyorsa, o zaman da cismin dışında yoğunluk $\rho(\vec{r})=0$ olacağından:

$$\nabla^2 U(\vec{r}) = 0 \quad (12)$$

Biçimindeki Laplace Denkleminin, uygun sınır koşulları altında elde edilen çözümleri ile belirlenecektir (Weinberg, 1972).

2.2. Klasik Gravitasyon Teorisi'nin Yetmezliği

Klasik Gravitasyon Teorisi, yer üzerindeki hareketlere, yapay uydu ve gezegenlerin hareketlerine başarıyla uygulanabilmiş bir teoridir. Teorinin önemli başarılarından biri de, Uranüs gezegeninin hareketinde gözlenen bazı pertürbasyonların, ancak onun ötesinde bulunan bir başka gezegenin etkisiyle oluşabileceği varsayımından hareketle Neptün gezegeninin, ve daha sonra Neptün'ün hareketlerinde gözlenen anormalliklerin nedeninin bir başka gezegenin etkisi olduğu varsayımından hareketle de Plüton gezegeninin; gözlenmelerinden önce, yörüngelerinin ve kütlelerinin teorik olarak öngörülmesine olanak sağlamış olmasıdır.

Bütün bunlara karşın, teori çerçevesinde gezegenlerin hareketlerinde başka bir gök cisminin etkisi ya da çeşitli zamanlarda, çeşitli biçimlerde önerilen Güneş sistemi içindeki başka bir etkiyle açıklanamayan anormalliklerin varlığı saptanmıştır. Gözlemler, gezegenlerin yörüngelerinin kapalı elipsler olmadıklarını ve perihel noktaları diye adlandırılan, Güneş'e en yakın noktalarının, çok küçük de olsa her dolanım sonunda bir miktar kaydığını göstermektedir. Özellikle Güneş'e yakın gezegenlerde belirgin bir biçimde ölçülebilen bu kayma, örneğin Merkür için, Güneş sistemi içindeki etkilerin neden olduğu kaymadan başka bir yüzyılda (Einstein, 1916; Eddington, 1920)

$$43,11'' \pm 0,45''$$

dir. Bu kaymayı (10) Evrensel Çekim Yasası'nın ifadesini herhangi bir biçimde değiştirmek suretiyle açıklamaya yönelik çabalar da başarısızlıkla sonuçlanmıştır.

Gezegenlerin perihel noktalarının anormal kaymalarına ilişkin gözlem sonuçlarının tüm zorlamalara karşın açıklanamamış olması, yalnızca, teorisinin tam ve yeterli bir teori olmadığını gösterir. Bu nedenle gözlenen yeni gravitasyon olaylarını da açıklayacak, hatta gözlemlenmemiş de olsa yeni olayları öngörebilecek güçte, iç çelişkisiz ve yeterli bir teorisinin gerekliliği açıktır. Üstelik bu yeni teori, klasik teorisinin zorlamalı birtakım varsayımlarla yenilenmesiyle değil; teorisinin dayandığı temel varsayımlar ve matematik yapıyı yeniden ele almak ve değişikliği bu noktalardan başlatmak suretiyle kurulabilecektir (Einstein, 1916; Eddington, 1920).

Bundan sonraki bölümde, yukarıda sözü edilen niteliklere sahip bir gravitasyon teorisi olan Einstein'ın Genel Relativite Teorisi ele alınacaktır.

2.3. Genel Rölativite Teorisi

(Einstein'ın relativist gravitasyon teorisi)

Genel Rölativite teorisine girmeden önce, gravitasyon olaylarının tutarlı bir biçimde incelenebileceği uzayın ancak Riemannsal bir uzay olması nedeniyle, bu uzaylar ve matematik yapıları kısaca gözden geçirilecektir.

Gerçekte bir öklitsel uzay ile Riemannsal uzay arasındaki yapı farkı, bu uzaylardaki sonsuz yakın iki nokta arasındaki uzaklığın karesini veren metrikler arasındaki şekil farklılığından ileri gelir. Öklitsel bir uzaydaki dik Kartezyen koordinat sisteminde, metrik,

$$ds^2 = \delta_{\mu\nu} dx^\mu dx^\nu \quad (1)$$

şeklinde dir. Bu ifadedeki $\delta_{\mu\nu}$ metrik tensörünün 2. mertebeden, köşegen ve elemanları sabitler olan bir tensör olduğu görülmektedir. Bir koordinat dönüşümüyle öklitsel uzaydaki herhangi bir başka koordinat sistemine geçilecek olursa, metrik yeni koordinat sisteminde,

$$ds^2 = g_{\mu\nu} dx^\mu dx^\nu \quad (2)$$

şeklini alır. Bu hâlde $g_{\mu\nu}$ yine köşegen olmakla beraber, artık genellikle bileşenleri sabitler olmayıp, koordinatların fonksiyonu olan bir tensör olacaktır. (2) metriği (1) den farklı olmasına rağmen, gene de öklitsel uzayın metriğidir. Çünkü bir uzayın yapısı, onun metriğinin bu uzayda seçilecek herhangi bir koordinat sisteminde ifade edilmesiyle değişmez.

(2) metriğine bir koordinat dönüşümüyle geçildiğine göre, bu dönüşümün ters dönüşümü her zaman (2) metriğini (1) metriğine dönüştürür. Eğer herhangi bir uzayda ve bu uzayda seçilecek herhangi bir koordinat sisteminde, $g_{\mu\nu} = g(x_1, x_2, \dots)$ biçiminde koordinatların fonksiyonu ise ve hiçbir, sürekli, sürekli türetilen, Jacobiye'ni sıfırdan farklı, koordinat dönüşümü aracılığıyla, köşegen ve köşegen elemanları sabitler olan $\delta_{\mu\nu}$ metriğine dönüştürülemiyorsa, bu takdirde böyle bir $g_{\mu\nu}$ yü içeren (2) metriği, Riemannsal bir uzayın metriği olur. Bir Öklitsel uzayda iki nokta arasındaki en kısa yol (yani bu uzayın jeodezikleri) her zaman doğrular aracılığıyla temsil edildiği hâlde, Riemannsal bir uzayın jeodezikleri genellikle birtakım eğrilerle verilecektir.

Özel relativite ilkesi çerçevesinde fiziksel olaylara yataklık eden dört boyutlu Öklitselimsi uzayın (Minkowski uzayı)

$$ds^2 = c^2 dt^2 - dx^2 - dy^2 - dz^2$$

biçimindeki metriğinin, Lorentz dönüşümleri çerçevesi içinde eylemsizlik sistemlerinde invariant bir büyüklük olduğu gösterilebilir.

Özel relativite teorisinin, ivmeli hareketleri kapsamaması, her zaman ivmeli hareketlere neden olan gravitasyon olaylarını teorisinin dışında bırakmaktadır. Bu nedenle, gravitasyon olaylarını da kapsayacak bir teori inşa ederken, fizik yasalarının ivmeli hareket yapan sistemlerde de şeklen invariant kalmaları gerektiğini öneren daha genel bir ilkedен hareket etmek gerekecektir.

Öte yandan fiziksel olarak tamamen farklı kökenlere sahip ve biri eylemsizlik kuvvetlerinin etkisi altındaki bir cismin hareketinin büyüklüğünü, diğeri ise gravitasyon kuvvetlerinin etkisinin büyüklüğünü belirleyen eylemsizlik kütlesi ile gravitasyon kütlesi, birbirine eşittir. Bu da birimler uygun seçilmek suretiyle yapılan Eötvös–Dicke–Braginski deneyleri ile de

10^{-13} mertebesinde bir duyarlılıkla gösterilmiştir. Eğer bu iki kütle birbirinden farklı olsalardı, o zaman hem gravitasyon kütlelerini hem de eylemsizlik kütleleri bilinen bir cismin üzerine etki eden kuvvet,

$$\vec{K}_G = m_G \vec{a} \quad , \quad \vec{K}_E = m_E \vec{a}$$

şeklinde yazılırdı. Bu durumda, bu kuvvet basit bir ölçümle ayırt edilebilirdi. Fakat bu iki kütlelerin birbirine eşit olması yüzünden, belirli bir ivmeyle hareket eden bir cismin hareketinin nedeninin bir gravitasyon alanı mı yoksa bir eylemsizlik alanı mı olduğunu ayırt etme olanağı yoktur.

Şimdi, dışarıya ile herhangi bir bilgi alışverişinin olanaksız olduğu bir **asansör** içinde bulunan bir fizikçi göz önüne alınsın. Eğer asansör bütün gök cisimlerinden uzakta, dolayısıyla gravitasyon alanının bulunmadığı bir yerde, $\vec{a}$ doğrultusunda $\vec{g}$ ivmesiyle hareket ediyorsa, asansörün içindeki fizikçinin elinden bıraktığı bir cisim, $\vec{g}$ ivmesiyle asansörün tabanına düşecektir. Ya da eğer asansör bir biçim bir gravitasyon alanında duruyor olsa, bu hâlde yine fizikçinin elinden bıraktığı cisim, $\vec{g}$ ivmesiyle asansörün tabanına düşecektir. Gerek bu iki hâlde ivmelerin eşitliği, gerekse eylemsizlik kütlelerinin gravitasyon kütlelerine eşit oluşu nedeniyle, fizikçi asansör içinde yapacağı deneylerle bir eylemsizlik alanında mı, yoksa bir biçim gravitasyon alanında mı olduğunu anlayamayacaktır. Birinci hâlde, üzerine hiçbir fiziksel kökeni olmayan, yalnızca cismin hareketini eylemsizlik sisteminden farklı ($\vec{a}$ doğrultusunda $\vec{g}$ ivmesiyle hareket eden) bir sistemden incelendiği için ortaya çıkan eylemsizlik kuvvetinin etkisi altındaki bir cismin hareketi söz konusudur. Oysa eylemsizlik kuvvetleri, tamamen geometrik içerikli ve uygun bir koordinat dönüşümüyle ortadan kaldırılabilen kuvvetlerdir. Yukarıdaki asansör deneyleri ile birbirine özdeş olduklarını görülen gravitasyon kuvvetleri de bu nedenle uygun bir koordinat dönüşümüyle ortadan kaldırılabilir. Yani bu hâlde bir biçim gravitasyon alanının varlığına rağmen, yine uzay, içinde eylemsizlik kuvvetlerini yok eden bir dönüşümle geçilebilen bir koordinat sistemine izin veren bir uzay, yani öklitsel yapıya sahip bir uzay olacaktır.

Fakat gerçekte durum bu kadar basit değildir ve eğer yukarıda söz konusu olan asansör deneyleri bir biçim olmayan gerçek bir gravitasyon alanında yapılıyorsa, böyle bir alanda alanın kuvvet çizgileri yakınsak bir gidişe

sahip olacaklarından, asansör içindeki fizikçi yapacağı duyarlı deneylerle gerçekten bir gravitasyon alanında mı yoksa bir eylemsizlik alanında mı olduğunu anlayabilecek yani bu iki tür alanı birbirinden ayırt edebilecektir. O zamanda gerçek gravitasyon kuvvetlerinin eylemsizlik kuvvetlerinde olduğu gibi bir koordinat dönüşümüyle ortadan kaldırma olanağı kalmaz. Bu ise gerçek gravitasyon alanlarının hüküm sürdüğü bir uzayda tüm hareketlerin ivmeli hareketler olmasının yanı sıra, bu uzayın eylemsizlik sistemlerini barındırmayan bir uzay olacağını ifade eder. Böyle bir uzay ise daha önce sözü edilen eğriliğe sahip bir Riemannsal uzay olmalıdır. Ancak; böyle bir uzayda çok küçük bir uzay bölgesi göz önüne alındığında, bu bölge için gravitasyon alanının bir biçim olacağı düşünülecek olursa, yerel olarak bu gravitasyon alanının etkisini yok edecek bir koordinat dönüşümü bulunabileceğinden, böyle bir uzay parçası da öklitsel yapıya sahip olacaktır. Buna olanak sağlayan ve yerel olarak gravitasyon alanları ile eylemsizlik alanlarının birbirine özdeş olduğunu ifade eden ilkeye “Yerel Eşdeğerlilik İlkesi” denir.

Bir önceki paragrafta söz edilen asansör deneyi ile irdelenen eşdeğerlik ilkesi aracılığıyla, bazı gravitasyon olaylarının öngörülmesi mümkündür.

Bu çerçevede, ışık bir gravitasyon alanı doğuran bir gök cisminin yanından geçerken eğrisel bir yol izleyecektir. İleride genel gravitasyon teorisinin başarılarından söz ederken, bu sapmanın teorisinin doğal sonucu olarak nasıl elde edileceğine değinilecektir. (Einstein, 1916; Eddington, 1919; Shapiro, 1964).

Bir başka deneyde asansör, gravitasyon alanının bulunmadığı boş bir uzayda sükunette iken, bu kez tabanında bulunan bir kaynaktan ν frekanslı monokromatik bir ışık yayınlansın. Asansörün yüksekliği d ise, ışık bu yolu $\Delta t = \frac{d}{c}$ süresinde kat ederek tavandaki alıcıya ulaşacaktır. Fakat asansör g sabit ivmesiyle yükselecek olursa, bu hâlde alıcının, ışığın kendisine eriştiği anda sahip olduğu hızı, ışığın kaynaktan yayınlandığı andaki hızına göre:

$$\Delta \nu = g \Delta t = g \frac{d}{c}$$

kadar artmış olacağından, alıcı dalgayı $\frac{\Delta v}{c} = g \frac{d}{c^2}$ lik bir Doppler kayması ile kaydedecektir (LIGO Scientific Collaboration and Virgo Collaboration, 2016; Thorne, 1994).

Buna karşı düşen frekans kayması da, $\Delta\Phi = -gd$ ile yine Φ gravitasyon potansiyelinin d boyunca değişimi gösterilerek

$$\frac{\Delta v}{v} = -\frac{gd}{c^2} = \frac{\Delta\Phi}{c^2}$$

olacaktır. Yukarıdaki bağıntı, eşdeğerlik İlkesi nedeniyle bir gravitasyon alanında da aynen geçerli olacaktır. Bu; büyük bir gravitasyon alanının doğurganı, örneğin bir yıldızın spektrumunda, bir elemana ait çizgilerin, aynı elemana ait ve yerde, laboratuvarında, ölçülen spektrum çizgilerine oranla kırmızıya doğru kaydığını gösterir.

2.4. Alan Denklemleri

Önceki paragrafta söylenenlerin ışığında, relativist bir gravitasyon teorisi kurarken göz önünde bulundurulması gereken hususlar kısaca özetlenirse:

1. Bu teoriye yataklık edecek uzay-zaman bir Riemannsal uzay olmalıdır.
2. Gravitasyonun relativist alan denklemlerinin ifadesi, koordinat sistemlerine bağlı olmamalıdır.
3. Gerçek gravitasyon alanlarının kaynağı madde olduğuna göre ve yukarıda değinildiği gibi, uzayın geometrisi gerçek gravitasyon alanlarına sıkı sıkıya bağlı olduğuna göre teori, maddenin uzay-zamanın geometrisine etkisini içermelidir.
4. Teorinin alan denklemleri, ilk yaklaşıklıkta klasik gravitasyon teorisinin alan denklemlerine (Poisson denklemlerine) indirgenebilmelidir (Weinberg, 1972).

Bu koşullardan ikincisi, “Genel Kovaryans İlkesi” adını alır ve bir matematik ifadenin sürekli türetilabilir ve Jacobiye’ni sıfırdan farklı tüm koordinat dönüşümleri için kovaryant olmasının garantisinin, tensörel bir biçimde ifade edilmesi olduğu göz önünde bulundurulursa, teorinin alan denklemlerinin de ancak tensörel olarak ifade edilmeleri gerektiğini ifade eder.

Yukarıdaki ilk 3 husus göz önünde bulundurularak, $R_{\mu\nu}$ ile uzayın geometrisini belirleyen, 2. mertebeden, simetrik ve diverjansı sıfır olan bir tensörü ve $T_{\mu\nu}$ ile de yine 2. mertebeden, simetrik ve diverjansı sıfır olan enerji-momentum tensörünü vurgulamak suretiyle, Einstein'ın relativist gravitasyon teorisinin alan denklemlerinin

$$R_{\mu\nu} - \frac{1}{2} g_{\mu\nu}(R - 2\Lambda) = -\kappa T_{\mu\nu}$$

biçiminde olduğu gösterilir.

Görüldüğü gibi yukarıdaki denklemler, Λ (kozmozolojik sabit) ve κ (Einstein sabiti) gibi iki sabiti içeren, 10 denklemden oluşan ve son derece karmaşık olan bir sistemdir. Λ ve κ değerlerinin de dördüncü koşul aracılığıyla saptanabileceği, Λ nın kozmozolojik problemler söz konusu olmadığında sıfır alınabilecek kadar küçük olduğu ve κ nın değerinin de ise aşağıdaki gibi:

$$\kappa = \frac{8\pi G}{c^4}$$

olduğu gösterilir. Böylece alan denklemleri denklemleri,

$$R_{\mu\nu} - \frac{1}{2} g_{\mu\nu} = -\frac{8\pi G}{c^4} T_{\mu\nu}$$

biçimine gelecektir. Bu denklemler, $g_{\mu\nu}$ fonksiyonları cinsinden, 2. mertebeden kısmi türevli 10 diferansiyel denklemden oluşan ve lineer olmayan bir sistemdir. Bu nedenle de bu sistemin genel çözümünün saptama olanağı yoktur. Yalnız bazı özel hâllerde, özel bazı geometrik ve fiziksel varsayımlar çerçevesi içinde bunların çözülebileceği görülebilir. Bu çözümlerin en iyi bilinenlerinden biri de homojen ve küresel bir kütlenin dışındaki gravitasyon alanı için olan

$$R_{\mu\nu} = 0$$

şeklindeki “Schwarzschild dış çözümü” diye bilinen çözümdür (Schwarzschild, 1916; Chandrasekhar, 1983).

2.5. Genel Rölativite Teorisinin Geçerliliği, Doğrulanması

Bu bölümde Einstein'ın Relativist Gravitasyon Teorisinin geçerliliğinin kanıtları olan, klasik gravitasyon teorisinin açıklayamadığı ve öngöremediği çok temel bazı gözlemlere değinilip, bu teorinin sonuçlarıyla nasıl görkemli bir uyum içinde oldukları gösterilecektir.

2.5.1. Perihel Noktalarının İlerlemesi:

Genel Gravitasyon Teorisi aracılığıyla, küresel simetrik bir gök cisminin içerisindeki uzayın eğrisel yapısı saptandıktan sonra, bu eğrisel uzayın jeodeziklerini izleyecek olan serbest gök cisimlerinin yörüngeleri belirlendiğinde, bu yörüngelerin gerçekten de açık elipsler olduğu ve her dolanım sonunda perihel noktalarının belirli bir miktar ilerlediği görülür.

Teorinin verdiği bu sonuç, gözlemsel sonuçlarla büyük bir uygunluk içindedir. Örneğin, Güneş'e en yakın gezegen Merkür'ün perihel ilerlemesi için teorinin verdiği sayısal sonuç bir yüzyılda 43,03" iken, gözlemlerle bulunan değer Güneş sistemi içindeki çeşitli etkilerin neden olduğu ilerlemelerden başka bir yüzyılda 43,11"±0,45" dir. Görüldüğü gibi her iki sonuç, mükemmel bir biçimde birbirine uymaktadır. Klasik teorinin bir perihel ilerlemesini niteliksel olarak bile içerip içermediği anımsanacak olursa, bu teorinin yukarıda sözü edilen sonuçla nedenli bir ilerleme kaydetmiş olduğu ortaya çıkar. Bu olgu, teorinin ilk gözlemsel sınanmasına olanak vermiş olması nedeniyle, Genel Gravitasyon Teorisi'nin tarihinde önemli bir yer tutar (Einstein, 1916; Eddington, 1920).

Teorinin bu konudaki başarısına karşın yine de zaman zaman klasik teori aracılığıyla bu olgunun açıklanabileceği konusundaki öneriler ortaya atılmıştır. 1964'te Dicke, Güneş'in basıklığının bilinenden biraz daha fazla olması hâlinde, klasik teori çerçevesinde bu olgunun açıklanabileceğini ve gözlem sonuçlarının öngörülebileceğini göstermiştir. Fakat Güneş'in basıklığına ilişkin yapılan bütün duyarlı ölçümler, Dicke'nin bu savını haklı çıkaracak bir sonuç vermemiştir.

2.5.2. Işığın Gravitasyon Alanı Tarafından Saptırılması:

GRT çerçevesinde ışığın, $ds^2 = 0$ jeodezikleri boyunca yayıldığı göz önünde bulundurularak yörüngesi belirlenecek olursa, yörüngenin doğrusal bir

yörüngeden, alanı doğuran gök cisminin kütesinin büyüklüğü ile orantılı bir sapmaya uğradığı ve yörüngesinin artık bir eğri aracılığıyla verildiği görülür. Örneğin, Güneş'i yalayarak geçen bir ışığın yörüngesinin doğrudan saptamasının büyüklüğü, teori tarafından 1,75" olarak öngörülür ve bu da gözlemsel sonuçlarla büyük bir uygunluk içindedir (Einstein, 1916; Eddington, 1919; Shapiro, 1964).

1919'dan bu yana çeşitli Güneş tutulmaları sırasında yapılan ölçümlerle, özellikle 1960'ta Von Klüber'in saptadığı ve ayrıca 1971'de Shapiro'nun çok gelişmiş tekniklerle saptamayı başardığı 1,57"-1,82" arasındaki değerlerle teorinin öngördüğü değerin uygunluğu görülmektedir.

Bu konuda hiçbir şey söyleyemeyen Klasik Teoriye karşılık Genel Gravitasyon Teorisi, böyle bir olayın varlığını ve sayısal büyüklüğünü önceden haber vermiş ve kehaneti gözlemlerle parlak bir biçimde doğrulanmış olduğundan, bu olguya ilişkin başarısını da teorinin temel kanıtları arasına saymak gerekir.

2.5.3. Gravitasyon Alanlarında Spektrum Çizgilerinin Kırmızıya Kayması

Genel Gravitasyon Teorisi, bir gök cisminin gravitasyon alanının elektromanyetik dalgaların dalga boyunda bir değişiklik yapacağını öngörmektedir. Gök cisminin kütesinin büyüklüğü ile orantılı bu değişiklik, elektromanyetik dalgaların dalga boylarının büyümesi (kırmızıya doğru kayması) biçiminde kendini gösterir. Bu fark, kuşkusuz herhangi bir yıldızın bünyesindeki elementlere ait spektrum çizgilerinin dalga boylarının bir yandan gözlenmesi, diğer yandan da aynı elementlerin laboratuvarında ölçülen dalga boylarının karşılaştırılmasıyla ortaya konacaktır. Spektrumu incelenecek yıldız olarak Güneş seçilecek olursa, teori bunun spektrumundaki tüm dalga boylarının $0,2 \cdot 10^{-5}$ oranında kırmızıya kaymaları gerekeceği sonucunu verir. Bu, örneğin, $\lambda=5000 \text{ Å}$ dalga boylu bir ışık için

$\Delta\lambda=0,01 \text{ Å}$ luk bir kırmızıya kayma demektir (Pound & Rebka, 1960) (LIGO Scientific Collaboration and Virgo Collaboration, 2016; Thorne, 1994). Bu denli küçük bir değişimin varlığı spektroskopik yöntemlerle ortaya konamamakla birlikte, Mössbauer Olayı'na dayanan çok duyarlı bir teknik uygulamak suretiyle 1960 yılında Pound ve Rebka, teorinin öngördüğü biçimde bir kırmızıya kaymanın varlığını açıkça ortaya koymayı başarmışlardır. Bu

nedenle teörinin öngördüğü ve gözlemlerle uygunluk içinde bulunan bu olgu da, teörinin bir başka kanıtını oluşturur (Pound & Rebka, 1960).

2.5.4 Radar Yankıları Deneyi: Işığın Eğri Bir Uzayda Yol Alma Süreleri

Bir diğer ilginç problem de ışığın ya da daha genel olarak elektromanyetik dalgaların, eğrisel bir uzayda belirli iki nokta arasında kat etmesi için geçen sürenin hesabıdır (Einstein, 1916; Eddington, 1919; Shapiro, 1964) (LIGO Scientific Collaboration and Virgo Collaboration, 2016; Thorne, 1994).

Uzay-zaman düz (Öklitsel) bir yapıda olmadığından, bir gök cisminin, dolayısıyla gravitasyon alanının varlığı nedeniyle eğriliğe sahip olan bir uzayda yol alan bir ışık, bu uzayda iki nokta arasında, bu aralığın düz bir uzay olması hâlindekenden daha uzun sürede kat edecektir.

Genel Relativite Teorisi aracılığıyla böyle bir gecikmenin varlığı ve büyüklüğü kolaylıkla ortaya konulur. Örneğin, üst hizalanma durumuna çok yakın iken, Güneş'e teğet olarak Venüs'e gönderilen bir radar sinyalinin yankılanıp tekrar Dünya'ya dönmesi için geçen sürenin, uzayın düz olması hâlindekenden ne kadar farklı olacağı hesaplanacak olursa, bu zaman farkı, $\Delta\tau \approx 200 \mu\text{s}$ olarak bulunur. Bu da teörinin çıkışından yarım yüzyıl sonra 1972'de Shapiro'nun yaptığı ölçümlerle büyük bir uygunluk içindedir. Dolayısıyla bu sonuç, Einstein'ın Genel Gravitasyon Teorisinin dördüncü gözlemsel kanıtını verir.

3. TARTIŞMA VE SONUÇ

Gravitasyon teorilerinin tarihsel gelişimi, bilimdeki teori ile gözlemsel verilerin uyumunu ve sürekli olarak kendini yenileyen, daha kapsayıcı modellere yönelen dinamik doğasını göstermektedir. Klasik Newton teorisi, yüzyıllar boyunca gezegen ve uydu hareketlerinden gelgit olaylarına kadar pek çok olguyu başarıyla açıklamış ve bugün dahi mühendislik uygulamaları ile temel astronomik hesaplamalarda etkinliğini korumaktadır. Bununla birlikte, özellikle çok hassas gözlemler ve aşırı koşullar söz konusu olduğunda klasik teori yetersiz kalmıştır. Merkür'ün perihel ilerlemesinin tam olarak açıklanamaması, ışığın gravitasyon alanındaki davranışının öngörülememesi ve

zamanın mutlak kabul edilmesi gibi varsayımlar, yeni bir gravitasyon anlayışını zorunlu kılmıştır.

Einstein'ın Genel Rölativite Teorisi, gravitasyonu kuvvetten ziyade kütle-enerji tarafından belirlenen uzay-zaman geometrisinin bir sonucu olarak ele alarak köklü bir paradigma değişimi yaratmıştır (Misner vd., 1973; Wald, 1984). Teorinin en güçlü yönü, yalnızca klasik teorinin başarılarını özel durumlarda yeniden üretmesi değil, aynı zamanda tamamen yeni olguları öngörmesidir. Perihel ilerlemesi, ışığın sapması, gravitasyonel kırmızıya kayma ve radar yankısı gibi deneysel kanıtlar, bu teorinin geçerliliğini açıkça ortaya koymuştur (Shapiro, 1964; Pound ve Rebka, 1960). Ayrıca günümüzde kütleçekimsel dalgaların LIGO ve Virgo gözlemleri tarafından doğrudan tespit edilmesi, Einstein'ın alan denklemlerinin bir başka önemli öngörüsünün doğrulandığını göstermektedir.

Bununla birlikte, Genel Rölativite Teorisi de mutlak bir son nokta değildir. Kuantum ölçeklerinde geçerliliğini yitirmesi, tekillik problemleri ve karanlık madde ile karanlık enerji gibi kozmolojik sorunları tam olarak açıklayamaması, modern fiziğin yeni arayışlarını teşvik etmektedir. Kuantum gravitasyon teorileri, sicim teorisi ve döngü kuantum gravitasyonu gibi yaklaşımlar, gravitasyonu diğer temel etkileşimlerle birleştirmeyi hedeflemektedir.

Sonuç olarak, gravitasyon teorileri, insanlığın evreni anlama çabasının en çarpıcı örneklerinden birini oluşturmaktadır. Newton'dan Einstein'a ve günümüzün kuantum gravitasyon arayışlarına uzanan bu serüven, bilimin sürekli evrimleşen ve gözlemler ışığında yeniden şekillenen doğasını yansıtmaktadır. Gelecekte geliştirilecek daha kapsamlı teoriler, yalnızca gravitasyonun doğasını değil, aynı zamanda evrenin en temel yasalarını da aydınlatacaktır.

KAYNAKÇA

- Carroll, S. M. (2004). *Spacetime and Geometry: An Introduction to General Relativity*. San Francisco: Addison Wesley.
- Cavendish, H. (1798). Experiments to Determine the Density of the Earth. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 88, 469–526.
- Chandrasekhar, S. (1983). *The Mathematical Theory of Black Holes*. Oxford: Oxford University Press.
- Einstein, A. (1916). Die Grundlage der allgemeinen Relativitätstheorie. *Annalen der Physik*, 49(7), 769–822.
- Eddington, A. S. (1920). *Space, Time and Gravitation: An Outline of the General Relativity Theory*. Cambridge: Cambridge University Press.
- Eddington, A. S. (1919). The total eclipse of 1919 May 29 and the deflection of light. *The Observatory*, 42, 119–122.
- Grossmann, M. (1913). Outline of a Generalized Theory of Relativity and of a Theory of Gravitation. *Sitzungsberichte der Königlich Preussischen Akademie der Wissenschaft*
- Guth, A. H. (1981). Inflationary universe: A possible solution to the horizon and flatness problems. *Physical Review D*, 23(2), 347–356.
- Kepler, J. (1609). *Astronomia Nova*. Prague: Johannes Plancus.
- LIGO Scientific Collaboration and Virgo Collaboration. (2016). Observation of Gravitational Waves from a Binary Black Hole Merger. *Physical Review Letters*, 116(6), 061102.
- Misner, C. W., Thorne, K. S., & Wheeler, J. A. (1973). *Gravitation*. San Francisco: W.H. Freeman and Company.
- Newton, I. (1687). *Philosophiae Naturalis Principia Mathematica*. London: Royal Society.
- Pound, R. V., & Rebka, G. A. (1960). Apparent weight of photons. *Physical Review Letters*, 4(7), 337–341.
- Schwarzschild, K. (1916). Über das Gravitationsfeld eines Massenpunktes nach der Einsteinschen Theorie. *Sitzungsberichte der Königlich Preussischen Akademie der Wissenschaften*, 189–196.
- Shapiro, I. I. (1964). Fourth Test of General Relativity. *Physical Review Letters*, 13(26), 789–791.
- Thorne, K. S. (1994). *Black Holes and Time Warps: Einstein's Outrageous Legacy*. New York: W.
- W. Norton. Wald, R. M. (1984). *General Relativity*. Chicago: University of Chicago Press.
- Weinberg, S. (1972). *Gravitation and Cosmology: Principles and Applications of the General Theory of Relativity*. New York: Wiley.
- Will, C. M. (2018). *Theory and Experiment in Gravitational Physics*. Cambridge: Cambridge University Press.

Zwicky, F. (1933). Die Rotverschiebung von extragalaktischen Nebeln. *Helvetica Physica Acta*, 6, 110–127.

BÖLÜM 2

YENİ BİR FAZ HİKAYESİ VE IŞIKTAN SÜPERKATI MADDENİN ELDE EDİLMESİ

Arş. Gör. Hatice Esra CÖMERT¹
Sinem ÇEVİK²
Prof. Dr. Hamza Yaşar OCAK³

DOI: <https://dx.doi.org/10.5281/zenodo.17281046>

¹ Marmara Üniversitesi, Fizik Öğretmenliği Bölümü, İstanbul, Türkiye.
hatice.esra@marmara.edu.tr, ORCID No: 0009-0007-3977-7852

² Marmara Üniversitesi, Fizik Öğretmenliği Bölümü, İstanbul, Türkiye.
sinemcevik000@gmail.com, ORCID No: 0009-0005-1943-7653

³ Marmara Üniversitesi, Fizik Öğretmenliği Bölümü, İstanbul, Türkiye.
hamza.ocak@marmara.edu.tr, ORCID No: 0000-0002-8573-9730

1. GİRİŞ

Süperiletkenlik (superconductivity), süperiletken olarak sınıflandırılan maddelerin soğutularak elektriksel dirençlerinin ortadan kalkması veya minimize edilmesi ve manyetik alanları dışlaması durumudur (Agarwal & Escobedo, 2011; Kamiya et al., 2008). Her madde için farklı olan kritik sıcaklığının altındaki değerlere soğutulması ile elektriksel dirençlerinin minimize edilmesi ile üzerlerinden hemen hemen kayıpsız olarak akım geçebilir ve manyetik alan dışlanarak, kendilerine uygulanan manyetik alanı itme özelliği gösterirler (Pietenpol & Speiser, 1971). Zira elektriği ileten maddeler zaten iletken maddeler olarak adlandırılmaktadır. Altın, bakır gibi elementler elektrik akımını son derece iyi iletmektedir. Ancak bu maddelerin elektrik akımına uyguladığı bir direnç bulunur ve bu direnç güçten kayıplar oluşmasına neden olur (Frenkel & Smit, 2023). Özellikle uzun mesafelerde, üretilen elektrik gücünde kullanıcılara ulaşana kadar ciddi oranlarda kayıplar yaşanır. Düşük sıcaklıklarda elektrik akımına karşı direnç göstermeyen süperiletkenler, elektriği hemen hemen kayıpsız bir şekilde iletirler. Bu sebeple de süperiletken olarak adlandırılmışlardır (Frenkel, 2004). Aynı zamanda bu türden maddeler diamanyetik özellik sergiler ve mıknatıslar tarafından itilirler. Oldukça düşük sıcaklık değerlerinde süperiletkenlik özelliği kazanan maddeler, teknolojik gelişmeler için son derece önemlidir (Mladek et al., 2008). Süperiletken maddelerin üzerlerinden geçen elektriğe karşı direnç göstermeme özelliği ile bu maddeler kullanılarak elektriğin kayıpsız bir şekilde aktarılması her bakımdan büyük bir kazançtır. Üretilen enerjinin aktarımı ve depolanması söz konusu olduğunda daha verimli sistemler kurulabilir. Süperiletken maddeleri bu kadar önemli yapan bir başka konu ise bu maddelerin kullanılarak üretildiği süper mıknatıslar yardımıyla maglev trenleri, MRI cihazları gibi son teknoloji cihazlar geliştirilebilmesidir (Damasceno et al., 2012). Bu türden maddelerin yaygın olarak kullanılmasının önündeki en büyük engel ise düşük sıcaklıkların sürekli olarak sağlanması gerekliliğidir (Jagla, 1998). Bilim insanları oda sıcaklıklarında süperiletken özellik gösteren maddeler oluşturmak için umut vadeden çalışmalar yürütmektedir (Agarwal & Escobedo, 2011). Bunun gibi insanlığın geleceğinde önemli bir yer dolduracak olan başka bir konu ise “süperkatılar”dır. Bu konu başlığı altında son teknolojik ürün ve geleceğe tahminler ötesinde katkı sağlayacağına inanılan süperkatılar tartışılacaktır (Smallenburg et al., 2012).

2. SÜPERKATI HİKAYESİ

Bilim insanları, maddenin bu halinin yıllar önce var olabileceğini öngörmüşlerdir (Smallenburg et al., 2012). Fakat şimdiye kadar kimse bunun gerçekten mümkün olabileceğini ispatlayamadı. Şimdi ise fizikçilerden oluşan iki bağımsız ekip, sonuca ulaşmak için farklı teknikler kullandılar ve süperkatı maddenin ilk örneklerini ürettiklerini iddia ettiler (Smallenburg et al., 2011).

Elbette bu deneylerin, maddenin süperkatı halini su götürmez bir biçimde ispatladığı üzerinde kuşkular var, özellikle 2004 yılında yapılmış benzer bir iddianın çürütülmüş olduğu da göz önünde bulundurularak (Pietenpol & Speiser, 1971). Fakat bu sefer, süperkatıların gerçekten var olabileceğine dair ciddi kanıtlar söz konusudur (Kamiya et al., 2008).

Bu halin ne kadar tuhaf olduğunu hayal edemeyenler için açıklamak gerekirse; bir “süperkatı”, maddenin bir sıvı gibi akarken, aynı anda bir katının kristalize yapısına sahip olduğu alışılmadık bir halidir (Agarwal & Escobedo, 2011; Damasceno et al., 2012). Bu da geleneksel fizik öğretilerine, daha doğrusu “faz” kavramına oldukça aykırı bir durumdur (Frenkel & Smit, 2023).

Genellikle madde dört temel halde bulunur: katı, sıvı, gaz ve plazma. (Maddenin ayrıca yeni keşfedilen ve zaman kristali adı verilen yeni bir hali daha mevcuttur (J Zhang, 2017)). Bu haller sıcaklık ve basınç gibi koşullara bağlı olarak oluşur ve maddenin içerisindeki parçacıkların dizilişiyle tanımlanırlar.

Maddenin süperkatı haliyle ilgili tuhaf olan şey; parçacıkların sert ve katı bir yapıda düzenlenmiş olması, fakat aynı zamanda maddenin, “süper akışkanlara” ait anahtar bir özellik olan bir akışkanlığa veya “yapışkanlığa” sahip olmadan akabilmesidir (Mladek et al., 2008).

Ekiplerden birinin lideri, MIT’den Wolfgang Ketterle; “Bir malzemenin süperakışkanlığı ve katılığı bir arada bulundurması sezgilere aykırı bir durum. Eğer kahveniz bir süperakışkansa ve onu karıştırırsanız, sonsuza dek kendi kendine karışmaya devam eder” diye anlatıyor (Smallenburg et al., 2012).

Süperkatılar ilk defa 1969 yılında Andreev ve Lifshitz tarafından öngörülmüştür. Rus fizikçiler, Helyum-4 izotopunun aynı anda hem katı hem de sıvı özellik gösterebileceğini düşünmüşlerdir (Jagla, 1998). Rus fizikçiler, Helyum-4 izotopunun belirli koşullar altında aynı anda katı ve sıvı özellik gösterebileceğini öngörmüşlerdi (Frenkel, 2004). Fakat bazı araştırmacı gruplar çok uzun bir süre boyunca böylesi bir yapıyı oluşturma imkânsız olacağını

varsaysalar da bu onları denemeye devam etmekten alıkoymadı (Sears & Saslow, 2010).

2004 yılında ise bu konuda bir kırılma yaşandı. Pennsylvania Eyalet Üniversitesindeki araştırmacılar helyumu soğutarak tesadüfen maddenin süperkatı fazıyla karşılaşmışlardır (Yang et al., 2015). Araştırmacılar helyumu, mutlak sıfır noktasının derecenin onda biri kadar üzerinde bir değere (yaklaşık $-273\text{ }^{\circ}\text{C}$) kadar soğuttular ve tesadüfen maddenin süperkatı olabilecek bir haliyle karşılaştılar (Smallenburg et al., 2012). Ekip, gerçekten bir süperkatı madde yaptıklarını söyleyecek kadar cesur değildi. Görünüşe göre çok ince bir sıvı tabakasının konteyner içerisine sızıp, sonuçları bozmuş olabileceği olasılığını göz ardı edemediler. Fakat bu buluş daha sonra süperkatı olarak kabul edilmedi. Çünkü bilim camiasının büyük bir kısmı, 2004'teki örneğin gerçek bir süperkatı örneği olmadığına karar kıldı ve geçen birkaç yılda bilim, bu konu hakkında oldukça sessiz kaldı (Pietenpol & Speiser, 1971).

Takip eden sonraki on yıl içerisinde yapılan birkaç deney, helyum-4 izotopunun belirli koşullar altında süperkatılığın herhangi bir şekilde neden olmadığı “kuantum esnekliğine” sahip olduğunu göstererek, bir süperkatının üretilmiş olduğu düşüncesini çürüttü (Agarwal & Escobedo, 2011; Kamiya et al., 2008).

Sonraki süreçlerde, bir değil, iki farklı bağımsız ekip yazdıkları makalelerde, laboratuvarında süperkatılar üretmeyi başardıklarını duyurdular. Massachusetts'deki MIT ve İsviçre'deki ETH Zurich'teki araştırmacıların farklı işlemler gerçekleştirmiş olmalarına rağmen, her iki ekip de süperkatıları üretebilmek için, “Bose-Einstein yoğunlaşması” olarak da bilinen tuhaf bir gaz türünü kullandı (Davis et al., 1995). Bose-Einstein yoğunlaşması, atomların dalgalar gibi davrandığı aşırı soğuk sıcaklıklarda meydana gelen, maddenin 5. halidir. Kendisine ait benzersiz özellikleri vardır fakat süperkatıları oluşturabilmek için Bose-Einstein yoğunlaşmış maddesini kullanmanın iyi tarafı, halihazırda süperakışkan olmasıdır, dolayısıyla işin yarısı tamamlanmış demektir (TOSYALI & YILMAZ).

Ekipler bu aşırı derecedeki soğuk gazları aldılar ve maddenin bir katı gibi sert yapıya, aynı zamanda bir süperakışkan gibi akma yeteneğine sahip bir kuantum haline sokmak için kısmen farklı teknikler kullandılar. Ekipler bulgularını arXiv.org sayfalarında çevrimiçi olarak, ardından hakemli Nature

dergisinde yayımlayarak, süperkatıların gerçek olduğuna dair önemli kanıtları bilim dünyasına sundular (Smallenburg et al., 2011).

İsviçreli araştırmacılar küçük bir miktar rubidyum gazını aldılar, vakum bölgesine koydular ve mutlak sıfır sıcaklığının 1 Kelvin'in birkaç milyarda biri kadar üzerinde bir sıcaklığa kadar soğuttular, böylece rubidyum gazının Bose-Einstein yoğunlaşmış haline ulaşmalarını sağladılar. Daha sonra yoğunlaşmış maddeyi, her biri karşılıklı minik aynalar barındıran iki optik rezonans bölmesine sahip cihaza yerleştirdiler. Lazerleri kullanılarak, parçacıklar bir katının göstergesi olan düzenli, kristal benzeri bir yapıya sahip oldular. Fakat yoğunlaşmış malzeme, süperakışkan özelliklerini de korumaya devam etti. Herhangi bir enerji girdisi olmadan akabilme yeteneğine sahiptiler, ki bu da normal bir katı için imkansızdır (Davis et al., 1995; Sears & Saslow, 2010).

2017 yılında Massachusetts'deki MIT ve İsviçre'deki ETH Zurich'teki araştırmacılar laboratuvarında süperkatılar üretmeyi başardıklarını duyurdular. Her iki ekip de süperkatı üretebilmek için "Bose-Einstein yoğunlaşmasını" kullanmışlardır. Bose-Einstein yoğunlaşması, aşırı soğuk sıcaklıklarda meydana gelen ve atomların dalgalar gibi davrandığı maddenin 5. Halidir (Huang, 2008). Bose-Einstein yoğunlaşmış maddesi hali hazırda süperakışkan özelliği gösterir (Chester, 1970). Bu yüzden süperkatı oluşturmak için araştırmacılar tarafından tercih edilir. "Süperkatı" kavramı başlı başına alışılmışın dışında bir kavram iken, İtalya Ulusal Araştırma Konseyi (CNR) bünyesindeki araştırmacılar, ışıktan süperkatı madde üreterek bu alanda bir ilke imza atmışlardır (Borisenok, 2022). Bu sonuç fizik dünyasında çığır açıcı nitelikteki bir çalışmanın ürünüdür. ETH Zurich'teki ekipte yer alan Tillman Esslinger; "Atomlar için özdeş iki rezonans odası yapmamıza olanak sağlayan karmaşık deney düzeneğimiz sayesinde, laboratuvarında maddenin bu özel halini üretmeyi başardık" diye anlatıyor (Borisenok, 2022).

MIT ekibi farklı bir yaklaşımda bulundu. Sodyum atomlarını Bose-Einstein yoğunlaşmış haline getirebilmek için buharlaşmalı soğutma yöntemleri ve lazerlerin bir birleşimini kullandılar. Ardından, atomlarda yoğunluk farklılıkları yaratarak, atomların kristalize katı düzene girmelerini sağlamak için lazer kullandılar. Süreç farklı olmasına rağmen, sonuç İsviçreli ekibinkiyle aynıydı. Bir süperakışkan gibi akabilen katı bir madde. Aslında, sonuçların aynı anda iki farklı ekip tarafından doğrulanması, süperkatıların gerçek olduğu fikrini daha da sağlamlaştırıyor (Davis et al., 1995).

Araştırmada yer almayan, New York Şehir Üniversitesi'nden Sarang Gopalakrishnan; “Bu kesinlikle bir sisteme bakıp, aynı anda hem katı hem de süperakışkan olduğunu söyleyebildiğiniz ilk olay” yorumunu yapmıştı (Gopalakrishnan et al., 2018).

Ekiplerin süperkatı halini oluşturmak için helyum-4 yerine, Bose-Einstein yoğunlaşmasını kullanmalarının, “hile yaptıkları” şeklinde görülebileceği üzerine tartışmalar var. Fakat yine de bu, süperkatıların var olduğuna dair elimizdeki kesinlikle en su götürmez kanıttır (Sears & Saslow, 2010)

Her iki ekibin süperkatıları ürettiklerine dair iddialarını aynı anda yapmaları, birbirlerine rakip oldukları gibi görünmesine karşın, gerçekte her iki ekip de birbirlerini doğrulamaktan ve birbirlerinden geri dönüş almaktan oldukça memnun. “İki farklı ekibin eşzamanlı olarak aynı şeyi bulması, maddenin bu yeni haline ne kadar ilgi duyulduğunu gösteriyor” diye ekliyor Ketterle (Davis et al., 1995).

Peki, maddenin bu yeni potansiyel hali, normal insanların ne işine yarayacak? Şimdilik, pek fazla bir şey yok. Aslında bu maddelerin sadece oldukça yüksek vakum ve aşırı derecede soğuk koşullar altında var olabilmesi, şimdilik fazla kullanışlı olmadıkları anlamına geliyor. Fakat maddenin bu tuhaf halini daha iyi anlamak, elektriği dirençle karşılaşmadan iletebilen ve muazzam derecede kullanışlı malzemeler olan süperiletkenlerde gelişime yol açabilir (Claeys et al., 2022; Möller & Schmiedmayer, 2020).

“Soğuk atomlarımız yardımıyla, doğada nelerin mümkün olabileceğini açığa çıkarıyoruz. Süperkatıların gerçek olduğunu öne süren kuramları doğrulamış bulunmaktayız. Bunun gelecekte, beklenmedik sonuçları olan yeni araştırmalara ilham kaynağı olacağını umuyoruz” diye anlatıyor Ketterle (Davis et al., 1995).

Maddenin hallerine dair bilgilerimiz klasik bilgilerimizin ötesine geçerek kuantum düzeyinde alışkın olmadığımız halleri içerecek biçimde genişletilmiştir. Bu alışkın olmadığımız madde ise “süperkatı” maddedir. Süperkatı madde hem kristal yapıda olması hem de süperakışkan özelliği göstermesinden dolayı fizik dünyasının en ilginç fazlarından biri olarak kabul edilir. Süperkatı kavramı, kuantum kristallerinden sürekli çeviri simetrisini kıran diğer süperakışkan sistemlere genelleştirilmiştir (Gopalakrishnan & Vasseur, 2024; Sears & Saslow, 2010).

3. SÜPERKATILARIN FİZİĞİ

CNR araştırmacılarının keşfettiği bu süperkatı fazın, spin-yörünge etkileşimli veya dipolar özellikteki Bose-Einstein yoğunlaşmaları yapılarak elde edilen sistemlerden farklı olarak eksiton- polariton yoğunlaşmalarıyla yeni bir yapıda gerçekleştirildiğini göstermektedir (Griffin et al., 1996; Lin & Wolfe, 1993). Düşük kayıplı ve devamlılık özelliği gösteren bu sistemde parçacıkların yoğunluk dalgalanmaları gözlemlenmiş ve böylece öteleme simetrisinin kırıldığı kanıtlanmıştır. Ayrıca, dalga fonksiyonunun faz bilgisine doğrudan ulaşılması, süperakışkan özelliğin tutarlı ve doğru olduğunu ölçmeye fırsat tanımıştır (Borisenok, 2022).

Polaritonlar, foton ile madde parçacığı arasındaki güçlü kuplaj sonucu ortaya çıkan parçacıklardır. Polaritonlar hem ışığın hem de maddenin özelliklerini taşımaktadır. Polaritonlar, fotonlardan farklı olarak kütleye sahip oldukları için Bose-Einstein yoğunlaşması oluşturabilirler (Lüders et al., 2021). Bose-Einstein yoğunlaşması oluşumu, süperakışkanlığın temelini oluşturur (Ghosh & Liew, 2020).

Süperkatılık genellikle sistemde sıfır olmayan momentumlu tek ya da daha fazla parçacık tarafından işgali ile oluşur. Bu durum öteleme simetrisinin kırılmasına yol açar. Böyle bir işgalin gerçekleşmesi ise uyarım spektrumunda temel enerji düzeyinde bulunan bir noktanın varlığıyla kolaylaşır. Bu noktaya ulaşıldıktan sonra sistem ikinci bir yoğunlaşma oluşturabilir. Tüm bu süreçlerin sonunda sistem belirli bir ölçeğe yoğunluk dalgalanmaları gösterir. Ardından yeni bir faz ilişkisi oluşur. Bu da bir simetrisinin daha kırılmasına neden olur (Sears & Saslow, 2010). Bu iki yoğunlaşma modunun arasındaki faz farkı değiştiğinde sistemin yoğunluk deseni yer değiştirir. Yoğunluk deseninin değişmesi ise Higgs modu olarak tanımlanır (Claeys et al., 2022).

Süper katı fazlar şimdiye kadar yalnızca ultra soğuk atomik sistemlerde gözlemlenebilmiştir. Bu çalışmada süperkatı fazın farklı yolla elde edildiği anlatılacaktır. Kullanılan sistem eksiton- polaritonların Bose-Einstein yoğunlaşmasını içermektedir ve bu yoğunlaşma dağılım eğrisinin teğet noktasında gerçekleşmektedir (Borisenok, 2022). Eksiton ve fotonlar arasındaki fotonik kristal dalga kılavuzunda Bose-Einstein yoğunlaşmasının yanında iki simetrik mod oluşur (Allen, 2018). Polaritonlar arasındaki optik parametrik salınım (OPO) sürecini mümkün kılar. Daha önceki benzer çalışmalarda süreçler dıştan lazerle yapılırken, bu çalışmada özel bir BIC

(Bound state in the Continuum) durumu kullanılmıştır. Bu BIC durumu kayıpların azalması ve düşük enerjili başka modların bulunmaması gibi sonuçlar verir. Bu sayede sistemdeki küçük yoğunluk modülasyonları net bir şekilde gözlemlenebilir hale gelir (Ghosh & Liew, 2020; Trypogeorgos et al., 2024).

3.1. Süperkatı Fazda Yoğunluk Modülasyonunun Başlangıcı

Bu bölümde, bu konu üzerine yapılan detaylı çalışmaların özet bir açıklaması yapılacaktır. Öncelikle bir boyutlu (1D) fotonik kristal dalga kılavuzunda polariton yoğunlaşması ve bu sistemin gösterdiği süperkatı benzeri davranış ele alınacaktır. İncelenen sistem, özel olarak tasarlanmış bir bant yapısına sahip bir fotonik kristal dalga kılavuzudur. Bu yapıda, belirli aralıklarla kazınmış ızgara sayesinde Brillouin bölgesi katlanır ve momentum uzayında yeni enerji yapıları ile süreklilik içinde bağlanmamış modlar (Bound States in the Continuum – BiC) ortaya çıkar (Kavokin et al., 2022; Trypogeorgos et al., 2024).

Dalga kılavuzu, iki temel yayılan modu destekler: TE₀ ve TE₁. "TE" ifadesi, "Transverse Electric" yani enine elektrik alan anlamına gelir. TE₀ modu, sistemin temel modudur; elektrik alan dağılımı basit olup, ışığın çoğu dalga kılavuzunun merkezinde yoğunlaşır. TE₁ modu ise daha yüksek enerjili bir moddur ve alan dağılımı daha karmaşıktır; genellikle iki tepe ve bir düğüm içerir. Bu modlar, dalga kılavuzunun geometrik parametreleri-örneğin kalınlık ve kırılma indisi kontrastı-tarafından belirlenir (Saleh & Teich, 2019).

Bu bağlamda, dalga vektörü $\mathbf{k}$, parçacıkların momentum uzayındaki konumunu belirler. Bir boyutlu sistemde $\mathbf{k}=0$, parçacığın sabit fazlı olduğu, uzayda salınım yapmadığı duruma karşılık gelir. Ayrıca, bu nokta genellikle enerji bandının minimumudur; dolayısıyla polaritonlar burada toplanma eğilimindedir (Joannopoulos et al., 2008).

Polaritonlar, yarı iletken mikro yapılar içinde foton ve eksitonların melezlenmesiyle oluşan kuaziparçacıklardır (Borisenok, 2022). Bu parçacıklar çok hafif oldukları için, düşük sıcaklıklara gerek kalmadan aynı kuantum durumuna yoğunlaşabilirler (Byrnes et al., 2014; Kasprzak et al., 2006). Bu yoğunlaşma durumu, Bose-Einstein Yoğunlaşması (BEC) olarak bilinir. Polariton BEC'leri, klasik atomik BEC'lere kıyasla çok daha yüksek

sıcaklıklarda-hatta oda sıcaklığına yakın koşullarda-gerçekleşebilir (Kavokin et al., 2022; Moxley III et al., 2021).

Yoğunlaşma, sistemin $k=0$ modundaki polariton sayısı kritik bir eşiği geçtiğinde başlar. Ancak bu noktadan sonra sistem, sadece bu modda kalmaz. Polaritonlar, enerjinin ve momentumun korunumu kurallarına uyarak parametrik saçılma süreçleriyle yeni momentum durumlarına geçebilir. Bu durumda, örneğin $k=0$ durumundaki bir polariton çifti, karşılıklı momentuma sahip $|+1\rangle$ ve $|-1\rangle$ durumlarına saçılır. Bu süreç, kuantum optikte bilinen "Optik Parametrik Osilatör" (OPO) mekanizmasıdır (Kavokin et al., 2022; Li et al., 2017).

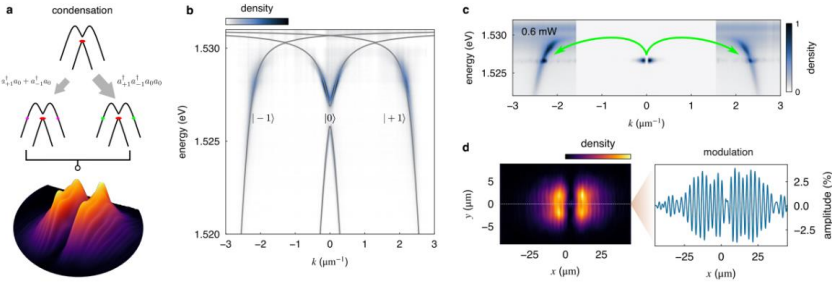
Bu saçılmalar, Hamiltonyen'de dört parçacıklı korelasyonlu terimlerle temsil edilir ve sistemin sürekli faz simetrisini ($U(1)$) kendiliğinden kırmasına yol açar. $U(1)$ simetrisi, sistemin tüm parçacıklarının fazı aynı miktarda kaydırıldığında fiziğin değişmemesi anlamına gelir. Ancak bu simetri, yoğunlaşma sırasında kendiliğinden bozulur ve sistem bir faz (durum) seçer. Bu, klasik fizikte yere düşen kalemin rastgele bir yöne eğilmesi gibi düşünülebilir öncesinde tüm yönler eşitken, sonrasında bir yön seçilir (Trypogeorgos et al., 2024).

Bu simetri kırılımı aynı zamanda uzamsal öteleme simetrisinin de ihlaline neden olur. Polariton yoğunluğu artık uzayda homojen değildir; belirli bir periyotla modüle olur. Bu yapı, hem süperakışkanlık (fazda sabit akış) hem de kristalimsi düzen (uzayda yoğunluk modülasyonu) içerdiği için süperkatı faz olarak tanımlanır (Sears & Saslow, 2010; Trypogeorgos et al., 2024).

Sistemdeki modülasyonun fazı ise tümüyle sabit değildir. Özellikle darbe uyarımı kullanılan deneylerde, her uyarım farklı bir fazla yoğunlaşma başlatabilir. Bu nedenle yapılan ölçümler, farklı fazlara sahip yoğunlaşmaların zaman ortalamasını içerir ve modülasyon fazında uzamsal düzensizlikler gözlenir (Trypogeorgos et al., 2024).

