

FİZİK DÜNYASI II

FİZİĞİN UFUKLARI



Editörler

Prof. Dr. Mustafa ÖZDURAN

Prof. Dr. Osman ÖRNEK



Publishing House

FİZİK DÜNYASI II: FİZİĞİN UFUKLARI

EDİTÖRLER

Prof. Dr. Mustafa ÖZDURAN

Prof. Dr. Osman ÖRNEK

YAZARLAR

Prof. Dr. Abdullah Candan

Prof. Dr. Emine BABUR ŞAŞ

Prof. Dr. Hamit ALYAR

Prof. Dr. Saliha ALYAR

Prof. Dr. Hamza Yaşar OCAK

Prof. Dr. Mustafa ÖZDURAN

Prof. Dr. Nihat ARIKAN

Prof. Dr. Osman ÖRNEK

Prof. Dr. Rafet YILMAZ

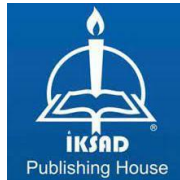
Prof. Dr. Tevfik Raci SERTBAKAN

Doç. Dr. Ahmet İYİGÖR

Doç. Dr. Erol SÜZÜK

Dr. Öğr. Üyesi Erol Albayrak

Öğr. Gör. Dr. Hamza TUNÇ



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 Pubicator: 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: 978-625-378-407-2

Cover Design: Cavit KARAKUŞ

November / 2025

Ankara / Türkiye

Size: 16x24cm

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	i
------------	---

BÖLÜM 1

FİZİĞİN ÜÇ CİSİM PROBLEMİ: FICHTE, SCHELLING VE HEGEL FELSEFESİ

Prof. Dr. Hamza Yaşar OCAK

Doç. Dr. Erol SÜZÜK.....	1
--------------------------	---

BÖLÜM 2

KÜBİK Mg_3RuH_8 'NİN HİDROJEN DEPOLAMA POTANSİYELİ: YAPISAL, ELEKTRONİK, ELASTİK VE TERMODİNAMİK İÇGÖRÜLER

Prof. Dr. Nihat ARIKAN.....	15
-----------------------------	----

BÖLÜM 3

KÜBİK PEROVSKİT OKSİT $SrAgO_3$ ALAŞIMININ FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

Prof. Dr. Osman ÖRNEK

Prof. Dr. Mustafa ÖZDURAN

Prof. Dr. Nihat ARIKAN.....	35
-----------------------------	----

BÖLÜM 4

Ca_2SiH_6 BİLEŞİĞİNİN DFT TABANLI HESAPLAMA YÖNTEMİ VE HİDROJEN DEPOLAMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Prof. Dr. Abdullah Candan

Doç. Dr. Ahmet İYİGÖR.....	57
----------------------------	----

BÖLÜM 5

$SrGaPd_2$ ALAŞIMININ YAPISAL, ELEKTRONİK, ELASTİK VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE BİR ÇALIŞMA

Prof. Dr. Mustafa ÖZDURAN.....	71
--------------------------------	----

BÖLÜM 6

$BeFeGa$ YARI HEUSLER ALAŞIMININ BAZI ÖZELLİKLERİNİN DFT İLE İNCELENMESİ

Dr. Öğr. Üyesi Erol ALBAYRAK.....	91
-----------------------------------	----

BÖLÜM 7

$Al-Sc$ ALAŞIMLARINDA Sc VE SICAKLIK ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Doç. Dr. Erol SÜZÜK

Prof. Dr. Hamza Yaşar OCAK.....	111
---------------------------------	-----

BÖLÜM 8

OPTOELEKTRONİK UYGULAMALAR İÇİN 1,2,4-OKSADİAZOL TÜREVİNİN TEORİK VE HESAPLAMALI İNCELEMESİ

Prof. Dr. Emine BABUR ŞAŞ.....135

BÖLÜM 9

4-(ALDOKSİMO)BENZENAMİDOKSİM MOLEKÜLÜNÜN BAZI ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL VE TEORİK SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLERLE ARAŞTIRILMASI

Prof. Dr. Tevfik Raci SERTBAKAN.....149

BÖLÜM 10

4-FENİL-5-(TİOFEN-2İL METİL)-4H-1,2,4-TRİAZOL-3-TİOL BİLEŞİĞİNİN TİTREŞİM FREKANSLARININ VE BAZI ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN DFT METODUYLA İNCELENMESİ

Prof. Dr. Hamit ALYAR

Prof. Dr. Saliha ALYAR.....173

BÖLÜM 11

DFT YAKLAŞIMI İLE 1,2-DİBROMO-2,2-DİKLOROETİL DİMETİL FOSFAT BİLEŞİĞİNİN ELEKTRONİK, DOĞRUSAL OLMAYAN OPTİK VE İLAÇ BENZERLİĞİ(ADME) ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Prof. Dr. Hamit ALYAR

Prof. Dr. Saliha ALYAR.....189

BÖLÜM 12

YENİ NESİL BİR MALZEME OLARAK Ti-Zr-Nb-Ta-Mo YÜKSEK ENTROPİLİ ALAŞIMIN RADYASYON ZIRHLAMA PERFORMANSININ TEORİK İNCELEMESİ

Prof. Dr. Rafet YILMAZ

Öğr. Gör. Dr. Hamza TUNÇ.....207

BÖLÜM 13

W-Ta-Cr-V- Hf ESASLI YÜKSEK ENTROPİLİ ALAŞIMA OKSİT KATKILI KOMPOZİT MALZEMELERİN RADYASYON ZIRHLAMA PERFORMANSININ TEORİK İNCELEMESİ

Öğr. Gör. Dr. Hamza TUNÇ

Prof. Dr. Rafet YILMAZ.....227

ÖNSÖZ

Bilim tarihi boyunca fizik, doğanın temel yasalarını anlamada insanlığın en güçlü rehberi olmuştur. Her yeni keşif, önceki bilgilerin üzerine inşa edilirken; her soru, daha derin bir merakın kapısını aralamıştır. Elinizdeki bu eser, “Fizik Dünyası I: Fiziğin Bugünü” adlı kitabımızın devamı niteliğinde olup, fiziğin bugünden geleceğe uzanan serüvenine yeni bir pencere açmaktadır.

Bu ikinci kitapta, teorik, deneysel ve hesaplamalı fizik alanlarında gerçekleştirilen özgün araştırmalar ve derleme çalışmalar bir araya getirilmiştir. Felsefî temellerden yoğun madde fiziğine, DFT tabanlı hesaplamalardan yüksek entropili alaşımlara, spektroskopiden optoelektronik uygulamalara kadar geniş bir yelpazede güncel konular ele alınmıştır. Her bölüm, fiziğin yalnızca bir bilim dalı değil; aynı zamanda düşünsel bir yolculuk olduğuna da işaret etmektedir.

“Fizik Dünyası II: Fiziğin Ufukları”, modern bilimin sınırlarını zorlayan çalışmalara ev sahipliği yaparken, aynı zamanda genç araştırmacılara ilham vermeyi amaçlamaktadır. Bu kitabın hazırlanmasında emeği geçen tüm yazarlarımıza, editör kuruluna ve katkı sağlayan herkese içten teşekkür ederiz.

Fiziğin yeni ufuklarında buluşmak dileğiyle...

Kasım, 2025

Saygılarımızla,

Prof. Dr. Mustafa ÖZDURAN

Prof. Dr. Osman ÖRNEK

BÖLÜM 1

FİZİĞİN ÜÇ CİSİM PROBLEMİ: FICHTE, SCHELLING VE HEGEL FELSEFESİ

Prof. Dr. Hamza Yaşar OCAK¹
Doç. Dr. Erol SÜZÜK²

DOI: <https://dx.doi.org/10.5281/zenodo.17775267>

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

² Marmara Üniversitesi, Fizik Öğretmenliği Bölümü, İstanbul, Türkiye.
erol.suzuk@marmara.edu.tr, ORCID No: 0000-0001-5520-5597

1. GİRİŞ

Alman felsefesi 19. Yüzyıla kadar daha çok Kant'ın eserleri ile etkindir. Kant'ın kendimizin ötesinde var olan hiçbir şeyi asla bilemeyeceğimizi ileri süren idealist felsefesi, felsefi düşüncenin rotasını keskin biçimde değiştirmiştir. Kant; Hume ve Rousseau'dan birkaç yaş küçük olmasına rağmen bir sonraki neslin filozofudur. Evren ve onun hakkında dile getirdiği yeni açıklamalar daha çok Romantizm ve Alman kültürüne uyacak şekilde rasyonalizm ve ampirizm yaklaşımlarını birleştirmeyi başarmıştır. Kant'ın takipçileri arasında Fichte, birlikte Alman İdealistleri olarak tanınan Schelling ve Hegel'in yanı sıra Kant'ın felsefesini, Doğu felsefesi fikirleriyle birleştirerek kendine özgü bir yorum getiren Schopenhauer da vardır. Bu, ilk başlarda Romantik akımın etkisindeyken 19. yüzyıl sonlarında gerçeğin doğasını araştıran ve yerel özellikler taşıyan bir felsefe çizgisini, yani pragmatizmi oluşturmuştur. Bu da Almanya'nın demokratik kökleriyle tutarlıdır ve yeni yüzyılın kültürüne de çok iyi uyum sağlamıştır (Ateşoğlu, 2006).

Alman idealist felsefe geleneğinin düşünürü olan Kant, gerçekliği, fenomenler dünyası ve kendinde “şey” alanı olarak ikiye bölmüş ve diskürsif düşünceyi fenomenler alanıyla sınırlamak suretiyle, natüralist doğa görüşüne ve dolayısıyla doğalcılığın içerdiği mekanizme, yazgıcılığa, ateizme, egoizm ve hazcılığa karşı çıkmıştır. Söz konusu idealist filozoflar, spekülasyonlarının çıkış noktası olarak akılla anlaşılabilir dünyayı, ahlak yasasının işaret ettiği özgürlüğü esas almışlardır. Gerçekten var olan, gerçek olan dünya, ideal ya da duyular üstü dünyadır, aklın ya da tinin dünyasıdır. Bu filozoflar felsefenin tüm problemlerini, temel ilke olarak kendi kendisini belirleyen tinsel faaliyeti görmek suretiyle çözmeye çalışırlar. Onlar, bilgiyi ve tecrübeyi, doğayı ve tarihi bu tinsel faaliyet aracılığıyla açıklarlar (Ateşoğlu, 2006; Berlin, 2004).

Fichte, Schelling gibi idealist düşünürlere göre, ideal ilke kategorileri düzenleyerek, teorik ve pratik aklı birleştirerek, bilgimize birlik kazandırır ve bize mekanizmle teoloji arasındaki karşıtlığın üstesinden gelme imkânı verir. Kant sonrası Alman idealist filozoflarına göre, gerçeklik, ancak ve ancak kendi kendisini belirleyen aklın ışığında yorumlandığı zaman anlaşılır; akıl dünyayı, yalnızca kendisi anladığı zaman anlayabilir. Fichte, Schelling ve Hegel, işte bu çerçeve içinde metafiziğin problemlerini çözecek

olanın sadece disiplinin bilgi teorisi olduğunu söylemişlerdir. Onlara göre felsefe temel ve mutlak bilimdir, her şeyi açıklayabilecek tek bilim felsefedir. Olgulara ilişkin empirik bilgi gerçek bilgi değildir; doğayı ve tarihi konu alan empirik bilimler de bilim olamaz. Fichte, Schelling ve Hegel bu konuda tam bir uyuşma içindedir (Berlin, 2004).

Özetlenecek olursa temelde bir özne tartışması zemininden yükselen Fichte düşüncesi, doğa, özgürlük, evrensellik, hukuk, devlet, mülkiyet ve ahlak gibi tartışmalar üzerine şekillenmiştir. Schelling ise Alman idealist geleneğinin önemli bir filozofu olup, doğa felsefesi, özdeşlik felsefesi ve sanat felsefesi ile Alman Romantizmi üzerinde önemli etkileri olan romantik bir düşünürdür. Güzel sanatlar, romantik sanat, devlet teorisi, insanı diğer canlılardan ayırma düşüncesi ile ortaya koyduğu Tin anlayışıyla, amacının hakikati kurmak olduğunu sezdiren bir filozof olan Hegel, ortaya koymak istediği hakikatin bilgisinin diğer bilgi alanlarındaki hakikatten farklı olması gerektiğini vurgulamıştır. Bu düşüncesinden hareketle bütünlükçü bir yapı inşa eden Hegel için bu yapıdaki insan, tanrısal olana ulaşmaya en yakın olan mükemmel bir varlıktır ve merkezi bir konuma sahiptir (Dellaloğlu, 2002).

2. FICHT VE FELSEFESİ (BEN VE DİYALEKTİK)

Johann Gottlieb Fichte (1762-1814), Kant'ın teorik ve pratik metinlerinden geliştirdiği felsefi bakış ile Alman İdealizmi'ni oluşturan düşünsel yapının kurucu filozofudur. Descartes ve Kant'ın öznellik ve bilinç konularındaki çözümlemelerinden etkilenmiş görünse de Fichte'nin geliştirdiği öz-bilinç ya da kendi-farkındalığı hakkındaki düşünme biçimi, onu bağımsız ve özgün bir düşünür yapmaktadır. Daha da önemlisi, Fichte neredeyse Alman İdealizmi ile özdeşleşmiş “tez-antitez-sentez” tarzındaki diyalektik kavrayışın yaratıcısıdır. Onun asıl düşüncesinin kavramsal şeması Jena Üniversitesi'nde ders vermeye başladığı dönemde oluşur. Burada dile getirdiği “aşkınsal idealizm” sistemi, onu önemli bir düşünür görüntüsüne taşır. Tanrı'yı, insan tarafından yaratılacak ve sürdürülecek olan bir ahlaksal dünya düzeni ile özdeşleştirme çabası onu ateist suçlamalarının odağına koymuştur. Fichte için, Tanrı öncelikle ahlaki terimlerle düşünülmelidir: "Yaşayan ve etkili bir şekilde hareket eden ahlaki düzenin kendisi Tanrı'dır. Başka bir Tanrı'ya ihtiyacımız yoktur." Daha sonra Fichte mülkiyet teorisinin felsefi bir ifadesini oluşturur;

aynı zamanda Avrupa ekonomik ilişkilerinin tarihsel bir analizini sunarken bu konularda reformlar için bazı politik önerilerde bulunur.

Ben felsefesi denilince akla gelmesi gereken şey özneyi yani beni merkeze alarak öznenin üzerine düşünülen felsefi görüş akla gelmektedir. Her zaman özne üzerine düşünme fikri modern dönem Descartes'i çağrıştırmaktadır. Onun "Cogito (düşünce)"su aslında bir öznenin yeniden keşfidir. Bu "Cogito" Batı Orta çağı denilen ve öznenin kendisinin yok olduğu bir dönemin sonunda bir nevi özneye hak ettiği değerin ve itibarın kazandırılmasıdır. Ben'in kendisini düşünmesi bir eylemdir. Bununla birlikte Fichte'ye göre ben'in kendisini düşünmesi, aynı zamanda ben olmayana da düşünmesidir. 'Ben' ile 'ben olmayan' birbirini sınırlar ve daha sonra bireşime (sentez) gider. Bu kavrayıştan yola çıkan Fichte, diyalektik yöntemi gündeme getirir. Fichte'ye göre bilğimiz, diyalektik süreçlerle ilerler. Fichte, 1808 de "Alman Ulusuna Sesleniş" metnini yazarak Alman ulusunu tanımlar ve onları Napolyon'a karşı ayaklanmaya çağırır. 1810'da Berlin Üniversitesinde çalışmaya başlar ve rektör olur; ancak reform çalışmalarının yarattığı gerilimden dolayı istifa eder. Napolyona'a karşı başlayan ayaklanma sürecinde tifodan hayatını kaybeder (Ateşoğlu, 2006; Fichte, 2006).

Fichte, ahlaki idealizmi tanrıçılıkla birleştiren bir teoloji önermesi sunar. İnsanın ahlaki yönünü öne çıkaran Fichte, doğayı (nesne)da ahlaki özgürlük temelinden düşünür. Fichte, özne ile nesneler arasındaki karşıtlığı düşünerek hangisinin bir diğerrinin kurucusu olduğunu araştırır. Nedensel yasalarla belirlenmiş bir yaşamda özgür özneye yer olamadığını vurgular. Fichte, özgürlüğü anlaşılabilir kılmak için başlangıç olarak bir bilinçten hareket eder. Kant, tüm tasarımlara eşlik eden bir durum olarak transendental algıdan söz etmişti. Transendental algı tüm tasarımlarla ortak bir biçimde öznedeki kurulmasını sağlar. Bu transendental algı, Fichte'nin savunduğu bilinçte farklı öznelere bölünmüş hâldedir ve öyleyse bilinç, herkese bir şekilde dağıtılmıştır (Fichte, 2006).

Bilinci açığa çıkaran ilke eylemdir. Bütün varlığı yaratan böyle bir ilke, mutlak-ilk, hiçbir koşula bağlı olmayan, dolaysız bir ilkedir. Bu eylemin öznesi de bendir. Bütün varlığa kendisinde sahip olan ben, yine kendisinden çıkardığı ben olmayana kendi karşısına nesne olarak koyar. Bütün gerçekliğin kaynağı bendir. Gerçeklik kavramı ben ile verilmiştir. Gerçeklik, ben kendisini ortaya koyduğu için vardır. Buna göre, kendini ortaya koymak ile varlık, bir ve aynı

şeydir. Fichte'nin beni eylemlilik içinde sürekli etkindir. O hâlde gerçek olan her şey eylemde olandır ve eylemde olan her şey gerçek olandır. Görüldüğü gibi Fichte'nin felsefi tavrının merkezi, kuram değil eylemdir (Bayraktar, 2000).

Fichte, felsefi dizgesi için kesin bir önerme ararken her özdeş önermenin kesin mutlak bir önerme olduğunun farkına varır. Söz gelimi, “elma, elmadır”, “kalem, kalemdir” türünde önermeler, bu tür kesin önermelerin örnekleridir. Fichte, böylesi kesin önermeleri koyabilmeyi sağlayanın ben olduğunu savunur. Benin kendisini düşünmesi bir eylemdir. Bununla birlikte Fichte'ye göre benin kendisini düşünmesi, aynı zamanda ben olmayanı da düşünmesidir. ‘Ben’ ile ‘ben olmayan’ birbirini sınırlar ve daha sonra bireşime (sentez) gider. Bu kavrayıştan yola çıkan Fichte, diyalektik yöntemi gündeme getirir. Fichte'ye göre bilimiz, diyalektik süreçlerle ilerler (Copleston, 1996).

3. SCHELLING VE FELSEFESİ (DOĞA, TİN VE DİYALEKTİK)

Friedrich Wilhelm Joseph vonSchelling (1775-1854) Alman İdealizmi olarak anılan akımın içinde yer almasının yanı sıra, özdeşlik felsefesi, doğa felsefesi ve sanat felsefesi ile Alman Romantizmi içerisinde de yer alan ve bu akımı oldukça etkileyen bir filozoftur. Romantizmin Erken Romantizm olarak bilinen ve 1797 ile 1802 arasındaki yılları kapsayan ilk döneminde o akım içinde yer alır. Spinoza, Kant ve Fichte'den etkilenerek felsefesini oluşturan Schelling, ortaya koyduğu felsefe ile birçok düşünceye etki etmiştir. Özellikle doğa ve sanat felsefesine ilişkin düşünceleri, Alman İdealizmini ve Erken Alman Romantizmini anlamada kilit bir rol oynar (Berlin, 2004Schelling, Fichte'den aldığı “zihinsel görü” ve Spinoza'dan aldığı kavramla doğayı kendi kendini durmaksızın açan, yaratan, üreten organik bir bütün varlık olarak kavrar. İşte doğadaki bu özgünleşme, yaratıcı bir ilke olmadan düşünülemez. Söz konusu ilke, ereklere içerdiğine göre cisimsel değil tinsel bir ilke olmalıdır. Schelling, Fichte'nin diyalektik düşüncesini de doğaya uygular. Doğa diyalektik yapıdadır. Doğadaki tüm şeyler bir ikilik içerir. İkilikler, karşıtlıklarını daha yüksek bir bireşime taşır. Doğada aşağıdan yukarıya gelişen bir bireşim görülür. İnsan bu bireşimin yüksek aşamasıdır. Schelling açısından doğadaki tin bilinçten yoksundur. Bu tin düşünmeden yaratır, bütün yaratmaları kendi bilincine doğru bir yaklaşımdır. İnsan yoluyla tin, bilince ulaşarak kendisini bulur. İşte doğada yaratılmış varlıklar arasındaki bağı görünür kılan

şey ‘zihinsel kavrayıştır’. Doğayı bir sanat eseri olarak gören Schelling sanat eserini de bir evren olarak değerlendirir. Nasıl doğada tin kendi açarsa, aynı biçimde sanat eserinde de açar. Sanatçı, yaratıcılığının kaynağını tinden alır. Böylece sanat eseri yoluyla tin kendisini dışlaştırır (Ateşoğlu, 2006; Bayraktar, 2000).

Alman idealizminin romantik büyük filozofu olan Schelling, Fichte’nin benin karşısına bir ben olmayana, doğayı koyar ve bu ikisinin birliğini arar. Schelling, felsefesiyle tinsel ve cisimsel dünyanın bireşimine ulaşmak ister. O, Fichte’nin felsefe tasarımıyla doğanın eksik kaldığını öne sürerek bu eksikliği gidermek ister. Schelling doğayı ereklilik taşıyan bir yapı olarak anlar. Bütün doğa, bir ereğe doğru gelişen, kendi içinde aşamaları olan toplamdır. Schelling’e göre doğa uyku durumundan çıkıp gelişmeye doğru evrilen bir örgenleşme taşır. Schelling, Fichte’den aldığı “zihinsel görüş” (intellektuale Anschauung) ve Spinoza’dan aldığı “yaratıcı doğa” (natura naturans) kavramlarıyla doğayı kendi kendini durmaksızın açan, yaratan, üreten organik bir bütün varlık olarak kavrar. İşte doğadaki bu örgenleşme, yaratıcı bir ilke olmadan düşünülemez. Söz konusu ilke, ereklere içerdiğine göre cisimsel değil tinsel bir ilke olmalıdır. Schelling, doğayı yaratan ilkenin nesnel real olan doğanın kendisine aktarır (Taşkın & Becermen, 2013).

Schelling, doğa felsefesinin metafizik temelini özdeşlik ilkesi aracılığıyla oluşturur. Ona göre doğa ile tin (Geist) özdeştir. Bütün doğa, baştan aşağı canlı bir organizmadır. İnorganik varlıklar bile donmuş yaşam taşır. Schelling, Fichte’nin diyalektik düşüncesini de doğaya uygular. Doğa diyalektik yapıdadır. Doğadaki tüm şeyler bir ikilik içerir. İkilikler, karşıtlıklarını daha yüksek bir bireşime taşır. Doğada aşağıdan yukarıya gelişen bir bireşim görülür. İnsan bu bireşimin yüksek aşamasıdır. Schelling açısından doğadaki tin bilinçten yoksundur. Bu tin düşünmeden yaratır, bütün yaratmaları kendi bilincine doğru bir yaklaşımdır. İnsan yoluyla tin, bilince ulaşarak kendisini bulur. İşte doğada yaratılmış varlıklar arasındaki bağı görünür kılan şey ‘zihinsel görüdür’ (Berlin, 2004).

4. HEGEL VE FELSEFESİ (TİN, TARİH, İNSAN)

1770 yılında Stuttgart’ta dünyaya gelen George Wilhelm Friedrich Hegel, dönemi üzerinde ve sonrasında büyük tesir yaratmıştır. Filozofun görevini hakikatleri keşfetmek, söylemek ve geçerliliği olan hakikatlerin

yaygınlaşmasını sağlamak olarak belirleyen Hegel, akılsal olanın gerçek, gerçek olanınsa akılsal olduğunu dile getirdiği söylemiyle aslında var olanın kavranması mahiyetindeki felsefe tanımını yapmıştır. Bir diğer taraftan felsefenin hiçbir zaman kendi zamanının dışına çıkamayacağını da ekleyen Hegel'e göre, felsefe, tarih olup bittikten sonra onun üzerine konuşabilir. Tamamıyla sistemli ve bütünlükçü bir yapı arz eden sistemi kendi felsefesini, dünya görüşünü, siyasetini, sanatını yani kısacası düşüncelerini çeşitli vesilelerle ifade etmiştir. Hegel, içinde hakikatin var olduğu hakiki yapıyı kurmanın peşindedir. Hegel, felsefeyi bilime yaklaştırmak isterken onu yeniden kurmayı yani aslında hakikati ortaya koymayı ve tinin tarih içerisindeki zorunlu hareketini göstermeyi amaçlar. Bu hakikatin de kuşkusuz diğer bilgi alanlarının hakikatinden farklı olması gerekmektedir. Tinin zorunlu ilerleyişinin hakikati olarak tanımlanan bu hakikat bütünün hakikatidir. Tin, erekleri (erişilen, hedef) olan ve bu erekleri çeşitli aşamalardan geçerek gerçekleştiren bir varlıktır. Hegel, "akıl" kavramını "tin" kavramıyla eş anlamlı kullanır. Hegel akla bir erek yükler. İşte bu ereğe tin ya da mutlak ide adını verir. Tin kendisini zaman içinde deneyim yoluyla geliştirir. Hegel tin'i bireysel bilincin oluşum evrelerini tanımlar: Dolaysız duyuşsal kesinlikten, öz bilince ve öz bilinçlerin karşıtlığından da akılla uzlaşmaya doğru ilerlemedir söz konusu olan. Bu gelişim süreci, özne ile nesne ve bilinç ile dünya arasındaki bütün bağlantı ve karşıtlık biçimlerinden geçer: Tin/akıl tarafından yaratılmış ve aşılmış olan yabancılaşmaların ve çelişkilerin tarihidir. Böylece, tin olgusal bilgiden mutlak bilgiye doğru ilerler. Bu anlayış içerisinde Hegel'in bütün felsefesinin ele alınmasını gerektiren bir "insan" tanımıyla karşı karşıyayız. Zira insan Hegel için tanrısal olana ulaşmaya en yakın olan mükemmel bir varlıktır ve merkezi bir konuma sahiptir. Zira Hegel, eski metafiziğin yerine kendi mantığını getirmektedir. Bu yeni mantık, Saf düşünce (İde) ve onun belirlenimlerinin diyalektik gelişiminin incelenmesini sağlamıştır. Ayrıca Hegel'in sistemi, tüm bilimler alanına yayılır. Üçlü bir moment uyarınca gelişen Mutlak'ı dile getirir: Kendinde konulan ve düşünülen mutlak (mantık), kendi-dışında ve kendi-için nesnelleşmekte (doğa felsefesi) ve yine kendinde artık aynı zamanda hem kendinde ve hem de kendi-için olan kendine dönmektedir. Hegel Felsefesi, bütün bilgi alanlarını kapsama çabasıdadır. Hegel, diyalektik yöntemi kullanarak insan ile evreni bir tüm hâlinde ve tarihsel bir açıdan değerlendirmesinden ileri gelir. Ona göre düşüncenin diyalektiğinin ile varlığın

diyalektiği arasında kökensel bir ayrılık yoktur, aynı gerçeğin iki ayrı yüzüdür. Ayrıca Hegel'in insan kavramını ele alış şeklini incelerken onun öncelikle bilinçten ne anladığına değinilmesi gerekir. Hegel'e göre felsefe tarihi, düşüncenin, bilincin kendini geliştirme sürecidir. Bu nedenle Hegel, hiçbir düşünceyi elinin tersiyle itmez, şüphesiz ortaya koyulan her düşünce eksik de olsa bir değer taşır. Hegel'e göre tarih, bir oluştan ibarettir. Bugün, geçmişinde barındırır, gelecek ise bugünün izlerini taşır. "Geçmiş bugüne akmıştır; gelecek bugünün içinden doğmaktadır ve gelecekte gerçeklik olacaktır. Hegel'e göre tarihselliğin, geçmiş ve geleceğin içinde olduğu, geçmiş ve gelecek arasında bir nevi düğüm noktası olan bugün olarak kavranması gerekir." Hegel'i felsefe tarihi içerisinde ayrıcalıklı konuma yerleştiren düşüncesi diğer filozofların aksine kendisinden öncekileri eleştirirken onları reddetmemesidir. Bunu yapmasının sebebi düşünce tarihi de dâhil olmak üzere, bütün tarihin birikerek ilerlediğine dair düşüncesidir. Ona göre eski olan yıkılırken yeni ile yer değiştirirken, yine de yeninin içinde eski muhteva edilir (Berlin, 2004; Geulen, 2006; Bumin, 2016).

5. KAVRAMLAR

1. Ben: Bireye çevresindeki olguları bilinçli olarak ayırt etme imkânı veren ve özü yalnızca insan ilişkilerinden oluşan kişilik. Toplumsal benlik, bireyin tüm davranış örüntülerini ve tecrübelerinin sonuçlarını içerir. Ben, kişinin kendini koruyabilmek, hayatını sürdürebilmek ve gerçekliğin çeşitli yönleriyle etkileşimde bulunabilmek için gerekli olan davranışlarını sağlayan kuramsal süreçler dizisidir.

2. Diyalektik: Bu kavram, kelime kökü diyalog ve etik kurallı bir şekilde tez ve antitezin ortaya konulmasıyla belli bir konu üzerinden ortak değerlerin inşası anlamına gelir, yani tartışılmış bir şekilde tezden senteze geçmiş, farkında olunmadan tekrar tartışılmasında gene aynı soru ve olası varsayımsal cevaplara ulaşılabilecek kavram değerlerine verilen genel adlandırmadır.

3. Doğa: Doğa felsefesi, felsefe tarihinde ilk çağ Yunan felsefesinin başlangıcında merkezi tema olarak doğanın ele alındığı felsefe yönelimidir. 17. yüzyıldan itibaren felsefe ve bilim alanları birbirinden ayırmaya ve bilimlerin kendi alanlarında daha da özerkleşmeye ve ayırmaya başlamıştır. Bu bir anlamda iki farklı bilgi türü arasında yapılması beklenen bir ayırmadır. Modern doğa biliminin aldığı biçim ve geldiği bilgi düzeyi, belirli bir tarihsel dönemde

bu ayrımı koşullandırmıştır. Felsefe ise bu gelişmeler karşısında spekülâtif bir görünüme sahiptir. Bu eksen de giderek bir ayrışma meydana gelmiş olsa da felsefe düzeyinde doğa bilimi ile doğa felsefesini ayırıştırmanın açık ve kesin bir şekilde görünebildiğini söylemek zordur.

4. Tin: En genel anlamda evrenin usunu, canlılığını, doğasını anlamak için, kendisine başvurul maddesel varlığı olmayan “töz” anlamına gelmektedir. Modern dönemde ise, bilinç yaşantılarının ya da durumlarının, kişinin benliğini oluşturduğu varsayılan düşünsel, duyuşsal ve etik yetilerin bütününe verilen addır.

5. Tarih: Tarihin kavramsal bir bakış açısıyla yorumlanması. Eleştirel tarih felsefesi ve kurgusal tarih felsefesi olarak iki başlık altında incelenir. Bunlardan ilki, akademik tarih dalını “kuram” özelinde incelemekte; tarihsel belgelerin doğası, nesnelliğin ne derece olası olduğu gibi konularla uğraşmaktadır. Kurgusal tarih felsefesi ise insanlık tarihi başta olmak üzere olayların önem derecesini konu almaktadır.

6. İnsan: İnsan ve insanlık sorununu konu edinen felsefe disiplini dir. İnsan felsefesi, bilimin ve deneyden çıkardığı veriler üstünde düşünen ve insanın varlık yapısıyla varlık bütünü içindeki yerini araştıran felsefedir. Bilimsel alanda yapılan ilk deneyler, özellikle W. Köhler ve Pavlov’un hayvanlar üzerinde yaptıkları deneysel çalışmalar, insanla hayvan arasında sadece bir derece farkı bulunduğunu meydana koyuyordu. Metafizik felsefe, Alman düşünürü Max Scheler’le bunu bir nitelik farkına dönüştürmeye çalıştı. Scheler, insanda bulunup da hayvanda bulunmayan bu niteliğe geist adını veriyor ve onu saf bir etkinlik olarak tanımlıyor.

6. SONUÇ

Bu çalışmada Fichte, Schelling ve Hegerin felsefelerindeki ortak paydalar tartışılarak Alman idealizminin temel oluşum süreci değerlendirildi. Bu değerlendirmeler klasik fizikteki üç cisim problemini şeklinde düşünüldü. Üç cisim problemi için en açık örnek Güneş, Dünya ve Ay’dır. Güneşin merkezi alanı oluşturduğu gerçeği ile probleme yaklaşıp onun alanında hareket eden Dünya ve Dünyanın merkezi alanında hareket eden Ay’ın ortaklaşa meydana getirdiği güzellikler gibi bu üç filozofun da birbirlerinden geçişsel olarak etkilenip ortaya koydukları ortak düşünce güzellikleri müşahade edildi. Akıl daima tarihselliye bağılı olarak özgün ve kendi içinde özgür bir alan

oluşturur ki bu güçtür. Her nesnenin aklı vardır ama üst akıl daima diğerlerini kendi merkezine tabi kılar. Bu diyalektik içinde ortak akıl kümesi oluşarak doğa bilinci içinde tarihsellik boyutunda bireysel yaşamların önü açılmış olur. Bu yaşam felsefesi haliyle; akıl, özgürlük, diyalektik, mutlakıyet, tin ve ben kavramları üzerinden gelişmektedir. Alman idealizminde etkili olan bu üçlüde Hegel Güneş, Fizik Dünya ve Schelling ise daha çok ay konumundadır. Ortaya çıkan tablo çok göz alıcıdır. Ortak paydaları daha çok gündüzü tanımlayıp aydınlık sunarken, farklı durumları da gece olup serinlik sunmaktadır adeta. Bu bağlamda her üçünün düşüncelerini ayrı ayrı sunmanın yararlı olacağı düşünüldü.

Fichte felsefesinde Ben kavramına genel hatlarıyla bakıldığında, görülmektedir ki ben aslında hak ve mutlak ben yani ideal ben hakkında düşünme sistemi oluşturmaktadır. Bu bağlamda düşünüldüğünde mutlak hakkında düşünülen Hak ya da Ben, evrende var olanların varlık nedeni ve hatta varlığın bütününe kapsamaktadır. Fichte felsefesi bir tür pratik felsefe olması hasebiyle değerlendirildiğinde pratikten yani eylemden yola çıkarak ideale ulaşma söz konusu olmaktadır. Fakat her ne kadar pratik olandan yola çıkılsa da bir tür materyalizm ya da empirizme götürmeyen düşünce sistemi ideal olan Ben hakkında akli temellendirmelerle felsefi doktrin üretmektedir. Fichte'nin Ben felsefesinin de temellendirme noktası olan Kant'tan yola çıkan Alman filozoflarının bir tür akım oluşturdıkları aşikârdır.

Alman İdealizminin bir üyesi olarak Schelling, felsefede çıkmış öznesne, görünüş-gerçeklik, özgürlük-zorunluluk, ideal-real vb. karşıtlıkları felsefesinin merkezi sorunu haline getirmiş ve tartışmıştır. Doğa Felsefesi'nden İdealizm Sistemi'ne uzanan ve temelde Mutlak Ben kavrayışında sonuçlanan görüşleriyle Schelling'in aşmak istediği hep bu karşıtlıklar olmuştur. Diyalektik ve bireşimci bir yöntemin ürünü olan düşünceleriyle Schelling, gündemindeki bütün sorunları bir karşıtlık üzerinden ele almış ve bu karşıtlıkları sonuç olarak bir bireşime vardırma amacını gütmüştür. Ona göre sonuçta ulaşılan bireşim yine yolunun başına koymuş olduğu mutlak varlıkta, karşıtlıkların tam bir özdeşlik içinde bulunduğu Mutlak Ben'de temellenmektedir. Varlık ve bilgiyi bir bütün olarak kavrayan Schelling, felsefenin bu karşıtlıkları ve temelde yatan özdeşliği kavramaya yetili olduğunu savunmuştur. Felsefeye bu karakterini veren ise, Sanat Felsefesi ile vücuda gelen estetik yaratıcılığı bir araç olarak kullanmasında anlam bulmaktadır. Bu

bakımdan felsefe ister nesnel olandan hareketle bir Doğa Felsefesi ile ister öznel olandan hareketle olağanüstü bir felsefe ile yola çıksa da yine varacağı nokta karşıtlıkların kendisinde özdeş olduğu bir Mutlak Ben kavrayışına ulaşacaktır. Çünkü her ikisinin de hareket noktalarının temelinde sonuçlarındaki gibi ortaktır (Mutlak Ben).

Hegel'in içinde bulunduğu yüzyıl tam anlamıyla bir tarih yüzyılıdır. Kant ile başlayan ve Hegel ile son bulduğu kabul edilen Alman İdealizmi'nin içerisinde yer alan düşünürlerin görüşlerinin de bu noktada etkisi vardır. Tarih bilincinin geliştiği bu yüzyılda Hegel de felsefesini insanlık tarihi üzerine kurmuştur. İnsanın (bireyin) kendini gerçekleştirme yolundaki aşamalarına yer vermiştir. Bu aşamalar insanlık tarihinin her anlamda gelişimini gösterir. Öyleyse diyebilirizki Hegel'e göre tarihin esas konusu bir öz-bilinç varlığı olan insandır. Anlaşıldığı kadarıyla Hegel, insan felsefesinden yola çıkıp siyaset felsefesine, ahlak felsefesine ulaşmış olanlardan biridir. Bu da onun felsefesinin bütünselliğinin özelliğidir.

Sonuç olarak kendilerini Alman idealistleri olarak tanıdığımız Fichte, Schelling ve Hegel hakkında genel bir değerlendirme sunmaya çalışılan bu çalışmada göz ardı edilemeyecek en önemli husus bu sistemin başlatıcısı olarak Kant'ın özgürlük ve ahlak yasası olduğu noktasıdır. Bu bağlamda düşünüldüğünde sırf kendisi için istenen "iyi isteme" fikri bir ilke oluşturmaktadır ve bu ilke tüm ahlakın ve felsefe sisteminin çıkış noktası olacaktır. Daha sonra akılla oluşturulan bir evren fikri ile ve ilke hakkında kendilerince eksik gördükleri yeri tamamlamaya çalışan adı bu filozoflar akla gelecektir. Kendisinden sonraki özellikle Alman idealistleri etkileyen Spinoza'nın katı belirlenimciliği Fichte'de ters yüz edilirken Schelling'te kendisine yaklaşılan bir görüş olarak kabul edildiği görülmektedir.

KAYNAKÇA

- Ateşoğlu, G. (2006). Fichte'nin yaşamı ve felsefesi. In A. K. Eyüp & G. Ateşoğlu (Eds.), *Alman idealizmi I: Fichte* (ss. 11–30). Ankara: Doğu Batı Yayınları.
- Bayraktar, M. (2000). Çağdaş bir İbn Rüşdçülük: Alman idealizmi. *Ankara Üniversitesi İlahiyat Fakültesi Dergisi*, 41(1), 21–27.*
- Berlin, I. (2004). *Romantikliğin kökleri* (M. Tunçay, Çev.). İstanbul: Yapı Kredi Yayınları. (Orijinal çalışma 1999'da yayımlandı.)
- Bumin, T. (2016). *Hegel: Bilinç problemi, köle-efendi diyalektiği, praksis felsefesi*. İstanbul: Yapı Kredi Yayınları.
- Copleston, F. (1996). *Alman idealizmi* (A. Yardımlı, Çev.). İstanbul: İdea Yayınları.
- Dellaloğlu, B. (2002). *Romantik muamma*. İstanbul: Bağlam Yayıncılık.
- Fichte, J. G. (2006). Aenesidemus'un eleştirisi. In A. K. Eyüp & G. Ateşoğlu (Eds.), *Alman idealizmi I: Fichte*. Ankara: Doğu Batı Yayınları.
- Geulen, E. (2006). *The end of art: Readings in a rumor after Hegel* (J. McFarland, Çev.). Stanford, CA: Stanford University Press.
- Taşkın, A., & Becermen, M. (2013). *Felsefe tarihi II*. Bursa: Sentez Yayıncılık.

BÖLÜM 2

KÜBİK Mg_3RuH_8 'NİN HİDROJEN DEPOLAMA POTANSİYELİ: YAPISAL, ELEKTRONİK, ELASTİK VE TERMODİNAMİK İÇGÖRÜLER

Prof. Dr. Nihat ARIKAN¹

DOI: <https://dx.doi.org/10.5281/zenodo.17775278>

¹ Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü, Osmaniye, Türkiye, Türkiye. ORCID No:0000-0001-8028-3132, nihatarikan@osmaniye.edu.tr

1. GİRİŞ

Enerji kıtlığı ve çevre kirliliğinin giderek artan baskısı ile, sürdürülebilir ve temiz enerji kaynakları geliştirmek yaygın bir sorun haline gelmiştir. Temiz bir yakıt olarak hidrojen hem yakıt hücrelerinde hem de içten yanmalı motorlarda kullanılmak üzere mükemmel bir enerji taşıyıcısıdır Ball, M., & Wietschel, M. (2009) *The hydrogen economy: opportunities and challenges*. Geçiş metallerinin hidritleri ve alaşımları, hidrojen depolama, kataliz ve elektronik malzemelerdeki potansiyel uygulamaları nedeniyle önemli ilgi görmüştür. Bunlar arasında, magnezyum bazlı hidritler, yüksek hidrojen içerikleri ve nispeten hafif yapıları nedeniyle özellikle umut vericidir. Gelişmiş hidrojen depolama malzemelerinin geliştirilmesi, sürdürülebilir ve verimli enerji sistemlerinin peşinde koşarken önemli bir zorluktur. Metal hidritler, özellikle magnezyum bazlı hidritler, yüksek hidrojen içerikleri, nispeten düşük maliyetleri ve bol miktarda bulunmaları nedeniyle yaygın olarak araştırılmıştır (Al, Cavdar & Arıkan, 2024a). Bununla birlikte, saf magnezyum hidrit (MgH_2), yavaş hidrojen emilim/desorpsiyon kinetiği ve yüksek termal kararlılıktan sıkıntılıdır ve bu da pratik uygulamalarını sınırlar (Sarcinella, 2024). Son yıllarda $Mn_2Cr_{1-x}V_xSi$ alaşımlarının yapısal, elektronik, manyetik, elastik ve termodinamik özellikleri kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır (İyigör, Örnek, Saydam, & Arıkan, 2024b). Hidrojen enerjisinin kullanımında, hidrojen depolaması ‘hidrojen ekonomisinin’ başarısını etkileyen temel zorluklardan biridir (Broom, 2010). Gelişmiş hidrojen depolama teknolojisi geliştirmek için büyük çabalar sarf edilmiş ve uygun bir malzeme bulma çabaları devam etmektedir. Dahası, pratik uygulamalar için anahtar, ortam koşullarına yakın basınç ve sıcaklıklarda hidrojeni geri dönüşümlü olarak emen ve egzoz gazının atık ısısını kullanacak kadar düşük bir sıcaklıkta hidrojeni salma (bırakma) için uygun bir malzeme bulmaktır (Liang et al., 2000; Zhou et al., 2011). Gaz ve sıvı hidrojenden daha yüksek hacim yoğunluklarında hidrojeni kimyasal olarak bağlayan veya fiziksel olarak adsorbe eden katı hal malzemeleri, hidrojeni depolamanın en umut verici yolu ve hidrojen ekonomisini gerçekleştirmek için en iyi adaylar olduğunu kanıtlamıştır. (Zhang et al., 2010). Mikro gözenekli malzemeler (Menon & Komarneni, 1998; Yürüm et al., 2009), ara metal hidritler (Schlapbach, 1998; Fukai, 2005). (The metal-hydrogen system: basic bulk properties. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.) ve kompleks hidritler (Orimo et al., 2007; Jensen, Yang & Chou, 2008). Dahil olmak üzere

çeşitli potansiyel katı hal hidrojen depolama malzemeleri arasında, kompleks geçiş metal hidritler, metal ve hidrojen kompleksi arasında karışık iyonik-kovalent bağ sergiledikleri için bilinen tüm hidrojen depolama malzemelerinin en kullanışlısı olarak kabul edilirler, bu sayede hidrojenasyon /dehidrojenasyon sürecini kolaylaştırmak için uyarlanabilir ve uygun hale gelirler (Yvon & Buschow, 2004). Özellikle hem güç hücrelerinde hem de yanmalı motorlarda kullanılan yenilenebilir yakıt olarak kabul edilirler. Araştırılan ve incelenen karmaşık geçiş metal hidritleri arasında, Mg_2TMH_x ($TM=Fe, Co, Ni$) gibi Mg bazlı karmaşık geçiş metal hidritleri, büyük bollukları, hafif yoğunlukları ve yüksek hidrojen kapasiteleri nedeniyle her zaman çekicidir (Zhang et al., 2008; Zhang et al., 2009). Ancak, yavaş kinetikleri ve yüksek ayrışma sıcaklıkları nedeniyle, mühendislik uygulamalarının gereksinimlerini karşılamazlar (Sakintuna, Lamari-Darkrim & Hirscher, 2007). (Encyclopedia of materials: science and technology. *(No Title)*). Bu tür bileşiklerin geliştirilmesi, hidrojen depolama, kataliz ve enerji dönüşüm teknolojilerindeki potansiyel uygulamaları nedeniyle önemli bir araştırma ilgisini teşvik etmiştir.

Günümüzde yüksek verimli ve kararlı hidrojen depolama malzemelerinin keşfine yönelik ihtiyaç devam etmektedir. Bu çalışmada, ilk kez yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) hesaplamaları aracılığıyla yeni bir malzeme sınıfı olan $RuMg_3H_8$ bileşiği kapsamlı biçimde incelenmiştir. Bileşiğin yapısal, elastik, izotropik, elektronik ve termodinamik özellikleri ayrıntılı olarak araştırılmış; ayrıca gravimetrik hidrojen yoğunluğu hesaplanmıştır. Literatürde $RuMg_3H_8$ 'in söz konusu özelliklerine ilişkin herhangi bir deneysel ya da teorik çalışmaya rastlanmamaktadır. Bu nedenle, elde edilen bulguların katı hâl hidrojen depolama malzemelerine yönelik bilgi birikimine özgün ve değerli katkılar sağlayacağı düşünülmektedir.

2. HESAPLAMA METODU

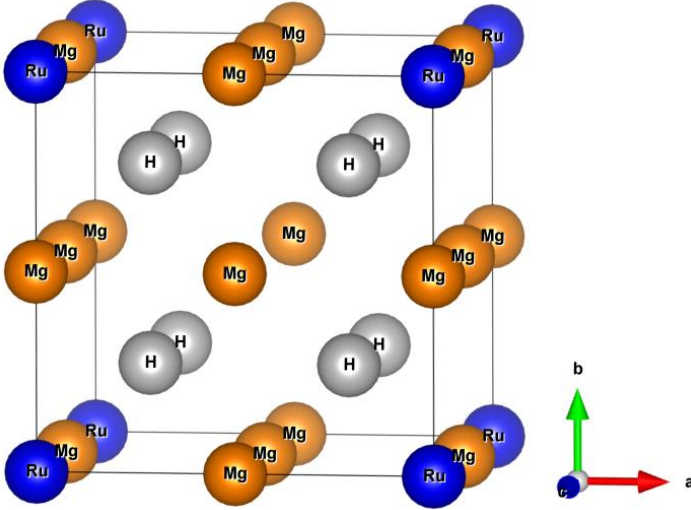
Hesaplamalar, QUANTUM ESPRESSO simülasyon paketi (Giannozzi et al., 2009; Giannozzi et al., 2017) içindeki yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) kullanılarak gerçekleştirildi. Perdew, Burke ve Ernzerhof (PBE) tarafından parametrelendirilen genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGA), değişim-korelasyon fonksiyoneli için kullanıldı (Perdew, Burke & Ernzerhof, 1996). 40 Ry'lik bir düzlem dalga kesme enerjisi kullanılırken, elektronik yük yoğunluğu için 400 Ry'lik bir baz seti kesme değeri uygulandı. Doğru sonuçlar

elde etmek için, 0,7'lik bir karıştırma parametresine (beta) sahip bir yakınsama eşiği 10^{-9} Ry olarak ayarlandı. Kohn-Sham denklemlerine (Kohn & Sham, 1965) yönelik kendi kendine tutarlı çözümler, Brillouin bölgesi içinde bir Monkhorst-Pack k-noktası kümesi (Monkhorst & Pack, 1976) kullanarak atom başına 1 mRy'lik bir enerji yakınsaması sağladı. Brillouin bölgesi integrasyonları $10 \times 10 \times 10$ k-nokta ağı kullanılarak gerçekleştirildi. Sabit hacimdeki termodinamik özellikler, yarı-harmonik yaklaşım (QHA) ile Gibbs2 kodu kullanılarak hesaplandı. Termodinamik özellikler, termo-pw kodu içindeki enerji-gerinim yöntemi ile belirlendi. Ab-initio pseudopotansiyel yöntemi, çeşitli kristal yapılar için toplam enerji hesaplamalarına olanak tanır. Bu yaklaşım, örgü kafesine küçük bir gerilim uygulamak için kullanıldı ve bu da toplam enerjideki değişimi gözlemlememize ve daha sonra bu verilerden elastik sabitleri türetmemize olanak sağladı. Elastik sabitler, toplam enerjinin polinom genişlemesindeki ikinci dereceden katsayıya orantılı olan deformasyon parametresinin (δ) bir fonksiyonu olarak tanımlanır. Kübik bir örgü için, üç bağımsız elastik sabiti vardır: C_{11} , C_{12} ve C_{44} . Bu nedenle, bu sabitleri belirlemek için üç denklem gerekir. Denklem (1), C_{11} ve C_{12} değerlerine bağlı olan hacim modülünü (B) hesaplar (Arıkan et al., 2024).