Bu faz düzensizliği istenirse artırılabilir. Örneğin, sistem TE_0 ve TE_1 modları arasında doğrusal kuplajın tamamen ortadan kaldırılacağı şekilde tasarlanırsa (kuplaj terimi $U_{01} \approx 0$ yapılırsa), sistemin modülasyon fazı sabitlenemez. Bu, fazın tamamen rastgele olmasına olanak tanır. Böylece daha "saf" bir süperkatı faz elde edilir ve kolektif uyarım modları (örneğin ses benzeri modlar, faz salınımları) çok daha net gözlemlenebilir (Kavokin et al., 2022; Trypogeorgos et al., 2024).

Sonuç olarak, bir boyutlu fotonik kristal dalga kılavuzlarında polariton yoğunlaşması, faz ve öteleme simetrisi kırılımları yoluyla süperkatı benzeri bir faza geçişle sonuçlanabilir. Bu sistemler, temel kuantum faz geçişlerinin yanı sıra optik cihazlar ve düşük güçlü lazer uygulamaları açısından da büyük potansiyel taşımaktadır (Trypogeorgos et al., 2024).



Şekil 1. Karşılıklı ve koordinat uzayında sistem temsili gösterimi (Trypogeorgos et al., 2024).

a. Süperkatı yapının oluşum mekanizması gösterilmektedir. Lineer ve lineer olmayan saçılma süreçlerinin birleşimi, koordinat uzayında belirgin bir yoğunluk modülasyonu meydana getirir (Trypogeorgos et al., 2024).

b. Sistemde dört temel yayılan moddan oluşan bir enerji dağılımı (dispersiyon) yer alır. Deneysel olarak elde edilen dispersiyon eğrisi, 8×8 boyutlu etkili Hamiltonyenin sayısal çözümü ile oldukça iyi uyum içindedir (Trypogeorgos et al., 2024).

c. $k = 0$ 'da bulunan $|0\rangle$ durumu (Bound-in-Continuum; BiC), parametrik saçılma yoluyla $\pm \mathbf{k}, \mathbf{r}$ modlarına ($|\pm 1\rangle$) geçiş yapar. Eşik gücünün üzerinde bu saçılmalar belirgin hale gelir ve $|\pm 1\rangle$ modlarındaki polaritonlar gözlemlenebilir hale gelir. Bu saçılma süreçleri, $|\pm 1\rangle$ durumlarını dolduran foton çiftlerinin oluşumuyla karakterize edilir (Trypogeorgos et al., 2024).

d. Süperkatı dalga fonksiyonu $\psi_{(x,y)}$ 'nin yoğunluğu, öteleme simetrisinin kendiliğinden kırılması sonucu oluşan hızlı bir modülasyon gösterir. Bu modülasyon, özellikle $y = 0$ doğrultusunda, yaklaşık %2,6 genlikli olarak gözlemlenmiştir (Trypogeorgos et al., 2024).

3.2. Süpersolid Yapıda Yerel Modülasyon ve Uzun Menzilli Tutarlılık

Bir sistemin süperakışkan ya da süperkatı olup olmadığını anlamak için sadece parçacıkların nerede yoğunlaştığına değil, aynı zamanda fazlarının birbirine ne kadar bağlı olduğuna, yani *tutarlılığına* (*koherens*) da bakmak gerekir. Bu bağlamda, deneyde hem yerel (yakın mesafeli) hem de küresel (uzun mesafeli) tutarlılığı araştırmak için kullanılan ölçümler, sistemin kuantum doğasını açığa çıkarmaktadır (Kavokin et al., 2022; Trypogeorgos et al., 2024). Polaritonlar yoğunlaşmaya başladığında, belirli bir bölgede fazları birbirine uyum sağlamaya başlar. Bu uyumu anlamak için kullanılan ölçüye birinci dereceden korelatör denir ve $g^{(1)}(x-x')$ ile gösterilir. Bu büyüklük, iki farklı konumdaki dalga fonksiyonlarının birbirine ne kadar "benzer fazda" olduğunu söyler. Yani, dalga fonksiyonu bir yerde dönmeye başlarsa, başka bir yerde onu ne kadar izliyor, sorusunun cevabı aranır (Kavokin et al., 2022; Trypogeorgos et al., 2024).

$g^{(1)}(x-x')$ fonksiyonu üzerinde gözlemlenen küçük salınımlar sistemdeki yoğunluk desenleri ile aynı yerde ortaya çıkıyor. Bu ne anlama gelir? Faz tutarlılığı, sistemin bazı bölgelerinde biraz azalıyor – özellikle parçacık yoğunluğunun düşük olduğu bölgelerde. Bu, bize sistemin sadece süperakışkan olmadığını, aynı zamanda kristal benzeri bir düzen sergilediğini de söylüyor: Yoğunluk dalgaları ve faz ilişkisi iç içe geçmiş durumda. İşte bu, süperkatı fazın ayırt edici özelliğidir (Sears & Saslow, 2010; Trypogeorgos et al., 2024).

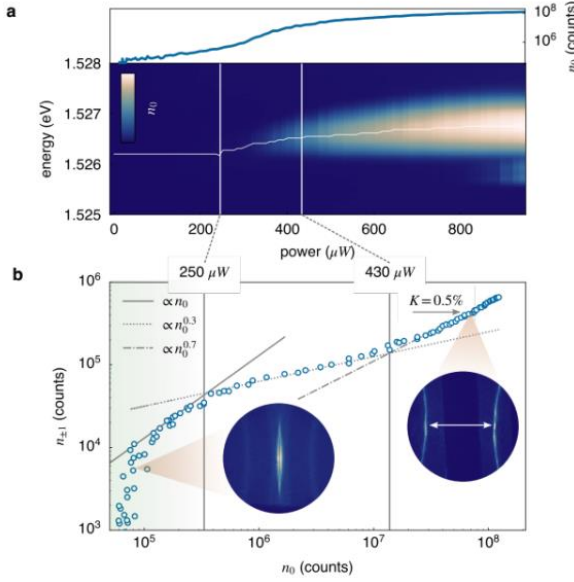
Sistemde küresel faz uyumunun varlığı, interferometrik yöntemler aracılığıyla araştırılmıştır. Bu yöntemde, kondensatın farklı bölgelerinden gelen ışık dalgaları birbiriyle çakıştırılarak interferogram desenleri elde edilmiştir. Böylece sistemin genel faz tutarlılığı doğrudan gözlemlenebilmiştir (Trypogeorgos et al., 2024).

Elde edilen interferogramlar üzerinden iki temel nicelik hesaplanmıştır:

- **Cmod**, sistem içerisindeki yoğunluk modülasyonlarının şiddetini, yani kristal desenin ne kadar belirgin olduğunu nicel olarak ifade eder.
- **Ccoh**, sistemin faz uyumunun derecesini, yani parçacıkların kolektif davranış kapasitesini yansıtır.

Yapılan ölçümler sonucunda, pompa gücü artırıldıkça Cmod değerinin Ccoh'a göre daha hızlı büyüdüğü gözlenmiştir. Bu durum, sistemde iki aşamalı bir geçişin gerçekleştiğini göstermektedir: Öncelikle fazların kolektif uyumu

sağlanmakta, yani U(1) faz simetrisi kendiliğinden kırılmaktadır. Bunu takiben ise, uzaysal yoğunluk modülasyonları ortaya çıkmakta ve kristal benzeri bir düzen gelişmektedir (Trypogeorgos et al., 2024).

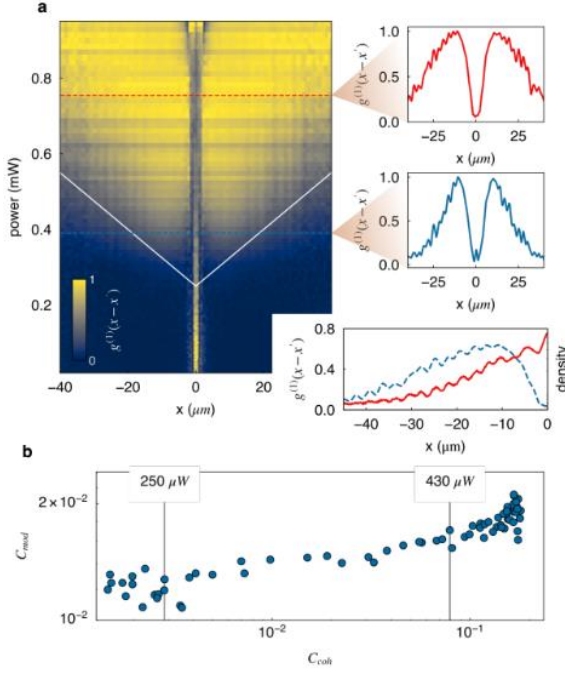


Şekil 2. Parametresel saçılma (Trypogeorgos et al., 2024).

a. $k = 0$ noktasında Bose-Einstein Yoğunlaşmasının büyümesi incelenmiştir. Kondensasyon eşiği olan yaklaşık $250 \mu\text{W}$ güç seviyesinin üzerinde, hem enerji kayması (blueshift) hem de spektrumun genişliği yaklaşık 1 meV değerine kadar artmaktadır; bu durum, kısa darbeli lazer uyarımına özgü bir davranıştır. Daha yüksek güçlerde, yani yaklaşık $800 \mu\text{W}$ üzerinde, sistemde birinci uyarılmış mod enerji bandının alt kısmında ortaya çıkmaktadır (Trypogeorgos et al., 2024).

b. $k = 0$ ve $k = \mathbf{kr}$ noktalarından yayılan ışınım, polariton Bose-Einstein yoğunluğu ile orantılıdır. Koherent (eş fazlı) ve koherent olmayan saçılma süreçleri, Bose-Einstein yoğunluğunun değişimine bağlı farklı büyüme davranışları sayesinde birbirinden ayrılabilir. $|\pm 1\rangle$ modlarındaki yoğunluk, kondensasyon eşiğinin üzerinde sublineer bir artış göstermektedir; daha sonra yaklaşık 1,7 kat daha yüksek güçte ikinci bir eşik verimlilikte artışa işaret eder. Alt grafikler, TE1 modlarındaki yoğunluk dağılımının düşük

güçlerde oldukça homojen iken, ikinci eşikten sonra kx doğrultusunda daha yerleştiğini göstermektedir (Trypogeorgos et al., 2024).



Şekil 3. Eşik yoluyla uzaysal tutarlılık (Trypogeorgos et al., 2024).

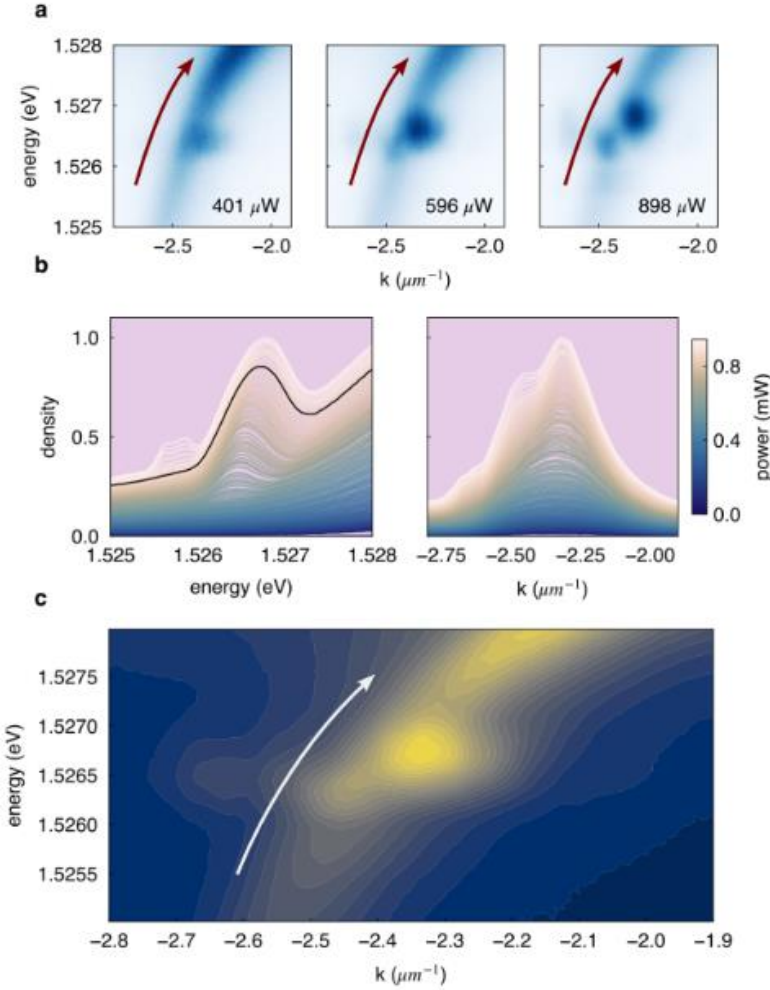
a. Birinci dereceden korelatör, süperakışkan kısmın ne kadar düzenli ve uyumlu olduğunu doğrudan ölçer. Her güç seviyesinde bu değer 1'e normalize edildiği için, korelatörün dağılımının genişlemesi, koherens uzunluğunun yani uyumun arttığını gösterir (sağdaki grafiklerde beyaz çizgilerle gösterilmiştir). Bu çizgilerin eğimi yaklaşık $133 \mu\text{m}/\text{mW}$ 'tır. Korelatördeki dalgalanmalar, yoğunluk dalgalanmalarıyla bağlantılıdır; bu da kafes noktalarında koherensin biraz düştüğünü gösterir (örneğin $754 \mu\text{W}$ gücünde, alt sağdaki grafikte görülebilir) (Trypogeorgos et al., 2024).

b. Modülasyon derinliği ile koherens arasındaki ilişki eşik güç üzerinde incelenmiştir. Bu ilişki, daha önce Şekil 2b'de gördüğümüz gibi, iki farklı eşik noktası olduğunu ortaya koymaktadır (Trypogeorgos et al., 2024).

3.3. Etkileşime Bağlı Modülasyon Dinamikleri

Kuantum çok gövdeli sistemlerin incelenmesinde önemli konulardan biri, bu sistemlerin kolektif uyarımlarının anlaşılmasıdır. Bu uyarımlar sistemin dışsal bozulmalara karşı verdiği tepkileri ve dinamik özellikleri belirleyici nitelik taşımaktadır. Kolektif modların gözlemi ve kontrolü için, kuantum sisteminin ilgili simetriyi herhangi bir yönlendirme olmaksızın faz geçişi sürecinde kendiliğinden kırmasına olanak tanınmalıdır. Süperkatı fazın tekli modlu ve yüksek kaliteye sahip olan boşluklar içinde gerçekleştiği durumlarda modülasyonun dalga boyu tarafından belirlenir. Böyle bir durumda Goldstone moduna karşılık gelen fonon dalgaları gözlemlenemez. Bu tür sistemlerde belirli bir dalga vektörüne ($\mathbf{k}$) sahip uyarımlar sistemdeki etkileşimlerin uzun menzilli olmasında dolayı bastırılır. Böylece $\mathbf{k}=0$ 'daki yerel sıkışma veya genleşme hareketlerine karşılık gelen sonlu $\mathbf{k}$ 'daki dalgalanmalar gözlenemez. Fakat bu tür fonon dinamikleri, spin-yörünge bağlantılı sistemlerin şerit fazlarını yapılandırmalarda veya çoklu modlu boşluklarda translasyonel simetrinin etkileşimler yoluyla bozulduğu dipolar sistemlerde gözlemlenebilir (Li et al., 2017; Sears & Saslow, 2010).

Simetri kırılması kısa menzilli polariton-polariton etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır. Parametrik saçılma süreci sadece doluluğu sıfır olmayan $|\pm 1\rangle$ modlarında gerçekleşebilir. Bu durum, $|\pm 1\rangle$ modlarının dalga sayısını k olarak belirler. Ayrıca k 'nin değeri ise, polariton-polariton etkileşimlerinin şiddetine ve bu etkileşimlerin neden olduğu enerji kaymasına (maviye kayma) bağlıdır. Bose-Einstein Yoğunlaşması'nın enerjisinin maviye kaymasının sebebi etkileşimin yoğunluğunun artmasıdır. Böyle bir durumda izo-enerjik bir süreç olan optik parametrik osilatör (OPO) nedeniyle, $|\pm 1\rangle$ modlarının enerjisinin de kayması gerekir. Bu bahsedilen enerji kayması, dalga vektörünün içeriye doğru yani daha kısa dalga boylarına kaymasıyla gerçekleşir. Fotonik modlar eksitonla güçlü bir şekilde etkileştiği için bu kayma doğrusal değildir. Bu etkileşim ise eksiton rezonansına yakın enerjilerde artan bir eğriliğe yol açar (Borisenok, 2022; Kavokin et al., 2022).



Şekil 4. Esnek olmayan saçılma görselleştirilmiştir (Trypogeorgos et al., 2024).

a. $|-1\rangle$ durumunun enerji ve momentumu, uyarım gücüyle değişmektedir. Yüksek güçlerde, ilk uyarılmış mod sağ panelde görülmektedir. Dalga kılavuzu dispersiyonundaki $|-1\rangle$ konumu, süpersolidin girişimsel yapısını belirler. Modların, eksitonla güçlü kuplaj nedeniyle eğimli olması sebebiyle, bu konum enerji **b.** (sol) ve dalga sayısı (sağ) eksenlerinde hareket ederek katının esnek olmayan bir yapıya sahip olmasına neden olur. Merkezi tepelerin kayması, üst panellerde gösterilen dispersiyon eğrisini takip eder. Daha düşük enerjide beliren ikincil tepe ise, pompa gücü 0.8 mW'ı aşınca $k = 0$ noktasında ortaya çıkan ve TE1 modlarına saçılan ilk uyarılmış durumdur (siyah çizgi ile işaretlenmiştir).

c. Tüm uyarım güçleri ortalamasına göre enerji dispersiyonu, $|-1\rangle$ durumunun karşılıklı uzayda nasıl hareket ettiğini göstermektedir (Trypogeorgos et al., 2024).

3.4. Fotonik Yoğunlaşma Ortamında Kullanılan Deneysel Prosedürler

3.4.1. Örnek: Bu çalışmalarda, özel olarak tasarlanmış bir yarı iletken yapı kullanılır. Numune, moleküler ışın epitaksisi yöntemiyle üretilir ve içinde çok sayıda GaAs kuantum kuyusu barındıran bir katkılı Al-GaAs dalga kılavuzu kullanılır. Bu yapı, ışığın belirli modlarla yayılmasına yardımcı olan periyodik bir desen içerir (Wasilewski et al., 1997). Bu sayede, ışık ile madde arasında güçlü bir etkileşim sağlanarak farklı modlar arasında enerji transferi gözlemlenebilir. Kullanılan düzenek, eksiton adı verilen kuantum parçacıklarıyla ışığın etkileşimini incelemek için uygun seçilir (Trypogeorgos et al., 2024).

3.4.2. Lazer Uyarım Şeması: Numune, ışıkla etkileşim sırasında bozulmaması için çok düşük sıcaklıklarda (yaklaşık 4 Kelvin) tutulur. Dalga kılavuzu, kısa atımlı bir lazerle doğrudan değil, dolaylı (rezonanssız) biçimde uyarılır. Lazer ışını yapının belirli bir noktasına odaklanmış, böylece deneysel koşulların kontrollü bir şekilde sağlanması mümkün olur. Lazerin polarizasyon yönü, yapının fiziksel özelliklerine göre ayarlanır (Kavokin et al., 2022; Trypogeorgos et al., 2024).

3.4.3. İnterferometrik Ölçümler: Numuneden yayılan ışık, deney düzeneğinde bulunan bir Michelson interferometresi ile analiz edilir. Bu sistem, yayılan ışığın faz özelliklerini ortaya koymak amacıyla iki farklı ışık yolunu karşılaştırarak girişim desenleri üretilmesine neden olur. İki ışık kolunun dikkatli bir biçimde ayarlanması sayesinde, faz tutarlılığı ve girişim netliği optimize edilir.

3.4.4. Karşılıklı Uzay Ölçümleri: Farklı bir ölçümde ise interferometre kullanılarak ışığın yönsel bileşenleri tespit edilir. Bu amaçla kullanılan optik sistem, ışığın dalga uzayındaki (karşılıklı uzay) dağılımını kaydederek farklı modların ayrıştırılmasına olanak sağlar.

3.4.5. Tutarlılık Hesaplaması: Tutarlılık, farklı noktalardan gelen ışık alanlarının birbirleriyle ne ölçüde uyumlu olduğunu anlamamıza yardımcı olan bir özelliktir. Bu çalışmada, iki ışık kolu arasındaki girişim deseninin görünürlüğü ölçülerek tutarlılığın hesaplanabileceği aktarılmıştır. Bu ölçümler, sistemin kuantum düzeyde nasıl davrandığını anlamamıza imkân tanır. Ölçüm hassasiyetini etkileyebilecek küçük hizalama farklarına dikkat edilmiş, ancak bu farklar analizlerin genel geçerliliğini bozmayacak düzeydedir (Léonard et al., 2017; Li et al., 2017; Trypogeorgos et al., 2024).

4. SONUÇ VE GELECEK PERSPEKTİFİ

Bu çalışmada polaritonik bir sistem içerisinde maddenin süperkatı fazının deneysel kanıtı anlatılmaya çalışılmıştır. Elde edilmiş olan bulgulardan süperkatı sistemlerin fiziksel doğasının araştırılmasına olanak sağlayacak yeni platformun kapılarını aralandığını anlamaktayız. Araştırmaların daha çok, süperkatı davranışların daha önce ultrasoğuk atomik sistemlerde gözlemlendiği literatür bağlamında ele alındığını görmekteyiz (Saccani et al., 2012). Sistemin hem gerçek uzaydaki hem de karşılıklı uzaydaki karakteristik özellikleri; diyagonal ve diyagonal olmayan uzun menzilli düzen yapıları ile etkileşimde olan davranış biçimleri detaylı olarak analiz edildiği anlaşılmıştır. Geliştirilen süperkatı faz, rezonans dışı bir polariton süperakışkanının çeviri simetrisini kendiliğinden kırarak şekilde tasarlanan izo-enerjik bir OPO işlemi aracılığıyla elde edilmiştir. Bu bağlamda çalışma, süperkatı fazların oluşturulması açısından yalnızca denge dışı polariton sistemlerine özgü, yeni bir mekanizma sunduğunu vurgulamıştır. Bu yaklaşım, atomik sistemlerde gözlemlenen geleneksel mekanizmaların doğrudan bir fotonik analogu olmayıp, onlardan niteliksel olarak farklılık göstermektedir (Li et al., 2017; Trypogeorgos et al., 2024).

Parametrik saçılan ışığın ayrıntılı analizi, sistemin belirli bir eşik üzerinde yoğunlaştığını ve OPO'nun daha yüksek pompalama güçlerinde aktive olduğunu ortaya koymaktadır. Teorik olarak, bu bağlamda iki ayrı geçiş noktasının (bifurkasyon) varlığı öngörülmektedir. Fotonik kristal mimarilerin sunduğu mühendislik olanakları sayesinde modlar arasındaki doğrusal bağın tamamen ortadan kaldırılması mümkündür (Üstün, 2011). Bu durum, tek atışlı deneylerde ya da yüksek mertebeden tutarlılık fonksiyonlarında yoğunluk

modülasyonunun faz özgürlüğünün doğrudan gözlemlenmesini mümkün kılacaktır (Kavokin et al., 2022; Trypogeorgos et al., 2024).

Eşik civarında ve eşik üzerindeki saçılan ışığın istatistiksel analizi, rezonansla çalışan OPO sistemlerinde olduğu gibi, yoğunluk-yoğunluk korelasyonlarında belirgin bir zirveye neden olan kümelenme davranışını sergilemektedir. Kristal modülasyonunun periyodikliği, kısa menzilli polariton etkileşimleri nedeniyle kesin ve katı bir yapıda değildir. Bu nedenle, süperkatı fazın düşük enerjili uyarım spektrumu, sistemde mevcut olan kırılmış simetrilerle ilişkili olarak ortaya çıkması beklenen iki fononik Goldstone modu içermelidir. Bu tür bir spektrumun deneysel gözlemi, süperkatı maddeye özgü özelliklerin detaylı araştırılması yolunda doğal ve kritik bir sonraki adımdır (Sears & Saslow, 2010).

İlerleyen çalışmalar kapsamında, sistemin boyutsal ölçeğinin artırılmasıyla birlikte ayrık dönel simetrilerin kırılmasına bağlı olarak stokastik girdapların çoğalması ve dinamiklerinin gözlemlenmesi de mümkün hale gelebilecektir. Parametrik saçılmanın ötesine geçilerek, uzun menzilli dipolar etkileşimlerin mühendisliği ile kristalleşmeyi tetikleyebilecek yeni yollar önermek mümkündür. Bu bağlamda, dolaylı eksitonların kullanımı veya eksitonların bir elektron gazına bağlandığı Bose-Fermi karışımı sistemlerin değerlendirilmesi, süperkatı faz davranışlarını daha geniş bir bağlamda incelemek açısından umut verici stratejiler olarak öne çıkmaktadır (Gopalakrishnan & Vasseur, 2024).

KAYNAKÇA

- Agarwal, U., & Escobedo, F. A. (2011). Mesophase behaviour of polyhedral particles. *Nature materials*, 10(3), 230-235.
- Allen, J. (2018). Dynamics of an exciton-polariton condensate.
- Borisenok, S. (2022). Control over Amplification in Exciton Polariton Condensate. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*(39), 80-84.
- Byrnes, T., Kim, N. Y., & Yamamoto, Y. (2014). Exciton–polariton condensates. *Nature Physics*, 10(11), 803-813.
- Chester, G. (1970). Speculations on Bose-Einstein condensation and quantum crystals. *Physical Review A*, 2(1), 256.
- Claeys, P. W., Lamacraft, A., & Herzog-Arbeitman, J. (2022). Absence of superdiffusion in certain random spin models. *Physical review letters*, 128(24), 246603.
- Damasceno, P. F., Engel, M., & Glotzer, S. C. (2012). Crystalline assemblies and densest packings of a family of truncated tetrahedra and the role of directional entropic forces. *Acs Nano*, 6(1), 609-614.
- Davis, K. B., Mewes, M.-O., Andrews, M. R., van Druten, N. J., Durfee, D. S., Kurn, D., & Ketterle, W. (1995). Bose-Einstein condensation in a gas of sodium atoms. *Physical review letters*, 75(22), 3969.
- Frenkel, D. (2004). Tetratic phase in the planar hard square system? *CMST*, 10(2), 235-255.
- Frenkel, D., & Smit, B. (2023). *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*. Elsevier.
- Ghosh, S., & Liew, T. C. (2020). Quantum computing with exciton-polariton condensates. *npj Quantum Information*, 6(1), 16.
- Gopalakrishnan, S., Huse, D. A., Khemani, V., & Vasseur, R. (2018). Hydrodynamics of operator spreading and quasiparticle diffusion in interacting integrable systems. *Physical Review B*, 98(22), 220303.
- Gopalakrishnan, S., & Vasseur, R. (2024). Superdiffusion from nonabelian symmetries in nearly integrable systems. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 15.
- Griffin, A., Snoke, D. W., & Stringari, S. (1996). *Bose-einstein condensation*. Cambridge University Press.
- Huang, K. (2008). *Statistical mechanics*. John Wiley & Sons.

- J Zhang, P. H., A Kyprianidis, P Becker, A Lee, J Smith, G Pagano, ID Potirniche. (2017). Observation of a discrete time crystal. *Nature*, 217–220.
- Jagla, E. (1998). Melting of hard cubes. *Physical Review E*, 58(4), 4701.
- Joannopoulos, J. D., Johnson, S. G., Winn, J. N., & Meade, R. D. (2008). Molding the flow of light. *Princet. Univ. Press. Princeton, NJ [ua]*, 12, 33.
- Kamiya, M., Hirata, S., & Valiev, M. (2008). Fast electron correlation methods for molecular clusters without basis set superposition errors. *The Journal of chemical physics*, 128(7).
- Kasprzak, J., Richard, M., Kundermann, S., Baas, A., Jeambrun, P., Keeling, J. M. J., Marchetti, F., Szymańska, M., André, R., & Staehli, J. a. (2006). Bose–Einstein condensation of exciton polaritons. *Nature*, 443(7110), 409-414.
- Kavokin, A., Liew, T. C., Schneider, C., Lagoudakis, P. G., Klemmt, S., & Hoesling, S. (2022). Polariton condensates for classical and quantum computing. *Nature Reviews Physics*, 4(7), 435-451.
- Léonard, J., Morales, A., Zupancic, P., Esslinger, T., & Donner, T. (2017). Supersolid formation in a quantum gas breaking a continuous translational symmetry. *Nature*, 543(7643), 87-90.
- Li, J.-R., Lee, J., Huang, W., Burchesky, S., Shteynas, B., Top, F. Ç., Jamison, A. O., & Ketterle, W. (2017). A stripe phase with supersolid properties in spin–orbit-coupled Bose–Einstein condensates. *Nature*, 543(7643), 91-94.
- Lin, J. L., & Wolfe, J. (1993). Bose-Einstein condensation of paraexcitons in stressed Cu₂O. *Physical review letters*, 71(8), 1222.
- Lüders, C., Pukrop, M., Rozas, E., Schneider, C., Höfling, S., Sperling, J., Schumacher, S., & Abmann, M. (2021). Quantifying quantum coherence in polariton condensates. *PRX Quantum*, 2(3), 030320.
- Mladek, B. M., Charbonneau, P., Likos, C. N., Frenkel, D., & Kahl, G. (2008). Multiple occupancy crystals formed by purely repulsive soft particles. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(49), 494245.
- Møller, F. S., & Schmiedmayer, J. (2020). Introducing iFluid: a numerical framework for solving hydrodynamical equations in integrable models. *SciPost Physics*, 8(3), 041.

- Moxley III, F. I., Ilo-Okeke, E. O., Mudaliar, S., & Byrnes, T. (2021). Quantum technology applications of exciton-polariton condensates. *Emergent Materials*, 4(4), 971-988.
- Pietenpol, J., & Speiser, D. (1971). Addendum: Simple Procedure for Determining the Number of Components of an Irreducible Tensor. *Journal of Mathematical Physics*, 12(7), 1446-1446.
- Saccani, S., Moroni, S., & Boninsegni, M. (2012). Excitation spectrum of a supersolid. *Physical review letters*, 108(17), 175301.
- Saleh, B. E., & Teich, M. C. (2019). *Fundamentals of photonics*, 2 volume set. John Wiley & sons.
- Sears, M. R., & Saslow, W. M. (2010). Andreev-Lifshitz supersolid hydrodynamics including the diffusive mode. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 82(13), 134523.
- Smallenburg, F., Filion, L., Marechal, M., & Dijkstra, M. (2011). Colloidal (almost) super solids. *arXiv preprint arXiv:1111.3466*.
- Smallenburg, F., Filion, L., Marechal, M., & Dijkstra, M. (2012). Vacancy-stabilized crystalline order in hard cubes. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109(44), 17886-17890.
- TOSYALI, E., & YILMAZ, Y. D. D. A. BOSE-EİNSTEİN YOĞUŞMASINDA DÜZGÜN DOĞRUSAL OLMAYAN DAVRANIŞLARIN İNCELENMESİ.
- Trypogeorgos, D., Gianfrate, A., Landini, M., Nigro, D., Gerace, D., Carusotto, I., Riminucci, F., Baldwin, K. W., Pfeiffer, L. N., & Martone, G. I. (2024). Emerging supersolidity from a polariton condensate in a photonic crystal waveguide. *arXiv preprint arXiv:2407.02373*.
- Üstün, K. (2011). *Fotonik Kristallerde Işığın Yavaşlatılması* TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü].
- Wasilewski, Z., Dion, M., Lockwood, D., Poole, P., Streater, R., & SpringThorpe, A. (1997). Composition of AlGaAs. *Journal of applied physics*, 81(4), 1683-1694.
- Yang, Y., Rana, D., & Lan, C. Q. (2015). Development of solid super desiccants based on a polymeric superabsorbent hydrogel composite. *RSC Advances*, 5(73), 59583-59590.

BÖLÜM 3

DİSLOKASYON DİNAMİĞİ ÜZERİNE İSTATİSTİKSEL BİR ÇALIŞMA ANALİZİ

Arş. Gör. Öznur AVCI¹
Prof. Dr. Hamza Yaşar OCAK²

DOI: <https://dx.doi.org/10.5281/zenodo.17281054>

¹Marmara Üniversitesi, Fizik Öğretmenliği Bölümü, İstanbul, Türkiye.
oznur.avci@marmara.edu.tr, ORCID No: 0000-0002-8573-9730

²Marmara Üniversitesi, Fizik Öğretmenliği Bölümü, İstanbul, Türkiye.
hamza.ocak@marmara.edu.tr, ORCID No: 0000-0002-8573-9730

1. GİRİŞ

Bir alaşım, yüksek sıcaklıktan hızla soğutulup sabit sıcaklıkta tutulduğunda zamanla sertliğinin veya akma dayanımının artması durumu “çökelme ile sertleşme” şeklinde tanımlanır. Çökelme sertleşmesi olgusu, ilk kez 20. yüzyılın başlarında, küçük miktarlarda Cu, Mg, Si ve Fe elementlerini içeren Al bazlı alaşımlarda, erime noktalarının hemen altındaki sıcaklıklarda görüldü [1].

Oda sıcaklığında zamanla sertleşme “yaşlanma” olarak tanımlanır ve bu “yaşlanma” süreciyle ilgili ilk kabul edilebilir açıklama Merica ve arkadaşları tarafından yapılmış olup yaşlanmanın, katı çözeltide çözünürlüğün sıcaklıkla artması sayesinde, daha düşük sıcaklıklarda ise, yeni bir fazın çökerek oluşması yoluyla meydana geldiği belirtilmiştir [2].

1.1. Tarihsel Gelişim

Wilm ve Merica'nın çalışmaları, fiziksel metalürji alanında bambaşka bir araştırma sahasının doğmasına yol açtı [1, 2]. 1920'ler ve 1930'lardaki çalışmalar daha çok malzemelerin doğrudan güçlenme mekanizmasını anlamaktan ziyade, çökelme ya da yaşlanma mekanizmalarının anlaşılmasına yöneliktir [3] Çökelme sürecindeki belirsizliği o yıllarda çözme gayreti oldukça büyük bir girişimdi, çünkü çökeltiler o dönemin imkanlarıyla doğrudan gözlemlenemeyecek kadar küçük değişimlerdi [4, 5, 6]. Bu zorlu serüvenin tarihsel gelişimi, ayrıntılı olarak 1930'ların sonlarında Mehl ve Jetter tarafından yapılan çalışmada yer almaktadır [7]. Nitekim, o yıllarda dislokasyonların, Orowan, Taylor ve Polanyi tarafından 1934 yılında keşfedilmiş olmasına rağmen, çökelme mekanizmalarının etkilerine neredeyse hiç değinilmemiş olması, araştırmaların odak noktasının hala çökelme süreçlerinin doğasına yönelik olmadığını göstermektedir [4, 5, 6].

Zamanla Mott ve Nabarro'nun kuramı, daha detaylı ve daha uyumlu çökelti sertleşme teorileriyle yer değiştirirken; Orowan'ın denklemi, çökeltilerle güçlendirilen alaşımların mekanik davranışını açıklamada temel bir denklem olarak varlığını sürdürmektedir [4, 8]. Dispersiyon veya deforme olmayan alaşımların parçacıklar tarafından güçlendirilmesi teorisi için bir temel denklem görevi görmektedir [4].

Dislokasyonların kayarak çökeltileri sürüklemesi üzerine kurulu olan çökelme sertleşmesi olgusu Orowan'ın "yaylanarak geçiş" mekanizmasından

ayrılır [4]. Mott ve Nabarro bu noktayı kabul etmekle birlikte, 1940'lar ve 1950'ler boyunca bu sürecin ayrıntılarını anlama konusundaki araştırmalar oldukça azdır. Örneğin, Smith tarafından 1950'de yayımlanan yaşlanmaya ilişkin bir inceleme makalesi, çökme mekanizmalarındaki gelişmeleri özetlerken, Mott-Nabarro ve Orowan'ın çalışmalarına hiçbir atıf yapmamıştır [4, 8, 9].

1950'lerin sonlarına doğru ise araştırmaların odağı, çökme süreçleri araştırmalarından güçlenme mekanizmalarının keşfine geçmiştir [9, 10, 11]. Çökme sertleşmesi teorilerini formüle etme yönündeki ilk girişimler, Kelly ve Nicholson'ın çökme sertleşmesi üzerine klasikleşmiş çalışmasında, çökme ile sertleşmiş alaşımların mekanik davranışı üzerine kapsamlı tartışmalar yapılmış ve alaşımların akma dayanımına yönelik teoriler sunarak hayranlık uyandırıcı bir şekilde sonuçlanmıştır [12]. Makalelerinin neredeyse üçte biri, akma dayanımı teorileri de dahil olmak üzere çökme sertleştirilmiş alaşımların mekanik davranışına ilişkin tartışmalara ayrılmıştır. Böylece, katı çözümlerden çökme süreçlerinin karmaşıklığını anlamak için geçen neredeyse elli yıllık süre sonunda, konuya dair daha rahat bir hakimiyet sağlanabilmiştir. Yaşlanma sertleşmesinin bu yönünün anlaşılması, bugüne kadar hiçbir şekilde tamamlanmamış olsa da yaşlandırılmış alaşımların mikro yapılarının incelenmesi transmisyon elektron mikroskobu yardımıyla ölçülebilir bir şekilde hızlandırılmıştır. Bu tekniğin derin etkisi, Kelly ve Nicholson'ın inceleme makalesinde güzel bir şekilde gösterilmiştir [12].

1960'lı yıllarda, çökme sertleşmesi mekanizmalarını anlamada etkileyici çalışmalar yapılmıştır. Koherensi güçlendirme, düzen güçlendirme, modül sertleşmesi ve istifleme-hata güçlendirmesinin ilk nicel teorileri bu on yılda önerilmiş ve bağ yapılarına göre ayrıştırılan güçlendirmelerin büyüklüğü tahmin edilmiştir. Bu teorilerin çoğu, dislokasyon-çökelti etkileşimlerinin istatistikleriyle ilgili yeni fikirler içermektedir. Dahası, dislokasyonlar ve büyük nokta engel dizileri arasındaki etkileşimin bilgisayar simülasyonu ilk kez denendi. Çökelti sertleşmesinin mekanizmalarının anlaşılmasındaki bu ilerlemeler, Brown ve Ham tarafından yazılan öncü derleme makalesinde ayrıntılı olarak tartışıldı. Çalışmalarını tamamen dislokasyonların çökeltilerle etkileşime girme konusuna ayırmış ve çökelti mekanizmalarına ise minimum düzeyde atıfta bulunmuşlardır [13].

2. METOT

2.2. Çalışmanın Kapsamı

Bu çalışmada, son yıllarda dislokasyon-parçacık etkileşimlerinin istatistiklerini ve yaşlanma sertleşmesi mekanizmalarının anlaşılması yönünde yapılan çalışmalar konu edildi. Önceki çalışmalara bazı zorunlu referanslar yapılacak olsa da odak noktamız yeni yaklaşımları daha ileriye taşıyan güncel bulgular olacaktır [14].

2.3. Dislokasyon Teorisinin Temelleri

Metallerin ve alaşımlarda yaşlanma sertleşmesinin; süneklik, kırılma tokluğu ve gerilme korozyonuna karşı direnci gibi diğer mekanik özellikler üzerindeki etkileri önemli olsa da bu çalışmada esas olarak yaşlanmış polikristalin malzemelerin akma dayanımı ve tek kristallerin kritik kayma gerilmesi (CRSS) üzerine yoğunlaşacaktır. Seçilen deneysel veriler, son yıllarda araştırmacılar tarafından kabul görmüş çökelme sertleşmesi teorilerini sınamak amacıyla titizlikle seçilmiştir [14].

2.4. Orowan Dislokasyon Mekanizması

Mott ve Nabarro yaşlanma sertleşmesini dislokasyon kavramını kullanarak açıklamaya çalışarak; dislokasyonların uyumsuz çökelti tarafından oluşturulan iç gerilmelerle etkileşime girdiğini ve bunun malzemenin dayanımını artırdığını ileri sürmüşlerdir [8]. Birkaç yıl sonra Orowan, sert parçacıklar içeren bir alaşımın dislokasyon dinamiği için önemli bir parametre olan kayma gerilimini kayma sabiti (G), Burgers vektörü b ve çökelti arası uzaklığa ($Ls = \lambda$) bağlı olarak tanımladı [4].

$$\tau = \frac{Gb}{\lambda} \quad (1)$$

Bu denklem en genel hali aşağıda şekildedir.

$$\tau_{Orw} = \frac{Gb}{\lambda} \frac{A}{2\pi} \left[1,23 \left(\ln \frac{D}{a_0} - 0,18 \right) + \zeta_{core} \right] \quad (2)$$

Burada A parametresi kenar ve vida türü dislokasyonlar için sırasıyla $A=1$ ve $A = (1 - \nu)$ dir. Poisson oranı (ν), D ortalama tanecik boyutu, a_0 dislokasyon çekirdek genişleme parametresi, B uyum parametresi (0.7) ve ζ_{core} çekirdek enerjisidir.

$$\zeta_{core} = \alpha_{core} \ln \left(\frac{R_0}{r_0} \right) \quad (3)$$

Şeklinde tanımlanır. α_{core} : 0,5-1 aralığında büyüklüye sahip bir sabittir (örneğin Fe için 0,86). Burada $R_0 (= R_e = R_c)$ ve r_0 sırasıyla izotrop bir dislokasyonun dış ve iç kesme yarıçaplarıdır. Bu enerji dislokasyonun oluşumu esnasında meydana gelen çok küçük bir enerjidir. Her bir enerji kaymaya etki edeceği için çekirdek kaymaları da bu enerjiyle başlar ve sonra büyük bir enerji olan dislokasyon esneklik enerjisi ile kayma eylemi gerçekleşir. Böylelikle bir kristalin içerisindeki sert parçacıklar ile akma dayanımı arasındaki ilişki tanımlanabilir [4, 15, 16].

Bir dislokasyonun enerjisi iki özel enerjinin toplamıdır. Bunlar esneklik ve kor (çekirdek) enerjileridir [10, 17, 18]. Bu enerji:

$$E_{toplam} = E_{elastik} + E_{core} \quad (4)$$

Bir dislokasyonun toplam enerjisinin çoğu elastik gerinim enerjisi katkısından gelirken, çekirdek enerjisinin toplam elastik gerinim enerjisinin birkaç yüzdesini oluşturduğu bildirilmektedir [19, 20]. Bu enerjiler sırayla

$$E_{elastik} = \frac{Gb^2}{4\pi A} (1 - \nu \cos^2 \theta) \ln \left(\frac{R_0}{r_0} \right) \quad (5)$$

$$E_{core} = \alpha_{core} \frac{Gb^2}{4\pi A} (1 - \nu \cos^2 \theta) \ln \left(\frac{R_0}{r_0} \right) \quad (6)$$

Enerji denklemlerdeki θ dislokasyon karakteri olup Burgers vektörüyle dislokasyon yüzeyine teğet olan doğrunun arasındaki kritik açıdır (. Denklem (3)'den, bir dislokasyonun elastik enerjisinin

- i) r_0 yardımıyla dislokasyon çekirdek tanımı,
- ii) R_0 tanımı ile başlangıç ve sınır koşulu ve

iii) logaritmik öncesi enerji sabiti aracılığıyla dislokasyon karakterine (kenar veya vida) bağlı olduğu anlaşılır.

Elastik teoremin bir dislokasyonun çekirdek enerjisini tanımlayamaması ve kapsamlı atomik bilginin bulunmaması nedeniyle, burada çekirdek enerjisini, tek bir parametre olan α_{core} üzerinden geçen sonsuz düz bir dislokasyonun birim uzunluk başına elastik enerjisine doğrudan orantılı olarak tanımlanır [10, 17, 21].

Dislokasyon dinamiklerini kontrol eden itici güç esas olarak yükleme geriliminin ve her dislokasyon çizgisi tarafından üretilen iç gerilimlerin bir fonksiyonudur. Simetrik olmayan dislokasyonların oluşturduğu iç gerilim alanının hesaplanması ise, Levi-Civita parametrelerinin integral denkleminde kullanılmasıyla mümkündür [10, 22, 23].

Dislokasyonların kayma gerilim alanını hesaplamadaki büyük bir zorluk, R 'nin sıfıra yaklaştığında ıraksak olması gerçeğiyle ilgilidir. Bu zorluğu ortadan kaldırmak için farklı çözümler önerilmiştir. Bu çözümler, dislokasyon dinamiği hesaplamalarını kullanışlı hale getirir. Yapılan çözüm önerisi ise, R 'nin $R_a = \sqrt{R + a_0}$ ile değiştirilerek matematiksel bir dönüşümle tekil gerilim alanı hesaplamak yönündedir. Bu dönüşüm, dislokasyon çekirdek genişliği parametresi olarak adlandırılan yeni bir düzenleme parametresi a_0 'ın tanımını ima eder. Buna göre kayma gerilimi denklem (2) ile tanımlanır [24, 25, 26].

Bu nedenle, bu tür çalışmalarda kullanılan dislokasyon kayma gerilim enerjisi iki ana parametreye indirgenir: Dislokasyon çekirdek genişliği parametresi a_0 ve çekirdek enerji parametresi ζ_{core} . Bu parametrelerin büyüklüklerine bağlı olarak Orowan dislokasyon dinamiği çalışmaları yapılabilir. Bu tür çalışmalar da sınırlar $L = 10D = 1000b$ şeklinde kabul edilmiştir[ref]. Kayma gerilimine bağlı olarak da dislokasyonların hızı viskozite katsayısına (B_v) aşağıdaki şekilde bağlıdır [15, 25, 26].

$$v_{ort} = \frac{\tau b}{B_v} \exp \left(-\frac{(B-V\tau)}{k_B T} \right) > \quad (7)$$

Sıcaklığa ve aktivasyon hacmine ($V = 20b^3$) bağlı olarak kritik gerilim ise

$$\tau_c = \frac{k_B T}{V} \ln < \exp \frac{V\tau}{k_B T} > \quad (8)$$

denkleminde hesaplanır [15, 25, 26]. Dislokasyonların aktivasyon enerjisi de B farklı bir sabit olmak üzere aşağıdaki denklemden hesaplanır.

$$\Delta G = B - V\tau \quad (9)$$

Denklem (7) deki B sabiti aşağıdaki şekilde elde edilir.

$$B = \tau V - k_B T \ln \left(\frac{\tau b}{B_{vAD}} \right) \quad (10)$$

Hareketli dislokasyonların hız ve yoğunluğun bir fonksiyonu olarak gerinim hızı $\dot{\epsilon} = \rho b v$ 'yı tanımlayan Orowan deneysel hız v_{exp} 'nin değerlendirilmesine de imkân verir. Dislokasyonların entalpileri ise denklem (11) den hesaplanır [4, 16, 25].

$$H = \frac{\Delta G b}{2} \sqrt{\tau/G} \quad (11)$$

3. ARAŞTIRMA VE BULGULAR

3.1. Dislokasyon-Parçacık Etkileşimin İstatistiği

Bu bölümde, bir Burgers vektörü b ve kuvvet sabiti gerilimi Γ olan bir dislokasyonun, kayma düzlemi üzerindeki engellerle nasıl etkileşime girdiğini nitel bir bakış açısıyla ele alacağız. Buradaki temel problem, uygulanan bir kayma gerilimi τ etkisiyle ilerlemeye çalışan dislokasyonun, hareketini engelleyen bu engelleri nasıl aşabildiğini belirlemektir. Noktasal engeller, termal aktivasyon yardımıyla veya iç sürtünme davranışını etkileyen dislokasyonun rastgele hareketi ile aşılabılır. Normalde, bu süreçlerin hiçbiri çökelti sertleştirmesinde etkili değildir. Katı çözeltili sertleşmesi ve iç sürtünme terminolojisinde, ele alınan sonuçlar, 0 K sıcaklıkta noktasal engeller arasından geçilebilen bir periyot içerisindeki dislokasyonların ağır sönümlü hareketlerini tanımlar [15, 27, 28].

Eğer kayma düzleminde birim alan başına n_s engel bulunuyorsa, bunlar arasındaki aralığı tanımlamak için kullanılan uygun bir ölçü, "kare örgü aralığı" (L_s) olarak bilinir ve şu şekilde ifade edilir:

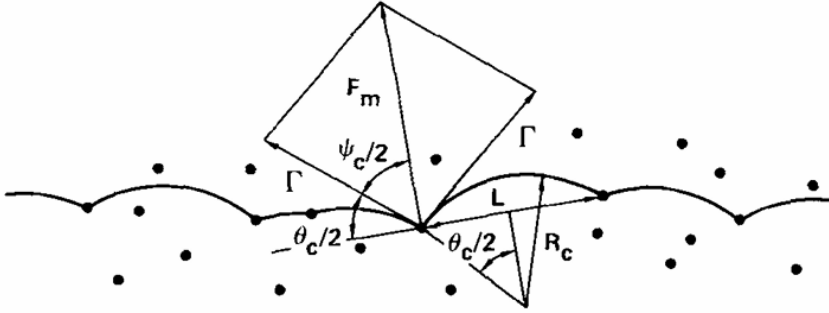
$$L_s = n_s^{-\frac{1}{2}} \quad (12)$$

L_s 'nin, bir engel ile en yakın komşusu arasındaki ortalama düzlemsel aralık (ki bu $L_s/2$ 'dir) gibi diğer karakteristik parçacık arası aralıklara eşit değildir. Ayrıca, kayma düzlemini geçerken dislokasyon çizgisi boyunca engellerin ortalama aralığına da (L), eşit değildir. Bunun yerine, bu ortalama aralık, belirlenmesi gereken bir niceliktir [27, 28, 29].

Dislokasyon-parçacık etkileşimleri problemi, engellerin nokta engelleri olarak mı yoksa sonlu büyüklükte mi kabul edileceğine bağlı olarak birkaç kategoriye ayrılabilir. Ayrıca, Nabarro'nun sınıflandırmasına göre, engeller yerel (localized) veya yaygın-dağınık (diffuse) olabilir. Sabit engeller, yalnızca doğrudan fiziksel temas halinde olduklarında dislokasyonlarla etkileşime giren engellerdir. Öte yandan, dağınık engeller, bir mesafe, ω ve bir etkileşim enerjisi, U_0 ile karakterize edilen bir mesafede dislokasyonlarla etkileşime girebilir. Yaygın engeller, $U_0 > 0$ olduğunda itici ve $U_0 < 0$ olduğunda çekicidir [27, 30, 31].

3.2. Sabit Engeller

Kayma düzleminde rastgele dağılmış noktasal engellerle etkileşime giren bir dislokasyon, Şekil 1'de şematik olarak gösterilmiştir. Etkileşim mekanizmasını açıklayabilmek için, her bir engelin gücünü tanımlamak gerekir. Basitleştirmek adına, kayma düzleminde bulunan tüm engellerin eşit güce sahip olduğu varsayılacaktır. Gerçekte, engel kuvvetleri bir dağılım gösterir; ancak daha gerçekçi bu duruma, ilerleyen kısımlarda değinilecektir. Dislokasyon, bir engele rastladığında Γ dislokasyonun karakterinden bağımsızsa, uygulanan gerilimin etkisi altında sabit yarıçaplı R yayı şeklinde dışarı doğru eğilecektir. Sabit olmayan Γ 'nın bazı sonuçları daha sonra incelenecektir [26, 27, 32, 33].



Şekil 1. Kayma düzleminde rastgele dağılmış noktasal engellerle etkileşime giren bir dislokasyon

Ancak şimdilik, engeller nispeten zayıf olduğu sürece çok iyi bir yaklaşım olduğu için sabit çizgi gerilimi yaklaşımını kullanacağız. Dislokasyon, engel üzerine etki eden kuvveti kaldıramayacak duruma gelene kadar dışarı doğru eğilecektir, bunun üzerine dislokasyon serbest kalacak ve yeni bir engelle karşılaşana kadar hareket edecektir [26, 27, 32].

Dislokasyon, üzerine etki eden kuvveti daha fazla taşıyamayacak bir konuma gelinceye kadar engelin etrafında bükülür ve sonunda engelden kurtularak bir sonrakine ilerler. Bir engelin dayanabileceği maksimum kuvvet aşağıda tanımlanmıştır [26, 27, 32].

$$F_m/2\Gamma = \cos(\psi_c/2) \quad (13)$$

Bu kuvvet mekanik denge açısına (eğilmenin tamamlandığı açı) θ_c (bkz. Şekil 1) bağlı olarak β_c şekli tanımlanır.

$$\beta_c = F_m/2\Gamma = \sin(\theta_c / 2) \quad (14)$$

Burada $\theta_c = \pi - \psi_c$. Dislokasyonun engelden kurtulması için gereken kritik gerilim, τ_c , dislokasyonun yarıçapı $R_c = R_e$ (dış kesme yarıçapı) ile şu şekilde ilişkilidir:

$$\tau_c = \Gamma / bR_c \quad (15)$$

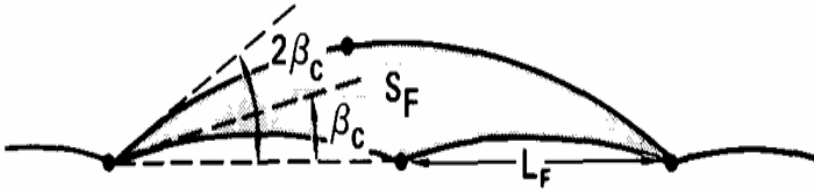
Etkin engel mesafesi L ve R_c arasındaki ilişki aşağıdaki şekildedir.

$$\sin(\theta_c / 2) = L / 2R_c \quad (16)$$

Bu ifadelerden (14) ve (15)'i denklem (16)'da yerine koyduğumuzda, kritik kayma gerilimi aşağıdaki şekilde elde edilir [26, 27, 32]:

$$\tau_c = [2\Gamma / bL] \sin(\theta_c / 2) = 2\Gamma B_c / bL. \quad (17)$$

Problemi detaylı çözmek için L'nin uygulanan gerilime nasıl bağlı olduğunu belirlemek gerekir. Bunu çözmek için önerilen ilk yaklaşım, sürüklenme sırasında bir kayma dislokasyonunun yığın (forest) dislokasyonlarına nüfuz etme öngörüsüdür. Bu yaklaşımın geometrik olarak tanımlayıp istatistiksel teoride kullanan ilk kullanan Friedeldir. Bu argüman, dislokasyon onu tutan engelden kurtulduğunda yeni bir engel aralığına doğru yönelecektir. Bu yönelimlerde engeller arası uzaklık sabit kaldığında kayma gerilmesi ve buna bağlı olarak eğilme yarıçapı değişmeyecektir. Dolayısıyla, Brown ve Ham'ın belirttiği gibi, sabit bir durumdaki çözüm açıklanabilir. Bu sırada dislokasyon onu tutan engelden her kurtulduğunda taranan ortalama alan, yeni karşılaşılan bir engeli kapsar. Bunun fiziksel terimlerle anlamı, engelin gücü arttıkça, dislokasyonun daha fazla eğilmeye zorlanması ve böylece uzunluğunun azalmasından dolayı yeni bir engel aralığıyla karşılaşp, o aralıktan geçme olasılığının artmasıdır. Bu sürecin geometrisi Şekil 2'de idealleştirilmiştir [13, 27, 32].



Şekil 2. Friedel istatistiklerinin temel geometrisinde taranan SF alanı.

Sabit durum açma koşulunun matematiksel bir ifadesi Friedel ve Fleischer ve Hibbard tarafından yaklaşık aynı zamanda türetilmiştir. Bu, şu ifadeye eşdeğerdir:

$$S_F n_s = 1 \quad (18)$$

Burada S_F , engelden kurtulduktan sonra dislokasyon tarafından süpürülen alandır. Şekil 2'nin geometrisinden, çok çok küçük θ_c için (θ_c radyan değeri) için aşağıdaki eşitlik denklem (12) yardımıyla elde edilmiştir.

$$4R_c^2 \beta_c^3 / L_s^2 = 1 \quad (19)$$

Denklem (5)'i kullanarak etkili engel aralığı $L = L_F$ ile L_s arasında,

$$L = L_F = L_s / \beta_c^{\frac{1}{2}} \quad (20)$$

ile verilen bir ilişki elde edilir, bu da denklem (17)'de kullanılarak,

$$\tau_c = 2\Gamma \beta_c^{3/2} / bL_s \quad (21)$$

sonucuna ulaşılır.