Malzemelerin elastik özellikleri, DFT hesaplamaları yoluyla deformasyona tepkilerinin analiz edilmesiyle belirlenebilir. Bu yaklaşım kullanılarak, yüksek maliyetli deneysel prosedürlere olan ihtiyacı ortadan kaldırarak *ab-initio* hesaplamalar ile yapısal, elastik, elektronik ve termodinamik özelliklere dayalı hidritler tahmin edilebilir. Bu yöntem ayrıca kaynakların korunmasına, iş gücünün azaltılmasına ve zamandan tasarruf edilmesine yardımcı olur. Bu çalışmada, sistematik ve rasyonel bir şekilde yeni katı hal hidritleri tasarlamak için DFT kullanıyoruz. İlk aşamada Mg_3RuH_8 hidritlerinin kristal yapısı belirlenmiş ve mekanik kararlılığı değerlendirilmiştir. Devamında bileşiğin elektronik özellikleri ayrıntılı olarak incelenmiştir. Son aşamada ise söz konusu hidritin absorpsiyon özellikleri hesaplanmış ve analiz edilmiştir. Bu hesaplamalar, yalnızca atom numaraları ve kristal yapıları girdi olarak kullanılarak gerçekleştirilmiş olup, başlangıç noktası olarak bileşiğin gravimetrik hidrojen yoğunluğu belirlenmiştir.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Mg_3RuH_8 bileşiğinin denge yapısının, optimizasyondan sonra sıfır basınçta kübik bir yapıda olduğu bulunmuştur. Şekil 1’de görüldüğü gibi, bu fazdaki bileşik $Pm\bar{3}m$ (#221) uzay grubu ile kübik bir yapıda kristalleşir.



Şekil 1. Mg_3RuH_8 bileşiğinin $Pm\bar{3}m$ uzay grubu ile kübik yapıdaki birim hücresi.

Hesaplanan örgü sabiti ve kristallerin oluşum entalpisi Tablo 1’de verilmiştir. Sonuçları karşılaştırabilmek için mevcut verilerle oldukça sınırlıdır. Genel olarak, sentezlenebilirliği ve termodinamik kararlılığı doğrulamak için oluşum entalpisi kullanılarak değerlendirilebilir. Kristalin elementlerine ayrışması için gereken enerjiyi ve atomları bir arada tutan kuvvetlerin kuvvetinin bir ölçüsünü ifade eder.

Tablo 1. Kübik Mg_3RuH_8 bileşiğinin örgü sabiti, oluşum enerjisi ve elastik sabit değerleri

Malzeme	a_0 (Å)	ΔH_f (eV/atom)	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)
Mg_3RuH_8	4.572	-0.498	164.160	42.154	20.400

Burada incelenen bileşiğin basınç altındaki davranışlarını anlamak ve mekanik kararlılıklarını değerlendirmek için Tablo 1’de listendiği gibi elastik sabitler C_{ij} ’yi hesapladık. Kübik yapı yalnızca üç bağımsız elastik sabite sahiptir. Denklem (1)’de belirtilen Born kararlılık kriterleri, kübik fazın mekanik kararlılığını korumak için gereklidir (Örnek et al., 2021). Kübik faz

için elde edilen sonuçlarla mevcut literatürde karşılaştırabileceğimiz herhangi bir çalışma mevcut değildir.

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

Tablo 1'deki elastik sabitlerin Born kararlılık kriterlerini karşıladığı açıktır. Bu nedenle, Born kararlılık kriterlerine göre, Mg_3RuH_8 bileşiği mekanik olarak karardır. Voigt-Reuss-Hill (VRH) yaklaşımları kullanılarak (İyigör et al., 2017; Pettifor, 1992) bu bileşiklerin hacim modülü (B) ve kayma modülü (G) gibi fiziksel parametreleri tahmin edilmiştir. VRH yaklaşımları kullanılarak hesaplanan hacim modülü değerleri (Tablo 2), çalışmadan elde edilen sonuçlar, malzemenin kendi iç tutarlılığını ortaya koymakta olup, EOS'den (Equation of State) hesaplanan hacim modülü ile de iyi bir uyum göstermektedir. Ayrıca, bu bileşiğin anizotropi faktörü (A), Poisson oranı (n) ve Young modülü (E) aşağıdaki denklemler kullanılarak hesaplanır:

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

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

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad (4)$$

Tablo 2. Mg_3RuH_8 alaşımının bulk modülü (GPa), shear modülü (GPa), B/G oranı, Cauchy basıncı ($C_{12}-C_{44}$), young modülü (GPa), Poisson oranı, Kleinman parametresi, anizotropi faktörü ve Debye sıcaklığı (K).

Materyal	B	G	B/G	CP	E	σ	ξ	A	θ_D
Mg_3RuH_8	82.823	32.321	2.562	21.754	85.405	0.32	0.411	0.33	518.592

Parametrelerin hesaplanan değerleri Tablo 2'de özetlenmiştir. Bu bileşiğin hesaplanan anizotropi faktörü bir birim (1) çıkarsa izotropik olacaktır aksi takdirde anizotropik davranış benimseyecektir (Arıkan et al., 2020). Burada incelenen bileşiğin hesaplanan anizotropi faktörü (A) bir (1) birim değildir. Bu nedenle incelenen bileşik de tamamen anizotropik malzemedir. Mg_3RuH_8 bileşiği için elde edilen Poisson oranı değeri 0,33'dür. Bulk ve shear modülünün oranı, yani Pugh oranı, malzemenin kırılma ve sünek (mekanik)

doğasını belirlemek için bir ölçü olarak kullanılabilir. Pugh oranı 1,75'ten büyük çıkarsa (İyigör et al., 2017) malzeme doğası gereği sünek olacaktır. Burada incelenen kübik Mg_3RuH_8 bileşiği için tahmini Pugh oranı 2.680'dir; bu da bu bileşiğin doğası gereği sünek olduğunu göstermektedir. Başka bir açıdan, bir kristalin sünekliği veya kırılganlığı, Cauchy basıncının pozitif mi yoksa negatif mi olduğundan çıkarılabilir. Malzemelerin sünek veya kırılğan doğası genellikle elastik sabitleri açısından tartışılır. Daha pozitif bir Cauchy basıncına sahip bileşikler öncelikle metalik bağlar oluşturma eğilimindeyken, daha negatif bir Cauchy basıncına sahip olanlar daha fazla kovalent bağ oluşturma eğilimindedir. Pettifor'un (Pettifor, 1992) önerdiği gibi, daha fazla metalik bağa sahip malzemeler genellikle daha sünektir (pozitif Cauchy basıncı), daha fazla kovalent bağa sahip olanlar ise daha kırılğandır (negatif Cauchy basıncı) (Özer & Arıkan, 2022). Genel olarak Cauchy basıncı da kübik Mg_3RuH_8 bileşiğinin sünekliğini göstermektedir. Kübik malzemeler için Kleinman parametresi (ζ), bağ bükülmesinin bağ gerilmesine göre göreceli kolaylığını tanımlar. Bağ bükülmesini en aza indirmek $\zeta=0$ 'a, bağ gerilmesini en aza indirmek $\zeta=1$ 'e yol açar (Arıkan et al, 2024) ve ζ , Denklem (5)'teki gibi tipik kübik elastik sabitlerine (Arıkan, 2020) bağlanır:

$$\zeta = \frac{C_{11}-8C_{12}}{7C_{11}+2C_{12}} \quad (5)$$

Burada incelenen malzeme için elde edilen değer 0,411 olduğundan, bağ bükülmesinin ve gerilmesinin malzemede mümkün olduğu sonucuna varılabilir. Değer 1'e yaklaştıkça, bağ bükülmesi bağ gerginliğini geride bırakır.

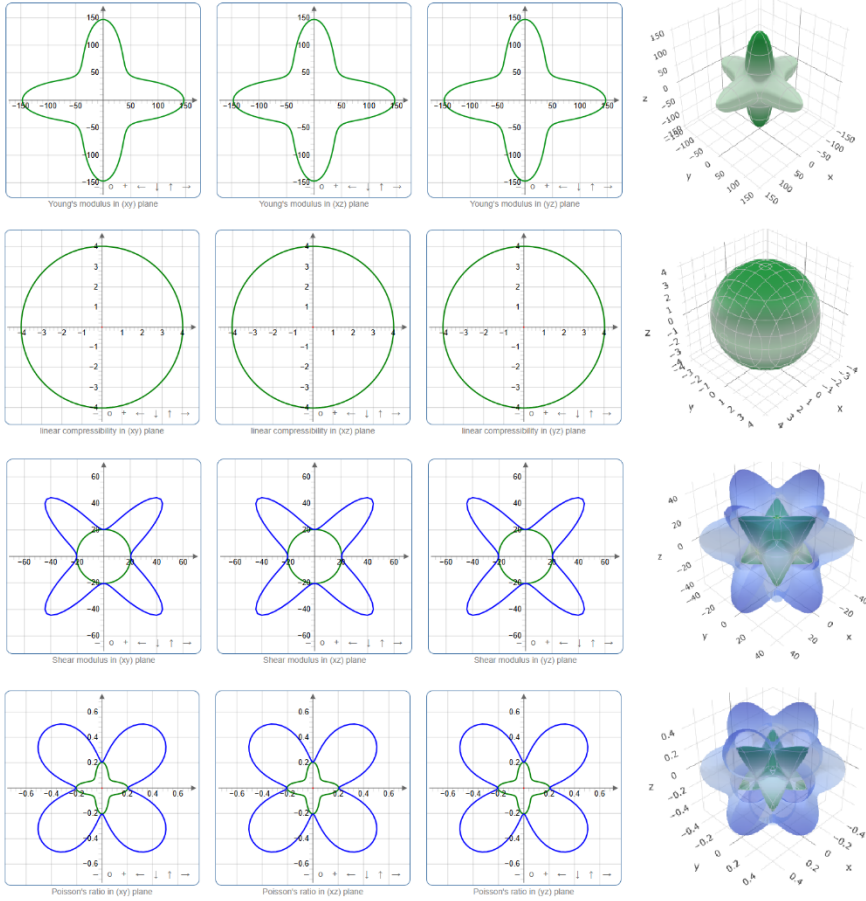
Kübik yapı simetrisine sahip kristaller için, erime noktası (T_m) elastik sabit C_{11} 'e bağlayan deneysel bir ilişki aşağıdaki gibi ifade edilmiştir: $T_m=553 + 5.91C_{11} \pm 300$ K. Mg_3RuH_8 materyali için elde ettiğimiz C_{11} verilerini kullanarak, T_m değerinin 1523 ± 300 K olduğu bulunmuştur. Eldeki verilere göre, literatürde akustik dalga hızları ve karşılaştırma yapmak için bu materyal için erime noktası T_m hakkında deneysel ve diğer teorik veriler bulunmamaktadır.

Elastik sabitler bize malzemelerin sertliği gibi bazı makroskobik özelliklerini değerlendirme imkânı sunar. Vickers sertliği (H_V) ile elastiklik modülü arasında bir dizi ampirik ilişki önerildi. Mg_3RuH_8 bileşiğinin koşulları

aşağıdaki denklemler kullanılarak hesaplandı: $H_{\text{makro}}=2 \left[\frac{G}{B} \right]^{0.585} \cdot 3$ ve $H_{\text{mikro}}=\frac{(1-2\nu)E}{6(1+\nu)}$. Bu denklemlerden görülebileceği gibi, sertlik ve kristal elastik modülü yakından bağlantılıdır. Katıların sertliği, çentiklenmeye karşı ne kadar dirençli olduklarını etkiler. Burada, iki tür sertlik değerlendirilmiştir: Makro sertlik (H_{makro}) ve mikro sertlik (H_{mikro}). Bu sertlik ölçümleri aynı aileden gelen malzemelerin sertliğini karşılaştırmak için faydalıdır. Young modülü ve Poisson oranı H_{mikro} ile ilişkilidir, oysa H_{makro} kayma ve yığın modülleri kullanılarak hesaplanır. Burada incelenen malzeme için tahmin edilen değerler ($H_{\text{makro}}=2.714$ GPa) ve ($H_{\text{mikro}}=5.188$ GPa) gibi değerlere sahiptir. Bu Vickers sertlik değerlerinden, incelediğimiz bileşiğin diğer kübik faz malzemeleriyle karşılaştırılabilir derecede nispeten yumuşak malzeme olduğunu kolayca anlayabiliriz.

Elastik anizotropi genellikle mikro çatlakların oluşumuna ve yayılmasına yol açar. Bu nedenle, elastik anizotropiyi daha iyi tanımlamak için evrensel anizotropi endeksi A^U (Ranganathan & Ostoja-Starzewski, 2008), sıkıştırma anizotropi yüzdesi A_{comp} ve kesme anizotropi yüzdesi A_{shear} dahil olmak üzere aşağıdaki üç endeksi kullanarak katıların elastik anizotropisini tartışmak esastır (Vahldiek, 2013; Ravindran et al., 1998). A^U , A_{comp} ve A_{shear} değerleri hesaplanarak, kristalin elastik anizotropisi sezgisel olarak belirlenebilir. $A^U=A_{\text{comp}}=A_{\text{shear}}=0$ ise, tüm yönlerdeki elastik modül izotropiktir, aksi takdirde katı anizotropiktir ve 0'dan sapma ne kadar büyükse elastik anizotropi derecesi de o kadar büyüktür. Ayrıca, kayma anizotropisi faktörü, bir katının farklı düzlemlerdeki anizotropisindeki dereceyi temsil eder (Ledbetter, 1977). Kristal anizotropi faktörü, kayma anizotropisini yansıtmak için de kullanılabilir. A_1 , A_2 , A_3 , sırasıyla (100), (010) ve (001) düzlemlerindeki bir katının anizotropi derecesini temsil eder. $A_1=A_2=A_3=1$ ise, katı izotropiktir; aksi takdirde anizotropiktir. Tablo 2, hesaplanan elastik anizotropi değeri sunulmuştur. Burada denklem 2'den tahmin edilen anizotropi A_2 değeri 1'e eşit değildir, bu nedenle Mg_3RuH_8 için yapı anizotropiktir. Mg_3RuH_8 bileşiğinin elastik modüllerinin anizotropisi, ELATE programı kullanılarak oluşturulan üç boyutlu yüzey yapıları (3B kontur çizimleri) ve bunlara karşılık gelen iki boyutlu izdüşümler (2B kontur çizimleri) ile gösterilmiştir (Rony et al., 2024), elastik sabit C_{ij} 'nin hesaplanmış değerlerini kullanmıştır. Bir izotropik kristalde, bu tür gösterimler genellikle üç boyutlu uzayda kusursuz küreler

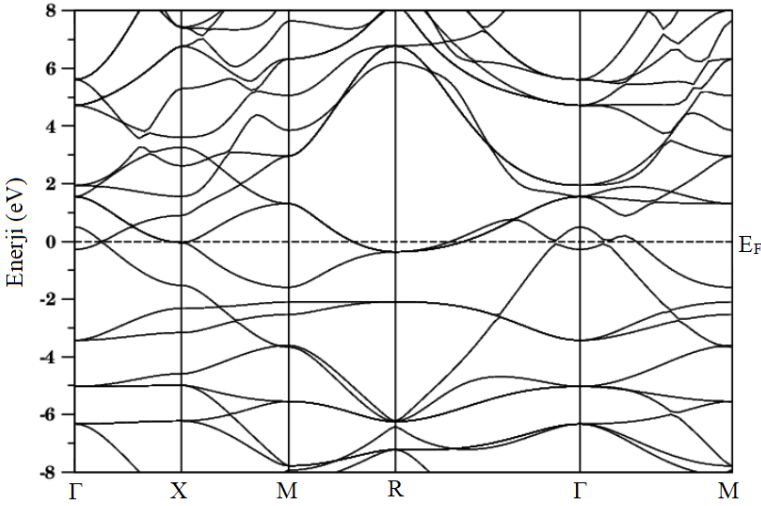
olarak gösterilir. Kübik Mg_3RuH_8 gibi anizotropik malzemeler için, üç boyutlu yüzeyler küresel bir konfigürasyondan uzaklaşır ve farklı kristalografik yönelimlerde değişen mekanik özellikleri belirtir (Hasan et al., 2021).



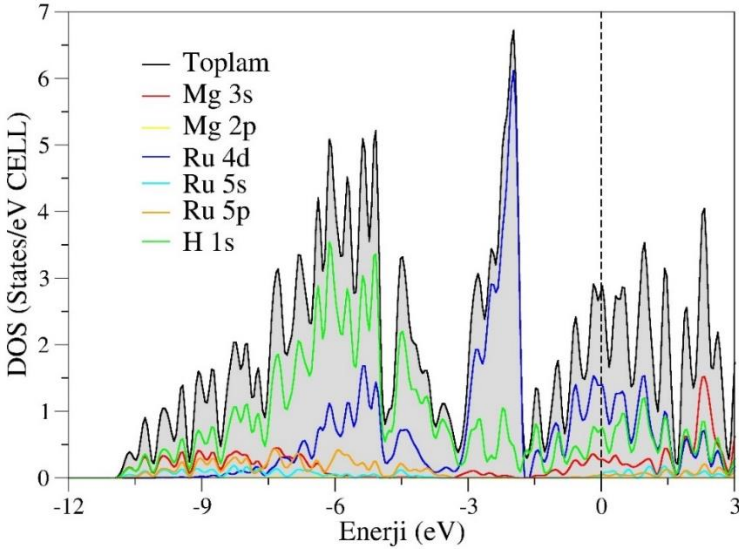
Şekil 2. Kübik Mg_3RuH_8 bileşiğinin iki (2D) ve Üç (3D) boyutlu Young modülü, lineer sıkıştırılabilirlik, shear modülü ve Poisson oranının yöne (anizotropi) bağımlılığı.

İncelenen kübik Mg_3RuH_8 bileşiğinin elektronik özelliklerini bilmek ve anlamak için elektronik bantlar ve DOS hesaplandı. Elektronik bantlar ve durum yoğunlukları (DOS), hassas GGA yaklaşımı kullanılarak simüle edildi. Şekil 3, Brillouin bölgesi içerisinde, belirli yüksek simetrlili yönler olan; $\Gamma \rightarrow X \rightarrow M \rightarrow R \rightarrow \Gamma \rightarrow M$ için öngörülen elektronik bant yapılarını göstermektedir. Şekil 3'teki elektronik bant yapısından, yüksek simetri

noktalarında incelenen malzeme için herhangi bir bant aralıklarının mevcut olmadığından, değerlik ve iletim bantları birbirinin üzerine örtmektedir. Elektronik bant konfigürasyonundan, bu bileşik metalik karakter sergilediği anlaşılmaktadır.

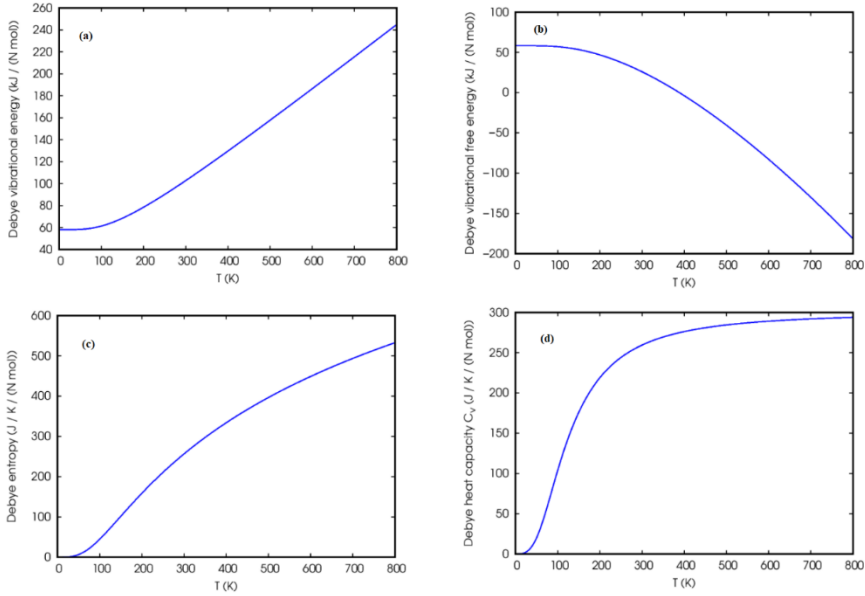


Şekil 3. Kük Mg_3RuH_8 bileşiminin yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant profili.



Şekil 4. Kük Mg_3RuH_8 bileşiminin elektronik durum yoğunluğu eğrileri.

İncelenen bileşiğin elektronik DOS, Şekil 4'te sunulmakta olup, bu, bileşen elementlerin elektronik bantlara (yani değerlik ve iletim bantlarına) katkısını desteklemekte ve ayrıntılı olarak açıklamaktadır. Sıfır (0) eV'daki dikey noktalı çizgi Fermi enerji seviyesini (E_F) gösterir ve buna ek olarak, Fermi seviyesinden sola doğru olan bölüm değerlik bandını, noktalı çizginin sağ tarafındaki bölüm ise iletim bantlarını gösterir.



Şekil 5. Kübik Mg_3RuH_8 bileşiğinin sıcaklık değişimi (b) İç enerji (c) Titreşimsel serbest enerji (d) Entropi (d) sabit hacim ısı kapasitesi.

Şekil 5(a) ve 5(b)'de gözlenen titreşimsel serbest enerji değerlerindeki azalma ve iç enerjideki artış, kübik Mg_3RuH_8 bileşiğinin entropik enerjisine eşlik eden katlanma sıcaklığıyla ilişkilidir. Şekil 5(c)'deki entropi S 'nin sıcaklığa göre değişimi, sıcaklık arttıkça monoton bir artışa işaret eder. Sabit hacimdeki bir diğer önemli termodinamik nicelik olan ısı kapasitesi, kristalin içsel özelliklerini yansıtan ısı iletim süreci ve titreşim özellikleri hakkında önemli ayrıntılar sağlar. Ayrıca, katının örgü titreşimleri, enerji bant yapısı, faz iletimi vb. gibi birçok nicelik ısı kapasitesi yoluyla elde edilebilir. Sıcaklığa bağlı ısı kapasitesi Şekil 5(d)'de gösterilmektedir. Şekil, sıcaklık Debye sıcaklığından (θ_D) düşük olduğunda ısı kapasitesinin artan sıcaklıkla hızla

arttığını açıkça göstermektedir. Ancak, ısı kapasitesi tüm Mg_3RuH_8 bileşiği için yaklaşık 400 K'de Dulong–Petit asimptotuna gider.

Fiziksel hidrojen depolama süreci esas olarak hidrojen molekülleri ve adsorban malzemeler arasındaki van der Waals etkileşimi tarafından yönlendirilir (Nagpal& Kakkar, 2018). Bu nedenle, kapasiteleri büyük ölçüde özgül yüzey alanı tarafından belirlenir. Gözenek boyutu dağılımı da önemlidir (Ströbel et al., 2006; Eberle, Felderhoff & Schüth, 2009). Fiziksel hidrojen depolama yönteminin hidrojen emilimi için tipik olarak 77 K kadar düşük bir sıcaklık gerektirdiği, çünkü van der Waals etkileşiminin zayıf olduğu ve enerji girişiyle kolayca üstesinden gelinebildiği, hidrojen depolama malzemeleri üzerindeki metal katkılamanın ise hidrojen adsorpsiyon gücünü artırabileceği belirtilmiştir (Berenguer et al., 2018). Yaygın olarak kabul gören bir etkileşim mekanizması (aktif metaller ve hidrojen arasında), hidrojenin kısmen doldurulmamış metal d orbitallerini yükleyebileceği ve ayrıca anti bağlayıcı bir orbitali doldurmak için metalden elektronlar elde edebileceğidir (Xu et al., 2024).

Gravimetrik hidrojen depolama kapasitesi, bir malzemenin depolayabileceği maksimum hidrojen miktarını belirlemek için değerli bir ölçüttür. Gravimetrik oran olarak tanımlanan, dikkate alınan bileşiğin birim kütlesi başına depolanan hidrojen miktarıdır ve Denklem 6 (Zhao et al., 2022; Siddique et al., 2023) kullanılarak ifade edilebilir:

$$C_{wt}\% = \left[\frac{pM_H}{(M_{com} + pM_H)} \right] \times 100\% \quad (6)$$

Burada p hidrojen atomunun madde atomuna oranı, M_{com} bileşiğin mol kütlesi ve M_H hidrojenin mol kütlesini temsil etmektedir. Hidrojen depolamak için maksimum kapasiteyi değerlendirmek amacıyla, kübik Mg_3RuH_8 bileşiği için gravimetrik oranlar araştırılmıştır. Gravimetrik hidrojen depolama kapasitesi, Mg_3RuH_8 için 4,229 wt.% ağırlık olarak hesaplanmıştır. Burada tahmin edilen değer, Amerika Birleşik Devletleri Enerji Bakanlığı tarafından pratik uygulamalar için belirlenen 4,5 wt.% hedefine yakındır (Al, 2019; Eddet et al., 2024). Mg_3RuH_8 , hidrojen depolama kapasitesinin gravimetrik oranının yeterli değeri nedeniyle hidrojen depolama uygulamaları için kabul

edilebilir malzemeler gibi görünmektedir, bu da onun enerjik olarak kararlı ve hidrojen depolama cihazları için sentezlenebilir malzemeler haline getirir.

Bu kısımda, hidrojen molekülünün malzeme ile etkileşiminin geri dönüşümlülüğünü değerlendirmek için desorpsiyon sıcaklığı (T_{des}) K dikkate alınmaktadır (Ededet et al., 2024). Desorpsiyon sıcaklığı (T_{des}), hidrojen depolamada kullanılan malzemeleri kategorize etmede önemli bir parametredir ve hidrojeni etkili bir şekilde serbest bırakma yeteneklerini gösterir. Desorpsiyon sıcaklığı, hidrojen moleküllerinin malzemeden serbest bırakıldığı veya desorbe edildiği sıcaklığı temsil eder. Hidrojen depolama uygulamalarında kullanılan malzemeleri sınıflandırmak için temel bir parametredir. Düşük bir desorpsiyon sıcaklığı, malzemenin nispeten düşük sıcaklıklarda hidrojeni serbest bırakabileceğini ve bu nedenle pratik hidrojen depolama ve dağıtım sistemleri için uygun olduğunu gösterir. Öte yandan, yüksek bir desorpsiyon sıcaklığı, malzemenin hidrojeni serbest bırakmak için yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyduğunu ve bu durumun pratik uygulamalarını sınırlandırabileceğini gösterir. Önceki bölümde elde edilen oluşum enerjisi ΔH_f , Denklem 7'yi uygulayarak incelenen bileşiğin desorpsiyon sıcaklığını hesaplamak için kullanılabilir:

$$T_{des} = \frac{\Delta H_f}{\Delta S} \quad (7)$$

Burada $\Delta S \approx \Delta S(H_2) = 130,7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, dehidrojenasyon reaksiyonunun standart basınç ve sıcaklığındaki entropi değişimidir. Kübik Mg_3RuH_8 bileşiğinin hesaplanan desorpsiyon sıcaklığının $T_{des} (K) = 368.2 \text{ K}$ olduğu bulundu. Özellikle bu değerler, Amerikan Enerji Bakanlığı (US DOE) (Klebanoff & Keller, 2013) tarafından önerilen pratik uygulamalar için önerilen desorpsiyon sıcaklıkları aralığına (289–393 K) düşmektedir. Bu, Mg_3RuH_8 bileşiğinden hidrojen desorpsiyonunu engelleyen önemli bir bariyer olmadığını ve bu materyali çeşitli pratik uygulamalarda hidrojen salınımı için umut verici adaylar haline getirdiğini göstermektedir.

4. SONUÇLAR

Kübik fazdaki bileşik $Pm\bar{3}m$ (#221) uzay grubundaki Mg_3RuH_8 'in yapısal, elektronik, elastik ve termodinamik özellikleri, hesaplamalı Quantum-

Espresso simülasyon kodu içerisinde DFT kullanılarak incelendi. Tahmini oluşum entalpisi ve elastik sabitleri kübik fazda çalışılan malzemenin kararlılığını sağladı. Elastik özellikler mekanik özelliğe dair fikir verdi; C_{11} sonucu yapının deformasyonuna karşı nispeten dirençli olduğunu göstermektedir. Pugh oranı, Poisson oranı ve Cauchy basıncı incelenen malzemenin sünekliğini ortaya koydu. Buda, malzemenin imalatı için uygun olduğunu göstermektedir. Malzemenin elektronik bant yapısı değerlendirilmesinden, incelenen malzemenin Fermi enerji seviyesinde iletim ve değerlik bantlarının çakışma durumunda olmasından dolayı metalik yapı gözlemlenmiştir. Kübik materyalin ısı kapasiteleri (C_V), yarı-harmonik Debye modeli kullanılarak hesaplanan termodinamik özellikleri analiz edilerek araştırıldı. Isı kapasitelerinin (C_V), sıcaklıktaki artışla birlikte hızla arttığı ve 400 K'de Dulong-Petite sınırına ulaştığı gözlemlendi. Malzemenin hidrojen depolama özellikleri de dikkate alındı; gravimetrik hidrojen depolama kapasitesinin değeri Mg_3RuH_8 için 4.43 wt.% olarak hesaplandı. Ayrıca, kübik Mg_3RuH_8 için hesaplanan desorpsiyon sıcaklığının $T_{des} (K) = 370 K$ olduğu tahmin edildi. Özellikle, bu değerler, Amerikan enerji Bakanlığı tarafından pratik uygulamalar için önerilen desorpsiyon sıcaklıkları aralığında (289–393 K) kalmaktadır. Bu, $BaXH_4$ bileşiğinden hidrojen desorpsiyonunu engelleyen önemli bir bariyer olmadığını ve bunun çeşitli pratik uygulamalarda hidrojen salınımı için umut verici aday haline getirdiğini göstermektedir. Sonuç olarak, bu incelenen materyalin araştırılan özellikleri nedeniyle umut verici hidrojen depolama potansiyeline sahiptir.

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.
- Al, S., Cavdar, N., & Arikan, N. (2024). Computational evaluation of comprehensive properties of MgX_3H_8 ($\text{X} = \text{Sc, Ti and Zr}$) as effective solid state hydrogen storage materials. *Journal of Energy Storage*, 80, 110402.
- Al, S., İyigör, A., Körlü, A., & Arikan, N. (2024a). Systematic investigation of physical properties of Mg_3XO_4 ($\text{X} = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$); a computational approach. *Physica Scripta*, 99(10), 105911.
- Arikan, N., Örnek, O., İyigör, A., & Çanlı, M. (2024b). *Investigation on the structural...* *Physica B: Condensed Matter*, 695, 416492.
- Arikan, N., Ocak, H. Y., Dikici Yıldız, G., Yıldız, Y. G., & Ünal, R. (2020). Investigation of the mechanical, electronic and phonon properties of X_2ScAl ($\text{X} = \text{Ir, Os, and Pt}$) Heusler compounds. *Journal of the Korean Physical Society*, 76, 916–922.
- Ball, M., & Wietschel, M. (2009). *The hydrogen economy: Opportunities and challenges*. Cambridge University Press.
- Berenguer-Murcia, Á., Marco-Lozar, J. P., & Cazorla-Amorós, D. (2018). Hydrogen storage in porous materials: Status, milestones, and challenges. *The Chemical Record*, 18(7-8), 900–912.
- Broom, D. P. (2010). *Hydrogen storage materials: The characterization of their storage properties*. Springer.
- Eberle, U., Felderhoff, M., & Schueth, F. (2009). Chemical and physical solutions for hydrogen storage. *Angewandte Chemie International Edition*, 48(36), 6608–6630.
- Ededet, E., Louis, H., Chukwu, U. G., Magu, T. O., Udo, A. E., Adalikwu, S. A., & Adeyinka, A. S. (2024). Ab initio study of the effects of d-block metal (Mn, Re, Tc) encapsulation on the electronic, phonon, thermodynamic, and gravimetric hydrogen capacity of BaXH_4 hydride perovskites. *Journal of Electronic Materials*, 53(1), 250–264.
- Fukai, Y. (2005). *The metal–hydrogen system: Basic bulk properties*. Springer.

- 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.
- 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.
- Hasan, M. Z., Hossain, K. M., Mitro, S. K., Rasheduzzaman, M., Modak, J. K., & Rayhan, M. A. (2021). Structural, mechanical, electronic, and anisotropic properties of niobium-doped strontium ferrite: First-principle calculations. *Applied Physics A*, 127, 1–9.
- İyigör, A., Örnek, O., Saydam, A., & Arıkan, N. (2024). Investigation of structural, electronic, magnetic, elastic and thermodynamic properties of $\text{Mn}_2\text{Cr}_{1-x}\text{V}_x\text{Si}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ and 1) alloys. *Indian Journal of Physics*, 98(4), 1343-1353.
- Jensen, C., Yang, Y., & Chou, M. Y. (2008). Alanates as hydrogen storage materials. In G. Walker (Ed.), *Solid-state hydrogen storage: Materials and chemistry* (pp. 482–491). Woodhead Publishing.
- Klebanoff, L. E., & Keller, J. O. (2013). 5 years of hydrogen storage research in the US DOE Metal Hydride Center of Excellence (MHCoe). *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(11), 4533–4576.
- Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A), A1133.
- Ledbetter, H. M. (1977). Elastic properties of zinc: A compilation and a review. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 6(4), 1181–1203.
- Liang, G., Huot, J., Boily, S., & Schulz, R. (2000). *Journal of Alloys and Compounds*, 305, 239.
- Menon, V. C., & Komarneni, S. (1998). *Journal of Porous Materials*, 5, 43.
- Monkhorst, H. J., & Pack, J. D. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 13(12), 5188.
- Nagpal, M., & Kakkar, R. (2018). An evolving energy solution: Intermediate hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(27), 12168–12188.

- Orimo, S., Nakamori, Y., Eliseo, J. R., Züttel, A., & Jensen, C. M. (2007). Chemical Reviews, 107, 4111.
- Örnek, O., İyigör, A., Meriç, A. S., Çanlı, M., Özduvan, M., & Arıkan, N. (2021). First-principle investigations of $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{FeGa}$ alloys: Structural, magnetic, electronic, and elastic properties. Russian Journal of Physical Chemistry A, 95(13), 2592–2599.
- Özer, T., & Arıkan, N. (2022). Ab initio yöntemler ile Ni_2ScAl bileşiğinin mekanik ve termodinamik özelliklerinin incelenmesi. Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 5(2), 861–870.
- Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. Physical Review Letters, 77(18), 3865.
- Pettifor, D. G. (1992). Theoretical predictions of structure and related properties of intermetallics. Materials Science and Technology, 8(4), 345–349.
- Ranganathan, S. I., & Ostoja-Starzewski, M. (2008). Universal elastic anisotropy index. Physical Review Letters, 101(5), 055504.
- Ravindran, P., Fast, L., Korzhavyi, P. A., Johansson, B., Wills, J., & Eriksson, O. (1998). Density functional theory for calculation of elastic properties of orthorhombic crystals: Application to TiSi_2 . Journal of Applied Physics, 84(9), 4891–4904.
- Rony, J. K., Islam, M., Saiduzzaman, M., Hossain, K. M., Alam, S., Biswas, A., ... & Mitro, S. K. (2024). TlBX_3 (B= Ge, Sn; X= Cl, Br, I): Promising non-toxic metal halide perovskites for scalable and affordable optoelectronics. Journal of Materials Research and Technology, 29, 897–909.
- Sakintuna, B., Lamari-Darkrim, F., & Hirscher, M. (2007). International Journal of Hydrogen Energy, 32, 1121.
- Sarcinella, A. (2024, November). Optimizing hydrogen storage in magnesium hydride using carbon-based catalysts. In Journal of Physics: Conference Series (Vol. 2893, No. 1, p. 012077). IOP Publishing.
- Schlapbach, L. (1988). Hydrogen in intermetallic compounds I: Electronic, thermodynamic and crystallographic properties, preparation (Vol. 63). Springer.
- Siddique, A., Khalil, A., Almutairi, B. S., Tahir, M. B., Sagir, M., Ullah, Z., ... & Alzaid, M. (2023). Structures and hydrogen storage properties of

- AeVH₃ (Ae= Be, Mg, Ca, Sr) perovskite hydrides by DFT calculations. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(63), 24401–24411.
- Ströbel, R., Garche, J., Moseley, P. T., Jörisen, L., & Wolf, G. (2006). Hydrogen storage by carbon materials. *Journal of Power Sources*, 159(2), 781–801.
- Vahldiek, F. (Ed.). (2013). *Anisotropy in single-crystal refractory compounds*. Springer.
- Xu, Y., Zhou, Y., Li, C., Dong, S., Liu, H., Yang, W., ... & Shaw, L. L. (2024). Unraveling the potential of solid-state hydrogen storage materials: Insights from first principle calculations. *Fuel*, 373, 132340.
- Yvon, K., & Buschow, K. H. J. (2004). *Encyclopedia of materials: Science and technology*. Elsevier.
- Yürüm, Y., Taralp, A., & Veziroglu, T. N. (2009). *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 3784.
- Zhang, J., Huang, Y. N., Long, C. G., Zhou, D. W., & Liu, J. S. (2010). *Materials Science-Poland*, 28, 357.
- Zhang, J., Zhou, D. W., He, L. P., Peng, P., & Liu, J. S. (2009). *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 70, 32.
- Zhang, J., Zhou, D. W., Peng, P., & Liu, J. S. (2008). *Physica B: Condensed Matter*, 403, 4217.
- Zhao, W., Suo, H., Wang, S., Ma, L., Wang, L., Wang, Q., & Zhang, Z. (2022). Mg gas infiltration for the fabrication of MgB₂ pellets using nanosized and micro-sized B powders. *Journal of the European Ceramic Society*, 42(15), 7036–7048.
- Zhou, H. L., Yu, Y., Zhang, H. F., & Gao, T. (2011). *European Physical Journal B*, 79, 283.

BÖLÜM 3

KÜBİK PEROVSKİT OKSİT SrAgO_3 ALAŞIMININ FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

Prof. Dr. Osman ÖRNEK¹
Prof. Dr. Mustafa ÖZDURAN²
Prof. Dr. Nihat ARIKAN³

DOI: <https://dx.doi.org/10.5281/zenodo.17775291>

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

² Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Kırşehir, TÜRKİYE, ORCID ID: 0000-0003-4347-5906, mozduran@ahievran.edu.tr

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

1. GİRİŞ

Genel formülü ABX_3 olan perovskit ve ters perovskit bileşikler ailesi büyük ilgi görmüştür. Hem akademik hem de teknolojik açılardan heyecan verici bulunan çeşitli fiziksel özellikler sergilerler. Bu cazibenin kaynağı, özelliklerin çeşitliliği ve kimyasal ayarlamaya karşı yüksek duyarlılıklarıdır. Başka bir deyişle, kimyasal bileşimde ve/veya kristal yapıda küçük bir değişiklik, fiziksel özelliklerde büyük değişikliklere neden olabilir (Sarpkaya & Arıkan, 2022; Litimein et al., 2012; Özer, Arıkan, & İhsan, 2023; Singhal, 2000; Kumari et al., 2022; Kabi et al., 2024; Benedek & Fennie, 2013; Parrey et al., 2018; Sieberer, Mohn, & Redinger, 2007; Rached et al., 2010; Faizan et al., 2021; Behera et al., 2022; Chen et al., 2015). Perovskit yapısı genel formülü ABX_3 'tür. İdeal perovskit yapısı kübiktir; büyük A-bölgesi katyonları küpün köşelerinde, B-bölgesi iyonları küpün merkezinde ve oksijen iyonları da yüzeylerin merkezlerinde bulunur. Oysa, ABX_3 tipindeki ters Perovskit'ler küp köşe noktalarında iki değerlikli veya üç değerlikli katyon atomları (A), yüz merkezli pozisyonlarda geçiş metal atomları (X) ve gövde merkezli pozisyonunda (Karbon veya Azot) metal olmayan atomlar (B) bulunan kübik bir kristal yapıdır. Aslında ters perovskit, ağır metal atomlarının birim hücre içinde metal olmayan atomlarla pozisyon değiştirdiği sıradan bir perovskittir.

Öte yandan oksit-Perovskitler ABO_3 , temiz enerji uygulamalarında geniş uygulanabilirliğe sahip en umut verici malzemeler arasında kabul edilmektedir. Bu, esas olarak bu malzemelerin sunduğu kalitenin yanı sıra, fazlarında sunulan A ve B'nin doğasını değiştirmek için basit manipülasyonlarından kaynaklanmaktadır. Bu elementlerin modifikasyonu ve başkalarıyla değiştirilmesi, bunların içsel özelliklerinde derin bir değişikliğe yol açar ve bu da A ve B atomlarının kimyasal ve elektronik doğasına göre fiziksel özelliklerini incelemek için büyük bir alan ve araştırma disiplini açar. Kalsiyum Titanat, uzun yıllar önce fiziksel özelliklerini ve kimyasal bileşimini belirleyen Alman mineralog ve Gustav Rose tarafından keşfedilen ve Alekseivitch Perovski tarafından adlandırılan ilk araştırılan perovskit malzemesiydi (Waqdim et al., 2023). Perovskit, aynı atomik düzenlemeye sahip bir malzeme ailesini açıkça belirtir. Fazlarındaki anyonlar bir oksit, sülfür ve bromür, klorür, florür veya hidrür olabilir. Perovskit fazları, ABX_3 bileşimi altında bilinen üçlü sistemlerde büyük bir yer kaplar ve X Oksijen tarafından alınır. ABO_3 , köşelerle birbirine bağlı üç boyutlu zincir BO_6 oktahedradan oluşurken, A katyonu 12

oksijen atomuyla çevrilidir. Basit kübik kristal yapıları ve çeşitli fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle büyük ilgi gördüler, bu da onları mikroelektronikte (Rai et al., 2016) güneş hücrelerinde, optoelektronik özellikte (Pandey et al., 2018) süperiletkenliklerinden yararlanarak birçok ilginç teknoloji için uygun hale getirdi ve ayrıca piezoelektriklik, manyeto-taşıma, termoelektrik, dev manyeto-direnç, yük düzenlemesi, ferroelektriklik (Behram et al., 2017) gibi çeşitli gelişmiş uygulamalarda da uygun hale getirdi. Ayrıca Perovskit oksitlerin yapısal kararlılık açısından ideal yapısı, örgü parametreleri $3,6 - 5 \text{ Å}$ aralığında ve uzay grubu $Pm\bar{3}m$ olan kübik bir yapıdır (Yuan et al., 2022).

Sr-tabanlı oksit perovskitelerle ilgili literatürde bazı deneysel ve teorik çalışmalar göze çarpmaktadır. De Daga ve arkadaşları (Daga, Sharma, & Sharma, 2011) kübik $SrMO_3$ 'ün ($M = Ti, Zr, Mo, Rh, Ru$) örgü sabitini hesaplamak için ilk prensip çalışmasını kullanmıştır (Ali & Rahaman, 2016; Ali & Rahaman, 2017). Kübik perovskitin $SrTMO_3$ ($TM = Rh, Mo, Ti, Zr, V$) bileşiklerinin yapısal, elastik, elektronik ve optik özelliklerini incelemek için Castep koduna (Shawahni et al., 2022) entegre edilmiş psödo potansiyel yöntemini kullandılar. $SrTiO_3$, $SrZrO_3$ ve $SrVO_3$ 'ün gevrek bir yapıya sahip olduğunu, $SrMoO_3$ ve $SrRhO_3$ 'ün ise sünek bir yapıya sahip olduğunu tahmin ettiler. Yüksek mükemmelliğe sahip $SrZrO_3$, lazer ana bilgisayar malzemeleri olarak yetiştirilebilir ve kullanılabilir. Shende ve diğerleri (Shende et al., 2001) bu malzemelerin yüksek bozulma mukavemetleri ve yüksek dielektrik sabitleri nedeniyle yüksek voltajlı kapasitör uygulamalarında kullanılabileceğini öne sürdüler.

Son yıllarda bazı deneysel çalışmalar, yüksek çözünürlüklü X-ışını kırınımı (HR-XRD) kullanılarak $SrGeO_3$ 'ün (Boubchir & Aourag, 2020; Niedermeier et al., 2020) kübik yapı olduğunu doğrulamaktadır. Ye ve diğerleri (Ye et al., 2019) $SrGeO_3$ 'ün düşük sıcaklıklarda mükemmel iletkenliğe ve kararlılığa sahip olduğunu ve geniş bant aralığı nedeniyle optik ve oto kataliz alanında iyi bir uygulama beklentisine sahip olduğunu göstermiştir. $SrGeO_3$ ve $SrSiO_3$ ayrıca katı oksit yakıt hücrelerindeki elektrolit malzemeler gibi diğer uygulamalarda kullanımlarını değerlendirmek ve genişletmek için işlenmiştir (Pandey et al., 2018; Singh & Goodenough, 2012). Diğer bazı çalışmalar, düşük enerji tüketimi ve daha az hava ve su kirliliğine sahip olan, yüksek reaktan reaktivitesi ile birleştirilmiş fotokatalitik ayrışmada $SrSiO_3$ 'ün farklı

morfolojisinin uygulanmasını bildirmiştir (Wang et al., 2012). Teorik olarak, görünür ve ultraviyole ışık için farklı optik cihazlarda kullanılabilen kübik perovskit SrMnO_3 'ün termoelektrik, optoelektronik, termodinamik ve manyetik özellikleri araştırılmıştır (Kumar et al., 2021). Son çalışmalar, fiziksel kararlılıklarını, ferromanyetik veya antiferromanyetik ve termoelektrik özelliklerini göstermek amacıyla geçiş metallerine dayalı perovskit SrXO_3 ($X = \text{Mn, Fe, Co, Tc, Ru, Rh, Re, Os ve Ir}$) ve kübik SrAO_3 'ün ($A = \text{Ca, Ge}$) yapısal, elektronik, manyetik ve elastik özelliklerinin hesaplanmasıyla ilgilenmiş ve raporlamıştır (Qazi et al., 2022; Behram et al., 2017). Bu perovskitlerin fiziksel özelliklerinin araştırılması, davranışlarını daha iyi anlamak ve güneş pili, sensörler, diyot, lazer vb. gibi optoelektronik aygıtlar gibi geniş spektrumda kullanımını genişletmek için önemlidir.

Bu perspektifte, mevcut çalışmanın amacı kübik SrAgO_3 alaşımının yapısal, elektronik, mekanik ve termoelektrik özelliklerini araştırmaktır. Bunu yapmak için, hesaplama güvenilirliği nedeniyle QUANTUM-ESPRESSO paket programı uygulanan yoğunluk fonksiyonel teorisine (DFT) yönelik PAW potansiyel (the projector-augmented-wave) yaklaşımı kullanılarak incelendi.