Denklem (21)'i, boyutsuz bir gerilim, τ_c^* , şeklinde boyutsuz bir biçimde ifade etmek uygundur.

$$\tau_c^* = \tau_c bL_s / 2\Gamma \quad (22)$$

Bu sayede basit bir sonuç elde edilir [27, 28]:

$$\tau_c^* = \beta_c^{3/2} \quad (23)$$

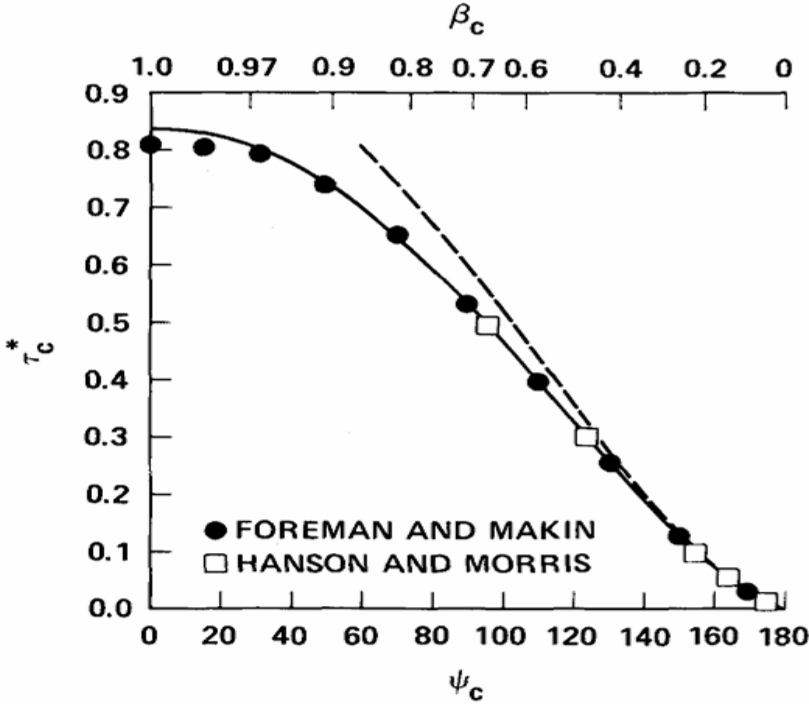
Denklem (21) ve (23)'nin yalnızca β_c küçük olduğunda geçerli olduğunu unutmamak gerekir. Aslında, $\beta_c > 0,5$ değerleri ($\theta_c > 60$ derece değerleri) için denklem (18) eşitliği imkansızdır. Çünkü $\beta_c = 0,5$ olduğunda dislokasyon, Şekil 2'deki merkezi engelden serbest bırakıldığında, onu çevreleyen engeller arasında yarım daire şeklini alır. Az çok kabul görmüş terminolojiye uygun olarak, Friedel istatistikleri olarak tanımlanan sıkıştırmayı önleme, yani dislokasyonların sürüklenmesinin önünü açma işleminin mekanizması dikkate alınır. Dislokasyon hareketine ilişkin istatistiksel analitik teoriler, küçük β_c sınırında denklem (20) ve (21) veya (23) ile hesaplanabilir [13, 27, 28, 32].

Bir dizi nokta engel arasından bir dislokasyonun nüfuz etme istatistiklerinin anlaşılmasında simülasyon yöntemlerinin ortaya çıkmasıyla önemli ilerlemeler kaydedildi. Bunlardan ilki Kocks tarafından kullanılan grafiksel bir yöntemdir. Bunu kısa bir süre sonra, Foreman ve Makin'in sabit Γ 'lık bir dislokasyonun aynı mukavemetteki 10.000'e kadar engelden oluşan diziler arasından hareketini incelediği bilgisayar simülasyonunu kullanan ilk araştırma izledi. Foreman ve Makin'in bilgisayar simülasyonu deneylerinde CRSS, dislokasyonun termal aktivasyona ihtiyaç duymadan diziyeye tamamen nüfuz ettiği τ_c^* değeri olarak tanımlandı. Bu simülasyon çalışmaları, denklem (23)'ün 0,6'ya yaklaşan β_c değerlerinde bile (Şekil 2'deki geometrinin karşılanmadığı değer) oldukça doğru olduğunu göstermiştir. Ancak, β_c 'nin daha büyük değerlerinde denklem (23)'ten sapmalar görülür ve τ_c^* sınır değerine yaklaşır ($\beta_c = 1$ 'de) [25, 26, 34].

$$\tau_c^* = 0,81 \quad [24]$$

Bu sonuç Orowan denkleminin basit, kullanışlı ve yaygın olarak kabul görmüş bir şeklidir. Foreman ve Makin, β_c değerlerinin bire yaklaştığı durumlarda dislokasyonun kolay hareket ederek güçlü engeller dizisine etki ettiğini gösterdi. Dislokasyon β_c küçük olduğunda neredeyse düz bir çizgi olarak gözükürken, β_c büyük olduğunda düz bir çizgiden önemli ölçüde sapar [4, 32, 34].

Morris ve Klahn tarafından farklı bir bilgisayar simülasyon çalışmaları yürütüldü. Bu çalışmalar, Foreman ve Makin'in çalışmalarını, kritik konfigürasyondaki (yani kritik gerilim değerlerinde) dislokasyon hattı boyunca engel mukavemetlerinin dağılımını ve engel aralıklarının dağılımını ve τ_c^* 'nin β_c 'ye bağımlılığını incelemek için farklı bir algoritma kullanarak genişletti. Hanson ve Morris tarafından çalışılan bilgisayar simülasyon çalışmalarının sonuçları da dahil olmak üzere, Foreman ve Makin'in sonuçlarıyla birlikte Şekil 3'te verildi. Bilgisayar simülasyonlarındaki verilerin hepsinin önemli ölçüde uyumlu olduğu ve tüm verilerin küçük β_c (<0,5) değerlerinde denklem (23) ile uyumlu olduğu görülmektedir [32, 35, 36, 37].



Şekil 3--Foreman ve Makin'in ve Hanson ve Morris'in bilgisayar simülasyonu ile oluşturulan veriler (dolu eğri denklem (25)'ten ve kesikli eğri Denklem [23]'ten hesaplanmıştır).

Ancak Morris ve Klahn ve Hanson ve Morris, (20) denklemiyle tahmin edilen L ve β_c arasındaki ilişkinin doğru bir şekilde uygulanmadığını, teorik değerlerin bilgisayar simülasyonu ile üretilen değerleri her zaman aştığını buldular [35, 36, 37].

Şekil 3'teki veriler tamamen deneysel bir temelde değerlendirilirse, Denklem (23)'ün bile küçük β_c sınırını tam olarak sağlamadığı görülür. Özellikle, bu verileri Şekil 4'te yapıldığı gibi, $\tau_c^* / \beta_c^{3/2}$ ve β_c^2 biçiminde çizersek, yaklaşık olarak 0,9'a eşit β_c değerleri için geçerli olan neredeyse doğrusal bir ilişkinin gözlemlendiğini görürüz. Şekil 4'teki veriler,

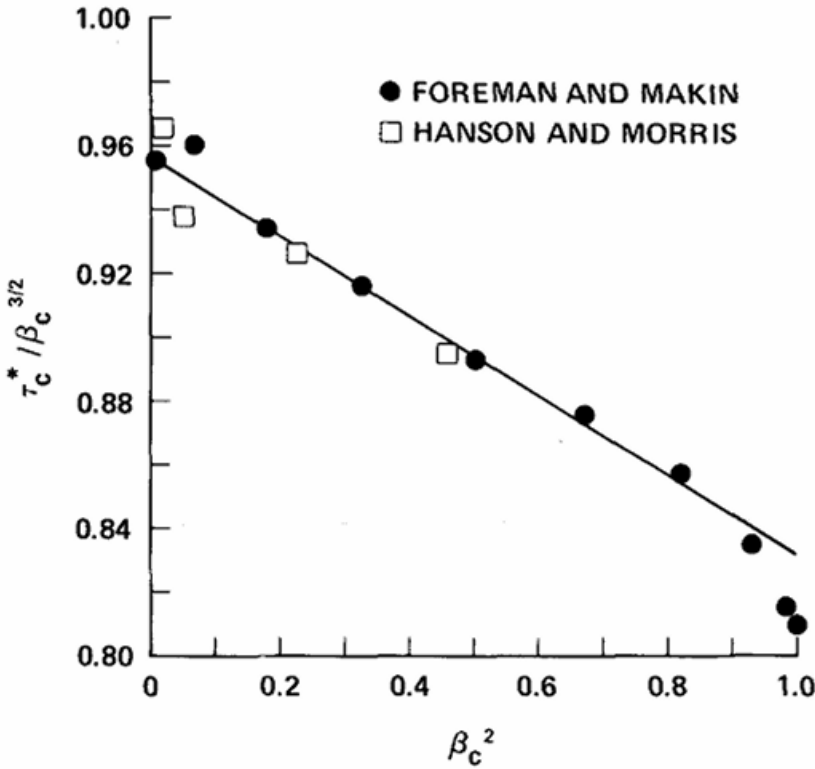
$$\tau_c^* = 0,956\beta_c^{3/2} (1 - \beta_c^2 / 8) \quad [25]$$

denklemine göre neredeyse tüm β_c aralığı boyunca yeterince temsil edilir ve tek ciddi sapma $0,9 < \beta_c < 1$ için meydana gelir (burada bile anlaşmazlık %5'ten azdır). Denklem (25)'in yalnızca bilgisayar simülasyonu ile üretilen verilerin

deneysel bir temsili olduğu ve öncelikle Denklem (23)'ün deneysel sonuçları biraz fazla tahmin ettiği gözlemini vurgulamayı amaçladığı, tutarsızlığın β_c arttıkça arttığı vurgulanmaktadır. Şekil 3'teki verilerin büyük β_c değerlerinde (ψ_c 'ın küçük değerleri) daha anlamlı bir temsili, Brown ve Ham tarafından önerilen

$$\tau_c^* = 0,81\beta_c \quad [26]$$

denklemini olup, bu denklem $0,5 < \beta_c < 1$ aralığında doğrudur ve Orowan sınırındaki akış gerilimi için de daha doğru sonuç verir (Denklem (24)). Denklem (14) ve (22)'i hatırladığımızda, güçlü parçacık dağılımında CRSS'nin Γ 'den bağımsız olduğu anlaşılır [13, 32, 34, 37].

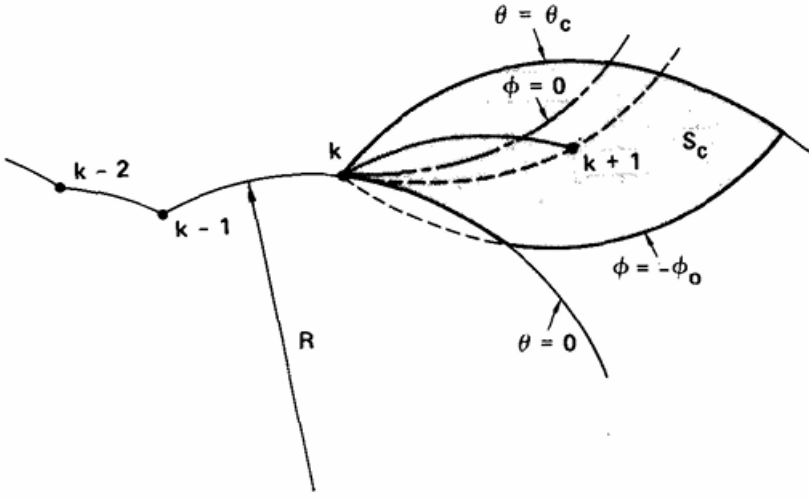


Şekil 4: Foreman ve Makin ve Hanson ve Morris'in verileri.

Bilgisayar simülasyon deneylerinin sonuçları, dislokasyon çizgisi boyunca nokta engellerin ortalama aralığının, engellerin gücü arttıkça

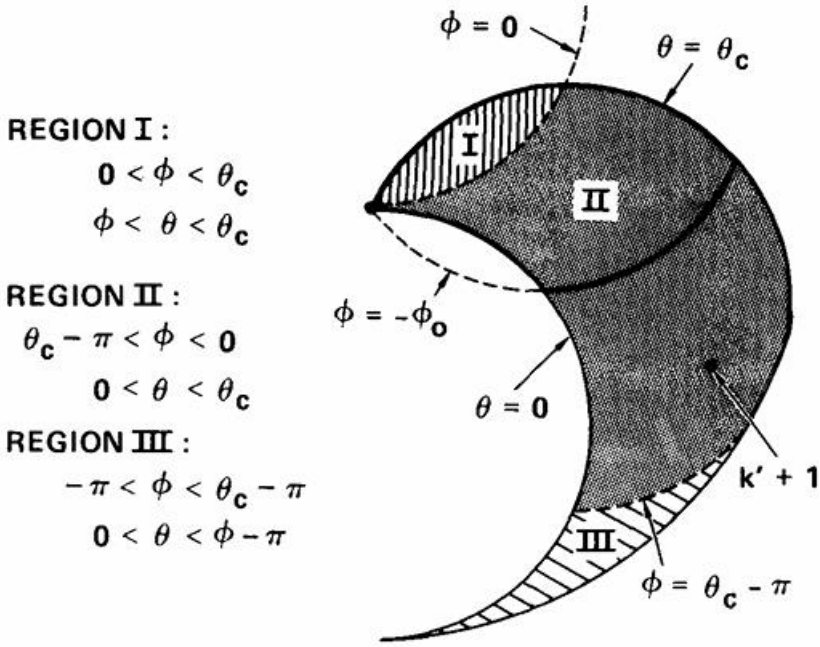
azaldığını açıkça öngörmektedir; bu, Denklem (20) ile tutarlıdır. Engellerin ortalama aralığı denklem [20] ile öngörülenden daha küçük olmasına rağmen, ortaya çıkan akış gerilimi denklem [23] ile öngörülenden yalnızca biraz daha küçüktür. Güçlü engeller sınırında, etkili engel aralığı engel gücünden neredeyse bağımsız hale gelir ve $L \cong 1,25 L_S$ değerine yaklaşır. Bu, dislokasyonun R_c küçüldükçe artan sayıda engelle etkileşime girme olasılığının sonsuza kadar devam edemeyeceği gerçeğinin basit bir açıklamasıdır [34, 37, 38].

Morris ve Klahn'ın bilgisayar simülasyonu çalışmalarını, Hanson ve Morris tarafından tasarlanan, dislokasyon-parçacık etkileşimlerinin istatistiksel problemine yönelik yeni bir analitik yaklaşım izledi. Kayma düzleminde rastgele dağıtılmış bir dizi nokta engeli dikkate alınarak, Şekil 1'de görülen dislokasyon serisi çizgisinin sol sınırından başlayan daha uzun bir çizginin parçası olduğu varsayılmıştır. Çizgi, yarıçapı R olan dairesel parçalardan oluşur ve sol sınırdan "daire yuvarlama" ile üretilebilir. Daire yuvarlama, yarıçapı R olan bir daireyi çevresindeki noktalardan veya engellerden birinin etrafında saat yönünün tersine döndürmeyi içerir. Dislokasyonun bu işlemle Şekil 5'teki k noktasına ulaştığını varsayalım. k , $k - 1$, $k - 2$, vb.'yi bağlayan parçalar, R 'yi belirleyen gerilimin, (17) denklemini sağlamak için gereken gerilimden daha küçük olması nedeniyle kararlıdır. Dislokasyon çizgisinin k noktasının sağına doğru hareket etmesi, yeni kararlı parçacıklarla etkileşimi içerir. Bu etkileşim sürecinin istatistiksel teorisi Hanson ve Morris tarafından yaklaşık olarak geliştirilmiştir [35, 36, 37].



Şekil 5. Hanson ve Morris'in daire yuvarlama yaklaşım geometrisini göstermektedir (gölgeli alan, S_o , ortalama olarak, CRSS'ye karşılık gelen bir strete bir engel içerir).

Hanson ve Morris tarafından kullanılan etkileşme geometrisi Şekil 5'te de gösterilmiştir. Şekil 5'te $k + 1$ olarak etiketlenen engelin S_c olarak etiketlenen alanda mevcut olduğu gerçeğini bir an için göz ardı edersek, dislokasyonun (çemberin) başka bir engelle karşılaşmadan k noktası etrafında döndürülebileceği ve yay θ_c açısı kadar döndürülene kadar yapılandırmanın kararlı kalacağı açıktır. Bu noktada kritik kırılma açısına ulaşılır ve dislokasyon k engelinden kurtulur. θ_c açısı boyunca süpürme, dislokasyonun önde gelen yarım çemberi Şekil 6'da gösterilen gölgeli alanın tamamını tarar. Bu alan S içinde bulunan herhangi bir nokta, dislokasyonun olası bir kesişme noktasını temsil eder ve bu nokta çıkık çizgisinin yeni bir kararlı parçasını doğurabilir [36, 37].



Şekil 6: Bir engelin etrafında bir dislokasyonun kırılma mukavemeti θ_c 'a ulaşana kadar dairesel olarak yuvarlanmasıyla oluşturulabilen tüm alanı, S, göstermektedir.

Bölgeler I, II ve III, gösterilen θ_c , ϕ açılarıyla tanımlanmıştır. Bu bölgelerin sınırları, Denklem 32'deki integrallerin sınırlarını tanımlar. Yoğun bir şekilde ana hatları çizilen alan, Şekil 5'teki gölgeli alanla aynı öneme sahiptir [36, 37].

Ancak problemin kısıtlamalarından biri, dislokasyonun yarı düz kalması gerekliliğidir. Bu, Şekil 6'daki etkileşme alanının alt kısmındaki noktaları, örneğin $k' + 1$ olarak etiketlenen noktayı hariç tutar, çünkü çıkığın $k' + 1$ noktasından $k' + 1$ 'in sağındaki bir noktaya kadar devam etmesi, çıkığın yarı düz çizgi konfigürasyonundan önemli ölçüde sapmasına neden olur. Bu nedenle yarı düzlük gereksinimi, dairenin çok daha küçük alan olan S_c 'ye yuvarlanmasıyla oluşturulan genel arama alanı S'nin bir kısmını hariç tutar. Yarı düzlük koşuluna bakmanın bir başka yolu da şudur. Diyelim ki $k' + 1$ noktası, aslında karşılaşılan bir sonraki nokta olsun. Daire yuvarlama sürecine devam edilir, ancak aynı zamanda yarı daireyi $k' + 1$ etrafında döndürerek oluşturulan yeni parçanın, çıkığın yarı düz kalmasını sağlayan bir kesişim üretmesi beklenen değerdir. Ancak, $k' + 1$ engelinin kuvvetini aşmadan bunu yapmak pratik olarak imkansızdır [36, 37].

Hanson ve Morris S_c'yi şu şekilde belirler. S'deki noktaların koordinatları θ , ϕ koordinat sistemiyle belirlenir. θ koordinatı, dislokasyon çizgisinin önde gelen yarım daireindeki bir noktadır ($\theta = 0$ noktalarının yeri, yarım dairenin başlangıç konumunu tanımlar), ϕ ise arkadaki yarım daire üzerindeki bir noktadır (bu çizginin başlangıç konumu, $\phi = -\pi$ noktalarının yeridir). Bu koordinat sistemini kullanmanın avantajı, ϕ 'ün ardışık engellerdeki dislokasyon segmentlerinin teğetsel yönleri arasındaki açıyı tanımlamasıdır. Bu nedenle yarı-doğruluk koşulu şu denklemle ifade edilir:

$$\langle \phi \rangle = 0 \quad [27]$$

θ , ϕ koordinatları açısından, dS alan elemanı olmak üzere

$$dS = R^2 \sin(\theta - \phi) d\theta d\phi \quad [28]$$

ile verilir ve bu, denklem [22] kullanılarak boyutsuz biçimde aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$dS^* = (R)^2 \sin(\theta - \phi) d\theta d\phi \quad [29]$$

Burada

$$S^* = S / L_s^2 = S n \quad [30]$$

ve

$$R^* = 1 / 2\tau^* \quad [31]$$

şeklinde tanımlanır [36, 37]. Denklem [30], S içindeki kararlı dislokasyon segmentlerinin üretilebileceği nokta sayısının bir ölçüsü olduğu ve dislokasyon çizgisinin dizinin sağ tarafına doğru devam etmesini açıklar. Yaklaşık olarak denklem [27] ile tutarlı olan uygun noktaların seçildiği alt alan, denklem [30] tarafından tanımlanan boyutsuz alanın ortalama olarak bir nokta içerdiği şekildedir. Bu, ϕ değerine, yani $-\phi_0$ 'a bir alt sınır koyar, böylece denklem

$$S_c / L_s^2 = S_c^* = (R_c^*) \int \int \sin(\theta - \phi) d\theta d\phi \quad [32]$$

CRSS'ye karşılık gelen τ değerinde tahmin edilir. Denklem [32]'deki integrallerin sınırları, entegrasyon bölgesine bağlıdır ve Şekil 6'da gösterilmiştir.

Hanson ve Morris teorisinde, S alanı genellikle n engel içerir, böylece $S^* = n$ olur ve her engel, engel k'dan uzanan kararlı bir dislokasyon parçası üzerindeki komşu bir noktayı temsil eder. Gerilim küçükse, R büyüktür ve n de öyledir; yani, k'da çok sayıda kararlı parça oluşabilir. τ arttıkça R ve kararlı parça sayısı azalır. τ çok büyük olursa, R o kadar küçük olur ki hiçbir kararlı dislokasyon bulunamaz. Kararlılık ve kararsızlık arasındaki geçiş, CRSS'yi, τ_c^* 'yi tanımlar ve Hanson ve Morris, ayrışma süreçlerinin istatistiksel teorisini kullanarak, $\langle n \rangle = S_c^* = 1$ koşulunun, Denklem [32]'ye eşdeğer olduğunu ve en kararlı dislokasyon çizgisini tanımladığını gösterir. Teorinin denklemleri, soldan sağa doğru ilerleyen bir daire yuvarlama prosedürü için geliştirilirken, nihai sonuçlar başlangıç koşullarından ve daire yuvarlama yönünden bağımsızdır [36, 37, 38].

Analitik amaçlar için Denklem [32]'yi şu şekilde ifade etmek uygundur

$$(R_c^*) S_0 = 1 \quad [33]$$

burada S_0 boyutsal olmayan yarıçaptan bağımsız bir alandır. İntegrallerdeki uygun sınırlar kullanarak (Şekil 6), denklem [27] ve [32] aşağıdaki şekilde elde edilir,

$$S_0 = \theta_c + \sin(\phi_0) - \sin(\theta_c - \phi_0) \quad [34]$$

ve

$$s_0 \langle \phi_i \rangle = \frac{\theta_c^2}{2} + \phi_0 [\sin(\theta_c + \phi_0) - \sin(\phi_0)] - \cos(\phi_0) + \cos(\theta_c + \phi_0); \quad \phi_0 < \pi - \theta_c \quad [35]$$

Bu denklemler, τ_c^* için Denklem [33]'yi çözmek için gereken θ_c ve ϕ_0 arasındaki gerekli ilişkiyi sağlar. Bu denklemlerin sayısal olarak elde edilen

çözümleri, bilgisayar simülasyonu tarafından üretilen sonuçlardan biraz farklıdır. Bu nedenle, Şekil 4'te gösterilen ve denklem [25] ile elde edilen sonuçlar ile denklem [23]'nin tahmini arasındaki tutarsızlık yarı nicel bir gerekçelendirme sağlarlar [36, 37].

Denklemler [34] ve [35] kapalı formda çözülemez ancak Melander'in gösterdiği gibi, küçük θ_c ve ϕ_0 ($= 2\beta_c$) sınırında

$$s_0 = 4 \beta_c^3 / 3 + 2 \beta_c^2 \phi_0 + \beta_c \phi_0^2 \quad [36]$$

Ve

$$0 = 2 \beta_c^3 - 3 \beta_c \phi_0^2 - \beta_c \phi_0^2 \quad [37]$$

denklemlerine indirgenirler.

Denklem [37]'nin çözümü için bir örnek olarak $\phi_0 = 0.3388\theta_c = 0.6776\beta_c$ eşitlikleri kullanılarak ve Denklem [31]'yi de hesaba katarak denklem [33] baz alındığında şu şekilde sonuçlanır:

$$\tau_c^* = 0,8871 \beta_c^{\frac{3}{2}} \quad [38]$$

Hanson ve Morris ayrıca, sınırlayıcı konfigürasyondaki dislokasyon çizgisi boyunca sabit noktalar arasındaki ortalama mesafe $\langle L \rangle$ ve dislokasyonu sabitleyen engeller üzerindeki kuvvetlerin dağılımı için açık ifadeler türetmiştir. θ_c 'nin küçük değerleri için, Denklem [20]'un

$$\langle L \rangle = 0,764 L_s / \beta_c^{1/2} \quad [39]$$

ile değiştirilebileceğini önermişlerdir [36, 37, 39, 40].

Labusch, Hanson ve Morris'in teorisindeki etkileşme olasılıklarını istatistiksel mekanik bir yaklaşımdan yeniden ele aldı ve ayrışma süreçleri teorisini kullanarak kararlı dislokasyon segentlerinin oluşumuyla ilişkili dejenerasyonları hesaba katmaya çalıştı. τ_c^* ve ile ilgili katsayının düzeltilmiş değerini elde ederek aşağıdaki sonuca ulaştı [41].

$$\tau_c^* = 0,949 \beta_c^{3/2} \quad [40]$$

Denklem [40]'daki sayısal sabit, Şekil 4'teki limit $\beta_c \rightarrow 0$ 'daki değere deneysel olarak çok yakındır (bkz. Denklem [25]). Ek olarak, Labusch, Hanson ve Morris tarafından türetilen denklemden daha iyi bir şekilde bilgisayar simülasyonu deneylerinin sonuçlarıyla uyum içinde olan, dislokasyon çizgisi boyunca sabit noktalar arasındaki mesafelerin dağılımı için de denklemler türetmiştir. Labusch, bilgisayar simülasyonu deneylerinin sonuçlarıyla mükemmel bir şekilde uyum içinde olan, sabit noktalara etki eden kuvvetlerin dağılımı için bir denklem türetmiştir [36, 37, 41].

Bilgisayar simülasyon deneylerinin sonuçlarıyla büyük ölçüde desteklenen, dislokasyon-nokta engel etkileşimlerinin istatistikleri teorisindeki çalışmalar, denklem [18]'in neden bu kadar yararlı bir sonuç verdiğine dair önemli öngörüler sağlar. Şekil 2'de kullanılan basit geometri, çok gerçek bir anlamda, denklem [27] ile doğrulanır. Dislokasyon merkezi engelden kurtulduğunda taranan alanı hesaplama amacıyla nispeten zayıf engellerin düz bir çizgide düzenlenmesi, yarı-düzlük koşulunun alternatif bir ifadesidir. Denklem [18], aslında, denklem [32]'in bir varyasyonudur, ancak geometri ve yeni engelle karşılaşma süreci oldukça farklıdır [11, 27, 36, 37, 38].

Analitik teori ayrıca CRSS'nin, Şekil 4'te gösterilen ve denklem [25] ile ifade edilen sistematik sapmayı açıklayamamasına rağmen, genel olarak Denklem [23] ile tahmin edilen değer bir az altına düştüğünü öngörür. Denklem [40] veya ampirik sonuç, denklem [25], yaklaşık 0,7'nin altındaki 2/3c değerlerinde nokta engellerle güçlendirmenin en iyi tahminini sağlar. Orowan sınırına yaklaşıldıkça, denklem [26], τ_c^* 'nin en uygun tahminini verir [13, 36, 37, 41].

3.3. Yaygın Engeller

Bir dislokasyon ile dağınık engeller arasındaki etkileşim ilk olarak Mott tarafından ele alındı; Mott'un yaklaşımı, aslında, dislokasyon hattı boyunca engellerin aralığının belirlenmesinde dislokasyon esnekliğinin rolünü kabul eden en erken yaklaşımlardan biriydi. Mott, uygulanan sıfır gerilimde çekici engellerle ($U_0 < 0$) etkileşime giren tek bir dislokasyonla ilgilendi. Etkileşim, dislokasyonun ortalama genliği $h/2$ olan zikzak bir konfigürasyon almasına neden olur. Geometri, Şekil 7'de şematik olarak gösterilmiştir. Dislokasyon

hattı boyunca etkili engel aralığı (şimdi Mott aralığı olarak bilinir), L_M , kısmen dikdörtgen $L_M h$ tarafından tanımlanan alanın ortalama bir engel içermesi koşuluyla belirlenir [42], yani

$$n_s L_M h = 1 \quad [41]$$

h ile problemin diğer parametreleri, özellikle U_0 ve Γ arasındaki ilişki, engellerin zikzak dizisindeki dislokasyon çizgisinin toplam enerjisini en aza indirerek bulunur. Bu, h için şu şekilde verilen ifadeyle sonuçlanır:

$$h^3 = U_0 / 2n_s \Gamma \quad [42]$$

Denklemler [12] ve [41] kullanıldığında şu sonuç elde edilir:

$$L_M = (2 \Gamma L_s^4 / U_0)^{1/3} \quad [43]$$

Mott istatistikleri olarak adlandırılan durum için elde edilen denklem [41]'un denklem [18]'e benzemektedir. Uygulanan bir stresin etkisi altında, dislokasyon, maksimum kuvvet F_m , uygulanana kadar engelden kurtulamaz, bu noktada şu yazışabilir:

$$U_0 = F_m \omega \quad [44]$$

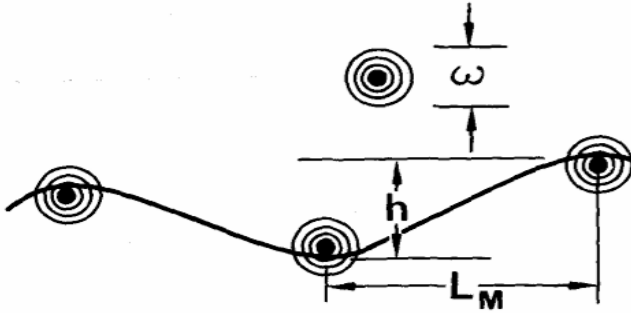
τ_c 'yi hesaplamak için, [14], [43] ve [44] denklemlerini kullanınız; bunlar [17] denklemiyle birlikte şu sonucu verir:

$$\tau_c = 2 \Gamma \omega^{1/3} \beta_c^{4/3} L_s^{4/3} \quad [45]$$

Boyutsuz bir aralık olarak, tanımlanarak denklem [45], denklem [22] kullanılarak boyutsuz biçimde ifade edilebilir. Burada ω alt kristal boyutudur ($D > \omega$) [13, 34, 42].

$$\tau_c^* = (\omega^*)^{1/3} \beta_c^{4/3} \quad [46]$$

Bu, Mott istatistik yaklaşımı için denklem [23]'nin karşılığıdır. Denklem [43] ve [45]'teki sayısal katsayıların önceki işlemlerden biraz farklı olduğunu ancak Şekil 7'de gösterilen aynı geometriyi kullanan Friedel tarafından verilen tahminle uyushmaktadır [27, 42].



Şekil 7: Mott istatistiklerinin temel geometrisi. Dislokasyon, ω aralığında kendisiyle etkileşime giren engeller arasında zikzaklar çizer.

Mott'un orijinal geliştirmesi, Riddhagni ve Asimow, Labusch ve en son olarak Schindlmayr ve Schlipf tarafından daha yakın tarihli makalelerde yeniden ele alındı. Labusch ve Schindlmayr ve Schlipf'in teorileri birkaç açıdan farklılık göstermektedir. Labusch'un teorisinin temel denklemleri, bir dislokasyon çizgisine etki eden kuvvetlerin, kayma düzlemindeki komşu engellerin dağılımıyla dikkate alınmasından türetilmiştir. Öte yandan Schindlmayr ve Schlipf'in teorisi, Mott'un orijinal teorisi gibi, zikzak bir konfigürasyonda dislokasyonun enerjisinin en aza indirilmesine dayanmaktadır. Bu yaklaşımlar ancak, itici ve çekici dağılık engellere uygulanabilir. Her iki teoride de CRSS için çözümsel yaklaşım:

$$\eta_0 = (\omega / L_s) (2\Gamma / F_m)^{1/2} = \omega^* \beta_c^{1/2} \quad [47]$$

şeklinde tanımlanan bir η_0 parametresi şeklindedir [41, 43, 44, 45, 46].

Labusch'un makalelerinde bu parametre $\eta_0^{-2/2}$ biçiminde görünürken, Schindlmayr ve Schlipf'in teorisinde η_0^{-2} biçiminde görünür. En son iki teori her ikisi de η_0 büyüdükçe, yani büyük ω^* veya küçük β_c rejiminde, akış stresinin Mott istatistikleri tarafından yönetildiğini öngörür, Denklem [45] τ_c değerini belirtir. Küçük ω^* sınırında, engeller oldukça yerleştirildiğinde, dislokasyon-

parçacık etkileşimleri Friedel istatistikleri kabul edilir ve τ_c denklem [21] ile verilir [27, 42, 44].

Mott istatistiklerinin gerçek bir duruma uygulanıp uygulanamayacağı açıkça tartışılır. Brown ve Ham ve Nabarro tarafından yapılan tartışmalar, dile getirilen endişelerin başlıca örnekleridir. Tartışma konusu, CRSS'nin, dislokasyon sabitleme noktalarından dışarı doğru yaylandığında yeni engeller tarafından mı (Friedel istatistikleri) yoksa uygulanan sıfır stres altında onu çeken engellerden dislokasyonun serbest bırakılması tarafından mı (Mott istatistikleri) yönetildiğidir. Nabarro tarafından da belirtildiği gibi, denklemler [21] ve [45]'ün uygulanması beklendiği gibi η_0 üzerindeki kesin sınırlara bağlıdır. Bu bağlamda "yaygın" tanımının çok önemli olduğu görülmektedir. Engeller, $L_s (\omega^* = 1)$ ile karşılaştırılabilir bir aralıkta bir dislokasyonla etkileşime girebiliyorsa, Friedel sürecini tanımlayan karşılaşma istatistikleri daha az anlamlı hale gelir çünkü dislokasyon, onu sabitleyen bir engeli aşmadan çok önce yeni bir engelle etkileşime girebilir. Labusch ve Schindlmayr ve Schlipf'in analitik teorileri, $\eta_0 \gg 1$ 'in Mott istatistiğinin kabulü, $\eta_0 \ll 1$ 'in ise Friedel istatistiğinin kabulü olduğunu ileri sürmektedir [13, 31, 41, 47].

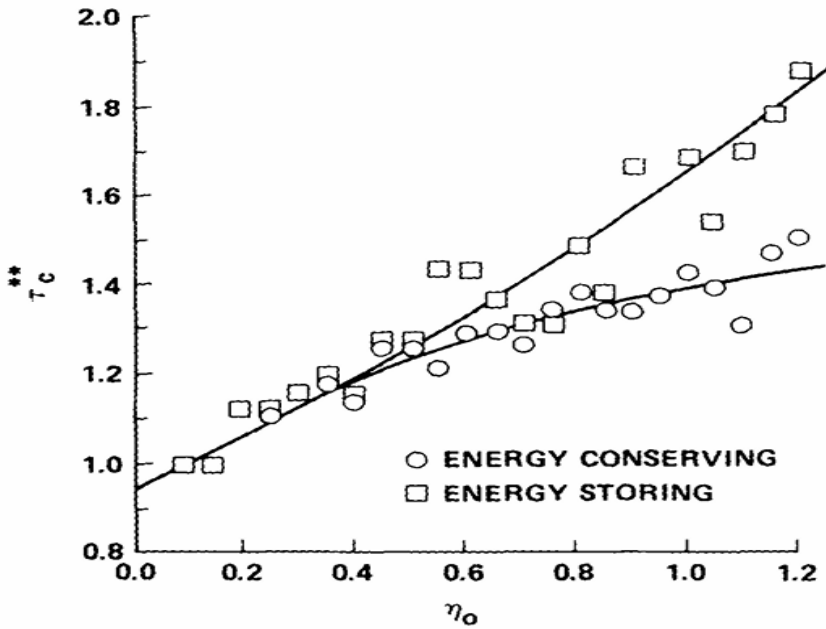
Daha sonra daha net anlaşılacak nedenlerden dolayı, Mott istatistiklerinin geçerli olması için $\omega^* \gg 1$ olması gerektiği burada önerilmektedir (Denklem [47]'ya göre $\eta_0, \omega^* \ll 1$ için limit $\beta_c \rightarrow 0$ 'da oldukça büyük olabilir (yani engeller çok zayıfladığında). Belki matematiksel olarak kesin olmasa da bu kriterlerin mikro yapısal düzeyde görselleştirilmesi kolaydır. Engeller bir bir dislokasyona uygulanan gerilimin etkisi altında dışarı doğru eğilirken, artan sayıda engellerle karşılaştığında engeller arasına yerleştiği, ancak dislokasyona uygulanan gerilim sıfır ise etkileşime girebileceği yaklaşımı CRSS'deki aynı engellerle etkileşime girdiğinde hareketlendiği yaklaşımıyla örtüşür. Bu argümanlar ayrıca Kocks tarafından önerilen kriterlerle de tutarlıdır [34, 44, 47].

Bir dislokasyonun bir dizi dağınık engelden geçerek hareketini inceleyen bilgisayar simülasyon çalışmasının tek örneği Schwarz ve Labusch'un örneğidir. Buna göre dislokasyon dinamik parametresini hareket denklemi şeklinde ve konum koordinatların uygun bir normalizasyonu ile,

$$\tau_c^{**} = \tau_c^* \beta_c^{3/2} \quad [48]$$

tanımlanan azaltılmış bir stres olarak τ_c^{**} ifade ettiler [48].

Sözde "aşırı sönümlü" dislokasyon hareketi (yani eylemsizlik etkilerinin önemsiz olduğu dislokasyon hareketi) için τ_c^{**} 'nin η_0 'nun benzersiz bir fonksiyonu olduğunu buldular. Problemin çözümü, engel ile dislokasyon arasındaki etkileşim profiline bağlıdır. Bundan dolayı Schwarz ve Labusch, biri simetrik diğeri asimetrik olmak üzere iki tür kuvvet-boyut etkileşimi düşündüler. Simetrik etkileşim, enerjiyi koruyan etkileşimler olarak adlandırıldı (dislokasyon engeli tamamen aşıldıktan sonra da enerji sabittir). Asimetrik etkileşimde, enerji, depolayan etkileşimlerin toplamını temsil eder (örneğin, dislokasyonun etkileşimin itici kısmından geçmesiyle kazanılan enerji, etkileşimin çekici kısmı olmadığı için depolanır). Sonuçları Şekil 8'de yeniden üretilmiştir [48].



Şekil 8: Schwarz ve Labusch'un, dislokasyon hareketi üzerindeki atalet etkilerinin ihmal edilebilir olduğu durumlarda, enerjiyi koruyan veya enerjiyi depolayan engellerden oluşan seriler arasında dislokasyon hareketine ilişkin teorik sonuçlar.

Enerjinin korunduğu etkileşimler için Schwarz ve Labusch, bilgisayar simülasyonu ile elde edilen verileri aşağıdaki denklemle tanımladılar [48].

$$\tau_c^{**} = 0,94(1 + C_{SL}'\eta_0)^{1/3} \quad [49a]$$

Enerji depolama etkileşim durumları için veriler r_0 'ın tüm aralığı boyunca neredeyse doğrusaldır ve her iki denklem de birbiriyle tutarlıdır [48].

$$\tau_c^{**} = 0,94(1 + C_{SL}\eta_0) \quad [49b]$$

Denklem [49]'da $C_{SL} = 2.5$ ve $C_{SL}' = 0.7$ deneysel sabitlerdir. η_0 (<0.4)'ün küçük değerlerinde her iki denklem de benzer sonuç verir. Denklem [38a], η_0 büyüdükçe ($>>1$) Mort istatistiklerinin sapmaya noktasına yaklaşıldığını, $\eta_0 \ll 1$ olduğunda ise Friedel istatistiklerine daha uygundur. Bundan dolayı sayısal faktörler hariç, denklem [21] ve [45] iki sınır değeri için de kullanılır [27, 42].

Schwarz ve Labusch'un sonuçları, η_0 parametresinin davranışı yoluyla Mott ve Friedel istatistiklerindeki noktalar arasında kabul edilebilir bir şekilde sürekli bir bağlantı var gibi görünse de argümanlarının yalnızca küçük β_c değerleri için geçerli olduğu gerçeğini gözden kaçırmak gerekir. Kullandıkları hareket denklemini incelediğimizde bunun nedeni açıklığa kavuşur. Dislokasyon üzerindeki kuvvet çizgisel kayma geriliminden kaynaklanan katkıyı ifade eder. Dislokasyonun eğrilik yarıçapı ise: , şeklinde yazılır burada y , başlangıçta x yönünde uzanan dislokasyon çizgisinin yer değiştirmesidir. Bu denklem dislokasyon için eğrilik yarıçapının kesin ifadesi olarak kabul edilmiştir [19, 48, 49].

Dislokasyon çizgisi hemen hemen düz ise bu ifadedeki payda ihmal edilebilir. Ancak engeller makul derecede güçlü olduğunda bu terimin dislokasyon yarıçapına katkısı önemli olmaya başlar. Bu değişimde dy/dx 'in maksimum değeri β_c 'dir. Burada $\beta_c > 0,3$ (yaklaşık) değerleri hesaplamaların sonuçlarını etkileyecektir. Bu tür parçacıkları için Schwarz ve Labusch teorisinin denklemlerinin çözümü artık yalnızca η_0 'a bağlı değildir, aynı zamanda β_c 'ye de bağlıdır. Dolayısıyla Schwarz ve Labusch'un r_y değişimleri hesaplama sonuçları için etkili olacağı sonucuna varılır. Çünkü η_0 yalnızca ω 'nın kendisi sıfıra yaklaşırken β_c küçük kaldığı durumlarda sıfıra yaklaşır. Bundan dolayı bu yaklaşım teorisi etkileşim aralıklarının çok küçük olduğu ($Ls \ll$) güçlü engeller için geçerli olmaz [41, 48, 49].

3.3.1.Farklı Güçlere Sahip Engellerin Etkileşimleri

Herhangi bir alaşımda gerçekte çökeltiiler tamamen sert asla bir boyutlu dağılımlara sahip değildir. Çünkü parçacık boyutlarının her zaman istatistiksel bir dağılımı vardır. Sadece tek bir parçacık boyutu olsa bile, kayma düzlemi belirli bir şekle sahip bir parçacığı farklı konumlarda keseceğinden ve kayma düzleminin kendisinde kesit alanlarının dağılımına yol açacağından, bir dislokasyonun engel mukavemeti dağılımının CRSS'yi nasıl etkilediğini tahmin etmek önemli hale gelir. Bu etkileşimlerde kayma düzlemindeki bir parçacığın kesiti, o parçacığın bir dislokasyon hareketine karşı direnciyle ilişkilidir. Asıl sorun, çökelti matrisi ve çökelti mukavemetlerinin alaşımin mukavemetini artırmak için nasıl bir araya geldiğidir. Bu sorun, bilgisayar simülasyon çalışmalarında sorun olarak görülmemiştir, çünkü matrisin CRSS'si sıfırdır [14, 37, 38, 50, 51, 52].

CRSS'ye iki veya daha fazla mukavemete sahip farklı engellerin katkılarını açıklamak için çeşitli ilişkiler önerilmiştir. β_{c1} ve β_{c2} mukavemetli iki tür engeli ele alalım ve β_{c1} mukavemetli engeller kendi başlarına mevcut olduğunda, kayma gerilimi τ_{c1} ile verilen malzemenin mukavemetinde bir artışa neden olduklarını varsayalım. Benzer bir argüman β_{c2} mukavemetli engeller için de geçerlidir. Matrisin akış geriliminin nasıl hesaba katılacağı şimdilik göz ardı edilerek, büyüklüğü sıfır kabul edilecek. İki tür engel için de akış gerilimi için en yaygın ifadeler Brown ve Ham tarafından tartışılarak aşağıdaki şekillerde tanımlanmıştır [34, 53].

$$\tau_{c1} + \tau_{c2} \quad [50a]$$

$$\tau_c^2 = \tau_{c1}^2 + \tau_{c2}^2 \quad [50b]$$

$$\tau_c = \tau_{c1}X_1^{1/2} + \tau_{c2}X_2^{1/2} \quad [50c]$$

X_1 ve X_2 ilişkisi:

$$X_1 = n_{s1}/n_s, X_2 = n_{s2}/n_s = 1 - X_1 \quad [51]$$

Şeklinde olup burada n_{s1} ve n_{s2} sırasıyla birinci ve ikinci tipteki birim alan başına engel sayısıdır. Denklemler [12] ve [22]'i kullanarak toplama kuralları, [50] denklemleri sırasıyla aşağıdaki gibi tanımlanır [13, 53].

$$\tau_c^* = \tau_{c1}^* X_1^{\frac{1}{2}} + \tau_{c2}^* X_2^{\frac{1}{2}} \quad [52a]$$

$$(\tau_c^*)^2 = (\tau_{c1}^*)^2 X_1 + (\tau_{c2}^*)^2 X_2 \quad [52b]$$

$$\tau_c^* = \tau_{c1}^* X_1 + \tau_{c2}^* X_2 \quad [52c]$$

Üç seçenekten ilki (doğrusal üst üste binme) yapılabilecek en basit varsayımı açıklar. İkincisi Koppenaal ve Kuhlmann-Wilsdorf tarafından ilk kez ortaya atılan Pisagor toplama kuralıdır ve üçüncüsü de ilk ikisine bağlı olan karışımlar yasasıdır [13, 54].

Başka ekleme kuralları da önerilmiştir. Labusch teorisi, şu türde bir üst üste binme yasası önermektedir.

$$\tau_c^{3/2} = \tau_{c1}^{3/2} + \tau_{c2}^{3/2} \quad [53]$$

Bu denklem, iki farklı türdeki dağınık engellerin karışımlarıyla sınırlı gibi görünmektedir. Çünkü bu tür engellerin sertleştirilmesi dikkate alınarak denklem [53] türetilmiştir. En son Büttner ve Nembach ve Neite ve diğerleri, q 'nun ayarlanabilir bir parametre olduğu kabulüyle $\tau_c^q = \tau_{c1}^q + \tau_{c2}^q$ [54]

türünde bir ekleme kuralı önermişlerdir [55, 56].

Bu ekleme kurallarından birinin veya diğerinin kullanılmasının başlıca gerekçesi, bunların bilgisayar simülasyonu ile üretilen verilerle ne ölçüde uyumlu olduğudur. Özellikle, Foreman ve Makin, bilgisayar simülasyonu deneylerinde X_1 ve X_2 değerleri aralığında τ_{c1}^* ve τ_{c2}^* 'nin çeşitli kombinasyonlarını ele aldılar ve ayrıca kare spektrumlu bir engel kuvvetinin CRSS üzerindeki etkisini araştırdılar. En zayıf kombinasyonlar için denklem [50b]'nin (veya [52b]) X_1 ve X_2 'nin tüm olası kombinasyonları için verilerinin en iyi şekilde sonuç verdiğini gözlemlediler [13, 32].

Ayrık nokta engellerinin rastgele bir karışımının etkisi, Hanson ve Morris tarafından teorik olarak araştırılmış;

$$(\tau_c^*)^2 = \sum_i X_i s_{0i} \quad [55]$$

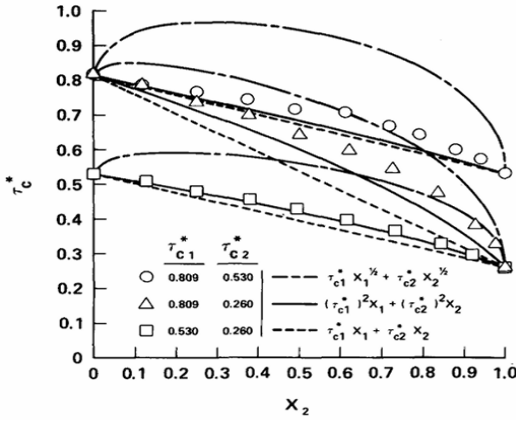
$$0 = \sum_i X_i s_{0i} \langle \phi_i \rangle \quad [56]$$

s_{0i} ve $\langle \phi_i \rangle$ 'nin denklem [34] ve [35] ile verildiği sonuçları türetmişlerdir. Denklem [36] ve [37] ile verilen küçük β_{ci} ve ϕ_{0i} için geçerli sonuçları denklem [55]'e koyduğumuzda, denklem [52b]'nin genellemesi olan

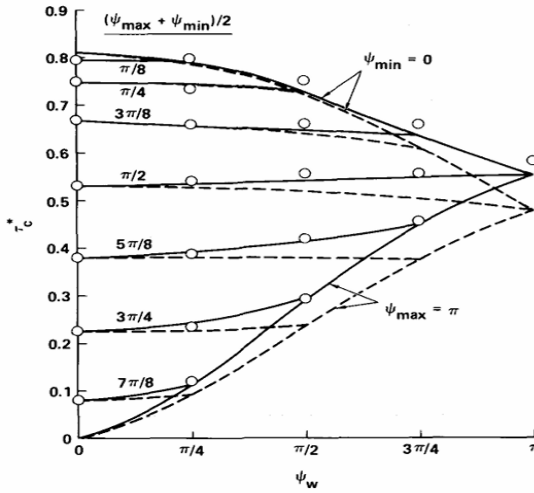
$$(\tau_c^*)^2 = \sum_i X_i (\tau_{ci}^*)^2 \quad [57]$$

sonucu elde edilir. Böylece Hanson ve Morris'in teorisi, ilk kez Koppelaar ve Kuhlmann-Wilsdorf tarafından önerilen Pisagor toplama kuralı için gerekçe sağlamış olur. Bu gerçek Louat tarafından fark edilmiş, ancak Hanson ve Morris tarafından açıkça belirtilmemiştir [36, 37, 54, 57].

Çeşitli üst üste binme yasalarının sonuçlarını (Denklem [50] ve [52]) Foreman ve Makin'in bilgisayar simülasyon deneylerinin sonuçlarıyla karşılaştırmak öğretici olur. Bu, Şekil 9 ve 10'da yapılmıştır. Şekil 9'da Pisagor üst üste binmenin, kullanılan üç farklı engel kuvveti kombinasyonu için teori ve deney arasındaki en iyi uyumu açıkça sağladığını açıktır. Foreman ve Makin'in belirttiği gibi, uyum, diğer iki kombinasyondan çok, en zayıf iki engelin kombinasyonu için çok daha iyidir. Şekil 9'da ayrıca, doğrusal üst üste binme yasasının, çoğu engel kuvveti ve konsantrasyonu kombinasyonu için toplam CRSS'ye için iyi bir yaklaşım değildir. $d\tau^*/dX_2$, $X_2 \rightarrow 0$ iken ∞ ve $X_2 \rightarrow 1$ iken $-\infty$ yaklaştığından, denklem [41a]'nın genellikle kötü bir yaklaşım olması şaşırtıcı olmamalıdır. Ancak, Brown ve Ham'in de belirttiği gibi, az sayıda güçlü engelle çok sayıda zayıf engelin bir arada bulunduğu durumlarda ($X_2 > 0.95$, $\tau_{c1}^* = 0.809$, $\tau_{c2}^* = 0.260$), doğrusal süperpozisyon, Pisagor süperpozisyonundan daha iyi bir uyum üretir [13, 32, 54].



Şekil 9-- Foreman ve Makin'in iki farklı güçteki engellerin rastgele karışımları için teorik sonuçlar (üç üst üste binme yasasıyla karşılaştırılmıştır). X_2 , daha zayıf engellerin alan yoğunluğunu tanımlar.



Şekil 10: Foreman ve Makin'in engel mukavemetlerinin sürekli dikdörtgen dağılımı için simülasyon sonuçları (Pisagor süperpozisyonu (dolu eğriler) ve genelleştirilmiş karışım yasası (kesikli eğriler) tahminleriyle karşılaştırılmıştır).

Foreman ve Makin tarafından kullanılan engel kuvvetlerinin sürekli dağılımı için, yalnızca Denklemler [41b] ve [41c] ile karşılaştırma uygundur. Şekil 10'daki eğrileri oluştururken, Denklemler [41b] ve [41c] sürekli değişken ψ_c cinsinden ifade edilmiş veya

$$(\tau_c^*)^2 = \int_{\psi_{min}}^{\psi_{max}} g(\psi_c) [\tau^*(\psi_c)]^2 d\psi_c \quad [58a]$$

ya da

$$\tau_c^* = \int_{\psi_{min}}^{\psi_{max}} g(\psi_c) \tau^*(\psi_c) d\psi_c \quad [58b]$$

olarak ifade edilebilir. Burada dağılım fonksiyonu kendisi

$$g(\psi_c) = 1 / (\psi_{max} - \psi_{min}) = 1 / \psi_w \quad [59]$$

biçiminde ifade edilmiştir.

ψ_{max} , ψ_{min} ve ψ_w tanımları Foreman ve Makin tarafından kullanılanlarla aynıdır. Hesaplamalar için $0 < \beta_c < 0.88$ $180^\circ > \psi_c > 56.715^\circ$ için denklem [25] kullanılırken, $\psi_c < 56.715^\circ$ için denklem [26] kullanıldı (bu β_c değerinde denklem [25] ve [26] aynı τ_c^* değerlerini verir). Foreman ve Makin tarafından seçilen dağılımla (denklem [59]), denklem [58a]'daki integral kapalı formda değerlendirilebilir, ancak denklem [58b]'deki integral yalnızca sayısal olarak değerlendirilebilir [13, 25, 36, 37].

Şekil 10'dan en açık şekilde ortaya çıkan iki nokta, denklem [52b]'nin, Denklem [52c]'den çok daha fazla bilgisayar simülasyonu deneylerinin sonuçlarıyla uyumlu olmasıdır. Etki, Foreman ve Makin'in belirttiği gibi, büyük ψ_c değerlerinde (yani daha zayıf engeller için) en belirgindir. Brown ve Ham tarafından belirtilenin aksine, genelleştirilmiş karışım yasası (denklem [52c]), güçlü parçacıkların dar dağılımları dışında, genellikle bilgisayar simülasyonunun sonuçlarıyla iyi bir uyum içinde değildir. Neredeyse tüm koşullarda ve tüm pratik amaçlar için, engel güçlerinin dağılımının ortalama güçteki engel tarafından temsili yeterince haklı çıkarılmıştır. Engeller güçlü olduğunda gözlemlenen Pisagor üst üste binmesi ile bilgisayar deneylerinin sonuçları arasındaki tutarsızlık çok büyük değildir. Daha zayıf engeller için uyum esasen mükemmeldir [13, 25, 32].

Şekil 9 ve 10'daki veriler, [57] denkleminde ifade edilen Hanson ve Morris teorisinin öngörülerinin deneysel doğrulamasını sağlar. Pisagor süperpozisyonu, belirgin veya sürekli olarak dağıtılmış güçlere sahip zayıf engellerin limitinde doğru yasadır. Güçlü veya güçlü artı zayıf, belirgin engellerin karışımları için, hemen hemen tüm koşullar altında mükemmel bir yaklaşımdır. Bu bağlamda, τ_{c1}^* ve τ_{c2}^* açısından

$$(\tau_c^*)^q = (\tau_{c1}^*)^q X_1^{q/2} + (\tau_{c2}^*)^q X_2^{q/2} \quad [60]$$

olarak yazılabilen [54] denkleminin, q değeri uygun şekilde seçilirse Şekil 9'daki verilerle mükemmel bir uyum sağladığını belirtmekte fayda var. $\tau_{c1}^* = 0,809$ ve $\tau_{c2}^* = 0,530$ kombinasyonu için $q = 1,75$, $\tau_{c1}^* = 0,809$ ve $\tau_{c2}^* = 0,260$ için $q = 1,4$, $\tau_{c1}^* = 0,530$ ve $\tau_{c2}^* = 0,260$ için ise $q = 1,8$ 'dir. Engelin gücü azaldıkça q teorik olarak beklendiği gibi açıkça 2'ye yaklaşır [25, 32, 36, 37, 55, 56].