2. HESAPLAMA METODU

Düzlem dalga-psödopotansiyel yöntemi (Singh & Nordström, 2006) kullanılarak, SrAgO_3 perovskitinin karakteristiklerini incelemek için Quantum ESPRESSO kodu (Giannozzi et al., 2017; Giannozzi et al., 2009; Hung, Nugraha & Saito, 2022) kullanıldı. Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGA) (Wang et al., 2012) Perdew-Burke Ernzerhof (PBE) (Ernzerhof & Scuseria, 1999) değişim ve korelasyon enerjisini kullanarak ab-initio hesaplamaları için kullanıldı. Standart bir katı hal psödopotansiyelinden (SSSP) PAW (the projecte daugmented wave) (Kresse & Joubert, 1999). psödopotansiyeli benimsenerek, 400 Ryand dalga fonksiyonunun kinetik enerji kesintisi olan yük yoğunluğu 40 Ry olarak ayarlanır. Kuvvet ve toplam enerji için eşikler sırasıyla 10^{-9}Ry/Bohr ve 10^{-10}Ry olarak belirlenir. Monkhorst-Pack yaklaşımı kullanılarak, indirgenemez Brillouin bölgesindeki $10 \times 10 \times 10$ k -noktadan oluşan yoğun bir ağ ızgarası, karşılıklı k -uzayı tanımlamak için kullanıldı. Termodinamik parametreleri belirlemek, elastik sabitleri hesaplamak ve yapısal kararlılığı değerlendirmek için kullanılan Thermo_pw paketi (Giannozzi et al., 2017; Giannozzi et al., 2009; Hung, Nugraha & Saito, 2022; Ernzerhof & Scuseria,

1999; Kresse & Joubert, 1999; Al, Cavdar & Arıkan, 2024) Quantum Espresso yazılımına entegre edilir. Dahası, yarı harmonik yaklaşım, termodinamik özellikleri hesaplamak için kullanılır (Tohei, Lee&; Ikuhara, 2015).

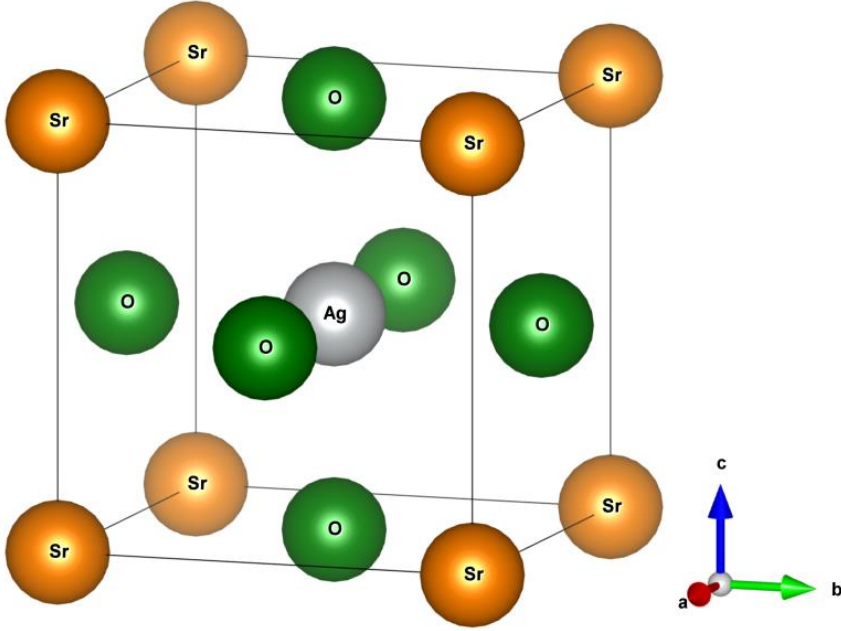
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

Yapısal ve elastik özellikler

SrAgO₃ perovskit, #221 (pm3m) uzay grubuna aittir. Üç bileşiğin birim hücre yapısı Şekil 1'de gösterilmektedir. SrAgO₃ perovskit alaşımının atomların, Sr (0,0,0), Ag (0.5,0.5,0.5) ve O (0,0.5,0.5), (0.5,0.5,0) (0.5,0,0.5) konumlarında yer aldığı Pm $\bar{3}$ m (No 221) uzay grubuna sahip kübik bir yapıyı temsil edilir. Burada incelenen malzeme için optimize edilmiş örgü sabitleri Tablo 1'de sunulmuştur. Sonuçlar eldeki verilerle oldukça uyumlu durumdadır (Jain et al., 2013; Kirklin et al., 2015). Sentezlenebilirliği ve termodinamik kararlılığı doğrulamak için, mevcut materyalin oluşum entalpisi aşağıdaki şekilde denklem 1'den hesaplanmıştır (Zhu, Pan & Chen, 2020).

$$\Delta E = E_{T(SrAgO_3)} - (E_{Sr}) + E_{Ag} + 3E_O \quad (1)$$

Burada önerilen malzeme için tahmin edilen oluşum entalpileri Tablo 1'de verilmiştir ve sonuçlar, sentezlenebilirlik ve termodinamik kararlılığın bir sonucu olan negatif oluşum entalpilerini göstermektedir (Xu et al., 2024). Dolayısıyla bu malzemenin deneysel olarak sentezlenebileceği sonucu çıkarılabilir. Üstelik tahmin edilen değerin eldeki verilerle büyük oranda örtüştüğü açıkça görülür.



Şekil 1. SrAgO₃ perovskite alaşımlarının birim hücresi.

Tablo 1. Perovskite SrAgO₃ alaşımlarının örgü sabiti, oluşum enerjisi v elastik sabit değerleri

Materyal	Referans	a_0 (Å)	ΔH_f	C_{11}	C_{12}	C_{44}
SrAgO ₃	Bu çalışma	4.137	-1.034	211.508	55.417	28.440
	VASP (GGA) (Jain et al., 2013)	4.110	-1.397			
	Teori (Kirklin, et al., 2015)	4.486	-1.497			

SrAgO₃ için elastik sabitler, kristalin çeşitli gerilim koşulları altındaki davranışını karakterize etmek için değerli bilgiler sağlamak amacıyla hesaplanmaktadır (Tablo 1). Özellikle uygulanan gerilme dikkate alınarak, kübik perovskite için C_{11} , C_{12} ve C_{44} elastik parametreleri için hesaplamalar yapıldı. Bu DFT hesaplamalarının sonuçları ve elastik sabit değerleri Tablo 1'de olarak verilmiştir. SrAgO₃'ün mekanik kararlılığı genellikle aşağıda sunulan ve yaygın olarak kabul görmüş Born kararlılık parametreleri (Born & Huang, 1996) kullanılarak değerlendirilir:

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

Tablo 1’de sunulan hesaplanmış elastik sabileri doğrultusunda, SrAgO_3 alaşımı belirtilen Born kararlılık gereksinimlerini karşıladığını ortaya koymaktadır. Ayrıca her iki malzeme için Young modülü (Y), shear modülü (G), anizotropik faktör (A), bulk modülü (B) ve Poisson oranı (σ) gibi mekanik parametreler elastik sabit değerlerinden belirlenir.

Yığın modülü (B), malzemenin sıkıştırılabilirliğini karakterize eden bir diğer önemli elastik özelliktir. Kübik bir kristal yapı için yığın modülü, elastik sabitler C_{11} ve C_{12} ile ilişkilidir. Bu elastik sabitler açısından formülü (B) şu şekilde verilir:

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

Bulk modülü malzemenin basınç altında hacimsel sıkıştırmaya karşı direncini ölçer. Daha yüksek bir hacim modülü daha düşük sıkıştırılabilirliği gösterir, bu da malzemenin basınca maruz kaldığında hacim değişikliğine daha az eğilimli olduğu anlamına gelir. Tablo 2’den, 107.448 GPa’lık hacim modülü değeri, SrAgO_3 ’ün harici basınca maruz kaldığında hacimdeki değişikliklere nispeten dirençli olduğunu gösterir. İncelenen kübik sistemin elastik sabitlerinden (C_{11} , C_{12} , C_{44}), (G_R) Reuss ve (G_V) Voigt yaklaşımıyla belirlenen Hilal’in kayma modülü (G) aşağıdaki gibi elde edilir:

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

Bu elastik sabitler malzemenin sertliği ve kararlılığı hakkında önemli bilgiler sağlar. Tablo 2, SrAgO_3 perovskitinin Pugh oranını (B/G) ve Poisson oranını (σ) göstermektedir. Tipik olarak, bu oranlar için kritik eşik Pugh's için 1,75 ve Poisson için 0,26 olarak belirlenir ve bu değerler hem kırılğan hem de sünek maddeler arasında bir sınır görevi görür. Pugh oranlarının 1,75’ten büyük (küçük) ve Poisson oranlarının 0,26’dan büyük (küçük) olması malzemeleri sünek (kırılğan) olarak sınıflandırmak için kullanılır. Burada incelenen SrAgO_3 perovskite alaşımı, hesaplanan B/G oranının 2,486’lık değeri ile sünek bir davranış sergiler ve bu sonuçta önceki teorik verilerle (Jain et al., 2013) uyumaktadır. İncelenen malzemenin sünek/kırılğan özelliğini tahmi edebilen başka parametre, C_{12} ’den C_{44} değerini çıkararak Cauchy basıncı (C_p)

bulunabilir ($C_P=C_{12}-C_{44}$). C_P işareti bileşiğin kırılğan mı, yoksa sünek mi olduğunu tespit etmek için kullanılır. C_P pozitif olduğunda davranış sünektir, tersi de geçerlidir. Bir bileşiğin mekanik kararlılığı, Tablo 2’de verilen kristal elastik sabitlerinin hesaplanan değerleri kullanılarak değerlendirildiğinde, C_P pozitif değeriyle materyalinde sünek doğasına ayrıca işaret etmektedir. Ek olarak, Poisson oranı başka bir açıdan, incelenen malzemede mevcut olan bağ türü hakkında bilgi edinmek için kullanılır(Rakita et al., 2015). Poisson oranı 0,1’den küçük ise bağ türü kovalenttir ve eğer Poisson orası (ν) değeri 0,33’ten büyükse metalik bağ özelliği baskındır. İyonik bağ baskın olması için ise Poisson oranı (ν) 0,25 ile 0,33 arasına dahil edilir. Sonuçlarımıza göre Poisson oranının değeri incelenen $SrAgO_3$ için hesaplanan değer Tablo 2’de görüleceği üzere 0,32 değerindedir; dolayısıyla incelenen alaşım da iyonik bağ baskındır. Poisson oranı ilişkisi ifade aşağıdaki şekilde verilir:

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

Tablo 2. $SrAgO_3$ alaşımının bulk modülü, shear modülü, B/G oranı, young modülü, Poisson oranı, anizotropi faktörü ve Debye sıcaklığı.

Materyal	Referans	B	G	B/G	CP	E	σ	ξ	A	θ_b
SrAgO ₃	Bu çalışma	107.44 8	43.20 9	2.48 6	26.97 7	114.14 0	0.3 2	0.41 1	0.3 6	362.8 9
	VASP (GGA) (Jain et al., 2013)	112	47	2.38 2	--	--	0.3 2		--	--

Kübik kristal yapıya sahip bir malzemenin Young modülü (E), elastik sabitleriyle ilişkili olarak belirlenebilir. İzotropik kübik malzeme durumunda, Young modülü, aşağıdaki formül aracılığıyla elastik sabitler C_{11} , C_{12} ve Poisson oranına (σ) matematiksel olarak bağlanır:

$$E = \frac{C_{11}-C_{12}}{2(1+\sigma)} \quad (6)$$

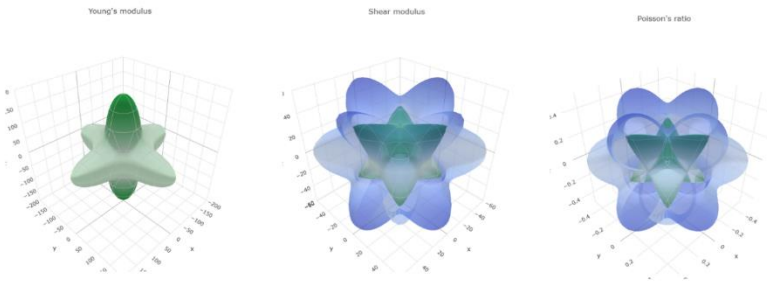
Tablo 2’den görüleceği üzere, hesaplanan 14,14 GPa’lık Young modülü değeri, $SrAgO_3$ ’ün ortanın üzerinde bir sertliğe sahip olduğunu gösterir. Bu bilgi, malzemenin deformasyona direnme yeteneğini ve genel mekanik davranışını anlamakta değerlidir ve bu da onu sertlik ve esneklik arasında bir

dengein önemli olduğu uygulamalar için yararlı bir parametre haline getirir. A olarak gösterilen anizotropi faktörü, elastik izotropiyi karakterize etmek için kullanılan bir parametredir (Wentzcovitch et al., 1998). Aşağıdaki denklem kullanılarak belirlenir:

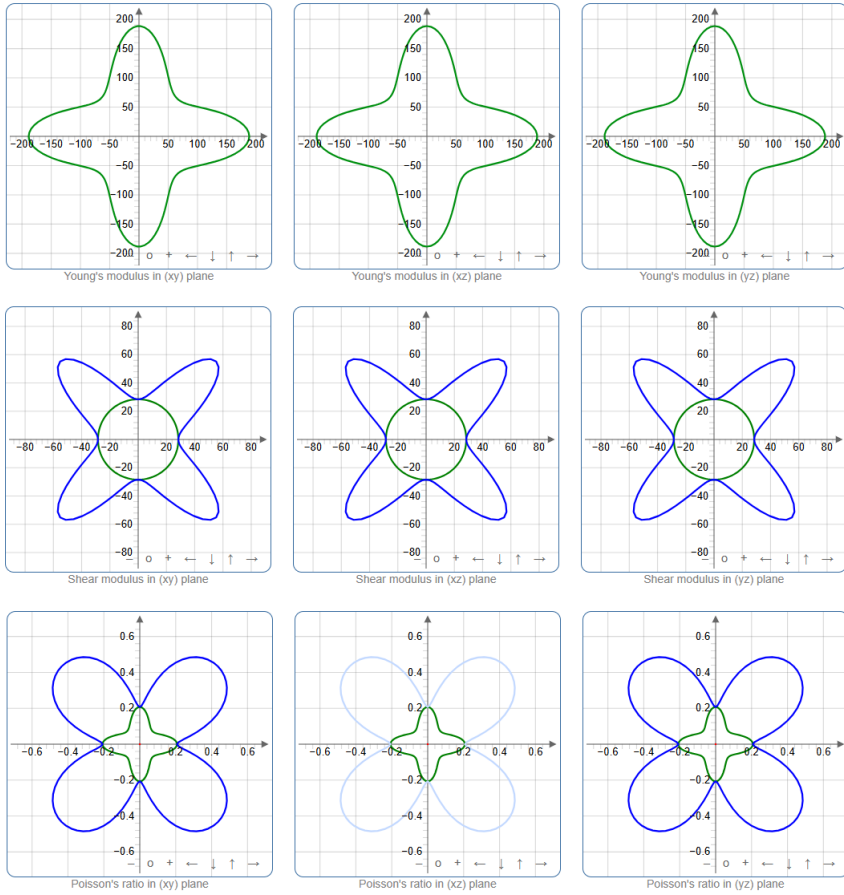
$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11}-C_{12}} \quad (7)$$

Bu formüle göre bir (1) değeri, malzemede mükemmel izotropiyi gösterir; birden (1) küçük bir değer, malzemede anizotropiyi gösterir (Al et al., 2024; Sarpkaya & Arıkan, 2022). Tablo 2'ye göre sonuçlarımız A'nın 0,36 olduğunu göstermektedir. Bu değer SrAgO₃'ün anizotropik olduğunu ima etmektedir.

Young modülünün 3 boyutlu grafiğinde, 3 boyutlu grafik standart küresel bir şekil ise, SrAgO₃ alaşımının kesinlikle izotropik olduğunu, küresel şekilden sapma derecesinin büyüklüğü ise anizotropinin büyüklüğünü göstermektedir. SrAgO₃ alaşımının 3 boyutlu yüzey yapı diyagramları, Young modülü ve buna karşılık gelen farklı düzlemlerdeki 2 boyutlu izdüşüm diyagramları Şekil 2-3'te gösterilmektedir. Şekil. 2-3'ten görülebileceği gibi; Young modülü E'nin 3 boyutlu grafiklerinin standart küreden farklı derecelerde sapması, alaşımın anizotropik olduğunu göstermektedir.



Şekil 2. SrAgO₃ alaşımı için Young modülü E (GPa), Shear modülü G (GPa) ve Poisson oranı σ üç boyutlu (3B) grafiği.



Şekil 3. SrAgO₃ alaşımı için Young modülü E (GPa), Shear modülü G (GPa) ve Poisson oranı σ iki (2B) boyutlu grafiği.

Erime noktası (T_m) hem bağ enerjisi hem de kristal malzemelerin termal genişmesi ile ilişkilidir. Daha düşük termal genişmeye, daha yüksek kohezyon enerjisine, daha yüksek bağlanma enerjisine ve güçlü atomik etkileşime sahip malzemeler daha yüksek erime noktalarına sahiptir (Naher & Naqib, 2021). Ayrıca, alaşımların veya elementlerin erime noktaları, malzemelerin aşırı bozulma veya kimyasal bileşimde değişiklik olmadan ya da önemli oksidasyona uğramadan işlevsel olduğu sıcaklığı tahmin etmek için kullanılabilir (Parvin & Naqib, 2019). Mevcut çalışmadaki malzemelerin erime noktası, aşağıdaki denklemle elde edilmiştir;

$$T_m = 553 + (5.91x_{C11}) \quad (8)$$

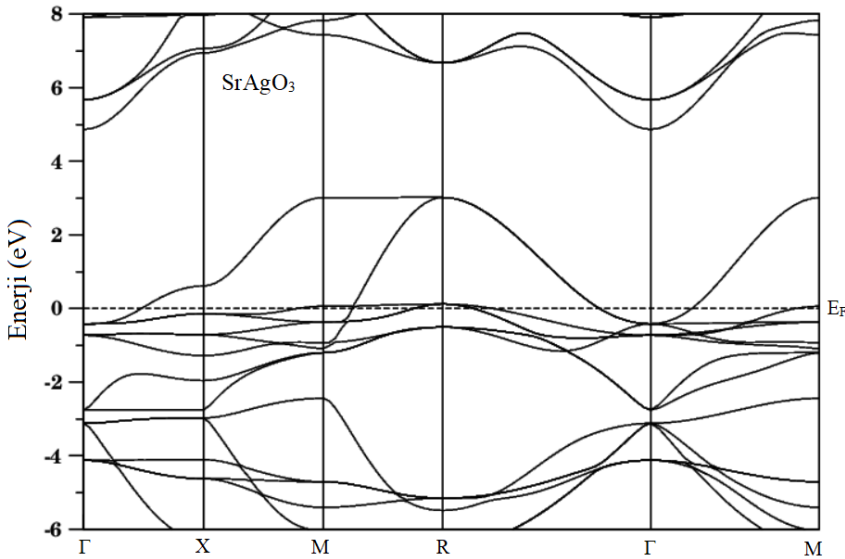
SrAgO_3 'ün tahmin edilen erime noktası, GGA-PBE kullanılarak 1803,01 K'dır ve bu bulgu, bunun yüksek sıcaklık uygulamaları için uygun bir malzeme olabileceğini göstermektedir. Erime noktası, büyük bir belirsizlik olması ve şu anda karşılaştırılabilecek deneysel bir değer bulunmaması nedeniyle kaba bir tahmin olarak ele alınmıştır.

Sabit hacimli özgül ısı kapasitesi (C_V) ve entropi dahil olmak üzere belirli termodinamik nicelikleri elde etmek için önce Debye sıcaklığı belirlenmelidir. Debye sıcaklığı, klasik ve kuantum mekaniği arasında bir bağlantı köprüsü oluşturmada önemli bir rol oynar. Malzemelerin maksimum titreşim frekansına sahip olabileceği maksimum sıcaklıktır. Böylece, Debye sıcaklığı, malzeme sertliğini temsil eden adiabatik bulk modülünün (B) kareköküne orantılıdır. Bu nedenle, Debye sertliği olarak da bilinen sertliğin bir ölçüsü olarak alınabilir. Ayrıca, θ_D 'nin altındaki sıcaklıklarda, kuantum ve harmonik etkiler termodinamik özelliklerin incelenmesinde önemli bir rol oynarken, θ_D 'nin üzerindeki sıcaklıklarda anharmonik etkiler ortaya çıkar ve kuantum etkileri ihmal edilir (Sahafi & Mahdavi, 2021). Ek olarak, Debye sıcaklığı, çok düşük sıcaklıklarda ($T < 1\text{K}$) T^3 'e göre C_V 'nin doğrusal bir uyumuyla hesaplanır (Tablo 2). Bildiğimiz gibi, Debye sıcaklığı malzemenin sertliğini de gösterir (Shojaee & Mohammadzadeh, 2009). Hesaplanan Debye sıcaklık değeri Tablo 2'den görüleceği üzere 362,892 K olarak bulunmuştur.

Elektronik Bant Özellikleri

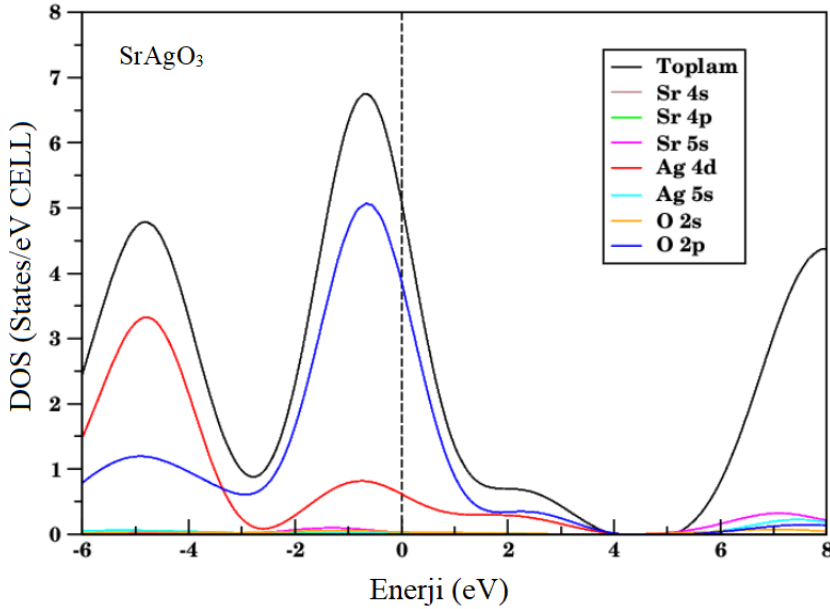
Elektronik bant yapısı, katı bir malzemedeki elektronların enerji seviyelerinin dağılımını ifade eder. Malzemelerin bant aralığı ve iletkenlik özellikleri gibi elektriksel ve optik özellikleri hakkında önemli bilgiler sağlar. Elektronik bant yapısını anlayarak, katılardaki elektronların davranışları, taşıyıcıların hareketi, optik emilim katsayıları ve elektriksel iletkenlik tahmin edilebilir ve değiştirilebilir. Güneş pilleri, sensörler ve diğer foto-cihazların tasarımı için bant yapısının geniş bir şekilde bilinmesi önemlidir. Elektronik bant yapılarını hesaplamak için optimize edilmiş bir örgü sabiti kullanıldı. Ayrıca, bant yapısını daha da derinlemesine incelemek için GGA ve PBE fonksiyonelleri kullanıldı. Şekil 2'de SrAgO_3 alaşımının yüksek simetrik Brillouin bölge noktaları (Γ -X-M-R- Γ -M) ile enerji bandı yapısı -6 ile +8 eV aralığında gösterilmektedir. Kesikli noktalı yatay çizgi 0 eV'deki Fermi seviyesini (EF) temsil etmektedir. Değerlik bandında (VB) elektronlar en

yüksek enerji bandını işgal edebilirken, iletim bandında (CB) elektronlar en düşük enerji bandını işgal edebilir. Malzemelerde iletkenlik seviyesi VB ile CB arasındaki enerji farkı tarafından belirlenir. Şekil 2’den, Valans bant maksimumu ile İletim bandı minimumu Fermi seviyesinde (E_F) üst üste binmesinden dolayı, İncelenen materyal herhangi bir bant aralığına oluşması söz konusu değildir; bu da bu malzemenin metalik özellik gösterdiğini düşündürmektedir.



Şekil 2. SrAgO₃ alaşımının yüksek simetri noktaları boyunca elektronik bant yapısı.

SrAgO₃ için hesaplanan durum yoğunlukları Şekil 3'te gösterilmiştir. Durum yoğunluğu eğrilerinde materyali oluşturan atomların s, p ve d orbitallerinden kaynaklanan katkılar ayrı ayrı gösterilmiştir. Şekil 3'te görüldüğü gibi materyalin karışık bantlarının enerji aralığı üç bölüme ayrılabilir. En alt (-3 ile -6 eV aralığındaki) bant Ag 4d ve O 2p durumlarından oluşur. Boşluğun üstündeki bantlar (+5 ile +10 arasındaki şekil 3'te bir kısmı görülebilir) birçok durumların karışık bantlarıdır. Asıl Fermi seviyesinde ve iletkenliğe asıl katkıyı sağlayan durumlar O 2s büyük katkı, Ag 4d'den ise daha az katkı sağlanır.



Şekil 3. SrAgO_3 alaşımının elektronik durum yoğunluğu.

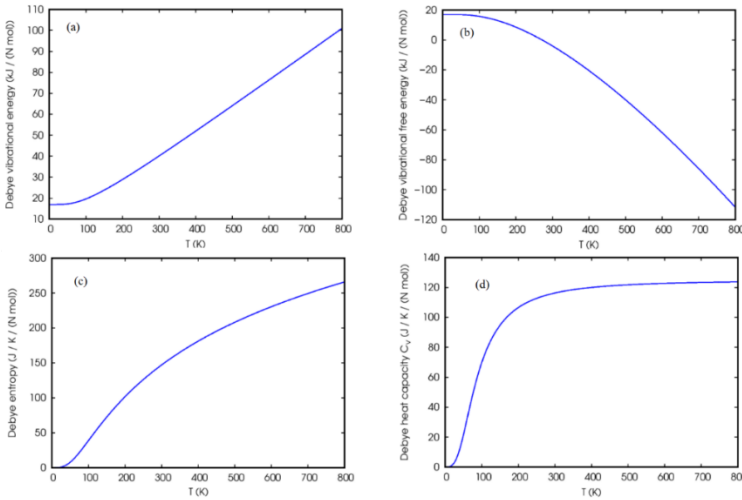
Termodinamik Özellikler

Debye sıcaklığı (θ_D) gibi termodinamik özellikler Hill şeması (Voigt ve Reuss denklemlerinin ortalaması) içinde hesaplanmış ve Tablo 2'te sunulmuştur. Debye sıcaklığı (θ_D), fononlar, özgül ısı ve erime sıcaklığı, termal iletkenlik, termal genleşme ve örgü entalpisi gibi çeşitli termodinamik özellikler ile yoğun bir şekilde ilişkili olan elastik sabitlere bağlı bir parametredir. Bu aynı zamanda bir kristalin en yüksek normal titreşim modunun sıcaklığına da karşılık gelir (Musari, 2021). Hesaplanan elastik modüller kullanılarak ortalama ses hızı (v_m) elde edilebilir. Elastik modül ne kadar büyük olursa ses hızı da o kadar yüksek olur. İç enerji $E(T)$, titreşimsel serbest enerji $F(T)$, entropi $S(T)$ ve özgül ısı kapasitesi (C_V) gibi diğer termodinamik özellikler 0 – 800 K sıcaklık aralığında belirlendi.

İç enerjiler, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak $E(T)$ hesaplanmış ve Şekil 2-a'da gösterilmiştir. İç enerji $E(T)$ temel olarak bir malzemenin yapısının göreceli düzenlenmesinden ve onu oluşturan atomların veya moleküllerin etkileşimlerinden kaynaklanan enerjiyi tanımlar. Termodinamik açıdan, herhangi bir durumda sistemi inşa etmek veya üretmek için ihtiyaç duyulan, sistemin içine gömülü enerji olarak da söylenebilir. $E(T)$, dönme hareketi ve

bileşen parçacıkların rastgele hareketi gibi çeşitli hareket türlerinin kinetik enerjilerini, ayrıca elektronik enerjiyi ve parçacıklar arası etkileşim enerjilerini içerir. $E(T)$ 'nin sıcaklık arttıkça doğrusal olarak arttığı görülmektedir. Titreşimsel serbest enerji $F(T)$ Şekil 2-b'de gösterilmektedir. Şekil 2-b'de $F(T)$ değerlerinin artan sıcaklıkla birlikte daha negatif hale geldiği açıkça görülmektedir. $F(T)$ değeri daha negatif olan bir malzemenin daha iyi bir termal tepkiye sahip olduğu, dolayısıyla daha yüksek sıcaklıklarda daha iyi termodinamik kararlılık davranışına sahip olduğu söylenir.

Şekil 2-c'de sıcaklığın bir fonksiyonu olarak entropi $S(T)$ gösterilmektedir. Sıcaklık artışıyla gözlenen $S(T)$ artışı daha iyi anlaşılmaktadır çünkü sıcaklık artışı sistemdeki kinetik enerjiyi ve atom hareketini artırmaktadır. Dahası, $S(T)$, $F(T)$ ile ilişkilendirilebilir, çünkü $F(T)$ entropik katkının bir sonucu olarak elde edilir, yani $F(T)$ ne kadar negatifse entropi o kadar yüksektir. Ayrıca alaşımlar için 0 K'de $S(T) = 0$ olması termodinamiğin üçüncü yasasıyla mükemmel bir uyum içindedir. Sabit hacim C_V 'deki ısı kapasitesi, Şekil 2-d'de bildirildiği gibi C_V 'de keskin bir artış vardır ve 0–150 K arasındaki sıcaklık değerlerine göre değişmektedir. Bu arada, 150 K sıcaklığından debye sıcaklığına eşdeğer sıcaklık θ_D 'ye kadar, C_V değerleri ince bir artış gösterir ve sürekli olarak Dulong–Petit sınırının sabit değerine yaklaşır.



Şekil 4. Perovskite SrAgO_3 'ün kübik fazdaki termodinamik özellikleri: sıcaklık bağımlılığın bir fonksiyonu olarak (a) İç enerjiler (b) Serbest enerjiler (c) Entropi ve (d) Sabit hacimli ısı kapasitesi.

4. SONUÇ

Kübik perovskit oksit SrAgO_3 'ün yapısal, elektronik, elastik ve termodinamik özellikleri Quantum-Espresso kodunda uygulanan *ab-initio* hesaplamaları kullanılarak incelenmiştir. Örgü sabitlerinin araştırılması ve optimizasyonu mevcut teorik sonuçlarla iyi bir uyum içindedir. Elektronik özellikler, dolaylı bant aralığına sahip olmamasından SrAgO_3 alaşımı metalik davranışını göstermektedir. Bağlanmanın iyonik doğanın baskın olduğu bulunmuştur. Elastik özellik hesaplamaları, Alaşımın mekanik olarak kararlı olduğunu göstermektedir. B/G oranını analiz ederek, SrAgO_3 'ün sünek malzeme olarak sınıflandırılabilceği sonucuna varıldı. Bu materyalin yüksek hacim modülü ile karakterize edilmekte ve yüksek sertlik gösterir, bu da onları teknolojik uygulamalar için çok önemli hale getirir. Mevcut Alaşımın elastik anizotropi göstermektedir. Quasi-harmonik Debye modeli aracılığıyla, iç enerjiler, Serbest enerjiler, entropi ve özgül ısı kapasiteleri sıcaklığa bağımlılıkları başarıyla elde edildi. Bu sonuçlar bu malzemeleri birçok endüstriyel uygulamalarda güçlü alternatifler haline getirir.

KAYNAKÇA

- Al, S., Cavdar, N., & Arikan, N. (2024). Computational evaluation of comprehensive properties of MgX_3H_8 ($\text{X} = \text{Sc, Ti and Zr}$) as effective solid state hydrogen storage materials. *Journal of Energy Storage*, 80, 110402.
- Al, S., İyigör, A., Körlü, A., & Arikan, N. (2024). Systematic investigation of physical properties of Mg_3XO_4 ($\text{X} = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$); a computational approach. *Physica Scripta*, 99(10), 105911.
- Ali, M. L., & Rahaman, M. Z. (2016). The structural, elastic, electronic and optical properties of cubic perovskite SrVO_3 compound: An ab initio study. *International Journal of Materials Science and Applications*, 5, 202–206.
- Ali, M. L., & Rahaman, M. Z. (2017). Variation of the physical properties of four transition metal oxides SrTMO_3 ($\text{TM} = \text{Rh, Ti, Mo, Zr}$) under pressure: An ab initio study. *Journal of Advanced Physics*, 6(2), 197–205.
- Behera, D., Dixit, A., Kumari, K., Srivastava, A., Sharma, R., Mukherjee, S. K., ... & Bin-Omran, S. (2022). Structural, elastic, mechanical, and thermodynamic characteristics of NaReO_3 and KReO_3 perovskite oxides from first principles study. *The European Physical Journal Plus*, 137(12), 1345.
- Behram, R. B., Iqbal, M. A., Rashid, M., Sattar, M. A., Mahmood, A., & Ramay, S. M. (2017). Ab-initio investigation of AGeO_3 ($\text{A} = \text{Ca, Sr}$) compounds via Tran–Blaha-modified Becke–Johnson exchange potential. *Chinese Physics B*, 26(11), 116103.
- Benedek, N. A., & Fennie, C. J. (2013). Why are there so few perovskite ferroelectrics? *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(26), 13339–13349.
- Born, M. & Huang, K. (1954) *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Clarendon Press, Oxford.
- Boubchir, M., & Aourag, H. (2020). Materials genome project: The application of principal component analysis to the formability of perovskites and inverse perovskites. *Computational Condensed Matter*, 24, e00495.
- CASTEP, G. (2010). *Materials Studio 8.0*. BIOVIA: San Diego, CA, USA, 261–262.

- Chen, Q., De Marco, N., Yang, Y. M., Song, T. B., Chen, C. C., Zhao, H., ... & Yang, Y. (2015). Under the spotlight: The organic–inorganic hybrid halide perovskite for optoelectronic applications. *Nano Today*, 10(3), 355–396.
- Daga, A., Sharma, S., & Sharma, K. S. (2011). First-principles study of cubic SrMO_3 perovskites ($M = \text{Ti, Zr, Mo, Rh, Ru}$). *Journal of Modern Physics*, 2(8), 812–816.
- Ernzerhof, M., & Scuseria, G. E. (1999). Assessment of the Perdew–Burke–Ernzerhof exchange–correlation functional. *The Journal of Chemical Physics*, 110(11), 5029–5036.
- Faizan, M., Khan, S. H., Khachai, H., Seddik, T., Omran, S. B., Khenata, R., ... & AL-Anazy, M. M. (2021). Electronic, optical, and thermoelectric properties of perovskite variants A_2BX_6 : Insight and design via first-principles calculations. *International Journal of Energy Research*, 45(3), 4495–4507.
- 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.
- 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.
- Hung, N. T., Nugraha, A. R., & Saito, R. (2022). *Quantum ESPRESSO course for solid-state physics*. Jenny Stanford Publishing.
- Jain, A., Ong, S. P., Hautier, G., Chen, W., Richards, W. D., Dacek, S., ... & Persson, K. A. (2013). Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation. *APL Materials*, 1(1).
- Kabi, O., Abu-Jafar, M. S., Farout, M., Mousa, A. A., Bouhemadou, A., Erum, N., ... & Khenata, R. (2024). Ab initio investigation of the structural, elastic, dynamic, electronic, and magnetic properties of cubic perovskite CeCrO_3 . *ACS Omega*, 9(10), 11820–11828.
- Kirklin, S., Saal, J. E., Meredig, B., Thompson, A., Doak, J. W., Aykol, M., Rühl, S., & Wolverton, C. (2015). *The Open Quantum Materials*

- Database (OQMD): Assessing the accuracy of DFT formation energies. *npj Computational Materials*, 1, 15010.
- Kresse, G., & Joubert, D. (1999). From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 59(3), 1758.
- Kumari, P., Sharma, R., Lilhore, U., Khenata, R., & Srivastava, V. (2022). First-principles study on structural, electronic, elastic, mechanical, thermodynamic, and thermoelectric properties of RbSnX_3 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{and Br}$) perovskites. *International Journal of Energy Research*, 46(15), 23893–23907.
- Litimein, F., Khenata, R., Bouhemadou, A., Al-Douri, Y., & Omran, S. B. (2012). First-principle calculations to investigate the elastic and thermodynamic properties of RBRh_3 ($\text{R} = \text{Sc}, \text{Y}$ and La) perovskite compounds. *Molecular Physics*, 110(2), 121–128.
- Musari, A. A. (2021). Electronic, mechanical, vibrational and thermodynamic properties of FeXSb ($\text{X} = \text{Hf}$ and Nb) Half-Heusler alloys from first-principles approach. *Solid State Sciences*, 122, 106755.
- Naher, M. I., & Naqib, S. H. (2021). An ab-initio study on structural, elastic, electronic, bonding, thermal, and optical properties of topological Weyl semimetal TaX ($\text{X} = \text{P}, \text{As}$). *Scientific Reports*, 11(1), 5592.
- Niedermeier, C. A., Kumagai, Y., Ide, K., Katase, T., Oba, F., Hosono, H., & Kamiya, T. (2020). Phonon scattering limited mobility in the representative cubic perovskite semiconductors SrGeO_3 , BaSnO_3 , and SrTiO_3 . *Physical Review B*, 101(12), 125206.
- Özer, T., Arıkan, N., & İhsan, A. (2023). Kübik HfZnO_3 bileşiğinin yapısal, mekanik ve termodinamik özelliklerinin ab initio yöntemi ile incelenmesi. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 23(4), 858–864.
- Pandey, R., Viviani, M., Singh, P., Botter, R., Carpanese, M. P., Barbucci, A., & Presto, S. (2018). The effect of synthesis and thermal treatment on phase composition and ionic conductivity of Na-doped SrSiO_3 . *Solid State Ionics*, 314, 172–177.
- Pan, Y., & Chen, S. (2020). Exploring the novel structure, transportable capacity and thermodynamic properties of TiH_2 hydrogen storage material. *International Journal of Energy Research*, 44(6), 4997–5007.

- Parrey, K. A., Khandy, S. A., Islam, I., Laref, A., Gupta, D. C., Niazi, A., ... & Rubab, S. (2018). Electronic structure, optical and transport properties of double perovskite $\text{La}_2\text{NbMnO}_6$: A theoretical understanding from DFT calculations. *Journal of Electronic Materials*, 47, 3615–3621.
- Parvin, F., & Naqib, S. H. (2019). Structural, elastic, electronic, thermodynamic, and optical properties of layered BaPd_2As_2 pnictide superconductor: A first principles investigation. *Journal of Alloys and Compounds*, 780, 452–460.
- Qazi, U., Mehmood, S., Ali, Z., Khan, I., & Ahmad, I. (2022). Electronic structure and magnetic properties of the perovskites SrTMO_3 (TM= Mn, Fe, Co, Tc, Ru, Rh, Re, Os and Ir). *Physica B: Condensed Matter*, 624, 413361.
- Rached, H., Rached, D., Rabah, M., Khenata, R., & Reshak, A. H. (2010). Full-potential calculation of the structural, elastic, electronic and magnetic properties of XFeO_3 (X= Sr and Ba) perovskite. *Physica B: Condensed Matter*, 405(17), 3515–3519.
- Rai, D. P., Shankar, A., Ghimire, M. P., Khenata, R., & Thapa, R. K. (2016). A first principles study of Nd doped cubic LaAlO_3 perovskite: mBJ+U study. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 417, 313–320.
- Rakita, Y., Cohen, S. R., Kedem, N. K., Hodes, G., & Cahen, D. (2015). Mechanical properties of APbX_3 (A= Cs or CH_3NH_3 ; X= I or Br) perovskite single crystals. *MRS Communications*, 5, 623–629.
- Sahafi, M. H., & Mahdavi, M. (2021). Ab initio investigations on lattice dynamics and thermal characteristics of ThO_2 using Debye–Einstein model. *Bulletin of Materials Science*, 44, 1–9.
- Sarpkaya, A. M., & Arıkan, N. (2022). Kübik perovskit LaZnO_3 bileşiğinin yapısal, elektronik, elastik ve termodinamik özelliklerini araştırmak için ab initio hesaplamaları. *Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Dergisi*, 4(2), 113–124.
- Shawahni, A. M., Abu-Jafar, M. S., Jaradat, R. T., Ouahrani, T., Khenata, R., Mousa, A. A., & Ilaiwi, K. F. (2018). Structural, elastic, electronic and optical properties of SrTMO_3 (TM= Rh, Zr) compounds: Insights from FP-LAPW study. *Materials*, 11(10), 2057.
- Shende, R. V., Krueger, D. S., Rossetti, G. A., & Lombardo, S. J. (2001). Strontium zirconate and strontium titanate ceramics for high-voltage

- applications: Synthesis, processing, and dielectric properties. *Journal of the American Ceramic Society*, 84(7), 1648–1650.
- Shojaee, E., & Mohammadzadeh, M. R. (2009). First-principles elastic and thermal properties of TiO_2 : A phonon approach. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 22(1), 015401.
- Sieberer, M., Mohn, P., & Redinger, J. (2007). Role of carbon in AlCNi_3 and GaCNi_3 : A density functional theory study. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 75(2), 024431.
- Singh, D. J., & Nordstrom, L. (2006). *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW method*. Springer Science & Business Media.
- Singh, P., & Goodenough, J. B. (2012). $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y\text{O}_{3-0.5x}$: A new family of superior oxide-ion conductors. *Energy & Environmental Science*, 5(11), 9626–9631.
- Singhal, S. C. (2000). Advances in solid oxide fuel cell technology. *Solid State Ionics*, 135(1–4), 305–313.
- Tohei, T., Lee, H. S., & Ikuhara, Y. (2015). First principles calculation of thermal expansion of carbon and boron nitrides based on quasi-harmonic approximation. *Materials Transactions*, 56(9), 1452–1456.
- Waqdim, A., Agouri, M., Abbassi, A., Elhadadi, B., Zidane, Z., Taj, S., ... & El Idrissi, M. (2023). Theoretical investigation of the physical properties of cubic perovskite oxides SrXO_3 (X= Sc, Ge, Si). *Materials Science in Semiconductor Processing*, 158, 107340.
- Wang, X. W., Liang, S. J., Wu, W. M., Liu, G. D., Zhang, S. L., Zheng, H. R., & Wu, L. (2012). New shape-controlled nanocrystalline SrSiO_3 photocatalyst: Template-free syntheses and photocatalytic activity. *Advanced Materials Research*, 455, 363–368.
- Wentzcovitch, R., et al. (1998). High pressure elastic anisotropy of MgSiO_3 perovskite and geophysical implications. *Earth and Planetary Science Letters*, 164(1–2), 371–378.
- Xu, N., et al. (2024). First-principles investigation for the hydrogen storage properties of XTiH_3 (X= K, Rb, Cs) perovskite type hydrides. *International Journal of Hydrogen Energy*, 50(Part D), 114–122.
- Ye, Q. Q., Wang, Z. K., Femi, I., Wang, K. L., Zhang, Y., Ma, X. J., ... & Liao, L. S. (2019). A SrGeO_3 inorganic electron-transporting layer for high-

- performance perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(24), 14559–14564.
- Yuan, F., Zhang, M., Zhu, C., Liu, X., Zhao, C., Dai, J., ... & Wu, Z. (2022). Hole transport layer free perovskite light-emitting diodes with high-brightness and air-stability based on solution-processed CsPbBr₃-Cs₄PbBr₆ composites films. *Frontiers in Chemistry*, 10, 828322.
- Zhu, M., Pan, Y., & Chen, S. (2020). Exploring the novel structure, transportable capacity and thermodynamic properties of TiH₂ hydrogen storage material. *International Journal of Energy Research*, 44(6), 4997–5007.

BÖLÜM 4

Ca₂SiH₆ BİLEŞİĞİNİN DFT TABANLI HESAPLAMA YÖNTEMİ VE HİDROJEN DEPOLAMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Prof. Dr. Abdullah CANDAN¹

Doç. Dr. Ahmet İYİĞÖR²

DOI: <https://dx.doi.org/10.5281/zenodo.17775309>

¹ Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu Elektrik ve Enerji Bölümü, 0000-0003-4807-3017

² Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu Elektrik ve Enerji Bölümü, 0000-0002-5996-6286

1. GİRİŞ

Temiz ve verimli enerji kaynaklarına olan talep, hidrojen depolama malzemeleri alanında araştırmacıların büyük ilgisini çekmiştir. Temiz ve çok yönlü bir enerji taşıyıcısı olan hidrojen, fosil yakıtlara umut verici bir alternatif olarak ortaya çıkmış ve enerji üretimi ve tüketiminin çevresel etkisini azaltmak için potansiyel çözümler sunmuştur (Niaz ve vd., 2015; Zivar ve vd., 2021). Ancak, düşük yoğunluğu ve güvenli ve pratik depolama yöntemlerine olan gereksinimi nedeniyle hidrojenin verimli bir şekilde depolanması önemli bir zorluk olmaya devam etmektedir. Verimli hidrojen depolama malzemeleri, hidrojen bazlı enerji sistemlerinin geliştirilmesinde ve pratik uygulamasında önemli bir rol oynamaktadır (Zhou 2005). Çeşitli malzemeler arasında, özellikle perovskit bileşimleri olmak üzere metal hidritler, yüksek depolama kapasitesi, geri dönüşümlülük, kararlılık ve benzersiz yapısal özellikler gibi olumlu hidrojen depolama özelliklerinin yanı sıra çok yönlü kimyasal bileşimleri nedeniyle önemli ilgi görmüştür (Song ve vd., 2024; Parvaiz ve vd., 2025; Shabbir ve vd., 2024; Pandit ve vd., 2024).

Son yıllarda, çok sayıda çalışmada çok çeşitli hidrojen depolama malzemeleri araştırılmıştır. Bunlar arasında Fe bazlı XFeH_3 ($\text{A} = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}$) (Song ve vd., 2024), Cr bazlı XCrH_3 ($\text{X} = \text{Li}, \text{K}, \text{Cs}$) (Parvaiz ve vd., 2025), Sc bazlı XScH_3 ($\text{X} = \text{K}, \text{Na}$) (Shabbir ve vd., 2024), ve Si bazlı ASiH_3 ($\text{A} = \text{Li}, \text{K}, \text{Na}, \text{Mg}$) (Pandit ve vd., 2024) gibi hidritler yer almaktadır. Ek olarak, K_2SiH_6 (Vekilova ve vd., 2023), X_2FeH_6 ($\text{X} = \text{Ca}$ and Sr) (Ahmed ve vd., 2024) gibi kompleks metal hidritler yapısal, fiziksel ve hidrojen depolama özellikleri açısından sistematik olarak incelenmiştir. Bu kapsamlı araştırmalar, hidritlerin yüksek hidrojen depolama kapasitesi yanında, metalik bileşenlerin yapısal etkinliğinin de bu malzemelerin performansında kritik rol oynadığını göstermektedir. Özellikle metal alaşımlarının yalnızca enerji depolama süreçlerinde değil, çevresel ve biyolojik sistemlerle etkileşimlerinde de önemli etkiler ortaya koyduğu bildirilmektedir. Literatürde, stronsiyum, teknesyum ve titanyum gibi metallerin bitkilerin kromozomlarındaki kimyasallarla etkileşime girerek bazı genetik anormalliklere neden olabileceği belirtilmiştir (Sepet ve Çanlı, 2020; Özdemir ve vd., 2012; Özdemir ve vd., 2015; Sepet ve vd., 2014). Bu durum, metal bazlı malzemelerin çevresel güvenliği ve biyoyumluluğu açısından dikkatli değerlendirilmesi gerektiğini göstermektedir. Ayrıca son yıllarda yapılan teorik çalışmalar, bu metallerin hem enerji dönüşüm

teknolojilerinde hem de çevresel sürdürülebilirlikteki rollerini ortaya koymaktadır. Örneğin Albayrak (2025), Be_2FeX ($\text{X} = \text{Ag}, \text{Au}, \text{Cd}, \text{Cu}, \text{Ga}, \text{Zn}$) Heusler alaşımlarının spintronik ve enerji dönüşüm teknolojilerindeki potansiyelini vurgulamış; Albayrak (2022) ise Ti_2RuSn ters-Heusler alaşımının yapısal, elektronik ve termodinamik özelliklerini incelemiştir. Benzer şekilde, Durmaz ve çalışma arkadaşları (2021, 2025), MOX ve ThO_2 yakıtlarının performansını ve aktinit içeren sistemlerde nötronik davranışları analiz etmişlerdir. Bu çalışmalar, metal alaşımlarının yalnızca enerji sistemlerinin verimliliğinde değil, aynı zamanda çevresel sürdürülebilirliğin sağlanmasında da kilit öneme sahip olduğunu göstermektedir.

Diğer taraftan, bu tür hidritlerin termodinamik kararlılığı, elektronik özellikleri ve hidrojen desorpsiyon davranışları hakkında değerli bilgiler sağlayarak, yeni nesil hidrojen depolama malzemeleri olarak potansiyellerini vurgulamıştır. Devam eden araştırmaların genel amacı, özellikle ABD Enerji Bakanlığı'nın (DOE) 2025 yılı için belirlediği %5,5 ağırlıkça gravimetrik hidrojen yoğunluğu (GHD) hedefini karşılayabilen veya aşabilen, olağanüstü hidrojen depolama performansı gösteren kararlı hidritleri belirlemektir.

Bu çalışma, hidrojen depolama uygulamaları için dikkate değer bir potansiyel gösteren yeni perovskit tipi hidritler olan Ca_2SiH_6 'nin yapısal ve fiziksel özelliklerine odaklanmaktadır. Bu bileşik üzerinde ilk kez temel prensip yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) hesaplamaları kullanan araştırma, bu bileşiklerin yüksek termodinamik kararlılığını ve üstün hidrojen depolama performansını ortaya koymaktadır. Bulgular, bu hidritin katı hal hidrojen depolama sistemleri için oldukça umut verici adaylar olduğunu vurgulamaktadır. Bu çalışma, yapısal, elektronik ve enerjetik özelliklerine dair kapsamlı teorik bilgiler sunmanın yanı sıra, verimli hidrojen depolama malzemeleri geliştirmek için yeni tasarım yolları sunarak yeni nesil hidrojen enerjisi teknolojilerinin ilerlemesine katkıda bulunmaktadır.

2. METOT

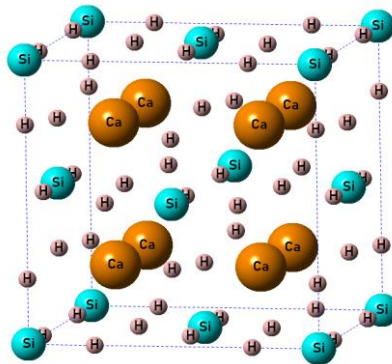
Hesaplamalar, Quantum-ESPRESSO yazılım paketinde (Giannozzi vd., 2009) uygulandığı gibi, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi'ne (DFT) (Hohenberg ve Kohn, 1964) dayalı psödopotansiyel yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Düzlem dalga kesme enerjisi, toplam enerji ve kuvvetlerin yakınsamasını sağlamak için 50 Ry olarak ayarlanmıştır. Değişim-korelasyon

potansiyeli, Perdew, Burke ve Ernzerhof (PBE) tarafından parametrelendirilen genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGA) kapsamında ele alınmıştır (Perdew vd., 1996). Kohn-Sham denklemlerinin (Kohn ve Sham, 1965) kendi içinde tutarlı çözümleri, Brillouin bölgesinin indirgenemez kısmında 60 k-nokta içeren bir Monkhorst-Pack k-nokta ızgarası kullanılarak elde edilmiş ve doğruluğu artırmak için $12 \times 12 \times 12$ ağı kadar daha fazla iyileştirme yapılmıştır.

3. ARAŞTIRMA VE BULGULAR

3.1. Yapısal özellikler

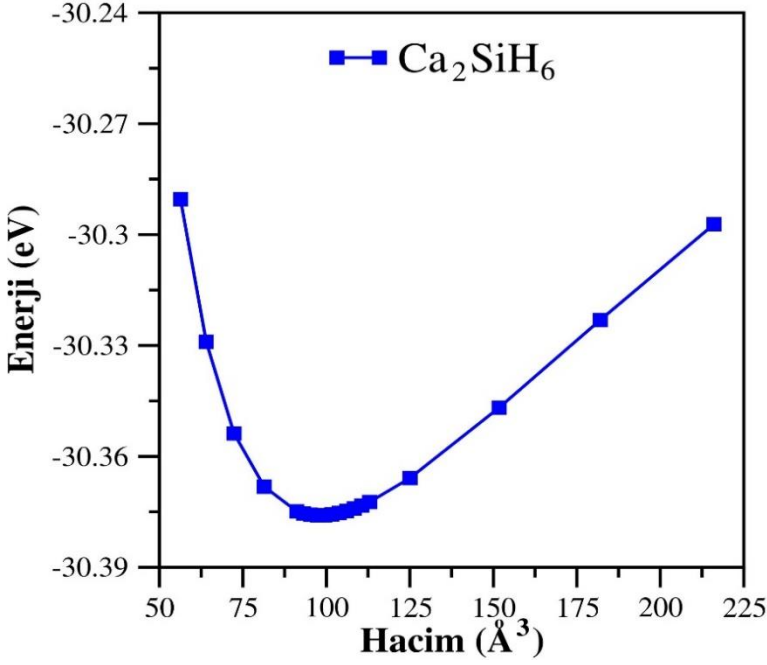
Şekil 1, Fm-3m uzay grubunda (No. 225) kristalleşen Ca_2SiH_6 bileşiğinin optimize edilmiş kübik kristal yapısını göstermektedir. Bu konfigürasyonda, X atomları 8c (0.25, 0.25, 0.25) Wyckoff konumlarını işgal ederken, Si atomları 4a (0, 0, 0) konumlarında yer almaktadır. H atomları, iç parametre a' 'nın yaklaşık 0,24 olduğu 24e (a, 0, 0) koordinatlarında konumlanmıştır. Bu simetrik düzenleme, SiH_6 oktahedrarlarının alkali metal iyonlarıyla (Ca^+) çevrili olduğu çift perovskit benzeri bir çerçeve oluşturur. Böyle bir yapı, güçlü kafes kararlılığını sağlamanın yanı sıra, verimli hidrojen uyumunu da kolaylaştırarak bu tip hidritleri katı hal hidrojen depolama uygulamaları için cazip bir aday haline getirir.



Şekil 1: Kübik Ca_2SiH_6 bileşiğinin kristal yapısı.

Geometrik yapı optimizasyonunun ardından, Şekil 2’de gösterildiği gibi, Ca_2SiH_6 için temel durumda toplam enerji ve karşılık gelen birim hücre hacmi elde edildi. Bu enerji-hacim ilişkisi, bu bileşiğin denge durumundaki yapısal

parametrelerini belirlemek için analiz edildi. Ayrıca, hacim modülü (B) ve birinci basınç türevi (B'), hesaplanan enerji-hacim eğrisinin Birch-Murnaghan durum denklemini (EOS) uydurulmasıyla elde edildi.



Şekil 2: Ca_2SiH_6 bileşiğinin enerji-hacim eğrisi.

Ca_2SiH_6 bileşiğine ait hesaplanan yapısal özellikler Tablo 1'de sunulmuştur. Elde edilen veriler, Açık Kuantum Malzeme Veritabanı (OQMD) verileriyle karşılaştırıldığında (Kirklin vd., 2015), yüksek düzeyde bir tutarlılık gözlemlendi. Mevcut çalışmada, bu bileşiğin örgü sabiti (a_0) 7.213 Å olarak hesaplanmıştır; bu değer, OQMD tarafından bildirilen 7.200 Å değerine neredeyse eşittir; bu da yalnızca %0.18'lik bir farktır ve yapısal optimizasyonun güvenilirliğini ve doğruluğunu teyit eder. Benzer şekilde, bu çalışmada elde edilen birim hücre hacmi (V) (375.32 Å³), OQMD referans değeriyle (373.32 Å³) yakından eşleşerek hesaplama sonuçlarını daha da doğrulamaktadır.

Tablo 1: Ca_2SiH_6 hidriti için hesaplanan kafes sabiti (a_0), Hacim modülü (B), Hacim modülünün basınç türevi (B'), birim hücre hacmi (V) ve oluşum enerjisi (ΔH_f).

Material	Ref.	a_0 (Å)	B (GPa)	B'	V (Å ³)	ΔH_f (eV/atom)
Ca_2SiH_6	Bu çalışma	7.213	12.4	3.91	375.32	-0.117
	OQMD	7.200	-	-	373.32	-0.070

Ca_2SiH_6 bileşiğinin termodinamik kararlılığını daha ileri düzeyde değerlendirmek için, oluşum enerjisi (ΔH_f) aşağıdaki bağıntı kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\Delta H_f = \left[\left(E_{Total}(\text{Ca}_2\text{SiH}_6) - (2E_{Ca} + E_{Si} + 3E_{H_2}) \right) \right] \quad (1)$$

Burada $E_{Total}(\text{Ca}_2\text{SiH}_6)$ hidritin toplam enerjisini, E_{Ca} ve E_{Si} elementel katıların toplam enerjilerini ve E_{H_2} izole edilmiş bir H_2 molekülünün enerjisini gösterir. Negatif bir oluşum enerjisi, bileşiğin termodinamik olarak kararlı olduğunu ve uygun koşullar altında bileşen elementlerinden kendiliğinden oluşabileceğini gösterir. Oluşum entalpisi açısından, Ca_2SiH_6 bileşiği için hesaplanan değer (-0.117 eV/atom) iken; OQMD değerinden (-0.070 eV/atom) biraz daha negatiftir. Bu negatif oluşum entalpisi, malzemenin termodinamik olarak kararlı olduğunu teyit etmekte ve uygun koşullar altında deneysel olarak sentezlenebileceğini göstermektedir.

3.2. Hidrojen depolama özellikleri

Bu bileşiğin hidrojen depolama uygulamalarında kullanılabilirliğini değerlendirebilmek için öncelikle gravimetrik hidrojen depolama kapasitesinin belirlenmesi gerekmektedir [42]. Gravimetrik kapasite, bir malzemenin birim kütlesi başına depolayabildiği hidrojen miktarını ifade eder ve hidrojen depolama performansının en kritik göstergelerinden biridir. Aşağıda verilen bağıntı kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda, Ca_2SiH_6 bileşiği için gravimetrik hidrojen depolama kapasitesi %5.29 olarak bulunmuştur.

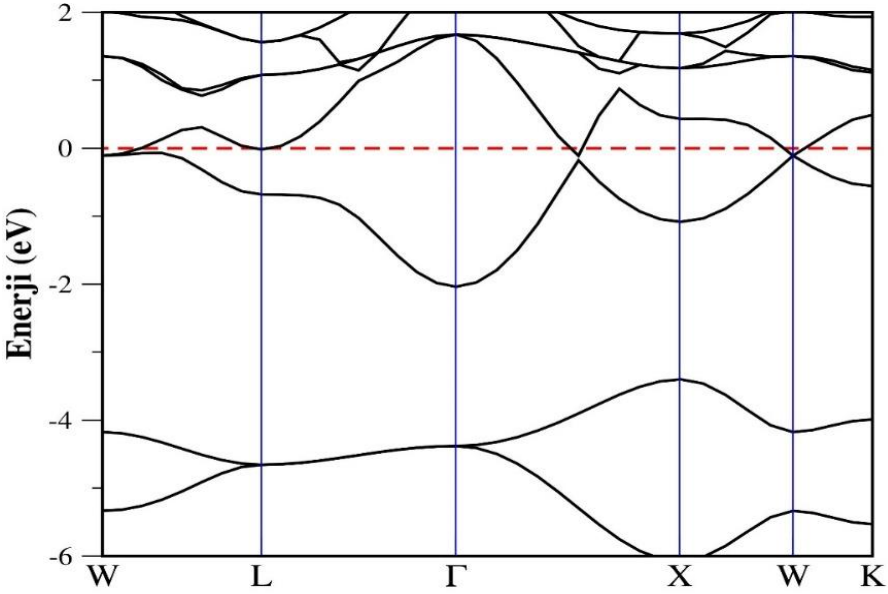
$$C_{wt} (\%) = \left(\frac{nM_H}{M_{host} + nM_H} \right) \times 100 \quad (2)$$

Bu ifadede n , malzemenin formül birimi başına kaç hidrojen atomu depolandığını yansıtır. M_H ; hidrojenin mol kütlesine karşılık gelirken, M_{host}

konak bileşiğın mol kütlesini temsil eder. Elde edilen bu değeri, ABD Enerji Bakanlığı (U.S. DOE) tarafından 2025 yılı için belirlenen ≥ 5.5 wt% gravimetrik hidrojen depolama hedefine oldukça yakın olup, Ca_2SiH_6 bileşiğının katı hâl hidrojen depolama malzemesi olarak potansiyelini ortaya koymaktadır. Bu sonuç, bileşiğın uygun termodinamik koşullar altında yüksek hidrojen içeriğine sahip, yeniden şarj edilebilir ve enerji yoğunluğu yüksek bir aday malzeme olabileceğini göstermektedir.

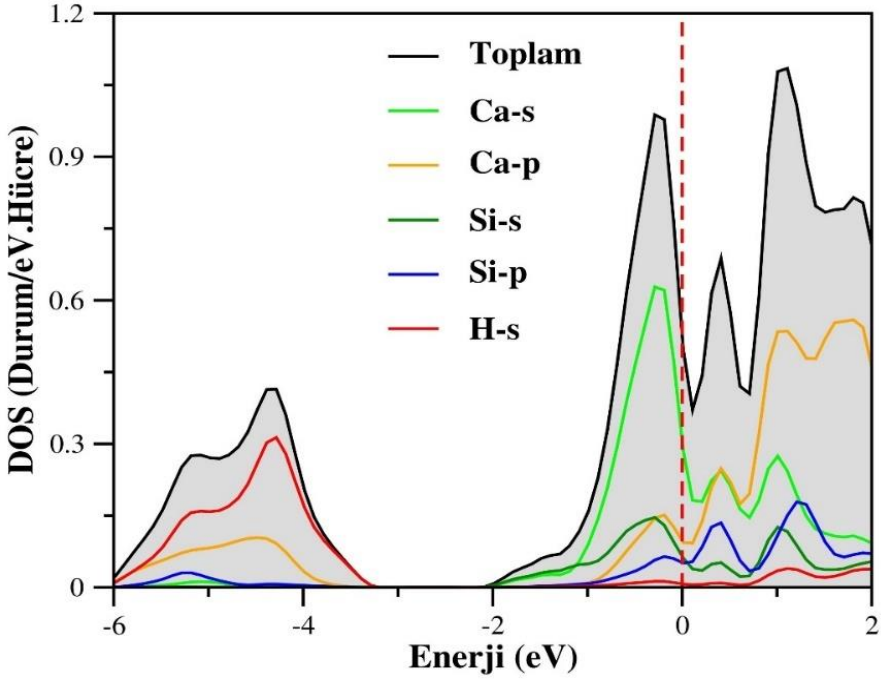
3.3. Elektronik özellikler

Bir malzemenin elektronik özelliklerini incelerken hem bant yapısı hem de durum yoğunluğu dikkate alınmalıdır. Toplam durum yoğunluğu (TDOS) ve kısmi durum yoğunluğu (PDOS), atomların yer değıştirmesi veya yapının gevşemesi durumunda bu bant yapısının nasıl değıştiğı ortaya konabilir. Şekil 3'te gösterildiğı gibi, Ca_2SiH_6 bileşiğının elektronik bant yapısı gösterilmektedir. Bu bant yapısında, genellikle referans enerji olarak alınan Fermi seviyesi, grafikte kırmızı yatay çizgiyle gösterilen 0 eV'de yer almaktadır. Değerlik bandı enerji diyagramının alt bölgesinde yer alırken, iletim bandı üst bölgede yer alır. Bant aralığı, değerlik bandının maksimum değeri ile iletim bandının minimum değeri arasındaki enerji farkına karşılık gelir. Ancak Ca_2SiH_6 özelinde, değerlik ve iletim bantları örtüşmektedir. Bu örtüşme, belirgin bir bant aralığının varlığını ortadan kaldırarak, bileşiğın hem bant yapısı hem de TDOS/PDOS analizleri tarafından doğrulandığı gibi metalik davranış sergilediğini ortaya koymaktadır.



Şekil 3: Ca₂SiH₆ bileşiğinin elektronik bant yapısı.

Şekil 4 ile verilen toplam (TDOS) ve kısmi durum yoğunluğu (PDOS) grafiği, Ca₂SiH₆ bileşiğinin elektronik yapısının ayrıntılı bir görünümünü sunmaktadır. Fermi seviyesi kırmızı kesikli çizgi ile 0 eV'de referans alınmıştır. Fermi seviyesinin üzerinde ve altında belirgin yoğunlukların bulunması, bu bileşiğinin metalik karakterde olduğunu açıkça göstermektedir. -6 eV ile -3 eV aralığındaki bölgede en baskın katkı H-s orbitallerinden gelmektedir. Bu durum, hidrojen atomlarının değerlik bandına güçlü katkıda bulunduğunu gösterir. Aynı zamanda Ca-p orbitallerinin de sınırlı katkısı gözlenmektedir. -2 eV ile 0 eV aralığında, Fermi seviyesine oldukça yakındır ve Ca-s, Si-p ve Ca-p orbitallerinin belirgin şekilde katkıda bulunduğu görülmektedir. Bu karışım, metalik iletkenliğin temelini oluşturur; özellikle Ca-s orbitalleri Fermi seviyesine yakın yoğunluk sergilemektedir. Diğer taraftan, 0 eV ve üzeri bölgede Ca-s ve Ca-p orbitallerinin etkisi belirgindir.



Şekil 4: Ca_2SiH_6 bileşiğinin toplam ve kısmi durum yoğunlukları.

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada Ca_2SiH_6 bileşiğinin yapısal, elektronik ve hidrojen depolama özellikleri DFT tabanlı hesaplamalar ile araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, bileşik kübit yapıda kararlı olup hesaplanan örgü sabiti ($7.213 \text{ \AA}$) ve oluşum entalpisi (-0.117 eV/atom) olup literatür verileriyle yüksek uyum göstermektedir. Negatif oluşum enerjisi, bileşiğin termodinamik olarak kararlı ve deneysel senteze uygun olduğunu kanıtlamaktadır. Elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu analizleri, değerlik ve iletim bantlarının örtüştüğünü göstererek bileşiğin metalik karaktere sahip olduğunu ortaya koymuştur. Hesaplanan gravimetrik hidrojen depolama kapasitesi %5.29 olup, bu değer ABD Enerji Bakanlığı'nın (DOE) 2025 hedefi olan $\geq 5.5 \text{ wt\%}$ değerine oldukça yakındır. Sonuç olarak, Ca_2SiH_6 bileşiği yüksek kararlılığı ve hidrojen depolama kapasitesi ile katı hâl hidrojen depolama uygulamaları için umut verici bir aday malzeme olarak değerlendirilmektedir.

KAYNAKÇA

- Ahmed, B., Tahir, M. B., Ali, A., & Sagir, M. (2024). DFT insights on structural, electronic, optical and mechanical properties of double perovskites X_2FeH_6 ($X= Ca$ and Sr) for hydrogen-storage applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 50, 316-323.
- Albayrak, E. (2025). Potential of Be_2FeX ($X= Ag, Au, Cd, Cu, Ga, Zn$) Heusler alloys for spintronics and energy conversion technologies. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 36(10), 1-10.
- Albayrak, E. (2022). XA yapıdaki Ti_2RuSn ters-Heusler alaşımasının yapısal, elektronik, elastik ve termodinamik özelliklerinin teorik olarak incelenmesi. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 12(3), 1496-1505.
- Durmaz, B., Arslan, A. B., & Yapıcı, H. (2025). Performance Analysis of MOX and Thorium Dioxide Fuels in Accelerator-Driven Systems. *Duzce University Journal of Science and Technology*, 13(3), 1289-1296.
- Durmaz, B., Bakir, G., Arslan, B. A., & Yapici, H. (2021). Neutronic analysis of an ads fuelled with minor actinide and designed for spent fuel enrichment and fissile fuel production. *Nuclear Technology and Radiation Protection*, 36(4), 299-314.
- 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 quantumsimulations of materials. *Journal of physics: Condensed matter*, 21(39), 395502.
- Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B), B864.
- Kirklin, S., Saal, J. E., Meredig, B., Thompson, A., Doak, J. W., Aykol, M., ... & Wolverton, C. (2015). The Open Quantum Materials Database (OQMD): assessing the accuracy of DFT formation energies. *npj Computational Materials*, 1(1), 1-15.
- Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A), A1133.
- Niaz, S., Manzoor, T., & Pandith, A. H. (2015). Hydrogen storage: Materials, methods and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 50, 457-469.

- 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., Sepet, H., Bozdağ, B., Yetişen, K., Şen, U., & Çam, S. (2012). Cytogenetic Effects of Uranium on Root Tip Cells of Fabaceae (*Cicer arietinum* L., *Phaseolus vulgaris* L., *Vigna anguiculata* L. and *Phaseolus coccineus* L.). *Middle-East J. Sci. Res*, 11(6), 791-795.
- Pandit, N., Dubey, A., Saraswat, Y. K., & Verma, A. S. (2024, November). Investigation of Structural, Electronic and Optical Properties of ASiH_3 (A= Li, K, Na, Mg) Hydrogen Based Perovskites. In *International Conference on Materials and Thermophysical Properties* (pp. 81-87). Singapore: Springer Nature Singapore.
- Parvaiz, M. M., Khalil, A., Hannan, A., Tahir, M. B., Assiri, M. A., & Rafique, M. (2025). Comprehensive DFT analysis of Cr-based XCrH_3 (X= Li, K, Cs) metal hydride perovskites: Unveiling multifaceted properties and hydrogen storage potential. *Next Materials*, 8, 100559.
- Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 3865.
- Sepet, H., & Çanlı, M. (2020). Concentration-and time-dependent effects of strontium on *Lens culinaris* Medik. *Botanica Serbica*, 44(2), 175-182.
- Sepet, Hakan., Canli, M., Özdemir, A., Bozdağ, B., & Özdemir, C. (2014). Cytogenetic Effects Of 48 Titanium (^{48}Ti) On Meristematic Cells Of Root Tips Of *Lens Culinaris* Med. *Pak. J. Bot*, 46(1), 101-110.
- Shabbir, H., Usman, M., Rehman, J. U., Pan, D., Ali, S. M., & Alotaibi, R. (2024). A DFT investigation of Sc-based perovskite-type hydrides XScH_3 (X= K, Na) for hydrogen storage application. *Journal of Computational Electronics*, 23(6), 1238-1248.
- Song, R., Xu, N., Chen, Y., Chen, S., Zhang, J., Dai, W., & Zhang, W. (2024). Insight into the mechanical, electronic, kinetic, thermodynamic, and hydrogen storage properties of XFeH_3 (X= Ca, Sr, Ba) perovskites for hydrogen storage applications: first-principle calculations. *Chinese Journal of Physics*, 89, 1152-1163.
- Zhou, L. (2005). Progress and problems in hydrogen storage methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 9(4), 395-408.

- Zivar, D., Kumar, S., & Foroozesh, J. (2021). Underground hydrogen storage: A comprehensive review. *International journal of hydrogen energy*, 46(45), 23436-23462.
- Vekilova, O. Y., Beyer, D. C., Bhat, S., Farla, R., Baran, V., Simak, S. I., ... & Spektor, K. (2023). Formation and polymorphism of semiconducting K_2SiH_6 and Strategy for metallization. *Inorganic Chemistry*, 62(21), 8093-8100.

BÖLÜM 5

SrGaPd₂ ALAŞIMININ YAPISAL, ELEKTRONİK, ELASTİK VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE BİR ÇALIŞMA

Prof. Dr. Mustafa ÖZDURAN¹

DOI: <https://dx.doi.org/10.5281/zenodo.17775317>

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 alaşımlar, yüksek düzeyde fiziksel özelliğe sahip ve kimyasal bileşimi ayarlanabilir olmasına rağmen gelişmiş teknolojilerle ilgili olarak dikkat çeken birincil metalik materyallerdir. X_2YZ formülüne sahip tam Heusler bileşikler, kübik L_{21} Fm-3m kristal yapısında kristalize olurlar ve yüksek spin polarizasyonu, yarı metalik bant yapıları ve üstün mekanik kararlılık sergilerler (Graf et al., 2011; Felser & Hirohata, 2016). Bu özellikler, spintronik aygıtlar, termoelektrik enerji dönüştürücüler ve yüksek sıcaklık yapısal malzemeler gibi çok çeşitli uygulama alanları için büyük bir potansiyele ilişkilidir.

Heusler tipi alaşımlar, CuMn alaşımına 3. Grup elementinin eklenmesi yoluyla 1903'de Friedrich Heusler tarafından keşfedilmiştir (Heusler 1903). Heusler, formülleri A_2BC (A: Ru, Cu, Ni, Pd... B: Cr, Mn, Fe ve Ti; C: Al, Ge, Si, Ga ve Sn...) ve L_{21} uzay grubu Fm-3m (No:225) kristallerdir (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 doyuma 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 doyuma ulaşabilirler.

Hesaplamalar, bu alaşımların elektronik bant yapılarının yarımetalik ferromağnetik olduğunu göstermiştir (Galanakis 2005, Şaşıoğlu, Sandratskii et al. 2005, Alijani, Winterlik et al. 2011). Heusler alaşımları, bu özellikleri nedeniyle elektronik cihaz yapımı için iyi bir malzeme grubu oluşturur. Alaşımları oluşturan atomların bir araya gelmesiyle oluşturulan bu alaşımların ferromağnetik özelliklerinin değiştirilebilir olma özelliği vardır.

Heusler alaşımları hakkında yayınlanan ilk raporlar, bu alaşımların spintronik ve manyetoelektronik cihazların yapımında kullanılabileceği potansiyelini vurgulamıştır (Travers ve ark., 2023; Amudhavalli A. ve ark., 2018; Örnek O. ve ark., 2021; Mohanta S.K., 2021). Sonraki bilimsel çalışmalar, bu alaşımların iç içe geçen birim hücrelerinden bir tanesinin

alaşımdan ayrılabilmediğini ortaya çıkarmıştır. Bu yapısal değişim sonucunda, üç alt örgüden oluşan yeni bir alaşım türü tanımlanmıştır. Bu alaşımlar, günümüzde yarı-Heusler alaşımları olarak adlandırılmaktadır (Örnek O. ve ark., 2024).

Heusler alaşımları, manyetik şekil hafıza (Magnetic Shape Memory - MSM) etkisine sahip olmalarıyla dikkat çekmektedir. Bu kritik özellik sayesinde, alaşımlar yeterli ısı işlem uygulandığında deformasyon öncesindeki eski boyutlarını ve orijinal şekillerini geri kazanabilmektedirler (Arıkan, İyigör ve ark. 2014; Dahmane, Mogulkoc ve ark. 2016).

Heusler alaşımları, sergiledikleri olağanüstü manyetik, elektronik ve yapısal özellikler (özellikle yarı-metalik ferromanyetizma ve manyetik şekil hafızası) sayesinde geleceğin teknolojilerinde kritik rol oynamaktadır.

Bu, Heusler alaşımlarının en önemli uygulama alanı Spintronik ve Manyetoelektronik Cihazlardır. Bazı Heusler alaşımları, bir spin yönünde (örneğin yukarı spin) iletken, diğer spin yönünde (aşağı spin) ise yarı iletken gibi davranır. Bu duruma yarı-metalik ferromanyetizma denir. Bu özellik, elektronun hem yükünü hem de spini (dönme momenti) bilgisini taşıyabilen spintronik cihazların (örneğin manyetik rastgele erişimli bellekler - MRAM) geliştirilmesi için idealdir.

İlginç manyetik özellikleri sayesinde, manyetik alan değişikliklerini yüksek hassasiyetle ölçebilen ve bilgi depolama cihazlarında kullanılan GMR (Dev Manyetik Direnç) ve TMR (Tünel Manyetik Direnç) sensörlerinin yapımında potansiyel barındırırlar.

Manyetik Şekil Hafızalı (MSM) Cihazlar daha önce bahsettiğimiz bu özellik, Heusler alaşımlarını akıllı malzemeler kategorisine sokar. Alaşımın şekil değiştirmesi manyetik bir alan ile kontrol edilebilir. Bu, mikro-robotik sistemlerde, hassas konumlandırma cihazlarında ve kontrol valflerinde kullanılmak üzere yüksek verimli manyetik aktüatörlerin geliştirilmesini sağlar. Şekil hafızası ve elastik özellikleri, titreşim sönümleyiciler ve enerji yutucular için ilgi çekicidir.

Bazı Heusler alaşımları, manyetik alana maruz kaldıklarında veya manyetik alan kaldırıldığında çevreleriyle ısı alışverişi yaparlar. Bu manyetokalorik etki, geleneksel gaz sıkıştırma sistemlere göre daha çevre dostu ve verimli olabilecek manyetik soğutma cihazlarının temelini oluşturur.

Yarı-Heusler alaşımlarının bazıları, ısıyı doğrudan elektriğe (veya tersi) dönüştürebilme yeteneğine sahiptir. Bu onları atık ısıyı geri kazanmak için termoelektrik jeneratörler için uygun aday yapar (Arıkan, İyigör et al. 2014, Dahmane, Mogulkoc et al. 2016).

Heusler alaşımları, X_2YZ ve XYZ genel formülleriyle temsil edilen ve benzersiz kristal yapıları sayesinde manyetik şekil hafıza (MSM) etkisi, yarı-metalik ferromanyetizma ve yüksek manyetokalorik etki gibi sıra dışı fiziksel özellikler sergileyen malzeme sınıfıdır. Bu özellikleri, söz konusu alaşımları spintronik, manyetoelektronik, aktüatör ve manyetik soğutma cihazları gibi geleceğin yüksek performanslı teknolojileri için birincil adaylar haline getirmiştir (Galanakis, Mavropoulos and Dederichs 2005, Candan, Uğur et al. 2013, İyigör and Uğur 2014). Literatürde, bu geniş malzeme ailesinin elektronik, manyetik ve yapısal kararlılıkları üzerine çok sayıda çalışma yapılmış, böylece temel fiziksel anlayış önemli ölçüde ilerlemiştir (İyigör ve Uğur 2014; Travers ve ark., 2023; Amudhavalli A. ve ark., 2018). Özellikle, iç içe geçen birim hücrelerinden birinin ayrılmasıyla oluşan yarı-Heusler alaşımları (XYZ) de termoelektrik ve manyetik özellikler açısından büyük ilgi görmektedir.

Bu özellikler, Heusler alaşımlarını sadece teorik bir ilgi odağı olmaktan çıkarıp, günümüz ve geleceğin yüksek performanslı ve enerji verimli teknolojik cihazları için temel malzemelerden biri haline getirmektedir.

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

Bununla birlikte, literatürde önemli bir boşluk bulunmaktadır: Bugüne kadar yapılan araştırmalarda, $SrGaPd_2$ alaşımının fiziksel özellikleri üzerine odaklanmış herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Bu spesifik malzemenin: Elastik Özellikleri (mekanik sağlamlık, sertlik ve esneklik parametreleri), termodinamik kararlılık), diğer Heusler ve yarı-Heusler malzemeleri ile karşılaştırıldığında neredeyse hiç araştırılmamıştır.

Ancak, Heusler ve yarı-Heusler ailesinin genişliğine rağmen, bu malzeme sınıfının tüm üyeleri eşit düzeyde incelenmemiştir. Bu bağlamda, incelenen Heusler bileşiklerinden biri olan $SrGaPd_2$ alaşımının temel fiziksel özellikleri literatürde önemli bir boşluk teşkil etmektedir. Kapsamlı bir literatür taraması sonucunda, bugüne kadar $SrGaPd_2$ alaşımının atomik düzeydeki

kararlılığını ve pratik uygulamalarındaki potansiyelini belirleyecek olan elastik ve elektronik ve termodinamik özelliklerinin sistematik olarak araştırılmadığı tespit edilmiştir. Malzemenin mekanik sağlamlığı, anizotropisi ve termal davranışı hakkında bilgi veren bu özellikler, diğer malzemelerle karşılaştırıldığında neredeyse tamamen ihmal edilmiştir.

Bu çalışmanın temel amacı, yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) temelli ilk prensipler hesaplamaları kullanarak SrGaPd₂ Heusler alaşımının kristal yapısal, elastik ve termodinamik özelliklerini ilk kez kapsamlı bir şekilde incelemektir. Elde edilen sonuçlar, malzemenin mekanik kararlılığını kanıtlamakla kalmayacak, aynı zamanda gelecekteki deneysel ve teknolojik çalışmalar için kritik temel verileri sağlayacaktır.

Bu çalışmada, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) çerçevesinde Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı (GGA-PBE) kullanılarak SrGaPd₂'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,

Elde edilen bulgular, SrGaPd₂ 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.

2. MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada sunulan tüm hesaplamalar, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) çerçevesinde, Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA) kullanılarak geliştirilen açık kaynaklı Quantum ESPRESSO (QE) paketinde gerçekleştirilmiştir (Romaka, Rogl ve ark. 2013; Giannozzi, 2009).

Değişim-Korelasyon Fonksiyoneli: Değişim-korelasyon etkisi, Perdew, Burke ve Ernzerhof (PBE) (Perdew, Burke and Ernzerhof 1996) fonksiyonellerine dayanan GGA (Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı) içinde ele alınmıştır. Psödo-potansiyeller: Atomlardaki valans elektronları ve çekirdekler arasındaki etkileşimi modellemek için PBE tipi psödo-potansiyeller (yazılımın web sitesinden temin edilmiştir) kullanılmıştır. Kesme Enerjileri (Cutoff): Tüm enerji hesaplamalarında, kinetik enerji kesme değeri 40 Ry ve yük yoğunluğu kesme değeri 400 Ry olarak belirlenmiştir.

Başlangıçta, örgü sabitleri ve bulk modülü kullanılarak yapısal parametreler hesaplandı.

- Atomik Optimizasyon: Atomların uygun denge konumlarına gelmesi için optimizasyon işlemi sürdürülmüş ve her bir atoma uygulanan kuvvetin 10^{-7} eV/Å değerinden daha az olması hedeflenmiştir.
- Enerji Yakınsaması: Toplam enerjinin yakınsadığı Kohn-Sham çözümleri için, ardışık tekrarlar arasındaki enerji değişiminin 10^{-8} eV değerinden daha az olması kabul edilmiştir.

Toplam enerjileri, elektronik bant yapısını ve elektronik durum yoğunluğunu (pDOS) hesaplamak için QE kodunda uygulanan düzlem dalga psödopotansiyeli (PWSCF) yöntemi kullanılmıştır.

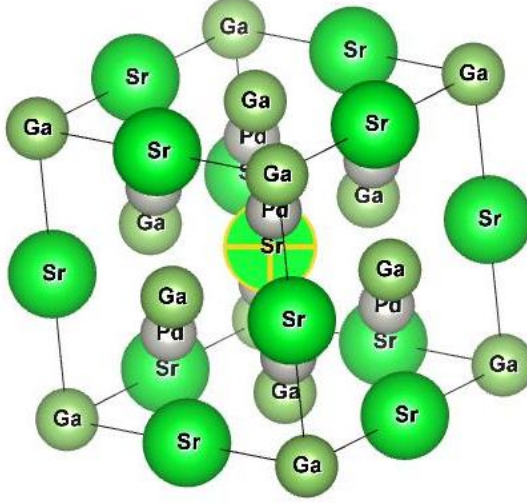
Brillouin bölgesi entegrasyonları, $8 \times 8 \times 8$ k-noktası kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Fermi yüzeyine kadar entegrasyon için Methfessel & Paxton (Methfessel & Paxton, 1989) smearing tekniği, 0.02 Ry smearing parametresi kullanılarak uygulanmıştır.

Malzemelerin mekanik mukavemeti, elastikiyeti ve sünekliği hakkında hayati bilgi sağlayan elastik özellikler incelenmiştir.

- Yazılım Entegrasyonu: Elastik sabitlerin hesaplanması için Quantum ESPRESSO paketiyle dağıtılan Elastic (Golesorkhtabar, 2013) ve THERMO_PW (termal ve anizotropi özellikleri için) bilgisayar kodları kullanılmıştır.
- Brillouin Bölgesi Entegrasyonu (Elastik): Birinci Brillouin Bölgesi hesaplamaları için $12 \times 12 \times 12$ Monkhorst-Pack k-noktası (Monkhorst and Pack 1976) seçilmiştir.
- Kesme Enerjisi: Bu hesaplamalar için kesme enerjisi değeri 600 eV olarak yükseltilmiştir.

3. ARAŞTIRMA VE BULGULAR

3.1. Yapısal Özellikler



Şekil 1. SrGaPd₂ Heusler alaşımasının kristal yapısı

Tam-Heusler alaşımları, $L2_1$ 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. SrGaPd₂ Heusler alaşımasının kristal yapısı Şekil 1’de verilmiştir.

SrGaPd₂ bileşiği kübik yapıya sahiptir ve Fm-3m 225 uzay grubunda kristalleşmiştir. Yapılan hesaplamalarda SrGaPd₂ bileşiğinin örgü sabitini 6.033 Å olarak bulundu. Kristal faz için, toplam enerjinin minimum olduğu hacim değeri ve bu hacim değerine karşılık gelen denge durumundaki örgü sabiti belirlendi. SrGaPd₂ için belirlenen örgü sabitine ilave olarak bulk modülü ve shear modülü hesaplandı.

SrGaPd₂ Heusler alaşımı için örgü sabiti, bulk modülü ve shear modülü, young modülü sırasıyla 6.033 Å, 334.08 GPa, 21.43 GPa ve 61.997 GPa olarak hesaplandı. Literatürde yapısal parametreler ile ilgili herhangi bir veri bulunmadığından dolayı karşılaştırma yapılamadı.

3.2. Elektronik Özellikler

Bir kristalin elektronik bant yapısının (electronic band structure) belirlenmesi, malzemenin mekanik ve manyetik özelliklerinden optik özelliklerine, yapısal bozulmalara ve elektronik iletkenliğe kadar birçok temel fiziksel özelliğinin anlaşılması için kritik öneme sahiptir (Galanakis, Mavropoulos and Dederichs 2005, Galanakis, Mavropoulos and Dederichs 2006).

Şekil 2, $L2_1$ kristal yapısındaki $SrGaPd_2$ alaşımının birinci Brillouin Bölgesi'ndeki yüksek simetri yönleri boyunca hesaplanmış elektronik bant yapısını göstermektedir. Yatay eksen, dalga vektörünü (k) temsil eden simetri noktalarını Γ , K, X, L, W gibi, dikey eksen ise enerjiyi (eV) göstermektedir. Kırmızı kesikli çizgi, Fermi seviyesini (E_F) işaret etmektedir ve bu seviye 0 eV olarak tanımlanmıştır.

Grafiğin en kritik bulgusu, Fermi seviyesinin (E_F) hemen altındaki valans bantları ile hemen üzerindeki iletim bantlarının davranışdır.

- Fermi seviyesinin tam üzerinde ve altında, birden fazla enerji bandı kesikli kırmızı çizgiyi kesmektedir.
- Özellikle Γ ve X noktaları arasında ve K noktasında bu çakışma net bir şekilde gözlemlenmektedir.

Bu durum, valans elektronlarının Fermi seviyesini aşması için sıfır enerjiye (veya ihmal edilebilir bir enerjiye) ihtiyaç duyulduğu anlamına gelir. Bantların (E_F) 'te önemli ölçüde çakışması veya kesişmesi nedeniyle, $SrGaPd_2$ alaşımının metalik iletkenlik sergilediği sonucuna varılır.

Valans Bantları (-8 eV ila 0 eV): Fermi seviyesinin altındaki geniş valans bantları, $SrGaPd_2$ 'nin temel bileşenleri olan Pd elementinin d elektronları ve diğer elementlerin s ve p elektronlarının güçlü hibritleşmesini işaret eder. Genellikle bu derin bantlar, yapının temel mekanik ve yapısal kararlılığından sorumludur.

İletim Bantları (0 eV ve üzeri): Fermi seviyesinin üzerindeki iletim bantları, metalik karakteristiğin ve elektronların hareketi için mevcut olan serbest enerji seviyelerinin yoğunluğunu göstermektedir.

Alaşımdaki güçlü bant çakışması ve metalik doğa, $SrGaPd_2$ 'nin iyi bir elektrik iletkeni olacağını düşündürmektedir.

Şekil 3, $SrGaPd_2$ alaşımının toplam durum yoğunluğunu (Siyah çizgi) ve buna katkıda bulunan elementlerin kısmi durum yoğunluklarını (Partial DOS –

PDOS) göstermektedir. Dikey eksen, durum sayısını (States/eV cell) ve yatay eksen enerjiyi (eV) göstermektedir. Kırmızı kesikli çizgi, Fermi seviyesini (E_F) işaret etmektedir ve 0 eV olarak tanımlanmıştır.

Bant yapısı analizinde (Şekil 2) elde edilen sonuçlar, durum yoğunluğu grafiği ile kesin olarak doğrulanmaktadır:

Toplam durum yoğunluğu (siyah çizgi) Fermi seviyesinde (0 eV) sıfırdan farklı, yüksek bir değere sahiptir. $N(E_F) \approx 2.5$ States/eV cell civarında bir değer gözlemlenmektedir.

Fermi seviyesindeki bu sıfırdan farklı değer, SrGaPd₂ alaşımının metalik iletkenlik sergilediğini teyit eder.

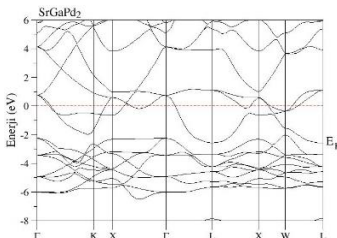
Valans bantları bölgesi (-8 eV ile 0 eV arası) incelendiğinde, bantların oluşumuna hangi atomik orbitallerin ana katkıyı sağladığı anlaşılmaktadır:

- **Pd-5d Baskınlığı (Kırmızı Çizgi):** Fermi seviyesinin hemen altındaki en yoğun enerji piki (yaklaşık -4 eV civarında) büyük ölçüde Paladyum'un 5d orbitallerinden gelmektedir. Bu durum, alaşımın elektronik özelliklerinin büyük ölçüde Pd atomları tarafından belirlendiğini gösterir.

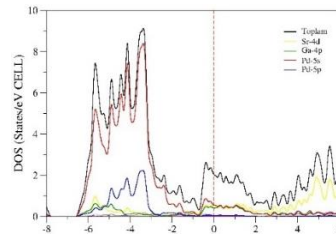
- **Hibritleşme:** Pd-5d orbitallerinin piklerinin, Fermi seviyesine yakın diğer Ga-4p ve Sr-4d katkılarıyla çakışması, SrGaPd₂ yapısında elementler arasında güçlü bir hibritleşme (kimyasal bağ) olduğunu gösterir.

Fermi seviyesinin üzerindeki iletim bantları (enerji > 0 eV) incelendiğinde:

- **Yüksek Enerji Katkıları:** İletim bantlarındaki durum yoğunluğuna, özellikle 4 eV'nin üzerindeki yüksek enerjilerde, Stronsiyum'un Sr-4d orbitallerinin (Sarı çizgi) ve bir miktar Pd-5d orbitallerinin katkı yaptığı görülmektedir. Bu, iletim sürecinde bu orbitallerin de rol oynadığını düşündürmektedir.



Şekil 2: SrGaPd₂ Heusler bileşiğinin elektronik bant eğrileri.



Şekil 3: SrGaPd₂ 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. SrGaPd₂ alaşımı örgü sabiti a_0 için hesaplanan elastik sabitler (C_{11} , C_{12} ve C_{44}) ve Debye sıcaklığı (θ_D)

Malzeme	a_0 (Å)	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	θ_D K
SrGaPd ₂	6.033	335.79	333.23	335.78	153.447

Tablo 1 de SrGaPd₂ Heusler alaşımı için ikinci dereceden elastik sabitler (C_{11} , C_{12} , C_{44}) ve Debye sıcaklığını (θ_D) göstermektedir. Kübik bir kristal yapının mekanik olarak kararlı olması için, elastik sabitlerin aşağıdaki Born kararlılık kriterlerini sağlaması gerekir (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 SrGaPd₂ alaşımı, hesaplanan elastik sabitlere göre mekanik olarak kararlıdır. SrGaPd₂ 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, Li_2 fazındaki $SrGaPd_2$ bileşiği için elde ettiğimiz E değeri, 61.997 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: $SrGaPd_2$ bileşiği için bulk modülü (GPa), shear modülü (GPa), B/G oranı, Cauchy basıncı (GPa), Young modülü (GPa), Poisson's oranı, anizotropi faktörü.

Materyal	B (GPa)	G (GPa)	B/G	C_P	E	σ	A
SrGaPd₂	334.08	21.43	15.59	1	61.997	0.447	262.33

Tablo 2'de incelenen alaşımın Bulk modülünün (B), Shear modülünün (G), B/G oranının, Young modülünün (E), Poisson oranı (σ) ve Cauchy basıncı ($C_{12}-C_{44}$), değerlerini göstermektedir. Hesaplanan bulk modülü malzemenin üç boyutlu basınca karşı gösterdiği dirençdir (sıkıştırılmazlık). Yüksek bir değerdir, bu da malzemenin sıkıştırılmaya karşı oldukça dirençli olduğunu gösterir. G shear (kayma) modülü malzemenin şekil değiştirmeye (kayma gerilimine) karşı gösterdiği dirençtir. Hacim modülüne kıyasla çok düşüktür. Düşük G, kolay şekil değiştirebilir veya yumuşak olabileceğini gösterir.

Bunlardan, Pugh oranı B/G , malzemelerin kırılgenliğini/sünekliliğini 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, $SrGaPd_2$ alaşımı için hesaplanan B/G oranı 15.59, 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. $SrGaPd_2$ alaşımı için Young modülü 61.997 GPa bulundu.

Bu sonuç, kritik değer $\sigma = 0,26$ 'dan daha büyük olan Poisson oranı değerlerinden de doğrulanmıştır (Örnek, 2019). Ayrıca incelenen materyalin sünekliliği 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, $SrGaPd_2$ anizotropi gösterir.

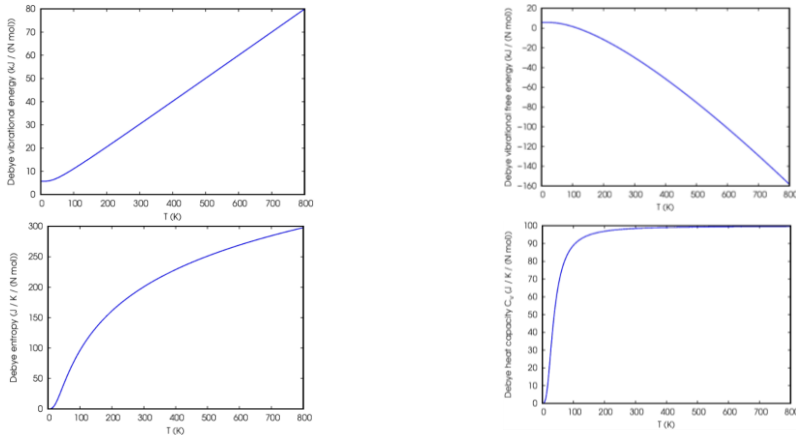
4. TERMODİNAMİK ÖZELLİKLER

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.

Katıhal fiziğinde yüksek Debye sıcaklığı, malzemenin yüksek termal iletkenliği ve erime sıcaklığı anlamına gelir. Bu genel ilişki, katı malzemelerde ısıyı taşıyan temel mekanizma olan fononlarla (örgü titreşimleri) ilgilidir. Yüksek θ_D 'ye sahip malzemeler daha sert örgü bağlarına ve dolayısıyla titreşimlerin (fononların) daha hızlı yayıldığı anlamına gelen daha yüksek ses hızına sahiptir. SrGaPd₂ alaşımı için hesaplanan θ_D değeri 153.447 K ve Debye ses hızı 1233.856 m/s olarak bulunmuştur.