3.3.2. Sonlu Engel Boyutunun Etkisi

Çökelti sertleştirmesini inceleyen teorik alışmalarda, sonlu boyuttaki çökeltileri nokta engeller olarak kabul edilir. Ancak, ortalama düzlemsel engel aralığının ortalama parçacık boyutlarına kıyasla çok büyük olması (veya eşdeğer olarak, hacim kesri f küçük olduğunda) durumunda daha doğru sonuçlar verir. Birçok durumda bu varsayım hatalı sonuçlar verebilir. Bu nedenle, sonlu parçacık boyutunun etkisini tahmin etmek için önceki denklemlerden bazılarını yeniden gözden geçirmek gerekir [13, 52, 58, 59, 60].

Burada, sonlu parçacıklar için geçerli olan L_s nicelikleri, ortalama parçacık yarıçapı $\langle r \rangle = \langle R_e \rangle$, ortalama düzlemsel yarıçap $\langle r_s \rangle$ ve hacim kesri f arasındaki ilişkileri hatırlamak yararlı olacaktır. Bu parametreler arasındaki uygun ilişkiler aşağıda özetlenmiştir [14, 50]:

*Kolayca ortadan kaldırılamayan bazı son derece uzun süreli yanlış anlamalar vardır. Bunlar arasında sıklıkla kullanılan ancak yanlış olan ilişkisi vardır. Yanlıştır çünkü $\langle r_s^2 \rangle \neq \langle r_s \rangle^2$.

$$\pi \langle r_s^2 \rangle / L_s^2 = f ; \quad (61a)$$

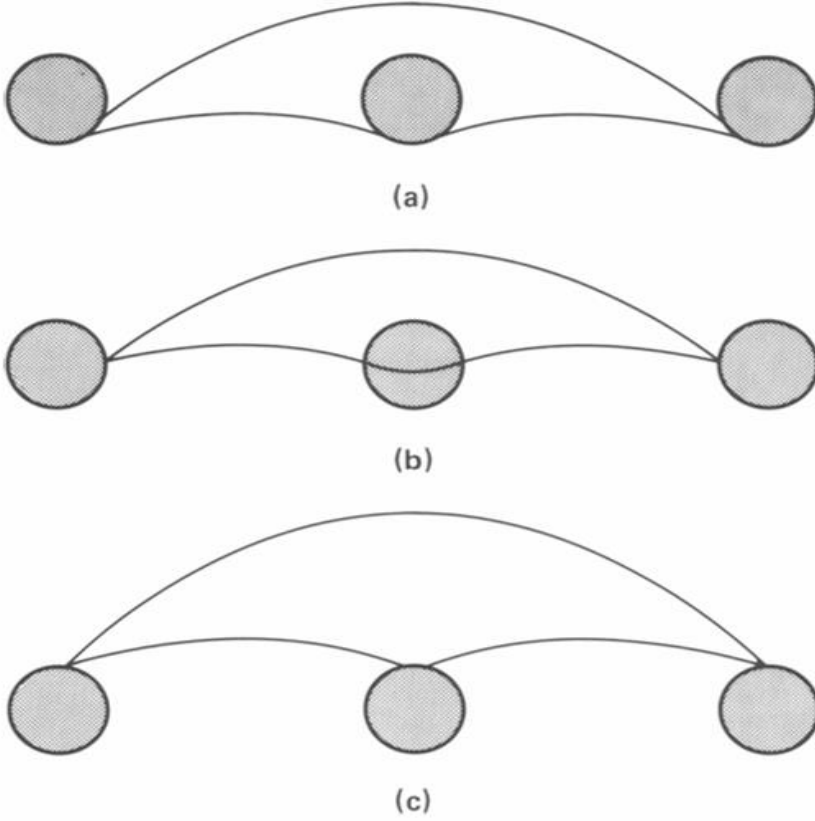
$$\langle r_s \rangle = \pi \langle r \rangle / 4 ; \quad (61b)$$

$$\langle r_s^2 \rangle = 32 \langle r_s \rangle^2 / \pi^2 \quad (61c)$$

Denklem [61c]'nin [61a]'ya ikame edilmesi řu sonucu verir:

$$L_s = \left(\frac{32}{3\pi f} \right)^{1/2} \langle r_s \rangle = \left(\frac{2\pi}{3f} \right)^{1/2} \langle r \rangle \quad [62]$$

Nokta parçacık yaklaşımının en basit durumu, Şekil 2'de gösterilen yapılandırmanın sonlu parçacıklar durumu için kabul edilmiştir. Ancak farklı durumlar olabileceğinden olasılıklardan bazıları Şekil 11'de gösterilmiştir. Şekil 11(a), çökeltilerin sınırını saran ve kritik kırılma açısına ulaşılana kadar bunları kesemeyen geçirgen olmayan parçacıklar için yapılandırmayı temsil eder; bu durum, koherens sertleştirilmesi sırasında elde edilen duruma benzerdir, ancak tam olarak eşdeğer değildir. Şekil 11 (b), dislokasyonun parçacığı delebildiği ve parçacığın içindeki dislokasyon çizgisinin yayı düzlemsel çapa dayandığında kritik bir yapılandırmaya ulaştığı zaman beklenen geometriyi tanımlar. Bu, düzen güçlendirme problemindeki kritik yapılandırmadır. Şekil 11 (c), dislokasyonun tüm parçacığı deldikten sonra maksimum direnç kuvvetini deneyimlediği zaman beklenen geometridir. Bu durum, istifleme veya ayrışma hatası sırasında meydana gelebilecek bir duruma biraz benzer [12, 13, 61].



Şekil 11. Friedel istatistiklerinin geometrisinin sonlu engeller için çeşitli uyarlamalarını göstermektedir. (a)'da parçacıklar kritik kırılma açısına ulaşılana kadar geçilemez. (b)'de dislokasyon parçacığının merkezine yakın bir noktaya kadar içine işler ve bu noktada serbest kalır. (c)'de maksimum direnç kuvveti, dislokasyon parçacığı tamamen delmek üzereyken meydana gelir.

Şekil 11'de tanımlanan üç durumun her birinde SF'nin hesaplanması cebirsel olarak karmaşıktır; ancak çok zor değildir. Şekil 11(a) için kritik kırılma açısına bağlıdır.

$$(\tau_c^*) - 1 = \beta_c^{-\frac{3}{2}} - 0,814 f^{\frac{1}{2}} \quad [63]$$

Denklem [10] ile karşılaştırıldığında, sonlu engeller için akış geriliminin, aynı kopma mukavemetine sahip nokta engeller için hesaplanan akış geriliminden daha büyük olduğunu, mukavemetteki artış derecesinin f 'nin artmasına bağlı olduğu görülmüştür [14, 52, 53, 55, 60].

Şekil 11(a)'daki geometri, tanımlayan dislokasyon-çökelti etkileşiminin tipinin, Hanson ve Morris'in tarama geometrisinin bir uyarlamasını kullanarak sonlu parçacık boyutunun etkisini araştıran Melander tarafından çalışılan ile aynı olması nedeniyle özellikle seçildi. Melander, f ve β_c değer aralığında yalnızca bir değer için sonlu engel boyutunun etkisini hesapladı ve CRSS'nin her zaman eşdeğer güçteki nokta engeller için olandan daha düşük olduğunu buldu. Melander'in hesaplamaları ile Denklem [63]'te somutlaştırılan basit sonuç arasındaki tutarsızlıkların nedenleri anlaşılamamıştır. Ancak onun değerlendirmeye almadığı tarama alanının büyük bir kısmıyla yakından ilgili olabilir. Tutarsızlık henüz çözülememiş olsa da denklem [63]'e yol açan argümanlarda hata bulmak zordur. Parçacık yarıçapı küçüldükçe gerçek fiziksel durumu giderek daha iyi temsil etmeleri gerekir [16, 36, 39, 40].

Sonlu engel boyutunun bir diğer potansiyel olarak önemli sonucu, parçacıklar çok zayıfsa, dislokasyonun kırılma mukavemetini aştıktan sonra merkezi engeli aşamayabileceğidir. Bunu gerekli bir koşul olarak alarak, Şekil 11(a)'daki geometri için bulunur. Bu, [20] ve [62] denklemlerini kullanarak, küçük f için geçerli olan $\beta_{min} \cong \frac{3\pi f}{8} = 1,18f$ sonucunu verir. Denklem [63], $\beta_c < \beta_{min}$ olacak kadar zayıf parçacıklar için CRSS'yi tanımlayamaz. Melander, kullandığı farklı geometri nedeniyle $1.18 f$ 'den farklı bir değeri tanımlamıştır. Aynı argüman Şekil 11(b)'deki geometriye uygulanırsa, buluruz; bu da $\beta_{min} \cong \frac{3\pi f}{32} = 0.3f$ sonucunu verir.

Sonlu parçacık boyutunun CRSS üzerindeki etkisine dair başka bir istatistiksel çalışma daha yapılmamıştır. Ancak, Schwarz ve Labusch'nin sonuçlarının bir yorumu, $\langle r_s \rangle$ değerinin etkileşim aralığı ω 'nin bir parçası olarak dahil edilmesi şartıyla sonlu engellerin CRSS'sinin tahmin edilebileceğidir. Bu aslında birkaç araştırmacı tarafından çalışılmıştır. Bu yaklaşım kolayca yanlış anlaşılabilir. Çünkü sonlu aralıklı dağınık engeller ile sonlu ancak yerleştirilmiş engeller arasında gerçek bir ayrım vardır. Elastik bir bozulma üreten bir bileşim dalgalanması birincisine örnektir, uyumsuz olmayan düzenli tutarlı bir çökelti ise ikincisine örnektir [13, 30, 48, 52, 55, 56].

Geçilmez parçacıklar için sonlu engel boyutunun sonucu, L_s aşağıdaki denklemden hesaplanır.

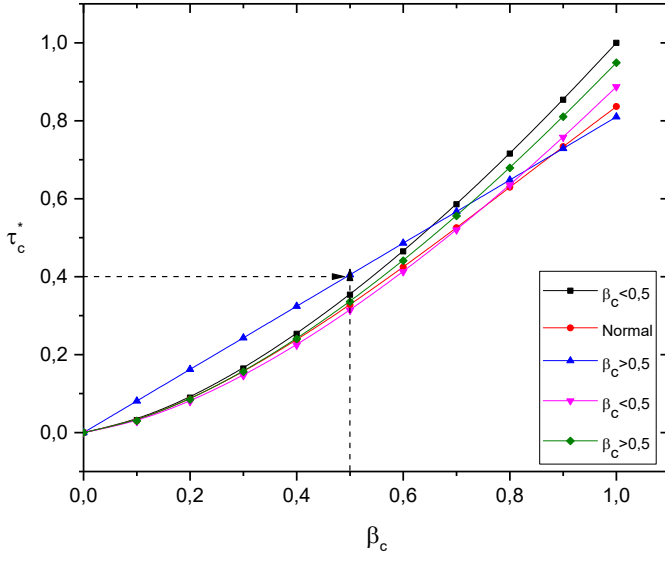
$$L_s = n_s^{-1/2} - \langle r_s \rangle = [(32/3\pi f)^{1/2} - 2] \langle r_s \rangle \quad [64]$$

Denklem [64] aracılığıyla kare kafes aralığı, merkezden merkeze aralıktan ziyade sonlu engeller arasındaki serbest aralığın bir ölçüsü haline gelir [52, 60, 62].

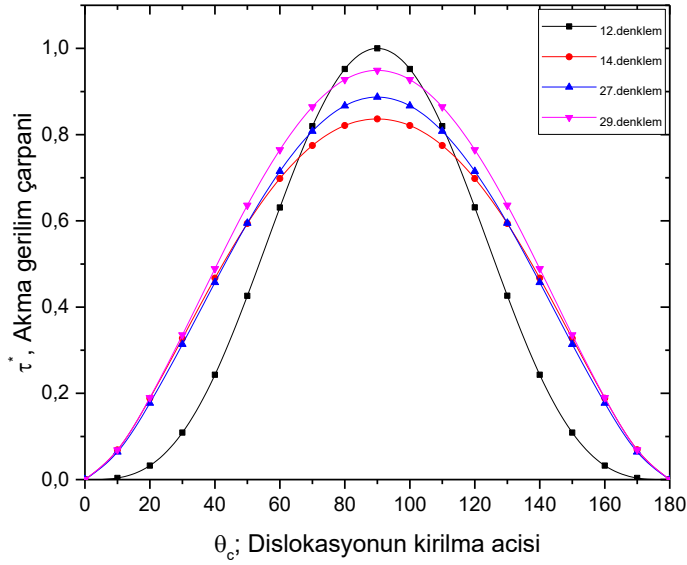
Bu makalenin geri kalanında sonlu engellerin küresel şekilli olduğu varsayılacaktır. Bu elbette genel olarak doğru değildir, ancak tartışmayı büyük ölçüde basitleştirir. Gerçek çökeltilerin şekillerinin genellikle eş eksenli olması, böylece inceleme bazında uygun şekilde tanımlanmış etkili (etkin) bir parçacık "yarıçapından" bahsedebilmemiz sıklıkla gerçekleşir. Bu tür koşullar altında küresel parçacıklar için türetilen denklemlerin modifikasyonları basittir. Ancak parçacıklar eş eksenli değilse (örneğin, disk veya iğne şeklinde), özel sorunlar ortaya çıkabilir. Bunlar incelenemeyecektir; çünkü gerçekçi bir şekilde hayal edebileceğimiz durumların çeşitliliği nedeniyle genellemeler neredeyse imkansızdır [14, 52].

4. SONUÇLAR

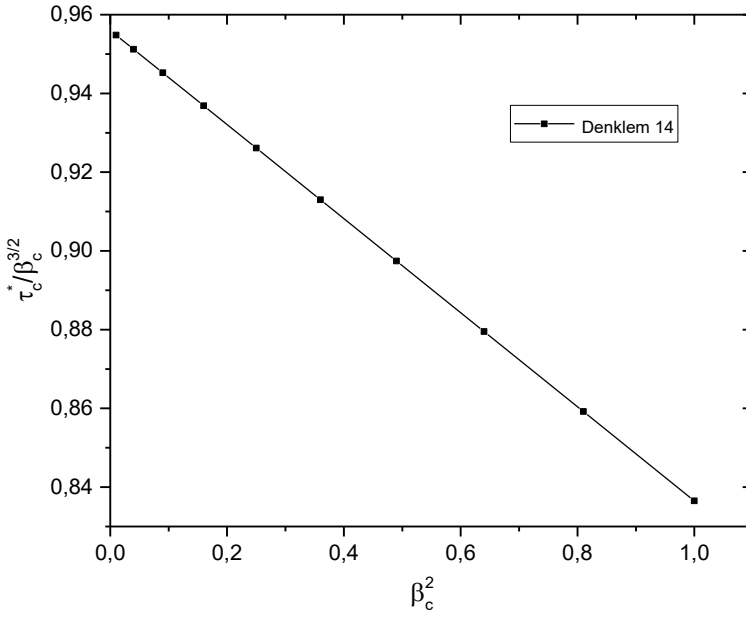
Yukarıda tartışılan sabit ve yaygın engellerin dislokasyon hareketine etkileri ile farklı güçlere sahip engellerin etkileşimlerine ait ilgili denklemlerdeki dağılım fonksiyonları ve konuyu özelde açıklamak için Al- 1.1 Sc ve Al-1.9 Sc alaşımlarının ilgili datalarını kullanarak istatistik sonuçların uygulaması yapıldı. Bu maksatla önce denklem 23, 25, 26, 38 ve 40 eşitlikleri birlikte kullanılarak elde edilen istatistik sonuçlar aşağıdaki şekillerde verildi.



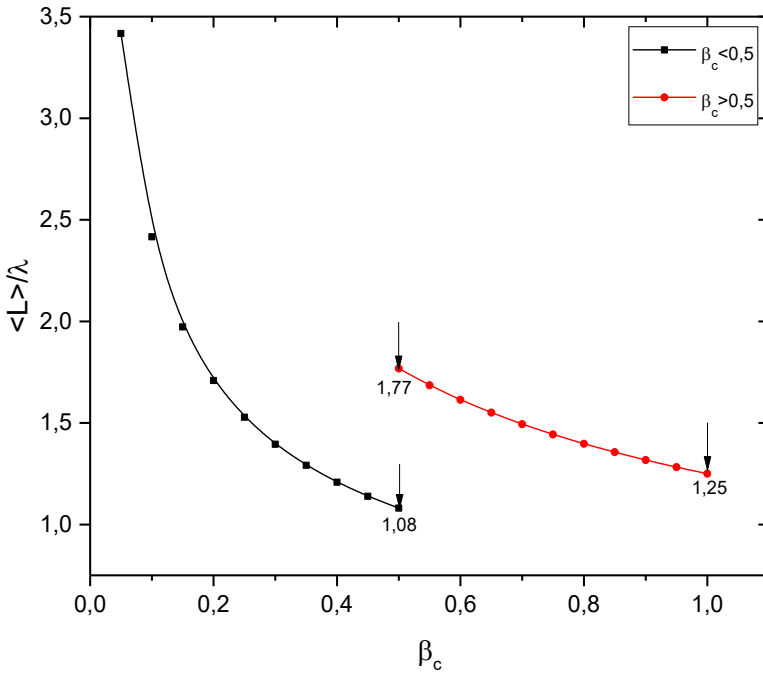
Sonuç şekil 1: Kırılma açısı ve kayma gerilimi ilişkisi



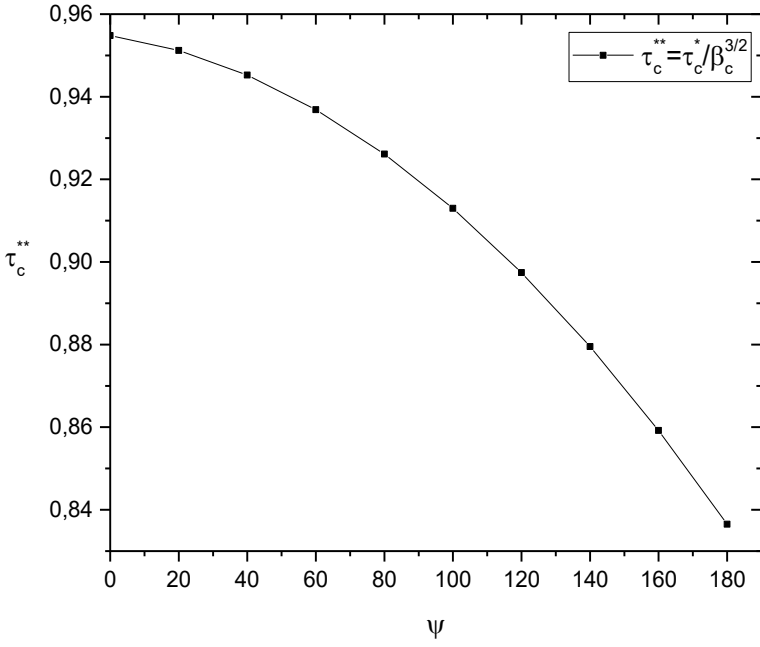
Sonuç şekil 2: Kırılma açısı ve akma gerilim dağılımı



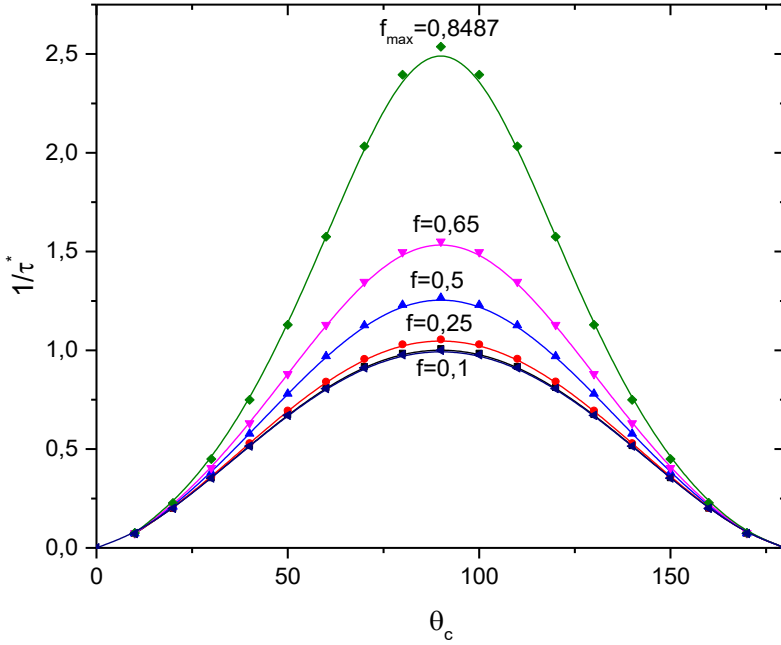
Sonuç şekil 4: İstatistiksel lineerlik



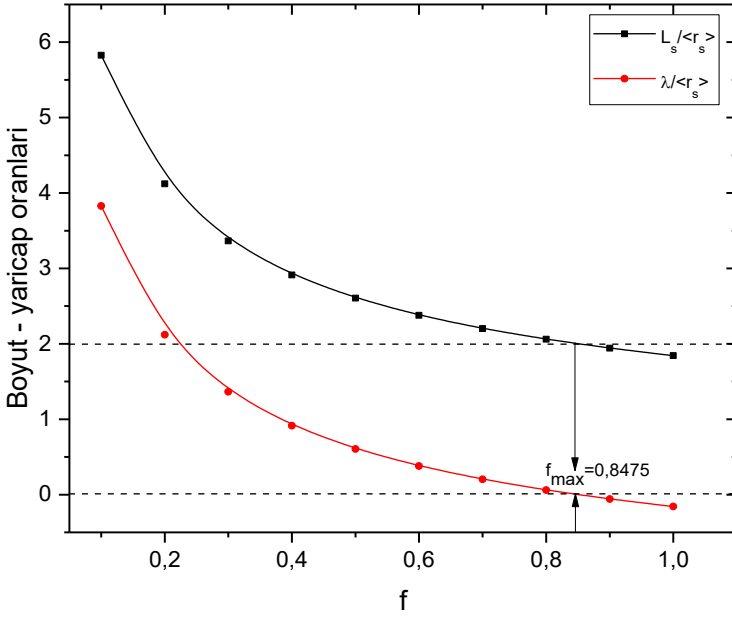
Sonuç şekil 5: Engeller arası oranın kırılma açısına bağlılığı



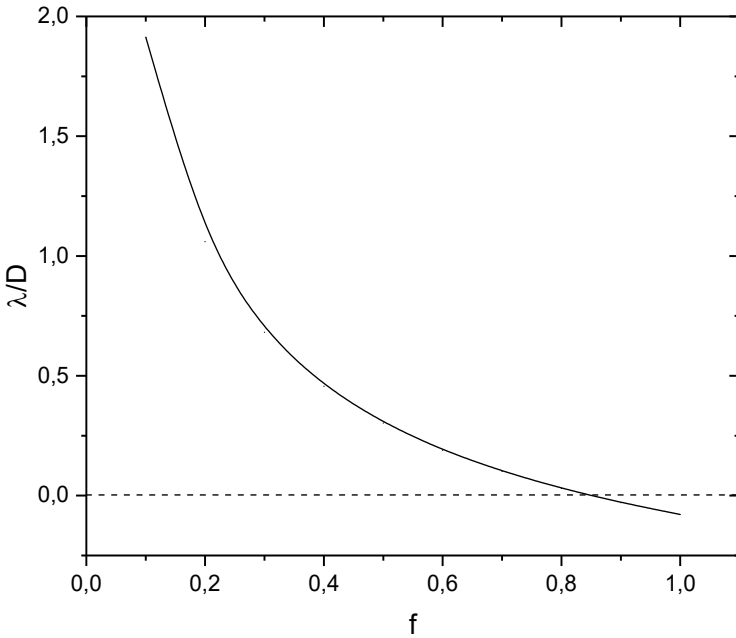
Sonuç şekil 6: Sapma açısı ve ikinci derece kayma sabiti ilişkisi



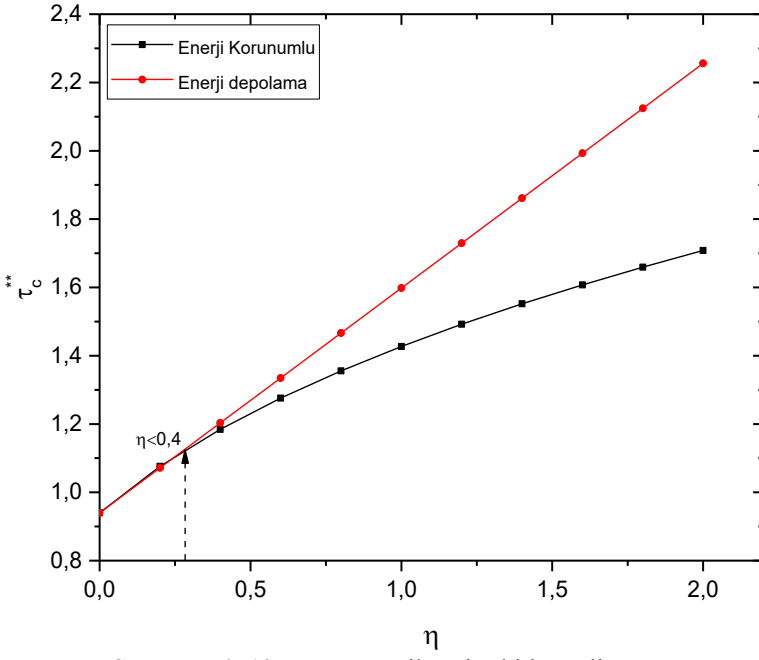
Sonuç şekil 7: Kırılma açısı ve kayma sabitinin $H.K(f)$ bağıllığı



Sonuç şekil 8: H.K(f) ile boyut yarıçap oranı değişimi



Sonuç şekil 9: H.K(f) ile engel-krıstıl boyut oran ilişkisi



Sonuç şekil 10: Kayma gerilmesi sabiti enerji sınırı

KAYNAKÇA

- [1] A. Wilm: Metallurgie, 1911, vol. 8, p. 225
- [2] P.D. Merica, R.G. Waltenberg, and H. Scott: Trans. AIME, 1920, vol. 64, p. 41
- [3] R.E. Mehl ve L.K. Jetter, Age Hardening of Metals, ASM, 1940
- [4] E. Orowan: Z. Phys., 1934, vol. 89, p. 634
- [5] G.I. Taylor: Proc. Roy. Soc. (London) A, 1934, vol. 145, p. 362
- [6] M. Polanyi: Z. Phys., 1934, vol. 89, p. 660
- [7] R.E. Mehl and L.K. Jetter: Age Hardening of Metals, American Society for Metals, Cleveland, OH, 1940, p. 342
- [8] N.E. Mott and E.R.N. Nabarro: Proc. Phys. Soc., 1940, vol. 52, p. 86
- [9] G.C. Smith: Prog. Metal Phys., 1950, vol. 1, p. 163
- [10] J. Friedel: Les Dislocations, Gauthier-Villars, Paris, 1956, p. 205
- [11] R.L. Fleischer and W.R. Hibbard, Jr.: The Relation between the Structure and Mechanical Properties of Metals, HMSO, London, 1963, p. 261
- [12] A. Kelly and R.B. Nicholson: Prog. Mater. Sci., 1963, vol. 10, p. 149
- [13] L.M. Brown and R.K. Ham: Strengthening Methods in Crystals, A. Kelly and R.B. Nicholson (eds.), Halsted Press, John Wiley & Sons, New York, 1971, p. 9
- [14] Ardell, A. J. (1985). Precipitation hardening. Metallurgical Transactions A, 16(12), 2131–2165
- [15] R. Labusch: Z. Phys., 1962, vol. 167, p. 452
- [16] U.F. Kocks: Phil. Mag., 1966, vol. 13, p. 541
- [17] C. Zener: Elasticity and Anelasticity of Metals, University of Chicago Press, 1948, p. 12
- [18] A. Kelly & G.W. Groves: Crystallography and Crystal Defects, Addison-Wesley, 1970, p. 163
- [19] C. Zener (Elasticity and Anelasticity of Metals, 1948)
- [20] A. Kelly & G.W. Groves (Crystallography and Crystal Defects, 1970)
- [21] A. Kelly & G.W. Groves: Crystallography and Crystal Defects, Addison-Wesley, 1970, p. 163
- [22] E. Orowan: Symposium on Internal Stresses in Metals and Alloys, Session III Discussion, Institute of Metals, London, 1948, p. 451
- [23] U.F. Kocks (Phil. Mag., 1966; Can. J. Phys., 1967)
- [24] G. DeWit and J.S. Koehler: Phys. Rev., 1959, vol. 116, p. 1113
- [25] A.J.E. Foreman and M.J. Makin: Can. J. Phys., 1967, vol. 45, p. 511
- [26] U.F. Kocks: Phil. Mag., 1966, vol. 13, p. 541
- [27] J. Friedel, Les Dislocations, 1956
- [28] R.L. Fleischer & W.R. Hibbard Jr., The Relation between the Structure and Mechanical Properties of Metals, 1963
- [29] R. Labusch: Z. Phys., 1962

- [30] V. Gerold: Dislocations in Solids, ed. F.R.N. Nabarro, North-Holland, Amsterdam, 1979, vol. 4, p. 220
- [31] F.R.N. Nabarro: J. Less-Common Metals, 1972, vol. 28, p. 257
- [32] A.J.E. Foreman & M.J. Makin – Phil. Mag., 1966, vol. 14, p. 911
- [33] Prog. Mater. Sci., 1975
- [34] Kocks, Argon & Ashby (1975, Prog. Mater. Sci. 19, 1)
- [35] J.W. Morris, Jr. & D.H. Klahn (1974), J. Appl. Phys. 45
- [36] K. Hanson & J.W. Morris, Jr. (1975), J. Appl. Phys. 46, 983
- [37] K. Hanson & J.W. Morris, Jr. (1975), J. Appl. Phys. 46, 2378
- [38] Foreman & Makin (1967), Can. J. Phys. 45, 511
- [39] A. Melander, Phys. Status Solidi (a), 1977, 43, 223
- [40] A. Melander, Scand. J. Metall., 1978, 7, 109.
- [41] R. Labusch, J. Appl. Phys., 1977, 48, 4550
- [42] N. F. Mott (1952), Imperfections in Nearly Perfect Crystals, p. 173.
- [43] Riddhagni & Asimow (1968), J. Appl. Phys. 39, 4144.
- [44] Labusch (1970) Phys. Status Solidi 41, 659; (1972)
- [45] Acta Metall. 20, 917; (1977)
- [46] Phil. Mag. (1975) 31, 13.
- [47] R. Schindlmayr and J. Schlipf: Phil. Mag., 1975, vol. 31, p. 13.
- [48] R.B. Schwarz and R. Labusch: J. Appl. Phys., 1978, vol. 49, p. 5174.
- [49] A. Kelly and G.W. Groves: Crystallography and Crystal Defects, Addison-Wesley, Reading, MA, 1970, p. 163.
- [50] E. Nembach: Z. Metallke, 1981, vol. 72, p. 401.
- [51] E. Nembach and C.-K. Chow: Mater. Sci. and Engr., 1978, vol. 36, p. 271.
- [52] G. Knowles and P. M. Kelly: Effect of Second-Phase Particles on the Mechanical Properties of Steel, The Iron and Steel Institute, London, England, 1971, p. 9.
- [53] K.C. Russell and L. M. Brown: Acta Metall., 1972, vol. 20, p. 969.
- [54] T.J. Koppenaal and D. Kuhlmann-Wilsdorf: Appl. Phys. Lett., 1964, vol. 4, p. 59.
- [55] N. Biittner and E. Nembach: Deformation of Multi-Phase and Particle Containing Materials, Proc. 4th Risø Int. Symposium on Metallurgy and Materials Science, J.B. Bilde-Sørensen, N. Hansen, A. Horsewell, T. Leffers, and H. Lilholt, eds., Risø National Laboratory, Roskilde, Denmark, 1983, p. 189.
- [56] G. Neite, M. Sieve, M. Mrotzek, and E. Nembach: Deformation of Multi-Phase and Particle Containing Materials, Proc. 4th Risø Int. Symposium on Metallurgy and Materials Science, J.B. Bilde-Sørensen, N. Hansen, A. Horsewell, T. Leffers, and H. Lilholt, eds., Risø National Laboratory, Roskilde, Denmark, 1983, p. 447.
- [57] N. Louat: Strength of Metals and Alloys, Proc. 5th Int. Conf. on the Strength of Metals and Alloys, P. Haasen, V. Gerold, and G. Kostorz, eds. Pergamon Press, Oxford, England, vol. 2, 1979, p. 941.

- [58] E. Nembach and M. Martin: Acta Metall., 1980, vol. 28, p. 1069.
- [59] M.F. Ashby: Physics of Strength and Plasticity, A. S. Argon, ed., M.I.T. Press, Cambridge, MA, 1969, p. 113.
- [60] R. Ebeling and M. F. Ashby: Phil. Mag., 1966, vol. 13, p. 805.
- [61] P.B. Hirsch and A. Kelly: Phil. Mag., 1965, vol. 12, p. 881.
- [62] E. Nembach: Z. Metallke, 1981, vol. 72, p. 401.

BÖLÜM 4

LİTYUM TABANLI HİDROJEN DEPOLAMA MALZEMELERİ

Doç. Dr. Selgin AL¹

DOI: <https://dx.doi.org/10.5281/zenodo.17281061>

¹ İzmir Demokrasi Üniversitesi, Çevre Koruma Teknolojileri Bölümü, İzmir, Türkiye.
selgin.al@idu.edu.tr, ORCID No: 0000-0003-2496-1300

1. GİRİŞ

Dünya genelindeki enerji talebinin yükselmesi, fosil yakıt rezervlerinin azalması ve çevresel kaygılar, insanlığı temiz ve sürdürülebilir enerji kaynaklarına yönelmek zorunda bırakmıştır. Bu arayışta, rüzgâr, güneş, gelgit ve jeotermal gibi yenilenebilir kaynakların yanı sıra nükleer ve hidrojen enerjisi gibi çeşitli alternatifler öne çıkmaktadır. Ancak, nükleer atık sorunu veya mevsimsel/yerel kısıtlamalar gibi dezavantajlar düşünüldüğünde, hidrojen enerjisi en umut verici ve temiz teknoloji olarak dikkat çekmektedir (Al, 2019; Al, Kurcu, & Yamcicier, 2020; Al & Yamçıçier, 2022; Al, Yortanlı, & Mete, 2020; Örnek, Al, İyigor, & Lafci, 2024). Hidrojen, doğada yaygın olarak bulunan ve zararlı olmayan bir elementtir. Bir enerji taşıyıcısı olarak hizmet eder ve temiz yanması ve yalnızca su üretmesi gibi avantajlar sunar. Hidrojen, taşınabilir elektronik cihazlarda, yakıt hücresi araçlarda ve evsel enerji santrallerinde enerji taşıyıcısı olarak kullanılabilir. Bununla birlikte, hidrojen teknolojisinin listelenen avantajlara rağmen, üretim, taşıma ve depolama sürecinde bir dizi teknik sorunla başa çıkılması gerekmektedir. Hidrojen depolama özellikle önemli bir konudur ve derinlemesine araştırma ve geliştirme gerektirir. Hidrojen hem hacimce hem de ağırlıkça yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir (Roes & Patel, 2011). Hidrojenin enerji yoğunluğu, ağırlığına göre yüksektir (benzinden 3 kat fazla), ancak hacmine göre düşüktür (benzinden 4 kat daha az). Bu durum, hidrojeni hidrokarbon yakıtlarla karşılaştırıldığında bir dezavantaj haline getirir (Chen & Zhu, 2008; Jena, 2011; Orimo, Nakamori, Eliseo, Züttel, & Jensen, 2007; Paggiaro, 2008).

Günümüzde hidrojen, araçlarda genellikle sıkıştırılmış gaz veya sıvılaştırılmış formda (kriyojenik tanklarda) depolanır. Ancak her iki yöntem de önemli zorluklar içerir:

- Sıkıştırılmış gaz tankları hem güvenlik hem de hacim sorunları yaratır.
- Sıvı hidrojen depolaması ise daha da karmaşıktır. Hidrojenin sıvılaştırılması için kendi enerji içeriğinin yaklaşık %35'i kadar büyük miktarda enerji gerekir ve bu da devasa tesisler ile karmaşık dağıtım sistemlerini zorunlu kılar. Ayrıca, hidrojenin ~20 Kelvin (-253°C) gibi çok düşük bir doygunluk sıcaklığına sahip olması nedeniyle, buharlaşmayı (boil-off) önlemek için özel ve oldukça pahalı yalıtımlı tanklar kullanmak gerekir.

Bu nedenlerle, hidrojenin gaz veya sıvı halde depolanması verimsiz bir yöntemdir.

Günümüzdeki araştırmalar, yüksek gravimetrik ve hacimsel yoğunlukta hidrojen depolamasına olanak tanıyan, ideal kinetik ve termodinamik özelliklere sahip malzeme ve yöntemlere odaklanmıştır. Bu arayışta, hidrojenin sıkıştırılması ve sıvılaştırılması yöntemlerine kıyasla çok daha güvenli ve kullanışlı olan katı hal depolaması öne çıkmaktadır. Özellikle metal veya kompleks hidritler ve metal organik çerçeveler (MOF'lar) gibi malzemeler, bu alandaki son çalışmaların en umut verici konuları arasında yer almaktadır. Yüksek hidrojen depolama kapasiteleri ve farklı sıcaklık/basınç koşullarına uyum yetenekleri sayesinde metal hidritler, bu alandaki en önemli araştırma konularından biri haline gelmiştir (Sreedhar, Kamani, Kamani, Reddy, & Venugopal, 2018). ABD Enerji Bakanlığı (DOE) gravimetrik hidrojen depolama kapasitesi için ağırlıkça %4,5'lik bir hedef belirlemiştir. Bu hedefe ulaşmak amacıyla, atom numarası 20'den küçük olan hafif malzemeler üzerinde araştırmalar yoğunlaşmıştır (Dunn, 2002). Metal hidratların, örneğin MgH_2 ve LiH gibi, %5-8 ağırlık oranında gravimetrik hidrojen yoğunluğu (GHD) ile hidrojen depolamada yaygın olduğu bilinmektedir (Niaz, Manzoor, & Pandith, 2015). Bu tür malzemeler üzerine yoğun çalışmalar devam etmektedir.

Yüksek yoğunluklu hidrojen depolaması, hidrokarbon yakıtlarla rekabet edebilmek ve enerji sektöründe verimliliği artırmak için kritik bir öneme sahiptir. Bu hedefe ulaşmak için, uygun kombinasyonlara ve kristal yapılara sahip yeni malzemelerin geliştirilmesi gerekiyor. Bu noktada, hesaplamalı malzeme bilimi araştırmacılara üç temel avantaj sunar:

- Malzemelerin atom düzeyinde daha iyi anlaşılması,
- Önceden sonuçların tahmin edilmesi,
- Deneysel çalışmalardan önce malzemelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin yorumlanması.

Günümüzün gelişmiş bilgisayar gücü ve karmaşık algoritmalar sayesinde, malzeme özelliklerini detaylı bir şekilde tahmin etmek mümkün hale gelmiştir. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) gibi araçlar, malzemeler hakkında kapsamlı bilgiler sunabilir. Örneğin, bir malzemenin termodinamik özelliklerini tahmin etmek için kusursuz bir kristal ile bozulmuş bir kristal arasındaki toplam enerji farkı hesaplanabilir. Benzer şekilde, atomların yerinden çıkarılmasıyla kalan atomlardaki kuvvetler incelenerek fonon modları ve malzemenin titreşim özellikleri belirlenebilir. DFT, malzemenin deformasyona verdiği tepkiyi analiz ederek elastik özelliklerini de ortaya

koyabilir. Bu sayede, pahalı deneysel çalışmalara gerek kalmadan, yapısal, elastik, elektronik ve optik özelliklerin ideal kombinasyonuna sahip yeni hidritler öngörülebilir. Bu yaklaşım, kaynak, insan gücü ve zamandan tasarruf etmeyi de sağlar. Bu bölümde genel olarak yüksek yoğunluklu katı hal lityum tabanlı hidrojen depolama malzemelerine ve yoğunluk fonksiyonel teorisi ile yapılan malzeme araştırmalarına yer verilecektir.

2. LİTYUM TABANLI KOMPLEKS HİDRİTLER; YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ ÇALIŞMALARI

Bu bölümün ana odak noktası, perovskit ve lityum bazlı hidritlerin yapısal, elektronik, termodinamik ve optik özelliklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanılarak incelenmesidir. Bu araştırmalar, fosil yakıtlara çevreci bir alternatif olarak hidrojenin güvenli ve etkili bir şekilde depolanması sorununa çözüm aramaktadır. Lityum tabanlı malzemeler diğer malzemelere kıyasla ağırlıkça hafif olmalarından dolayı dikkat çekmiştir.

Perovskit tipi hidritlerin, LiBaH_3 , LiSrH_3 ve LiCsH_3 hidrojen depolama potansiyeli yoğunluk fonksiyonel teorisi ile incelemiştir (Raza, Murtaza, Umm e, & Arif Khalil, 2019). Bulgular, tüm bileşiklerin dolaylı bant aralığına sahip yarı iletken özellik gösterdiğini ve LiBaH_3 'ün düşük termal iletkenliği, yüksek elektriksel iletkenliği ve yüksek Debye sıcaklığı sayesinde en kararlı ve en uygun aday olduğunu ortaya koymaktadır. LiSrH_3 de kararlı bir yapı sergilerken, LiCsH_3 'ün kübik fazda dinamik olarak kararsız olduğu belirlenmiştir. Genel olarak, LiBaH_3 ve LiSrH_3 hidrojen depolama için umut verici malzemeler olarak öne çıkmaktadır. Diğer bir çalışmada, Li_2XH_8 bileşiklerinde X (C, Si, Ge) atomlarının varlığının, Li-H iyonik bağlarına etkisi incelenmiştir (Khenfer et al., 2021). Lityum bazlı hidrürlerde hidrojen depolama özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla, Li_2XH_8 (X = C, Si, Ge) bileşiklerindeki bağlanma etkilerini yoğunluk fonksiyonel teorisi ve tam potansiyelli lineerize edilmiş düzlem dalga (FP-LAPW) yöntemleri kullanarak incelenmiştir. Karbon, silisyum ve germanyum atomlarının Li ve H atomları ile kovalent bağ oluşturma eğiliminin, Li-H arasındaki iyonik bağ etkileşimini zayıflatarak hidrojen desorpsiyon karakteristiklerini olumlu yönde değiştirdiği tespit edilmiştir. Yapılan hesaplamalar, bu ikame elementleri neticesinde özellikle Li_2CH_8 bileşiğinin en düşük oluşum enerjisine ve en küçük kafes parametrelerine sahip olduğunu ortaya koymuştur. Bu kovalent bağ oluşumu,

termodinamik kararlılığı azaltarak hidrojenin daha düşük sıcaklıklarda salınmasını sağlamaktadır. Bulgulara göre, Li_2CH_8 bileşiği, incelenen tüm bileşikler arasında en düşük oluşum enerjisine ve en küçük kafes parametrelerine sahiptir. Li_2CH_8 bileşiğinin %11,74 gibi oldukça yüksek bir gravimetrik hidrojen depolama kapasitesi ve sadece 92.8 K gibi düşük bir hidrojen desorpsiyon sıcaklığı sergilediği tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, C, Si ve Ge atomlarının kovalent bağ oluşturarak hidrojenin serbestleşmesi için gereken enerjiyi düşürdüğünü ve böylece kinetik engelleri aştığını doğrulamaktadır. Bunun yanı sıra LiBH_3 (B = Be, Mg, Ca) bileşiklerinin hidrojen depolama özellikleri, hem hacimsel (bulk) hem de [0 0 1] yüzey modelleri üzerinden hibrit yoğunluk fonksiyonel teorisi (hybrid-DFT) kullanarak detaylı bir şekilde incelenmiştir (Zosiamliana et al., 2025). Sonuçlar bu malzemelerin yapısal, elektronik, mekanik ve termodinamik kararlılıklarını ortaya koymuştur. Negatif oluşum enerjileri ve Born kararlılık kriterlerine uyum hem bulk fazın hem de LiH ile sonlanan (S-2) yüzeylerin kararlı olduğunu göstermiştir. LiBH_3 perovskit hidrürlerinin hem bulk hem de yüzey formlarının hidrojen depolama uygulamaları için potansiyel taşıdığı ve yüzey terminasyonunun termodinamik özellikleri optimize etmede kritik bir rol oynadığı ortaya konmuştur.

Perovskit tipi hidrürlerden olan XLiH_3 (X = Mg, Ca, Sr, Ba) bileşiklerinin hidrojen depolama kapasiteleri ve fiziksel özellikleri de yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanarak incelenmiştir (Ayyaz et al., 2025). MgLiH_3 , CaLiH_3 , SrLiH_3 ve BaLiH_3 için sırasıyla %8,76, %5,99, %3,07 ve %2,03 gravimetrik hidrojen depolama kapasiteleri hesaplanmıştır. Elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu analizleri, malzemelerin yarıiletken karakterde olduğunu ortaya koymuştur. SrLiH_3 , 344.41 K ile en yüksek Debye sıcaklığına sahipken, desorpsiyon sıcaklıklarının pratik uygulama aralığında (233-333 K) olduğu bulunmuştur. Elastik sabitler ve modüller, tüm bileşiklerin mekanik olarak kararlı ve sünek davranış sergilediğini, aynı zamanda önemli ölçüde anizotropiye sahip olduğunu işaret etmiştir. Sonuçlar, bu malzemelerin katı hal hidrojen depolamada kullanılabileceğini işaret etmektedir. Bir diğer çalışma da, LiBH_4 ve LiAlH_4 kompleks hidrürlerinin α , β ve γ fazlarının mekanik ve termodinamik özellikleri incelenmiş (Ghellab et al., 2022) malzemelerin elastik sabitleri, bulk modülü, kayma modülü ve Young modülü gibi mekanik parametreler hesaplanmıştır. LiBH_4 'ün elastik sabitlerinin benzer bor hidrürlere

kıyasla daha yüksek olduğu, β -LiAlH₄'ün ise [001] yönünde daha kolay sıkıştırılabilir olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, B-H bağlarının Al-H bağlarından daha kısa ve güçlü olması nedeniyle LiBH₄'ün bulk modülünün daha büyük olduğu ve dolayısıyla daha kararlı bir yapı sergilediği sonucuna varılmıştır. Mekanik davranış açısından, α -LiAlH₄ hariç tüm bileşiklerin sünek olduğu belirlenirken; özellikle LiBH₄'ün tek eksenli deformasyonda daha fazla hacim değişimi gösterdiği gözlemlenmiştir. Sonuç olarak, bu hidrürlerin hidrojen depolama uygulamalarında mekanik ve termal açıdan umut vadeden malzemeler olduğu vurgulanmıştır.

Perovskit yapılı LiBeH₃ ve NaBeH₃ hidrürlerinin mekanik ve elektronik özellikleri, WIEN2k paketi üzerinden FP-LAPW yöntemiyle gerçekleştirilmiş; PBE-GGA, WC-GGA, LDA ve TB-mBJ gibi çeşitli değişim-korelasyon fonksiyonelleri kullanılarak optimizasyonlar yapılmıştır (Rehmat et al., 2017). LiBeH₃'ün ortorombik (Pnma) ve kübik (Pm3m), NaBeH₃'ün ise kübik fazlarının elastik sabitleri hesaplanmış ve mekanik olarak kararlı oldukları Born kriterleriyle doğrulanmıştır. Hesaplanan bulk modülü (B), kayma modülü (G), Young modülü (E) ve Poisson oranı (ν) değerleri, bu malzemelerin NaMgH₃ ve LiBH₄ gibi diğer hidrürlere kıyasla daha yüksek mekanik mukavemete sahip olduğunu, ancak $B/G < 1.75$ ve düşük ν değerleri nedeniyle gevrek davranış sergilediklerini göstermiştir. TB-mBJ potansiyeli kullanılarak hesaplanan bant aralıklarının, LiBeH₃ ve NaBeH₃'ün yalıtkan karakterde olduğunu ortaya koyduğu görülmüştür. Debye sıcaklıklarının yüksek bulunması, bu hidrürlerin güçlü bağ yapısına ve yüksek termal kararlılığa sahip olduğuna işaret etmektedir.

Literatürde, birçok malzeme yoğunluk fonksiyonel teorisi hesaplamaları kullanılarak katı hal hidrojen depolama için incelenmiştir. LiBeH₃ (Xiao-Jiao et al., 2008), LiCaH₃ (Al, 2021), LiBH₄ (Züttel et al., 2003), Li₂MgH₄ (Al, Kurcu, et al., 2020), LiZrH₃ (Candan & Akbudak, 2025) vb. DFT hidrojen depolama malzemelerinin temel özelliklerini anlamada güçlü bir araç olsa da bu malzemelerin kinetik özelliklerinin, hidrojen absorpsiyon/desorpsiyon döngülerinin deneysel olarak çalışılması gerekmektedir. Bu bağlamda, yapılan hesaplamalar deneycilere yol gösterecektir.

3. SONUÇLAR VE GELECEK PERSPEKTİFLER

Lityum tabanlı kompleks hidritler (LiBH_4 , LiAlH_4 , LiBeH_3 vb.), yüksek hidrojen depolama kapasiteleri ve termodinamik kararlılıkları nedeniyle gelecek vaat eden malzemelerdir. Yoğunluk fonksiyonel teorisi hesaplamaları, bu malzemelerin elektronik yapılarını, faz geçişlerini, elastik özelliklerini ve hidrojen bağlanma mekanizmalarını atomik düzeyde anlamada kritik bir rol oynamıştır. Özellikle, farklı fazların (α , β , γ) kararlılık analizleri, hidrojen desorpsiyon enerjileri ve katkı maddelerinin (örneğin Ti, Fe) katalitik etkileri DFT ile incelenmiştir. Ancak, DFT'nin geleneksel fonksiyonelleri (GGA, LDA) özellikle zayıf bağ etkileşimlerinde ve enerji aralığı tahminlerinde sınırlamalara sahiptir. Bu nedenle, hesaplanan özelliklerin deneysel verilerle doğrulanması ve ileri hesaplama veya makine öğrenmesi yöntemleri kullanılarak geliştirilmesi gerekmektedir. Bu çalışmalar bu alandaki gelişmeleri hızlandıracaktır. Özellikle, hidrojen difüzyon bariyerleri, arayüzey etkileşimleri ve mekano-kimyasal süreçlerin modellenmesi, gerçek uygulamalara yönelik kritik bilgiler sağlayacaktır. Ayrıca, toksisite sorunları (Be içeren hidritler) ve geri dönüşümlülük gibi pratik engellerin aşılması için DFT, deneysel çalışmalarla entegre bir şekilde kullanılmalıdır. Yeni nesil hibrit hidrit sistemleri (örneğin, nanokompozitler veya çift katyonlu hidritler) ve elektrokatalitik hidrojen salınım mekanizmaları da DFT ile keşfedilmesi gereken alanlardır. Sonuç olarak, DFT, lityum bazlı hidritlerin endüstriyel hidrojen depolama uygulamalarına geçişinde kilit bir enstrüman olmaya devam edecektir.

KAYNAKÇA

- Al, S. (2019). Theoretical investigations of elastic and thermodynamic properties of LiXH_4 compounds for hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(3), 1727-1734. doi:https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.11.156
- Al, S. (2021). Mechanical and electronic properties of perovskite hydrides LiCaH_3 and NaCaH_3 for hydrogen storage applications. *The European Physical Journal B*, 94(9), 182. doi:10.1140/epjb/s10051-021-00195-8
- Al, S., Kurcu, C., & Yamcicier, C. (2020). High pressure phase transitions and physical properties of Li_2MgH_4 ; implications for hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(7), 4720-4730. doi:https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.005
- Al, S., & Yamçıcıer, Ç. (2022). Structural transition of LiBeH_3 under high pressure. *International Journal of Chemistry and Technology*, 6(2), 129-134. doi:10.32571/ijct.1190931
- Al, S., Yortanlı, M., & Mete, E. (2020). Lithium metal hydrides (Li_2CaH_4 and Li_2SrH_4) for hydrogen storage; mechanical, electronic and optical properties. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(38), 18782-18788. doi:https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.05.037
- Ayyaz, A., Alkhaldi, H. D., Saidi, S., Albalawi, H., Zayed, O., Al-Daraghme, T. M., . . . Imen, k. (2025). DFT investigation of thermodynamic, electronic, optical, and mechanical properties of XLiH_3 (X= Mg, Ca, Sr, and Ba) hydrides for hydrogen storage and energy harvesting. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 186, 109020. doi:https://doi.org/10.1016/j.mssp.2024.109020
- Candan, A., & Akbudak, S. (2025). First-principles calculations on the physical properties of Zr-based perovskites LiZrH_3 and KZrH_3 for potential hydrogen storage applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 129, 199-210. doi:https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2025.04.189
- Chen, P., & Zhu, M. (2008). Recent progress in hydrogen storage. *Materials Today*, 11(12), 36-43. doi:https://doi.org/10.1016/S1369-7021(08)70251-7
- Dunn, S. (2002). Hydrogen futures: toward a sustainable energy system. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27(3), 235-264.
- Ghellab, T., Charifi, Z., Baaziz, H., Telfah, A., Ababneh, R., Alsaad, A., & Sabirianov, R. J. S. S. C. (2022). Physical properties of LiXH_4 (X= B, Al) hydrogen storage materials: ab-initio study. 114731.
- Jena, P. (2011). Materials for Hydrogen Storage: Past, Present, and Future. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2(3), 206-211. doi:10.1021/jz1015372

- Khenfer, H., Mohammedi, L., Achouri, A., Chaib, H., Mahdjoubi, D. B., Benmebrouk, L., & Boukraa, A. (2021). Bonding effects for hydrogen storage improvement in Li-based hydrides. *Materials Today Communications*, 27, 102400. doi:https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102400
- Niaz, S., Manzoor, T., & Pandith, A. H. (2015). Hydrogen storage: Materials, methods and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 50, 457-469. doi:https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.05.011
- 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. doi:10.1021/cr0501846
- Örnek, O., Al, S., İyigor, A., & Lafci, S. (2024). Electronic and elastic properties cubic of LiBH_4 and $\text{Li}(\text{BH})_3$ as host materials for hydrogen storage. *The European Physical Journal B*, 97(1), 9. doi:10.1140/epjb/s10051-024-00648-w
- Paggiaro, R. G. (2008). *Investigation of cryogenic hydrogen storage on high surface area activated carbon: equilibrium and dynamics*. Technische Universität München,
- Raza, H. H., Murtaza, G., Umm e, H., & Arif Khalil, R. M. (2019). Optoelectronic and thermal properties of LiXH_3 (X = Ba, Sr and Cs) for hydrogen storage materials: A first principle study. *Solid State Communications*, 299, 113659. doi:https://doi.org/10.1016/j.ssc.2019.113659
- Rehmat, B., Rafiq, M. A., Javed, Y., Irshad, Z., Ahmed, N., & Mirza, S. M. (2017). Elastic properties of perovskite-type hydrides LiBeH_3 and NaBeH_3 for hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(15), 10038-10046. doi:https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.01.109
- Roes, A. L., & Patel, M. K. (2011). Ex-ante environmental assessments of novel technologies – Improved caprolactam catalysis and hydrogen storage. *Journal of Cleaner Production*, 19(14), 1659-1667. doi:https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.05.010
- 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. doi:https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.04.028
- Xiao-Jiao, S., Zhi, H., Yan-Ming, M., Tian, C., Bing-Bing, L., & Guang-Tian, Z. (2008). Electronic structure and optical properties of LiXH_3 and XLiH_3 (X = Be, B or C). *Chinese Physics B*, 17(6), 2222-2228. doi:10.1088/1674-1056/17/6/047
- Zosiamliana, R., Celestine, L., Zuala, L., Gurung, S., Yvaz, A., & Rai, D. P. (2025). Hydrogen storage in bulk and surface slab of Li-based perovskite hydrides LiBH_3 (B = Be, Mg, Ca): A hybrid-DFT study. *Journal of*

Energy Storage, 134, 117826.
doi:<https://doi.org/10.1016/j.est.2025.117826>
Züttel, A., Rentsch, S., Fischer, P., Wenger, P., Sudan, P., Mauron, P., & Emmenegger, C. (2003). Hydrogen storage properties of LiBH₄. *Journal of Alloys and Compounds*, 356-357, 515-520.
doi:[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)01253-7](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)01253-7)

BÖLÜM 5
MAGNEZYUM TABANLI HİDROJEN DEPOLAMA
MALZEMELERİ

Doç. Dr. Selgin AL¹

DOI: <https://dx.doi.org/10.5281/zenodo.17281084>

¹ İzmir Demokrasi Üniversitesi, Çevre Koruma Teknolojileri Bölümü, İzmir, Türkiye.
selgin.al@idu.edu.tr, ORCID No: 0000-0003-2496-1300

1. GİRİŞ

Küresel enerji talebindeki artış, fosil yakıt rezervlerinin sınırlı olması ve bu yakıtların çevresel etkileri, sürdürülebilir ve temiz enerji kaynaklarının geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır (Liu et al., 2020; Moradi & Groth, 2019). Kömür, petrol ve doğal gaz gibi geleneksel kaynakların giderek tükenmesi, enerji arz güvenliği ve fiyat istikrarsızlığı gibi sorunlarla birlikte, yenilenebilir enerjiye yönelimi hızlandırmaktadır. Bu dönüşüm; çevresel etkilerin azaltılması, karbon emisyonlarının kontrol altına alınması ve enerji sistemlerinde uzun vadeli sürdürülebilirliğin sağlanması açısından kritik öneme sahiptir (S. K. S. Patel, R. K. Gupta, M. V. Rohit, & J.-K. Lee, 2024; Wang, Zhang, Tan, Liang, & Zhang, 2023).