Şekil 4. SrGaPd₂ 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 SrGaPd₂ 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. SrGaPd₂ alaşımının toplam durum yoğunluğu eğrilerinde, Fermi düzeyinin sonlu enerji üretmesi nedeniyle metalik bir özellik gösterdiği açıkça görülmektedir. SrGaPd₂ Heusler alaşımının B/G oranı 15.59, kritik değer olan 1.75'ten büyük olduğu için incelenen malzemenin sünek olduğu sonucuna varılabilir. SrGaPd₂ alaşımı için Young modülü (E) değeri 61.997

GPa ve Debye sıcaklığı (K) 153.447 K olarak hesaplandı. Elastik sabitlerinin analizi, bu alaşımın mekanik açıdan kararlı olduğunu gösterdi.

Ayrıca incelenen materyalin poisson oranının 0,26'dan büyük olması ve pozitif bir Cauchy basıncına (CP) sahip olması sünek bir karakter sergilediğini göstermektedir. Burada incelenen materyalin, hesaplanan anizotropisi faktörleri (A) 262.33 dir. $A=1$ olduğunda, izotropi anlamına gelirken, 1'den sapma anizotropi derecesini belirtir

Bulk modülü malzemenin üç boyutlu basınca karşı gösterdiği dirençdir (sıkıştırılmazlık). Hesaplanan bulk modülü 334.08 yüksek bir değerdir, bu da malzemenin sıkıştırılmaya karşı oldukça dirençli olduğunu gösterir. G shear (kayma) modülü malzemenin şekil değiştirmeye (kayma gerilimine) karşı gösterdiği dirençtir. Hacim modülüne kıyasla çok düşüktür. Düşük G, kolay şekil değiştirebilir veya yumuşak olabileceğini gösterir.

SrGaPd₂ alaşımı üzerinde literatürde deneysel veya teorik bir çalışmaya rastlanmamıştır. Dolayısıyla SrGaPd₂ 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_2YA_1 ($X = \text{Co, Fe}$ and $Y = \text{Cr, Sc}$): 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 ($X = \text{Si, Ge, Al, Ga}$). *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 ($X = \text{Li, Na and K}$) 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). "Verhandlugen 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. (2019). Investigations of structural, electronic, mechanical and lattice dynamic properties of TiRu3 and TiOs3 compounds. *Chinese journal of physics*, **57**, 261-268.
- Örnek O., İyigör A., Meriç A.S., Çanlı M., Özdoğan M., Arıkan N.,(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. *Russ. J. Phys. Chem.* **95**, 2592–2599
- Örnek O., Al S., İyigör A. Lafcı S., (2024). Electronic and elastic properties cubic of LiBH_4 and $\text{Li}(\text{BH})_3$ 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 Ni_2MnX (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.

BÖLÜM 6

BeFeGa YARI HEUSLER ALAŞIMININ BAZI ÖZELLİKLERİNİN DFT İLE İNCELENMESİ

Dr. Öğr. Üyesi Erol ALBAYRAK¹

DOI: <https://dx.doi.org/10.5281/zenodo.17775326>

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

1. GİRİŞ

1903 yılında keşfedilen Heusler alaşımları, sahip oldukları manyetik, elektronik, yapısal, termal, kararlılık ve ısı kapasitesi gibi temel özellikleri nedeniyle modern malzeme bilimi ve ileri mühendislik uygulamaları açısından önemli bir çalışma alanı haline gelmiştir. Bu alaşımlar, tam Heusler (X_2YZ) ve yarı Heusler (XYZ) bileşikleri olarak iki gruba ayrılmaktadır (*Graf, Casper, Winterlik, & Felser, 2019; Chernov & Lukoyanov, 2023; Gao, Yao, & Liu, 2020; Yadav, Bhandari, Kaphle, & Ghimire, 2020; Fortunato et al., 2023; Sjöberg, Sanyal, & Delin, 2023*).

Heusler alaşımlarının en dikkat çekici yönlerinden biri, geniş bant aralığı ve yüksek yük taşıma kapasitesine sahip olmalarıdır. Bu özellikler, onların termoelektrik aygıtlar, spintronik teknolojiler, manyetik hafıza sistemleri ve enerji dönüşüm malzemeleri gibi çeşitli alanlarda kullanılmasına olanak sağlamaktadır (*Aliev ve arkadaşları, 2019*). Ferromanyetik ve antiferromanyetik faz geçişleri, Heusler alaşımlarının spintronik tabanlı aygıtlarda kullanılmasını sağlamaktadır. Bunun yanı sıra, belirli Heusler bileşiklerinin topolojik özelliklere sahip olması, onların kuantum malzemeleri ve ileri düzey elektronik uygulamalarda kritik bir rol üstlenmesine neden olmaktadır (*Qi ve Zhang, 2011*).

Günümüzde, yüksek çözünürlüklü spektroskopik teknikler ve ileri hesaplamalı modelleme yöntemleri, Heusler alaşımlarının sentezlenmesi, yapısal stabilitesi, elektronik bant yapısı, elastik ve termal davranışları hakkında daha fazla bilgi edinilmesine katkıda bulunmaktadır (*Bansil, Lin ve Das, 2016; Liu, Zhang, Wang ve Guo, 2020; Xie, Li, Wang ve Zhang, 2021; Huang, Chen ve Lin, 2022; Zhang, Luo ve He, 2020; Jiang, Wei ve Sun, 2023; Xu, Wang ve Li, 2023*). Yapılan çalışmalar, bu alaşımların atomik seviyede yapılandırılarak elektronik ve manyetik özelliklerinin optimize edilebileceğini ortaya koymuştur. 2022 yılında Huang ve arkadaşları, Heusler alaşımlarının termoelektrik performansını iyileştirmek amacıyla nokta kusurlarının kontrol edilmesi gerektiğini göstermiştir (*Huang, Chen ve Lin, 2022*).

Heusler alaşımlarının geliştirilebilir ve özelleştirilebilir yapısı, onları yenilikçi malzemelerin tasarlanması açısından avantajlı bir konuma getirmektedir. Belirli atomların farklı elementlerle değiştirilmesi, malzemenin elektriksel iletkenliğini artırabilir, manyetik karakterini güçlendirebilir veya mekanik dayanıklılığını iyileştirebilir. Bu bağlamda, Heusler alaşımları, yarı

iletken teknolojileri, manyetik sensörler, süperiletken sistemler ve enerji dönüşüm malzemeleri gibi alanlarda önemli bir rol üstlenmektedir.

Özellikle termoelektrik uygulamalar, Heusler alaşımlarının sunduğu yüksek verimlilik sayesinde enerji sürdürülebilirliği açısından büyük bir potansiyele sahiptir. Termoelektrik malzemeler, atık ısıyı doğrudan elektriğe dönüştürebilme yeteneği sayesinde enerji verimliliğini artırmaktadır. Heusler bileşiklerinin düşük termal iletkenliği ve yüksek elektriksel iletkenliği, onları termoelektrik uygulamalar açısından avantajlı bir hale getirmektedir. Yapılan birçok çalışmada BeFeGa alaşımı içerisindeki 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.

Bu çalışma kapsamında ele alınan BeFeGa yarı Heusler alaşımı, berilyum (Be), demir (Fe) ve galyum (Ga) elementlerinden oluşmaktadır. Bu elementlerin her biri, alaşımın genel performansını ve uygulama alanlarını belirleyen kritik bileşenlerdir. Alaşım içerisindeki Berilyum elementi düşük yoğunluğu, yüksek mekanik dayanımı ve mükemmel ısı iletkenliği ile bilinir. Havacılık, nükleer enerji sistemleri ve ileri elektronik bileşenlerde kullanılır. Demir manyetik özellikleri ve mekanik mukavemeti nedeniyle çelik üretimi, otomotiv sanayi ve elektronik cihazlarda kritik bir bileşendir. Galyum yarı iletken malzemelerde kullanımıyla optoelektronik, güneş panelleri ve LED teknolojilerinde önemli bir rol oynar. Bu üç elementin birleşimi, BeFeGa yarı Heusler alaşımını elektronik, enerji dönüşüm sistemleri ve spintronik uygulamalar için ideal bir aday haline getirmektedir. Çalışmada, literatürde hakkında deneysel yada teorik herhangi bir çalışma olmayan BeFeGa alaşımının yapısal, elektronik, manyetik ve termodinamik özellikleri detaylı bir şekilde incelenerek potansiyel uygulama alanları değerlendirilmiştir.

2. YÖNTEM

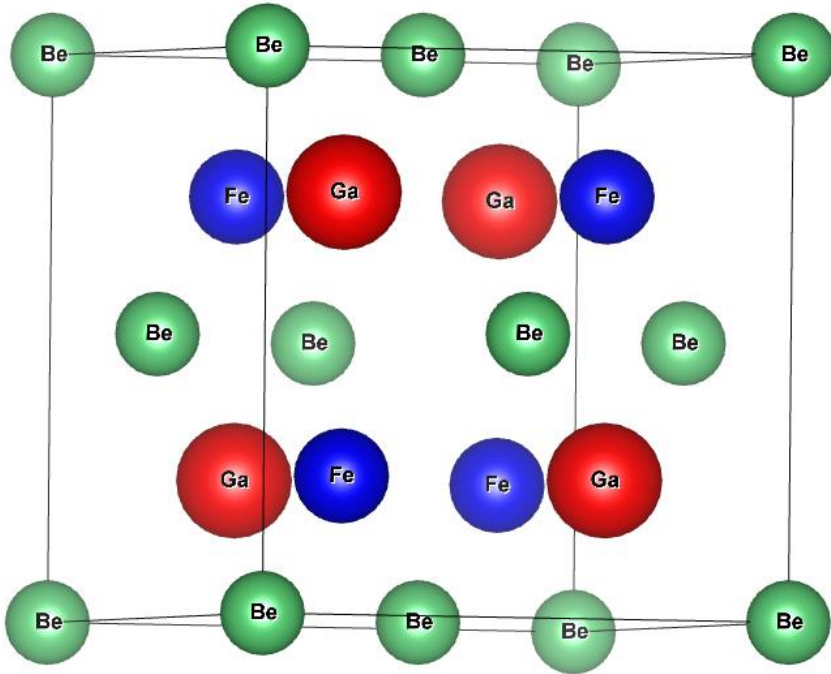
Bu çalışmada BeFeGa Yarı Heusler alaşımlarının yapısal, elektronik, elastik ve termal özelliklerini anlayarak teknolojideki olası uygulama alanlarını tahmin etmek amaçlanarak bu amaç kapsamında Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) yaklaşımını temel alan Quantum Espresso (QE) paket programı

kullanıldı. QEmalzeme biliminde geniş bir uygulama alanı olan, düzlem dalga temelli DFT yaklaşımlı hesaplamalar için kullanılan açık kaynaklı bir paket programdır (*Giannozzi ve arkadaşları, 2020*). Yapılan hesaplamalarda moleküllerin kararlı durumlarını tespit etmek için moleküle ait minimum enerji durumunu hesaplamak gerekir. Minimum enerjinin hesaplanabilmesi için de malzemeye ait elektronik taban durum yük yoğunluğu ve değiş-tokuş korelasyon potansiyelinin belirlenmesi gerekir. Değiş-tokuş korelasyon potansiyelini belirlemekte Perdew-Burke-Ernzerhof genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (PBE-GGA) kullanıldı (*Perdew, Burke ve Ernzerhof, 1996*). Atomların kor ve değerlik elektronlarının etkileşimi nedeniyle dalga fonksiyonuna olan etkileri için kullanılan pseudo potansiyeller Rappe grubundan seçildi. Dalga fonksiyonları için kinetik enerji kesme değeri 40 Ry, elektronik yük yoğunluğu kesme değeri de 400 Ry olarak seçildi. Fermi yüzeyi civarındaki hesaplamalar için Smearing Smearing parametresi 0.05 Ry olarak seçildi. Alaşımın termo dinamik özellikleri ve elastik sabitleri hesaplanırken Thermo Pw (TP) programı kullanıldı. Alaşıma basınç uygulandığı kabul edilerek bu basınç altında alaşımın bozulan ve bozulmayan kristal yapılarına ait enerji farkından elastik sabitleri hesaplandı (*Corso, 2016; Örnek ve arkadaşları, 2021*). Elastik sabitlerin hesaplanmasından sonra alaşımların süneklik, sertlik gibi bazı özelliklerini anlamamıza yardımcı olan modüller bu elastik sabitler kullanılarak hesaplandı. Alaşıma ait termodinamik hesaplamalar Debye modeli baz alınarak yapıldı.

3. BULGULAR

3.1 Yapısal Özellikler

BeFeGa alaşımı F-43m uzay grubunda bir atomik dizilime sahip olup C1_b yapıda kristalleşir. Bu çalışmada modellenen alaşım içerisindeki atomik konumlar alaşımın mekanik kararlılığını sağlamak amacıyla; Be (0,0,0), Fe (1/4, 1/4, 1/4), Ga (3/4, 3/4, 3/4) olarak tercih edilmiştir. Şekil 1’de alaşıma ait temsili birim hücre yapısı temsili olarak gösterilmektedir.

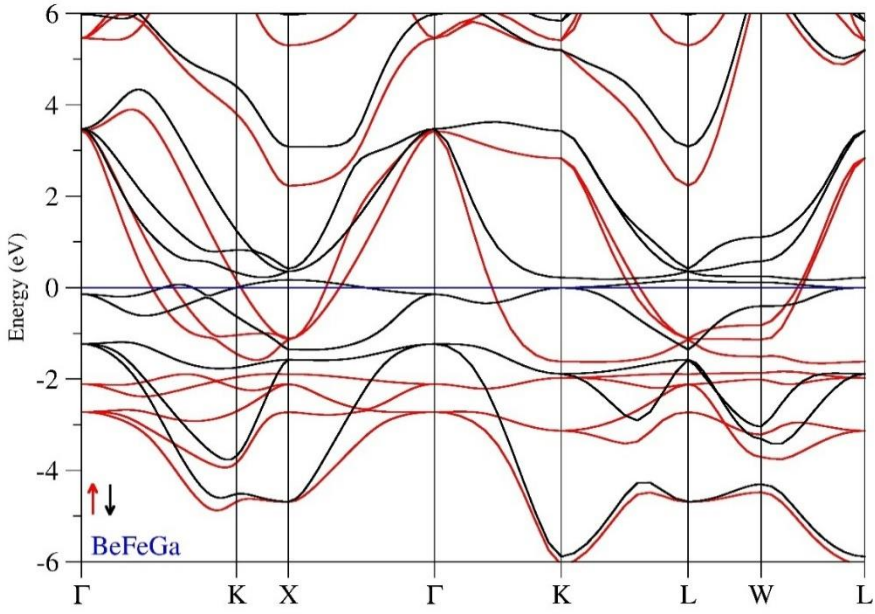


Şekil 1. F-43m uzay grubunda atomik dizilime sahip BeFeGa alaşımasının temsili birim hücre yapısı.

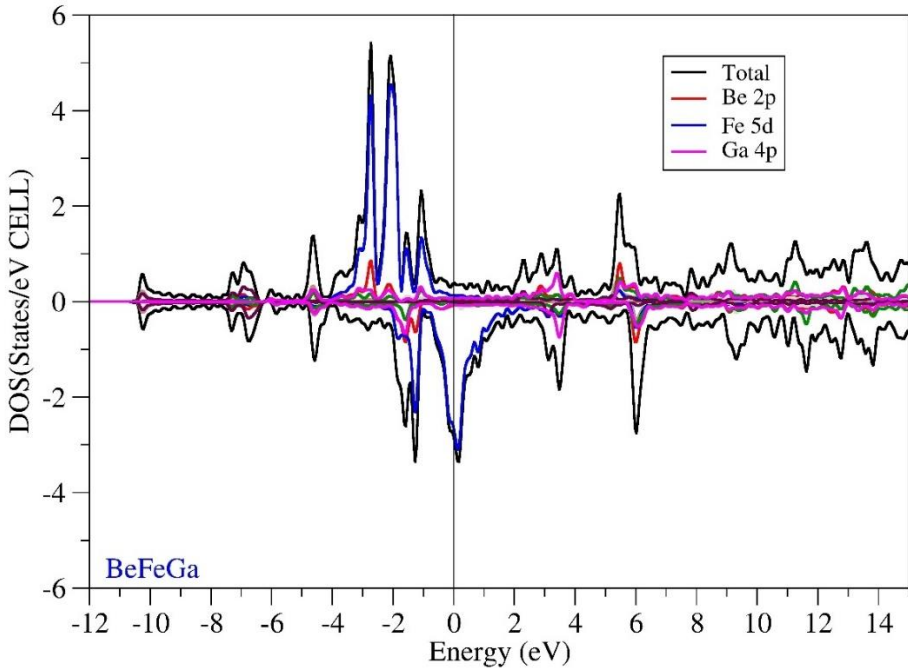
Alaşımanın kararlılığını test etmek için en düşük enerji seviyesinin hesaplanması gerekir. En düşük enerji seviyesi QE programında hesaplanarak bu duruma karşılık gelen optimize örgü parametresi $a_0 = 5.26695 \text{ Å}$ olarak belirlendi. Hesaplanan bu değer The Open Quantum Materials Database web sitesinde belirtilen örgü sabiti değeri ile yalnızca %0.39'luk bir farkla uyumludur. Bu uyumluluk yapılan hesaplamaların güvenilirliğine destek vermektedir.

3.2. Elektronik Özellikler

Alaşımanın elektronik özelliklerinin anlaşılması için alaşıma ait elektronik bant ve durumların yoğunluğu (DOS) grafikleri çizdirildi. Bu grafikler Şekil 2 ve Şekil 3'te verilmiştir.



Şekil 2. BeFeGa alaşımına ait elektronik bant grafiği.



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

Elektronik bant grafiği incelenerek spin yukarı ve spin aşağı yüksek simetri eksenlerindeki iletkenlik ve valans bandına ait eğrilerin hem birbirlerini hem de Fermi enerji seviyesini kestikleri görüldü. Bu durum alaşımın metalik iletken bir yapıya sahip olduğunu anlamamızı sağlar. Ayrıca spin yukarı ve spin aşağı yüksek simetri eksenlerinin simetrik olmaması alaşımın net bir toplam manyetik momente sahip olduğunu ve bu sayede de manyetik özellikte olduğuna işarettir. Elektronik bant grafiğinde Spin yukarı ve spin aşağı durumları arasında bir enerji farkı vardır. Bu durum alaşımın ferromanyetik ya da yarı manyetik bir karakter gösterebileceğini düşündürmektedir. Alaşımın iletkenliğine baskın katkı her iki yüksek simetri ekseninde de sırasıyla Fe 5d, Ga 4p ve Be 2p orbitallerindeki elektronlardan gelmektedir. Fermi seviyesinin biraz altında ve üzerinde Fe atomlarının 5d orbitaline ait belirgin pikler bulunmaktadır. Fe ye ait bu piklerin Be atomlarının 2p orbitaline ait piklerle örtüştüğü görülür. Bu durum, Be ve Fe atomları arasındaki etkileşimin güçlü olduğunu ve Fe 5d orbitalleri ile Be 2p orbitallerinin hibritleştiğini göstermektedir. Fe'nin d-orbitalleri, geniş bir enerji aralığında yayılmış olup, Be 2p orbitalleri ile elektron paylaşımı yapmaktadır. Bu hibritleşme, Fe ve Be atomları arasında güçlü bir bağ oluşmasına ve malzemenin manyetik özelliklerinin belirgin hale gelmesine neden olabilir. Fe 5d ve Ga 4p ile Be 2p ile Ga 4p orbitallerinin piklerinde de örtüşme vardır ama pik şiddetlerinin değerleri Fe 5d-Be 2p piklerindeki örtüşmeden daha az olduğundan bu orbitaller arasındaki hibritleşmenin Fe 5d-Be 2p hibritleşmesinden daha zayıf olduğuna işarettir. Fe ve Be orbitalleri arasındaki hibritleşme sayesinde bant genişliği artmakta, bu da malzemenin yüksek elektronik mobilite göstermesine katkı sağlamaktadır.

3.3. Elastik Özellikler

Alaşımın mekanik kararlılığını tespit edebilmek ve sertliği, sünekliği gibi bazı özellikler için gerekli olan modülleri hesaplayabilmek için alaşıma ait elastik sabitlerinin öncelikli hesaplanması gerekir. Bahsedilen özellikleri anlamak için C_{11} , C_{12} ve C_{44} elastik sabitlerini hesapladık ve alaşımın kararlı bir yapıda olup olmadığını anlamak için bu sabitleri denklem 1 de görülen Born kararlılık kriterleri (*Born ve Huang, 1965*) ifadelerinde yerine yazdık.

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

Born kararlılık kriterleri alaşımanın mekanik olarak kararlı olduğunu anlamamızı sağladı. Hesaplanan elastik sabitleri Tablo 1’de verilmiştir.

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

Malzeme	C_{11}	C_{12}	C_{44}
BeFeGa	144.65	69.27	44.69

Tablo 1’de verilen elastik sabitleri ve denklem 2,3,4,5,6 da verilen formüller kullanılarak alaşıma ait Bulk modülü, Young modülü, Kayma modülü, Anizotropi faktörü ve Poisson oranı hesaplanarak Tablo 2’de hesaplanan değerler verilmiştir.

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

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

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

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

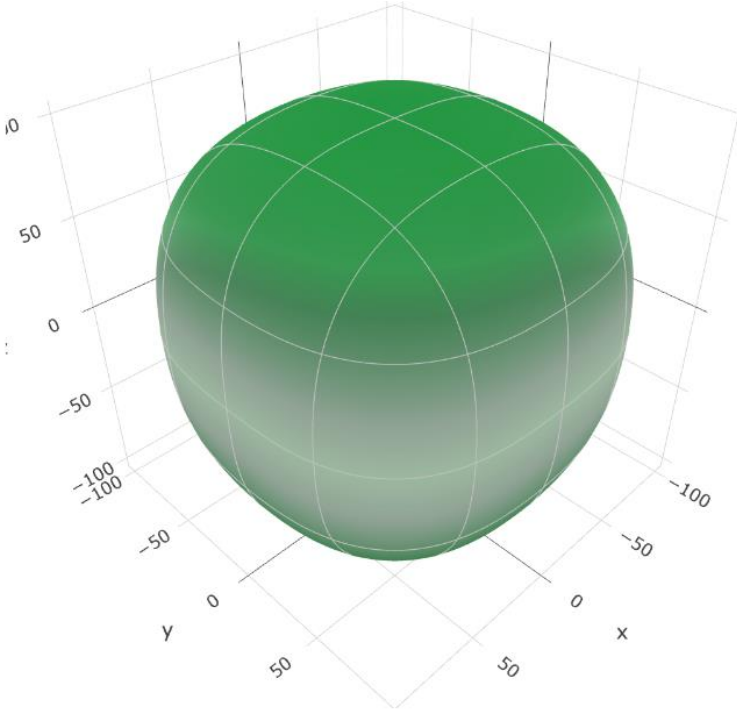
$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (6)$$

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

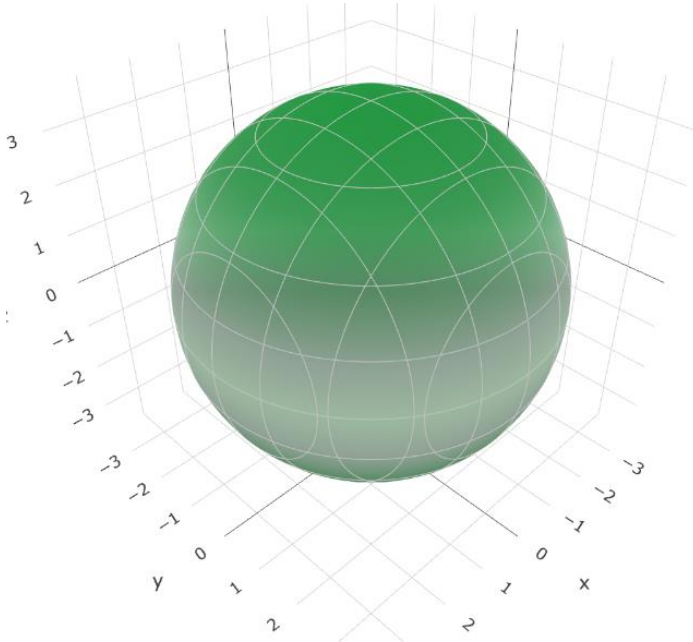
Malzeme	B	G	E	B/G	σ	A
BeFeGa	94.39	41.5	1095	2.20	0.3073	1.185

$C_{12} - C_{44}$ arasındaki fark Cauchy basıncı olarak bilinir pozitifdir. Bu bilgi bize alaşım içindeki atomik bağlanmaların önemli ölçüde iyonik karakterde olduğunu ve alaşımın da sünek doğaya yatkın olduğunu gösterir. Ayrıca Poisson oranının da 0.25 değerine yakın olması, alaşım içerisindeki bağların iyonik karakterde olduğuna başka bir delildir (*Bannikow ve ark., 2007*). B değerinin 100 GPa değerinden çok az bir farkla küçük olması alaşımın sıkışabilirliğinin orta-üst seviyede olduğu anlamamızı sağlar. 109.15 GPa’lık

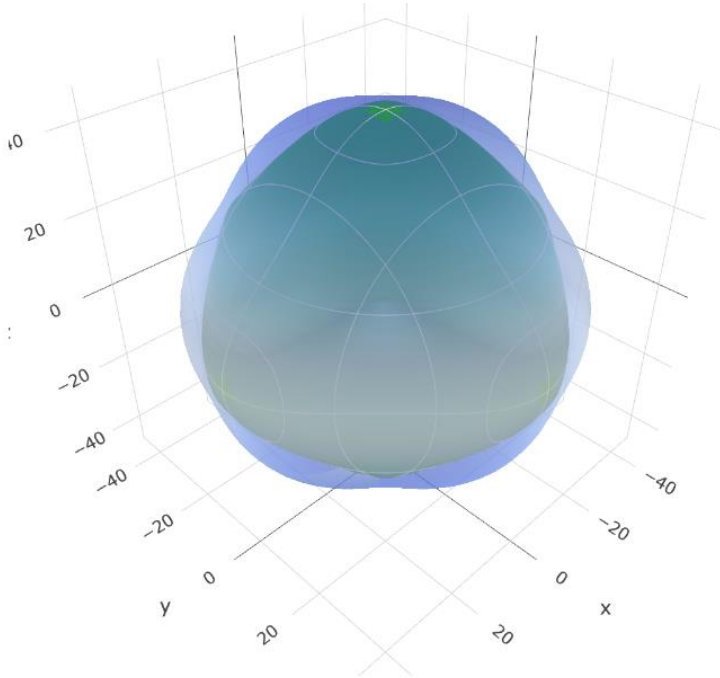
Young modülü, malzemenin orta-yüksek elastik sertlikte olduğunu gösterir. B/G oranı 1.75 değerinden büyük olması alaşımın sünek doğada olduğuna 2. Bir kanıttır. Alaşımın A değeri 1'e çok yakın ama 1 den büyüktür. Bu tür malzemelere hafif anizotropik denilebilir ve anizotropik özellikleri çok belirgin değildir. ELATE kodları kullanılarak alaşıma ait Young modülünün, kayma/Shear modülünün, Poisson oranının ve doğrusal sıkışabilirliğin yöne bağlılığı üç boyutlu gösterimleri Şekil 4, 5, 6 ve 7'de verilmiştir (Gaillac ve ark., 2016).



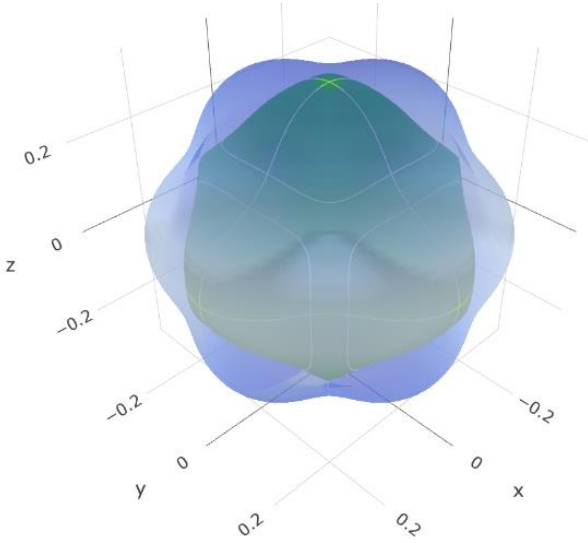
Şekil 4. BeFeGa alaşımının Young modülünün yöne bağlı değişimi.



Şekil 5. BeFeGa alaşımasının doğrusal sıkışabilirliğinin yöne bağımlı değişimi.



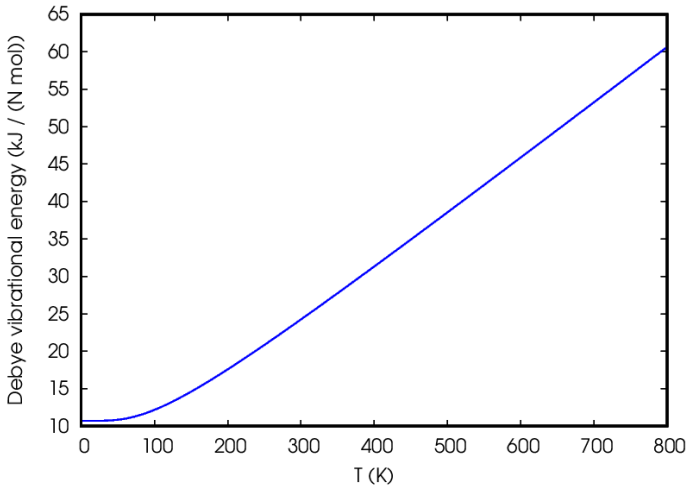
Şekil 6. BeFeGa alaşımasının Kayma modülünün yöne bağımlı değişimi.



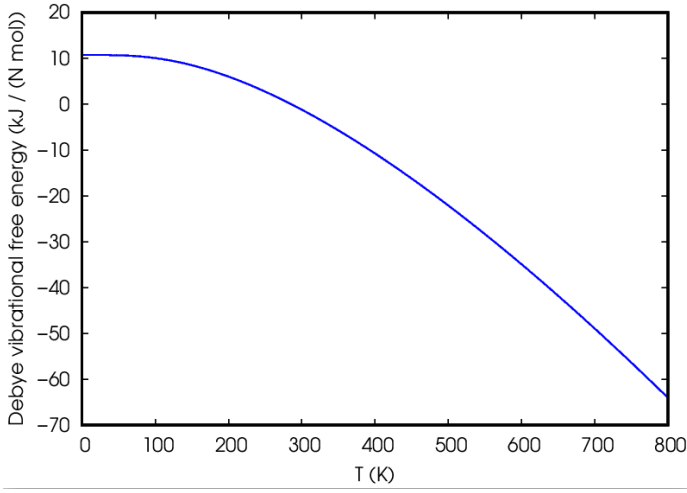
Şekil 7. BeFeGa alaışımının Poisson oranının yöne bağımlı değişimi.

3.4. Termal Özellikler

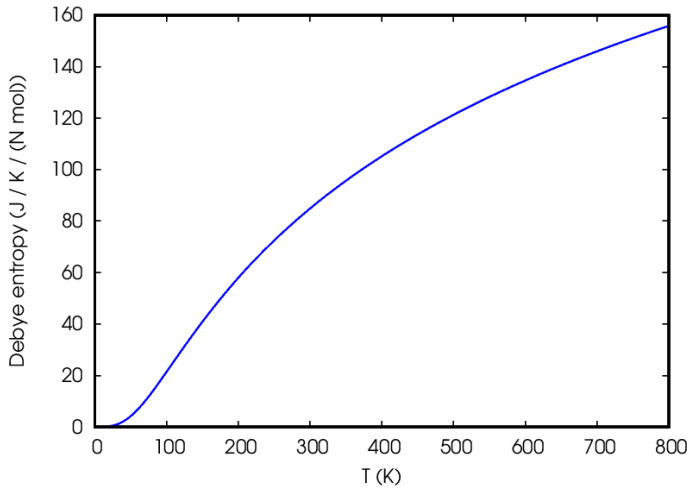
BeFeGa yarı Heusler alaışımının termodinamik ve ısı davranışı, Debye modeli temel alınarak değerlendirilmiştir. Thermo Pw programı kullanılarak elde edilen grafikler Şekil 8,9,10 ve 11 de verilmiş olup titreşim enerjisi, serbest titreşim enerjisi, entropi ve ısı kapasitesi (C_V) gibi termal özelliklerin sıcaklığa bağlı değişimini göstermektedir. Bu veriler, malzemenin ısıya karşı tepkisini ve termodinamik kararlılığını anlamak açısından önemlidir.



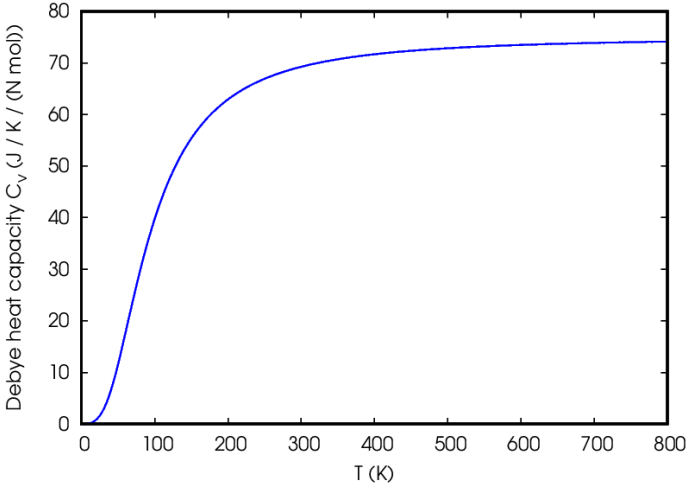
Şekil 8. BeFeGa alaışımının titreşim enerjisinin sıcaklıkla değişimi.



Şekil 9. BeFeGa alaşımasının serbest titreşim enerjisinin sıcaklıkla değişimi.



Şekil 10. BeFeGa alaşımasının entropisinin sıcaklıkla değişimi.



Şekil 11. BeFeGa alaışımının ısı kapasitesinin (C_v) sıcaklıkla değişimi.

Düşük sıcaklıklarda ($T < 100\text{K}$) titreşim enerjisi düşük seviyede olup örgü titreşimleri sınırlıdır. Sıcaklık yükseldikçe titreşim enerjisi artışı doğrusal bir eğilim gösterir, bu da atomların termal hareketliliğinin arttığını göstermektedir. Bu eğilim, Debye modeli çerçevesinde klasik termodinamik beklentilerle uyumludur. Düşük sıcaklıklarda serbest enerji pozitif değerlerde olup, sistemin termal olarak kararlı olduğunu gösterir. Sıcaklık arttıkça serbest enerji giderek azalır ve belirli bir sıcaklık sonrası negatif değerlere ulaşır. Bu durum, yüksek sıcaklıklarda entropik katkıların baskın hale geldiğini ve sistemin termodinamik dengesini korumaya çalıştığını gösterir. Düşük sıcaklıklarda entropi sınırlı seviyede olup, düzenli atomik yapı korunmaktadır. Sıcaklık arttıkça entropide hızlı bir artış gözlemlenir. Bu da atomların düzensizliğinin ve rastgele hareketlerinin arttığını gösterir. Yaklaşık 800 K civarında entropi en yüksek değerine ulaşarak stabil bir hale gelir. Düşük sıcaklıklarda ısı kapasitesi oldukça düşüktür. Yaklaşık 200 K'e kadar hızlı bir artış gösterir ve 300 K'den itibaren sabit bir seviyeye ulaşır. Yüksek sıcaklıklarda ısı kapasitesi plato noktasına ulaşarak maksimum seviyeye çıkar ve sabit kalır. BeFeGa, yüksek sıcaklıklarda termal denge sağlayarak ani sıcaklık değişimlerine karşı dirençli bir yapı sergileyebilir.

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada, BeFeGa yarı Heusler alaşımının yapısal, elektronik, mekanik ve termal özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) kullanılarak incelenmiştir. Yapılan hesaplamalar, alaşımın F-43m uzay grubunda kristalleştiğini ve C1b yapıya sahip olduğunu göstermektedir. En düşük enerji seviyesinde optimize edilen örgü parametresi 5.26695 Å olarak belirlenmiş ve literatürdeki verilerle uyumlu olduğu görülmüştür.

Elektronik bant yapısı ve yoğunluk durumu (DOS) analizleri, BeFeGa'nın metalik bir karaktere sahip olduğunu ortaya koymuştur. Spin-up ve spin-down bantları arasında belirgin bir ayrışma gözlemlenmiş, bu da alaşımın manyetik bir özellik gösterdiğini düşündürmektedir. Ayrıca, Fe 5d – Be 2p orbitalleri arasında güçlü bir hibritleşme olduğu belirlenmiş, bu durum malzemenin manyetik ve elektronik iletkenlik özelliklerine doğrudan katkı sağlamaktadır.

Elastik özellikler açısından, hesaplanan C_{11} , C_{12} ve C_{44} elastik sabitleri Born kararlılık kriterlerini sağlamış ve malzemenin mekanik olarak kararlı olduğu sonucuna varılmıştır. Bulk modülü 94.39 GPa, Young modülü 109.15 GPa ve Poisson oranı 0.3073 olarak hesaplanmış, alaşımın sünek doğaya yakın olduğu tespit edilmiştir. Cauchy basıncının pozitif olması, malzemenin bağ yapısında iyonik karakterin baskın olduğunu ve plastik deformasyona karşı direnç gösterebileceğini göstermektedir.

Termal özellikler açısından yapılan analizler, BeFeGa alaşımının yüksek sıcaklıklarda kararlı kaldığını ve termal denge sağlayabildiğini göstermektedir. Debye titreşim enerjisi, sıcaklık arttıkça doğrusal bir artış sergilemiştir. Serbest enerji, yüksek sıcaklıklarda azalırken, entropi artarak 800 K civarında en yüksek seviyeye ulaşmıştır. Isı kapasitesi, belirli bir sıcaklıktan sonra sabitlenmiş ve Debye limitine ulaşmıştır.

Bu sonuçlar, BeFeGa alaşımının çeşitli sanayi ve teknoloji alanlarında kullanım potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir. Manyetik özellikleri nedeniyle spintronik ve manyetik sensörler, yüksek sıcaklıklardaki kararlılığı sayesinde termoelektrik cihazlar ve enerji dönüşüm sistemleri, mekanik dayanıklılığı nedeniyle havacılık ve uzay sanayii, metal iletkenliği sebebiyle elektronik devre bileşenleri gibi alanlarda değerlendirilme potansiyeline sahiptir.

Ancak, BeFeGa alaşımında bulunan berilyum elementi, insan sağlığı ve çevre açısından dikkatle ele alınması gereken bir bileşendir. Berilyum, toz veya buhar formunda solunduğunda akciğer hastalıklarına yol açabilir ve berilyozis adı verilen ciddi bir sağlık sorunu oluşturabilir. Ayrıca, uzun süreli maruziyet kanserojen etkiler gösterebilir. Bu nedenle, BeFeGa alaşımının işlenmesi ve kullanımı sırasında uygun güvenlik önlemleri alınmalıdır. Alternatif üretim yöntemleri ve koruyucu kaplamalar ile berilyumun olası zararları minimize edilebilir.

Genel olarak, BeFeGa yarı Heusler alaşımı metalik, manyetik, mekanik olarak kararlı ve yüksek sıcaklıklarda dengeli bir yapıya sahiptir. Bu özellikleri nedeniyle, elektronik, spintronik, manyetik depolama sistemleri, termoelektrik cihazlar, yüksek sıcaklık mühendislik uygulamaları ve havacılık sanayisinde potansiyel bir malzeme adayı olabilir. Ancak, berilyumun toksik doğası göz önünde bulundurularak, malzemenin üretimi ve kullanımı sırasında güvenlik tedbirlerine özen gösterilmelidir.

KAYNAKÇA

- Al, S., Arikan, N., & Iyigör, A. (2014). Structural and electronic properties of intermetallic compounds. *Intermetallics*, 54, 7.
- Aliev, Z. S., et al. (2019). *Journal of Alloys and Compounds*, 781, 950.
- Bannikov, V. V., Shein, I. R., & Ivanovskii, A. L. (2007). Electronic structure, chemical bonding and elastic properties of the first thorium-containing nitride perovskite TaThN₃. *Physica Status Solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, 1(3), 89-91.
- Bansil, A., Lin, H., & Das, T. (2016). Reviews of Modern Physics, 88, 021004.
- Born, M., & Huang, K. (1965). *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Clarendon Oxford.
- Chernov, E. D., & Lukoyanov, A. V. (2023). Effect of electron correlations on the electronic structure and magnetic properties of the full Heusler alloy Mn₂NiAl. *Magnetochemistry*, 9, 185.
- Corso, A. D. (2016). Elastic constants of beryllium: A first-principles investigation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 28, 075401.
- Fortunato, N. M., Li, X., Schönecker, S., Xie, R., Taubel, A., Scheibel, F., Opahle, I., Gutfleisch, O., & Zhang, H. (2023). High-throughput design of all-d-metal Heusler alloys for magnetocaloric applications. *arXiv preprint arXiv:2306.17092*.
- 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.
- Gao, G. Y., Yao, K. L., & Liu, Z. L. (2020). Heusler alloys for spintronic devices: Review on recent development and perspectives. *Science and Technology of Advanced Materials*, 21, 647.
- Giannozzi, P., Andreussi, O., Brumme, T., Bunau, O., Nardelli, M. B., Calandra, M., & Baroni, S. (2020). Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29, 465901.
- Graf, T., Casper, F., Winterlik, J., & Felser, C. (2019). Progress in the development of Heusler compounds for spintronics and energy applications. *Journal of Materials Chemistry C*, 7, 2610.

- Huang, W., Chen, J., & Lin, S. (2022). Point defect engineering in half-Heusler thermoelectrics. *Advanced Functional Materials*, 32, 2108983.
- Jiang, L., Wei, W., & Sun, Z. (2023). Topological and magnetic properties of half-Heusler compounds. *Materials Today*, 56, 110.
- Liu, X., Zhang, Y., Wang, J., & Guo, Z. (2020). Magnetic properties of full-Heusler alloys for spintronic devices. *Applied Physics Letters*, 118, 110601.
- 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.
- 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.
- Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77, 3865.
- Petit, P. (1819). Recherches sur quelques points importants de la théorie de la chaleur. *Annales de Chimie et de Physique*, 10, 395.
- Qi, X.-L., & Zhang, S.-C. (2011). *Reviews of Modern Physics*, 83, 1057.
- Sepet, H., & Çanli, 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 (^{48}Ti) on meristematic cells of root tips of *Lens culinaris* Medik. *Pakistan Journal of Botany*, 46(1), 101-110.
- Sjöberg, J., Sanyal, B., & Delin, A. (2023). Heusler alloys for permanent magnets: An *ab initio* based high-throughput study. *Physical Review B*, 107, 174402.
- Xie, T., Li, K., Wang, Y., & Zhang, H. (2021). Thermoelectric performance enhancement in half-Heusler alloys. *Nano Energy*, 80, 105490.

- Xu, J., Wang, H., & Li, M. (2023). Discovery of Weyl fermions in Heusler alloys. *Nature Materials*, 22, 432.
- Yadav, D. K., Bhandari, S. R., Kaphle, G. C., & Ghimire, M. P. (2020). Structural, elastic, electronic, and magnetic properties of MnNbZ (Z = As, Sb) and FeNbZ (Z = Sn, Pb) semi-Heusler alloys. *arXiv preprint arXiv:2009.04123*.
- Zhang, Q., Luo, Z., & He, C. (2020). Spintronic properties of Co-based Heusler alloys. *Physical Review B*, 102, 125403.

BÖLÜM 7

Al-Sc ALAŞIMLARINDA Sc VE SICAKLIK ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Doç. Dr. Erol SÜZÜK¹
Prof. Dr. Hamza Yaşar OCAK²

DOI: <https://dx.doi.org/10.5281/zenodo.17775339>

¹ Marmara Üniversitesi, Fizik Öğretmenliği Bölümü, İstanbul, Türkiye.
erol.suzuk@marmara.edu.tr, ORCID No: 0000-0001-5520-5597

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

1. GİRİŞ

Alüminyum ve alaşımları, düşük yoğunlukları, yüksek özgül mukavemetleri ve yüksek korozyon dirençleri nedeniyle endüstriyel alanda tercih edilmektedirler. Özellikle havacılık ve otomotiv endüstrisi gibi alanlarda oldukça popüler alaşımlardır. Hafif ve güçlü yapıları sayesinde, alüminyum alaşımları, yüksek enerji verimliliği gerektiren uygulamalarda ve yüksek iletkenlik özellikleri nedeniyle elektronik sektöründe de yaygın olarak kullanılırlar (Nembach, 2000). Malzeme teknolojisinin gelişmesine bağlı olarak, daha yüksek mukavemete ve ısısal kararlılığa sahip alüminyum alaşımları elde etmek için kapsamlı çalışmalar devam etmektedir (Willey, 1976; Asta ve Ozoliņš, 2001).

Alüminyum alaşımları, özellikle mikro yapıları nedeniyle de araştırmacıların ilgi odağındadır. Çünkü bu alaşımlarda tanecik büyümesi, mikro özelliklere bağlı olarak sınırlıdır (Valiev, 1945). Mikro özelliklerin çekirdeklenmeyi ve tanecik büyümesini sınırlandırması (Lee, 2002), alüminyum alaşımının kristal yapısını daha düzgün hale getirir; sütunlu yapısını azaltır, mekanik özelliklerini iyileştirirken aynı zamanda alüminyum alaşımın şekillendirme ve işlenebilirliği artar, döküm kusurları ve yırtılma eğilimi de azalır (Morris, 1998; Christian, Albert ve David, 2002).

Alüminyum, daha çok Er, La, Ti, Sc, Mg gibi elementler ile master alaşımları oluşturur. Al aşırı doymuş katı çözeltilinde çökelen nano ölçekli Al_3M fazı, alüminyum alaşımının yeniden kristalleşme sıcaklığını, mekanik özelliklerini ve ısı direncini iyileştirmede önemli bir rol oynar (Valiev, 2024). Araştırmalar, Sc elementinin Al alaşımın mikro yapısını iyileştirdiğini ve tane boyutunu küçülttüğünü, mekanik ve termodinamik özelliklerini iyileştirdiğini göstermiştir (Morris, 1998; Hanbücken ve Deville, 2001). Alüminyum alaşımına Sc eklendiğinde, aşırı doymuş katı çözeltili Al, $L1_2$ yapısıyla Al_3Sc çökelmiş fazının yanı sıra farklı AlSc fazlarına da ayrışır (Bo, 2017).

Sc, alüminyum matrisinde eşit ve ince bir şekilde dağılır, dislokasyon kayması ve iç direncini artırır, tane sınırlarının değişmesini engeller ve yeniden kristalleşme sıcaklığının ve mikro yapının termal kararlılığını artırır (Murray, 1998; Hylve, 1992; Ocak, 2013). Sc, alüminyum alaşımlarında çözünmeyi hızlandırmak suretiyle Al atomlarını rafine eder ve alaşımın kristal yapısını güçlendiren Al_3Sc parçacıklarını oluşturur (Jones, 2013). Rafine etkisi, Sc'nin Al içindeki çözünebilme büyüklüğünden kaynaklanır. Çözünen atomlar,

kristalleşme süreci sırasında aşırı doymuş Al atomlarından bağımsız hareket ederek katı-sıvı arayüzeyinin uç kısımlarında yoğunlaşır. Bu ise, bileşenlerin hızla soğumasını sağlayarak, taneciklerin büyümesini engeller (Røyset ve Ruym, 2005). Yani kor çekirdeklerinin heterojen yapısı, Al_3Sc fazının çekirdeklenme oranını önemli ölçüde artırarak, Al çekirdeklerinin yeniden oluşumuna katkı sağlar ve taneciklerin rafine olmasını hızlandırır (Valiev, 2024). Bunun nedeni, $L1_2$ fazındaki Al_3Sc kristalinin yine aynı fazdaki Al kristalinin örgü sabitiyle eşdeğer olmasıdır. Bu iki faz arasındaki örgü uyumsuzluğu %1,32 düzeyindedir (Ocak, 2013).