Alternatif enerji kaynakları arasında hidrojen, sahip olduğu yüksek özgül enerji kapasitesi ve çevre dostu özellikleri nedeniyle öne çıkmaktadır (Dutta, 2014; Rusman & Dahari, 2016). Hidrojen; sabit enerji üretim sistemlerinde, yakıt pillerinde, taşınabilir cihazlarda ve enerji depolama süreçlerinde kullanılabilmektedir (M. Yang, Hunger, Berrettoni, Sprecher, & Wang, 2023). Ayrıca doğrudan elektrifikasyonun zor olduğu sanayi sektörlerinde karbonsuzlaştırma için önemli bir seçenek olarak değerlendirilmektedir. Hidrojen, sentetik yakıtlar ve kimyasalların üretiminde rol alması, kesintili yenilenebilir enerji kaynaklarının entegrasyonunu kolaylaştırması ve döngüsel ekonomi içinde yer alabilmesi bakımından da stratejik bir potansiyele sahiptir (S. K. S. Patel, R. K. Gupta, M. V. Rohit, & J. K. Lee, 2024).

Küresel ölçekte enerji sistemlerinin karbonsuzlaştırılmasında karbon nötr hidrojen üretimi temel bir aşamadır. Özellikle, yenilenebilir enerji kullanılarak suyun elektrolizi yoluyla elde edilen “yeşil hidrojen”, net sıfır karbon hedefleri ile uyumlu bir seçenek olarak öne çıkmaktadır (Chen et al., 2021; Muhammed et al., 2023; Rampai, Mtshali, Seroka, & Khotseng, 2024; Xu, Zhou, Li, & Ding, 2024). Bu yaklaşım, sektörler arası sinerji yaratmakta, enerji sistemine esneklik kazandırmakta ve teknolojik maliyetlerin düşürülmesine katkı sağlamaktadır. Yenilenebilir enerjinin ucuzlaması ve elektroliz teknolojilerindeki ilerlemeler, yeşil hidrojenin yaygın kullanımını teşvik etmektedir (Chirosca, Rusu, & Minzu, 2024; Gómez & Castro, 2024; Kaleem, Zaman, & Rajakaruna, 2024; Losiewicz, 2024; Nadaleti, de Souza, & Lourenço, 2022; Nnabuiife, Quainoo, Hamzat, Darko, & Agyemang, 2024; Tuluhong, Chang, Xie, Xu, & Song, 2024). Bununla birlikte, hidrojenin enerji

sistemlerinde etkin bir biçimde kullanılabilmesi için üretim, depolama, taşınma ve nihai kullanım aşamalarının bütüncül olarak ele alınması gerekmektedir.

Bu aşamalar arasında en kritik engellerden biri, hidrojenin güvenli ve verimli biçimde depolanmasıdır. Hidrojen, fosil yakıtlarla karşılaştırıldığında oldukça düşük hacimsel enerji yoğunluğuna ($9,9 \text{ MJ/m}^3$, LHV) sahiptir ve bu durum büyük hacimli depolama gereksinimlerini ortaya çıkarmaktadır. Bu sorunun aşılması için yüksek basınçlı depolama, kriyojenik sıvılaştırma veya hidrojen moleküllerini absorbe/adsorbe edebilen malzemelerin kullanımı gibi yöntemler geliştirilmiştir (Moradi & Groth, 2019). Depolama teknolojileri genel olarak iki ana kategoriye ayrılmaktadır: fiziksel temelli yöntemler (sıkıştırılmış gaz, sıvı veya kriyojenik depolama) ve malzeme temelli yöntemler (fizisorpsiyon ve kemisorpsiyon). Fizisorpsiyonda hidrojen, konak malzeme ile zayıf van der Waals etkileşimleri aracılığıyla bağlanırken; kemisorpsiyonda hidrojen ile depolama ortamı arasında güçlü kimyasal bağlar oluşmaktadır (X. Yang, Li, Zhang, & Hou, 2023). Bu süreçler farklı sıcaklık ve basınç koşullarında gerçekleşmekte olup, metal-organik kafesler (MOF), zeolitler, karbon nanotüpler ve fullerenler gibi birçok malzeme bu amaçla araştırılmıştır (Kumar, Sathe, & Dhillip Kumar, 2019; Sanyal, Nair, Jha, & Chakraborty, 2023). Ancak bu malzemelerin çoğu düşük bağlanma enerjileri nedeniyle hidrojenin yalnızca çok düşük sıcaklıklarda tutulmasına imkân vermektedir. Uygulamada ise hidrojenin ortam koşullarına yakın sıcaklık ve basınçlarda güvenle depolanıp serbest bırakılabilmesi temel hedeftir.

Bu bağlamda, hafif metal hidritler hidrojen depolama için dikkat çeken bir malzeme sınıfı olarak öne çıkmaktadır. Özellikle magnezyum (Mg) ve alaşımlarına dayalı hidritler, yüksek teorik hidrojen kapasitesi ($\%7,6$ ağırlıkça) ve geniş hammadde bulunabilirliği sayesinde büyük potansiyele sahiptir (Xie et al., 2020). Bununla birlikte, Mg tabanlı malzemelerin hidrojen depolama uygulamalarında kullanılabilmesi; yüksek hidrojen desorpsiyon sıcaklığı, yavaş kinetikler ve sınırlı çevrimsel kararlılık gibi sorunların aşılmasını gerektirmektedir (Crivello, Dam, et al., 2016). Bu nedenle, son yıllarda nano-yapılandırma, alaşım oluşturma, katalizör katkılama ve kompozit tasarımı gibi çeşitli stratejiler geliştirilmiş ve Mg tabanlı sistemlerin performansını artırmaya yönelik yoğun araştırmalar yürütülmüştür (Aguey-Zinsou & Ares-Fernandez, 2010; Dornheim et al., 2007; Orimo & Fujii, 2001).

2. MAGNEZYUM TABANLI HİDROJEN DEPOLAMA MALZEMELERİ; TERMODİNAMİK VE KİNETİK SINIRLAMALAR

Hidrojen Absorbe/Adsorbe Kinetiklerindeki Sınırlamalar ve Nanoyapılandırma Stratejileri

Mg'deki hidrojen sorpsiyonu birkaç adımdan oluşur: H_2 moleküllerinin ayrışması, atomik difüzyon, hidrit çekirdeklenmesi ve büyüme. Bunlar arasında, yüzey ayrışması ve MgH_2 tabakasından difüzyon, ana kinetik darboğazları temsil eder. Öğütülmemiş Mg tozları için $300^\circ C$ ' de hidrojen emilimi ihmal edilebilir düzeydedir ve tam desorpsiyon $350^\circ C$ ' yi aşan sıcaklıklar gerektirir (Zhu, Lu, Ouyang, & Wang, 2013). Nano-yapılandırmanın bu sorunların üstesinden gelmek için etkili bir strateji olduğu kanıtlanmıştır. Yüksek enerjili bilyalı öğütme, kristalit boyutunu 20 nm'nin altına düşürür, tane sınırı difüzyonunu artırır ve pasifleştirici $MgO/Mg(OH)_2$ yüzey katmanını bozar. Örneğin, Nb_2O_5 katkılı nanokristali MgH_2 , $300^\circ C$ ' de dakikalar içinde tam hidrojen alımı/salınımı ile hızlı emilim ve desorpsiyon gösterir (Dornheim et al., 2007).

Katalizörler, magnezyum tabanlı sistemlerde hidrojen depolama ve salım süreçlerinin kinetiğini önemli ölçüde iyileştirmektedir. Geçiş metalleri (Ti, V, Fe, Ni) ve metal oksitler (V_2O_5 , Nb_2O_5 , Cr_2O_3), hidrojenin ayrışma ve rekombinasyon reaksiyonları için etkin katalitik bölgeler olarak işlev görmektedir. Özellikle V_2O_5 katkılarının, katkısız MgH_2 'ye kıyasla hidrojen desorpsiyon hızını sekiz kata kadar artırdığı literatürde rapor edilmiştir (Dornheim et al., 2007). Benzer şekilde, Mg-nadir toprak hidritleri veya Mg-Ni fazları gibi nanokompozitlerin in-situ oluşumu sinerjik etkiler yaratarak, oda sıcaklığına yakın koşullarda hidrojen geri alımını mümkün kılmıştır.

Alaşımlama ile Termodinamik Modifikasyon

Hidrojen absorbe/adsorbe kinetiği kayda değer ölçüde geliştirilmiş olsa da, termodinamik kararlılık hâlen temel bir engel olarak varlığını sürdürmektedir. Özellikle Mg-H bağlarının yüksek ayrışma entalpisi, ABD Enerji Bakanlığı'nın (DOE) araç içi yakıt hücresi uygulamaları için öngördüğü yaklaşık 30-40 kJ/mol H_2 aralığındaki hedef değerlerle karşılaştırıldığında, pratik açıdan uygun olmayan desorpsiyon sıcaklıklarına yol açmaktadır.

Mg'nin geçiş metalleri ile alaşımlanması, MgH_2 'yi termodinamik olarak kararsızlaştırmaya yönelik etkili bir yaklaşım sunmaktadır. Örneğin, Mg_2Ni bileşiği, MgH_2 'ye kıyasla daha düşük oluşum entalpisine ($\sim -64,5$ kJ/mol H_2) sahip Mg_2NiH_4 'ü oluşturmakta; ancak bu durum, hidrojen depolama kapasitesinde belirgin bir azalma ile sonuçlanmaktadır (Dornheim et al., 2007; Zhu et al., 2013). Benzer şekilde, Mg_2FeH_6 ve Mg_2CoH_5 gibi üçlü hidritler yüksek gravimetrik ve hacimsel kapasiteler sergilemelerine rağmen, aşırı yüksek kararlılık (örneğin Mg_2FeH_6 için $\Delta H \approx -77$ kJ/mol H_2) veya sentez sürecindeki zorluklar nedeniyle sınırlı uygulanabilirlik göstermektedir.

Bu bağlamda özellikle umut vadeden stratejilerden biri, MgH_2 'nin LiBH_4 veya NaAlH_4 gibi diğer kompleks hidritlerle birleştirilerek reaktif hidrit kompozitlerinin (RHC) oluşturulmasıdır. Bu sistemlerde gerçekleşen eşleşmiş reaksiyonlar, desorpsiyonun toplam entalpisini etkili bir şekilde azaltmakta ve aynı zamanda geri dönüşümlülüğü artırmaktadır. Bununla birlikte, döngüsel kullanım sırasında kapasite kaybının en aza indirilmesi ve uzun vadeli geri dönüşümlülüğün sağlanması, bu yaklaşımın pratik uygulanabilirliğinde çözülmesi gereken başlıca sorunlar olmaya devam etmektedir.

Mg Bazlı İntermetalik Hidritler

Literatürde vurgulanan temel yaklaşımlardan biri, alaşımlama ve destabilizasyon reaksiyonları yoluyla MgH_2 'nin modifikasyonudur. Mg-Ni, Mg-Ti ve Mg-Fe alaşımları gibi sistemlerin yanı sıra Mg_2NiH_4 ve Mg_2FeH_6 gibi kompleks hidritlerin hidrojen bağlanma enerjilerini değiştirerek kinetiği iyileştirdiği gösterilmiştir. $\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$, $\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ ve $\text{NaAlH}_4\text{-MgH}_2$ gibi reaktif hidrit kompozitler de, ara fazların oluşumu desorpsiyonun genel entalpisini azalttığı için gelişmiş performans göstermektedir (Aguey-Zinsou & Ares-Fernandez, 2010; Crivello, Denys, et al., 2016; Dornheim et al., 2007). Bu stratejiler, umut verici olmakla birlikte, genellikle çevrim sırasında geri dönüşümlülük ve kapasite tutma dengesini sağlamak için dikkatli bir optimizasyon gerektirir.

Bunun yanı sıra, reaktif hidrit kompozitler aracılığıyla gerçekleştirilen kararsızlaştırma, Mg-tabanlı sistemlerin performansını iyileştirmek için umut verici bir strateji olarak öne çıkmaktadır. MgH_2 'nin LiBH_4 , LiNH_2 , NaAlH_4 ve $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ gibi karmaşık hidritlerle eşleştirilmesi, desorpsiyonun genel entalpisini düşüren sinerjik reaksiyonlara yol açarak çalışma sıcaklıklarının

azaltılmasını sağlamaktadır. Buna ek olarak, $\text{MgH}_2\text{-Si}$ kompozitleri gibi sistemler, geri dönüşümlülüğü ve döngüsel kararlılığı artırma açısından kimyasal kararsızlaştırma stratejilerinin potansiyelini daha da vurgulamaktadır. Basit ikili alaşım ve kompozitlerin ötesinde, $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$, Mg_2FeH_6 ve Mg_2NiH_4 gibi daha karmaşık magnezyum bazlı hidritler, magnezyumun yüksek depolama kapasitesinden yararlanırken aynı zamanda termodinamik ve kinetik özelliklerin ayarlanmasına imkân tanıyan alternatif yaklaşımlar sunmaktadır.

Son zamanlarda yapılan hesaplamalı çalışmalar, optimize edilmiş kararlılığa sahip magnezyum bazlı intermetalik hidritlerin tasarımına yönelik kritik bir kılavuz sunmaktadır. Abdellaoui ve arkadaşları, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) ve kinetik Monte Carlo simülasyonlarını kullanarak MgNiH_3 , MgCoH_3 ve bunların karışık bileşiği olan $\text{MgCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{H}_3$ 'ü incelemiştir (Abdellaoui et al., 2018).

Elde edilen bulgular, kararlılık ve kinetik arasındaki dengeyi net bir şekilde ortaya koymaktadır:

MgNiH_3 , hızlı kinetik özellikler sergilemesine rağmen termodinamik olarak kararsızdır ($\Delta H = -9.96 \text{ kJ/mol H}_2$), 77 K sıcaklıkta ayrışmaktadır.

MgCoH_3 ise oldukça kararlıdır ($\Delta H = -73.3 \text{ kJ/mol H}_2$), bu da 561 K'deki yüksek ayrışma sıcaklığı nedeniyle desorpsiyonu pratik olarak zorlaştırmaktadır.

$\text{MgCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{H}_3$ ise bu uç noktalar arasında bir denge kurarak orta düzeyde bir entalpi (-45.9 kJ/mol H_2) ve ayrışma sıcaklığı ($\sim 351 \text{ K}$) göstermektedir. Bu özellikler, yakıt hücresi uygulamaları için belirlenen DOE hedefleriyle büyük ölçüde uyumludur. Daha da önemlisi, bu bileşik yüksek hacimsel hidrojen yoğunluğunu ($133.7 \text{ g H}_2/\text{L}$) korumakta ve hızlı şarj süreleri (~ 4.6 dakika, 400 K ve 10 bar'da) sergilemektedir.

Bu sonuçlar, ab initio modellemeye dayanan kombinatoriyal alaşımlama stratejilerinin, kararlılık ve kinetik arasındaki boşluğu dolduran yeni Mg bazlı malzemelerin rasyonel olarak tasarlanması için güçlü bir araç olabileceğini göstermektedir.

Literatürde yapılan çalışmalar temel olarak MgH_2 'yi ön plana çıkarmakta; bunu takiben alaşımlama yaklaşımlarını (ör. Mg-Ni, Mg-Ti), kompleks hidritleri ($\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$, Mg_2FeH_6 , Mg_2NiH_4) ve kompozit dengeszileştirme sistemlerini ($\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$, $\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$, $\text{NaAlH}_4\text{-MgH}_2$, $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2\text{-MgH}_2$) ele almaktadır. Bazı çalışmalarda ortak biçimde, kinetiklerin

iyileştirilmesi ve desorpsiyon sıcaklıklarının düşürülmesi açısından en etkili stratejilerden birinin nanoyapılandırma (nanopartiküller, ince filmler, nanokonfinman) olduğu vurgulanmaktadır.

3. SONUÇLAR VE GELECEK PERSPEKTİFLER

Magnezyum tabanlı hidrojen depolama malzemeleri, yüksek teorik kapasite ve sürdürülebilirlik açısından sundukları avantajlarla dikkat çekmektedir. Bununla birlikte, yüksek çalışma sıcaklıkları, yavaş hidrojen absorbe/adsorbe kinetikleri ve sınırlı çevrimsel kararlılık gibi temel zorluklar, bu malzemelerin pratik uygulamalarını kısıtlamaktadır. Gelecekteki araştırmaların; kontrollü nanoyapı tasarımı, çok bileşenli katalizör geliştirilmesi, hibrit kompozitlerin sentezi, ileri düzey karakterizasyon yöntemlerinin kullanımı ve yapay zekâ destekli hesaplamalı modellemeler üzerine yoğunlaşması gerekmektedir. Bu tür çalışmalar, Mg-tabanlı malzemelerin performansını iyileştirerek hidrojen ekonomisine entegrasyonunu kolaylaştıracak ve küresel karbonsuzlaşma hedeflerine önemli katkılar sağlayacaktır.

KAYNAKÇA

- Abdellaoui, M., Lakhal, M., Benzidi, H., Mounkachi, O., Benyoussef, A., El Kenz, A., & Loulidi, M. (2018). The hydrogen storage properties of Mg-intermetallic-hydrides by ab initio calculations and kinetic Monte Carlo simulations. *International Journal of Hydrogen Energy*. doi:https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.04.225
- Aguey-Zinsou, K. F., & Ares-Fernandez, J. R. (2010). Hydrogen in magnesium: new perspectives toward functional stores. *Energy & Environmental Science*, 3(5), 526-543. doi:10.1039/b921645f
- Chen, Z., Ma, Z., Zheng, J., Li, X., Akiba, E., & Li, H.-W. (2021). Perspectives and challenges of hydrogen storage in solid-state hydrides. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 29, 1-12. doi:https://doi.org/10.1016/j.cjche.2020.08.024
- Chirosca, A. M., Rusu, E., & Minzu, V. (2024). Green Hydrogen-Production and Storage Methods: Current Status and Future Directions. *Energies*, 17(23). doi:10.3390/en17235820
- Crivello, J.-C., Dam, B., Denys, R. V., Dornheim, M., Grant, D. M., Huot, J., . . . Yartys, V. A. (2016). Review of magnesium hydride-based materials: development and optimisation. *Applied Physics A*, 122(2), 97. doi:10.1007/s00339-016-9602-0
- Crivello, J.-C., Denys, R. V., Dornheim, M., Felderhoff, M., Grant, D. M., Huot, J., . . . Yartys, V. A. (2016). Mg-based compounds for hydrogen and energy storage. *Applied Physics A*, 122(2), 85. doi:10.1007/s00339-016-9601-1
- Dornheim, M., Doppiu, S., Barkhordarian, G., Boesenberg, U., Klassen, T., Gutfleisch, O., & Bormann, R. (2007). Hydrogen storage in magnesium-based hydrides and hydride composites. *Scripta Materialia*, 56(10), 841-846. doi:https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2007.01.003
- Dutta, S. (2014). A review on production, storage of hydrogen and its utilization as an energy resource. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(4), 1148-1156. doi:https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.07.037
- Gómez, J., & Castro, R. (2024). Green Hydrogen Energy Systems: A Review on Their Contribution to a Renewable Energy System. *Energies*, 17(13). doi:10.3390/en17133110
- Kaleem, A., Zaman, A., & Rajakaruna, S. (2024). Hydrogen at home: The current and future landscape of green hydrogen in residential settings. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 72. doi:10.1016/j.seta.2024.104058
- Kumar, S., Sathe, R. Y., & Dhillip Kumar, T. J. (2019). First principle study of reversible hydrogen storage in Sc grafted Calix[4]arene and Octamethylcalix[4]arene. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(10), 4889-4896. doi:https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.188

- Liu, W., Sun, L., Li, Z., Fujii, M., Geng, Y., Dong, L., & Fujita, T. (2020). Trends and future challenges in hydrogen production and storage research. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(25), 31092-31104. doi:10.1007/s11356-020-09470-0
- Losiewicz, B. (2024). Technology for Green Hydrogen Production: Desk Analysis. *Energies*, 17(17). doi:10.3390/en17174514
- Moradi, R., & Groth, K. M. (2019). Hydrogen storage and delivery: Review of the state of the art technologies and risk and reliability analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(23), 12254-12269. doi:https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.041
- Muhammed, N. S., Gbadamosi, A. O., Epelle, E. I., Abdulrasheed, A. A., Haq, B., Patil, S., . . . Kamal, M. S. (2023). Hydrogen production, transportation, utilization, and storage: Recent advances towards sustainable energy. *Journal of Energy Storage*, 73, 109207. doi:https://doi.org/10.1016/j.est.2023.109207
- Nadaleti, W. C., de Souza, E. G., & Lourenço, V. A. (2022). Green hydrogen-based pathways and alternatives: Towards the renewable energy transition in South America's regions–Part B. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(1), 1-15. doi:https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.05.113
- Nnabuife, S. G., Quainoo, K. A., Hamzat, A. K., Darko, C. K., & Agyemang, C. K. (2024). Innovative Strategies for Combining Solar and Wind Energy with Green Hydrogen Systems. *APPLIED SCIENCES-BASEL*, 14(21). doi:10.3390/app14219771
- Orimo, S., & Fujii, H. (2001). Materials science of Mg-Ni-based new hydrides. *Applied Physics A*, 72(2), 167-186. doi:10.1007/s003390100771
- Patel, S. K. S., Gupta, R. K., Rohit, M. V., & Lee, J.-K. (2024). Recent Developments in Hydrogen Production, Storage, and Transportation: Challenges, Opportunities, and Perspectives. 7(7), 233.
- Patel, S. K. S., Gupta, R. K., Rohit, M. V., & Lee, J. K. (2024). Recent Developments in Hydrogen Production, Storage, and Transportation: Challenges, Opportunities, and Perspectives. *FIRE-SWITZERLAND*, 7(7). doi:10.3390/fire7070233
- Rampai, M. M., Mtshali, C. B., Seroka, N. S., & Khotseng, L. (2024). Hydrogen production, storage, and transportation: recent advances. *Rsc Advances*, 14(10), 6699-6718. doi:10.1039/D3RA08305E
- Rusman, N. A. A., & Dahari, M. (2016). A review on the current progress of metal hydrides material for solid-state hydrogen storage applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(28), 12108-12126. doi:https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.244
- Sanyal, G., Nair, H. T., Jha, P. K., & Chakraborty, B. (2023). First principles study on yttrium decorated BeN₄ monolayer for reversible hydrogen

- storage. *Journal of Energy Storage*, 68, 107892. doi:https://doi.org/10.1016/j.est.2023.107892
- Tuluhong, A., Chang, Q. P., Xie, L. R., Xu, Z. S., & Song, T. F. (2024). Current Status of Green Hydrogen Production Technology: A Review. *SUSTAINABILITY*, 16(20). doi:10.3390/su16209070
- Wang, S. J., Zhang, Z. Y., Tan, Y., Liang, K. X., & Zhang, S. H. (2023). Review on the characteristics of existing hydrogen energy storage technologies. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 45(1), 985-1006. doi:10.1080/15567036.2023.2175938
- Xie, X., Hou, C., Chen, C., Sun, X., Pang, Y., Zhang, Y., . . . Du, W. (2020). First-principles studies in Mg-based hydrogen storage Materials: A review. *Energy*, 211, 118959. doi:https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.118959
- Xu, Y., Zhou, Y., Li, Y., & Ding, Z. (2024). Research Progress and Application Prospects of Solid-State Hydrogen Storage Technology. 29(8), 1767.
- Yang, M., Hunger, R., Berrettoni, S., Sprecher, B., & Wang, B. (2023). A review of hydrogen storage and transport technologies. *Clean Energy*, 7(1), 190-216. doi:10.1093/ce/zkad021 %J Clean Energy
- Yang, X., Li, W., Zhang, J., & Hou, Q. (2023). Hydrogen Storage Performance of Mg/MgH₂ and Its Improvement Measures: Research Progress and Trends. 16(4), 1587.
- Zhu, M., Lu, Y., Ouyang, L., & Wang, H. (2013). Thermodynamic Tuning of Mg-Based Hydrogen Storage Alloys: A Review. *Materials*, 6(10), 4654-4674.

BÖLÜM 6

TAM HEUSLER ALAŞIMLARININ ÖRGÜ SABİTLERİNİN YAPAY ZEKA MODELİ İLE TAHMİNİ

Doç. Dr. Ahmet İYİĞÖR¹
Dr. Öğr. Üyesi Fatih KESKİNKILIÇ²

DOI: <https://dx.doi.org/10.5281/zenodo.17281090>

¹ Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Makine ve Metal Teknolojileri Bölümü, Kırşehir, Türkiye. ahmetiyigor@ahievran.edu.tr, ORCID No: 0000-0002-5996-6286

² Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Elektronik ve Otomasyon Bölümü, Kırşehir, Türkiye. fatih@ahievran.edu.tr, ORCID No: 0000-0003-4885-717X

1. GİRİŞ

Heusler alaşımları ilk kez 1903 yılında F. Heusler tarafından keşfedilmiş olup (Heusler, 1903), günümüzde yarı-metal manyetikler, spintronik, termoelektrik malzemeler ve hidrojen depolama uygulamaları gibi geniş bir alanda kullanılabilme potansiyeli nedeniyle yoğun ilgi görmektedir (Graf et al., 2011; Casper et al., 2012). Bu alaşımlar, X_2YZ (tam Heusler) ve XYZ (yarım Heusler) olmak üzere iki temel yapısal grupta incelenmekte ve farklı element kombinasyonları ile çok çeşitli elektronik ve manyetik özellikler sergileyebilmektedir (Galanakis & Mavropoulos, 2003; Kübler et al., 1983). Ancak Heusler bileşiklerinin çok geniş bir kimyasal bileşim uzayına sahip olması, deneysel sentez ve karakterizasyon çalışmalarını oldukça zaman alıcı ve maliyetli hale getirmektedir.

Bu noktada, ilk-prensip hesaplamalar özellikle yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT), malzeme özelliklerini öngörmede güçlü bir yöntem olarak kullanılmaktadır (Curtarolo et al., 2013; Jain et al., 2013). DFT tabanlı çalışmalar sayesinde Heusler alaşımlarının yapısal, elektronik, manyetik ve fonon özellikleri detaylı olarak incelenebilmekte ve potansiyel uygulama alanları belirlenebilmektedir. Ancak yüksek doğruluklu hesaplamaların yoğun hesaplama maliyeti, Heusler alaşımlarının tüm potansiyel bileşimlerinin sistematik olarak taranmasını kısıtlamaktadır (Legrain et al., 2017).

Son yıllarda makine öğrenimi (ML) ve yapay zekâ (YZ) yöntemleri, bu sınırlamaları aşmak için önemli bir alternatif olarak öne çıkmıştır (Mitra et al., 2022; Miura et al., 2022). ML modelleri, mevcut deneysel ve teorik veri kümelerinden öğrenerek yeni alaşımların temel özelliklerini hızlı, düşük maliyetli ve çoğu durumda yüksek doğrulukla öngörebilmektedir. Özellikle Heusler alaşımları gibi geniş kimyasal varyasyona sahip sistemlerde, ML tabanlı modellerin kullanımı araştırma süresini önemli ölçüde kısaltmakta ve deneysel çalışmalara yol gösterici olmaktadır (Hilgers et al., 2025; Baigutlin et al., 2024).

Bu çalışmada, farklı veri kümeleri kullanılarak geliştirilen bir makine öğrenimi modeli yardımıyla Heusler alaşımlarının örgü sabiti tahmin edilmiştir. Çalışmanın temel amacı, Heusler yapılarının kararlılık ve fonksiyonel özelliklerini öngörmek için hızlı, güvenilir ve ölçeklenebilir bir yapay zekâ tabanlı yöntem sunmaktır. Elde edilen sonuçların, yeni alaşımların keşif sürecine katkı sağlaması ve malzeme bilimi alanında yapay zekâ destekli

tasarım yaklaşımlarının önemini ortaya koyması beklenmektedir (Li et al., 2025).

2. METOT

Bu çalışmada, farklı makine öğrenmesi yöntemlerinin öngörü gücünü bir araya getirmek amacıyla topluluk (ensemble) öğrenmesi yaklaşımı benimsenmiştir. Topluluk öğrenmesi, hata oranlarını azaltması ve modellerin kararlılığını artırması nedeniyle literatürde yaygın biçimde kullanılan bir yöntemdir (Breiman, 1996; Dietterich, 2000; Zhou, 2012). Özellikle heterojen veri yapılarında tek bir modele bağlı kalmanın sınırlılıklarını aşmak için etkili bir alternatif sunduğu belirtilmektedir (Rokach, 2010).

Çalışmada Doğrusal Regresyon, Karar Ağaçları, Destek Vektör Regresyonu ve Rastgele Orman gibi birden fazla regresyon modeli ayrı ayrı eğitilmiştir (Hastie et al., 2009). Her bir modelin tahmin gücü, determinasyon katsayısı (R^2) kullanılarak değerlendirilmiştir. R^2 değeri, modelin bağımlı değişkeni açıklama gücünü ortaya koyduğundan topluluk modelinde ağırlıklandırma katsayısı olarak tercih edilmiştir (Draper & Smith, 1998). Böylece, R^2 değeri yüksek modellerin nihai tahmin üzerindeki etkisi artırılmış, daha düşük değere sahip olanların katkısı sınırlı tutulmuştur.

Topluluk tahmini, bireysel modellerin öngörülerinin ağırlıklı ortalaması alınarak elde edilmiştir. Kullanılan formül aşağıda sunulmaktadır:

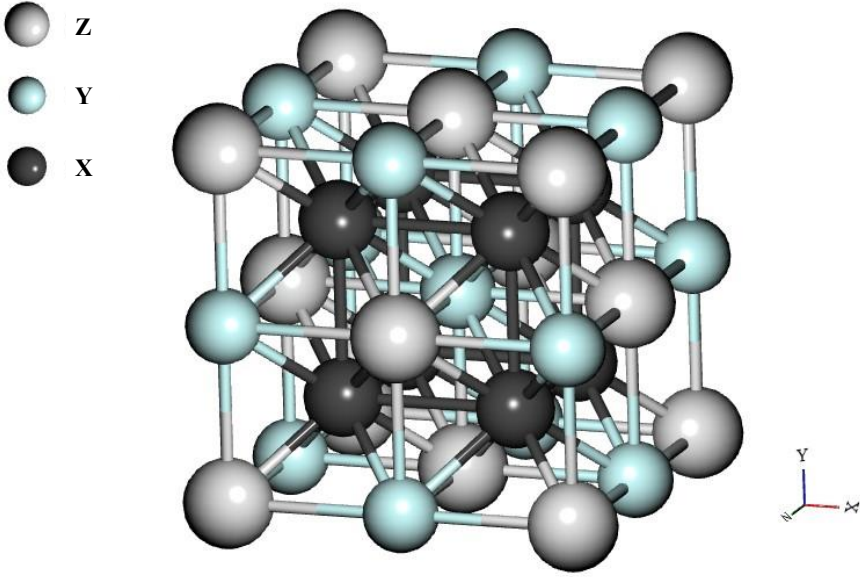
$$\hat{y}_{ensemble} = \frac{\sum_i^k (R_i^2 \times \hat{y}_i)}{\sum_i^k (R_i^2)} \quad (1)$$

Burada k , kullanılan model sayısını; $\hat{y}_i$, i 'inci modelin tahmin değerini; R_i^2 ise ilgili modelin doğrulama setinde elde ettiği determinasyon katsayısını göstermektedir. Negatif R^2 değerine sahip modeller analize dahil edilmemiş ya da ağırlığı sıfır kabul edilmiştir.

Bu süreçte veri seti eğitim ve test olmak üzere ikiye ayrılmıştır. Tüm modeller önce eğitim verisi üzerinde öğretilmiş, ardından test verisi üzerinde değerlendirilmiş ve her birinin R^2 değerleri kaydedilmiştir. Elde edilen bu değerler topluluk modelinde ağırlıklandırma için kullanılmıştır. Böylece farklı algoritmaların güçlü yönlerinden faydalanılmış ve tekil modellere kıyasla daha kararlı ve güvenilir sonuçlar elde edilmiştir.

Sonuç olarak, R^2 tabanlı ağırlıklandırılmış topluluk öğrenmesi yaklaşımı hem model çeşitliliğini korumuş hem de başarımı yüksek modellerin etkisini artırarak daha sağlam öngörüler sunmuştur.

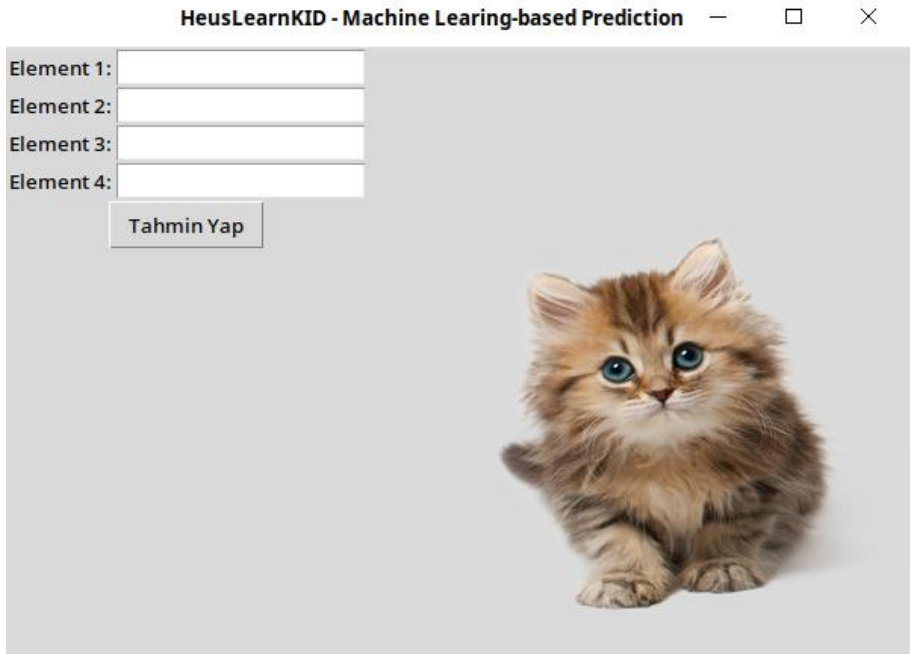
3. ARAŞTIRMA VE BULGULAR



Şekil 1: Fm-3m (#225) uzay grubundaki tam Heusler alaşımlarının temsili kristal yapısı

Şekil 1’de görüldüğü üzere tam Heusler alaşımları X_2YZ genel formülüne sahip olup Fm-3m (No. 225) uzay grubunda kristallenmektedir. Bu yapıda X atomları (element1 ve element2) 8c Wyckoff pozisyonunda ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$), Y atomu (element3) 4a pozisyonunda (0, 0, 0) ve Z atomu (element4) ise 4b pozisyonunda ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) yer almaktadır. Böylece birim hücrede toplam 16 atom bulunur. X–Y ve X–Z atomları arasındaki ilk komşuluk uzaklığı $\sqrt{3}/4 a_0$ olup, Y ve Z atomları yüksek simetriye sahip merkez pozisyonlarda yer almaktadır. Genel olarak, X atomları geçiş metalleri (örneğin Co, Fe, Ni, Mn) arasından seçilmekte, Y atomu genellikle daha erken geçiş metalleri (örneğin Ti, V, Cr) tarafından işgal edilmektedir. Z atomu ise çoğunlukla ana grup elementleri (örneğin Al, Si, Ge, Sn) arasından tercih

edilmektedir. Bu seçim, elektron sayısı ve hibritleşme etkileri üzerinden alaşımın elektronik ve manyetik özelliklerini belirleyici rol oynamaktadır (Galanakis & Mavropoulos, 2003; Kübler et al., 1983; Graf et al., 2011).



Şekil 2: Geliştirilen yapay zeka modelinin basit arayüzü (HeusLearnKID)

Şekil 2’de geliştirilen HeusLearnKID adlı yapay zeka tabanlı tahmin aracının arayüzü sunulmaktadır. Bu arayüz, kullanıcıların Heusler alaşımlarına ait temel girdileri (örneğin bileşim, element seçimi) kolayca tanımlamasına olanak tanımaktadır. Model, topluluk öğrenmesi yaklaşımıyla eğitilmiş regresyon algoritmalarını arka planda çalıştırarak örgü sabiti tahminlerini üretmektedir. Arayüzün tasarımı, araştırmacılara hem hızlı hem de kullanıcı dostu bir deneyim sunmak amacıyla basitleştirilmiştir. Kullanıcı, yalnızca malzeme bileşimini seçerek sistemden tahmin sonuçlarını alabilmektedir. Bu sayede araştırmacılar, hesaplamalı maliyetlere girmeden, farklı element kombinasyonlarının yapısal parametreleri hakkında ön bilgi edinebilmektedir. Ayrıca, arayüz çıktılarında Ortalama Kare Hatası (Mean Squared Error (MSE)) ve model güven skoru (Murphy, 2012) değerleri de gösterilmektedir.

Tablo 1: Bazı tam Heusler alaşımlarının tahmin edilen örgü sabiti (a_0 , Å) değerleri.

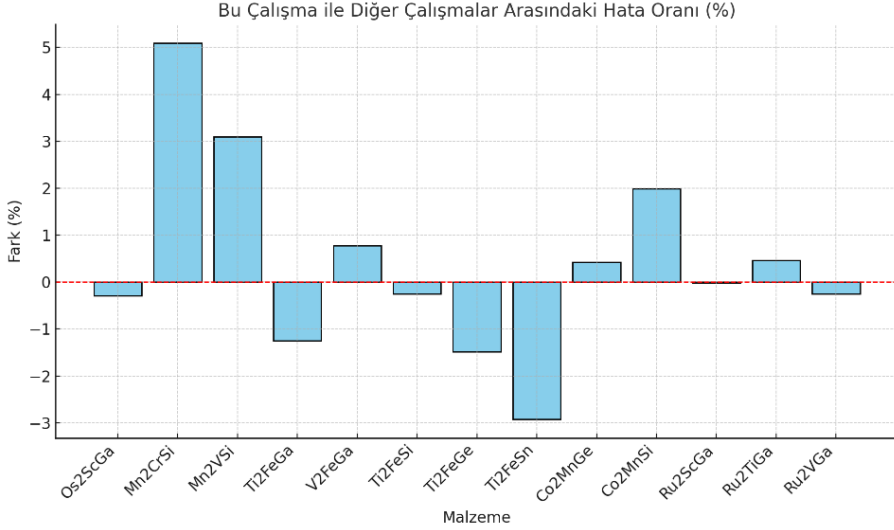
Malzeme	Bu çalışma a_0	Diğer çalışmalar a_0	Fark %
Os ₂ ScGa	6.245	6.263 ^a	-0.29
Mn ₂ CrSi	5.878	5.593 ^b	5.10
Mn ₂ VSi	5.827	5.652 ^b	3.10
Ti ₂ FeGa	6.025	6.101 ^c	-1.25
V ₂ FeGa	5.967	5.921 ^c	0.78
Ti ₂ FeSi	5.978	5.993 ^d	-0.25
Ti ₂ FeGe	5.986	6.076 ^d	-1.48
Ti ₂ FeSn	6.149	6.334 ^d	-2.92
Co ₂ MnGe	5.751	5.727 ^e	0.42
Co ₂ MnSi	5.734	5.622 ^e	1.99
Ru ₂ ScGa	6.228	6.229 ^f	-0.02
Ru ₂ TiGa	6.126	6.098 ^f	0.46
Ru ₂ VGa	5.998	6.013 ^f	-0.25

^a İyigör, 2024; ^b İyigör ve ark., 2024; ^c Örnek ve ark., 2021; ^d Özduran ve ark., 2021;

^e Özduran ve ark., 2020; ^f Candan ve ark., 2018

Tablo 1’de rastgele seçilmiş bazı tam Heusler alaşımlarının örgü sabiti (a_0 , Å) değerleri, bu çalışmada geliştirilen yapay zeka modeli ile tahmin edilen sonuçlar ve literatürde raporlanan değerler ile karşılaştırmalı olarak sunulmaktadır. Tabloda yer alan sonuçlar incelendiğinde, elde edilen örgü sabitlerinin literatür ile genel anlamda oldukça iyi bir uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Tahmin edilen değerler ile önceki çalışmalar arasındaki fark çoğunlukla $\pm 3\%$ aralığında kalmakta olup, yalnızca belirli bazı alaşımlarda bu farkın görece daha yüksek değerlere ulaştığı gözlemlenmektedir. Örneğin Mn₂CrSi alaşımı için fark %5.10 seviyesine çıkarken, Ti₂FeSn alaşımı için -%2.92 oranında negatif bir sapma rapor edilmiştir. Bu tür sapmalar, kullanılan veri setinin içerdiği alaşımların çeşitliliği, eğitim sırasında kullanılan örneklerin temsiliyeti ve literatürde raporlanan değerlerin hesaplama yöntemlerindeki farklılıklardan (DFT fonksiyoneli, pseudopotansiyel seçimi, k-nokta ağı yoğunluğu, optimizasyon parametreleri vb.) kaynaklanabilmektedir. Bununla birlikte, Ru₂ScGa alaşımı için tahmin edilen örgü sabiti ile literatür değeri arasındaki farkın -%0.02 gibi ihmal edilebilir düzeyde olması, geliştirilen modelin belirli alaşım gruplarında oldukça yüksek doğruluk sağladığını göstermektedir. Benzer şekilde Co₂MnGe (%0.42) ve Ru₂TiGa (%0.46) alaşımları da modelin yüksek doğrulukta tahminler yapabildiği örnekler arasında yer almaktadır. Bu sonuçlar, geliştirilen yöntemin hem geçiş metalleri (Co, Mn, Ti, V, Ru gibi) hem de ana grup elementleri (Si, Ge, Sn, Ga vb.) içeren

farklı kimyasal kombinasyonlarda güvenilir sonuçlar üretebildiğini göstermektedir.



Şekil 3: Tahmin edilen Heusler malzemelerin örgü sabitleri üzerinden diğer çalışmalarla arasındaki yüzdelik farklar.

Şekil 3'te tahmin edilen örgü sabitleri ile literatür değerleri arasındaki yüzdelik farkların grafiksel sunumu verilmiştir. Grafik incelendiğinde, farkların büyük bir bölümünün sıfır etrafında yoğunlaştığı, yani modelin literatür değerlerini oldukça doğru bir şekilde yeniden üretebildiği anlaşılmaktadır. Yalnızca birkaç alaşımda farkın %5 ile %3 seviyesine ulaştığı gözlenmiş, bunun dışında tahminlerin literatür ile oldukça yakın olduğu ortaya konulmuştur. Ayrıca grafiksel dağılımda pozitif ve negatif farkların birbirini dengelemesi, modelin sistematik bir yanlılık (bias) eğilimi göstermediğini, yani belirli bir yönde sürekli olarak aşırı veya düşük tahmin yapmadığını işaret etmektedir. Bu durum, geliştirilen modelin kararlılığını ve öngörü gücünü artıran önemli bir avantajdır. Tablo 1 ve Şekil 3 birlikte değerlendirildiğinde, geliştirilen yapay zeka tabanlı topluluk öğrenmesi modelinin örgü sabiti tahminlerinde yüksek doğruluk ve güvenilirlik sunduğu sonucuna ulaşılabilir. Elde edilen sapmalar, literatürde kullanılan yöntemlerin çeşitliliği ve hesaplama parametrelerindeki farklılıklar göz önünde bulundurulduğunda kabul edilebilir düzeydedir. Dolayısıyla, önerilen modelin yeni Heusler alaşımlarının yapısal özelliklerinin hızlı ve düşük maliyetli bir şekilde öngörülmesinde etkili bir araç olarak

kullanılabileceği söylenebilir. Ayrıca, modelin kullanıcı dostu bir arayüz (HeusLearnKID) ile birlikte sunulması, araştırmacıların farklı element kombinasyonlarını kolaylıkla test edebilmesine ve deneysel çalışmalara yön verecek ön bilgiler elde etmesine imkan sağlamaktadır.

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada, tam Heusler alaşımlarının örgü sabitlerini tahmin etmek amacıyla yapay zeka tabanlı bir topluluk öğrenmesi modeli geliştirilmiş ve farklı alaşımlara uygulanarak sonuçlar literatürde raporlanan değerlerle karşılaştırılmıştır. Elde edilen bulgular, geliştirilen modelin örgü sabiti tahmininde yüksek doğruluk sunduğunu ve çoğu durumda hata oranlarının kabul edilebilir sınırlar içerisinde kaldığını göstermektedir. Tablo 1’de sunulan karşılaştırmalı değerler incelendiğinde, modelin tahminleri ile önceki çalışmalar arasındaki farkların genellikle $\pm 3\%$ aralığında yoğunlaştığı görülmüştür. Şekil 3’te gösterilen yüzdelik farkların grafiksel dağılımı ise, modelin sistematik bir yanlılık eğilimi sergilemediğini ve farklı kimyasal kombinasyonlarda dengeli tahminler üretebildiğini ortaya koymuştur. Bu bulgular, geliştirilen yöntemin hem geçiş metalleri hem de ana grup elementleri içeren geniş bileşim uzayında güvenilir sonuçlar verdiğini kanıtlamaktadır.

Modelin en önemli avantajlarından biri, farklı makine öğrenmesi algoritmalarının güçlü yönlerini bir araya getiren R^2 tabanlı ağırlıklandırılmış topluluk yaklaşımı sayesinde, tekil modellere kıyasla daha kararlı ve öngörü gücü yüksek sonuçlar elde edebilmesidir. Ayrıca geliştirilen kullanıcı dostu arayüz (HeusLearnKID), araştırmacıların farklı element kombinasyonlarını hızlı ve pratik bir şekilde test edebilmesine olanak tanımakta, böylece deneysel ve hesaplamalı çalışmalar öncesinde önemli bir yol gösterici işlev üstlenmektedir.

Sonuç olarak, bu çalışma Heusler alaşımlarının yapısal özelliklerinin tahmininde yapay zeka tabanlı yaklaşımların güçlü bir alternatif sunduğunu ve malzeme keşif sürecinde zaman ve maliyet açısından önemli avantajlar sağlayabileceğini ortaya koymaktadır. Gelecekte yapılacak çalışmalarda, daha geniş veri kümeleri ile modelin eğitilmesi ve manyetik, elektronik ya da mekanik özelliklerin de benzer yöntemlerle öngörülmesi, yapay zeka destekli malzeme tasarımının etkinliğini daha da artıracaktır.

KAYNAKÇA

- Baigutlin, D., et al. (2024). Machine learning algorithms for optimization of magnetocaloric effect in all-d-metal Heusler alloys. arXiv preprint. <https://arxiv.org/abs/2409.14370>
- Breiman, L. (1996). Bagging predictors. *Machine Learning*, 24(2), 123–140. <https://doi.org/10.1007/BF00058655>
- Candan, A., Akbudak, S., Özduran, M., & İyigör, A. (2018). An examination of the structural, electronic, elastic, vibrational and thermodynamic properties of Ru₂YGa (Y= Sc, Ti and V) Heusler alloys. *Chinese Journal of Physics*, 56(4), 1772-1780.
- Casper, F., Graf, T., Chadov, S., Balke, B., & Felser, C. (2012). Half-Heusler compounds: Novel materials for energy and spintronic applications. *Semiconductor Science and Technology*, 27(6), 063001. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/27/6/063001>
- Curtarolo, S., Setyawan, W., Hart, G. L. W., et al. (2013). The high-throughput highway to computational materials design. *Nature Materials*, 12(3), 191–201. <https://doi.org/10.1038/nmat3568>
- Dietterich, T. G. (2000). Ensemble methods in machine learning. In *International Workshop on Multiple Classifier Systems* (pp. 1–15). Springer. https://doi.org/10.1007/3-540-45014-9_1
- Draper, N. R., & Smith, H. (1998). *Applied regression analysis* (3rd ed.). Wiley.
- Galanakis, I., & Mavropoulos, P. (2003). Half-metallicity and Slater-Pauling behavior in transition-metal based Heusler alloys. *Physical Review B*, 67(10), 104417. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.104417>
- Galanakis, I., & Mavropoulos, P. (2003). Spin-polarization and electronic properties of Heusler alloys calculated from first principles. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15(29), 5339–5346. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/15/29/201>
- Graf, T., Felser, C., & Parkin, S. S. P. (2011). Simple rules for the understanding of Heusler compounds. *Progress in Solid State Chemistry*, 39(1), 1–50. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2011.02.001>
- Hastie, T., Tibshirani, R., & Friedman, J. (2009). *The elements of statistical learning: Data mining, inference, and prediction* (2nd ed.). Springer. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-84858-7>
- Heusler, F. (1903). Über magnetische Manganlegierungen. *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, 5, 219.
- Hilgers, C., Bronger, T., Meinert, M., & Gruner, M. E. (2025). Machine learning-based estimation and explainable AI-supported interpretation of the critical temperature from magnetic ab initio Heusler alloys data. *Physical Review Materials*, 9(2), 023801. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.9.023801>

- İyigör, A. (2023). ScOs₂Ga Heusler alaşımının yapısal, elektronik, elastik ve termodinamik özellikleri. In M. Özduran & O. Örnek (Ed.), *Fen ve Mühendislik Bilimlerinde Güncel Gelişmeler* (ss. 237-254). İKSAD Yayınevi.
- İyigör, A., Örnek, O., Saydam, A., & Arıkan, N. (2023). 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**, 1343-1353. <https://doi.org/10.1007/s12648-023-02917-3>
- Jain, A., Ong, S. P., Hautier, G., et al. (2013). Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation. *APL Materials*, **1**(1), 011002. <https://doi.org/10.1063/1.4812323>
- Kübler, J., Williams, A. R., & Sommers, C. B. (1983). Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys. *Physical Review B*, **28**(4), 1745. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.28.1745>
- Legrain, F., Carrete, J., & Mingo, N. (2017). Materials screening for the discovery of new half-Heuslers: Machine learning versus ab initio methods. *Journal of Applied Physics*, **122**(14), 145104. <https://doi.org/10.1063/1.4994669>
- Li, Z., Kim, C., Chakraborty, H., et al. (2025). Ternary materials discovery using human-in-the-loop generative machine learning. *RSC Advances*, **15**(3), 1328–1337. <https://doi.org/10.1039/D5RA00427F>
- Mitra, S., Mehta, A., & Singh, A. K. (2022). A machine learning approach to predict the structural and magnetic properties of Heusler alloy families. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **34**(48), 485702. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/ac8e8d>
- Miura, Y., Nagano, H., & Shirai, M. (2022). Machine learning study of highly spin-polarized Heusler alloys at finite temperature. *Physical Review Materials*, **6**(9), L091402. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.6.L091402>
- Murphy, K. P. (2012). *Machine learning: A probabilistic perspective*. MIT Press.
- 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. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, **95**(13), 2592-2599.
- 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.
- Özduran, M., Candan, A., Akbudak, S., Kushwaha, A. K., & İyigör, A. (2020). Structural, elastic, electronic, and magnetic properties of Si-doped

- Co₂MnGe full-Heusler type compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, 845, 155499.
- Rokach, L. (2010). Ensemble-based classifiers. *Artificial Intelligence Review*, 33(1–2), 1–39. <https://doi.org/10.1007/s10462-009-9124-7>
- Zhou, Z.-H. (2012). *Ensemble methods: Foundations and algorithms*. CRC Press.

BÖLÜM 7

2-FORMİLPRİDİN 3-AZABİSİKLO NONİL VE 2- ASETİLİRİDİN 3-HEKZAMETİLİMİNİL TİYOSEMİKARBAZON MOLEKÜLLERİNİN YAPISAL VE ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİ

Doç. Dr. Göksel DAYLAN ESMER¹
Dr. Metin TOPRAK²

DOI: <https://dx.doi.org/10.5281/zenodo.17281104>

¹ İstanbul Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, 34134 Vezneciler, Fatih/İSTANBUL.
goksel@istanbul.edu.tr, ORCID No:0000-0003-4553-640X

² İstanbul Atatürk Fen Lisesi, Eğitim Mah. Sarayönü Cad. No1 34722 Kadıköy / İSTANBUL.
mmetintoprak@gmail.com

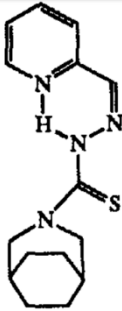
1. GİRİŞ

Tiyosemikarbazonlar, organik ve koordinasyon kimyasının gelişimine paralel olarak 20. yüzyılın ortalarından itibaren özellikle metal iyonlarıyla kompleks oluşturma kabiliyetinin anlaşılması sonucu yoğun araştırma konusu olmuşlardır. 1950'lerde metal komplekslerinin antibakteriyel ve antitüberküloz etkileri fark edilmiş edilmiş (Çobanoğlu, 2005; Rodriguez vd., 2005; Klayman vd., (1979); Scovill vd., 1982), yüksek biyolojik aktivite özellikleri ve güçlü ligand davranışları nedeniyle 1980'li yıllardan itibaren kanser tedavisi potansiyeli ön plana çıkmıştır. Tiyosemikarbazonlar, hem serbest ligand formunda hem de geçiş metalleri ile kompleks oluşturabildikleri için çeşitli farmakolojik etkiler gösterebilirler. Bu anlamda, tiyosemikarbazon türevleri kimyasal özellikleri, antitümör, antibakteriyel, antiviral ve aktivitel gibi oldukça fazla biyolojik aktivitelerinden dolayı ilaç sanayinde yaygın olarak incelenmektedir. Son yıllarda bazı tiyosemikarbazon türevleri hibrit ve kompleks formülasyonlarına göre antikanser amaçlı klinik aşamaya ulaşmış durumdadır (Lobaba vd. 2009; Baldini vd., 2003; Süleymanoğlu, 2017). Yine tiyosemikarbazon içerikli bileşikler üzerine konformasyonel davranış, bio-aktif tiyosemikarbazon türevlerinin geliştirilmesi, yeni tiyosemikarbazon sentezi karakterizasyonu ve antimikrobiyal-antioksidan aktivitelerin değerlendirmesi, SARS-CoV-2 ve kuantum kimyasal analizleri üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır (Samigullinaa vd., 2021; Acharya vd., 2021; Han vd., 2022; Amal vd., 2021; Kozyra vd., 2022; Rabia vd., 2020; Güder vd., 2022; Manaf vd., 2021; Kapil vd., 2021). Bazı tiyosemikarbazonların metalik komplekslerinin özellikle de Fe ve Ni bileşiklerinin, aşırı bölünen kanser hücrelerinin bölünmesini engelledikleri üzerine farmakoloji ve sağlık bilimlerinde yoğun çalışmalar yapılmaktadır (Richardson vd.,2006; Whitnall vd., 2006; Danuta vd., 2007). Bu anlamda hem metal şelasyonunu hem de enzim inhibisyonunu aynı anda hedefleyen türevlere yönelik çok fonksiyonel tasarımlar ön plana çıkmaktadır.

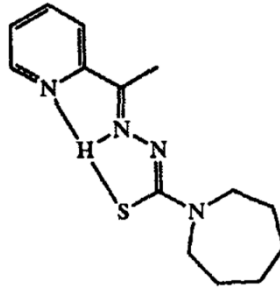
İlaçların endüstriyel üretimi, birçok nedene bağlı zorluk ve yüksek maliyet gerektirmektedir. Bu nedenle sentezlenecek kimyasal reaksiyonların tahmini sonuçları hakkında bilgi edinilmesi ve optimum şartların sağlanabilmesi için, bilgisayar destekli teorik çalışmalar hem zamanlama hem de maliyet açısından oldukça önem arz etmektedir. Bilgisayar destekli teorik hesaplamalar, FT-IR, NMR, UV, elektronik ve lineer olmayan optik özellikleri

üzerine olup, detaylı incelemeler Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) ile desteklenmektedir (Mlahi vd., 2015; Yousef vd., 2014; Lobana vd., 2014; Castineriras vd., 2014).

Bu bölümde tiyosemikarbazonlar ve iki farklı kompleksinin yapısal ve elektronik özellikleri kuantum mekaniksel hesaplama yöntemiyle teorik hesaplamaları yapılarak, deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Böylece, tiyosemikarbazon ve türevlerinin ilaç endüstrisinde amaca uygun optimum sentez yöntemlerine ve moleküler düzeyde detaylı etkileşimleri ile sağlık yönünden tedavi sürecine olumlu katkılar yapması amaçlanmıştır. İncelenen tiyosemikarbazonlar; 2-Formilpiridin 3-azabisiklo nonil tiyosemikarbazon (HFobcn) ($C_{15}H_{20}N_4S$) ve 2-Asetiliridin 3-hekzametiliminil tiyosemikarbazon (HAchexim) ($C_{14}H_{20}N_4S$) moleküllerinin yapısı, formülü ve temsili gösterimleri aşağıda verilmiştir (Toprak, 2024).



HFobcn ($C_{15}H_{20}N_4S$)



HAchexim ($C_{14}H_{20}N_4S$)

2. KUANTUM MEKANİK HESAPLAMA DETAYLARI

2.1. Gaussian 09 Revision D.01 Programı

Tiyosemikarbazon içeren HFobcn ve HAchexim moleküler komplekslerin elektronik, spektroskopik, yapısal ve doğrusal olmayan optik özelliklerinin teorik olarak hesaplanmasında Gaussian 09 Revision D.01 programı kullanılmıştır. Gaussian 09 Revision D.01 programı; atom, molekül ve kompleks yapıların geometrik optimizasyonu ile kararlı durum enerjileri, titreşim frekansları, kuvvet sabitleri ve dipol momentleri gibi enerjiye bağlı özellikleri hesaplayabilmektedir. Yine atom ve moleküler yapılar için; NMR ve

IR spektrumları, atomik yükler, moleküler orbital enerjileri, elektron ilgisi, iyonlaşma enerjileri, kutuplanabilirlik parametreleri, elektrostatik potansiyel, spin yoğunluğu ve elektron yoğunluğu haritaları gibi birçok özelliğin hesaplanmasına imkân verir. Bu çalışmada Gaussian 09 Revision D.01 paket programı, B3LYP ve HSEH1PBE metotları ve 6-311++G(d,p) temel seti, metal iyonları için ise LanL2DZ temel seti kullanılmıştır.

HFobcn ve HACHexim moleküllerinin kararlı hal yaklaşık geometrileri, GaussView 5.0 paket programı ile teorik üç boyutlu olarak çizilerek, Gaussian 09W paket programında giriş verileri olarak kullanıldı. Gaussian 09 Revision D.01 programı aracılığıyla yapılan hesaplamalar, GaussView 5 programı kullanılarak molekülerin görsel grafik temsilleri elde edildi (Tamer, 2016 ve Toprak vd., 2023). Denge durumunda HOMO-LUMO enerjileri zamana bağlı B3LYP (TD-B3LYP) yöntemi kullanılarak hesaplandı. Bu enerjiler dikkate alınarak sertlik (η) ve elektronegatiflik (χ) parametreleri belirlendi ve kararlı yapıların indüklenmiş dipol momentleri (μ), ortalama kutuplanabilirlik ($\langle\alpha\rangle$), yönelime bağlı kutuplanabilirlik ($\Delta\alpha$) ve yüksek mertebeli kutuplanabilirlik (β) değerleri hesaplandı.

2.2. Moleküler Elektrostatik Potansiyel Yüzeyler (MEPS)

Moleküler bir sistemin çevresi ile etkileşimini incelemek için yaygın olarak Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) yöntemi kullanılır. MEP yüzeyi moleküller arası etkileşimleri önceleyerek, özellikle ilaç etken maddesi olan moleküllerin biyolojik fonksiyonları ve enzim katalizi vb önemli süreçlerle ilgili bilgi elde edilen bir yöntemdir (Weinstein vd., 1975; Perutz 1978; Warshel 1981; Politzer vd., 1985). Bu nedenle daha çok ligand ve protein arasında vuku bulan elektrostatik etkileşmelerin optimizasyonunu esas alan MEP yüzeyleri, bilgisayar destekli ilaç tasarımında yoğun olarak kullanılmaktadır. MEP yüzeyleri, elektrofilik ve nükleofilik tepkimelerin olabileceği olası bölgelerin belirlenmesinde, molekül içi oluşabilecek hidrojen bağları hakkında da bilgiler verir. Molekülün herhangi bir konformasyonu için moleküler elektrostatik potansiyel moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) fonksiyonu $V(\vec{r})$, çekirdeklerin ve elektronların dağılımı katkısına sahiptir ve aşağıdaki eşitlik ile verilir.

$$V_{MEP}(\vec{r}) = \sum_k^{\text{çekirdek}} \frac{Z_k}{|\vec{r} - \vec{r}_k|} - \int \psi(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi(\vec{r}') d\vec{r}'$$

Burada r_k çekirdek konumunu, Z_k çekirdek yüklerini tanımlar. İkinci terimdeki integral bütün uzay üzerinden olup, r integrasyon değişkenidir.

2.3. Moleküler Kenetlenme

Moleküler kenetlenme (molecular docking), bir molekülün diğerine bağlanarak kararlı bir kompleks oluşturması sırasında tercih ettiği konformasyonları belirleyen bir yöntem olup, moleküler etkileşimde reseptörler ve ligandlar arasındaki bağlanma ve afiniteyi öngören bir ilaç tasarımı metodudur. Böylece yeni ilaçların geliştirilmesine önemli katkı sağlamakta ve uzun süren, maliyetli olan laboratuvar çalışmaları için, kısa sürede daha düşük maliyetlerle en optimum değerlerin elde edilmesini mümkün kılmaktadır. Genellikle reseptör protein ve ligand ise küçük bir moleküldür (Lengauer ve Rarey, 1996; Walker ve McEldowney, 2013; Huang vd., 2010; Sliwoski vd., 2014). Moleküler kenetleme ile, atomların uzaydaki tercih edilen pozisyonlarını tahmin edilebilir ve bir molekülün diğer bir moleküle kararlı bir kompleks oluşturması sağlanabilir. Kenetleme yöntemi protein-protein ve protein-ligand olmak üzere iki türde uygulanır. Protein-protein kenetleme, bilgisayar simülasyonuna tabi tutulmuş iki protein molekülünün birbiriyle bağlanmasını/etkileşimini içermektedir (Çiçek, 2016). Ligand-protein kenetlemede ise ligandın serbest, proteinin (reseptörün) sabit olduğu ve hem ligandın hem de proteinin esnek olduğu durumlar incelenmektedir. Bunlara ilaveten literatürde, kenetleme yöntemiyle ligand-DNA/RNA kenetleme çalışmaları da mevcuttur (Güner, 2000; Dias vd., 2008; Thiriot ve Monard, 2009). Kenetleme çalışmasında ligand ile reseptör aktif bölgesi arasındaki eşleşme ağırlıklı olarak dikkate alınır ve molekülün çözücü tarafından erişilebilir yüzey alanlarının eşleşmesine esasına dayanır. Moleküler kenetlemenin temel yaklaşımlarından biri şekil tamamlayıcılık, diğeri ise simülasyon yaklaşımıdır. Şekil tamamlayıcılık yaklaşımında ligand ve reseptör, birbiriyle eşleşen iki yüzey olarak ele alındığında, simülasyon yaklaşımında her konformasyon için ligand-reseptör etkileşim enerjileri hesaplanır (Shoichet vd., 1992).

Moleküler kenetleme işlemi öncesinde iki önemli temel aşama; reseptörlerin kenetlemeye hazırlanması ve ligand yapılarının doğru bir şekilde

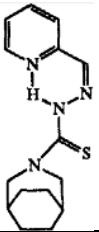
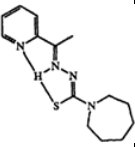
belirlenmesidir. Protein yapıları deneysel olarak X-ışınları spektrumları ile ya da NMR analizleri ile 1-2 Å çözünürlük seviyesine kadar belirlenebilmektedir.

3. BULGULAR

3.1. HFobcn ve HAchexim Moleküllerinin Geometrisi Ve Yapısal Parametreleri

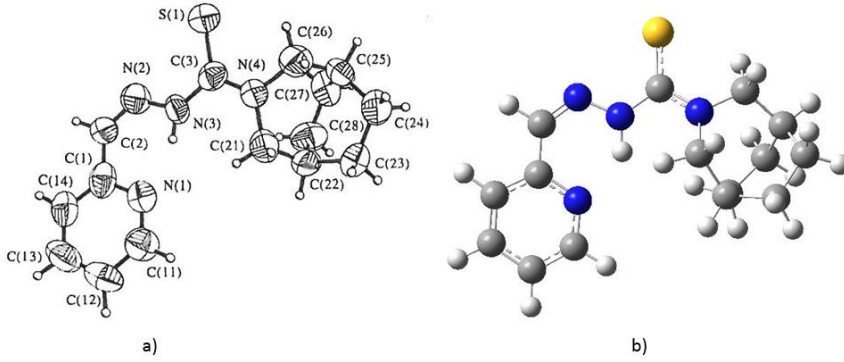
Tiyosemikarbazit içeren 2-Formilpiridin 3-azabisiklo nonil tiyosemikarbazon (HFobcn) ($C_{15}H_{20}N_4S$) 2-Asetilpiridin 3-hekzametiliminil tiyosemikarbazon (HAchexim) ($C_{14}H_{20}N_4S$) moleküllerinin adlandırılmaları, temsili gösterimleri, moleküler formülleri, yapıları ve kristal yapı bilgileri Tablo 1’de verilmiştir.

Tablo 1: HFobcn ve HAchexim moleküllerinin adlandırılmaları, gösterimleri, moleküler formülleri, yapıları ve kristal yapı bilgileri

Molekülün Adı	Temsili Gösterim	Moleküler Formülü	Molekülün Yapısı	Kristal Yapı Bilgileri	Referans
2-Formilpiridin 3-azabisiklo nonil tiyosemikarbazon	HFobcn	$C_{15}H_{20}N_4S$		Kristal Sistemi: Orthorhombic Uzay Grubu: $P_{na} 2_1$ Birim Hücrenin Hacmi: $V=1478.7 (6) \text{ Å}^3$ Birim Hücredeki Molekül Sayısı: $Z=4$ Kristal Boyutları: 0.48 x 0.26 x 0.16 mm	(West vd.,1996)
2-Asetilpiridin 3-hekzametiliminil tiyosemikarbazon	HAchexim	$C_{14}H_{20}N_4S$		Kristal Sistemi: Monoclinic Uzay Grubu: $P2_1/a$ (no. 14) Birim Hücrenin Hacmi: $V=1483 (2) \text{ Å}^3$ Birim Hücredeki Molekül Sayısı: $Z=4$ Kristal Boyutları: 0.30 x 0.10 x 0.60 mm	(West vd.,1996)

HFobcn ve HAchexim moleküllerinin taban durumu moleküler geometrilere, HSEH1PBE, B3LYP metotları kullanılarak ve 6-311++G(d,p) temel seti ile hesaplanmıştır. X-Işını kırınımı ile elde edilen geometrik yapılar

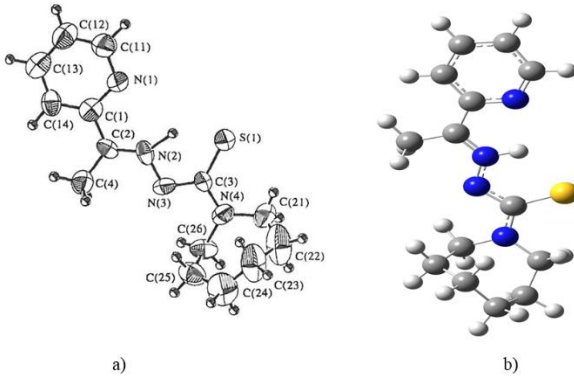
(Altalhi vd., 2021) ve hesaplama sonucu optimize edilmiş geometrik yapıları sırasıyla Şekil 1. (a, b) ve Şekil 2. (a, b) de verilmiştir. Her iki metod ve temel set ile elde edilen bağ uzunlukları ve bağ açıları, literatürde sunulan deneysel sonuçlar ile karşılaştırmalı olarak sırasıyla Tablo 2. ve Tablo 3.'te verilmiştir.



Şekil 1. HFobcn molekülüne ait (a) X-Işını kristal yapısı, (b) Teorik olarak elde edilen optimize geometrik yapısı (West vd.,1996).

Tablo 2. HFobcn molekülü için deneysel X-ray (Dias vd.,2017), B3LYP ve HSEH1PBE metodlarında 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak hesaplanan bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°)

Parametreler	Deneysel	Teorik	Parametreler	Deneysel	Teorik
Bağ uzunlukları (Å)	X-Ray (Dias vd.,2017)	B3LYP	Bağ açıları (°)	(West vd.,1996)	B3LYP
N1-C1	1.35 (1)	1.3522	C1-N1-C11	117.7 (7)	118.606
C1-C2	1.49 (1)	1.4645	N1-C1-C2	116.7 (7)	119.627
C2-N2	1.26 (1)	1.2924	C1-C2-N2	132.2 (7)	130.309
N2-N3	1.321 (8)	1.3384	C2-N2-N3	117.6 (6)	119.690
N3-C3	1.37 (1)	1.3939	N2-N3-C3	124.6 (6)	120.871
C3-S1	1.686 (8)	1.6705	N3-C3-S1	119.3 (5)	122.097
C3-N4	1.348 (9)	1.3712	N3-C3-N4	116.2 (6)	113.136
C11-N1	1.34(1)	1.3363	S1-C3-N4	124.4 (6)	124.738
N4-C21	1.48 (1)	1.4690	N1-C11-C12	123.5 (8)	123.567
C26-N4	1.46 (1)	1.4646	N1-C1-C14	122.2 (8)	121.277
			C14-C1-C2	121.1 (7)	119.097
			C3-N4-C21	124.7 (6)	123.748
			C3-N4-C26	121.8 (6)	120.062
			N4-C21-C22	113.0 (6)	114.011
			N4-C26-C25	113.9 (6)	113.796
			C21-N4-C26	113.5 (6)	114.898



Şekil 2. Hachexim molekülüne ait (a) X-Işını kristal yapısı, (b) Teorik olarak elde edilen optimize geometrik yapısı (West vd.,1996).

Tablo 3. Hachexim molekülü için deneysel X-ray (West vd.,1996), B3LYP ve HSEH1PBE metotlarında 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak hesaplanan bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°)

Parametreler	Deneysel	Teorik		Parametreler	Deneysel	Teorik	
Bağ uzunlukları (Å)	X-Ray (Dias vd.2017)	B3LYP	HSEH1PBE	Bağ açıları (°)	(West vd.,1996)	B3LYP	HSEH1PBE
N1-C1	1.34 (1)	1.3488	1.3218	C1-N1-C11	117 (1)	119.047	118.898
C1-C2	1.49 (1)	1.4676	1.4613	C1-N1-C11	117 (1)	119.047	118.898
C2-C4	1.47 (1)	1.4929	1.4846	C1-N1-C11	117 (1)	119.047	118.898
C2-N2	1.29 (1)	1.3115	1.3059	N1-C1-C2	115 (1)	116.001	115.913
N2-N3	1.37 (8)	1.3211	1.3111	C1-C2-N2	118 (1)	116.823	116.629
N3-C3	1.36 (1)	1.3784	1.3719	C1-C2-C4	122 (1)	125.157	125.362
C3-S1	1.70 (8)	1.7073	1.6967	C4-C2-N2	120 (1)	118.018	118.007
C3-N4	1.36 (9)	1.3596	1.3523	C2-N2-N3	125 (1)	124.347	124.318
C11-N1	1.34(1)	1.3267	1.3218	N2-N3-C3	110.8(8)	113.208	112.756
N4-C21	1.45 (1)	1.4765	1.4646	N3-C3-S1	124.7(8)	124.130	124.094
C26-N4	1.46 (1)	1.4690	1.4573	N3-C3-N4	112 (1)	113.408	113.545
				S1-C3-N4	123.4(9)	122.460	122.361
				N1-C11-C12	124 (1)	123.464	123.539
				N1-C1-C14	123 (1)	121.383	121.651
				C14-C1-C2	122 (1)	122.615	122.436
				C3-N4-C21	121 (1)	119.676	119.543
				C3-N4-C26	121 (1)	122.074	121.889
				N4-C21-C22	116 (1)	114.029	113.773
				N4-C26-C25	115 (1)	113.270	112.958
				C21-N4-C26	118 (1)	118.250	115.552

Hesaplanan bağ uzunlukları ve bağ açıları deneysel değerlerle karşılaştırıldığında, B3LYP modeli ile hesaplanan bağ uzunluklarının HSEH1PBE modeli ile elde edilen değerlerden bir miktar büyük olduğu görülmektedir. Tablodan görüldüğü gibi bağ açıları ise; her iki model ile hesaplanan değerler birbirine çok yakın olup, literatürde yer alan deneysel sonuçlarla karşılaştırıldığında hesaplanan tüm sonuçların uyumlu olduğu görülmektedir.

Her iki molekül için de B3LYP metoduyla hesaplanan titreşim frekans değerlerinin, HSEH1PBE metoduyla hesaplanan değerlere göre deneysel sonuçlara dayın yakın olduğu gözlenmiş ve titreşim frekanslarının aynı zamanda literatür değerleri ile de uyumludur (Toprak, 2024).

3.2. HFobcn ve HAchexim Moleküllerinin ^1H ve ^{13}C NMR Sonuçları

NMR ve hesaplamalı yöntemlerin birlikte kullanımı, büyük moleküler sistemlerin yapılarını belirlemede avantaj sağlamaktadır. HFobcn ve HAchexim molekülleri için, B3LYP/6-311++G(d,p) ve HSEH1PBE/6-311++G(d,p) yöntemleri kullanılarak hesaplanan ^1H ve ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri deneysel karşılıkları ile birlikte Tablo 4 ve 5'te verilmiştir.

Tablo 4. HFobcn molekülünün B3LYP ve HSEH1PBE yöntemleri ile hesaplanan ve deneysel ^1H (R1: Nomiya, vd. 2004) ve ^{13}C (R1, R2: West vd.1994) NMR kimyasal kaymaları

$^1\text{H}/^{13}\text{C}$	Deneysel	B3LYP	HSEH1PBE
^1H			
N3-H	15.195 [R2]	14.3642	14.3954
C11-H	8.595 [R1]	8.6627	8.7664
C13-H	7.888 ["]	7.8834	8.0181
C14-H	7.473 ["]	7.4156	7.5328
C2-H	7.496 ["]	7.4098	7.5123
C12-H	7.342 ["]	7.1645	7.3006
^{13}C			
C3	182.1 ["]	194.3020	192.4260
C1	152.3 ["]	162.0500	161.5060
C11	147.5 ["]	154.2180	154.6270
C2	135.9 ["]	135.6180	1,6.1240
C13	137.9 ["]	142.9540	143.5230
C12	123.6 ["]	126.0460	126.4960
C14	125.4 ["]	129.2930	129.6710

Tablo 5. HAc4E molekülünün B3LYP ve HSEH1PBE yöntemleri ile hesaplanan ve deneysel ^{13}C (R1: Nomiya, vd. 2004; R3: John vd. 2003) ve ^1H NMR kimyasal kaymaları

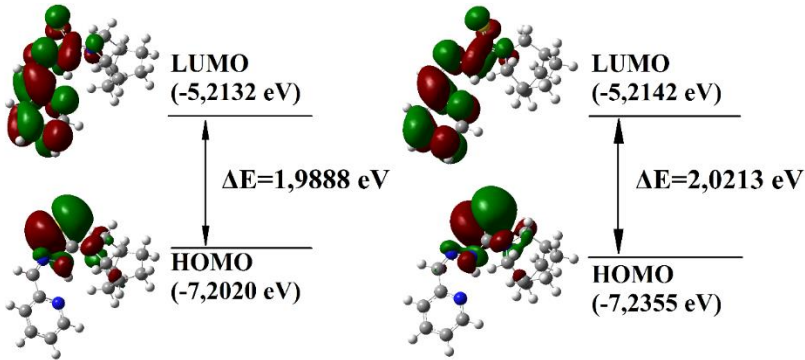
$^1\text{H}/^{13}\text{C}$	Deneyssel	B3LYP	HSEH1PBE
^1H			
N2-H	15.117 [R2]	15.0485	15.3577
C11-H	8.527 ["]	8.8653	8.9172
C13-H	7.850 ["]	7.7076	7.8035
C14-H	7.420 [R1]	7.4285	7.5333
C12-H	7.313 ["]	7.1126	7.2147
C26-Ha	3.76 [R3]	5.0177	5.0903
C26-Hb	3.76 ["]	3.2602	3.3071
C21-Ha	3.76 ["]	4.5489	4.6382
C21-Hb	3.76 ["]	3.6850	3.6632
C24-Ha	1.55 ["]	1.6621	1.4303
C24-Hb	1.55 ["]	1.8079	1.6613
C23-Ha	1.55 ["]	1.7794	1.7835
C23-Hb	1.55 ["]	1.7827	1.7835
C22-Ha	1.79 ["]	1.8079	1.8410
C22-Hb	1.79 ["]	2.1063	2.1615
C25-Ha	1.79 ["]	2.1699	2.2006
C24-Hb	1.79 ["]	1.8079	1.6613
C4-Ha	2.24 ["]	2.4712	2.5549
C4-Hb	2.24 ["]	2.3563	2.3867
C4-Hc	2.24 ["]	2.3064	2.2963
^{13}C			
C3	179.76 ["]	198.3830	193.5390
C1	151.80 [R2]	157.9420	156.5730
C11	147.20 ["]	157.0750	156.0240
C2	159.19 [R3]	139.1390	137.0000
C13	137.80 [R2]	142.7230	142.6050
C12	123.40 ["]	126.8770	126.5840
C14	125.90 ["]	123.5480	123.0170
C21	51.94 [R3]	55.6370	53.9768
C26	51.94 ["]	45.9481	44.3408
C25	27.50 ["]	32.1241	30.6955
C22	27.50 ["]	29.2986	27.8980
C23	27.86 ["]	30.9484	29.7983
C24	27.86 ["]	27.8665	26.5878

Elektronegatif atomlara bağlı olan H atomlarının ^1H NMR sinyalleri her iki molekül için literatür sonuçlarıyla uyumlu olmakla beraber, bir miktar yüksek değerlerde gözlenmektedir (Pekparlak vd., 2018). Diğer yandan, aromatik C atomlarının 100-150 ppm aralığında NMR sinyali verdiği iyi bilinmekte ve elektronegatif atomlara koordinasyon durumunda bu aromatik C atomlarından kaynaklanan NMR sinyalleri daha yüksek değerlere kaymaktadır (Kılıç-Cıkla vd., 2016). HFoben molekülünde 182.1-125.4 ppm (Nomiya vd., 2004) aralığında rapor edilen aromatik ^{13}C NMR değerleri B3LYP yöntemi kullanılarak, 194.3020-129.2930 ppm aralığında hesaplanmıştır. HAchexim molekülünde ise 179.76-27.86 ppm (West vd., 1994; John vd., 2003) aralığında

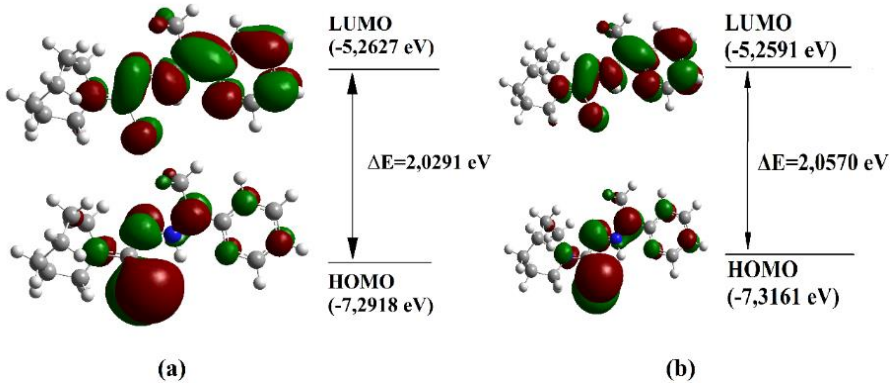
rapor edilen aromatik ^{13}C NMR değerleri B3LYP yöntemi kullanılarak, 198.3830-27.8665 ppm aralığında hesaplanmıştır. Tablo 4 ve Tablo 5'ten görüldüğü gibi, C3 atomu elektronegatif N ve S atomlarına koordine olduğu için NMR sinyali daha yüksek değerlere kaydığı açıkça görülmektedir. Her iki B3LYP ve HSEH1PBE yöntemleri ile yapılan hesaplamaların da deneysel değerlere yakın sonuçlar verdiği görülmektedir (Toprak, 2024).

3.3. Elektronik ve Doğrusal Olmayan Optik Özellikler

HFobcn ve HAchexim moleküllerinin elektronik soğurma HOMO ve LUMO enerjileri, B3LYP/6-311++G(d,p) ve HSEH1PBE/6-311++G(d,p) yöntemleri kullanılarak hesaplanmıştır. Her iki yöntemle elde edilen sınır moleküler orbitalleri sırasıyla Şekil 3 ve 4'te verilmiştir.



Şekil 3. HFobcn molekülünün (a) B3LYP, (b) HSEH1PBE yöntemleri ile elde edilen sınır moleküler orbitalleri



Şekil 4. Hachexim molekülünün (a) B3LYP, (b) HSEH1PBE yöntemleri ile elde edilen sınır moleküler orbitalleri

HFobcn ve Hachexim molekülleri için HOMO-LUMO enerji aralıklarının birbirine oldukça yakın değerde olduğu görülmektedir. Her iki yöntemle hesaplanan elektronik yapı parametreleri Tablo 6’da verilmiştir.

Tablo 6. HFobcn ve Hachexim moleküllerinin elektronik yapı parametreleri

Parametre	HFobcn		Hachexim	
	B3LYP	HSEH1PBE	B3LYP	HSEH1PBE
EHOMO (eV)	-7.2020	-7.2355	-7.2918	-7.3161
ELUMO (eV)	-5.2132	-5.2142	-5.2627	-5.2591
ΔE (eV)	1.9888	2.0213	2.0291	2.0570
η (eV)	0.9944	1.0107	1.0146	1.0285
g (eV)	6.2076	6.2249	6.2773	6.2876
m (eV)	-6.2076	-6.2249	-6.2773	-6.2876
S (1/eV)	1.0056	0.9894	0.9856	0.9723

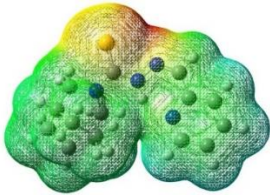
En yüksek dolu molekül orbital enerjileri (HOMO) ve en düşük boş molekül orbital enerjileri (LUMO) denge durumunda B3LYP ve HSEH1PBE yöntemleri ve 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 6’da görülmektedir. HOMO ve LUMO arasındaki enerji farkı HFobcn molekülü için 1.9888 ve 2.0213 eV, Hachexim molekülü için 2.0291 ve 2.0570 eV olarak hesaplanmıştır. Nispeten düşük olarak elde edilen HOMO-LUMO enerji aralığı molekül içinde yük geçişlerinin aktif olduğunun bir göstergesidir. B3LYP ve HSEH1PBE yöntemleri kullanılarak HFobcn ve Hachexim moleküllerinin doğrusal olmayan optik özellikleri de hesaplanmıştır. Elektron yoğunluğu fazla olan bölgeden az olan bölgeye doğru konjuge gruplar üzerinden gerçekleşen molekül içi yük transferleri, dipol moment (μ) ve kutuplanabilirlikte (α) artışlara neden olabilmektedirler. Yüksek

meritebe kutuplanabilirlikte (β) moleküler sistemlerin doğrusal olmayan optik özelliklerinin önemli bir ölçütü olup, herhangi bir moleküler sistemin β parametresinin yüksek olması, konjuge π sistemi boyunca elektronların hareketinden kaynaklanan molekül içi yük transferine işaret eder (Altalhi vd., 2021; Colthup vd., 1975). Kutuplanabilirlik değerleri için hesaplamalarda, α : 1 a.u.= $0,1482 \times 10^{-24}$ esu ve yüksek mertebeli kutuplanabilirlik değerleri β : 1 a.u.= $8,6393 \times 10^{-33}$ esu birim çevirme çarpanları kullanılmıştır.

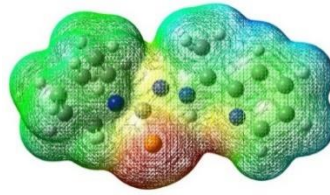
B3LYP seviyesi ile HFobcn ve HACHexim molekülüleri için dipol moment parametresi sırasıyla 7.7828 ve 5.1598 Debye olarak elde edilmiştir. Aynı seviye kullanılarak kutuplanabilirlik parametreleri ise sırasıyla 3.65×10^{-23} ve 3.92×10^{-23} esu olarak elde edilmiştir. Statik yüksek meritebe kutuplanabilirlik parametreleri de her iki molekül için sırayla 11.2887×10^{-30} ve 34.9799×10^{-30} esu olarak elde edilmiştir. Literatürde referans molekül olarak p-nitroanilin (pNA) için elde edilen β parametresi 9.2×10^{-30} esu olarak rapor edilmiştir (Novak vd., 2009). Bu sonuçlara göre incelenen her iki molekülün de doğrusal olmayan optik malzemeler için iyi adaylar olduğu söylenebilir. Doğrusal olmayan optik özelliklerin artmasında, moleküler yapıdaki aromatik halkalar arasındaki konjuge π bağlarının uzun olmasının etkili olabileceği düşünülmektedir (Toprak, 2024).

3.4. Moleküler Yüzey Özellikleri

Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP), moleküler davranışların reaktifliği, yapı aktifliği ve hidrojen bağlarını açıklamada kullanılan bir yöntemdir (Altalhi vd., 2021). HFobcn ve HACHexim molekülüleri için moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) yüzey haritaları, B3LYP ve HSEH1PBE yöntemleri ile hesaplanmış ve her iki yöntem sonuçları benzer olduklarından sadece B3LYP sonuçlarına göre 3 boyutlu moleküler elektrostatik potansiyel yüzey haritaları sırayla Şekil 5 ve Şekil 6'da verilmiştir.



Şekil 5. HFobcn molekülünün B3LYP yöntemi ile elde edilen MEP yüzeyi



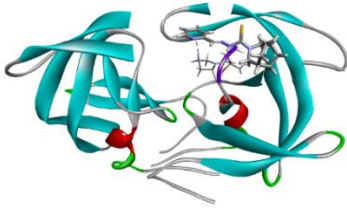
Şekil 6. HACHexim molekülünün B3LYP yöntemi ile elde edilen MEP yüzeyi

HFobcn ve HAchexim molekülleri için elektrostatik potansiyel aralıkları yaklaşık olarak sırasıyla -0.0594, - 0.0592 ve -0.0570 – 0.0571 au olarak elde edilmiştir. Her iki molekülde de kükürt atomu negatif elektrostatik potansiyel yoğunluğuna sahipken, N-H, aromatik ve metil grubu hidrojen atomlarının pozitif potansiyele sahip oldukları söylenebilir. Şekil 5 ve Şekil 6’da görüldüğü gibi her iki molekülün reaktif kısımları mavi ve kırmızı renkler ile simgelenmiştir. Buna göre, her iki molekülünde N-H grubu veya S atomu üzerinden etkileşim yapabilecekleri görülmektedir.

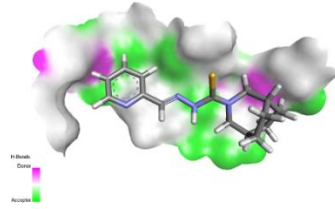
3.5. Moleküler Kenetlenme

HFobcn (2-Formylpyridine 3-azabicyclo nonylthiosemi-carbazone ($C_{15}H_{20}N_4S$)) ve HAchexim (2-Acetylpyridine 3-hexamethyleneiminyllthio semi-carbazone ($C_{14}H_{20}N_4S$)) moleküllerinin kararlı yapıları için, HIV II proteaz (Human Immunodeficiency Virus (HIV) II Protease (PDB Code: 1hsg)) arasındaki moleküler kenetlenme çalışmaları yapılmıştır. Literatürde, protein ve ligand-protein kompleks yapılarının kaydedildiği veri bankalarının öncüleri RCSB protein data bank (Berman vd., 2000) worldwide protein data bank (Berman vd., 2003) ve Uniprot (Consortium 2019) data bank kullanılmaktadır. Her iki moleküler kompleks için kullanılan protein yapıları RCSB den elde edilmiştir. RCSB PDB veri tabanı, çok büyük sayıda biyolojik makro moleküler yapıları içermekte olup, bir adet PDB dosyasına (1hsg) <https://www.rcsb.org/search> adresinden ulaşılmıştır (Kömürcü 2020).

HFobcn ligandı ile HIV II proteaz (Human Immunodeficiency Virus (HIV) II Protease (PDB Code: 1hsg)) arasındaki etkileşimler üç boyutlu olarak sırasıyla Şekil 7’de verilmiştir. HFobcn ligandı ile HIV II proteaz arasındaki etkileşim 2 boyutlu görüntüsünde, HFobcn ligandı biyolojik hedef yapıya hidrojen bağı, elektrostatik ve pi-alkil etkileşimleri vasıtasıyla etki ettiği söylenebilir. HFobcn ligandı HIV II proteaz’ın THR B:80 kalıntısı ile geleneksel hidrojen bağı etkileşimi oluşturduğu ve bu etkin etkileşimlerin ligand etkisinin hedefe aktarılması açısından önemlidir. Şekil 8’de ayrıca HFobcn ligandının hidrojen bağı aktif bölgeleri de görülmektedir.



Şekil 7. HFobcn ligandı ile HIV II proteaz arasındaki etkileşim



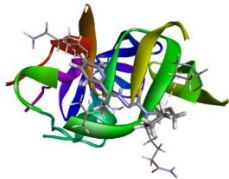
Şekil 8. HFobcn ligandı için H bağı aktif bölgeleri

Tablo 7’de HFobcn ligandı ile HIV II proteaz arasındaki etkileşimler için toplam bağlanma enerjisi -3.47 eV olarak verilmektedir. Bu enerji değerinin düşük olması ligand ile hedef yapı arasında etkili bir kordinasyon olduğu anlamına gelmektedir. Buna ek olarak, HFobcn ligandının HIV II proteaz üzerine minimum inhibisyon sabiti ise 2.87 mM olarak elde edilmiştir.

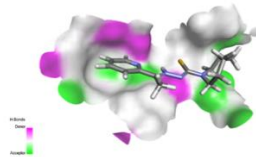
Tablo 7. HFobcn ligandı ile HIV II proteaz arasındaki etkileşim parametreleri

Parametreler	Değerler
Bağlanma enerjisi	-3.47 eV
Moleküller arası etkileşim enerjisi	-4.08 eV
Vdw-H Bağı-Ayrışma enerjisi	-4.08 eV
Elektrostatik enerji	0.00 eV
Inhibisyon etkisi	2.87 mM

HACHexim ligandı ile HIV II proteaz (Human Immunodeficiency Virus (HIV) II Protease (PDB Code: 1hsg)) arasındaki etkileşimler üç boyutlu olarak Şekil 9’da verilmiştir. HACHexim ile HIV II proteaz arasındaki etkileşim 2 boyutlu görüntüsünde, HACHexim ligandı biyolojik hedef yapıya hidrojen bağı, elektrostatik ve pi-alkil etkileşimleri vasıtasıyla etki etmektedir. HACHexim ligandı HIV II proteaz’ın GLN A:61 kalıntısı ile 1.99 Å uzunluğunda bir geleneksel hidrojen bağı etkileşimi oluşturduğu görülmektedir. Şekil 10’da ayrıca HACHexim ligandının hidrojen bağı aktif bölgeleri de görülmektedir.



Şekil 9. HACHexim ligandı ile HIV II arasındaki etkileşim



Şekil 10. HACHexim ligandı için H proteaz bağı aktif bölgeleri

Tablo 8’de HAchexim ligandı ile HIV II proteaz arasındaki etkileşimler için toplam bağlanma enerjisi -4.53 eV olarak verilmektedir. Bu enerji değerinin düşük olması ligand ile hedef yapı arasında etkili bir kordinasyon olduğu anlamına gelmektedir. Buna ek olarak, HAchexim ligandının HIV II proteaz üzerine minimum inhibisyon sabiti ise 477.02 μM olarak elde edilmiştir (Toprak, 2024).

Tablo 8. HAchexim ligandı ile HIV II proteaz arasındaki etkileşim parametreleri

Parametreler	Değerler
Bağlanma enerjisi	-4.53 eV
Moleküller arası etkileşim enerjisi	-4.54 eV
Vdw-H Bağı-Ayrışma enerjisi	-4.54 eV
Elektrostatik enerji	0.00 eV
İnhibisyon etkisi	477.02 μM

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

HFobcn (2-Formylpyridine 3-azabicyclo nonylthiosemi-carbazone ($\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{S}$)) ve HAchexim (2-Acetylpyridine 3-hexamethyleneiminythio semi-carbazone ($\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{S}$)) molekülleri için taban durumu geometrisi, titreşim frekansları, elektronik soğurma dalga boyları, ^1H ve ^{13}C NMR kimyasal değerleri B3LYP ve HSEH1PBE yöntemleri ile 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplanmıştır. Teorik hesaplamalarda her iki molekül için de sırasıyla, minimum enerjili-kararlı yapılar için geometri optimizasyonu yapıldı. Hesaplanan titreşim frekanslarının titreşim modları belirlendi ve deneysel sonuçlarla karşılaştırıldı. Elektronik ve doğrusal olmayan optik özellikler için HOMO ve LUMO enerjileri ve elektronik yapı parametreleri hesaplamalarında iki yöntemde de birbirine yakın değerler elde edildi. Özellikle her iki moleküler yapı için statik yüksek mertebe kutuplanabilirlik parametreleri kayda değer olarak hesaplanmıştır.

Tiyosemikarbazon içeren her iki kompleksin elektronik spektrumları, kararlı hal geometrileri esas alınarak gaz fazında zamana bağlı B3LYP (TD-B3LYP) metodu ile doğrusal olmayan optik (NLO) özellikler incelendi. E_{HOMO} (en yüksek dolu molekül orbital) ve E_{LUMO} (en düşük boş molekül orbital) enerjileri, denge durumu indüklenmiş dipol momentleri (μ) ile ortalama kutuplanabilirlik ($\langle\alpha\rangle$), yönelime bağlı ($\Delta\alpha$) ve yüksek mertebeli kutuplanabilirlik (β) değerleri hesaplanmıştır.

Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) hesaplamalarında Her iki komplekste de kükürt atomunun negatif elektrostatik potansiyel yoğunluğuna sahip oldukları belirlenmiştir. Yine moleküler komplekslerin ligandı biyolojik hedef yapıya, 1.99-2.58 Å aralığında değişen hidrojen bağı etkileşimi oluşturduğu ve pi-alkil etkileşimleri vasıtasıyla etki ettiği gözlenmiştir. Moleküler kenetlenme hesaplamalarında bağlanma enerjisinin yanı sıra, moleküller arası etkileşim enerjisi, Vdw-H bağı-ayırma enerjisi, elektrostatik enerjiler ve inhibisyon etkileri de belirlenmiştir. Bu kompleks moleküllerden HACHexim molekülün bağlanma, moleküller arası etkileşimi, Vander Waals enerjisi daha yüksek olduğundan, HFobcn kompleksine göre hedef yapıyla çok daha yoğun etkileşimlere girdiği şeklinde yorumlanabilir. Bu da biyolojik etkilerini hedef yapıya aktarma konusunda daha başarılı olacağını göstermektedir. İlave olarak, HFobcn molekülünün inhibisyon etkisi 2.87 hesaplanırken, HACHexim molekülünün inhibisyon etkisi 477.02 μM olarak hesaplanmıştır. HFobcn molekülünün inhibisyon etkisinin miliM mertebesindeyken HACHexim kompleksinin inhibisyon etkisinin mikroM mertebesinde olması, HACHexim kompleksinin hedef yapıyı daha düşük konsantrasyonlarda inhibe avantajını yansıtmaktadır. Bu sonuca göre HACHexim (2-Acetylpyridine 3-hexamethyleneiminylthio semi-carbazone ($\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{S}$)) molekülünün, ilaç üretimine katkı sağlayacak daha uygun tiyosemikarbazon kompleksi olabileceği söylenebilir.

Sonuç olarak, detayları yukarıda verilen kuantum mekanik hesaplamalar ile en düşük enerjili yapılardan elde edilen bağların titreşim frekansları, kimyasal kayma değerleri, elektronik geçişleri ve yoğunluk fonksiyonel teorisi metotları yardımıyla edilen teorik verilerin büyük ölçüde deneysel verilerle uyumlu olduğu görülmüştür. Elde edilen teorik hesaplama sonuçları bütün olarak değerlendirildiğinde, ulaşılabilir literatürdeki deneysel sonuçlar ile uyumlu olduğu ve tiyosemikarbazon içeren bu tür moleküllerin optimize geometrilerinin, ilaç endüstrisine oldukça önemli katkılar sağlayabilecektir.

KAYNAKÇA

- Acharya Prachi T., Bhavsar ZeelA., Jethava DivyaJ., Patel DhavalB., Patel HiteshD., (2021), A review on development of bio-active thiosemicarbazide derivatives: Recent advances, *Journal of Molecular Structure*, 1226, 129268.
- Amal A. Altalhi, Heba E. Hashem, Nabel A. Negm, Eslam A. Mohamed, Eman M. Azmyb, (2021), Synthesis, characterization, computational study, and screening of novel 1-phenyl-4-(2-phenylacetyl)-thiosemicarbazide derivatives for their antioxidant and antimicrobial activities, *Journal of Molecular Liquids*, 333, 115977.
- Altalhi, A. A., Hashem, H. E., Negm, N. A., Mohamed, E. A., & Azmy, E. M., (2021), Synthesis, characterization, computational study, and screening of novel 1-phenyl-4-(2-phenylacetyl)-thiosemicarbazide derivatives for their antioxidant and antimicrobial activities. *Journal of Molecular Liquids*, 333, 115977.
- Baldini M., Belicchi-Ferrari M., Bisceglie F., Pelosi G., Pinelli S., & Tarasconi P., (2003), Cu(II) Complexes with Heterocyclic Substituted Thiosemicarbazones: The Case of 5-Formyluracil. Synthesis, Characterization, X-ray Structures, DNA Interaction Studies, and Biological Activity, *Inorganic Chemistry*, 42(6), 2049-2055.
- Berman, H. M., Westbrook, J., Feng, Z., Gilliland, G., Bhat, T. N., Weissig, H., Shindyalov, I.N., & Bourne, P.E., (2000), The protein data bank, *Nucleic acids research*, 28(1), 235-242.
- Berman, H., Henrick, K., & Nakamura, H., (2003), Announcing the worldwide protein data bank, *Nature Structural & Molecular Biology*, 10(12), 980-980.
- Castiñeiras A., García-Santos I., Nogueiras S., Rodríguez-González I., and Rodríguez-Riobó R., (2014), Supramolecular interactions in biologically relevant compounds. 2-Pyrazineformamide thiosemicarbazones and some products of their cyclization,” *Journal of Molecular Structure*, vol. 1074, pp. 1-18.
- Colthup, N.B., Daly, L.H., and Wieberly, S.E., (1975), *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 2nd ed., ISBN:0-12-182552-3.
- Consortium, T.U., (2019), UniProt: a worldwide hub of protein knowledge, *Nucleic acids research*, 47(D1), D506-D515.
- Çiçek, E., (2016), Histon Deasetilaz (Hdac) İnhibitörü Olan Bazı Hidroksamik Asit Türevlerinin Bağlanma Özelliklerinin Moleküler Kenetlenme Yöntemiyle Teorik Olarak İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi*.
- Çobanoğlu, S., (2005), Substitue Tiyosemikarbazon ve Tiyadiazollerin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü, Yıldız Teknik Üniversitesi*.

- Danuta, S.K., Philip, C.S., Paul, V., Bernhardt, Richardson, D.R. (2007). Design, Synthesis, And Characterization Of New Iron Chelators With Anti-Proliferative Activity: Structure-Activity Relationships Of Novel Thiohydrazone Analogues. *J Med Chem.*, 50(24), 6212-6225.
- Dias, R., de Azevedo, J., & Walter, F., (2008), Molecular docking algorithms. *Current drug targets*, 9(12), 1040-1047.
- Dias, L.C., de Lima, G.M., Pinheiro, C.B., Nascimento, M.A.C., Bitzer, & R.S., (2017), Molecular and supramolecular properties of nitroaromatic thiosemicarbazones: Synthesis, spectroscopy, X-ray structure elucidation and DFT calculations, *Journal of Molecular Structure*, 1131, 79-86.
- Güder Aytaç, Öztürk Nuri, Alaşalvar Can, Gökce Halil, Menteşe Emre, Bektaş Hakan, Albay Canan, (2022), Structural, spectral, bioactivity, antioxidant and molecular docking (with SARS-CoV-2) analyses on a new synthesized thiosemicarbazide derivative”, *Indian Journal of Chemistry*, Vol. 61, 878-894.
- Güner, O.F., (2000), Pharmacophore perception, development, and use in drug design, *International University Line, La Jolla, California, USA*, ISBN: 0-9636817-6-1.
- Han M. Ihsan, Ince Ufuk, Gözde Gündüz Miyase, Coşkun G. Pelin, Birgül Kaan, Doğan Şengül Dilem, Güniz KüçükğüzeS. I, (2022), Synthesis, antimicrobial evaluation and molecular modeling studies of novel thiosemicarbazides/semicarbazides derived from p -aminobenzoic acid, *Journal of Molecular Structure*, 1261, 132907.
- Huang, H. J., Yu, H. W., Chen, C. Y., Hsu, C. H., Chen, H. Y., Lee, K. J., ... & Chen, C. Y. C., (2010), Current developments of computer-aided drug design, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 41(6), 623-635.
- John, R.P., Sreekantha, A., Prathapachandra Kurupa, M.R.P., Usman, A., Ibrahim, A.R., & Fun, H.K., (2003), Spectral studies and structure of a 2-hydroxyacetophenone 3-hexamethyleneiminyl thiosemicarbazone(-2) copper(II) complex containing 1,10-phenanthroline, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 59, 1349-1358.
- Kapil Ganorkar, Soham Mukherjee, Piyush Singh, Sujit Kumar Ghosh (2021), Stabilization of a potential anticancer thiosemicarbazone derivative in Sudlow site I of human serum albumin: In vitro spectroscopy coupled with molecular dynamics simulation, *Biophysical Chemistry*, 269, 106509.
- Kılıç Cıkla, I., Güveli, Ş., Yavuz, M., Bal Demirci, T., & Ülküseven, B., (2016), 5-Methyl-2-hydroxy-acetophenone-thiosemicarbazone and its nickel (II) complex: Crystallographic, spectroscopic (IR, NMR and UV) and DFT studies. *Polyhedron*, 105, 104-114.

- Klayman D.L., Bartosevich J.F., Griffin T.S., Mason C.J., & Scovill J.P., (1979), 2-Acetylpyridine thiosemicarbazones. 1. A new class of potential antimalarial agents, *Journal of Medicinal Chemistry*, 22 (7), 855-862.
- Kozyra Paweł, Korga-Plewko Agnieszka, Karczmarzyk Zbigniew, Hawrył Anna, Wysocki Waldemar, Człapski Michał, Iwan Magdalena, Ostrowska-Le'sko Marta, Fornal Emilia and Pitucha Monika, (2022), Potential Anticancer Agents against Melanoma Cells Based on an As-Synthesized Thiosemicarbazide Derivative, *Biomolecules*, 12, 151.
- Kömürcü, E. N., (2020), Antiepileptik ilaç etken maddelerinin yapı aktivite ilişkilerinin moleküler kenetleme yöntemi ile araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü, Kastamonu Üniversitesi*.
- Lengauer, T., Rarey, M., (1996), Computational methods for biomolecular docking, *Current opinion in structural biology*, 6(3), 402-406.
- Lobana T.S., Sharma R., Bawa G., & Khanna S., (2009), Bonding and structure trends of thiosemicarbazone derivatives of metals-An overview, *Coordination Chemistry Reviews*, 253(7-8), 977-1055.
- Lobana T.S., Indoria S., Sharma M., Nandi J., Jassal A.K., Hundal M.S., and Castineiras A., (2014), Synthesis, structure and spectroscopy of mono- and di-nuclear copper (I) complexes incorporating anionic thiophene based thiosemicarbazones-first examples," *Polyhedron*, vol. 80, pp. 34-40.
- Manaf Abdul, Khan Momin, Zaman Khair, Ali Mahboob, Khalid Faima Alam, Khan Mohammed and Ali Basharat, (2021), Synthesis, Characterization and antioxidant activities of Semicarbazide and Thiosemicarbazide Derivatives, *Journal of The Chemical Society of Pakistan*, V. 43, 475-483. doi.org/10.52568/000592/JCSP/43.04.2021.
- Mlahi M.R., Azhari S.J., El-Asmy A.A., and Mostafa M.M., (2015), Comparative spectroscopic and DFT calculations of binary and ternary complexes derived from 4-allyl-1-(2-hydroxybenzoyl) thiosemicarbazide (L1) and 2, 2'-dipyridyl, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 134, pp. 465-472.
- Nomiya, K., Sekino, K., Ishikawa, M., Honda, A., Yokoyama, M., Kasuga, N.C., Yokoyama, H., Nakano, S., & Onodera, K., (2004), Syntheses, crystal structures and antimicrobial activities, of monomeric 8-coordinate, and dimeric and monomeric 7-coordinate bismuth(III) complexes with tridentate and pentadentate thiosemicarbazones and pentadentate semicarbazone ligands, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 98, 601-615.
- Novak, P., Pičuljan, K., Hrenar, T., & Smrečki, V., (2009), Structure and Hydrogen Bonding Interactions in Methoxysalicylaldehyde Thiosemicarbazone Derivatives in Solution by NMR and DFT Methods. *Croatica Chemica Acta*, 82(2), 477-483.

- Pekparlak A., Tamer O., Kanmazalp S.D., Berber, N., Arslan M., Avcı D., Dege N., Tarcan E., Atalay Y., (2018), Crystal structure, spectroscopic (FT-IR, ^1H and ^{13}C NMR) characterization and density functional theory calculations on Ethyl 2- (dichloromethyl)-4-methyl-1-phenyl-6-thioxo-1,6-dihydropyrimidine-5-carboxylate", *Journal of Molecular Structure*, vol. 1171, pp.762-770.
- Perutz, M.F., (1978), Electrostatic effects in proteins, *Science*, 201(4362): 1187-1191.
- Politzer, P., Laurence, P.R., & Jayasuriya, K., (1985), Molecular electrostatic potentials: an effective tool for the elucidation of biochemical phenomena, *Environmental health perspectives*, 61, 191.
- Rabia Basri, Muhammad Khalid, Zahid Shafiq, Muhammad Suleman Tahir, Muhammad Usman Khan, Muhammad Nawaz Tahir, Muhammad Moazzam Naseer and Ataulpa Albert Carmo Braga, (2020), Exploration of Chromone-Based Thiosemicarbazone Derivatives: SCXRD/ DFT, Spectral (IR, UV-Vis) Characterization, and Quantum Chemical Analysis, *ACS Omega*, 5, 30176–30188.
- Richardson, D.R., Sharpe, P.C., Lovejoy, D.B., Senaratne, D., Kalinowski, D.S., Islam, M., Bernhardt, P.V. (2006), Dipyrindyl Thiosemicarbazone Chelators with Potent and Selective Antitumor Activity Form Iron Complexes with Redox Activity. *J. Med. Chem.*, 49(22), 6510-21.
- Rodriguez-Argüelles M.C., Silva E.C.L., Sanmartin J., Pelagatti P., & Zani F., (2005), Copper complexes of imidazole-2-, pyrrole-2- and indol-3-carbaldehyde thiosemicarbazones: Inhibitory activity against fungi and bacteria, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 99 (11), 2231-2239.
- Samigullina A. I., Krutov I. A., Gavrilov E. L. and Gubaid A. T., (2021), Conformational Behavior of N1-(Diphenylphosphoryl)acetyl-N4-phenyl-thiosemicarbazide in Various Crystal Environments, *Crystallography Reports*, Vol. 66, No. 3, pp. 433–440,
- Scovill J.P., Klayman D.L., & Franchino C.F., (1982), 2-Acetylpyridine thiosemicarbazones. 4. Complexes with transition metals as antimalarial and antileukemic agents, *Journal of Medicinal Chemistry*, 25 (10), 1261-1264.
- Shinde, V. B., Mhaldar, P. M., Chhowala, T. N., Mirzaei, M., Ghotekar, S. K., Rashinkar, G. S., & Pore, D. M., 2022, An efficient Brønsted acid ionic liquid catalyzed synthesis of novel spiro 1, 2, 4-triazolidine-5-thiones and their photoluminescence study. *Journal of Molecular Structure*, 1249, 131528.
- Shoichet, B.K., Kuntz, I. D., & Bodian, D.L., (1992), Molecular docking using shape descriptors, *Journal of computational chemistry*, 13(3), 380-397.
- Sliwoski, G., Kothiwale, S., Meiler, J., & Lowe, E. W., (2014), Computational methods in drug discovery, *Pharmacological reviews*, 66(1), 334-395.

- Süleymanoğlu M., (2017), Potansiyel Bir Antikanser İlacı Olarak Sentezlenen Bazı Tiyosemikarbazon Türevlerinin Farmakokinetik ve Sitotoksik Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, *Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Üniversitesi*.
- Tamer, Ö., (2016), 2-Piridinkarboksilik Asit İçeren Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi, Yapılarının Analizi ve Doğrusal Olmayan Optik Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya Üniversitesi*.
- Thiriort, E., Monard, G., (2009), Combining a genetic algorithm with a linear scaling semiempirical method for protein–ligand docking, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 898(1-3), 31-41.
- Toprak M., (2024), Tiyosemikarbazit İçeren Moleküllerin Geometrik, Spektroskopik, Lineer Olmayan Optik Özelliklerinin Teorik İncelenmesi. Doktora Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Üniversitesi*.
- Toprak M., Tamer Ö., Daylan Esmer G., (2023), 2-Formilpiridin N(4)-Metil Tiyosemikarbazon ve 2-Asetilpiridin N(4)-Etil Tiyosemikarbazon Moleküllerinin Teorik Olarak İncelenmesi. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 11, 1747-1757.
- Walker, S. D., McEldowney, S., (2013), Molecular docking: A potential tool to aid ecotoxicity testing in environmental risk assessment of pharmaceuticals, *Chemosphere*, 93(10), 2568-2577.
- Warshel, A. (1981), Electrostatic basis of structure-function correlation in proteins, *Accounts of chemical research*, 14(9): 284-290.
- Weinstein, H.M., Srebrenik, S., Cohen, S., & Sokolovsky, M., (1975), A theoretical and experimental study of the semirigid cholinergic agonist 3-acetoxyquinuclidine, *Molecular Pharmacology*, 11(5): 671-689.
- West, D.X., Ooms, C.E., Saleda, J.S., Gebremedhin, H., & Liberta, A.E., (1994), Copper(II) and nickel(II) complexes of 2-formylpyridine 3-piperidinyl-, 3-hexamethyleneiminyl- and 3-azabicyclo[3.2.2]nonylthiosemicarbazones, *Transition Metal Chemistry*, 19, 553-558.
- West, D.X., Bain, G.A., Butcher, R. J., Jasinski, J.P., Li, Y., Pozdniakiv, R.Y., Martinez, J.V., Toscano, R.A., & Ortega, S.H., (1996), Structural studies of three isomeric forms of heterocyclic N (4)-substituted thiosemicarbazones and two nickel (II) complexes, *Polyhedron*, 15(4), 665-674.
- Whitnall, M., Howard, J., Ponka, P., Richardson, D.R. (2006). A class of iron chelators with a wide spectrum of potent antitumor activity that overcomes resistance to chemotherapeutics. *PNAS*, 103(40), 14901–14906.
- Yousef T. A., El-Gammal O.A., Ahmed S.F., and Abu El-Reash G.A., (2014), Structural, DFT and biological studies on Co(II) complexes of semi and

thiosemicarbazide ligands derived from diketo hydrazide, *Journal of Molecular Structure*, vol. 1076, pp. 227–237.