Toz kırımının kinematik teorisine göre, kristaller oluşurken iç gerilimler çok küçük ise, örgü kusurları da çok küçüktür ve ortalama kristal boyutu birkaç mikrondan büyük olabilir. Bu gibi kristallerin kırım piklerinin çizgi profilleri delta (Δ) fonksiyonlarına benzer (Bindu, 2014). Tanecik boyutlarının büyüklüğü piklerin tepe simetrilerini doğrudan etkiler. Bu durum, kırım piklerinin taban ve yarı pik genişliklerini artırır. Araştırmacılar, pik genişlikleri ile tanecik boyutları ve kristalleşme arasında güçlü bir ilişkinin olduğu sonucuna ulaşmışlardır (Warren, 1990; Asta, Foiles ve Quong, 1998).

Polikristal malzemelerde kristal yapıyı doğrudan etkileyen nedenler: Mikro gerilmeler, tanecik boyutu, yapı kusurları, ikizlenmeler, uzun menzilli iç gerilmeler, kimyasal heterojenlik, yarı pik genişliği, pik kayması ve anizotropik gerilimler olarak bilinir (Royset, 2005). Bu özellikler ve bunların kombinasyonları incelenen numunenin kristal yapısını doğrudan etkiler. Tepe kayması, tepe genişlemesi, tepe simetrileri gibi farklı mikro yapısal özellikler de kırım piklerinin simetrilerini doğrudan etkiler. Çünkü anizotropik genişleme, sabit olmayan kırım momentum vektörünün bir fonksiyonudur. Bundan dolayı tepe simetrileri ile mikro yapısal özellikler arasında doğrudan bir korelasyon mevcuttur (Ungar, 1999).

Bu çalışmada Al-1.1Sc ve Al-1.9Sc alaşımları ve bunların sıcaklıkla deformasyona uğratılmış yapıları Sc ve sıcaklık etkisine göre incelendi. Bu kristal yapıların örgü parametreleri, pik genişlikleri, tanecik boyutları, dislokasyon yoğunlukları ve bunlara bağlı olarak bazı mekanik ve termodinamik özellikleri deneysel ve teori kapsamında ayrı ayrı çalışıldı.

2. DENEYSEL ÇALIŞMA

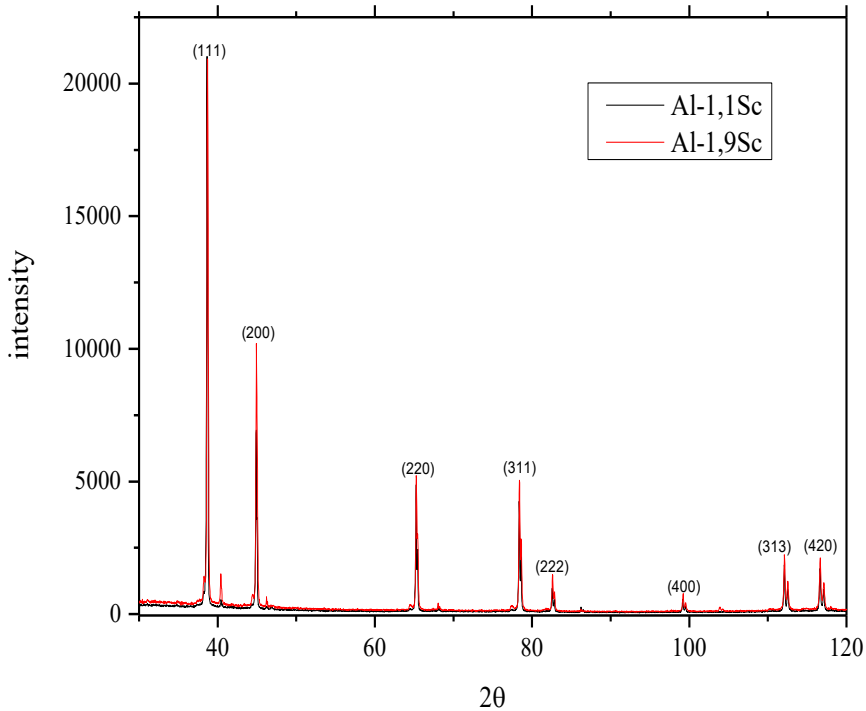
Yeni bir Al-Sc alaşıımı ağırlıkça 1.1Sc(atomik 0,66 % Sc) ve 1.9Sc(atomik 1,14 % Sc) oranlarında tasarlandı. Al-Sc alaşımlarının hazırlanmasında kullanılan alüminyum ve skandiyum %99,99 saflık derecesine sahiptir. Tozlar 200µm altında elenerek silindir geometriye sahip alüminyum kutulara yerleştirilmiş, bir boyutlu presleme ile sıkıştırılmış, havalandırılmış ve ekstrüzyondan bir saat önce ısıtılmıştır. Elementler atomizasyon ünitesinin eritme haznesinde, koruyucu atmosfer altında porselen pota içinde eritilerek hazırlanmış ve argon gazı atomizasyon sistemi ile atomize edilmiştir. Elementler, ayrı ayrı potalarda eritildikten sonra erime sıcaklığı düşük olan eriyik halindeki alüminyum erime sıcaklığı yüksek olan eriyik durumdaki skandiyum kapsülüne akıtılmış, numuneler oda sıcaklığına soğutulurken 300 °C'de yatay doğrultuda 400 ton pres uygulanmıştır. Numuneler 10 cm boyutunda 7 mm çapında çubuklar halinde elde edildi. Son olarak argon gazı atmosferinde 500 °C de 36 saat ısısal işleme tabi tutularak atomik dağılımın homojenleşmesi amaçlandı. Elde edilen alaşımlardan, farklı çalışmalar için bulk ve toz halinde metalografik numuneler hazırlandı. Bu yeni Al-Sc alaşımlarının mikro yapısını incelemek için, toz ve bulk (0,5 mm kalınlığında) numuneler kullanıldı. Alaşımların kimyasal bileşimi, konsolide edilmiş EDX ile belirlendi. Her iki polikristal numunenin XRD çekimleri, $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 0,15406$ nm) kaynağı ile $30^\circ < 2\theta < 120^\circ$ aralığında, $0,02^\circ$ 'lik adımlar 0,1 s de geçilerek, Malvern Panalytical Emperyan cihazının Anton-Paar yüksek sıcaklık aparatı kullanılarak gerçekleştirildi. XRD cihazının 1400 °C ye kadar ölçüme uygun yüksek sıcaklık, Anton-Paar, aparatına yerleştirilen numuneler, 600 °C ye kadar ısıtılarak sıcaklıkla deformasyonları sağlandı. Bu alaşımlar, endüstride oda sıcaklığına kendiliğinden soğuduğu için bu çalışmada da numunelerin oda sıcaklığına kendiliğinden soğuması tercih edildi. Sıcaklık deformasyonu gerçekleşen numunelerin XRD çekimleri alındı. Ayrıca numunelerin bazı mekanik ve termodinamik özelliklerini inceleyebilmek için sertlik ölçümleri, Wilson 3JR-4484 Rockwell, çekme testleri, Besmak BMT-E318 ve FTIR ölçümleri ise Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR cihazları ile yapıldı.

3. BULGULAR

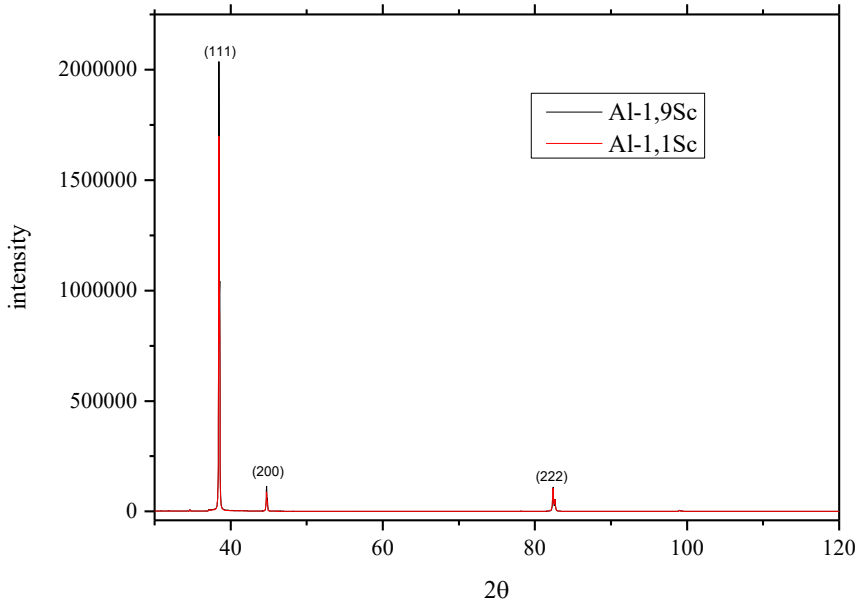
3.1. X-Işını Kırınımı Yöntemi

X-ışını kırınımı (XRD), malzemelerin yapısal analizde ve kristal yapılarının araştırılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır (Xie, Shuhong ve Zhang, 2017). Çünkü, malzemelerin fiziksel özelliklerini belirlemede XRD yöntemi nispeten daha kolay ve daha ekonomiktir. Genel olarak, 200 nm'ye kadar olan kristal boyutları için XRD tekniğin uygun olduğu konusunda yaygın bir kanaat vardır (Culity, 1996).

Bir kristale ait XRD pikleri farklı şiddetlere ve şekillere sahiptir. İdeal bir XRD piki, dar ve delta (Δ) sembolü benzeri kırınım tepesine sahiptir. Polikristal numunelerde piklerin delta şekline benzer olması, tanecik boyutlarının küçük ve malzemenin iyi hazırlandığı anlamına gelir. Ancak polikristallerde böyle piklere rastlamak oldukça zordur. Bu çalışmaya konu olan dört ayrı numuneye ait XRD kırınım desenleri Şekil 1-2 de verildi.



Şekil 1: Al-1.1Sc ve Al-1.9Sc alaşımlarının oda sıcaklığındaki XRD sonuçları



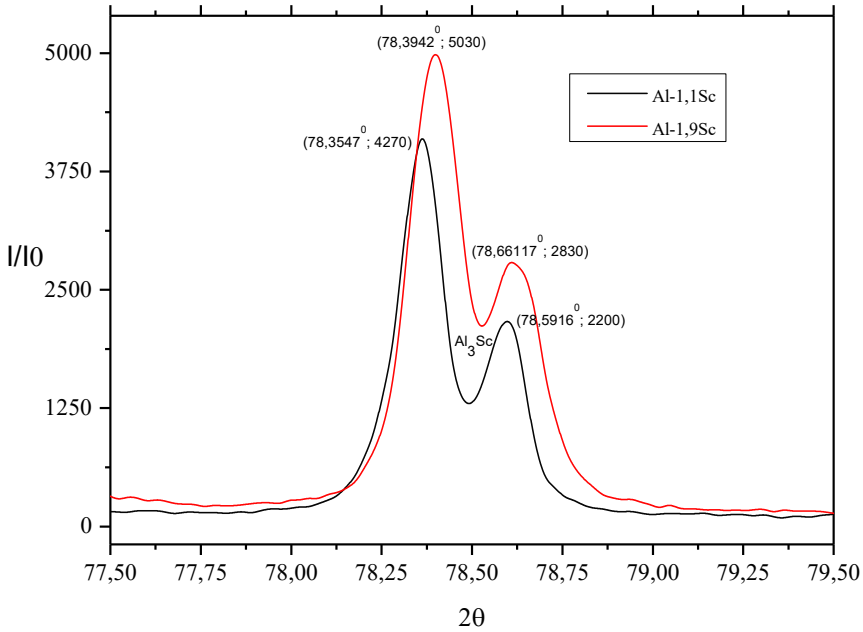
Şekil 2. Numunelerin sıcaklık deformasyon sonrası XRD sonuçları

Şekil 1' den görüleceği üzere, yansımaların fcc yapılarda (111)-(420) sıralı düzlemlerde gerçekleştiği, yansıma şiddetlerinin birbirlerine yakın olduğu, buna karşılık 1.1Sc ve 1.9Sc etkisinin çok küçük olduğu anlaşıldı. (400) düzlemi hariç diğer (hkl) düzlemlerinde keskin pik oluşumu görülmektedir. Pik şiddeti yüksek ise kristalleşme seviyesinin iyi olduğu, düşük ise iyi olmadığı anlamına gelir. Şekil 2'de ara düzlemlerin deformasyon etkisiyle tamamen kaybolduğu, etkin düzlemin (111) ve çok az şiddete sahip (200) ve (222) düzlemleri görülmektedir. Pik şiddetlerinden Sc oranına göre çok küçük değişiklikler olduğu ve Sc etkisinden dolayı da saçılma pik şiddetlerinin tepe geometrisinin çok küçük oranda değiştiği genişletilmiş pik analizlerinde görüldü (Şekil 3-4).

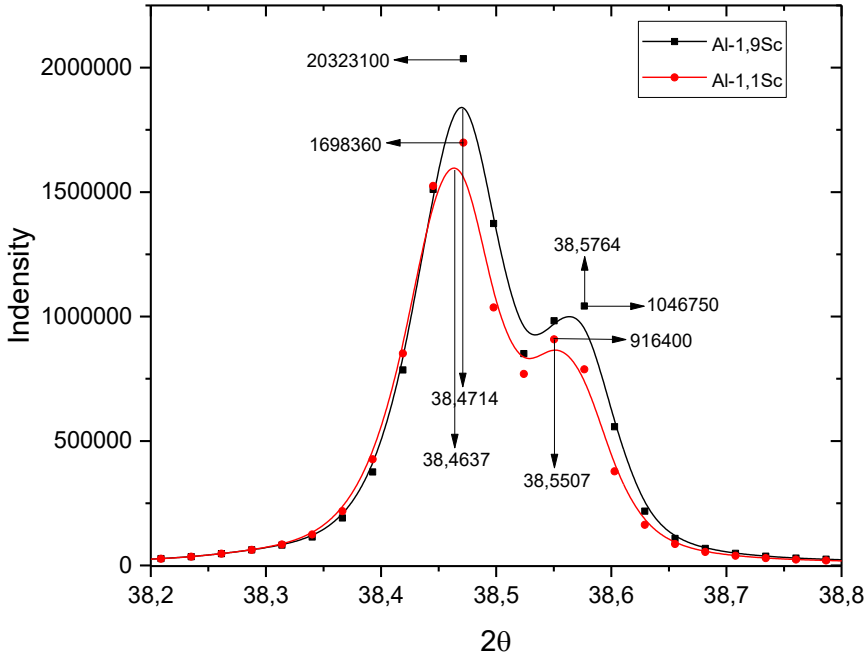
X-ışını yöntemiyle, kristale ait tam maksimumdaki yarı pik genişlikleri (FWHM), integral genişlikleri (I/A), kristal boyutları ve ortalama gerinimler hassas bir şekilde elde edilir. Piklerin tepe genişlemesi, tepe kayması, anizotropik tepe genişlemesi ve tepe simetrilerinin değişimi numunedeki toz taneciklerinin homojen olmaması, katkılanan malzemedeki katkı oranları, stres gradyanları ve deformasyon etkilerinden kaynaklanır. Bununla beraber X-ışınının dalga boyu, kristalin boyutları da XRD piklerinin simetrilerini etkiler ve tüm bu nedenler kristaldeki mikro gerilmeleri tetikler (Marsha, 2005). Örgü

kusurları, malzemenin homojen kristal olmasını engeller ve kristalin anizotropisini artırır. FWHM hesaplamaları için birçok yöntem vardır (Kamlesh, 2018; Rendale, 2017).

Pik yapılarını daha yakinen görebilmek maksadıyla deformasyonsuz numuneden (311) düzlemi, deformasyonlu numunelerden de (111) düzlemleri örnek olarak seçilmiştir (Şekil 3-4). Şekil 3-4'den görülebileceği gibi hem Sc katkısı hem de deformasyon etkisi tepe genişlemesini ve şiddetini az da olsa etkilemiştir. Ayrıca her iki düzlemde, hem 1.1Sc hem de 1.9Sc den kaynaklı Al_3Sc çökeltileri net olarak görülmektedir. Çökeltilerin malzemenin mukavemetini artırdığı bilinmektedir.



Şekil 3. Al-Sc alaşımına ait (311) düzleminin pik değişimi



Şekil 4. Sıcaklıkla deforme edilmiş numunelerin (111) düzlemine ait pik değişimi

3.2. Yapı Analizi $TC_{(hkl)}$ (Analysis Texture Coefficient $TC_{(hkl)}$)

Yapı analizi, malzemenin fiziksel ve mekanik özelliklerini yorumlamak için önemli bir parametredir. Polikristal numunelerdeki yapı katsayıları ($TC_{(hkl)}$), malzeme içinde polarize olmuş kristallerin (hkl) düzlemindeki yüzeysele yönelimlerini açıklar. Yapı katsayısı, her düzlemin bağıl pik şiddetini verir. Tercihli kristal yönelimiyle ilgili nicel veriler aşağıda tanımlanan denklem yardımıyla hesaplanır (Gubicza, 2014).

$$TC_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}}{\sum I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}} \times 100 \quad (1)$$

Burada, $I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}$, oranı numunenin XRD bağıl şiddetidir. Tüm (hkl) düzlemleri için yüzde oran dikkate alınmadığında, $TC = 1$ için, nanopartiküller rastgele yönlendirilmiş kristaller olarak bilinir. $TC > 1$ durumu ise belirli bir $\langle hkl \rangle$ yönünde tercihli yönelimlerin tanecik bolluğunu gösterir. $0 < TC < 1$ değerleri, bir yönde yönlendirilmiş taneciklerin yoğunluğunu gösterir. TC arttıkça, $\langle hkl \rangle$ düzlemine dik yönde kristallerin tercihli büyümesi daha fazladır. Eğer bir polikristal taneleri yüksek orvea tercihli bir yönelim sergiliyorsa

makroskobik ölçekte kristalin o düzlemi homojen ve izotropik yapıya daha yakındır. Bir kristalin yapısı esasında bir olasılık dağılımı, yönelim dağılım fonksiyonu, $f(x)$ ile incelenir (Wen, Liu ve Jiang, 2013, Ungar, 2007)). Aynı zamanda $TC_{(hkl)}$ büyüklükleri ilgili düzlemlerdeki elastik ($TC >$) ve inelastik ($TC <$) saçılmalar hakkında bilgi verir. Bundan dolayı $TC_{(hkl)}\%$ büyüklüğünün çok küçük ($\approx \%4$) olduğu düzlemler, pik genişliği (β) hesaplamalarında dikkate alınmayabilir (Cullity, 1966)). Al-Sc alaşımlarına ait nanopartiküllerinin büyüklüklerinin hesaplanan $TC_{(hkl)}$ değerleri Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1: Yapı katsayısı, $\%tc_{(hkl)}$ (texture coefficient).

Alaşım/(hkl)	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)	(400)	(331)	(420)
Al-1,1Sc	43,59	21,23	10,87	10,53	3,08	1,60	4,69	4,41
Al-1,9Sc	49,66	16,51	11,55	10,15	2,30	1,31	4,42	4,01
Al-1,1Sc(D)	90,08	5,07	0	0	4,85	0	0	0
Al-1,9Sc(D)	89,81	4,71	0	0	5,48	0	0	0

Tablo 1'den, hem Al-1.1Sc hem de Al-1.9Sc alaşımlarının (111) düzleminde en yüksek $TC_{(hkl)}$ değerine ulaştığı, yani en yüksek tercihli yönelime sahip olduğu görülmektedir. Fcc yapıda (111) düzlemi, üç boyutlu (xyz) ana düzlem olup, malzemelerin mukavemeti açısından da önemlidir. Diğer (hkl) düzlemlerde de tercihli yönelimlerin olduğu da açıkça görülmektedir. Eksenel düzlemler olan (200) ve (400) düzlemindeki tercihli yönelimler ise, özel bir öneme sahiptir. Çünkü, bu yönelime sahip tanecikler, eksen doğrultularındaki basınçlardan kaynaklı stresleri minimize ederek malzemenin dayanıklılığına daha fazla katkı sağlar (Murray, 1998). Deforme olmamış numuneler için hem (200) hem de (400) düzlemlerinde, deformasyonlu numuneler için ise sadece (200) düzleminde tercihli yönelimler mevcuttur. Tercihli yönelimlerin görüldüğü eksenel düzlemlerde 1.1Sc katkısı 1.9 Sc katkısından daha fazladır. Bu da 1.1Sc alaışımının daha mukavemetli olduğu şeklinde yorumlanabilir. Deformasyonlu numunelerde alt ara düzlemlerden yansıma olmaması, sadece (200) ve (222) düzlemlerinde küçük tanecik yoğunluğu yöneliminin görülmesi, sıcaklık değişiminin mekanik özellikler üzerinde önemli bir etkisi olduğu şeklinde açıklanabilir. Çünkü malzemelerin yapı katsayısı o malzemenin fiziksel özellikleriyle doğrudan ilişkilidir (Cory, 2006). Ayrıca numunelerin (111) düzlemlerindeki tercihli

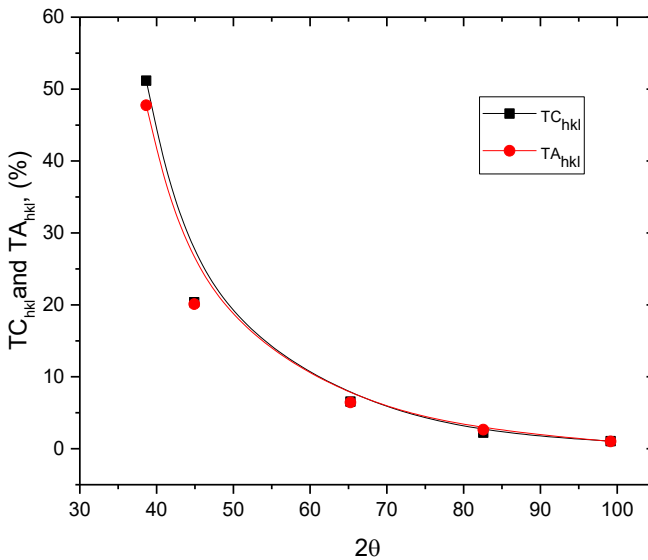
yönelimlerinin yüksek olması bu düzlemlerin daha homojen ve daha izotropik olduğu şeklinde yorumlanabilir.

Ayrıca numunelere ait XRD sonuçları ayrı ayrı ve her pik özel olarak Gaussian yöntemiyle incelenerek pik alanları tespit edildi. Pik şiddetten elde edilen bir katsayı (TA) da pik alanından benzer yöntemle hesaplandı. Denklem (1) de şiddet parametreleri yerine alan parametreleri kullanılarak sonuçlar Tablo 2’de verildi.

Tablo 2: Alan katsayısı, $\%TA_{(hkl)}$ (area coefficient).

Alaşım/(hkl)	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)	(400)	(331)	(420)
Al-1,1Sc	47,747	16,098	11,1435	11,143	2,645	1,01	5,234	4,981
Al-1,9Sc	43,408	18,72	11,624	11,605	3,128	1,194	5,446	4,877
Al-1,1Sc(D)	42,227	26,784	0	0	25,99	0	0	0
Al-1,9Sc(D)	46,526	26,868	0	0	26,606	0	0	0

TC_{hkl} ve TA_{hkl} katsayılarının 2θ ile değişim fonksiyonları $x=2\theta$ olmak üzere, Al-1.1Sc ve Al-1.9Sc alaşımları için Şekil 5’in fit edilmesi sonucunda denklem (2-5) elde edildi. Örnek olarak sadece Al-1.1Sc alaşımı sonuçları kullanıldı.



Şekil 5. Al-1.1 Sc alaşımı için yapı ve alan sabitlerinin düzlemlere göre değişimi

Bu maksatla Şekil 5, Al-1.1Sc numunesi için örnek olarak verildi. Yapı katsayısı ile alan katsayısının kırınım açlarına göre değişimlerinin ikinci

derece parabol olduğu sonucuna ulaşıldı. Ayrıca yapı ve alan katsayılarının tam lineer olduğu sonucuna ulaşıldı.

$$TC_{hkl}^{1.1Sc} = 136,85 - 3,642x + 0,0143x^2 \quad (\%92) \quad (2)$$

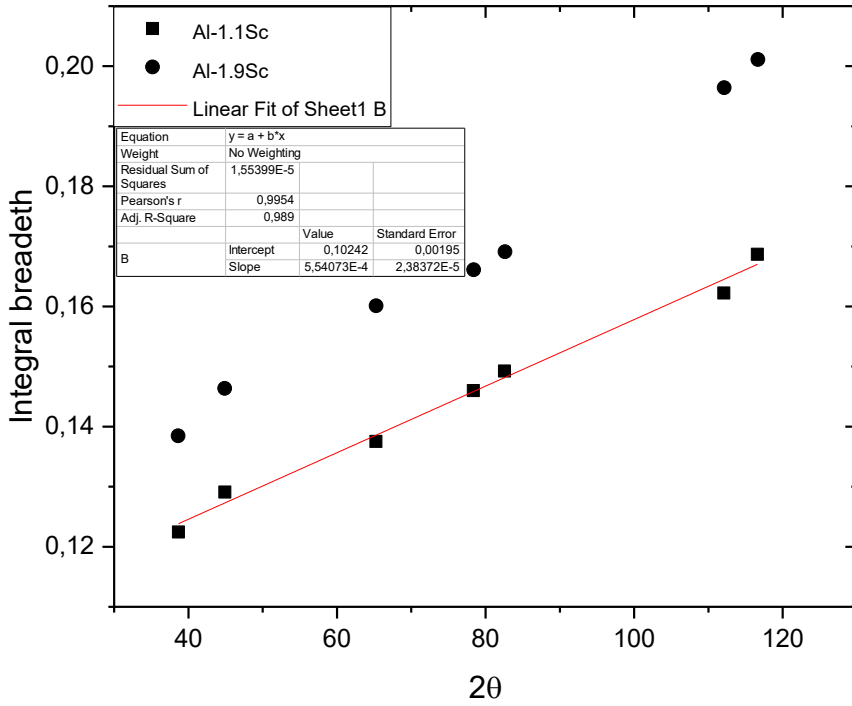
$$TA_{hkl}^{1.1Sc} = 138,65 - 3,221x + 0,0132x^2 \quad (\%94) \quad (3)$$

$$TC_{hkl}^{1.9Sc} = 128,87 - 3,025x + 0,0191x^2 \quad (\%94) \quad (4)$$

$$TA_{hkl}^{1.9Sc} = 121,44 - 2,70x + 0,0151x^2 \quad (\%95) \quad (5)$$

XRD pik alanlarının pik şiddetlerine oranı integral genişliği (“integral breadth”) (IB) olarak tanımlanır (Gubicza, 2014). Pik genişliklerinin yarı pik genişlikleri yerine kullanıldığında da yaklaşık sonuçların alınabileceği belirtilmiştir (Lakhani, 2014). Buna göre elde edilen sonuç grafiği Al-1.1Sc ve Al-1.9Sc için Şekil 6’da verildi. (hkl) düzlemleri küçüldükçe, başka bir ifadeyle kırınım açıları büyüdükçe IB de lineer olarak artmaktadır.

$$\beta_{int} = \frac{Peak\ area}{Peak\ height} \quad (6)$$



Şekil 6: Yansıma düzlemleri için integral breadth

3.3. Bazı XRD Parametreleri

XRD desenlerinin analizi, kristal yapı, mikro gerinim, kristal boyutu, kristal kusur konsantrasyonu ve dağılım gibi önemli özellikler hakkında mikro yapı bilgileri sunar (Bouhadouzaa ve Rais, 2015). XRD deseni, genellikle 10^{14} 'ten daha çok miktardaki kristal parçacıkları tarafından üretilir. XRD analizi sonucunda elde edilen bilgiler, diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında daha güvenilirlerdir. Bu analizlerde ilk aşamalar oldukça önemlidir. Bunlar Bragg açıları, (hkl) Miller indisleri, düzlemler arası uzaklıklar ($d_{(hkl)}$) ve bunlara bağlı olarak hesaplanan kristal örgü parametresi (a_0) ve benzerleridir.

XRD analizlerinin önemli bir sonucu da kristallerin örgü parametrelerinin kırınım açıları yardımıyla hesaplanmasıdır. Bu parametrenin doğru olarak tayin edilmesi o kristale ait yapılacak her türlü özelliklerin teorik hesaplamaları için oldukça önemlidir. Bu hesaplama kübik kristaller için Bragg yasası yardımıyla elde edilebilir veya yaklaşık bir örgü parametresi kullanılarak teorik olarak enerji hacim grafiği elde edilir. Enerji hacim grafiğinden denge noktasına karşılık gelen denge örgü parametresi (a_0) bulunabilir.

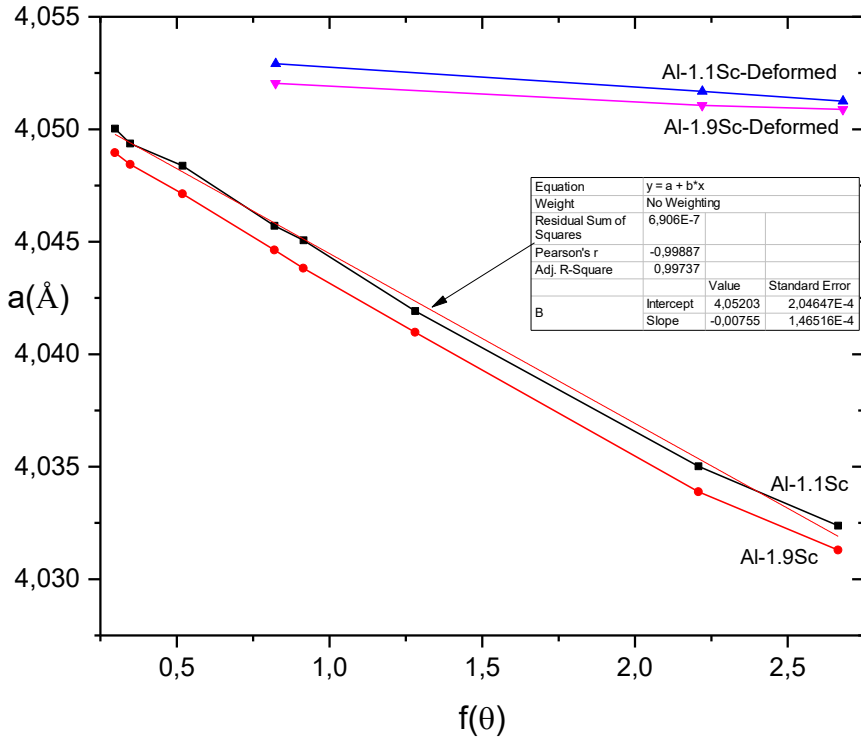
Bu çalışmada güvenilirliği test edilmiş farklı bir yöntem kullanılarak denge örgü parametrelerini hesapladık. Bu yöntemde Bragg açısının θ 'ya göre diferansiyeli $\frac{\Delta d}{d} = -\cot\theta\Delta\theta$ dır. Diğer yandan kübik kristaller için $a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ olduğundan $\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta a}{a} = -\cot\theta\Delta\theta, (\Delta\theta = 2\theta_s - 2\theta_i)$ sonucuna varılır (Cullity, 1966). a_0 'ın en doğru değeri 2θ 'nın en büyük değerlerinde elde edilir. $2\theta = 180^\circ$ için herhangi bir yansıma söz konusu olmadığı için a 'nın doğru değeri ekstrapolasyon yöntemiyle bulunur. a 'ın 2θ 'ya göre değişimi lineer olmadığından bu eğriden elde edilecek a_0 değeri güvenli olmayacaktır. Bu nedenle eğer a 'ın θ 'ya göre herhangi bir trigonometrik fonksiyonuna karşılık a 'ın değişimi lineer hale getirilebilirse elde edilen ekstrapolasyondan a_0 daha doğru olarak elde edilmiş olacaktır. Kübik yapılar için önerilen (6) denklem de lineerlik oluşmamakta. Bu denklemde ki K doğrulama oranı olarak tanımlanan bir sabittir.

$$\frac{\Delta d}{d_0} = \frac{\Delta a}{a_0} = K \cos^2\theta \quad (7)$$

$f(\theta)$ fonksiyonun ise

$$f(\theta) = \frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta} + \frac{\cos^2\theta}{\theta} \right) \quad (8)$$

şeklinde tanımlıdır. XRD verilerinden, $f(\theta)$, örgü parametresinin gerçek değerini belirlemek için kullanılan bu yöntem olarak Nelson–Riley (N–R) tarafından önerilmiştir (İslam, 2023). a_{hkl} değerlerinin $f(\theta)$ ya göre değişimlerinin lineer olduğu görüldü (Şekil 7). Bir örnek olarak Al-1.1Sc alaışımının interpolasyon fonksiyonu $y = 4,05203 - 0,00755f(\theta)$ biçimdedir ve %99,74 doğruluk oranına sahiptir. Buna göre denge örgü parametresinin ekstrapolasyon değeri $4,05203 \text{ \AA}$ dur. Diğer numuneler için de aynı yöntem kullanıldı. Al-1.1Sc ve Al-1.9Sc alaışımalarında Sc artışının örgü parametresini %0,037 azalttığı, buna karşılık deformasyonun %0,02 artırdığı sonucuna ulaşıldı. Elde edilen sonuçlar Tablo3'de verildi. Denklem (7)'den elde edilen grafiğin eğiminden XRD analiz datalarındaki hata oranları (K) sırasıyla 0,0067; 0,005; 0,0016 ve 0,0028 olarak hesaplandı.



Şekil 7: Al-Sc Alaşımları için a 'nın $f(\theta)$ 'ya göre değişimi.

Kristal yapılarda XRD analizi ile elde edilen önemli birçok parametre de atomlar ve iyonlar arasında farklı sembollerle gösterilen bağ uzunlukları ile ilgilidir (Wang, 2014). Bunların ilki ortalama bant uzunluğu (L), olup kübik kristaller için

$$L = a_0 \left[\frac{1}{3} + (0,5 - u)^{0,5} \right]^2 \quad (9)$$

şeklinde tanımlanır. Burada u , atomik veya iyon pozisyon (durum) parametresidir. Kübik yapılar için ideal büyüklük $u = 0,375$ 'dir (Jones ve Humphreys, 2003, Valiev ve Alexverov, 2024). Durum parametresi, literatürde farklı denklemlerle tanımlanmaktadır (İslam, 2023).

$$u = \left[\frac{r_A + R_0}{\sqrt{3}a_0} + 0,25 \right] \quad (10)$$

$$u = \left[\frac{5}{8} - \frac{r_B + R_0}{a_0} \right] \quad (11)$$

Alaşımlarda iyonik yarıçaplar (r_A ve r_B) örgü parametresi ve durum parametresine bağlı olarak aşağıdaki şekilde düzenlenir (Islam, 2023).

$$r_A = \sqrt{3} a_0(u - 0,25) - R_0 \text{ ve } r_B = a_0 \left(\frac{5}{8} - u \right) - R_0 \quad (12)$$

Her iki denklem kübik yapılar için ($u = 0,375$) yeniden düzenlenecek olursa,

$$r_A = 0,2165 a_0 - R_0, \quad r_B = 0,25 a_0 - R_0 \quad (13)$$

elde edilir.

Araştırmacılar iyon yarı çaplarını hesaplamak için aşağıdaki formda yazılabilen eşitlikleri tercih etmişlerdir (Khalaf, 2016).

$$r_B = \frac{1}{2} [f_c(Al^{+3})r(Al^{+3}) + f_c(Sc^{+3})r(Sc^{+3})] \quad (14)$$

Burada f_c ve r sırasıyla ilgili elementlerin atomik kesir oranı ve iyonik yarıçaplarıdır. İyonik yarıçap denklemleri kübik yapılar için $r_A = r_B - 0,03375a_0$ şeklinde düzenlenebilir. Buna göre Al -1.1Scalaşımı için $r_A = 0,53644 \text{ Å}$, $r_B = 0,6667 \text{ Å}$ olarak hesaplandı (Al^{+3} için iyonik yarıçapı $0,535 \text{ Å}$, Sc^{+3} iyonunun yarıçapı $0,885 \text{ Å}$ dur) [2.Ref]. Her iki element Al ve Sc doğada bileşik halinde bulunduğu için ($Al_2 O_3 \cdot 2H_2O$ ve $Sc_2 O_3$) tetrahedral ve octohedral yapılarda Al ve Sc ile bağ yapan O^{-2} iyonu olur ve bu iyonun yarıçapı da $R_0 = 1,32 \text{ Å}$ dur (Chen, 2019).

İyonik yarı çap denklemlerinde u , durum parametresi yok edilerek yapılan basit bir düzenleme ile teorik örgü parametresi (a_{th}) denklem (15) den hesaplanır (Khalaf, 2016; Islam, 2023).

$$a_{th} = \frac{4}{a_0 \sqrt{3}} [(r_A + R_0) + \sqrt{3}(r_B + R_0)] \quad (15)$$

Teorik sonuçlar ile deneysel sonuçlar arasında küçük farklar olmasına rağmen sonuçlar oldukça uyumludur. Araştırmacıların elde ettiği sonuçlarda çoğunlukla teorik sonuçların deneysel sonuçlardan büyük olduğu

gözlemlenmiştir (Yu, Velagin ve Zakharov, 2000; İslam, 2023; Smola, 2007). Teorik örgü parametresi, iyonların ideal sıkı paketlenmiş yapısını ve değerlik durumunu varsayar ve bu nedenle de iyonik yarıçaplara karşılık gelen değerler dikkate alınarak hesaplanır. Teorik hesaplama sadece iyon yarı çaplarına bağlı olduğu için deneysel yöntemle elde edilen örgü parametresi sonuçları daha güvenilirirdir.

İyonik paketleme katsayısı veya birim hücredeki doluluk (fulfillment) derecesi, (α), boşluk parametresi (vacancy) (β), kristal yapının düğüm noktalarında buluna iyonların normalize değerlerinin bir ölçüsüdür. Tolerans faktörü (T) ise, bu tür malzemelerin safsızlıkları hakkında fikir edinmek için bir başka özelliktir ($0,9 < T < 1$). $T > 1$ ise kristal yapıda düzensizlik (bozukluk), $T < 1$ ise kristalin yapının daha iyi olduğu belirtilir (İslam, 2023). Bozulma ve iyileşme merkezi atomdan itibaren başlar. α , β ve T büyüklükleri sırasıyla aşağıdaki denklemler yardımıyla hesaplanarak sonuçlar Tablo 3’de verildi.

$$\alpha = \frac{32\pi}{3a_0^3} [r_A^3 + 2r_B^3 + 4R_0^3] \quad (16)$$

$$\beta = \frac{(a_{th}^3 - a_0^3)}{a_{th}^3} \times 100 \quad (17)$$

$$T = \frac{1}{\sqrt{3}} \left[\frac{r_A + R_0}{r_B + R_0} \right] + \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\frac{R_0}{r_B + R_0} \right] \quad (18)$$

Tablo 3: Al-Sc Alaşımlarının bazı XRD analiz sonuçları.

Örnek	a_0 Å	a_{th} Å	u	T	α	β	$r_{at} = \frac{a\sqrt{2}}{4}$ Å
Al-1.1Sc	4,05203	4,0774	0,3821	1,0374	0,6264	1,635	1,4326
Al-1.9Sc	4,05371	4,0717	0,3877	1,0425	0,6235	1,32	1,4332
Al-1.1Sc(D)	4,05304	4,0866	0,3823	1,0313	0,6268	2,4473	1,4330
Al-1.9Sc(D)	4,05433	4,0905	0,3825	1,0312	0,6297	2,6311	1,4334

Atomlar arası mesafeler; tetrahedral bağ uzunluğu (d_{AL}), oktahedral bağ uzunluğu (d_{BL}), paylaşılan tetragonal kenar (d_{AE}), paylaşılan oktahedral kenar (d_{BE}) ve paylaşılmayan oktahedral kenar (d_{BE}) uzunlukları ve alaşımların atomik yarıçap (r_{alloys}) parametreleri (İslam, 2023; Lakhani, 2014) referanslarına göre hesaplanmıştır. Her bir numune için hesaplanan değerleri Tablo 4’de listelenmiştir. Bu tablodan, ilgili parametrelerin numunelere göre farklılık

gösterdikleri görülmektedir. Bunun nedeni alaşımlardaki Sc oranı ve deformasyon etkisidir. Daha küçük yarı çaplı iyonlar daha büyük yarı çaplı iyonlardan daha yakın bir noktaya gelebilir, bu ise aralarındaki çekim kuvvetini artırarak daha güçlü bir bağ oluşmasına neden olur. Bu kısımda son olarak iç etkileşmenin başladığı minimum yarıçap $r_{int}^2 = \frac{a_0}{2} \sqrt{1,25}$ eşliğinden yaklaşık olarak 0,454 nm olarak hesaplandı (Asta, 1998; Hylve,1992).

Tablo 4: Al-Sc alaşımlarına ait iyonik bağ uzunlukları (Å).

Örnek	d_{AL}	d_{AL}	d_{AE}	d_{AE}	d_{AE}	L(Å)
Al-1.1Sc	0,9273	0,9849	1,5143	1,3508	1,4337	2,3875
Al-1.9Sc	0,9262	0,9818	1,5125	1,3528	1,4343	2,3842
Al-1.1Sc (D)	0,9293	0,9843	1,5175	1,3484	1,4342	2,3881
Al-1.9Sc (D)	0,9303	0,9842	1,5193	1,3476	1,4347	2,3887

Gözeneklilik (P) hesabı için bulk yoğunluğu $\rho_B = \frac{m}{V}$ ve kristal yoğunluğu $\rho_x = \frac{nM}{N_A a_0^3}$ yardımıyla $P = (1 - \frac{\rho_B}{\rho_x})$ eşitliği kullanılarak hesaplandı. Burada, m bulk numunelerin kütlesi, V silindirik biçimli bulk numunelerin hacmi, n birim hacimdeki atom sayısı (fcc için 4), N_A Avagadro sayısıdır. Numunelere ait Poisson oranları gözeneklilik parametresi yardımıyla $\nu = 0,324(1 - 1,043P)$ denkleminde hesaplandı. Elde edilen sonuçlar ve numunelerin molar hacimleri (V_M) Tablo 5’de verildi. Gözeneklilik hem Sc oranına hem de deformasyona bağlı olarak değişmektedir. Poisson oranından ise numunelerin metalik bağ özelliğine sahip oldukları anlaşılr.

Tablo 5: Al-Sc alaşımlarına ait yoğunluklar, gözeneklilik ve Poisson oranları.

Alaşım/(hkl)	ρ_B (gr/cm ³)	ρ_x (gr/cm ³)	$V_M \times 10^{-6}$ (m ³)	%P	ν
Al-1,1Sc	2,6844	2,7505	9,9400	2,4027	0,31588
Al-1,9Sc	2,6888	2,7570	9,9889	2,4752	0,31564
Al-1,1Sc(D)	2,6844	2,7477	9,9502	2,3037	0,31622
Al-1,9Sc(D)	2,6888	2,7558	9,9936	2,4304	0,31579

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Şekil 1 ve Şekil 2’de Al-1.1Sc alaşımlarının sıcaklığa bağlı olarak ölçülen XRD sonuçları ve ısıtma işlem sonrası 25 °C de elde edilen XRD sonuçları görülmektedir. Yapılan analizler sonucunda, tüm sıcaklıklarda kristallerin fcc

yapıda ve (225) uzay gurubunda olduğu görüldü. Sıcaklığa bağlı olarak, sıcaklık arttıkça saçılma açılarının küçüldüğü, sıcaklık deformasyonundan sonra yeniden XRD analiz yapılan, Şekil 2, numunenin yansıma veren düzlemlerinin sınırlı kaldığı da anlaşılmıştır.

Şekil 3’de ortalama Al-1.1Scalaşımının ortalama pik genişliklerinin sıcaklığa göre değişimi görülmektedir. Buna göre pik genişlikleri sıcaklığın artmasıyla farklı dağılımlar göstermiştir. Özellikle 100 °C oldukça sert bir pik dikkat çekmektedir. Bunun nedeni sıcaklığın ani değişimine bağlı olarak alaşım içinde meydana gelen Al₃Sc, AlSc₂ ve Al₂Sc₂ çökeltilerinin yüzeylerdeki yoğunluğunun artmış olmasıdır. Bu çökeltilerin alaşıma mukavemet açısından olumlu katkı verdikleri bilinmektedir (Asta, 1998; Cheng, 2013; Duan, 2014). 100 °C deki XRD sonucundan bu bileşiklerin ara düzlemlerde daha yoğun olduğu anlaşılmaktadır. Sıcaklığın artmasıyla alaşım içindeki bu çökeltilerin kısmen çözündüğünü, pik genişliklerinin artmasıyla anlayabiliriz. Bundan sonra 300 °C de daha küçük bir azalma olmasına rağmen, diğer sıcaklıklarda pik genişliğinin arttığı görülmektedir. Asıl ilginç olan bulgu, oda sıcaklığındaki pik genişliği ile 500 °C pik genişliklerinin çok yakın olmasıdır. Bu iki durumda, teorik olarak, kristalin sertliğinin de çok yakın değerlerde olduğu söylenebilir.

Her bir saçılma açısı için yapılan analizler sonucunda her sıcaklık durumuna ait hesaplanan ortalama kristal örgü parametrelerinin lineer olarak arttığı sonucuna, Şekil 4, ulaşıldı. Ayrıca ilk ölçüm sonucuyla son ölçüm sonuçları arasındaki önemli farkın sıcaklığa bağlı deformasyon etkisinden kaynaklandığı ve ilk üç düzlemden yansıma oluştuğu, deformasyonun etkisiyle alt düzlemlerden yansıma olmadığı sonucuna ulaşıldı. BU hesaplama sonuçlarından sıcaklığa bağlı olarak elde edilen örgü parametresi %99,76 doğruluk oranıyla aşağıdaki şekilde tanımlanır.

$$a_{(T)} = 4,04183 + 1,1753 \times 10^{-4}T \quad (19)$$

Al-1.1Sc alaşımının sıcaklığa bağlı olarak kristal büyüklüğündeki değişimleri deneysel sonuçlara bağlı olarak yukarıdaki (1) denkleminde, D parametresi hesaplanmak suretiyle elde edildi. Pik genişliği ile ters orantılı olan kristal tane boyutlarına ait sonuçlar Şekil 5’de görülmektedir. Bu sonuçlara göre, sıcaklığın artması tanecik boyutunu 400 °C ye kadar artırmış, sonrasında düşürmüştür. 100 °C de en yüksek tanecik boyutuna sahip olan

bu alaşımanın bu sıcaklıktaki sertliğinin de en yüksek olduğu görülmektedir. Çünkü sertlik tanecik boyutuyla doğru orantılı olarak artmaktadır. Elde ettiğimiz deneysel sonuçlar Farklı Sc oranlarındaki Al-Sc alaşımları sonuçları ile mukayese imkanı doğuracağı için oldukça önemlidir. Bir diğer önemli bulgu ise bu alaşımların yüksek sıcaklıklarda sertliklerinin düşük olması bakımından, çünkü tanecik boyutları küçüktür (Cheng, 2013; Phillips, 2013; Cavanaugh, 2007), yüksek sıcaklıklarda kullanılabilir olma özelliklerinin bu Sc oranında da mümkün olabildiği sonucudur. Kristal tanecik boyutlarının küçük olmasından, 600 °C ye kadar, 1.1 Sc oranında Al-Sc alaşımasının iyi derecede kristalleştiği anlaşılr.