BÖLÜM 8

BeFeAl YARI HEUSLER ALAŞIMININ SPİNTRONİK VE TERMAL UYGULAMALAR İÇİN UYGUNLUĞUNUN DFT İLE İNCELENMESİ

Dr. Öğr. Üyesi Erol ALBAYRAK¹

DOI: <https://dx.doi.org/10.5281/zenodo.17281113>

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. Giriş

Heusler alaşımları, yüksek mekanik dayanımları, manyetik özellikleri ve elektronik bant yapılarının mühendislik açısından ayarlanabilir olması nedeniyle bilimsel ve endüstriyel araştırmalarda büyük ilgi görmektedir. 1903 yılında Friedrich Heusler tarafından keşfedilen bu intermetalik bileşikler, ilginç manyetik özellikleriyle dikkat çekmiştir. Özellikle, manyetik olmayan bileşenlerden oluşmalarına rağmen ferromanyetik davranış sergileyebilmeleri, bu alaşımların fiziksel temellerini anlamak açısından önem arz etmektedir. Heusler alaşımları genel olarak tam (full) ve yarı (half) Heusler olmak üzere iki ana gruba ayrılmaktadır. Tam Heusler alaşımları X_2YZ formülüyle ifade edilirken, yarı-Heusler alaşımları XYZ formülüne sahiptir ve kristal yapılarında bir atomik boşluk içerir. Bu eksiklik, elektronik bant yapısının mühendislik açısından kontrol edilebilmesini sağlayarak spintronik, termoelektrik ve manyetik uygulamalarda avantaj sunmaktadır (*Gupta & Seh, 2021*). Yarı-Heusler alaşımlarının yüksek Curie sıcaklıkları, yarı metallerdeki spin polarizasyonu ve düşük termal iletkenlikleri, onları yüksek verimli termoelektrik malzemeler ve manyetik veri depolama aygıtları için ideal birer aday haline getirmektedir. Bu bağlamda, BeFeAl yarı-Heusler alaşımı, önemli bazı özellikleriyle dikkat çeken bir sistemdir. Berilyum (Be), düşük atom ağırlığı ve yüksek mekanik dayanıklılığı sayesinde alaşımın hafif ve sağlam olmasını sağlarken, demir (Fe) malzemeye manyetik özellik kazandırmaktadır. Alüminyum (Al) ise kimyasal kararlılığı artırarak yapısal bütünlüğü desteklemektedir (*Nembach, 2000*). Bununla birlikte yapılan birçok çalışmada BeFeAl alaşımı içerisindeki zehirli doğaya sahip Be elementi gibi kimyasalların çevreye, bitkilere ve dolayısı ile bitki örtüsüne ve canlılara yapmış olduğu etkiler ele alınmıştır (*Özdemir ve arkadaşları, 2012, 2015; Sepet ve arkadaşları, 2014, 2020*). Bu alaşımın sentezlenerek deneysel çalışılması durumunda Berilyumun çevreye ve canlılara verebileceği zararlar dikkate alınarak çalışma yapılmalıdır.

Ancak, BeFeAl'nin elektronik, manyetik ve termodinamik özellikleri üzerine yapılan çalışmalar oldukça sınırlıdır. Bu çalışma, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) (*Duan ve ark., 2014*) tabanlı hesaplamalarla BeFeAl'nin elektronik, manyetik, mekanik ve termodinamik özelliklerini kapsamlı bir şekilde analiz etmeyi amaçlamaktadır. Öncelikle bant yapısı ve durum yoğunluğu (DOS) analiz edilerek malzemenin metalik veya yarı iletken

karakter taşıyıp taşımadığı belirlenmiştir. Elastik sabitler ve mekanik modüller kullanılarak mekanik dayanıklılığı, manyetik moment hesaplamaları ile malzemenin manyetik durumu değerlendirilmiştir. Ayrıca, Debye sıcaklığı ve serbest enerji hesaplamalarıyla termodinamik kararlılığı incelenmiştir. BeFeAl'nin incelenmesi birçok açıdan önem arz etmektedir. İlk olarak, bu malzeme üzerine yapılan çalışmaların sınırlı olması, elde edilen bulguların literatüre önemli katkılar sunmasını sağlamaktadır. İkinci olarak, BeFeAl'nin elektronik bant yapısı ve manyetik momenti detaylandırılarak manyetik depolama ve spintronik uygulamalarda kullanılıp kullanılamayacağı değerlendirilmiştir. Üçüncü olarak, mekanik ve termodinamik özellikleri incelenerek yüksek sıcaklık uygulamalarındaki performansı değerlendirilmiştir. Bu kapsamlı analizler, BeFeAl'nin ileri teknoloji uygulamalarında kullanılma potansiyelini anlamak açısından önemli bir temel oluşturacaktır. Özellikle spintronik ve manyetik veri depolama teknolojilerindeki olası rolü, bu alaşımın gelecekteki araştırmalarda daha fazla incelenmesine olanak sağlayacaktır.

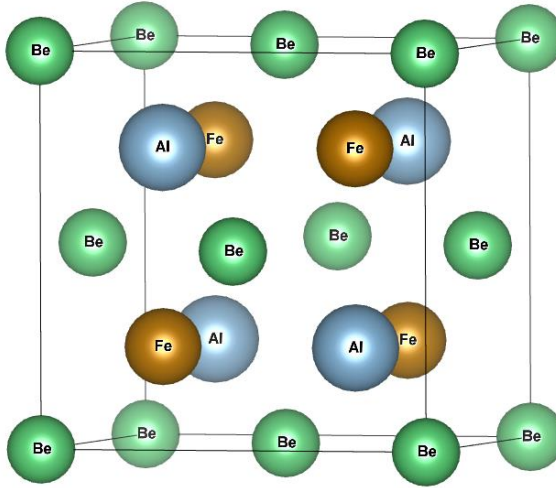
2. YÖNTEM

Bu çalışmada, BeFeAl yarı-Heusler alaşımının yapısal, elektronik, elastik ve termal özellikleri detaylı olarak incelenmiş ve teknolojik uygulamalar için potansiyeli değerlendirilmiştir. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) tabanlı hesaplamalar, Quantum ESPRESSO (QE) paket programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Marini ve ark., 2023). QE, malzeme biliminde yaygın olarak kullanılan açık kaynaklı bir yazılım olup, düzlem dalga tabanlı DFT hesaplamaları için geliştirilmiştir (Giannozzi ve arkadaşları, 2020). Hesaplamalar sırasında, malzemenin kararlı durumunun belirlenebilmesi için minimum enerji konfigürasyonu elde edilmiştir. Bunun için, elektronik taban durum yük yoğunluğu ve değiş-tokuş korelasyon potansiyelinin hesaplanması gerekmektedir. Bu amaçla, değiş-tokuş korelasyon potansiyelinin belirlenmesinde Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE-GGA) genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı kullanılmıştır (Perdew, Burke ve Ernzerhof, 1996). Atomların çekirdek ve değerlik elektronları arasındaki etkileşimleri tanımlamak için ultrasoft psödopotansiyeller kullanılmıştır. Dalga fonksiyonlarının kinetik enerji kesme değeri 40 Ry, elektronik yük yoğunluğu kesme değeri ise 400 Ry olarak seçilmiştir. Fermi yüzeyi civarındaki

hesaplamalar için Smearing yöntemi kullanılmış ve Smearing parametresi 0.05 Ry olarak ayarlanmıştır. BeFeAl alaşımına ait elastik sabitlerin ve termodinamik özelliklerin belirlenmesi için Thermo Pw (TP) programı kullanılmıştır. Elastik sabitler, alaşıma uygulanan basınca karşı sistemin tepkisini belirlemek için hesaplanmış, bozulmuş ve bozulmamış kristal yapıların enerji farkları kullanılarak belirlenmiştir (Corso, 2016; Örnek ve arkadaşları, 2021). Elde edilen elastik sabitler ile bulk modülü, kayma modülü ve Young modülü hesaplanarak alaşımın mekanik özellikleri değerlendirilmiştir. Termodinamik hesaplamalar, Debye modeli temel alınarak gerçekleştirilmiştir. Debye sıcaklığı, serbest enerji ve ısı kapasitesi hesaplanarak BeFeAl'nin termal kararlılığı incelenmiştir. Bu analizler, alaşımın yüksek sıcaklık uygulamalarındaki stabilitesini değerlendirmek için kullanılmıştır.

3. BULGULAR

3.1. Yapısal Özellikler



Şekil 1. F-43m uzay grubunda atomik dizilime sahip BeFeAl alaşımının temsili birim hücre yapısı.

F-43m uzay grubuna ait atomik dizilime sahip olan BeFeAl alaşımı diğer Yarı Heusler alaşımlar gibi $C1_b$ yapıda kristalleşir. Alaşımın birim hücre yapısının anlaşılması birçok özelliğini belirlemede önemli rol oynar. Bu yüzden

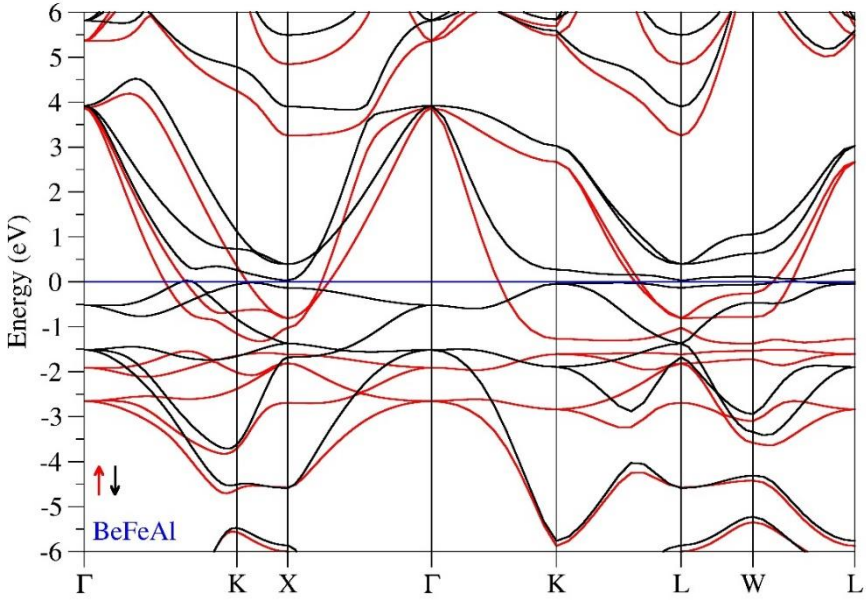
modellenen alaşım içerisindeki atomik konumlar alaşımın mekanik kararlılığını sağlamak amacıyla; Be (0,0,0), Al (1/4, 1/4, 1/4), Fe (3/4, 3/4, 3/4) olarak tercih edilmiştir. Şekil 1’de alaşıma ait temsili birim hücre yapısı temsili olarak gösterilmektedir.

Alaşımın kararlı durum optimize örgü sabitini hesaplamak için öncelikle alaşıma ait en düşük enerji seviyesi hesaplandı. Bu enerji seviyesine karşılık gelen optimize örgü sabiti literatürde ilk kez $a_0 = 5.212 \text{ Å}$ olarak hesaplandı.

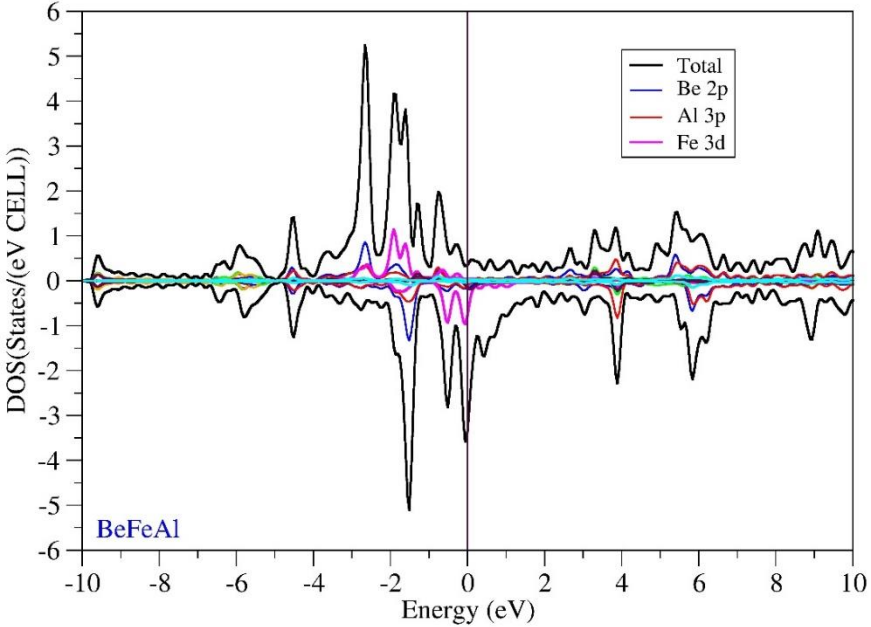
3.2. Elektronik Özellikler

Şekil 2’deki BeFeAl’nin bant yapısı incelendiğinde, Fermi seviyesinde belirgin bir boşluk olmadığı, yani malzemenin yarı iletken karakter sergilemediği görülmektedir. Bant yapısında iletkenliğe katkı sağlayan bantların varlığı, BeFeAl’nin metalik bir malzeme olduğunu desteklemektedir. Bant yapısında spin-yukarı (spin-up) ve spin-aşağı (spin-down) kanallarında farklılıklar gözlemlenmektedir, bu da malzemenin manyetik özelliğe sahip olduğunu göstermektedir. Spin-up ve spin-down kanallarındaki bant yapısının benzerlik göstermesi, BeFeAl’nin tam bir spin polarizasyonuna sahip olmadığını, ancak ferromanyetik metalik özellikler taşıdığını ortaya koymaktadır.

Şekil 3’teki Toplam ve kısmi DOS analizleri, Fermi seviyesinde yüksek yoğunlukta durum bulunduğunu ve metalik karakter taşıdığını desteklemektedir. Özellikle Fe 3d orbitalleri, enerji bandı boyunca baskın bir rol oynarken, Be ve Al orbitalleri daha düşük seviyelerde katkı sağlamaktadır.



Şekil 2. BeFeAl alaşımına ait elektronik bant grafiği.



Şekil 3. BeFeGa alaşımına ait durumların yoğunluğu (DOS) grafiği.

Fe 3d orbitalleri, özellikle Fermi seviyesi çevresinde büyük bir durum yoğunluğu oluşturarak malzemenin manyetik karakterinin ana belirleyicisi

olmuştur. Be 2p orbitalleri, sistemin daha alt enerji seviyelerinde etkili olup, doğrudan Fermi seviyesi çevresine belirgin bir katkı sunmamaktadır. Al 3p orbitalleri, iletkenlik bandına belirli bir etki yaparak malzemenin genel elektronik özelliklerini şekillendirmektedir. Bu veriler, Fe atomlarının BeFeAl'nin manyetik özelliklerini domine ettiğini ve Be ile Al atomlarının elektronik yapı üzerindeki etkisinin daha çok hibritleşme ile sınırlı olduğunu göstermektedir. BeFeAl için yapılan manyetik hesaplamalar, toplam manyetik momentin 1.55 Bohr magnetonu (μ_B) olduğunu göstermektedir. Fe atomları, manyetik momentin büyük bölümünü oluştururken, Be ve Al atomları bu manyetik davranışa doğrudan büyük bir katkı sunmamaktadır. Elektronik bant yapısı ve DOS analizlerinden elde edilen veriler, BeFeAl'nin ferromanyetik karakter taşıdığını ve belirgin bir spin polarizasyonu sergilediğini desteklemektedir. Spin-up ve spin-down kanallarındaki durum yoğunluğu farklılıkları, malzemenin manyetik olarak yönlendirilmiş bir yapıya sahip olduğunu doğrulamaktadır. Bu sonuçlar, BeFeAl'nin spintronik malzemeler arasında değerlendirilmesini ve manyetik veri depolama sistemleri için aday bir bileşik olabileceğini göstermektedir. Yarı iletken özellik göstermemesi, ancak ferromanyetik metal olması nedeniyle manyetik sensörler ve manyetik belleklerde kullanılabilecek bir malzeme olarak düşünülebilir.

3.3. Elastik Özellikler

Malzemelerin elastik davranışlarını belirlemek için çeşitli elastik sabitler ve mekanik modüller kullanılır. Kristal yapılarına bağlı olarak malzemelerin mekanik özellikleri farklılık gösterir. Özel olarak kübik kristal yapılara sahip malzemeler için C_{11} , C_{12} ve C_{44} elastik sabitleri temel elastisite parametreleridir. Bu sabitler, malzemenin elastik enerji yoğunluğu fonksiyonunun ikinci mertebeden türevleri olup, gerilme ve şekil değişimi arasındaki bağıntıyı tanımlar. C_{11} boyuna elastisite modülü olarak bilinir ve tek eksenli gerilmeye karşı malzemenin verdiği tepkiyi açıklar ve normal yönlerdeki rijitliği temsil eder. C_{12} yan elastisite modülüdür ve bir yöndeki gerilmeye, dik yönde oluşan deformasyonun etkisini ifade eder. Malzemenin izotropiklikten sapmasını gösterir. C_{44} kayma gerilmelerine karşı malzemenin direncini temsil eder (Kudela ve ark., 2021). Atomik bağların kaymaya karşı direnciyle doğrudan ilişkilidir. Bulk modülü (B) bir malzemenin hidrostatik basınca karşı

sıkışabilirliğini gösterir. Kübik kristal yapılar için denklem 1'deki formülle hesaplanır:

$$B = \frac{2C_{12} + C_{11}}{3} \quad (1)$$

Yüksek bulk modülü, malzemenin hacimsel değişime karşı dirençli olduğunu gösterir. Young modülü (E) malzemenin eksenel gerilmeye karşı rijitliğini belirler. Malzemenin sertliğini belirlemekte bir ölçüt olarak kullanılabilir. Denklem 2'deki formülle hesaplanır.

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (2)$$

Kayma modülü (G) Malzemenin kayma gerilmelerine karşı direncini gösterir. Kayma modülünün yüksek olması şekil değişimine karşı daha dirençli olduğunu gösterir. Denklem 3'teki ifade ile hesaplanır.

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

Poisson oranı Boyuna gerilmeye karşı enine büzülmenin oranıdır. Malzemenin deformasyon karakteristiğini belirleyen önemli bir parametredir. Denklem 4'te verilen formülle hesaplanır.

$$\sigma = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{E}{3B} \right) \quad (4)$$

Bulk modülünün Kayma modülüne oranı malzemenin gevrek veya sünek olup olmadığını anlamaya yarayan bir parametredir. Pugh Oranı olarak da bilinir. Oran <1.75 ise malzeme gevrek, oran >1.75 ise sünek davranış gösterir. Anizotropi faktörü kristal yapının yön bağımlılığını ve elastik anizotropisini belirler. Anizotropi faktörü 1 ise malzeme izotropik, 1'den farklı ise de anizotropik özellik gösterir. Denklem 5'te verildiği gibi hesaplanır.

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (5)$$

Mekanik kararlılık, bir malzemenin dış kuvvetler ve çevresel etkiler altında şeklini ve yapısını koruma yeteneğini ifade eder. Bu özellik, mukavemet, sertlik, tokluk ve elastiklik gibi mekanik faktörlerle belirlenir. Mekanik kararlılığı etkileyen temel unsurlar arasında malzemenin mikroyapısı, atomlar arası bağlanma kuvvetleri, sıcaklık ve basınç gibi dış etkiler ile üretim sürecinden kaynaklanan iç gerilmeler bulunur. Malzeme türüne bağlı olarak, metaller genellikle yüksek dayanıklılığa sahipken, seramikler sert ve kırılıgandır, polimerler ise hafif ve esnek olmasına rağmen kimyasal etkilere karşı daha hassastır. Kompozit malzemeler ise birden fazla malzemenin avantajlarını bir araya getirerek mekanik kararlılığı artırabilir. Mekanik dayanımı artırmak için ısıtma işlemi, alaşımlama, yüzey sertleştirme ve kompozit malzeme kullanımı gibi yöntemler uygulanabilir. Bu sayede malzemeler, aşınma, yorulma ve deformasyona karşı daha dirençli hale getirilerek ömürleri uzatılabilir. Heusler alaşımları için mekanik kararlılığın ölçütü Born kararlılık kriterleridir (Örnek, 2017). Born kararlılık kriterleri ifadesi denklem 6'da verilmiştir.

$$C_{44} > 0; C_{11} - C_{12} > 0; C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad (6)$$

BeFeAl alaışımının mekanik kararlılığını anlamak için elastik sabitleri hesaplanarak Born kriterlerinde yerine yazıldı. Hesaplanan elastik sabitleri Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. BeFeAl alaışımı için hesaplanan elastik sabitleri (C_{11} , C_{12} ve C_{44} ; GPa)

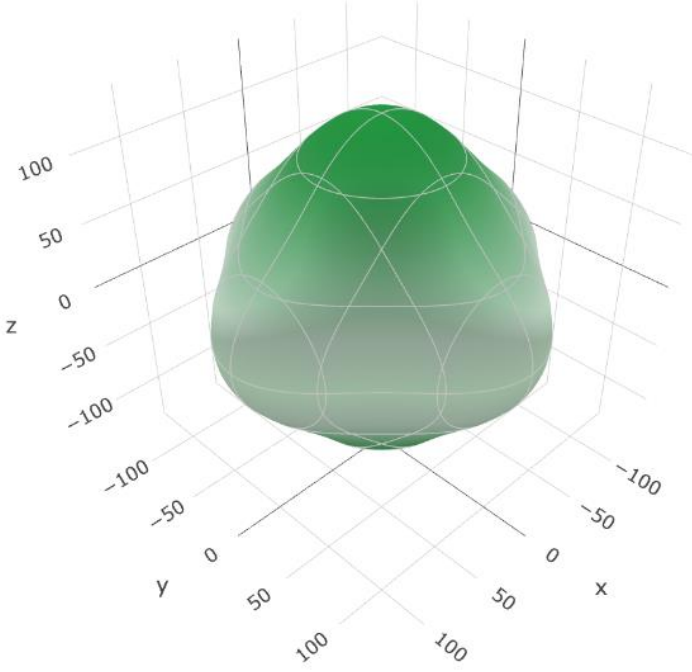
Malzeme	C_{11}	C_{12}	C_{44}
BeFeAl	173.63	74.69	38.12

Hesaplanan elastik sabitleri Born denkleminde yerine yazılarak alaışımın mekanik olarak kararlı olduğu anlaşıldı. Daha sonra bu sabitler kullanılarak malzemenin elastik özelliklerini anlamak için B , E , G modülleri, Poisson oranı ve anizotropi faktörleri hesaplandı. Bu değerler Tablo 2 de verilmiştir.

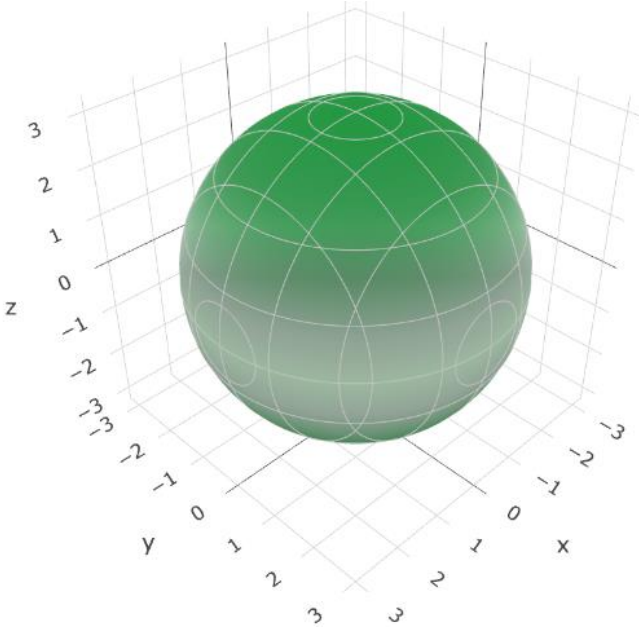
Tablo 2. BeFeAl alaşımı için hesaplanmış Bulk Modülü (B ; GPa), Kayma modülü (G ; GPa), Young modülü (E ; GPa), B/G oranı, poisson oranı (σ), Anizotropi faktörü (A).

Malzeme	B	G	E	B/G	σ	A
BeFeAl	107.67	42.32	112.24	2.544	0.3262	0.772

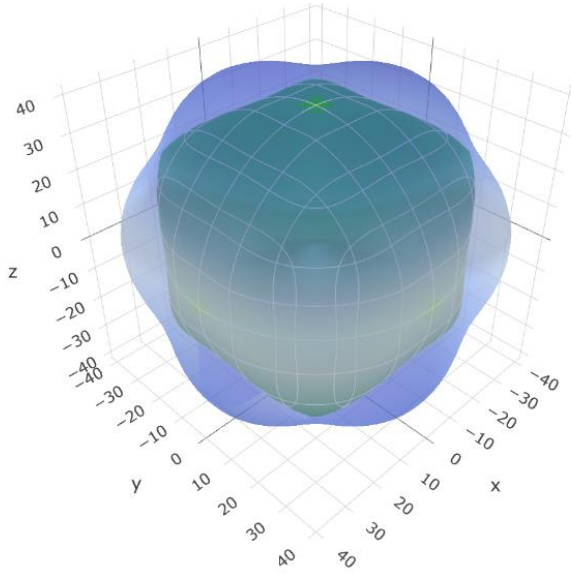
Bu bilgiler ışığında; BeFeAl alaşımı, sahip olduğu mekanik özellikler itibarıyla sünek ve dayanıklı bir yapı sergilemektedir. Bulk modülünün 107.67 GPa değeri, malzemenin yüksek sıkıştırma dayanımına sahip olduğunu gösterirken, kayma modülünün 42.32 GPa ve Young modülünün 112.24 GPa değerleri malzemenin orta seviyede rijitlik ve elastikiyet sunduğunu göstermektedir. B/G oranının 2.544 olması, malzemenin sünek karakterde olduğunu, kırılğan bir yapıya sahip olmadığını gösterir. Poisson oranının değeri 0.3262 ise malzemenin elastik deformasyon altında genleşme davranışını destekleyen bir yapı sunduğunu göstermektedir. Anizotropi faktörünün değerinin 1'den farklı ama 1 değerine yakın oluşu malzemenin izotropiye yakın olduğunu, ancak yönlenmeye bağlı olarak farklı mekanik özellikler gösterebileceğini işaret eder. Genel olarak BeFeAl alaşımı, yüksek dayanım ve sünek yapıyı bir arada sunarak, farklı mühendislik uygulamaları için uygun bir seçenek oluşturmaktadır. Alaşımın bazı niceliklerinin yöne bağlılığı ELATE kodları kullanılarak Şekil 4, 5, 6 ve 7'de verilmiştir (Gaillac ve ark., 2016).



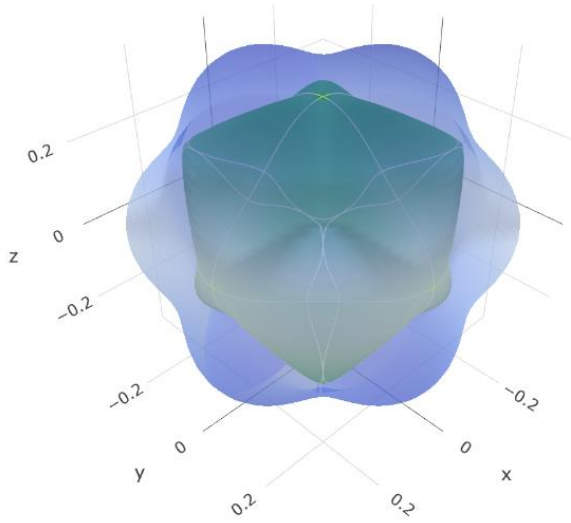
Şekil 4. BeFeAl alaşımlarının Young modülünün yöne bağımlı değişimi.



Şekil 5. BeFeAl alaşımlarının doğrusal sıkışabilirliğinin yöne bağımlı değişimi.



Şekil 6. BeFeAl alaşımasının Kayma modülünün yöne bağımlı değişimi.

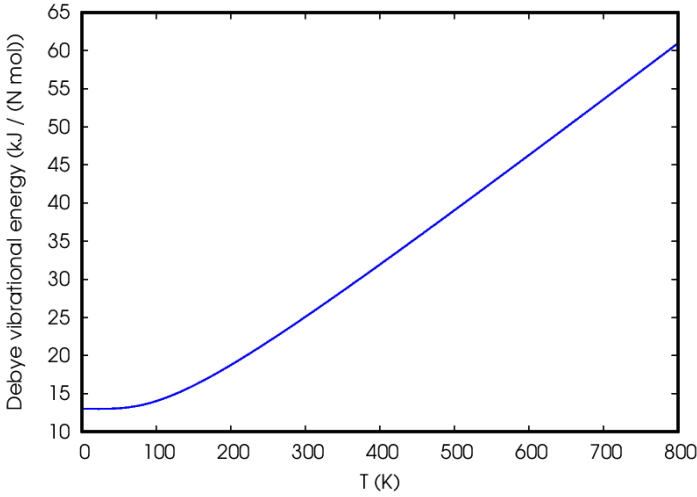


Şekil 7. BeFeAl alaşımasının Poisson oranının yöne bağımlı değişimi.

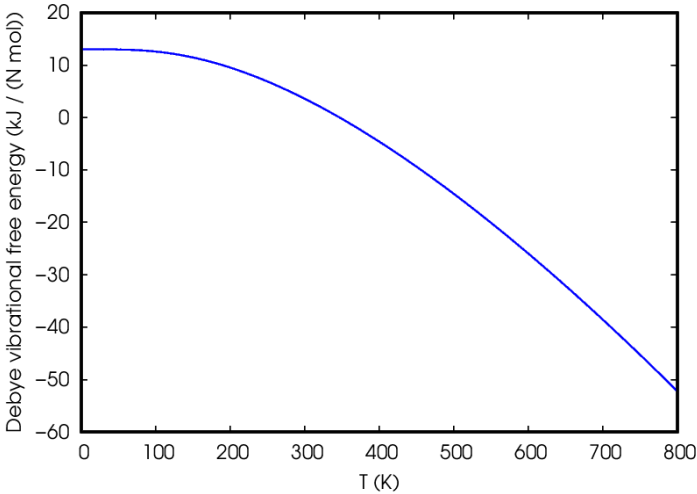
3.4. Termal Özellikler

Alaşıma ait termal özelliklerin belirlenmesi amacıyla Thermo Pw programı kullanılarak alaşımanın toplam titreşim enerjisi, serbest titreşim enerjisi, entropi ve ısı sığasının sıcaklığa bağlı grafikleri çizdirilerek Şekil 8,9,10 ve 11’de verilmiştir. BeFeAl alaşımasının termal özellikleri incelendiğinde, sıcaklığın artışıyla birlikte Debye titreşim enerjisinin doğrusal bir şekilde arttığı

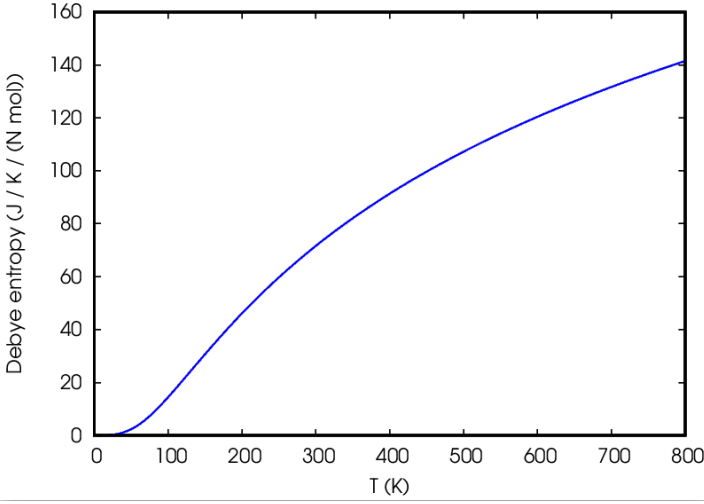
gözlemlenmektedir. Bu durum, sıcaklığın yükselmesiyle atomların titreşim hareketlerinin daha fazla enerji gerektirdiğini ve ısıya karşı belirli bir tepki verdiğini göstermektedir. Debye serbest enerjisi, sıcaklık yükseldikçe azalarak negatif değerlere ulaşmaktadır, bu da yüksek sıcaklıklarda sistemin daha kararlı hale geldiğini göstermektedir.



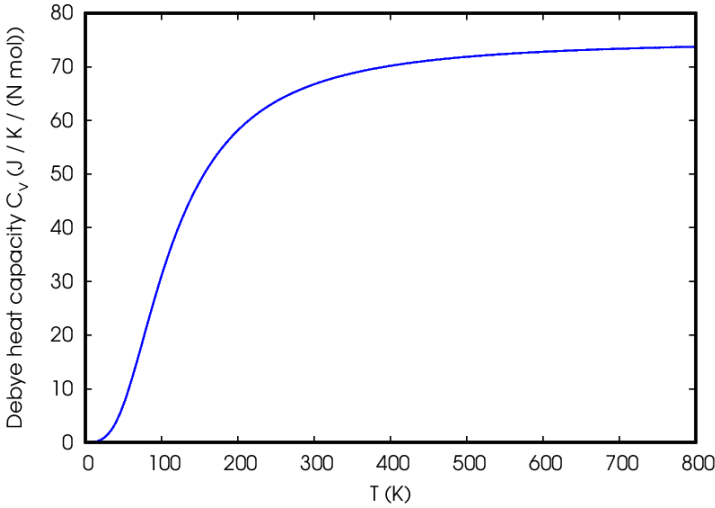
Şekil 8. BeFeAl alaşımının titreşim enerjisinin sıcaklıkla değişimi.



Şekil 9. BeFeAl alaşımının serbest titreşim enerjisinin sıcaklıkla değişimi.



Şekil 10. BeFeAl alaşımasının entropisinin sıcaklıkla değişimi.



Şekil 11. BeFeAl alaşımasının ısı kapasitesinin (C_v) sıcaklıkla değişimi.

BeFeAl alaşımasının Debye sıcaklığı 463.79 K olarak belirlenmiştir. Bu sıcaklık, alaşımanın atomlarının maksimum elastik titreşim frekansını ifade eder ve termal iletkenlik, ısı kapasitesi gibi özellikler üzerinde belirleyici bir etkiye sahiptir. Debye sıcaklığına kadar olan sıcaklık aralığında, ısı kapasitesi sıcaklığın artışıyla hızlı bir yükselme göstermektedir. Ancak bu sıcaklığın aşılmasıyla birlikte ısı kapasitesi sabit bir değere yaklaşarak doyuma ulaşmaktadır. Entropi eğrisi, sıcaklığın artmasıyla birlikte sürekli olarak

yükselmekte, bu da sistemin düzensizliğinin arttığını ve yüksek sıcaklıklarda daha rastgele bir atomik yapı oluştuğunu göstermektedir. Debye modeli kapsamında değerlendirildiğinde, BeFeAl alaşımı 463.79 K sıcaklığına kadar klasik modelden sapmalar gösterebilir, ancak bu sıcaklığın üstünde ısı kapasitesinin belirli bir sınırdan sabitlendiği görülmektedir. Sonuç olarak, BeFeAl alaşımı yüksek sıcaklıklarda termal dengeye ulaşarak kararlı bir yapı sergilemektedir. Debye sıcaklığının mühendislik uygulamalarında ısı iletimi, genleşme ve mekanik kararlılık açısından kritik bir eşik olduğu söylenebilir. Bu alaşım, belirli bir sıcaklık aralığında yüksek termal dayanım ve stabilite sunarak çeşitli yüksek sıcaklık uygulamaları için uygun bir malzeme olabilir.

4. SONUÇLAR

Bu çalışma kapsamında, BeFeAl yarı-Heusler alaşımının elektronik, manyetik, mekanik ve termal özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) tabanlı hesaplamalar ile detaylı bir şekilde incelenmiştir. Elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu (DOS) analizleri, alaşımın metalik karakter gösterdiğini ve belirgin bir spin polarizasyonuna sahip olduğunu ortaya koymuştur. Ferromanyetik yapısı sayesinde, BeFeAl alaşımı manyetik sensörler, spintronik cihazlar ve manyetik veri depolama sistemlerinde kullanım potansiyeline sahiptir. Mekanik açıdan, Bulk modülü, Kayma modülü ve Young modülü değerleri, alaşımın yüksek dayanım ve süneklik sunduğunu göstermektedir. B/G oranının 2.544 olması, BeFeAl'nin sünek karakterde olduğunu ve kırılğan bir yapı sergilemediğini ortaya koymaktadır. Anizotropi faktörü, malzemenin genel olarak izotropik olduğunu ancak yön bağımlı mekanik özellikler gösterebileceğini belirtmektedir. Bu özellikler, hafif ve dayanıklı yapılar gerektiren havacılık ve otomotiv endüstrisinde, özellikle yapısal bileşenlerde kullanım için uygun olduğunu göstermektedir. Termal analizlerde, Debye sıcaklığı 463.79 K olarak hesaplanmış ve ısı kapasitesinin bu sıcaklığın ötesinde sabit bir değere ulaştığı belirlenmiştir. Entropi eğrisinin sıcaklığa bağlı olarak düzenli artış göstermesi, alaşımın yüksek sıcaklıklarda termal kararlılığını koruduğunu ortaya koymaktadır. Bu özellikleriyle BeFeAl, yüksek sıcaklık ortamlarında kararlılığını sürdürebilen termoelektrik malzemeler, yüksek performanslı ısı değişim sistemleri ve enerji dönüşüm cihazları için önemli bir aday olabilir. Sonuç olarak, BeFeAl alaşımı yüksek mekanik dayanıklılığı, ferromanyetik özellikleri ve termal kararlılığı sayesinde

spintronik teknolojiler, manyetik veri depolama cihazları, otomotiv ve havacılık endüstrisi ile yüksek sıcaklık mühendislik uygulamalarında kullanılmaya uygun bir malzeme olarak öne çıkmaktadır. Gelecekteki çalışmalar, deneysel doğrulamalar ve endüstriyel ölçekli uygulamalar için performans değerlendirmelerine odaklanarak, BeFeAl'nin gerçek dünyadaki mühendislik alanlarında kullanım potansiyelini daha ayrıntılı olarak inceleyebilir.

KAYNAKÇA

- Corso, A. D. (2016). Elastic constants of beryllium: A first-principles investigation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 28, 075401.
- Duan, Y. H., Sun, Y., Peng, M. J., & Zhou, S. G. (2014). Ab-initio investigations on elastic properties in L12 structure Al_3Sc and Al_3Y under high pressure. *Journal of Alloys and Compounds*, 585, 587.
- Gaillac, R., Pullumbi, P., & Coudert, F. X. (2016). ELATE: An open-source online application for analysis and visualization of elastic tensors. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 28, 275201.
- Gupta, D. C., & Seh, A. Q. (2021). Quaternary Heusler alloys: A future perspective for revolutionizing conventional semiconductor technology. *Journal of Alloys and Compounds*, 871, 159560.
- Kudela, P., Radzienski, M., Fiborek, P., & Wandowski, T. (2021). Elastic constants identification of fibre-reinforced composites by using guided wave dispersion curves and genetic algorithm for improved simulations. *Composite Structures*, 272, 114178.
- Marini, A., Cococcioni, M., Timrov, I., ... & Baroni, S. (2023). Quantum ESPRESSO: One further step toward the exascale. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 19(14), 3955–3970.
- Nembach, E. (2000). Order strengthening: Recent developments, with special reference to aluminum-lithium alloys. *Progress in Materials Science*, 45, 275.
- Örnek, O. (2017). B2 fazda intermetalik RuTi alaşımlarının elektronik, elastik ve fonon özelliklerinin incelenmesi. *Dicle Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Dergisi*, 8(4), 845-851.
- Örnek, O., et al. (2021). First-principle investigations of $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{FeGa}$ alloys: A study on structural, magnetic, electronic, and elastic properties. *Russian Journal of Physical Chemistry*, 95, 2592.
- 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 Journal of Scientific Research*, 11(6), 791-795.
- Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77, 3865.
- Sepet, H., & Canli, M. (2020). Concentration-and time-dependent effects of strontium on *Lens culinaris* Medik. *Botanica Serbica*, 44(2), 175-182.
- Sepet, H., Canli, M., Özdemir, A., Bozdağ, B., & Özdemir, C. (2014). Cytogenetic effects of 48 titanium (48Ti) on meristematic cells of root tips of *Lens culinaris* Medik. *Pakistan Journal of Botany*, 46(1), 101-110.

BÖLÜM 9

Li₂SrAl ALAŞIMININ YAPISAL, ELASTİK VE ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN İLK PRENSİPLER HESAPLAMALARIYLA İNCELENMESİ

Prof. Dr. Osman ÖRNEK¹

DOI: <https://dx.doi.org/10.5281/zenodo.17281134>

¹ Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Kırşehir, Türkiye, ORCID No: 0000-0001-6953-5001, osmanornek@ahievran.edu.tr

1. GİRİŞ

Tam Heusler alaşımları, kimyasal bileşimleri ve düzenli kristal yapıları sayesinde dikkat çeken manyetik ve mekanik özelliklere sahip malzemeler arasında yer almaktadır. İlk olarak 1903 yılında Heusler tarafından keşfedilmiştir (Doğan & Gulebaglan, 2021). Heusler bileşiklerinin en önemli özelliklerinden biri, bileşimlerindeki elementlerin manyetik olup olmamasına bakılmaksızın belirli konfigürasyonlarda ferromanyetik veya antiferromanyetik özellikler sergileyebilmeleridir. Heusler bileşikleri ferromanyetik olmayan malzemelerden oluştuğu için, ilginç ferromanyetizmaları onları uzun süre bilimsel bir merak konusu haline getirmiştir. Heusler bileşikleri, ince film büyümesi, spintronik (dev manyetodirenç) teknolojileri, termoelektrik ve diğer enerji dönüşüm sistemleri ve yeni özellikler dahil olmak üzere yirmi birinci yüzyılda çeşitli olağanüstü işlevsel uygulamalar için ilgi çekici malzemeler haline geldi (Tavares et al., 2023). Heusler alaşımları, genel formülü X_2YZ olan tam Heusler bileşikleri ve XYZ formundaki yarı Heusler bileşikleri olarak sınıflandırılan, özel kristal yapıları ile dikkat çeken malzemelerdir. Düzenli üçlü Heusler bileşikleri, X_2YZ formüllü tam Heusler ve XYZ formüllü yarı Heusler olmak üzere iki gruba ayrılır (Albayrak, 2025; Hirohata et al., 2005). Normalde, X ve Y geçiş elementleri olabilir ve Z ana grup elementlerinden biridir. Heusler alaşımları ayrıca kimyasal yer değiştirme ve yapısal değişim sonucunda ikili ve dördüncül komplekslere genişletilir. Heusler alaşımlar hakkında yayınlanan ilk raporlarda alaşımların spintronik ve manyetoelektronik cihazların yapımında kullanılabileceklerinden bahsedilmiştir (Travers et al., 2023; Amudhavalli et al., 2018; Örnek et al., 2021; Mohanta, 2021). Bu alaşımlar, manyetik, termoelektrik ve mekanik özellikleri nedeniyle geniş bir araştırma alanı bulmuştur. Fosil kaynakların tükenmesi, ekonomik büyüme ve çevresel kaygılar bilim insanlarını yeni yenilenebilir enerji kaynakları aramaya zorladı. Küçük ölçekli enerji üretimi ve soğutma cihazlarında enerji dönüşümü için yeni termoelektrik malzemelerin tanıtılması, bu araştırmanın arkasındaki temel itici güç olmuştur. Üçlü Heusler komplekslerinin potansiyel uygulamaları nedeniyle, yarı Heusler bileşikleri biçimindeki Li atomu son zamanlarda termoelektrik cihazların, spintroniklerin, optoelektroniklerin ve diğer teknolojilerin oluşmasında çok fazla ilgi görmüştür. Li_2SrAl , tam Heusler kategorisinde yer alan ve hafif metaller içeren bir alaşımdır. Kalarasse ve arkadaşları (Kalarasse et al., 2011) alkali piktit

bileşikleri Li_3Sb , Li_3Bi , Li_2NaSb ve Li_2NaBi 'nin elastik ve elektronik özelliklerini teorik olarak incelemiştir. Doğan ve arkadaşları (Doğan & Gulebaglan, 2021) Li_2AlGa ve Li_2AlIn Heusler alaşımlarının örgü dinamiklerini ve elektronik özelliklerini incelemiştir. Mesbah ve arkadaşları (Mesbah et al., 2021) Li_2CaC ve Li_2SrC 'nin tam Heusler bileşiklerinin yapısal, elektronik, elastik ve optik özelliklerini teorik olarak incelemiştir. Yarı-Heusler alaşımları LiSrN , LiSrP ve LiSrAs 'nin elektriksel ve termoelektrik özellikleri Benazouzi ve arkadaşları (Benazouzi et al., 2019) tarafından araştırılmıştır. Co_2MnGe ve Co_2MnSn üçlü Heusler bileşiklerinin yapısal, elektronik ve manyetik özellikleri Rai ve arkadaşları tarafından araştırılmıştır. Hesaplanan durum yoğunluğu ve bant yapıları, Co_2MnGe ve Co_2MnSn 'nin yarı metalik ferromanyetizma özellikleri sergilediğini göstermiştir (Rai & Thapa, 2012). Co_2MnGe tam-Heusler tipi bileşiğinin Si-katkısı ile yapısal, elastik, elektronik ve manyetik özelliklerinin değişimi Özduran ve arkadaşları (Özduran et al., 2020) tarafından incelenmiştir. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) kullanılarak Mahmoudi ve arkadaşları tarafından (Mahmoudi, Golzan, & Nemati-Kande, 2024) yapılan bir çalışmada, Li_2BeAl ve Li_2BeGa alaşımlarının kristal yapısı, kararlılığı ve taşıma özellikleri incelenmiştir.

Li_2SrAl 'nin sinerjisini, nano ölçekte termal yönetim ve enerji dönüşümü bağlamında düşünebiliriz. Nanoteknoloji uygulamaları, enerji üretiminde kayıp azaltma ve emisyonları düşürme hedefiyle, malzeme özelleştirme (örneğin Debye sıcaklığına yakın ısı modların mühendisliği) üzerinden özgün ısı kapasite ve termal iletkenlik özellikleri sunabilir. Li_2SrAl 'nin Debye sıcaklığı ile içsel enerji depolama kapasitesi ve ısıl genleşme davranışları, nanostrüktürlerle uyumlu plaka tabakalarında ısı akışını optimize etmek için potansiyel bir yol sağlayabilir. Böylece, enerji güvenliği ve çevresel etkilerin azaltılması hedeflenen “save mode” senaryolarında, yüksek verimli elektrik üretimi ve düşük kirlilik hedefleriyle uyumlu termal yönetim stratejileri ortaya çıkabilir (Hasan et al., 2022). Borid kaplamalar, termodinamik ve mekanik dayanımı üzerinde önemli etkilere sahiptir; termal iletkenlik, özgül ısı ve termal genleşme davranışları yüksek sıcaklıkta sürtünme ısını yönetiminde ve ömür süresinde kritiktir. Li_2SrAl alaşımının yüzey kaplama süreçlerinde veya Borid kaplamaların alt tabakası olarak kullanılması, deformasyon toleransı, ısı akışı ve aşınma dayanımını iyileştirir. Ayrıca Debye sıcaklığının kontrolü, kaplama arasındaki termal gecikmeyi ve yüzey gerilmelerini etkileyerek AISI 1137

çeliğinde termal döngüler sırasında güvenilirlik ve performansı artırır (Genç et al., 2024). Li_2SrAl alaşımı ve Borid kaplamaların termodinamik ve mekanik dayanımları ile nano ölçekte termal yönetim stratejilerinin, Debye sıcaklığı ve elastik sabitlerle ilişkilendirilerek AISI 1137 çeliği gibi yüksek sıcaklık uygulamalarında güvenilirlik ve verimliliği artırabileceğini göstermektedir; ayrıca QHA tabanlı sabit hacim termodinamik analizleri, yeterli yüzey kaplama tasarımıyla deformasyon toleransı, ısı akışı ve aşınma dayanımını iyileştirerek enerji güvenliği ve düşük emisyon hedeflerine uyumlu termal yönetim stratejileri sunar.

Bu çalışmada Li_2SrAl alaşımının yapısal, elastik ve elektronik özellikleri ilk prensipler hesaplamalarıyla incelenmiştir. Ancak Li_2SrAl tam Heusler alaşımı üzerine yapılan araştırmalar sınırlı sayıdadır ve literatürde bu spesifik bileşik hakkında doğrudan çalışma bulunmamaktadır. Ancak, benzer yapıya sahip diğer Li (Albayrak, 2023) ve Li_2 tabanlı Heusler alaşımları üzerine çeşitli teorik ve deneysel çalışmalar mevcuttur. Bu çalışmalar, Li_2SrAl 'in potansiyel özellikleri hakkında dolaylı bilgiler sunabilir. Ayrıca, bu çalışma gelecekteki deneysel ve teorik araştırmalara rehberlik edecektir.

2. METOT

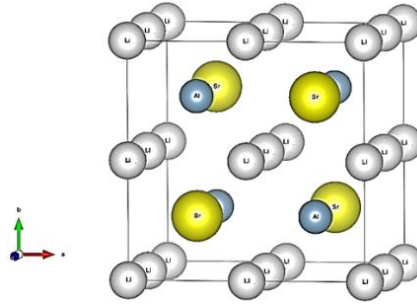
Çalışmamızda, ilk prensipler hesaplamalarını gerçekleştirmek için, yoğunluk fonksiyonel teorisini (Hohenberg & Kohn, 1964) temel alan Quantum Espresso bilgisayar kodu kullanılmıştır. Valans elektronu ile çekirdekler ve çekirdek elektronları arasındaki etkileşimi tanımlamak amacıyla, projector augmented wave (PAW) tabanlı psödopotansiyeller tercih edilmiştir (Allali, 2023). Quantum Espresso kodunda (Giannozzi, 2009) uygulanan düzlem dalga psödopotansiyeli (PWSCF) yöntemi kullanılarak toplam enerji hesaplamaları, elektronik bant yapısı ve elektronik durum yoğunluğu (eDOS) analizleri gerçekleştirilmiştir. Tüm bu hesaplamalarda, değişim-korelasyon etkileri Perdew, Burke ve Ernzerhof (PBE) genelleştirilmiş eğim yaklaşımı (GGA) çerçevesinde ele alınmıştır (Perdew, 1996). Brillouin bölgesi integrasyonları, $10 \times 10 \times 10$ k-noktası kullanılarak gerçekleştirilmiş, Fermi yüzeyine kadar olan integrasyonlar ise $\sigma = 0,02$ Ry smearing parametresi kullanılarak tamamlanmıştır. Elastik sabitler, bir malzemenin harici olarak uygulanan bir gerilmeye karşı sertliği, dolayısıyla mekanik kararlılığı hakkında bilgi sağlayabilir. Erime sıcaklığı ve mukavemet gibi çeşitli özellikler de elastik

sabitlerden dolayı olarak tahmin edilebilir (Arıkan et al., 2016). Ayrıca, elastik sabitleri, tam fonon spektrumundaki akustik modların eğimlerinden hesaplamak mümkündür (Shein, Shein, & Ivanovskii, 2007; İyigör et al., 2017). Alaşımın mukavemetini, elastikiyetini ve sünekliğini belirlemede kritik bir rol oynayan elastik özellikler, Quantum Espresso ile entegre çalışan elastic (Golesorkhtabar, 2013) bilgisayar kodu aracılığıyla incelenmiştir. Termodinamik özellikler, termo-pw kodu içindeki enerji-gerinim yöntemi ile belirlendi.

3. ARAŞTIRMA VE BULGULAR

3.1. Yapısal Özellikler

Li_2SrAl Tam-Heusler alaşımı, X_2YZ stokiyometrisine dayanan ve Fm-3m uzay grubuna ait, üçlü metalik bir alaşımdır. X atomları, (0,0,0) ve (1/2,1/2,1/2) Wyckoff pozisyonlarında, Y ve Z atomları ise sırasıyla (1/2,1/2,1/2) ve (1/4,1/4,1/4) Wyckoff konumlarını işgal eder. Li_2SrAl alaşımı üzerinde yapısal optimizasyon, en kararlı yapıyı ortaya çıkarmak ve karşılık gelen denge örgü sabitini belirlemek için GGA yöntemi ile gerçekleştirildi. GGA hesaplamalarından denge örgü sabiti değeri 7.229 Å olduğu bulunmuştur.

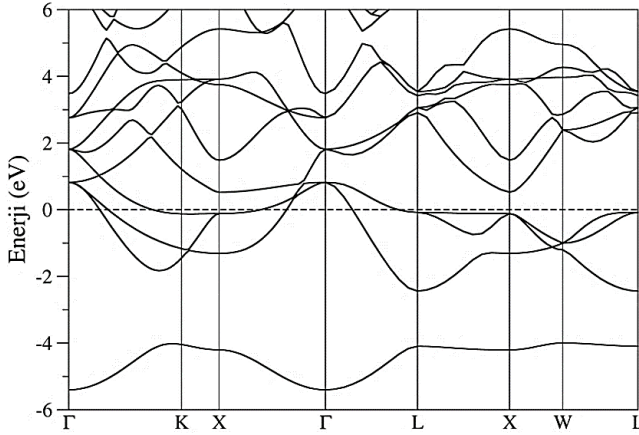


Şekil 1. Tam Heusler Li_2SrAl alaşımının birim hücresi

3.2. Elektronik Özellikler

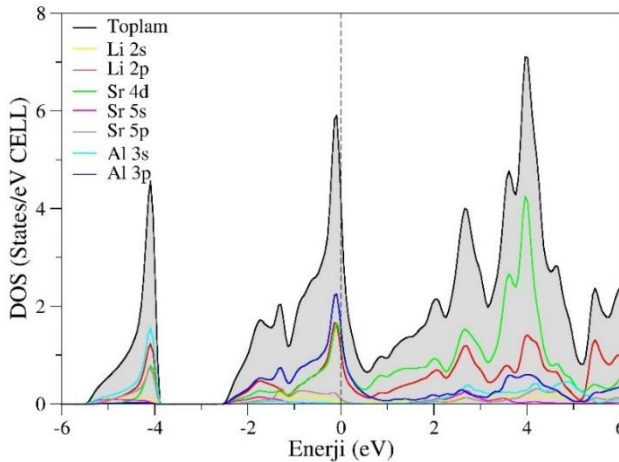
Li_2SrAl Tam-Heusler alaşımının elektronik bant yapısı, teorik denge örgü sabitinde hesaplanmış olup, Şekil 2.'de gösterilmektedir. Fermi enerji seviyesini temsil eden kesikli çizgiler sıfır enerji düzeyinde konumlanmıştır. Elde edilen bant yapısı, Fermi enerji seviyesi civarında iletim ve valans bantlarının çakıştığını ortaya koymaktadır; bu durum, alaşımın iletken bir karaktere sahip olduğunu göstermektedir. Diğer bir ifadeyle, incelenen

malzemenin elektronik bant yapısı metalik özellik sergilemektedir. Fermi seviyesi civarında enerji bantlarının varlığı, malzemenin elektriksel iletkenliğinin yüksek olacağını göstermektedir. Elektronik özelliklerin metalik karakterde olması, Li_2SrAl alaşımının potansiyel olarak elektrik iletkenliği gerektiren uygulamalarda kullanılabileceğini düşündürmektedir.



Şekil 2. Li_2SrAl Tam-Heusler alaşımının elektronik bant spektrumu

Şekil 3'te görüldüğü üzere Li_2SrAl Tam-Heusler alaşımı için hesaplanan toplam durum yoğunluğu (TDOS) yer almaktadır. TDOS sonuçları, elektronik bant yapısından elde edilen bulguları desteklemekte ve malzemenin metalik davranışını net bir şekilde doğrulamaktadır.



Şekil 3. Li_2SrAl Tam-Heusler alaşımının toplam ve kısmi elektronik bant durum yoğunluk eğrileri.

Li_2SrAl Tam-Heusler alaşımasının Şekil 3.'te gösterilen toplam ve kısmi elektronik bant durum yoğunluk eğrileri grafiği incelendiğinde ;Fermi enerjisi seviyesinin hemen üstündeki keskin pik, Li 2p atomları tarafından domine edilir. Fermi seviyesi etrafındaki TDOS'a ana katkı, yine Al 3p atomlarının ve Sr 4d ve Sr 5p atomlarının durumlarından gelir. Fermi seviyesinin üzerindeki dağınık bantlar ise neredeyse tüm atomların katkısından oluşmaktadır. Toplam durum yoğunluğu (TDOS) analizleri de bu sonucu desteklemekte ve malzemenin iyi bir iletken olduğunu ortaya koymaktadır.

3.3. Elastik Özellikler

Tablo 1, hesaplanan elastik sabitlerinin tüm malzemeler için pozitif olduğunu göstermektedir. Malzememiz için hesaplanan örgü sabitleri Tablo 1.'de listelenmiştir. Li_2SrAl alaşımı için hesaplanan elastik sabitleri (C_{ij}); $C_{11} = 35.82$ GPa, $C_{12} = 21,66$ GPa, $C_{44} = 8.42$ GPa olarak hesaplanmıştır. Bu değerler, malzemenin elastik tepkisini anlamada önemli bir rol oynar. Hacim Modülü (B), 26.38 GPa değeri malzemenin izotropik sıkıştırmaya karşı direncini ifade eder. Göreceli olarak düşük bir Bulk Modülü(B) değeri alaşımın kolay sıkıştırılabilir olduğunu gösterir. Kayma Modülü (G), 7.86 GPa olarak hesaplanmıştır. Bu değer malzemenin kayma deformasyonuna karşı direnç gösterme kapasitesini ifade eder. Düşük G değeri, alaşımın sünek bir yapıya sahip olduğunu gösterir. Ayrıca bir malzemenin mekanik kararlık şartı Born kriterleri;

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

(Born&Huang, 1954) sağlanması gerekir. Li_2SrAl Tam-Heusler alaşımasının Li_2SrAl Tam-Heusler alaşımasının Tablo 1'de verilen değerlerden mekanik olarak kararlı olduğu görülmektedir.

Tablo 1. Li₂SrAl Tam-Heusler alaşımlarının 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).

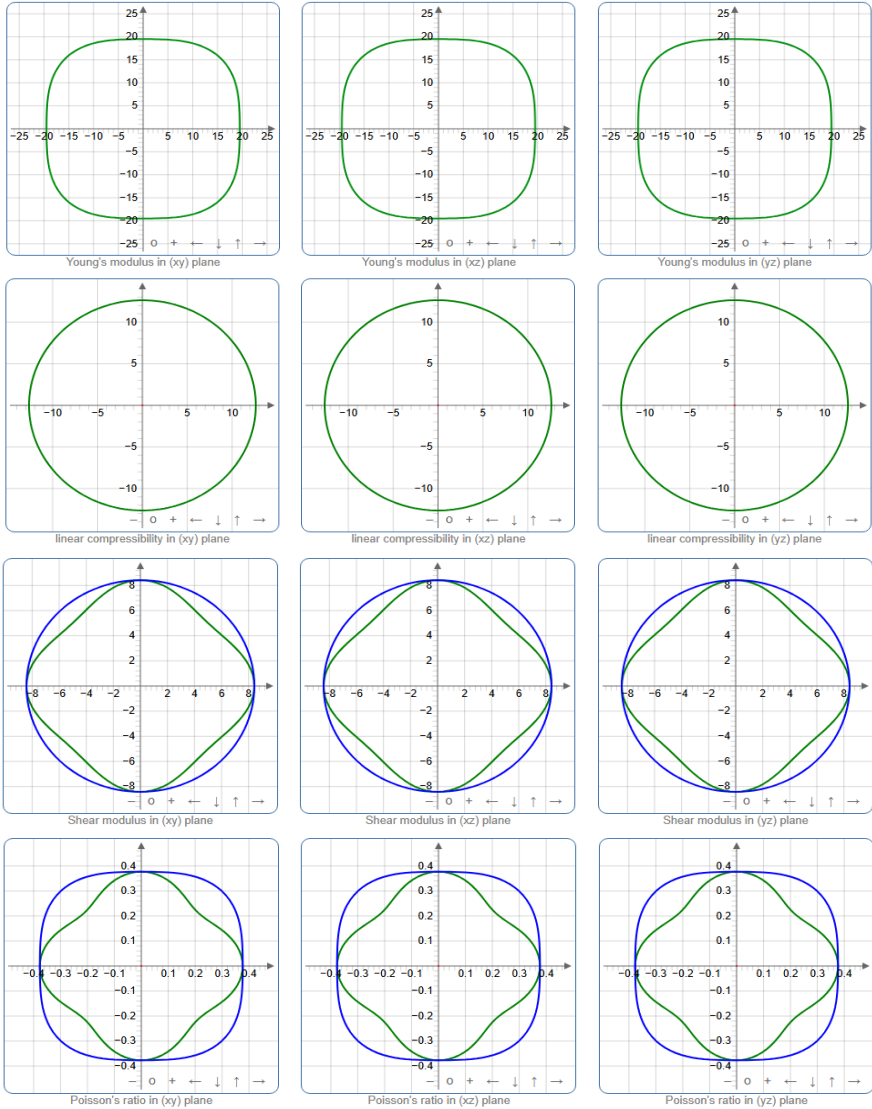
Alaşım	a_0	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	G	E	B/G	σ	Θ_D
Li ₂ SrAl	7.229	35.82	21,66	8.42	26.38	7.86	21.45	3.36	0.36	218

Young Modülü (E), 21.45 GPa'dır. Bu değer ise malzemenin esneklik modülünü gösterir. Bu değer, malzemenin mekanik mukavemetinin sınırlı olduğunu ve sünek bir karakter taşıdığını gösterir.

B/G Oranı, süneklik ve kırılmalık ayrımında kritik bir gösterge olup, 1.75'ten büyük olması malzemenin sünek olduğunu gösterir (Pugh, 1954; Albayrak, 2022). Kırılmalık ve sünek malzemeleri ayırt etmek için kullanılan önemli parametrelerden biri de kritik Poisson oranıdır. Frantsevich ve arkadaşları (Frantsevich, Voronov, & Bakuta, 1982) tarafından belirlenen bu sınır değeri 0,26'dır. Poisson oranının 0,26'dan küçük olması malzemenin kırılmalık, büyük olması ise sünek özellik gösterdiğini ifade eder. Li₂SrAl alaşımı için Poisson oranı 0,36 olup, bu değer 0,26'dan büyük olduğundan malzeme doğası gereği sünektir. Poisson oranı, hesaplanan bir diğer önemli ölçüttür ve kristalin kaymaya karşı kararlılığını belirlemede kullanılır. Ayrıca, Poisson oranı (σ) yaklaşık 0,25 olduğunda malzeme baskın iyonik özellikler sergilerken, yaklaşık 0,1 değerinde ise baskın kovalent özelliklere sahip olduğu kabul edilir (Haines et al., 2001). Li₂SrAl alaşımı için Poisson oranı 0,36 olduğundan bu alaşımların iyonik karakterde olduğu söylenebilir.

Malzemenin anizotropi değeri mekanik özelliklerinde belirli bir yön bağımlılığı gösterdiğini ortaya koymaktadır. Anizotropi faktörünün 1'e yakın olması, alaşımların izotropik davranışa oldukça yakın olduğunu, ancak tamamen izotropik olmadığını gösterir. Bu da malzemenin kristal yapısına bağlı olarak farklı yönlerde farklı elastik davranışlar sergileyebileceği anlamına gelir (Gaillac, Pullumbi, & Coudert, 2016). $A > 1$ olması, kesme ve deformasyon gibi mekanik zorlanmalar altında, alaşımların bazı yönlerde diğerlerine göre daha fazla direnç gösterebileceğini işaret eder. Bu durum, özellikle mekanik dayanım ve kırılma tokluğu açısından uygulama alanlarını etkileyebilir. Örneğin, bu alaşımların taşıyıcı yapı elemanlarında veya yönlü yüklemelere maruz kalan parçalarda kullanımı, anizotropi düzeyi dikkate alınarak optimize edilmelidir. Ayrıca, bu anizotropik davranış, kristal yapıda mevcut olan bağların simetrisi ve yönelimi ile doğrudan ilişkilidir ve daha ileri düzey mikroyapısal analizlerle

desteklenmesi önerilir. Anizotropi Faktörü(A), 1.172 olarak hesaplanmıştır. A değeri 1'e yakın olduğunda malzeme izotropik davranış gösterirken, 1'den uzaklaştıkça anizotropik özellikler sergilediği söylenebilir. Alaşımımız için hesaplanan A değeri, Li_2SrAl alaşımının hafif anizotropik olduğunu göstermektedir.



Şekil 4. Li_2SrAl alaşımının iki boyutlu (2B) Young modülü, shear modülü ve Poissons oranı.

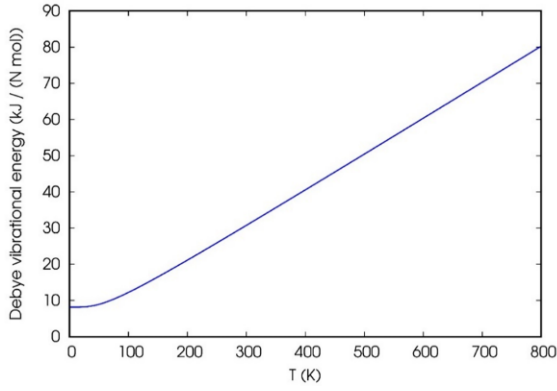
Şekil 4.'te Li_2SrAl alaşımının iki boyutlu (2B) Young modülü, shear modülü ve Poisson oranının anizotropik dağılımı görselleştirilmektedir. Çizimlerde küresel formdan sapmalar anizotropiyi gösterirken, küresel şekiller izotropik davranışı ifade eder. Şekil 4.'te gözlemlenen belirgin sapmalar, incelenen malzemenin hafif anizotropik özelliklere sahip olduğunu açıkça ortaya koymaktadır.

3.4. Termodinamik Özellikler

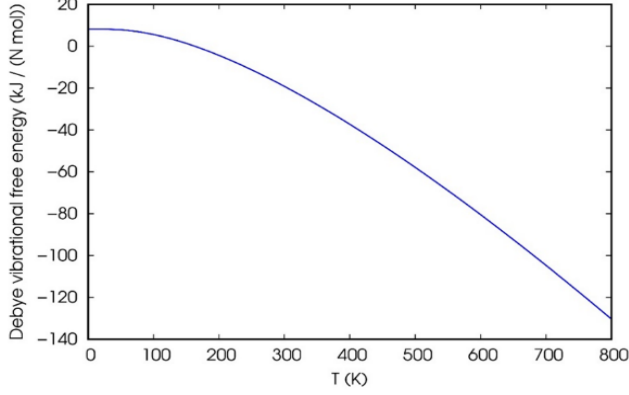
Bu bölümde, Li_2SrAl alaşımının termodinamik özellikleri de incelenmiştir. Debye sıcaklığı, bir malzemenin termodinamik ve mekanik özelliklerini değerlendirmek için kullanılan önemli bir parametredir. Li_2SrAl alaşımı, termodinamik olarak paylaşılan temel özellikleriyle enerji dönüşüm sistemlerinde dikkate değerdir. Bu bağlamda, Zubairi ve ark. Tarafından yapılan çalışmada, absorber plakasının ısı direnç ve termal genleşme etkilerini karşılaştırırken, alaşımların özgül ısı ve termal iletkenlik kapasitesiyle doğrudan ilişkili olduğu belirtilmiştir. Li_2SrAl gibi düşük poroziteli veya yüksek sabit ısı kapasitesine sahip malzemeler, dual-flow solar hava ısıtıcılarında ısı akışkanının ısıtılmasında ve plaklar arası termal dirençlerin minimize edilmesinde kritik rol oynayabilir (Zubairi et al., 2023).

Özellikle Debye sıcaklığına yakın veya üzerinde değişen ısı konfigürasyonlarda, özgül ısıdaki varyasyonlar ve termal genleşme katsayısı, absorber yüzeylerinin termal sıkışma ve kaplama tabakalarının çatlak oluşumuna karşı dayanımını etkiler; bu da toplam sistem verimliliğini ve termal performans dalgalanmalarını belirler. Erime sıcaklığı, termal genleşme katsayısı ve özgül ısı gibi fiziksel özellikler, Debye sıcaklığı ile doğrudan ilişkilidir (Berrahal et al., 2015).

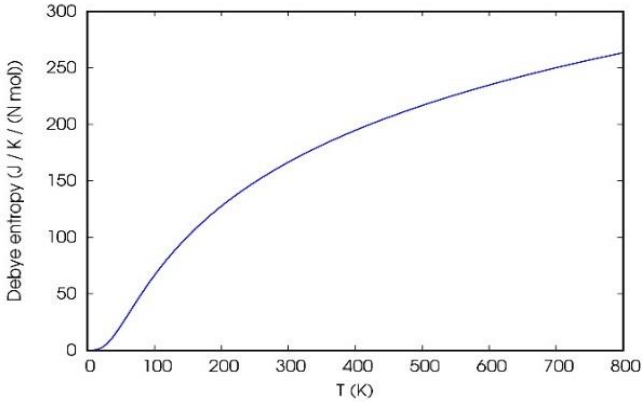
Ayrıca, katı malzemelerdeki titreşimler açısından düşük ve yüksek sıcaklık bölgeleri arasında temel bir ayrım sağlar. $T > \Theta_D$ olduğunda tüm modlar $k_B T$ enerjisine sahipken, $T < \Theta_D$ durumunda yüksek frekans modlarının dondurulduğu kabul edilir (Rached et al., 2009). Li_2SrAl alaşımı için hesaplanan Debye sıcaklığı Tablo 2.'de sunulmaktadır.



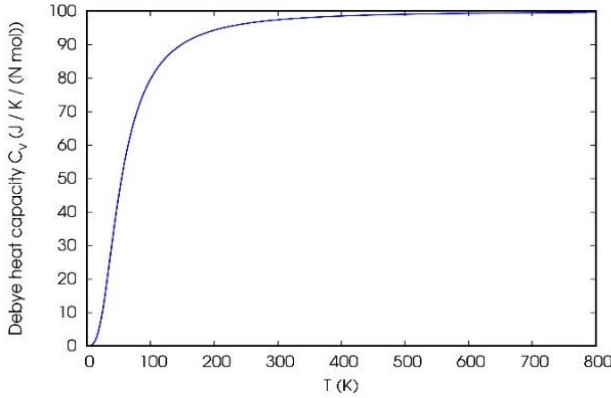
Şekil 5.a) Li₂SrAl alaşımasının titreşim enerjisinin sıcaklığa bağlı değişimi



Şekil 5.b) Li₂SrAl alaşımasının titreşimsel serbest enerjisinin sıcaklığa bağlı değişimi



Şekil 5.c) Li₂SrAl alaşımasının entropisinin sıcaklığa bağlı değişimi.



Şekil 5.d) Li_2SrAl alaışımının ısı kapasitesinin sıcaklığa bağlı değişimi.

Grafikten de görüldüğü gibi, titreşim enerjisi sıcaklık arttıkça yükselirken, serbest titreşim enerjisi ise azalmaktadır. Bu durum, sıcaklığın artmasıyla bileşiği oluşturan atomlar arasındaki düzensizliğin arttığını göstermektedir. Entropi, düzensizliğin bir göstergesi olup, Şekil 5.c)'de bu ilişki açıkça görülmektedir. Isı sığası, düşük sıcaklıklarda hızla artarak $T \sim 218$ K civarında maksimum değerine ulaşmakta, ardından daha yavaş bir artış göstermektedir. Debye sıcaklığının (500 K) üzerine çıkıldığında ise ısı sığası, Dulong-Petit limiti (Dulong & Petit, 1819) olarak bilinen $\sim 3NR$ değerine yaklaşarak sabit bir hale gelmektedir. Bu durum, Şekil 5.d)'de görülmektedir.

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada, Li_2SrAl alaışımının yapısal, mekanik ve elektronik özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) tabanlı ilk prensipler hesaplamaları ile incelenmiştir. İlk olarak, kristalin örgü parametresi belirlenmiş ve Elastik modüllerin hesaplanması için sertlik matrisi analiz edilmiş ve Hacim modülü (B), Kayma modülü (G), Young modülü (E) gibi mekanik parametreler elde edilmiştir. Ayrıca, anizotropi faktörü ve Poisson oranı hesaplanarak malzemenin mekanik kararlılığı ve izotropiklik durumu değerlendirilmiştir. Elde edilen bant yapısı, Li_2SrAl alaışımının metalik karakter gösterdiğini ortaya koymuştur. Fermi seviyesinin kesiştiği bantların varlığı, serbest taşıyıcı yoğunluğunun yüksek olduğunu ve bu nedenle iyi bir iletken olabileceğini göstermektedir. Kısmi ve toplam durum yoğunluğu analizleri farklı atomların elektron katkılarını belirleyerek kimyasal bağ oluşumuna dair bilgiler sunmaktadır. Li_2SrAl alaşımı mekanik olarak kararlı

olup, metalik bir iletkenlik sergilemektedir. B/G oranı değerinden alaşımanın sünek bir karaktere sahip olduğu ifade edilebilir. Poisson oranı değerinden bu alaşımanın iyonik karakterde olduğu söylenebilir. Termodinamik özellikte ise; Isı sığası, düşük sıcaklıklarda hızla artarak $T \sim 218$ K civarında maksimum değerine ulaşmakta, ardından daha yavaş bir artış göstermektedir. Debye sıcaklığının (500 K) üzerine çıkıldığında ise ısı sığası, Dulong-Petit limiti olarak bilinen $\sim 3NR$ değerine yaklaşarak sabit bir hale gelmektedir. Ayrıca, Li_2SrAl alaşımasının hafiflik, mukavemet ve stabilite gibi kritik malzeme özelliklerini bir araya getirdiğini ortaya koymuştur. Ancak, daha geniş ölçekte uygulamalar için bu alaşımanın farklı proses koşullarında test edilmesi ve çeşitli alaşım elementleri eklenerek özelliklerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Gelecekte yapılacak çalışmalar, Li_2SrAl alaşımasının oksidasyon direnci, yorgunluk dayanımı ve işlenebilirliği gibi konulara odaklanarak, endüstriyel kullanım açısından daha geniş bir perspektif sunabilir. Elde edilen bu veriler, mühendislik uygulamalarında kullanım potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir. Literatürde Li_2SrAl alaşımasının özelliklerine yönelik doğrudan bir çalışmaya rastlanmamıştır. Sonuç olarak, bu çalışma Li_2SrAl alaşımasının malzeme bilimi alanındaki potansiyelini ortaya koyarak, gelecekteki çalışmalar için bir temel oluşturmaktadır. Yapılacak ileri araştırmalar ile bu alaşımanın endüstriyel kullanıma daha uygun hale getirilmesi mümkün olabilecektir. Bu çalışma, Li_2SrAl alaşımasının hem yapısal hem de elektronik özelliklerine dair kapsamlı bir bakış sunarak, gelecekteki deneysel ve teorik araştırmalara rehberlik edecektir.

KAYNAKÇA

- Albayrak, E. (2025). Potential of Be_2FeX ($\text{X} = \text{Ag, Au, Cd, Cu, Ga, Zn}$) Heusler alloys for spintronics and energy conversion technologies. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 36(10), 1-10.
- 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., (2022). XA yapıdaki Ti_2RuSn ters-Heusler alaşımının yapısal, elektronik, elastik ve termodinamik özelliklerinin teorik olarak incelenmesi, *İğdır*
- Amudhavalli A., Rajeswarapalanichamy R., Iyakutti K., (2018). Half metallic ferromagnetism in Ni based half Heusler alloys, *Computational Materials Science*, 148, 87-103
- Arikan, N., Örnek, O., Charifi, Z., Baaziz, H., Uğur, Ş., & Uğur, G. (2016). A first-principle study of Os-based compounds: Electronic structure and vibrational properties. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 96, 121-127.
- Benazouzi, Y., Rozale, H., Hacene, M. B., Khethir, M., Chahed, A., & Lucache, D. (2019). Electronic and thermoelectric properties in Li-based halfheusler compounds: A first principle study. *Annals of the West University of Timisoara. Physics Series*, 61, 44-55.
- Berrahal, M., Ameri, M., Al-Douri, Y., Hashim, U., Varshney, D., Ameri, I., ... & Abderrahim, B. (2015). Ab initio calculations of structural, elastic, electronic and thermodynamic properties of the cerium filled skutterudite $\text{CeRu}_4\text{P}_{12}$ under the effect of pressure. *Mater Sci-Pol*, 33, 699-708.
- Born, M. & Huang, K. (1954) *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Clarendon Press, Oxford.
- Doğan, E. K., & Gulebaglan, S. E. (2021). Lattice dynamics and electronic properties of Heusler alloys Li_2AlX ($\text{X} = \text{Ga, In}$): A comparison study. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 34(2), 173-178.
- Frantsevich, I. N., Voronov, F. F., & Bakuta, S. A. (1982). Elastic constants and elastic moduli of metals and nonmetals(In Russian). Kiev, Izdatel'stvo Naukova Dumka, 1982, 288.
- Gaillac, R., Pullumbi, P., & Coudert, F. X. (2016). ELATE: an open-source online application for analysis and visualization of elastic tensors. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 28(27), 275201.
- Genç, A., Urtekin, L., & Danişmaz, M. (2024). Characterization and Optimization of Boride Coatings on AISI 1137 Steel: Enhancing Surface Properties and Wear Resistance. *Coatings*, 15(1), 10.
- 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.
- Haines, J., Leger, J. M., & Bocquillon, G. (2001). Synthesis and design of superhard materials. *Annual Review of Materials Research*, 31(1), 1-23.
- 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.
- Hirohata, A., Kurebayashi, H., Okamura, S., Kikuchi, M., Masaki, T., Nozaki, T., ... & Inomata, K. (2005). Structural and magnetic properties of epitaxial L21-structured Co₂ (Cr, Fe) Al films grown on GaAs (001) substrates. *Journal of applied physics*, 97(10).
- 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.
- 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.
- Mahmoudi, S., Golzan, M. M., & Nematı-Kande, E. (2024). Crystal structure, stability, and transport properties of Li₂BeAl and Li₂BeGa Heusler alloys: a DFT study. *Scientific Reports*, 14(1), 12201.
- Mesbah, S., Houari, M., Boufadi, F. Z., Bouadjemi, B., Lantı, T., Bentata, S., & Ameri, M. (2021). Full Heusler alloys, with high absorption coefficient, insight into the optical properties of Li₂CaC and Li₂SrC. *Solid State Communications*, 328, 114238.
- Özduran, M., Candan, A., Akbudak, S., Kushwaha, A. K., & İyigör, A. (2020). Structural, elastic, electronic, and magnetic properties of Si-doped Co₂MnGe full-Heusler type compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, 845, 155499.
- 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.
- Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 3865.
- Petit, A. T. and Dulong, P. L. (1819). Recherches sur quelques points importants de la Théorie de Chaleur. *Annales de Chimie et de Physique*, 10, 395-413
- Pugh, S. (1954). XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 45(367), 823-843.

- Rai, D. P., & Thapa, R. K. (2012). Electronic structure and magnetic properties of X_2YZ ($X= Co$, $Y= Mn$, $Z= Ge$, Sn) type Heusler compounds: a first principle study. *Phase Transitions*, 85(7), 608-618.
- Rached, H., Rached, D., Khenata, R., Reshak, A. H., & Rabah, M. (2009). First-principles calculations of structural, elastic and electronic properties of Ni_2MnZ ($Z= Al$, Ga and In) Heusler alloys. *physica status solidi (b)*, 246(7), 1580-1586.
- Shein, I. R., Shein, K. I., & Ivanovskii, A. L. (2007). Elastic and electronic properties and stability of $SrThO_3$, $SrZrO_3$ and ThO_2 from first principles. *Journal of nuclear materials*, 361(1), 69-77.
- Tavares, S., Yang, K., & Meyers, M. A. (2023). Heusler alloys: Past, properties, new alloys, and prospects. *Progress in Materials Science*, 132, 101017.
- Zubairi, L. T., Danismaz, M., Yasin, N. J., & Al-Shohani, W. A. (2023). Comparative Analysis of Thermal Performance in Dual-Flow Solar Air Heaters Utilizing Diverse Absorber Plates. *International Journal of Heat & Technology*, 41(4).

BÖLÜM 10

TiInPt₂ TAM HEUSLER ALAŞIMININ YAPISAL, ELEKTRONİK, ELASTİK VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE BİR ÇALIŞMA

Prof. Dr. Mustafa ÖZDURAN¹

DOI: <https://dx.doi.org/10.5281/zenodo.17281143>

¹ Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Kırşehir, TÜRKİYE, ORCID ID: 0000-0003-4347-5906, mozduran@ahievran.edu.tr

1. GİRİŞ

Heusler alaşımları, çok yönlü fiziksel özellikleri ve ayarlanabilir kimyasal bileşimleri sayesinde ileri teknoloji uygulamaları için dikkat çeken intermetalik malzemelerdir. Genellikle X_2YZ formülüne sahip tam Heusler bileşikler, kübik L_{21} (Fm-3m) kristal yapısında kristallenir ve yüksek spin polarizasyonu, yarı metalik bant yapıları ile üstün mekanik kararlılık sergiler (Graf et al., 2011; Felser & Hirohata, 2016). Bu özellikler, spintronik aygıtlar, termoelektrik enerji dönüştürücüler ve yüksek sıcaklık yapısal malzemeler gibi pek çok alanda kullanım potansiyeli yaratmaktadır.

CuMn alaşımına 3. Grup elementinin eklenmesi yoluyla Heusler tipi alaşımlar 1903'te Friedrich Heusler tarafından bulunmuştur (Heusler 1903). Heusler tipi alaşımların formülü A_2BC (A: Ru, Cu, Ni, Pd.. B: Cr, Mn, Fe ve Ti; C: Al, Ge, Si, Ga ve Sn..) kristal yapısı L_{21} ve uzay grubu Fm-3m (No:225) olarak tanımlanır (Galanakis, Dederichs and Papanikolaou 2002, Galanakis, Mavropoulos and Dederichs 2005, Galanakis, Mavropoulos and Dederichs 2006).

Heusler alaşımlarının birim hücresi, yüzey merkezli kristal yapının dört alt örgüsünü içerir: A atomu (0, 0, 0) ve (0.5, 0.5, 0.5) koordinatlarında, B atomu (0,25, 0,25, 0,25) ve C atomu (0,75, 0.75, 0.75) koordinatlarında bulunur (Gilleßen and Dronskowski 2009, Gilleßen and Dronskowski 2010). 200 K ile 1100 K Curie sıcaklıklarında bile doyumuna ulaşan Heusler alaşımların çoğu ferromanyetiktir (Kanomata, Shirakawa and Kaneko 1987, Şaşıoğlu, Sandratskii and Bruno 2004, Wurmehl, Fecher et al. 2005, Kübler, Fecher and Felser 2007) ve uygulanan zayıf manyetik alanda bile doyumuna ulaşabilirler.

Bu alaşımların elektronik bant yapıları üzerine yapılan hesaplamalar, yarımetalik ferromanyet olduğunu göstermiştir (Galanakis 2005, Şaşıoğlu, Sandratskii et al. 2005, Alijani, Winterlik et al. 2011). Heusler alaşımları bu özellikleri nedeniyle, çok sayıda elektronik cihaz yapımında ideal bir malzeme grubudur. Alaşımları oluşturan atomların bir araya gelmesiyle oluşan alaşımların ferromanyetik özelliklerinin değiştirilebilmesi, bu alaşımları diğerlerinden ayıran özelliktir.

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).

Heusler alaşımları manyetik şekil hafıza etkisine sahip olması nedeniyle, yeterli ısı işlem ile eski boyutlarını ve şeklini geri kazanabilirler (Arıkan, İyigör et al. 2014, Dahmane, Mogulkoc et al. 2016). Bu önemli özellikleri nedeniyle Heusler alaşımları, teknolojiye birçok farklı alanda kullanılmaktadır.

Benzersiz manyetik özellikleri nedeniyle Heusler alaşımlarının, çeşitli endüstriyel uygulamalar için büyük potansiyeller sunmaktadır. Özellikle, manyetik depolama teknolojilerinden sensörlere kadar geniş bir yelpazede kullanılabilirlik sağlayabilir. Ayrıca, yüksek sıcaklık stabilitesi ve dayanıklılığı ile endüstriyel uygulamalarda da tercih edilebilir bir malzeme olma özelliğine sahiptir.

Heusler alaşımları, spin-elektronik ve magnetoelektronik cihazlarda kullanıldıkları için son zamanlarda çok araştırılıyor (Wolf and Treger 2000, Žutić, Fabian and Sarma 2004).

Bu alaşımlar üzerine şu ana kadar çok sayıda çalışma yapılmıştır (Galanakis, Mavropoulos and Dederichs 2005, Candan, Uğur et al. 2013, İyigör and Uğur 2014). Bununla birlikte, TiInPt_2 alaşımının fiziksel özellikleri üzerine bugüne kadar kapsamlı bir araştırma yapılmamıştır. Bu malzemenin elastik ve dinamik özellikleri, diğer malzemelerle karşılaştırıldığında neredeyse hiç araştırılmamıştır.

Bu çalışma kapsamında incelenen TiInPt_2 tam Heusler bileşiği, hafif geçiş metali titanyum (Ti), yarı metalik özellik gösterebilen indiyum (In) ve güçlü spin-yörünge etkileşimine sahip ağır geçiş metali platin (Pt) elementlerini bir araya getirmektedir. Platin atomlarının yüksek elektron yoğunluğu, bileşiğin elektronik bant yapısını ve termal iletkenlik davranışını belirgin biçimde etkilerken; titanyum katkısı, elastik kararlılık ve mekanik dayanımın gelişmesine katkı sağlamaktadır. Bu sinerjik etki, TiInPt_2 bileşiğini hem termoelektrik uygulamalar hem de ısı yönetimi bileşenleri için umut verici bir aday haline getirmektedir (Murtaza & Khan, 2013; Skaftouros et al., 2013).

Bu çalışmada, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) çerçevesinde Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı (GGA-PBE) kullanılarak TiInPt_2 'nin temel fiziksel özellikleri ayrıntılı olarak incelenmiştir. Tüm hesaplamalar, açık

kaynak kodlu Quantum ESPRESSO paket programı ile gerçekleştirilmiştir (Giannozzi et al., 2009; Giannozzi et al., 2017). Çalışmanın başlıca hedefleri:

- Elastik sabitlerin ve türetilmiş mekanik parametrelerin hesaplanarak kristalin mekanik kararlılığının değerlendirilmesi,
- Elektronik bant yapısı ve yoğunluk durumlarının (DOS) ayrıntılı biçimde analiz edilmesi,
- Elektriksel iletkenliğe katkı sağlayan elektronik özelliklerin incelenmesi,
- Fonon dağılımı ve Boltzmann taşınım teorisi üzerinden termal iletkenlik katsayılarının tahmin edilmesidir (Li, 2015; Togo & Tanaka, 2015).

Elde edilen bulgular, TiInPt_2 bileşiğinin yüksek mekanik stabiliteye, ayarlanabilir elektronik bant yapısına ve orta düzeyde termal iletkenlik özelliklerine sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Bu sonuçlar, söz konusu malzemenin yeni nesil termoelektrik enerji dönüştürücüler, ısı yönetim bileşenleri ve ileri elektronik sistemler için önemli bir aday olduğunu göstermektedir.

Bu çalışmada, TiInPt_2 Heusler alaşımının yapısal, elektronik, elastik ve termodinamik özellikleri üzerinde durulacaktır. TiInPt_2 Heusler alaşımı, geleceğin teknolojilerinde önemli bir rol oynaması beklenen heyecan verici bir malzemedir.

2. MATERYAL VE METOT

Yapılan bu çalışmadaki tüm hesaplamalarda, Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA) ile Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi çerçevesinde çalışan Quantum Espresso (QE) paketi kullanıldı (Romaka, Rogl et al. 2013). Elektronik, elastik ve titreşim özelliklerini incelemek için başlangıçta, Bulk modülü yapısal parametreler çerçevesinde örgü sabitleri ile hesaplandı. Yazılımın web sitesinden alınan Pseudo-potansiyel dosyaları valans elektronları ve çekirdekleri etkilemek için kullanıldı. Tüm enerji hesaplamalarında, 40 Ry kinetik enerji cutoff değeri ve 400 Ry ecutrho değeri tercih edildi. Elastik sabitlerin hesaplanmasında anizotropiyi göstermek için QE yazılımı ile dağıtılan THERMO_PW scriptini kullandı. Çalışılan alaşımdaki atomlara Perdew, Burke ve Ernzerhof (PBE) tipi (Perdew, Burke and Ernzerhof 1996) psödo-potansiyeller atandı. Quantum espresso kodunda

(Giannozzi, 2009) uygulanan düzlem dalga psödo potansiyeli (PWSCF) yöntemini kullanarak toplam enerjileri, elektronik bant yapısını ve elektronik durum yoğunluğu (eDOS) hesaplandı. Tüm bu özellikler, değişim korelasyon etkisi, Perdew Burke ve Ernzerhof (PBE) (Perdew, 1996) fonksiyonellerinin genelleştirilmiş eğim yaklaşımı (GGA) içinde ele alınmıştır. Brillouin bölgesi integrasyonları $8 \times 8 \times 8$ k nokta kullanılarak gerçekleştirildi. Fermi yüzeyine kadar integrasyon için smearing parametresi $\sigma = 0,02$ Ry olan smearing tekniği (Methfessel & Paxton, 1989) kullanılarak gerçekleştirildi. Elastik özelliklerin bilgisi çok önemlidir, çünkü malzemelerin mukavemetini, elastikiyetini ve sünekliğini gösterir. Elastik özellikleri incelemek için Quantum Espresso'nun yardımıyla Elastic (Golesorkhtabar, 2013) bilgisayar kodunu kullandık. Birinci Brillouin Bölgesi hesaplamaları için $12 \times 12 \times 12$ Monkhorst-Pack (Monkhorst and Pack 1976) k-noktası seçildi ve alınan kesme enerjisi değeri 600 eV'dir. Atomlar için optimizasyon işlemi ve her bir atoma uygulanan kuvvet 10^{-7} eV/Å'den az olana kadar uygun atom konumlarına kadar devam etti. Toplam enerjinin yakınsadığı Kohn-Sham çözümleri için, ardışık tekrarlar arasındaki enerji değişiminin 10^{-8} eV'den az olması durumunda kabul edildi.

3. ARAŞTIRMA VE BULGULAR

3.1. Yapısal Özellikler

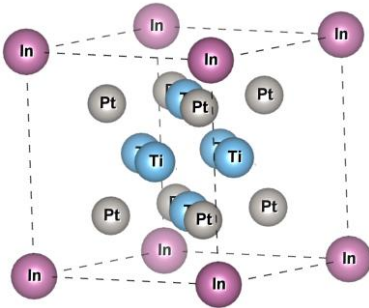
Tam-Heusler alaşımları, L21 fazında X_2YZ stokiyometrisine dayanan ve Fm-3m uzay grubu ait, (#225) üçlü metalik bileşiklerdir. X atomları, $(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4})$ ve $(\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4})$ Wyckoff pozisyonlarında bulunan manyetik geçiş metalleri, Y ve Z ise sırasıyla $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ ve (000) pozisyonlarını işgal eden geçiş metalleri ve III-V grubu elementleridir. TiInPt₂ Heusler alaşımının kristal yapısı Şekil 1'de verilmiştir.

TiInPt₂ bileşiği kübik yapıya sahiptir ve Fm-3m 225 uzay grubunda kristalleşmiştir. Yapılan hesaplamalarda TiInPt₂ bileşiğinin örgü sabitini 6.483 Å olarak bulundu. Kristal faz için, toplam enerjinin minimum olduğu hacim değeri ve bu hacim değerine karşılık gelen denge durumundaki örgü sabiti belirlendi. TiInPt₂ için belirlenen örgü sabitine ilave olarak bulk modülü ve shear modülü hesaplandı.

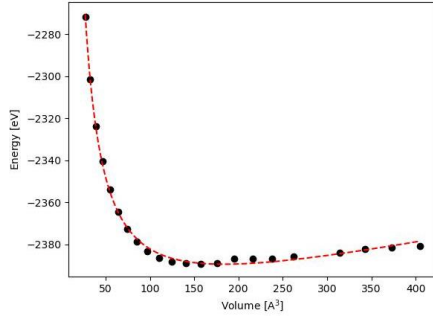
TiInPt₂ Heusler alaşımı için örgü sabiti, bulk modülü ve shear modülü, young modülü 6.483 Å, 166.63 GPa, 20.44 GPa ve 58.03 GPa olarak

hesaplandı. Literatürde yapısal parametreler ile ilgili herhangi bir veri bulunmadığından dolayı karşılaştırma yapılamadı.

Toplam enerjinin minimum olduğu hacim değeri ve bu hacim değerine karşılık gelen denge durumundaki örgü sabiti belirlendi.



Şekil 1: TiInPt₂ Heusler alaşımının kristal yapısı.

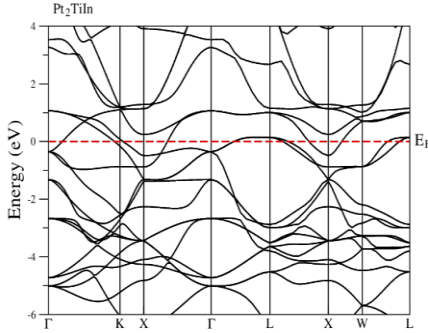


Şekil 2: TiInPt₂ bileşiğinin toplam enerjinin hacme göre değişimi.

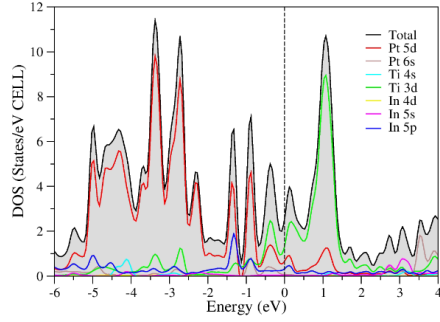
3.2. Elektronik Özellikler

Bir kristalin bant yapısının bilinmesi, malzemenin mekanik ve manyetik özellikleri, optik özellikleri, elektronik özelliklerden kaynaklanan yapısal bozulmalar ve elektronik iletkenlik gibi birçok özelliğinin belirlenmesine yardımcı olur (Galanakis, Mavropoulos and Dederichs 2005, Galanakis, Mavropoulos and Dederichs 2006). Şekil 2, denge konumundaki örgü sabitleri kullanılarak L₂₁ kristal yapısındaki TiInPt₂ alaşımının yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısını göstermektedir. Fermi seviyesinde herhangi bir yasak enerji aralığı bulunmamaktadır. Bir diğer deyişle, iletim bantları ve valans bantları Fermi seviyesinde önemli ölçüde çakışmaktadır. Sonuç olarak, TiInPt₂ alaşımının metalik bir yapıya sahip olduğu sonucuna varılabilir.

Şekil 3 de toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrilerini de içermektedir, böylece elektronik katkının daha iyi bir şekilde analiz edilebilmesi mümkündür. TiInPt₂ alaşımının Fermi enerji değeri 15.7375 eV idi ve tüm simetri yönleri boyunca hesaplanan bant enerjilerinden çıkarılarak sıfıra çıkarıldı. Kısmi durum yoğunluğu eğrilerinde, iletkenliğe en büyük katkı Pt-5d ve Ti-3d atomlarının orbitallerinde -3 eV, Pt-5d ve In-5p atomlarının orbitallerinde yaklaşık -1 eV ve Ti-3d ile Pt-5d atomlarının orbitallerinde 1 eV keskin tepeleri olduğu açıkça görülmektedir.



Şekil 3: TiInPt₂ Heusler bileşiğinin elektronik bant eğrileri.



Şekil 4: TiInPt₂ Heusler alaşımının hesaplanan toplam ve kısmi durum yoğunlukları.

3.3. Elastik Özellikler

Temel özellikler, atomların potansiyel değerleri ile katının elastik özellikleri arasında ilişki kurabilir. Elastik özellikler ayrıca spesifik ısı, Debye sıcaklığı, termal genleşme ve Grüneisen sabiti ile ilişkilidir. C_{11} , C_{12} ve C_{44} , kübik sistem için birbirinden bağımsız üç elastik sabiti içerir.

Tablo 1. TiInPt₂ alaşımı örgü sabiti a_0 için hesaplanan elastik sabitler (C_{11} , C_{12} ve C_{44}) ve Debye sıcaklığı (θ_D)

Malzeme	Referans	a_0 (Å)	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	θ_D (K)
TiInPt ₂	Bu çalışma	6.483	171.1	164.38	53.05	145.772

Tablo 1 de TiInPt₂ Heusler alaşımı için ikinci dereceden elastik sabitler (C_{11} , C_{12} , C_{44}) ve Debye sıcaklığını (θ_D) göstermektedir. Kübik kristal yapıya sahip malzemelerin elastik sabitleri için mekanik kararlılık gereksinimlerini belirleyen Born kararlılık kriteri (Born and Huang 1996);

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

şeklindedir.

Tablo 1'de verilen elastik sabitler bu kararlılık koşullarını sağlamaktadır. Bundan dolayı TiInPt₂ alaşımının mekanik olarak kararlı bir yapıda olduğu sonucuna varılır. TiInPt₂ alaşımı için literatürde elastik özellikler ile ilgili herhangi bir çalışma olmadığından dolayı karşılaştırma yapılamamıştır.

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

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

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

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

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

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

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

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

Denklemleri kullanılarak hesaplandı (Örnek & Arıkan, 2016). 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, L1₂ fazındaki TiInPt₂ bileşiği için elde ettiğimiz E değeri, 58.03 GPa olarak bulundu. 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).

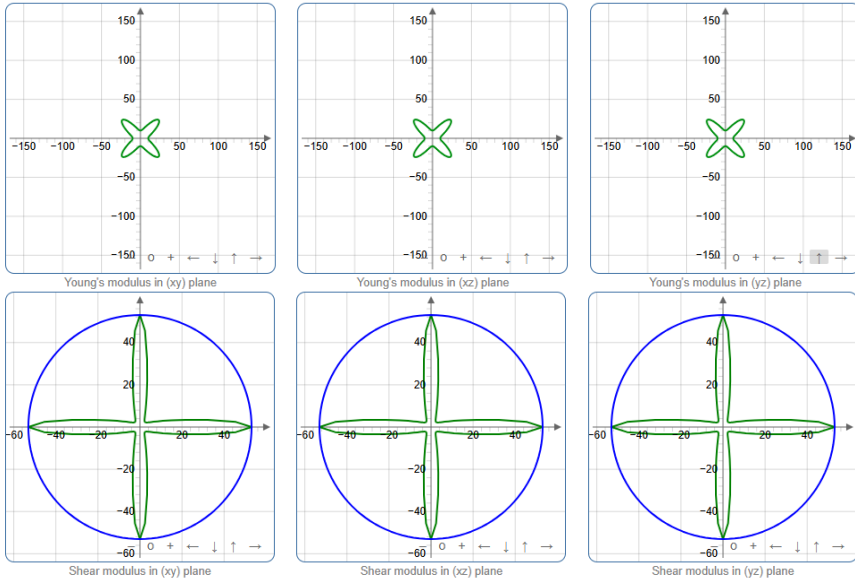
Tablo 2: TiInPt₂ bileşiği için bulk modülü (GPa), shear modülü (GPa), B/G oranı, Cauchy basıncı (GPa), Young modülü (GPa), Poisson's oranı, anizotropi faktörü.

Materyal	B	G	B/G	C _P	E	σ	A
TiInPt ₂	166.63	20.44	8.15	111.33	58.03	0.4	15.79

Tablo 2 de incelenen alaşımın Bulk modülünün (B), Shear modülünün (G), B/G oranının, Young modülünün (E), Poisson oranı (σ) ve Cauchy basıncı (C₁₂-C₄₄), değerlerini göstermektedir. Bunlardan, Pugh oranı B/G, malzemelerin kırılgenliğini/sünekliğini ifade etmek için uygun bir parametre olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır (Örnek ve ark., 2021). Pugh'a (Pugh 1954) göre, B/G oranı 1.75'ten büyükse malzeme sünek davranır, 1.75'ten küçükse kırılgen davranır. Tablo 2'de gösterildiği gibi, TiInPt₂ alaşımı için hesaplanan B/G oranı 8.15, kritik değer olan 1.75'ten daha yüksek olduğu için incelenen malzeme sünektir. Yine de Young modülü (E) sertliğin bir ölçüsüdür. E değeri yüksekse, malzeme daha serttir. TiInPt₂ alaşımı için Young modülü 58.03 GPa bulundu.

Bu sonuç, kritik değer $\sigma = 0,26$ 'dan daha büyük olan Poisson oranı değerlerinden de doğrulanmıştır (Örnek, 2019). Ayrıca incelenen materyalin sünekliği 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, TiInPt₂ anizotropi gösterir.

Young modülünün, Kayma modülü ve Poisson oranının iki boyutta yöne bağlı değişimleri ELATE kodu kullanılarak hesaplandı ve şekil 2'de gösterildi (Galliac & Pullumpi, 2016).



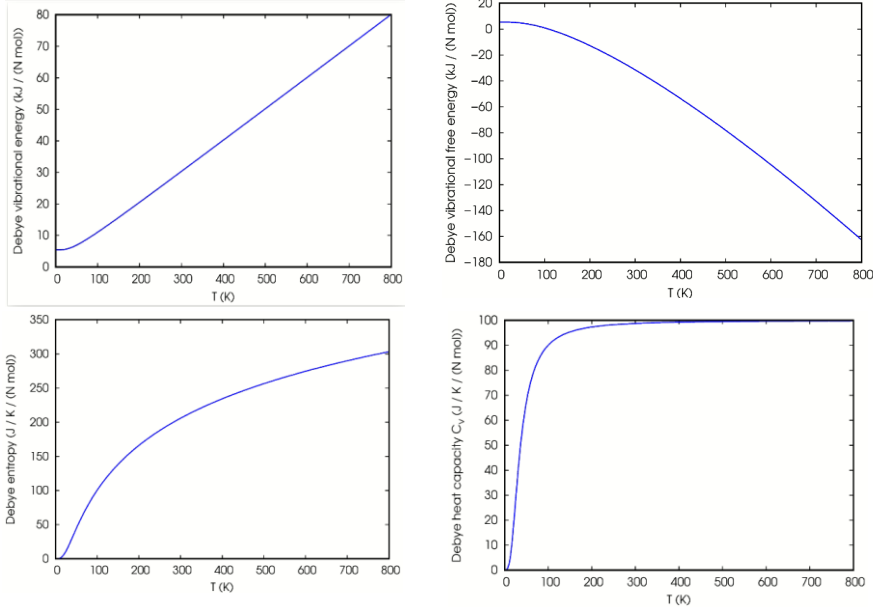
Şekil 5. TiInPt₂ bileşiğinin 2 boyutlu (2B) Young modülü, shear modülü ve Poisson oran

4. TERMODİNAMİK ÖZELLİKLER

Malzemelerin Debye sıcaklığı da önemlidir. Debye sıcaklığı, erime sıcaklığı, termal iletkenlik, sertlik ve diğer özellikler, birbirleriyle yakından bağlantılıdır. Bir malzemenin yüksek Debye sıcaklığı, malzemenin yüksek termal iletkenliği ve erime sıcaklığı anlamına gelir (Gencer and Surucu 2019). Debye sıcaklığı, ısı sığasının doyum noktasına ulaştığı ve bir materyal için en yüksek frekans modunun uyarıldığı sıcaklık değeridir.

Quantum-Espresso yazılımı ile dağıtılan thermo_pw yazılımı, bileşiğin termodinamik özelliklerini optimize etmek için yapıya stres uyguladı. 0-800 K aralığında bir kuasi harmonik Debye modeli kullanıldı. Serbest enerjinin sıcaklığa bağlı değişiminin Şekil 4.a'da gösterildiği gibi, artan sıcaklık ile ters orantılı bir azalma olduğu görülebilir. Şekil 4.b, titreşim enerjisinin sıcaklıkla nasıl değiştiğini gösteren bir eğridir. Sıcaklık arttıkça titreşim enerjisi de artıyor. Sonuç olarak, sıcaklığın artması titreşim enerjisinin artmasına neden olurken, serbest enerji azalmaktadır. Şekil 4.c'de gösterilen entropi-sıcaklık değişim eğrisi de gösterdiği gibi, sıcaklık arttıkça entropi artar. Şekil 4.d, ısı sığasının sıcaklığa bağlı değişimini göstermektedir. Isı sığası-sıcaklık değişim eğrisinde sıcaklık arttıkça ısı sığasındaki artış görülür. Bu, Dulong-Petit sınırı

(Dulong and Petit 1819) olarak bilinen 3NR (N birim hücredeki atom sayıları ve R gaz sabiti) değerine yaklaşır.



Şekil 4. TiInPt₂ bileşiğinin kuasi harmonik Debye modeli ile 0-800 K aralığında, (a) serbest enerjinin, (b) titreşim enerjisinin, (c) entropinin, (d) ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişim eğrisi.

5. TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada, uzay grubu Fm-3m (No: 225) olan L2₁ tipi kübik yapıda bulunan TiInPt₂ Heusler alaşımının yapısal, elektronik, elastik ve titreşimsel özellikleri hakkında teorik bir inceleme sunuldu. Bulk modülü hakkında daha önce hiçbir teorik veya deneysel çalışma yapılmadığından kıyaslama yapılamamıştır. TiInPt₂ alaşımının toplam durum yoğunluğu eğrilerinde, Fermi düzeyinin sonlu enerji üretmesi nedeniyle metalik bir özellik gösterdiği açıkça görülmektedir. TiInPt₂ Heusler alaşımının B/G oranı 8.15, kritik değer olan 1.75'ten büyük olduğu için incelenen malzemenin sünek olduğu sonucuna varılabilir. TiInPt₂ alaşımı için Young modülü (E) değeri 58.03 GPa ve Debye sıcaklığı (K) 145.77 K idi. Elastik sabitlerinin analizi, bu alaşımın mekanik açıdan kararlı olduğunu gösterdi. TiInPt₂ alaşımının özellikleri ilk kez bu çalışmada gösterildi.

KAYNAKÇA

- Alijani, V., et al. (2011). "Quaternary half-metallic Heusler ferromagnets for spintronics applications." *Physical Review B* **83**(18): 184428.
- Arıkan, N., İyigör, A., Candan, A., Uğur, Ş., Charifi, Z., Baaziz, H., & Uğur, G. (2014). Electronic and phonon properties of the full-Heusler alloys X_2YAl ($X = Co, Fe$ and $Y = Cr, Sc$): a density functional theory study. *Journal of Materials Science*, *49*(12), 4180-4190.
- Born, M. and K. Huang (1996). *Dynamical theory of crystal lattices*, Oxford university press.
- Candan, A., Uğur, G., Charifi, Z., Baaziz, H., & Ellialtıoğlu, M. R. (2013). Electronic structure and vibrational properties in cobalt-based full-Heusler compounds: A first principle study of Co_2MnX ($X = Si, Ge, Al, Ga$). *Journal of alloys and compounds*, *560*, 215-222.
- Dahmane, F., et al. (2016). "Structural, electronic and magnetic properties of Fe₂-based full Heusler alloys: A first principle study." *Journal of magnetism and magnetic materials* **407**: 167-174.
- Dulong, P. L. and A.-T. Petit (1819). *Recherches sur quelques points importants de la theorie de la chaleur*.
- Felser, C., & Hirohata, A. (Eds.). (2016). *Heusler alloys: Properties, growth, applications* (Springer Series in Materials Science, Vol. 222). Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-21449-8>
- Galanakis, I. (2005). "Orbital magnetism in the half-metallic Heusler alloys." *Physical Review B* **71**(1): 012413.
- Galanakis, I., et al. (2002). "Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys." *Physical Review B* **66**(17): 174429.
- Galanakis, I., et al. (2005). "Introduction to half-metallic Heusler alloys: electronic structure and magnetic properties." *arXiv preprint cond-mat/0510276*.
- Galanakis, I., et al. (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.
- Gencer, A. and G. Surucu (2019). "Investigation of structural, electronic and lattice dynamical properties of $XNiH_3$ ($X = Li, Na$ and K) perovskite type hydrides and their hydrogen storage applications." *international journal of hydrogen energy* *44*(29): 15173-15182.
- 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. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>

- Giannozzi, P., Andreussi, O., Brumme, T., Bunau, O., Nardelli, M. B., Calandra, M., ... Baroni, S. (2017). Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29(46), 465901. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa8f79>
- Gilleßen, M. and R. Dronskowski (2009). "A combinatorial study of full Heusler alloys by first-principles computational methods." *Journal of computational chemistry* **30**(8): 1290-1299.
- Gilleßen, M. and R. Dronskowski (2010). "A combinatorial study of inverse Heusler alloys by first-principles computational methods." *Journal of computational chemistry* **31**(3): 612-619.
- Graf, T., Felser, C., & Parkin, S. S. P. (2011). Simple rules for the understanding of Heusler compounds. *Progress in Solid State Chemistry*, 39(1), 1–50. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2011.02.001>
- Heusler, F. (1903). "Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, sec. 5."
- İyigör, A. and Ş. Uğur (2014). "Elastic and phonon properties of quaternary Heusler alloys CoFeCrZ (Z=Al, Si, Ga and Ge) from density functional theory." *Philosophical magazine letters* **94**(11): 708-715.
- Kanomata, T., et al. (1987). "Effect of hydrostatic pressure on the Curie temperature of the Heusler alloys Ni₂MnZ (Z= Al, Ga, In, Sn and Sb)." *Journal of magnetism and magnetic materials* **65**(1): 76-82.
- Kübler, J., et al. (2007). "Understanding the trend in the Curie temperatures of Co 2-based Heusler compounds: Ab initio calculations." *Physical Review B* **76**(2): 024414.
- Li, W. (2015). Electrical and thermal transport in materials from first principles. *Physical Review B*, 92(7), 075405. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.075405>
- Monkhorst, H. J. and J. D. Pack (1976). "Special points for Brillouin-zone integrations." *Physical review B* **13**(12): 5188.
- Murtaza, G., & Khan, A. A. (2013). First-principles study of structural, elastic, electronic and optical properties of full Heusler alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 552, 274–282. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.10.081>
- 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., Özdoğan 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., İyigör A. Lafcı S., (2024). Electronic and elastic properties cubic of LiBH₄ and Li(BH)₃ as host materials for hydrogen storage. *Eur. Phys. J. B* 97, 9

- Perdew, J. P., et al. (1996). "Generalized gradient approximation made simple." *Physical review letters* **77**(18): 3865.
- Pugh, S. (1954). "XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals." *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **45**(367): 823-843.
- Romaka, V., et al. (2013). "Phase equilibria, formation, crystal and electronic structure of ternary compounds in Ti–Ni–Sn and Ti–Ni–Sb ternary systems." *Journal of Solid State Chemistry* **197**: 103-112.
- Şaşıoğlu, E., et al. (2004). "First-principles calculation of the intersublattice exchange interactions and curie temperatures of the full Heusler alloys Ni₂MnX (X= Ga, In, Sn, Sb)." *Physical Review B* **70**(2): 024427.
- Şaşıoğlu, E., et al. (2005). "Exchange interactions and temperature dependence of magnetization in half-metallic Heusler alloys." *Physical Review B* **72**(18): 184415.
- Skaftouros, S., Özdoğan, K., Şaşıoğlu, E., & Galanakis, I. (2013). Generalized Slater–Pauling rule for the inverse Heusler compounds. *Physical Review B*, **87**(2), 024420. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.024420>
- Togo, A., & Tanaka, I. (2015). First principles phonon calculations in materials science. *Scripta Materialia*, **108**, 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.07.021>
- Wolf, S. A. and D. Treger (2000). "Spintronics: A new paradigm for electronics for the new millennium." *IEEE Transactions on Magnetics* **36**(5): 2748-2751.
- Wurmehl, S., et al. (2005). "Geometric, electronic, and magnetic structure of Co₂FeSi: Curie temperature and magnetic moment measurements and calculations." *Physical Review B* **72**(18): 184434.
- Žutić, I., et al. (2004). "Spintronics: Fundamentals and applications." *Reviews of modern physics* **76**(2): 323.



IKSAD
Publishing House



ISBN: 978-625-378-331-0