KAYNAKÇA

- Asta, M., Foiles, S.M and Quong, A.A, (1998). First-principles calculations of bulk and interfacial thermodynamic properties for fcc-based Al-Sc alloys. *Phys. Rev. B* 57, 11265. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.11265>
- Asta, M. and M and Ozoliņš, V., (2001). Structural, vibrational, and thermodynamic properties of Al Sc alloys and intermetallic compounds, *Phys. Rev. B* 64, 094104. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.094104>
- Bindu, P and Tothomas S., (2014). Estimation of lattice strain in ZnO nanoparticles: X-ray peak profile analysis. *Journal of Theoretical and Applied Physics*. <https://doi.org/10.1007/s40094-014-0141-9>
- Bo, H., Liu, L.B H., Liu L. Hu, J.L., (2017). Experimental study and thermodynamic modeling of the Al-Sc-Zr system. *Computational Materials Science*, Volume 133, 1, Pages 82-92. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2017.02.029>
- Bouhadouzaa, N and Rais, A., (2015). Structural and vibrational studies of $\text{NiAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ferrites (0<x<1). *Ceramics International*. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.05.132>
- Cullity, B.D., (1996) *X- Işınları Difraksiyonu*, İTÜ.
- Cavanaugh, M.K., Birbilis, N., and Buchheit, R.G., (2007). Investigating localized corrosion susceptibility arising from Sc containing intermetallic Al_3Sc in high strength Al-alloys. *Scripta Materialia* Volume 56, Issue 11. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2007.01.036>
- Christian B. F., Albert R.K., and David C.D., (2002). Microstructure and mechanical properties of a 5754 aluminium alloy modified by Sc and Zr additions. *Mater Sci Eng*.
- Cheng, F, Chang and Shiu L.C., (2013). Configurational paths to successful product innovation. *Journal of Business Research*. <https://doi.org/10.1016/j.jbusres.2012.10.006>
- Cory R. W., (2006). The Effects of Scandium and Zirconium Additions on Aluminum Mechanical Properties. *Technology of Ohio University, Master's Theses*.
- Duan, Y.H., Sun, Y., M. J. Peng, M.J., (2014). Ab-initio investigations on elastic properties in L12 structure Al_3Sc and Al_3Y under high pressure. *Journal*

- of Alloys and Compounds 585.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.09.211>
- Gubicza, J., (2014). X-ray Line Profile Analysis in Materials Science, Hungary. <https://doi.org/10.4018/978-1-4666-5852-3>
- İslam, (2022). Structural characteristics, cation distribution, and elastic properties of Cr³⁺ substituted stoichiometric and non-stoichiometric cobalt ferrites. Royal Society of chemistry. <https://doi.org/10.1039/D1RA09090A>
- Hanbücken, M., and Deville, J-P., (2001). Stress and Strain In Epitaxy. Elsevier, Paris.
- Hyland R.W., (1992). Homogeneous nucleation kinetics of Al₃Sc in a dilute Al-Sc alloy,. Metall. Trans. A 23 (7). <https://doi.org/10.1007/BF02647542>
- Royset, J and Ryum. N., (2005). Some comments on the misfit and coherency loss of Al₃Sc particles in Al-Sc alloys. Scripta Materialia 52, 1275-1279. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.02.023>
- Jones, M.J and F.J. Humphreys, F.J., (2003). Interaction of recrystallization and precipitation: The effect of Al₃Sc on the recrystallization behaviour of deformed aluminium. Acta Materialia 51,2149-2159. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(03\)00002-8](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(03)00002-8)
- Kamlesh V. Chandekar, K., and Mohan K, (2018). Size-strain analysis and elastic properties of CoFe₂O₄ nanoplatelets by hydrothermal method. Journal of Molecular Structure. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.09.104>
- Lakhani, K and Assaf, H., (2011). Open innovation and organizational boundaries: Task decomposition, knowledge distribution and the locus of innovation. <https://doi.org/10.2139/ssrn.1980118>
- Lee, S., Utsunomiya, A and Akamatsu, H., (2002). Influence of scandium and zirconium on grain stability and superplastic ductilities in ultrafine-grained Al-Mg alloys. Acta Materialia, 50.553. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(01\)00368-8](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(01)00368-8)
- Marsha E., Dalen, V. and David C., (2005). Effects of Ti additions on the nanostructure and creep properties of precipitation-strengthened Al-Sc alloys. Acta Materialia 53, 4225-4235. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.05.022>

- Morris, D.G., (1998). Mechanical Behaviour of Nanostructured Materials. Trans Tech Publications. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSFo.2>
- Murray J.L., (1998). The Al-Sc (aluminum-scandium) system, J. Phase Equilib. 19 (4), 380. <https://doi.org/10.1007/BF02735058>
- Nembach, E., (2000). Order strengthening: recent developments, with special reference to aluminum-lithium alloys. Prog. Mater. Sci. 45, 275. [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(99\)00009-2](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00009-2)
- Ocak, H.Y., Uçgun, E and Ünal, R., (2013). Experimental and first-principles investigation of the crystal structure of powder metallurgy Al-1.1Sc and Al-2Sc alloys. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 23, 3020-3026. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(13\)62855-1](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(13)62855-1)
- Phillips, M.A., Clemens, B.M and Nix, W.D., (2003). Microstructure and nanoindentation hardness of Al/Al₃Sc multilayers. Acta Materialia Volume 51, Issue 11, 27. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(03\)00128-9](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(03)00128-9)
- Randale, K.M., (2017). Structural, mechanical and elastic properties of Ni_{0.7-x}CoxZn_{0.3}Fe₂O₄ nano-ferrite thick films. Microelectronics International.
- Røyset, J and Ryum. N., (2005). Scandium in aluminium alloys. International Materials Reviews, VOL 50 NO 1. <https://doi.org/10.1179/174328005X14311>
- Smola, B., (2007). Annealing effects in Al-Sc alloys. Materials Science and Engineering A 462 (2007) 370-374. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.11.075>
- Ungar, T and Gubicza J., (2001). Crystallite size distribution and dislocation structure determined by diffraction profile analysis: principles and practical application to cubic and hexagonal crystals. Journal of Applied Crystallography. <https://doi.org/10.1107/S0021889801003715>
- Ungar, T (2007). Characterization of nanocrystalline materials by X-ray line profile analysis. Journal of Materials Science, 42:1584-1593. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0696-1>
- Valiev, R.Z, Salimonenko and Tsenev, D.A (1945). Observations of high strain rate superplasticity in commercial aluminum alloys with ultrafine grain

- sizes. Scripta Materialia, 37. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(97\)00387-4](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(97)00387-4)
- Valiev, R.Z and Alexandrov, İ.V vd, (2024). Synthesis of Bulk Nanostructured Metal Systems, Journal of Materials. https://doi.org/10.1007/978-3-031-31729-3_4
- Yu, A.F, Yelagin, V.İ and Zakharov, V.V., (2000). New Al-Mg-Sc alloys. Materials Science and Engineering A280, 97,101. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(99\)00673-5](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00673-5)
- Xie, J., Shuhong Liu, S., and Zhang, F., (2017). Yong Du, Phase Equilibria of the Al-Sc-Zr Ternary System at 500 C. J. Phase Equilib. Diffus. <https://doi.org/10.1007/s11669-017-0545-8>
- Warren, B.E., (1969). X ray diffraction. Newyork.
- Willey L.A., (1976). Fourier transform infrared spectrophotometer for transmittance and diffuse reflectance measurements atent, USA. <https://doi.org/10.1366/000370276774456642>
- Wen, C. H., Liu, Y and Jiang D. L, (2013). Mechanical and thermodynamic properties of Al₃Sc and Al₃Li precipitatesin Al-Li-Sc alloys from first-principles calculations. Physica B 427. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2013.06.038>
- Wong, M.J., (2014). Development Of Precipitation Hardenable Al-Sc-Zr-Hf Quaternary Alloys Through Thermodynamic Modeling, And Room-Temperture And Elevated Temperture Hardness. Michigan Technological University, Master's Theses.

BÖLÜM 8

OPTOELEKTRONİK UYGULAMALAR İÇİN 1,2,4-OKSADİAZOL TÜREVİNİN TEORİK VE HESAPLAMALI İNCELEMESİ

Prof. Dr. Emine BABUR ŞAŞ¹

DOI: <https://dx.doi.org/10.5281/zenodo.17775357>

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

1. GİRİŞ

1,2,4-oksadiazol türevleri, farmasötik kimya ve malzeme bilimi alanlarında geniş uygulama potansiyeline sahip, beş üyeli aromatik heterosiklik bileşikler sınıfında yer almaktadır. Bu bileşikler, yapılarında bulunan elektronca zengin azot atomları nedeniyle belirgin elektron çekici karakter sergilemekte ve bu özellikleri sayesinde elektron taşıyıcı malzemeler olarak çeşitli teknolojik alanlarda kullanılmaktadır (Biernacki, 2020). 1,2,4-oksadiazol halkasının kendine özgü kimyasal yapısı; yüksek termal kararlılık, üstün kimyasal direnç ve π -konjugasyon sistemleriyle mükemmel uyum gösterme yeteneği gibi özellikleri ile dikkat çekmektedir (Pace, 2015). Bu nitelikler, 1,2,4-oksadiazol çekirdeğini organik elektronik, fotonik sistemler ve sensör teknolojileri açısından oldukça cazip bir yapı bloğu haline getirmektedir (Kulkarni, 2004).

Son yıllarda yapılan çalışmalar, 1,2,4-oksadiazol türevlerinin optoelektronik cihazlarda yüksek performans gösterdiğini açıkça ortaya koymuştur. Özellikle organik ışık yayan diyotlar (OLED'ler), organik güneş pilleri (OSC'ler) ve organik alan etkili transistörler (OFET'ler) gibi organik tabanlı yarı iletken cihazlarda etkin bir şekilde kullanılabilirdikleri rapor edilmiştir (Kulkarni, 2004). Bu bileşiklerin düşük HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) enerji seviyelerine ve geniş bant aralıklarına sahip olmaları, onları elektron taşıyıcı özellikte kılmakta; böylece delik taşıyıcı malzemelerin aksine cihazlarda yük dengesi sağlanmasına önemli katkıda bulunmaktadır (Hebbali ve ark. 2022).

Bununla birlikte, 1,2,4-oksadiazol türevlerinin konjuge sistemlerle kimyasal olarak modifiye edilebilme esnekliği, bu moleküllerin optik ve elektronik özelliklerinin hedefe yönelik olarak ayarlanabilmesine olanak tanımaktadır. Özellikle ışık absorpsiyon ve emisyon davranışlarının moleküler tasarım yoluyla kontrol edilebilmesi, bu tür bileşikler sensör sistemleri, fotolüminesan materyaller ve biyolojik görüntüleme teknolojileri gibi fotofiziksel uygulamalarda değerli hale getirmektedir (Paun ve ark. 2018).

Elektronik ve optik uygulamaların yanı sıra, 1,2,4-oksadiazol türevleri biyolojik açıdan da oldukça dikkat çekici bir bileşik sınıfıdır. Literatürde yer alan pek çok çalışma, bu bileşiklerin antikanser, antimikrobiyal, antienflamatuvar ve antitüberküloz gibi çeşitli biyolojik aktiviteler sergilediğini göstermektedir (Atmaram ve ark. 2022; Biernacki, 2020). Bu biyolojik etkiler,

oksadiazol halkasındaki azot atomlarının ve bağlı fonksiyonel grupların biyomoleküllerle etkileşim kurabilme potansiyeline bağlıdır (Atmaram ve ark. 2022).

Bu çalışmada incelenen 5-(Chloromethyl)-3-methyl-1,2,4-oxadiazole molekülü (5C3M-oxa), 1,2,4-oksadiazol çekirdeği içeren özgün bir türevidir. Molekülün bazı optik özellikleri, üç farklı çözücüde ve gaz fazında yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) yöntemi kullanılarak teorik düzeyde analiz edilmiştir. Çalışma kapsamında molar emilim katsayısı, sönüm katsayısı, kırılma indisi ve optik bant aralığı gibi optik parametreler hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar, 1,2,4-oksadiazol temelli bileşiklerin yeni nesil optoelektronik cihazlarda potansiyel uygulama alanlarına sahip olabileceğini göstermektedir.

Bu çalışmada incelenen 5-(Chloromethyl)-3-methyl-1,2,4-oxadiazole molekülü (5C3M-oxa), 1,2,4-oksadiazol çekirdeği içeren özgün bir türevidir. Molekülün bazı optik özellikleri, üç farklı çözücüde ve gaz fazında yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) yöntemi kullanılarak teorik düzeyde analiz edilmiştir. Çalışma kapsamında molar emilim katsayısı, sönüm katsayısı, kırılma indisi ve optik bant aralığı gibi optik parametreler hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar, 1,2,4-oksadiazol temelli bileşiklerin yeni nesil optoelektronik cihazlarda potansiyel uygulama alanlarına sahip olabileceğini göstermektedir.

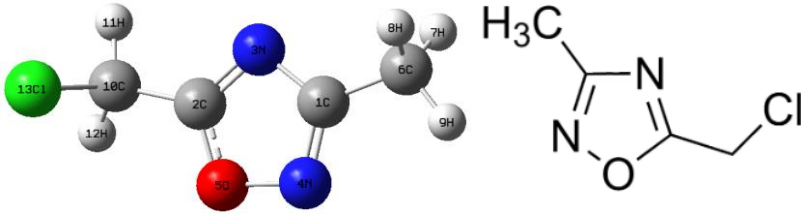
2. HESAPLAMA DETAYLARI

5C3M-oxa molekülünün optik parametrelerini teorik olarak incelemek için B3LYP fonksiyoneli (Hohenberg ve Kohn 1964; Becke 1988) ve molekülün optimizasyonunu sağlamak için 6-311++G(d,p) baz setini kullandık. Molekülün DMSO, ACE, THF ve gaz fazındaki emilim spektrumlarını hesaplamak için TD-DFT yöntemini kullandık. Optik parametreleri, program çıktı dosyalarından alınan verilerle ve bazı denklemler kullanılarak elde edildi. GAUSSIAN09 paket programı ile molekül için gerekli tüm hesaplamaları gerçekleştirdik (Frisch ve ark. 2009).

3. ARAŞTIRMA VE BULGULAR

5-(chloromethyl)-3-methyl-1,2,4-oxadiazole molekülünün en kararlı yapısı, C1 simetrisine ve düzlemsel bir halka yapısına sahiptir. Şekil 1 molekülün geometrik yapısını göstermektedir. Molekülün optimizasyonundan sonra, B3LYP fonksiyoneli ve 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak elde edilen

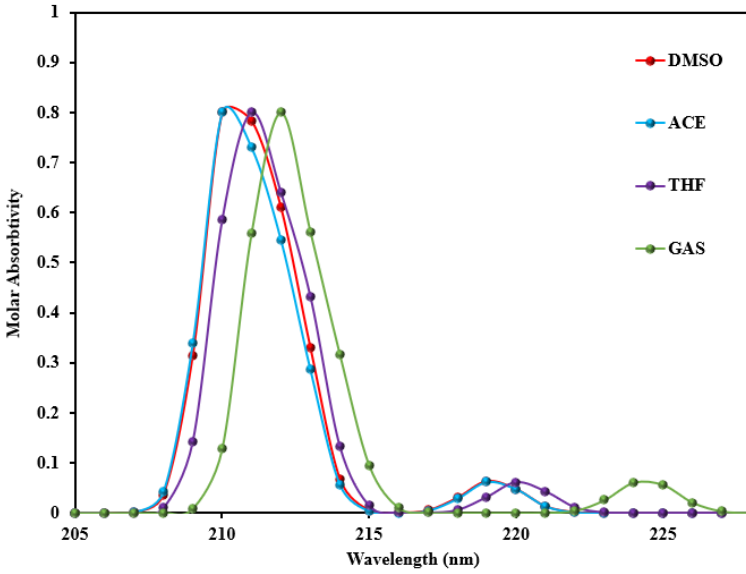
çıkış dosyasından UV-Vis spektrumu çizildi. Bu, uyarılmış durumları ve bant yapılarını incelemek için kullanıldı. Şekil 2, DMSO, ACE, THF çözücüsü ve gaz fazında hesaplanan spektrumları gösterir.



Şekil 1. 5C3M-oxa organik molekülünün geometrik yapısı.

Hesaplanan UV spektrumlarında, maksimum ve minimum birer tepe izlenmiştir. DMSO ve ACE çözücüsünde 210 ve 219 nm de olmak üzere aynı değerler elde edilmiştir. THF çözücüsünde 211 ve 220 nm de gaz fazında ise 212 ve 225 nm değerlerinde pikler elde edilmiştir. Bu aralık yakın UV bölgesi olarak bilinmektedir.

Optik absorpsiyon ölçümleri, incelenen numunenin doğrudan ve dolaylı enerji aralıklarını, optik absorpsiyon katsayısını ve bant yapısını belirlemek için kullanılan en yaygın tekniklerden biridir. Bu bağlamda, farklı çözücülerde 5C3M-oxa molekülü için absorpsiyon katsayısı (α), molar sönüm katsayısı (k), optik bant aralığı (E_g) ve kırılma indisi (n) gibi bazı optik parametreler elde ettik.

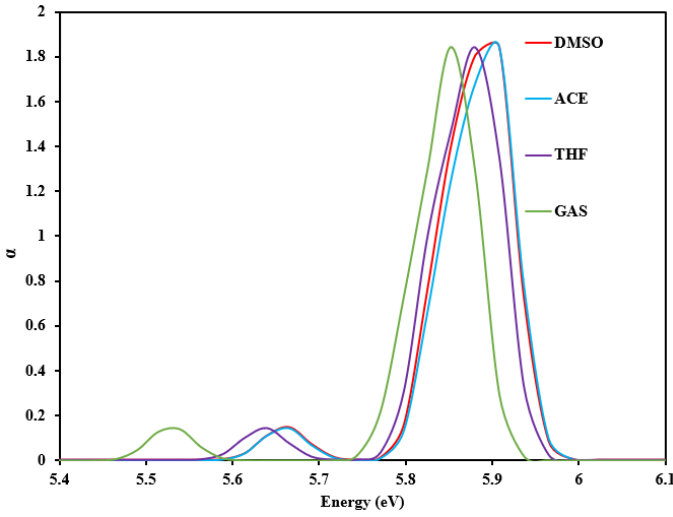


Şekil 2. 5C3M-oxa organik molekülünün dalga boyuna bağlı emilim spektrumları. Absorbsiyon katsayısı (α)

$$\alpha = \frac{2.303 \cdot Abs}{d}$$

Şeklinde ifade edilir. Burada “Abs” absorbans değerlerini ve “d” ise optik numune uzunluğu göstermektedir. Gaz fazı ve farklı çözücülere ait absorpsiyon katsayısının grafiği Şekil 3’te verilmiştir.

Bu şekilde aralarında çok az fark olmasına rağmen (normalize edilmemiş durumda) THF çözücüsündeki katsayı değeri diğer çözücülerden daha yüksek bulunmuştur. Bu, geçişin (~ 5.88 eV) doğrudan bir elektronik geçişe karşılık gelmesi gerektiği ve bu durumun özelliklerinin elektriksel iletkenlikten sorumlu oldukları için önemli olduğu anlamına gelir.



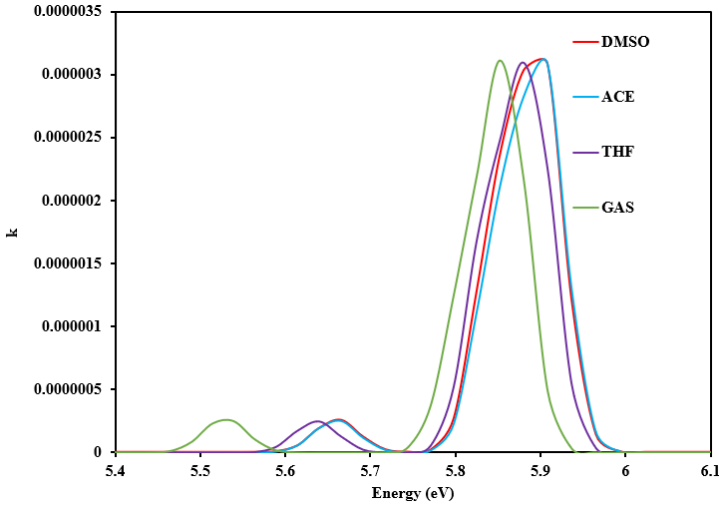
Şekil 3. 5C3M-oxa organik molekülünün absorpsiyon katsayısı

Bu şekilde aralarında çok az fark olmasına rağmen (normalize edilmemiş durumda) THF çözücüsündeki katsayı değeri diğer çözücülerden daha yüksek bulunmuştur. Bu, geçişin (~ 5.88 eV) doğrudan bir elektronik geçişe karşılık gelmesi gerektiği ve bu durumun özelliklerinin elektriksel iletkenlikten sorumlu oldukları için önemli olduğu anlamına gelir.

Absorpsiyon katsayısına bağlı olarak ifade edilen molar sönüm katsayısı (k)

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi}$$

Şeklinde ifade edilir. Burada λ , dalgaboyu değerleridir ve elde edilen grafik Şekil 4'te verilmiştir.



Şekil 4. 5C3M-oxa organik molekülünün molar sönüm katsayısı

Şekil 4’te molar sönüm katsayısı spektrumuyla absorpsiyon katsayısı spektrumlarının aynı görünüme sahiptir. Bu grafikteki en yüksek değerin $3.09 \cdot 10^{-6}$ olduğu görülmektedir.

Malzemenin kırılma indisleri, gelen ışık huzmesinin dalga boyundaki değişime bağlı olarak değişir. Malzemenin kırılma indisleri, optik ve optoelektronik uygulamalar gibi belirli uygulamalarda kullanılmadan önce değerlendirilmesi gereken önemli bir fiziksel özelliktir. Eg’ye bağlı olarak ifade edilen, Moss, Ravindra, Reddy, Kumar-Singh ve Hervé-Vandamme gibi bazı denklemler bu parametre (n) için kullanılabilir (Sas ve ark. 2020; Akinlami ve Olateju 2012).

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

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

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

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

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

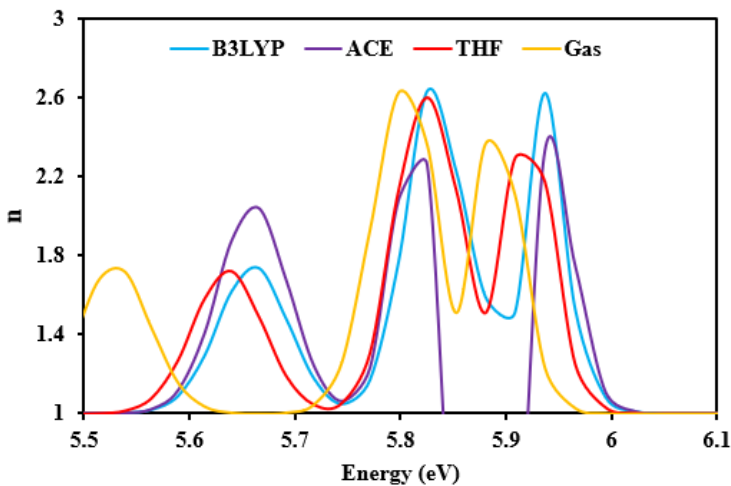
Burada A, iyonlaşma enerjisini ve B ise sabit bir değeri göstermektedir (A=13,6 eV, B=3,47 eV).

Kırılma indisi yukarıdaki denklemlerin yanı sıra yansıma (R) ifadesine bağlı olarak aşağıda verilen denklem ile elde edilebilir.

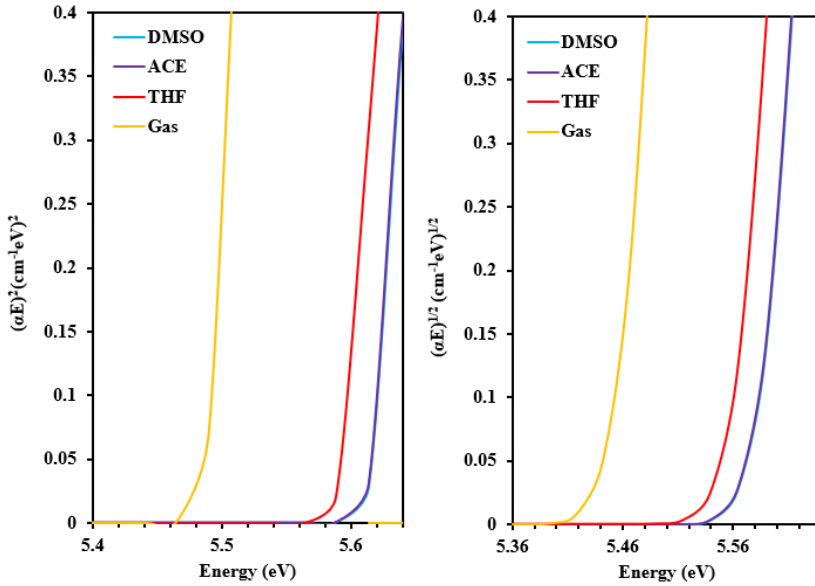
$$n = \frac{1 + R}{1 - R} + \sqrt{\frac{4R}{(1 - R)^2} - k^2}$$

Burada k ise molar sönüm katsayısıdır ve bu ifadeden elde edilen spektrum Şekil 5'te çizildi.

5C3M-oxa organik molekülü için kırılma indisi gaz fazında 5.51 eV da 1.68 değerine sahiptir. Kullanılan çözücülerde ise bu değer DMSO'da 1.61 (5.63 eV), ACE'de 1.87 (5.63 eV) ve 1.58 (5.61 eV) olarak Şekil 5'te görülmektedir. Bu sonuçlar, n değerlerinin NUV bölgesinde yaklaşık 1,6 ila 1,9 arasında değiştiğini göstermektedir. Bu değerler malzemenin non-lineer optik bir malzeme olarak kullanılamayacağını göstermektedir. Saf malzeme katkılanarak bu değerlerin arttırılması sağlanabilir.



Şekil 5. 5C3M-oxa organik molekülünün kırılma indisi spektrumu



Şekil 6. 5C3M-oxa organik molekülünün doğrudan ve dolaylı optik bant aralığı

Bir elektronun iletim bandına yükselmesi için gereken enerji miktarı, band aralığı olarak bilinir. Bu bant aralığı, yalıtkanlar, yarı iletkenler ve iletkenleri birbirinden ayırır. Yarı iletken malzemeler, optik ve optoelektronik alanlarda kullanılır. Bant yapısı ve bant aralığı, Tauc denklemiyle belirlenebilir (Tauc ve Menth 1972; Sas ve ark. 2018).

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

Gelen fotonun enerjisi, optik bant aralığı ve bant durumu bu denklemi etkiler. s in değerine bağlı olarak, band durumları doğrudan ve dolaylı geçişler olarak bulunur. Optik bant aralığını ve bant aralığının türünü belirlemek için doğrudan ve dolaylı geçiş grafiğinin eğimlerinden E_g değerleri hesapladık.

Şekil 6'da doğrudan geçiş bant yapısında B3LYP fonksiyoneli ile hesaplanan çözücülerden (DMSO, ACE, THF ve Gaz) elde edilen E_g değerleri sırasıyla 5.58, 5.58, 5.56 ve 5.46 eV dur. Dolaylı geçiş bant yapısında elde edilen E_g değerleri aynı sırayla 5.53, 5.53, 5.51 ve 5.41 eV olarak bulunmuştur. Bu değerler, yarıiletken fiziğinde veya optoelektronik malzemelerde kullanılabilmesi için çok geniş bir aralıktır.

4. SONUÇ

Bu çalışmada, 5-(Chloromethyl)-3-methyl-1,2,4-oxadiazole (5C3M-oxa) molekülünün optik özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) ve TD-DFT yöntemleri kullanılarak teorik düzeyde incelenmiştir. Molekülün optimize edilmiş yapısının C_1 simetrisinde ve halka yapısının düzlemsel olduğu görülmüştür. UV-Vis absorpsiyon hesaplamaları sonucunda, molekülün gaz fazında ve farklı çözücülerde (DMSO, ACE, THF) yakın UV bölgesinde absorpsiyon gösterdiği tespit edilmiştir. THF çözücüsünde absorpsiyon katsayısının diğer ortamlara kıyasla bir miktar daha yüksek bulunması, bu fazda elektron geçişlerinin daha etkin gerçekleştiğini ortaya koymaktadır.

Optik parametrelerin incelenmesi sonucunda, molar sönüm katsayısı ve kırılma indisi değerlerinin optoelektronik uygulamalar için önemli bilgiler sunduğu belirlenmiştir. Kırılma indisi değerlerinin NUV bölgesinde 1,6–1,9 aralığında olması, 5C3M-oxa'nın lineer optik davranış gösterdiğini ve güçlü non-lineer optik performans için saf malzemenin uygun katkılarla modifiye edilmesi gerektiğini işaret etmektedir. Ayrıca, Tauc grafikleri üzerinden belirlenen doğrudan ve dolaylı bant aralığı enerjilerinin sırasıyla ~5.56–5.58 eV ve ~5.51–5.53 eV arasında yer alması, bu bileşiğin geniş bant aralıklı bir yarıiletken karakterine sahip olduğunu kanıtlamaktadır.

Elde edilen tüm bulgular birlikte değerlendirildiğinde, 5C3M-oxa molekülünün yüksek bant aralığı ve güçlü elektron çekici karakteri sayesinde özellikle elektron taşıyıcı tabakalar başta olmak üzere yeni nesil optoelektronik cihazlarda potansiyel bir aday olabileceği sonucuna varılmıştır.

KAYNAKÇA

- Akinlami, J. O., & Olateju, I. O. (2012). Reflection coefficient and optical conductivity of gallium nitride GaN. *Semiconductor physics, quantum electronics & optoelectronics*, (15, № 3), 281-284.
- Atmaram, U. A., & Roopan, S. M. (2022). Biological activity of oxadiazole and thiadiazole derivatives. *Applied microbiology and biotechnology*, 106(9), 3489-3505.
- Becke, A. D. (1988). A new mixing of Hartree-Fock and local density functional in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism. *Phys. Rev*, 38, 3098-3100.
- Biernacki, K., Daško, M., Ciupak, O., Kubiński, K., Rachon, J., & Demkowicz, S. (2020). Novel 1, 2, 4-oxadiazole derivatives in drug discovery. *Pharmaceuticals*, 13(6), 111.
- Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., ... & Fox, D. J. (2009). Gaussian 09, rev. D. 01. *Gaussian Inc.: Wallingford, CT, USA*.
- Hebbali, R., Mekelleche, S. M., & Zaitri, L. K. (2022). Computational study of optoelectronic properties of oxadiazole-based compounds for organic light emitting diodes. *Molecular Physics*, 120(14), e2103467.
- Hohenberg, P., & Kohn, W. J. P. R. (1964). Density functional theory (DFT). *Phys. Rev*, 136(1964), B864.
- Kulkarni, A. P., Tonzola, C. J., Babel, A., & Jenekhe, S. A. (2004). Electron transport materials for organic light-emitting diodes. *Chemistry of materials*, 16(23), 4556-4573.
- Pace, A., Buscemi, S., Piccionello, A. P., & Pibiri, I. (2015). Recent advances in the chemistry of 1, 2, 4-oxadiazoles. *Advances in Heterocyclic chemistry*, 116, 85-136.
- Paun, A., Hadade, N. D., Paraschivescu, C. C., & Matache, M. (2016). 1, 3, 4-Oxadiazoles as luminescent materials for organic light emitting diodes via cross-coupling reactions. *Journal of Materials Chemistry C*, 4(37), 8596-8610.
- Sas, E. B., Kurban, M., Gündüz, B., & Kurt, M. (2018). Photophysical, spectroscopic properties and electronic structure of BND: Experiment and theory. *Synthetic Metals*, 246, 39-44.

- Sas, E. B., Tanış, E., Gündüz, B., & Kurt, M. (2020). Comparison of theoretical and experimental electronic and optoelectronic properties of HPS compound. *Materials Research Express*, 6(12), 126210.
- Tauc, J., & Menth, A. (1972). States in the gap. *Journal of non-crystalline solids*, 8, 569-585.
- Xue, Q., Bi, F. Q., Zhang, J. L., Wang, Z. J., Zhai, L. J., Huo, H., ... & Zhang, S. Y. (2020). A family of energetic materials based on 1, 2, 4-oxadiazole and 1, 2, 5-oxadiazole backbones with low insensitivity and good detonation performance. *Frontiers in chemistry*, 7, 942.

BÖLÜM 9

4-(ALDOKSİMO)BENZENAMİDOKSİM MOLEKÜLÜNÜN BAZI ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL VE TEORİK SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLERLE ARAŞTIRILMASI

Prof. Dr. Tevfik Raci SERTBAKAN¹

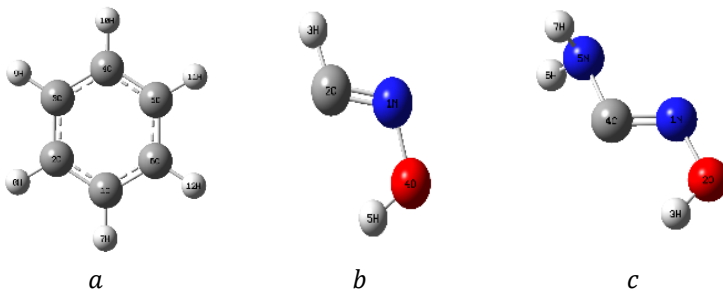
DOI: <https://dx.doi.org/10.5281/zenodo.17775365>

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

1. GİRİŞ

Bu çalışma, 4-(Aldoksimo)benzenamidoksim molekülünün (4AL-BENAMD) bazı özelliklerinin teorik ve deneysel olarak verildiği ilk çalışmadır. Bu molekül ile ilgili ilk olarak FT-IR spektrumu $4000 - 500 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında kaydedildi. Daha sonra teorik çalışmalara geçildi. İlk olarak Yoğunluk Fonksiyon Teorisi B3LYP yöntemi ve 6-31G(d,p) baz seti kullanılarak geometrik optimizasyon yoluyla konformasyon analizi yapıldı. Sonrasında spektroskopik ve yapısal yoğunluk fonksiyon teorisi çalışmalarına geçildi. Bu kapsamda, Gaussian09 paket programında yer alan Yoğunluk Fonksiyon Teorisindeki B3LYP yöntemi 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), cc-PVDZ, cc-PVTZ ve LAN2LDZ baz setleri kullanılarak moleküle ait geometrik parametreler ve titreşim frekansları hesaplandı. Hesaplanan titreşim frekansları deneysel değerlerle karşılaştırıldı. Bu çalışmada ayrıca moleküler yörünge (HOMO&LUMO) ve moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) hesapları da yapıldı. Son olarak 4AL-BENAMD molekülünün termodinamik özellikleri B3LYP/6-311G(d,p) baz seti ile hesaplandı. Bu teorik hesaplamaların hepsi molekülün gaz hali için ilk kez yapılmıştır.

4AL-BENAMD molekülü $C_8H_9N_3O_2$ formülüne sahip olup toz halinde ve beyaz renklidir. Bu molekülün merkezinde benzen molekülü vardır (Şekil 1-a). Benzen molekülündeki karşılıklı karbon atomlarında bulunan hidrojen atomları koparılmış, bunların yerine birine aldoksim ($H - C = N - OH$) grubu (Sahyoun ve ark. 2019) (Şekil 1-b), diğerine amidoksim ($NH_2 - C = N - OH$) grubu (Sahyoun ve ark. 2019) (Şekil 1-c) eklenerek sentezlenmiştir (Şekil 2).

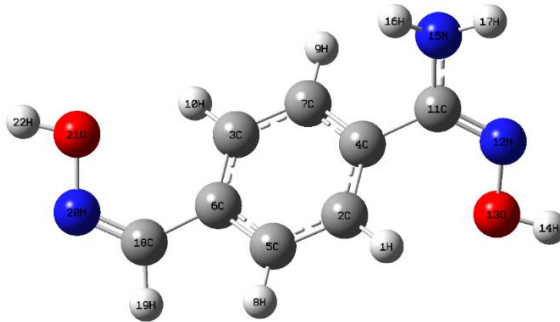


Şekil 1: Benzen (a), Aldoksim (b) ve Amidoksim (c) molekülleri

4AL–BENAMD molekülünde merkez molekül olan benzen molekülü ile ilgili ilk çalışma Wilson tarafından yapılmıştır (Wilson 1934). Altı karbon ve altı hidrojen atomlarından oluşan benzen molekülü düzgün altıgen yapıdadır. Bu molekül ile ilgili doksanlı yıllardan itibaren bazı titreşimsel spektroskopi çalışmaları yapılmıştır (Kasap ve Kantarcı 1997, Şenyel ve ark. 2001, Kantarcı ve ark. 2005).

Başlık molekülünde, benzen molekülüne bağlı olan amidoksim molekülü ile ilgili pek çok çalışma vardır. Amidoksim bileşiklerini sentezlemek 4AL–BENAMD molekülünde olduğu gibi kolaydır. Amidoksim molekülü ile bir çok biyolojik çalışmaların yanı sıra, koordinasyon kimyası (Bolotin ve ark. 2016) ve malzeme kimyası (Tamada ve ark. 2004, Seko ve ark. 2005) gibi alanlarda da çalışmalar mevcuttur. Bu molekülü ile ilgili kardiyotonik ve antiartritik ilaç çalışmaları da vardır (Sahyoun ve ark. 2019).

4AL–BENAMD molekülü (Şekil 2) ile ilgili kuantum mekaniksel bir çalışma 3–(Aldoksimo)benzenamidoksim (3AL–BENAMD) molekülü ile yapılmıştır (Sertbakan 2024). Bu çalışmada 4AL–BENAMD molekülü ile teorik ve deneysel incelemeler yapıldı ve 3AL–BENAMD molekülü ile ilgili yapılan çalışma (Sertbakan 2024) ile karşılaştırıldı. 4AL–BENAMD molekülünün moleküler yapısı, titreşim frekansları ve spektroskopik özellikleri tanımlandı. Bu molekülün FT-IR spektrumu alınarak deneysel spektroskopik çalışma da yapılmıştır.



Şekil 2: 4–(Aldoksimo)benzenamidoksim molekülü

2. DENEYSEL ÇALIŞMA

Sigma-Aldrich firmasından satın alınan 4AL–BENAMD molekülünün polisitren molekülünün titreşim modları kullanılarak kalibre edilen FT-IR spektrumu, Perkin Elmer FT-IR sistemi Spectrum BX spektrometresi ile oda sıcaklığında, $4000 - 500 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde, $10 \text{ cm}^{-1}/dk$ tarama hızı ve 4 cm spektral çözünürlük ile kaydedildi.

3. HESAPLAMALAR

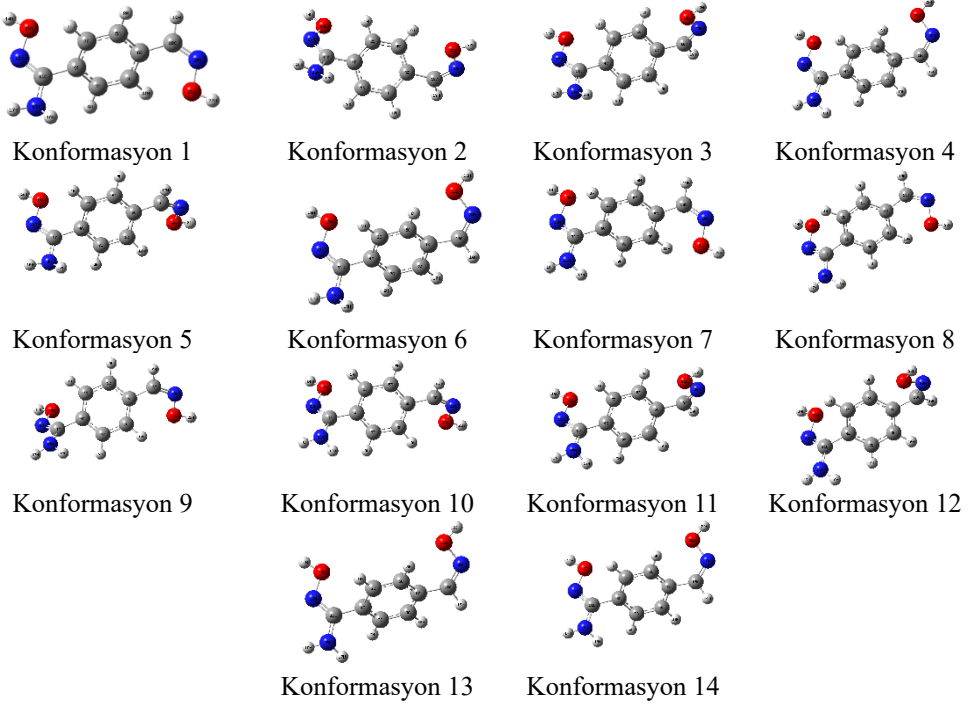
4AL–BENAMD molekülünün geometrik optimizasyonu, geometrik parametreleri, titreşim frekansları ve termodinamik özellikleri Gaussian09 paket programı kullanılarak hesaplandı. Bu hesaplamalar paket programda bulunan DFT/B3LYP metodu 6–31G(d,p), 6–311G(d,p), cc–PVDZ, cc–PVTZ ve LAN2LDZ baz setleri ile yapıldı (Frish ve ark. 2009).

4AL–BENAMD molekülünün konformasyon analizi DFT/B3LYP yöntemi 6–31G baz seti kullanılarak yapıldı. Molekül için olası 14 farklı geometri Şekil 3’te, bu geometrilerin taban durum enerji değerleri de Tablo 1’de verilmiştir. Tablodaki değerlere bakıldığında en kararlı yapının Konformasyon 1 geometrik yapısı olduğu görülür. Teorik hesapların tümü Konformasyon 1 yapısı kullanılarak yapıldı. Molekül optimize edildikten sonra molekülün geometrik parametreleri, titreşim frekansları ve spektroskopik bazı özellikleri hesaplandı.

Başlık molekülünün titreşimlerinin normal mod işaretlemeleri Gaussview5.08 programında yer alan potansiyel enerji dağılımı hesaplamaları (PED) kullanılarak yapıldı (Frish ve ark. 2009). Titreşim frekansları ölçekleme faktörleri ile ölçeklendirildi (<http://cccbdb.nist.gov/vibscalejust.asp>). Ölçekleme faktörleri: 6–31G(d,p) temel seti için 0,961, 6–311G(d,p) temel seti için 0,967, cc–PVQDZ temel seti için 0,970, cc–PVQ TZ temel seti için 0,965 ve LAN2LDZ temel seti için 0,961.

4AL–BENAMD molekülünün en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbital (LUMO) enerjileri ile birlikte elektronik geçişler, elektronegatiflik, kimyasal sertlik, kimyasal potansiyel ve elektrofiliyet indeksi gibi özellikleri zamana bağlı yoğunluk fonksiyon teorisi yöntemi (TD-DFT) ile hesaplandı. Ek olarak aynı molekülün Gaussian09 paket programı B3LYP metodu, 6–311G(d,p) temel seti kullanılarak moleküler

elektrostatik potansiyel haritaları (MEP) çizilerek yorumlandı. Daha sonra molekülün termodinamik özellikleri hesaplandı.



Şekil 3: 4-(Aldoksimo)benzenamidoksim molekülünün konformasyonları

Tablo 1: 4-(Aldoksimo)benzenamidoksim molekülünün konformasyon taban durum enerjileri (B3LYP/6-31G)

Konformasyon No	Taban Durum Enerji (a. u.)	Konformasyon No	Taban Durum Enerji (a. u.)
1	-624.654950358	8	-624.653159672
2	-624.654460829	9	-624.652962801
3	-624.654465041	10	-624.653053061
4	-624.654921581	11	-624.652700294
5	-624.654863403	12	-624.652682790
6	-624.654587115	13	-624.652787564
7	-624.653164901	14	-624.652719190

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Geometrik Parametreler

Moleküllerin geometrik parametreleri temel olarak, moleküllerin atomları arası mesafe, bağ açıları ve dihedral açılarıdır. 4AL-BENAMD molekülünün geometrik parametreleri Gaussian09 paket programı B3LYP yöntemi 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), cc-PVDZ, cc-PVTZ ve LAN2LDZ baz setleri ile hesaplandı. Başlık molekülümüze benzer bir molekül (3-(Aldoksimo)benzenamidoksim) ile geometrik parametre çalışması 2024 yılında yapılmıştır (Sertbakan 2024). Hesaplamalarımız yapılan bu çalışma ile karşılaştırılmıştır (Tablo 2 – a ve Tablo 2 – b).

4AL-BENAMD molekülünün özel bağları N–O ve O–H bağlarıdır. Bu bağ uzunlukları referans çalışmasıyla karşılaştırıldığında (Sertbakan 2024), 6-311G(d,p) baz seti ile yapılan çalışmalarda, N–O bağları için 1.413 – 1.415 Å ve 1.399 – 1.399 Å değerleri görülmüştür (Tablo 2 – a). O–H bağları için ise bu değerler 0.961 – 0.961 Å ve 0.962 – 0.962 Å olarak hesaplanmıştır (Tablo 2 – a).

Başlık molekülünde C–C, C–H, C–N ve N–H bağ uzunlukları için hesaplar da yapıldı. Bu bağ uzunluk değerleri 3AL-BENAMD molekülündeki (Sertbakan 2024) değerler ile karşılaştırıldı. 6-311G(d,p) baz seti ile yapılan hesap değerleri bağlar özelinde tek tek verilebilir. C–C bağlarında ortalama değerler başlık molekülü için 1.385 – 1.467 Å, referans molekülü için ise 1.389 – 1.488 Å değerleri arasındadır. C–H bağ uzunluklarının 1.385 – 1.467 Å ve 1.389 – 1.488 Å değerleri arasında olduğu görülmektedir. Benzer şekilde C–N ve N–H bağ uzunluklarında da karşılaştırmalı bu değerler birbirine çok yakındır. Hesaplanan bu sonuçlardan anlaşıldığı üzere 4AL-BENAMD molekülünün geometrik parametrelerinden olan bağ uzunluk değerleri literatürdeki değerler ile uyum içindedir.

Yapılan bu hesaplar kinolin türevi moleküllerin bundan sonraki çalışmalarına referans mahiyetindedir;denilebilir.

4AL-BENAMD molekülü için bağ açıları ve dihedral açıları ile ilgili hesapladığımız değerlere baktığımızda 2024'te çalışılan 3AL-BENAMD molekülü (Sertbakan 2024) ve literatürdeki diğer organik moleküller için yapılan teorik çalışmalarla benzer sonuçlar elde ettiğimiz görülmüştür (Tablo 2 – b).

Tablo 2 – a: 4-(Aldoksimo)benzenamidoksim molekülünün optimize edilmiş atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları (B3LYP)

Parametre	Teorik (B3LYP)					(Sertbakan 2024)
	6-31G(d,p)	6-311G(d,p)	cc-pVDZ	cc-pVTZ	Lan2LDZ	6-311G(d,p)
Bağ uzunluğu (Å ⁰)						
H ₁ -C ₂	1.082	1.080	1.088	1.078	1.083	1.077
C ₂ -C ₄	1.405	1.402	1.408	1.399	1.415	1.400
C ₂ -C ₅	1.388	1.385	1.390	1.382	1.399	1.405
C ₃ -C ₆	1.409	1.406	1.410	1.403	1.420	1.389
C ₃ -C ₇	1.391	1.389	1.393	1.386	1.402	1.390
C ₃ -H ₁₀	1.080	1.078	1.086	1.076	1.081	1.084
C ₄ -C ₇	1.405	1.402	1.408	1.399	1.416	1.402
C ₄ -C ₁₁	1.485	1.485	1.486	1.483	1.492	1.488
C ₅ -C ₆	1.409	1.407	1.411	1.404	1.420	1.405
C ₅ -H ₈	1.087	1.085	1.093	1.083	1.088	1.085
C ₆ -C ₁₈	1.468	1.467	1.469	1.464	1.472	1.468
C ₇ -H ₉	1.085	1.083	1.091	1.081	1.087	1.080
C ₁₁ -N ₁₂	1.292	1.287	1.293	1.284	1.318	1.287
C ₁₁ -N ₁₅	1.401	1.400	1.405	1.396	1.397	1.398
N ₁₂ -O ₁₃	1.416	1.413	1.409	1.414	1.466	1.415
O ₁₃ -H ₁₄	0.966	0.961	0.967	0.961	0.980	0.961
N ₁₅ -H ₁₆	1.014	1.012	1.012	1.010	1.010	1.018
N ₁₅ -H ₁₇	1.014	1.012	1.012	1.010	1.012	1.012
C ₁₈ -H ₁₉	1.090	1.088	1.096	1.086	1.091	1.088
C ₁₈ -N ₂₀	1.286	1.282	1.288	1.277	1.307	1.281
N ₂₀ -O ₂₁	1.401	1.399	1.395	1.399	1.453	1.399
O ₂₁ -H ₂₂	0.967	0.962	0.968	0.962	0.981	0.962
Bond Angles (°)						
H ₁ -C ₂ -C ₄	119.628	119.628	119.616	119.741	119.531	119.363
H ₁ -C ₂ -C ₅	120.245	120.236	120.161	120.093	120.394	119.755
C ₄ -C ₂ -C ₅	120.123	120.135	120.222	120.166	120.072	120.876
C ₆ -C ₃ -C ₇	120.290	120.301	120.350	120.337	120.109	120.337
C ₆ -C ₃ -H ₁₀	119.761	120.732	119.621	119.923	119.414	120.703
C ₇ -C ₃ -H ₁₀	119.949	119.966	120.029	119.740	120.476	119.914
C ₂ -C ₄ -C ₇	118.444	118.470	118.201	118.428	118.635	119.749
C ₂ -C ₄ -C ₁₁	122.129	122.073	122.547	121.921	121.957	119.589
C ₇ -C ₄ -C ₁₁	119.382	119.423	119.228	119.620	119.384	121.551
C ₂ -C ₅ -C ₆	121.751	121.724	121.822	121.761	121.574	118.372
C ₂ -C ₅ -H ₈	119.132	119.128	119.058	119.058	119.183	125.080
C ₆ -C ₅ -H ₈	119.116	119.149	119.120	119.130	119.242	116.547
C ₃ -C ₆ -C ₅	117.944	117.946	117.825	117.761	118.212	120.906
C ₃ -C ₆ -C ₁₈	125.776	125.444	125.379	125.667	125.130	119.764
C ₅ -C ₆ -C ₁₈	116.528	116.610	116.796	116.471	116.658	119.330
C ₃ -C ₇ -C ₄	121.445	121.420	121.574	121.442	121.392	119.917
C ₃ -C ₇ -H ₉	119.628	119.620	119.521	119.481	119.346	120.482
C ₄ -C ₇ -H ₉	118.918	118.953	118.897	118.070	119.239	119.599
C ₄ -C ₁₁ -N ₁₂	128.942	128.650	129.227	128.393	128.864	128.598
C ₄ -C ₁₁ -N ₁₅	115.490	115.503	115.396	115.583	116.020	115.536
N ₁₂ -C ₁₁ -N ₁₅	115.512	115.777	115.314	115.947	115.101	115.806
C ₁₁ -N ₁₂ -O ₁₃	113.222	113.547	113.632	113.538	112.456	113.541
N ₁₂ -O ₁₃ -H ₁₄	101.175	101.401	101.193	101.560	102.099	101.334
C ₁₁ -N ₁₅ -H ₁₆	113.784	114.106	112.890	114.384	119.542	114.461
C ₁₁ -N ₁₅ -H ₁₇	111.468	111.879	110.631	112.293	117.456	112.217
H ₁₆ -N ₁₅ -H ₁₇	111.877	112.197	110.519	112.358	118.213	112.631
C ₆ -C ₁₈ -H ₁₉	115.240	115.288	115.389	115.176	115.904	115.199
C ₆ -C ₁₈ -N ₂₀	133.601	133.529	133.456	133.679	133.472	133.596
H ₁₉ -C ₁₈ -N ₂₀	111.159	111.183	111.156	111.145	110.623	111.205
C ₁₈ -N ₂₀ -O ₂₁	113.936	114.290	113.992	114.419	113.478	114.243
N ₂₀ -O ₂₁ -H ₂₂	101.966	102.139	101.867	102.219	103.029	102.196

Tablo 2 – b: 4-(Aldoksimo)benzenamidoksim molekülünün optimize edilmiş dihedral açıları (B3LYP)

Parametre	Teorik (B3LYP)				(Sertbakan 2024)
	6-311G(d,p)	6-311G(d,p)	cc-pVDZ	cc-pVTZ	6-311G(d,p)
Dihedral Angles (°)					
H ₁ -C ₂ -C ₄ -C ₇	179.6	179.3	179.4	179.6	178.6
H ₁ -C ₂ -C ₄ -C ₁₁	-2.9	-2.6	-2.4	-2.5	-3.2
C ₅ -C ₂ -C ₄ -C ₇	-0.2	-0.4	-0.5	-0.3	-0.9

C ₅ -C ₂ -C ₄ -C ₁₁	177.4	177.7	177.7	177.7	177.3	-178.4
H ₁ -C ₂ -C ₅ -C ₆	-179.4	-179.0	-179.2	-179.2	-178.7	179.5
H ₁ -C ₂ -C ₅ -H ₈	0.6	0.8	0.6	0.6	0.96	-0.4
C ₄ -C ₂ -C ₅ -C ₆	0.4	0.6	0.7	0.6	0.7	0.3
C ₄ -C ₂ -C ₅ -H ₈	-179.6	-179.6	-179.5	-179.5	-179.6	-179.5
C ₇ -C ₃ -C ₆ -C ₅	-0.3	-0.4	-0.4	-0.3	-0.6	-0.4
C ₇ -C ₃ -C ₆ -C ₁₈	179.8	179.8	179.7	179.7	179.7	179.6
H ₁₀ -C ₃ -C ₆ -C ₅	179.6	179.5	179.6	179.6	179.2	179.8
H ₁₀ -C ₃ -C ₆ -C ₁₈	-0.3	-0.4	-0.3	-0.3	-0.5	-0.3
C ₆ -C ₃ -C ₇ -C ₄	0.6	0.6	0.5	0.7	0.4	0.4
C ₆ -C ₃ -C ₇ -H ₉	179.5	179.6	179.5	179.8	178.6	-179.1
H ₁₀ -C ₃ -C ₇ -C ₄	-179.3	-179.3	-179.3	-179.2	-179.3	-179.7
H ₁₀ -C ₃ -C ₇ -H ₉	-0.4	-0.3	-0.4	-0.2	-1.1	0.7
C ₂ -C ₄ -C ₇ -C ₃	-0.3	-0.2	-0.1	-0.4	0.3	-0.1
C ₂ -C ₄ -C ₇ -H ₉	-179.3	-179.2	-179.1	-179.5	-177.9	179.4
C ₁₁ -C ₄ -C ₇ -C ₃	-177.9	-178.4	-178.3	-178.4	-177.9	177.9
C ₁₁ -C ₄ -C ₇ -H ₉	3.1	2.6	2.7	2.5	3.8	-2.5
C ₂ -C ₄ -C ₁₁ -N ₁₂	34.4	35.8	30.4	38.6	35.02	-146.2
C ₂ -C ₄ -C ₁₁ -N ₁₅	-148.5	-147.4	-152.7	-144.8	-146.5	30.8
C ₇ -C ₄ -C ₁₁ -N ₁₂	-148.1	-146.1	-151.5	-143.5	-146.8	35.7
C ₇ -C ₄ -C ₁₁ -N ₁₅	29.01	30.7	25.5	33.1	31.7	-147.2
C ₂ -C ₅ -C ₆ -C ₃	-0.2	-0.2	-0.3	-0.3	0.03	-0.1
C ₂ -C ₅ -C ₆ -C ₁₈	179.7	179.7	179.6	179.6	179.8	-180.0
H ₈ -C ₅ -C ₆ -C ₃	179.8	179.9	179.9	179.8	-179.7	179.8
H ₈ -C ₅ -C ₆ -C ₁₈	-0.3	-0.2	-0.2	-0.2	0.06	-0.1
C ₃ -C ₆ -C ₁₈ -H ₁₉	179.5	179.5	179.9	179.6	179.3	178.1
C ₃ -C ₆ -C ₁₈ -N ₂₀	-0.6	-0.5	-0.1	-0.4	-0.8	-2.1
C ₅ -C ₆ -C ₁₈ -H ₁₉	-0.4	-0.4	-0.001	-0.3	-0.4	-1.8
C ₅ -C ₆ -C ₁₈ -N ₂₀	179.5	179.6	179.99	179.7	179.5	178.1
C ₄ -C ₁₁ -N ₁₂ -O ₁₃	6.0	5.5	5.3	5.3	4.8	5.7
N ₁₅ -C ₁₁ -N ₁₂ -O ₁₃	-171.2	-171.3	-171.6	-171.3	-173.7	-171.3
C ₄ -C ₁₁ -N ₁₅ -H ₁₆	48.7	48.2	51.6	46.2	28.8	46.1
C ₄ -C ₁₁ -N ₁₅ -H ₁₇	176.3	176.9	176.0	175.8	-176.1	176.1
N ₁₂ -C ₁₁ -N ₁₅ -H ₁₆	-133.8	-134.5	-131.05	-136.8	-152.5	-136.5
N ₁₂ -C ₁₁ -N ₁₅ -H ₁₇	-6.1	-5.8	-6.6	-7.2	2.6	-6.5
C ₁₁ -N ₁₂ -O ₁₃ -H ₁₄	177.2	176.6	176.6	176.5	173.1	176.6
C ₆ -C ₁₈ -N ₂₀ -O ₂₁	-0.01	-0.01	0.01	-0.02	0.004	-0.2
H ₁₉ -C ₁₈ -N ₂₀ -O ₂₁	180.0	179.98	-179.99	179.98	179.9	179.8
C ₁₈ -N ₂₀ -O ₂₁ -H ₂₂	179.8	179.8	179.8	179.8	179.8	179.3

4.2. Titreşimsel Analiz

4AL–BENAMD molekülünün titreşim frekanslarının değerlerini atamak amacıyla öncelikle molekülün FT-IR deneysel spektrumu alındı. Bu molekülün 22 atoma sahiptir. Temel titreşim sayısı $3N - 6$ formülünden 66 dır. Bu titreşimlerin işaretlemelerine merkez molekül olan benzen molekülü ile başlanabilir. Benzen molekülünün temel titreşim modları grup teorisi yöntemiyle Wilson tarafından türetilmiştir (Wilson 1934). Bu çalışmada benzen molekülünün, başlık molekülünün ve referans molekülünün titreşim frekanslarından belirgin bazıları karşılaştırmalı olarak Tablo 3'te verilmiştir.

4–(Aldoximo)benzeneamidoxime molekülünün FT-IR deneysel spektrumundan elde edilen titreşim frekansları teorik olarak Gaussian09 paket programı B3LYP yöntemi 6–31G(d,p), 6–311G(d,p), cc–PVDZ, cc–PVTZ ve LAN2LDZ baz setleri ile de hesaplanıp moleküle ait titreşim frekansları ve titreşim işaretlemeleri verilmiştir (Tablo 3). Bu çalışmalarda temel setlere göre ölçekleme faktörü yöntemi kullanılmıştır. Temel setlere göre bu değerler; 6–

31G(d,p) için 0.961, 6–311G(d,p) için 0.967, cc–pVDZ için 0.970, cc–pVTZ için 0.965 ve LAN2LDZ için 0.961 şeklindedir. Ayrıca aynı tabloda başlık molekülüne benzeyen molekül için frekans sonuçları verilmiştir (Sertbakan 2024). Titreşimsel spektrum adına deneysel ve teorik tüm bu titreşim frekanslarını yorumladığımız spektrumlar Şekil 4’de verilmiştir.

4.2.1. C – H gerilme titreşimleri

Organik moleküllerde gerilme titreşimleri iyi bir şekilde yorumlanabilen titreşimlerdir. 4AL–BENAMD molekülünde C–H bağlarının çokluğu sebebiyle bu bağlardaki gerilme titreşimlerini deneysel ve teorik olarak yorumlamak gerilme titreşimlerine başlangıç olabilir. C–H gerilme titreşimlerinin frekansları, titreşim spektrumlarında $3100 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde gözlenir. Spektrumlarda bu frekanslara ait bandlar zayıf şiddettedir. Bunun sebebi; C atomu etrafındaki azalan negatif yükler olarak açıklamıştır. Bu durumda molekülün bağ uzunluğu artar (Sundaraganesan ve ark. 2003) Sonuçta C atomu civarında dipol moment azalmıştır. Yani C atomundan elektron çekilmesi ile oluşan indüktif etki bandların zayıf şiddette olmasının sebebi olabilir (Sas ve ark. 2014). C–H gerilme titreşimlerinin frekanslarını yaptığımız çalışmada deneysel olarak $3255 - 2907 \text{ cm}^{-1}$ de gözlemlendi. 3AL–BENAMD molekülünde bu titreşimlerin frekansları $3048 - 2746 \text{ cm}^{-1}$ de yine deneysel olarak gözlenmiştir (Sertbakan 2024).

Tablo 3: 4-(Aldoximo)benzeneamidoxime molekülünün titreşim frekansları (cm^{-1}) (B3LYP)

Normal modlar	Teorik						Deneysel			TED ^b (%)
	6-31G(d,p)		6-311G(d,p)	cc-pVDZ	cc-pVTZ	Lan2LDZ	Sertbakan 2024 6-311G(d,p)	IR	(Sertbakan 2024) IR	
	Frekans ^a	I _{IR} ^b	Frekans ^a	Frekans ^a	Frekans ^a	Frekans ^a	Frekans	Frekans	Frekans	
ν ₆₀	3676	81.570	3722	3675	3699	3609	3719			ν _{OH} (92)
ν ₅₉	3666	116.207	3711	3666	3687	3554	3707			ν _{OH} (94)
ν ₅₈	3499	9.296	3507	3482	3503	3546	3510	3480 (m)	3425(s)	ν _{NH} (84)
ν ₅₇	3392	11.421	3409	3383	3404	3469	3410	3386 (m)	3324(vs)	ν _{NH} (89)
ν ₅₄	3086	2.082	3088	3109	3081	3092	3074	3255 (m)	3048(m)	ν _{CH} (77)
ν ₅₃	3058	15.161	3061	3079	3057	3071	3055	2983 (m)	2977(m)	ν _{CH} (78)
ν ₅₂	3032	12.654	3035	3053	3028	3051	3030	2907 (m)	2849(m)	ν _{CH} (72)
ν ₅₀	1637	50.598	1637	1648	1632	1601	1646	1651 (s)	1637(vs)	ν _{CC} (13) + ν _{CN} (12) + δ _{CCC} (10) + δ _{HCN} (10)
ν ₄₉	1597	1.397	1594	1607	1591	1594	1580	1593(s)	1598(s)	ν _{CC} (16) + ν _{CN} (12) + δ _{CCC} (11) + δ _{CCH} (12)
ν ₄₈	1572	69.808	1580	1562	1574	1575	1576	1561 (m)	1579(s)	ν _{CC} (30) + δ _{CCC} (25) + δ _{CCH} (26)
ν ₄₇	1540	1.351	1538	1549	1536	1536	1565	1526 (m)		ν _{CC} (20) + δ _{CCC} (22) + δ _{CCH} (20)
ν ₄₆	1488	6.291	1487	1488	1489	1483	1463	1455 (m)	1476(s)	ν _{CC} (22) + δ _{CCC} (22) + δ _{CCH} (40)
ν ₄₅	1401	10.561	1401	1402	1401	1395	1413	1390 (s)	1393(s)	ν _{CC} (14) + δ _{CCC} (19) + δ _{CCH} (10)
ν ₄₁	1308	120.537	1311	1319	1309	1299	1358	1305 (s)	1291(s)	ν _{CC} (13) + δ _{CCC} (20) + δ _{CCH} (38)
ν ₃₈	1182	10.660	1184	1186	1184	1196	1265	1214 (m)	1222(m)	ν _{CC} (17) + δ _{CCC} (23) + δ _{CCH} (44)
ν ₃₇	1169	11.530	1170	1169	1169	1178	1176	1194 (m)	1167(m)	ν _{CC} (18) + δ _{CCC} (24) + δ _{CCH} (26)
ν ₃₆	1133	18.887	1138	1141	1132	1112	1130	1124 (m)		ν _{CC} (20) + δ _{CCC} (11) + δ _{CNH} (23)
ν ₃₄	1089	39.343	1091	1095	1088	1071	1094	1099 (m)	1096(m)	ν _{CC} (19) + δ _{CCC} (15) + δ _{CCH} (23)
ν ₃₂	961	2.755	972	983	976	1003	981	974 (s)	991(m)	τ _{CCCC} (14) + τ _{CCCH} (44) + τ _{HCCH} (11)
ν ₃₁	949	14.696	962	970	967	984	969	931 (vs)	950(vs)	τ _{CCCC} (10) + τ _{CCCH} (42) + τ _{HCCH} (12)
ν ₂₈	894	17.495	903	905	904	871	886	874 (m)	885(vs)	τ _{CCCH} (45) + τ _{HCNO} (12)
ν ₂₆	830	17.448	833	836	831	845	877	838 (s)		τ _{CCCH} (75)
ν ₂₅	822	7.598	826	834	829	801	793	819 (s)	810(s)	τ _{CCCC} (10) + τ _{CCCH} (52)
ν ₂₃	743	161.167	746	754	747	732	753	745 (s)	762(s)	τ _{CCCC} (14) + τ _{CCCH} (26) + τ _{CCCN} (10)
ν ₂₂	732	24.549	736	749	724	651	723	722 (s)	723(s)	τ _{CCCC} (26) + τ _{CCCH} (32) + τ _{CCCN} (10)
ν ₂₁	636	2.128	639	640	638	632	665	666 (s)	675(s)	δ _{CCC} (20) + δ _{CCH} (12) + τ _{CCCN} (10)
ν ₁₇	571	23.052	580	582	580	534	581	566 (w)	562(m)	τ _{CCCC} (22) + τ _{CCCH} (17) + τ _{CCCN} (16)

vs: çok şiddetli, s: şiddetli, m: orta şiddetli, w: zayıf, mw: orta zayıf, vw: çok zayıf, v: gerilme, τ : burulma, γ : düzlem dışı gerilme, δ : düzlem içi bükülme

^aB3LYP/6-31G(d,p) baz seti için hesaplanan harmonik titreşim dalga sayısı 0,961 faktöre ölçeklendi.

^aB3LYP/6-311G(d,p) baz seti için hesaplanan harmonik titreşim dalga sayısı 0,967 faktöre ölçeklendi

^aB3LYP/ cc-PVDZ baz seti için hesaplanan harmonik titreşim dalga sayısı 0,970 faktöre ölçeklendi.

^aB3LYP/ cc-PVTZ baz seti için hesaplanan harmonik titreşim dalga sayısı 0,965 faktöre ölçeklendi

^aB3LYP/LAN2DZ baz seti için hesaplanan harmonik titreşim dalga sayısı 0,961 faktöre ölçeklendi.

^bB3LYP/6-31G(d,p) baz setiyle hesaplanan toplam enerji dağılımları. Sadece %10'luk katkılar listelenmiştir.

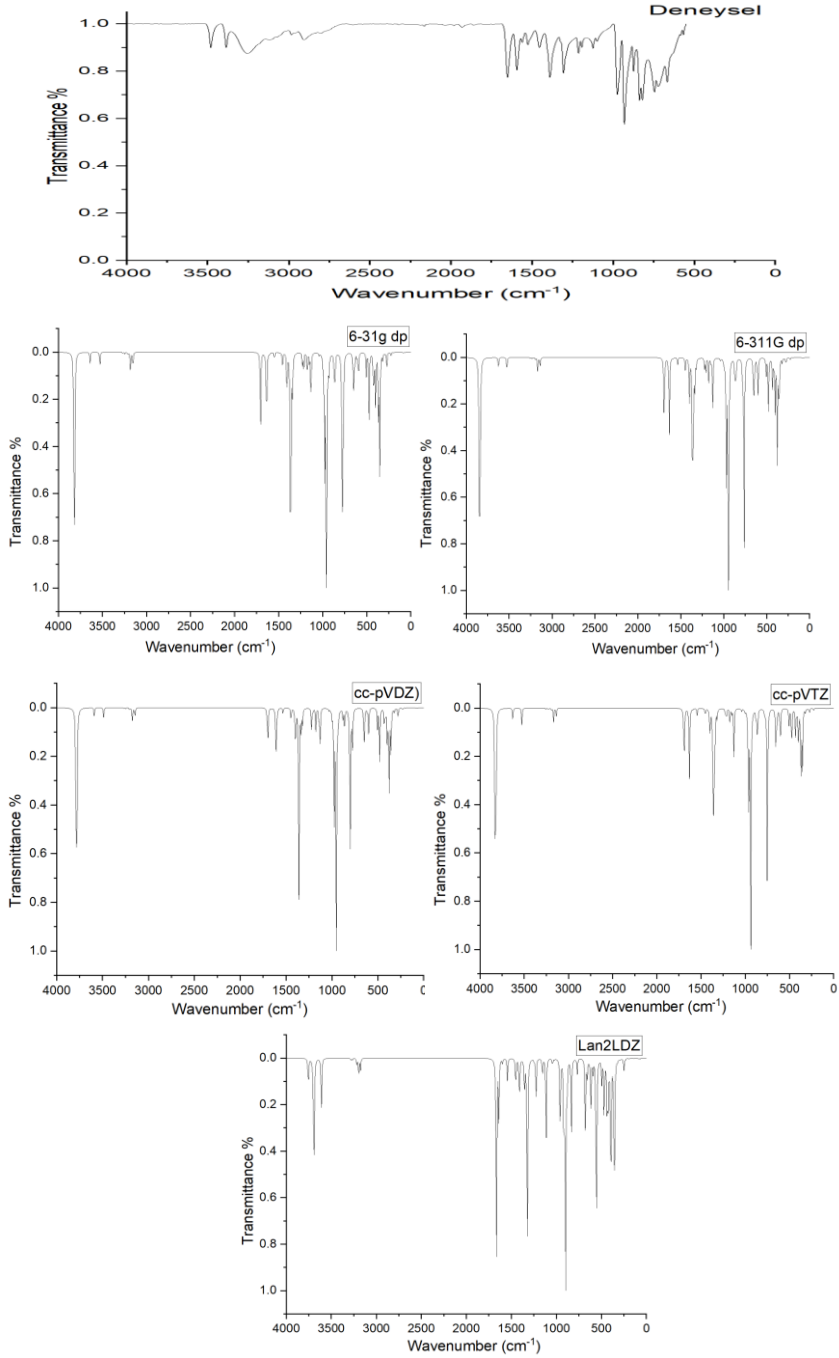
Bu titreşimler için yapılan teorik frekans hesapları sonucunda. B3LYP/6-31G(d,p) baz setinde $3086 - 3032 \text{ cm}^{-1}$ aralığında, B3LYP/6-311G(d,p) baz setinde $3088 - 3035 \text{ cm}^{-1}$ aralığında, B3LYP/cc-pVDZ baz setinde $3109 - 3053 \text{ cm}^{-1}$ aralığında, B3LYP/cc-pVTZ baz setinde $3092 - 3028 \text{ cm}^{-1}$ aralığında ve B3LYP/LAN2LDZ baz setinde $3074 - 3051 \text{ cm}^{-1}$ aralığında değerler olarak önerildi (Tablo 3). Tablodan da görüldüğü gibi TED sonuçları bu öneriyi doğrulayacak niteliktedir. Ayrıca titreşim frekans sonuçları deney-teori olarak karşılaştırıldığında güzel bir uyum gözlenmektedir.

4.2.2. $N - H$ gerilme titreşimleri

Titreşim spektrumlarında $N - H$ gerilme titreşim frekansları $3500-3300 \text{ cm}^{-1}$ bölgesine düşer (Thanikachalam ve ark. 2012). Bu gerilme titreşimlerinin frekansları için başka bir çalışma Roeges tarafından yapılmıştır. Bu çalışmaya göre, $N - H$ gerilme titreşimlerinin frekansları $3390 \pm 60 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde güçlü ve yaygın olarak gözlenebilmektedir (Roeges 1994).

Başlık bileşiği için $N - H$ gerilme frekansları deneysel olarak FT-IR spektrumunda 3480 ve 3386 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Bu titreşim frekansları teorik olarak hesaplanmış ve baz setlerine göre; $3499-3392 \text{ cm}^{-1}$ (6-31G(d,p)), $3507-3409 \text{ cm}^{-1}$ (6-311G(d,p)), $3482-3383 \text{ cm}^{-1}$ (cc-PVDZ), $3503-3405 \text{ cm}^{-1}$ (cc-PVTZ) ve $3546-3469 \text{ cm}^{-1}$ (LAN2LDZ) değerlerinde olduğu görülmüştür.

NH_2 grubunun, IR spektrumunda $1500-1600 \text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen karakteristik frekans NH_2 deformasyon δ_{NH_2} şeklinde işaretlenir (Panicker ve ark. 2009). Bu titreşim frekansı deneysel olarak FTIR spektrumunda 1593 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Bu titreşim için 1598 cm^{-1} değerindeki deneysel değer de mevcuttur (Sertbakan 2024). Teorik hesaplamalar sonucunda bu titreşimin frekans değerleri 1597 cm^{-1} (6-31G(d,p) temel setinde), 1594 cm^{-1} (6-311G(d,p) temel setinde), 1607 cm^{-1} (cc-PVDZ temel setinde), 1591 cm^{-1} (cc-PVTZ temel setinde) ve 1594 cm^{-1} (LAN2LDZ temel setinde) dir.



Şekil 4 : 4-(Aldoksimo)benzenamidoksim molekülünün Infrared spektrumları

4.2.3. C – C gerilme titreşimleri

Gerilme titreşimlerinin bir diğeri C–C gerilme titreşimleridir. Deneysel spektrumlarda gözlenen ve teorik olarak hesaplanan bu titreşimlerin frekans değerleri başlık molekülü ve benzer organik moleküller için karakteristiktir. Organik moleküllerde C–C gerilme titreşimlerinin frekanslarını deneysel olarak $1430 - 1625 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde gözlenmiştir (Varsayni 1974). 4AL–BENAMD molekülünde Çalışmamızda bu titreşimin frekansları deneysel olarak $1099 - 1561 \text{ cm}^{-1}$ ölçülmüşken teorik hesaplar sonucunda yine aynı bölgede $1071 - 1580 \text{ cm}^{-1}$ değerleri arasında hesaplanmıştır. Deney–teori uyumu bu frekanslar için de geçerlidir. Benzer molekül çalışmasında da bu frekanslar $1096 - 1579 \text{ cm}^{-1}$ bölgesi değerleri ile çalışmamızla uyumludur (Tablo 3).

Benzer aromatik halkalı molekülde C–C–C düzlem içi açılı bükülme titreşim frekansları deneysel olarak $1000 - 600 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde olduğu literatürde gözlenmiştir (Fu ve ark. 2003). 3AL–BENAMD molekülünde C–C–C düzlem içi açılı bükülme titreşim frekansları deneysel olarak $1222 - 675 \text{ cm}^{-1}$ teorik olarak ise $1222 - 687 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde hesaplanmıştır (Sertbakan 2024). Bu çalışmanın konusu olan 4AL–BENAMD molekülünde bu titreşim frekansları deneysel olarak $1214 - 666 \text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmiş, teorik olarak ise $1196 - 632 \text{ cm}^{-1}$ aralığında hesaplanmıştır. C–C–C düzlem içi açılı bükülme titreşim frekansları için bulunan bu sonuçların da uyumlu olduğu görülmektedir (Tablo 3).

Bahsi geçen titreşimlere ilave olarak 4AL–BENAMD molekülü için N–O, O–H, C–N gerilme ve C–C–C, C–C–H, C–C–N, C–N–O açılı bükülme titreşim frekansları deneysel Infrared spektrumunda gözlenmiş ve teorik olarak hesaplanmıştır. Bu titreşimlerin frekans değerleri Tablo 3’te görülmektedir.

4.3. HOMO – LUMO Analizi

Moleküllerde elektron verme yeteneğini HOMO (en yüksek dolu moleküler orbitaller) orbitalleri karakterize eder. Moleküllerdeki LUMO (en düşük dolu olmayan moleküler orbitaller) orbitalleri ise boş olan moleküler seviyelerdir. HOMO ve LUMO moleküler orbitalleri arasındaki geçiş olasılıkları kuantum mekaniksel açıklamalara yardımcı olur.

Moleküllerde biyoaktivite ve kimyasal aktivite özellikleri $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ enerji farkı sayesinde bulunabilir. Bu fark ile moleküldeki yük

transferleri yorumlanabilir. Bu enerji farkının sayısal değeri ne kadar küçükse molekül o kadar kararlıdır (Diego ve. ark. 2015, Gans ve ark., 1976). Ayrıca orbitaller arasındaki bu farklar sayesinde moleküler seviyeler arasındaki geçişler de tanımlanabilir.

HOMO ve LUMO moleküler orbitallerin sayısal değerleri ayrıca orbitaller üzerindeki elektron dağılımı hakkında da yorum yapılmasını sağlar. Gaz fazındaki bir molekülden bir elektron uzaklaştırabilmek için gerekli olan minimum enerji anlamına gelen iyonizasyon potansiyeli ($I = -E_{HOMO}$) ve moleküle bir elektron eklenmesi sonucunda artan enerji miktarı anlamına gelen elektron ilgisi ($A = -E_{LUMO}$) değerleri de HOMO – LUMO moleküler orbitalleri arasındaki bu farklar ile ilgilidir (Fukui, 1975, Gece, 2008, Pearson 1989).

Sınır orbitalleri olarak bilinen HOMO–LUMO orbitallerinin 4AL–BENAMD molekülü için olan değerleri TD–DFT/6–311G(d,p) temel setinde gaz fazında hesaplandı. Bu hesaplarla $E_{HOMO} = -7.613 \text{ eV}$ ve $E_{LUMO} = -4.785 \text{ eV}$ sonuçları elde edilmiştir. Bu sınır orbitallerine komşu olan $\Delta E_{HOMO-1} = -8.347 \text{ eV}$ ve $\Delta E_{LUMO+1} = -4.187 \text{ eV}$ enerji değerleri de gaz fazında hesaplanmıştır. Bu komşu orbital enerji değerleri molekül için elektron iletkenliği hakkında bilgi verir (Sertbakan, 2023).

Başlık molekülü için $\Delta E_{HOMO-LUMO} = 2.828 \text{ eV}$ ve $\Delta E_{HOMO-1-LUMO+1} = 4.160 \text{ eV}$ enerji farkları da gaz fazında TD–DFT/6–311G(d,p) temel setinde hesaplandı. Molekül ile ilgili tüm bu değerler ve molekülün diğer bazı özellikleri Tablo 4’de verilmiştir.

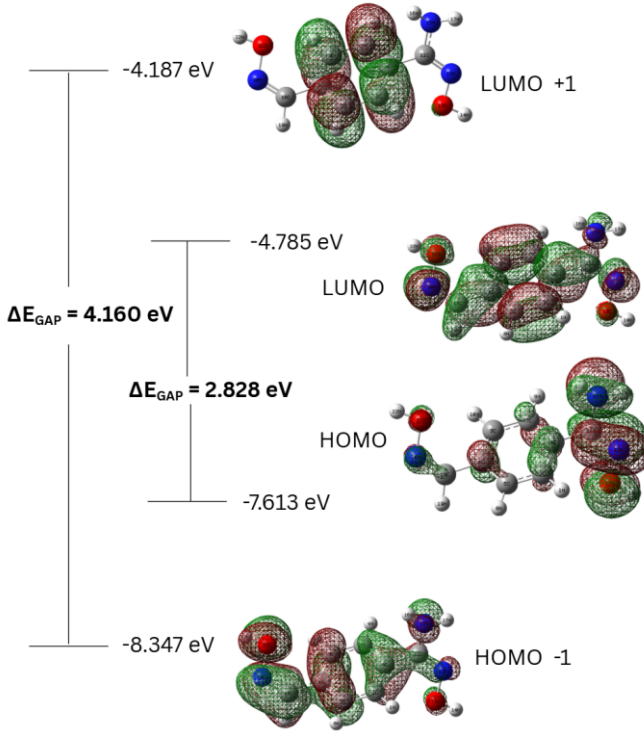
4AL–BENAMD molekülünün HOMO–LUMO şekilleri Üç boyutta olmak üzere Şekil 5’te verilmiştir.

Moleküllerde orbitaller etrafındaki elektron yoğunlukları moleküller arası etkileşmeye katkı sağlarlar. Elektron yoğunluklarının değişmesi sonucunda moleküller arası etkileşme zayıflayacaktır. Bu durum üst seviyelere uyarılan molekülde HOMO–LUMO enerji seviyelerindeki band boşluğunun azalması demektir (Sertbakan ve Özçelik, 2023).

Başlık molekülüne oldukça benzer bir molekül ile yaptığımız çalışma (Sertbakan, 2024) ile bu çalışmadaki HOMO–LUMO moleküler orbitaller enerji değerleri ve ΔE enerji farklarına bakıldığında sonuçların birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Buradan bu çalışmadaki bu değerlerin literatür ile uyumlu olduğu söylenebilir.

Tablo 4: 4–(Aldoksimo)benzenamidoksim molekülünün HOMO & LUMO enerjileri (gaz fazında) ve diğer bazı özellikleri

C_1 simetrisinde	B3LYP / 6 – 311G(d,p) (Sertbakan 2024)	B3LYP / 6 – 311G(d,p) Bu çalışma
E_{total} (Hartree)	– 625.025112796	– 625.025620305
E_{total} (kcal/mol)	114.182	114.252
E_{HOMO} (eV)	–8.181	–7.613
E_{LUMO} (eV)	–5.263	–4.785
İyonizasyon Potansiyeli (eV)	8.181	7.613
Elektron İlgisi (eV)	5.263	4.785
E_{HOMO-1} (eV)	–8.953	–8.473
E_{LUMO+1} (eV)	–4.965	–4.187
$E_{HOMO-1} - E_{LUMO+1}$ (gap) (eV)	3.988	4.160
$E_{HOMO} - E_{LUMO}$ (gap) (eV)	2.918	2.828
Kimyasal sertlik (η)	1.459	1.414
Elektronegativite (χ)	6.722	5.974
Kimyasal potansiyel (μ)	–6.722	–5.974
Elektrofilik indeks (ω)	15.485	12.620
Maksimum miktar elektronik yük indeksi (ΔN_{max})	4.607	5.240

**Şekil 5:** 4–(Aldoksimo)benzenamidoksim molekülünün HOMO&LUMO moleküler orbitallerinin 3–boyutta grafiği

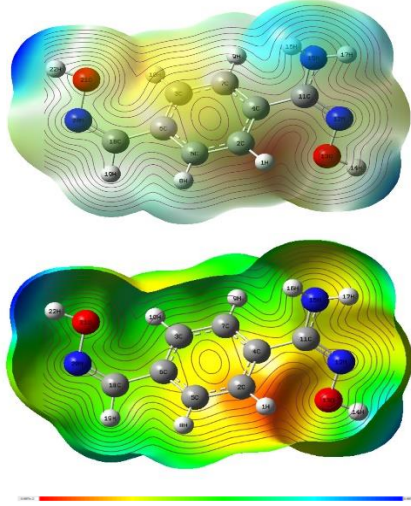
Bu çalışmada kullanılan 4-(Aldoksimo)benzenamidoksim molekülü daha önce çalışılmış olan 3-(Aldoksimo)benzenamidoksim molekülüne (Sertbakan, 2024) çok benzemekte olup küçük bir fark vardır. Bu fark aldoksimo grubunun bağlı olduğu karbon atomudur. Bundan dolayı bu iki molekülün HOMO–LUMO enerji değerleri ve 3–boyuttaki grafikleri birbirlerine çok benzemektedir. 4AL–BENAMD molekülünün 3–boyuttaki HOMO–LUMO grafiklerine bakıldığında, molekülün azot atomları ve çevresinde HOMO moleküler orbitallerini, molekülün diğer kısımlarında ise LUMO moleküler orbitalleri görülebilir (Şekil 5). Buradan da anlaşıldığı üzere, azot atomları etrafında bulunan elektron yoğunluğu benzen molekülüne doğru aktarılır (Sertbakan ve Özçelik, 2022).

4.4. Moleküler Elektrostatik Potasiyel (MEP) Analizi

Geometrik ve kimyasal yapıları farklı molekül gruplarının birbirlerine yaklaşp bağ yapabilmeleri yani etkileşebilmeleri mümkündür. Bu etkileşmelerin nerelere bağlı olduğunu belirlemede alternatif bir yol Moleküler Elektrostatik Potasiyel (MEP) haritalarının çizilmesi yöntemidir. Yani moleküler grupların birbirlerine en olası yaklaşma bölgelerini tahmin etmenin bir yolu da MEP yöntemidir (Sertbakan 2017). Bu yöntemde çizilen haritaların renklerine bakılarak kırmızıdan maviye artan elektrostatik potansiyel özelliklerinden faydalanılır. MEP haritalarındaki mavi renkli olan yerler elektron çekici, kırmızı renkli olan yerler ise elektron itici bölgeler anlamındadır (Sas ve ark. 2014). Moleküldeki pozitif ve negatif potansiyel bölgeleri elektron yoğunluğu sayesinde de bulunur (Muthu ve Porchelvi, 2013). Ayrıca bir moleküldeki hidrojen bağlarının oluşumlarını yorumlamada da MEP haritalarından yararlanılır (Diego ve ark. 2015). Molekül için çizilen haritalardaki elektrofilik ve nükleofilik reaksiyonların bölgeleri belirtilerek bu yorumlar yapılabilir.

4-(Aldoksimo)benzenamidoksim molekülü için çizilen MEP haritasındaki renkler elektrostatik potansiyel bölgelerini temsil eder. Bu haritadaki kırmızı renkli bölgeler negatif yüklü, mavi renkli bölgeler pozitif yüklü ve yeşil renkli bölgeler yüksüz durumdadır (Şekil 6.) Renk kodlarındaki kırmızı en güçlü itmeyi ve mavi en güçlü çekmeyi gösterir. 4AL–BENAMD molekülünde bu kodların değişim aralığı değerleri $-8.697 \cdot 10^{-2} - 8.697 \cdot 10^{-2}$ değerleri aralığındadır. MEP haritaları ile ilgili geçmişte yapılmış

çalışmalardaki değerler ile bu değerler uyum içerisindedir (E.B. Sas ve ark., 2014, Sertbakan, 2017). 4AL–BENAMD molekülünün pozitif bölgeleri azot atomu civarında negatif bölgeler ise oksijen atomları civarındadır. Bu moleküle kimyasal gruplar veya bileşikler mavi renkli bölgelerdeki azot atomlarının bulunduğu yerden yaklaşabilirler.



Şekil 6 : 4-(Aldoksimo)benzenamidoksim molekülünün Molekül Elektrostatik Potansiyel haritası

4.5. Termodinamik özellikler

C_1 simetri türüne sahip olan 4-(Aldoksimo)benzenamidoksim molekülünün oda sıcaklığında (298.15 K) SCF enerjisi, sıfır nokta enerjisi, rotasyonel sabiti, öz ısı, entropi gibi termodinamik parametreleri 6–31G(d,p), 6–311G(d,p), cc–PVDZ ve LAN2LDZ baz setleri ile hesaplanıp Tablo 5’te verilmiştir. Aynı tabloda, bir önceki çalışmamız olan ve başlık molekülüne çok benzeyen 3-(Aldoksimo)benzenamidoksim molekülünün (Sertbakan, 2024) bu termodinamik parametreleri de görülmektedir. Benzer bu iki molekülün tablodaki termodinamik parametrelerine bakıldığında, birbirlerine oldukça yakın değerler görülebilir. Bu değerlerdeki küçük kaymaların aldoksimo molekülünün ana yapıya bağlanma yerinin farklılığı yani elektron yoğunluğunun değişmesi olarak düşünülebilir. Baz setlerindeki küçük farklılıkların ise baz setlerinin özelliklerinden kaynaklandığı söylenebilir. Ayrıca tabloya bakıldığında enerji değerinin en kararlı olanı 6–311G(d,p) temel setindeki değer olduğu görülebilir.

Tablo 5: 4–(Aldoksimo)benzenamidoksim molekülünün bazı termodinamik parametreleri (B3LYP)

Simetri grup C_1	SCF enerji (a. u.)	Sıfır nokta titreşim enerjisi (kcal/mol)	Rotasyonel sabitler (GHz)	Öz ısı C_v (cal/mol · K)	Entropi S (cal/mol · K)
6–31G(d,p) (Sertbakan 2024)	–624.871212694	106.954	1.31493 0.51594 0.38875	45.69	108.540
6–31G(d,p) Bu Çalışma	– 624.871845400	107.035	2.09828 0.37837 0.33078	45.587	108.160
6–311G(d,p) (Sertbakan 2024)	– 625.025112796	106.693	1.31097 0.51817 0.39118	45.695	108.392
6–311G(d,p) Bu Çalışma	– 625.025620305	106.797	2.09728 0.37946 0.33249	45.564	107.960
cc–PVDZ (Sertbakan 2024)	– 624.899860884	106.649	1.32304 0.51520 0.38519	45.524	107.835
cc–PVDZ Bu Çalışma	– 624.900366573	106.699	2.10234 0.37761 0.32835	45.456	107.657
LAN2LDZ (Sertbakan 2024)	– 624.772992925	106.492	1.28432 0.51091 0.38384	46.187	108.405
LAN2LDZ Bu Çalışma	– 624.773098633	106.573	2.03102 0.37453 0.32682	46.028	108.069

5. SONUÇLAR

Bir önceki çalışmamızda 3–(Aldoksimo)benzenamidoksim (3AL–BENAMD) molekülünün spektroskopik çalışmasını yapmıştık. Bu çalışmamızda ise 3AL–BENAMD molekülünün çok benzeri olan 4–(Aldoksimo)benzenamidoksim (4AL–BENAMD) molekülünü kullandık. Bu çalışmada öncelikle 4AL–BENAMD molekülünün optimizasyon hesabı yapıldı. Bir sonraki adımda molekülün atomlar arası mesafeleri, atomların aralarındaki açıları ve dihedral açıları hesaplandı. Molekülün Infrared spektrumu deneysel olarak kaydedildikten sonra bu spektrum için teorik hesaplar yapıldı. Bu teorik hesaplar önceki organik moleküller ile yapılan benzer çalışmalar ile uyumludur. Ayrıca 4AL–BENAMD molekülüne çok benzer olan önceki çalışmamızla da karşılaştırılmış sonuçların uygun olduğu görülmüştür. Titreşim frekans çalışması kapsamındaki bu karşılaştırmalar ile frekans değerlerinin oldukça uygun olduğu sonucuna varılmıştır (Tablo 3).

4AL–BENAMD molekülüne ait HOMO–LUMO moleküler orbitallerin enerji değerleri DFT/B3LYP metodu 6–311G(d,p) teme setinde hesaplandı. Bu değerler Bu değerler literatürdeki benzer çalışmalar ile uyumludur. Buna ek olarak molekülün HOMO–LUMO değerleri ile ilgili olan bazı kimyasal özellikleri de hesaplandı. HOMO–LUMO enerjileri ve bu kimyasal değerler 4AL–BENAMD molekülüne ait değerler ile karşılaştırıldı.

4AL–BENAMD molekülünün Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) haritaları da çizilmiştir. Sonuçta 3AL–BENAMD molekülüne ait MEP haritalarında olduğu gibi, haritalardaki mavi (pozitif) bölgelerin bağ yapabilmek için en uygun yerler olduğu görülmüştür. Molekülün MEP haritalarındaki bahsi geçen mavi bölgeler azot atomlarının bulunduğu yerlerdir.

Son olarak 4AL–BENAMD molekülünün oda sıcaklığında termodinamik özelliklerinin değerleri hesaplanıp tablollaştırıldı. Aynı tabloda önceki çalışmamızdaki 3AL–BENAMD molekülüne ait termodinamik özelliklerin değerleri de görülmektedir. Bu iki molekül için bu değerler, moleküllerin çok benzer olmaları sebebiyle, birbirine oldukça yakındır. Temel setler bazına düşünüldüğünde, 6–311G(d,p) temel setindeki değerlerin molekülün en kararlı durumuna karşılık geldiği tablodan görülebilir.

TEŞEKKÜR

4–(Aldoksimo)benzenamidoksim molekülü Üniversitemiz Bilimsel Araştırma Projesi (Proje Numarası: PYO-FEN.40 03.12.0 06) tarafından satın alınmıştır. Bundan dolayı Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimine teşekkür ederiz.

KAYNAKÇA

- Bolotin, D.S., Bokach, N.A., Kukushkin, V.Y. (2016). Coordination Chemistry and Metal-Involving Reactions of Amidoximes: Relevance to the Chemistry of Oximes and Oxime Ligands. *Coord. Chem. Rev.*, (313), 62–93.
- Diego, M.G., Defonsi Lestard, M.E., Hernandez, O.E., Dugue, J., Reguera, E. (2015). Quantum chemical studies on molecular structure, spectroscopic (IR, Raman, UV– Vis), NBO and Homo–Lumo analysis of 1-benzyl-3-(2-furoyl) thiourea. *Spectrochim. Acta A*, (145), 553–562.
DOI: <https://dx.doi.org/10.5281/zenodo.10383930>, ISBN: 978-625-367-483-0
DOI: <https://dx.doi.org/10.5281/zenodo.10383930>, ISBN: 978-625-367-483-0.
- Frish, M.J. et. al. (2009). Gaussian. Inc., *GaussViewVersion 5.0.8*. srdatat.nist.gov.
- Fu, A. et. al. (2003). Density functional theory study of vibrational spectra of acridine and phenazine. *Spectrochim. Acta A*, 59(2), 245–253.
- Fukui, K. (1975). Molecular Orbitals. *Theory of Orientation and Stereoselection*, 1–7.
G=Benzene, Naphthalene, Anthracene, Phenanthrene or Biphenyl). *J. Incl. Phenom.*, (39), 175–180.
- Gans, P., Gill, J., Griffin, M. (1976). Direct observation by Raman spectroscopy of the coexistence of a variety of ion-paired species in liquid ammonia solutions of alkali metal salts. *Journal of the American Chemical Society*, 98(15), 4661–4662.
- Gece, G. (2008). The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies. *Corrosion science*, 50(11), 2981–2992.
<http://cccbdb.nist.gov/vibscalejust.asp> İnternet sitesi.
- Kantarç, Z., Sertbakan, T. R., Kasap, E. (2005). Infrared Spectroscopic Study of Td-Type Piperazinemetall(II) Tetracyanomettallate(II) Benzene(1/1) Clathrates: $\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2)\text{Cd}(\text{CN})_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ and $\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2)\text{Hg}(\text{CN})_4 \cdot 1,25\text{C}_6\text{H}_6$. *Spectroscopy Letters*, (38) 583–594.
- Kasap, E. and Kantarç, Z. (1997). Vibrational Spectroscopic Studies on the Td-Type Clathrates: $\text{M}(\text{trimethylenediamine})\text{M}'(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ (M=Mn or

- Cd, M0 =Cd or Hg). Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry (28), 117–124.
- $M(H_2N(CH_2)_{12}NH_2)Ni(CN)_4 \cdot G(M=Co, Ni \text{ or } Cd)$
- Muthu, S., Porchelvi, E. E. (2013). FTIR, FT-RAMAN, NMR, spectra, normal co-ordinate analysis, NBO, NLO and DFT calculation of *N,N*-diethyl-4-methylpiperazine-1-carboxamide molecule. *Spectrochim. Acta A*, (115), 275–286.
- Panicker CY, Varghese HT, Thansani T. (2009). Spectroscopic studies and Hartree-Fock ab initio calculations of a substituted amide of pyrazine-2 carboxylic acid - C₁₆H₁₈CIN₃O. *Turk J Chem.*, (33), 633–646.
- Pearson, R. G. (1989). Absolute electronegativity and hardness: applications to organic chemistry. *The Journal of Organic Chemistry*, 54(6), 1423–1430.
- Roeges, N.P.G., (1994) A Guide to the Complete Interpretation of Infrared Spectra of Organic Structures, *Wiley, New York*.
- Sahyoun, T., Arrault, A. and Schneider, R. (2019), Amidoximes and Oximes: Synthesis, Structure, and Their Key Role as NO Donors. *Molecules*, (24), 2470–2488.
- Sas, E.B., Kurt, M., Can, M., Okur, S., İçli, S., Demic, S. (2014). Structural investigation of a self-assembled monolayer material 5-[(3-methylphenyl) (phenyl) amino] isophthalic acid for organic light-emitting devices. *Spectrochim. Acta A*, (133), 307–317.
- Seko, N., Tamada, M., Yoshii, F. (2005). Current Status of Adsorbent for Metal Ions with Radiation Grafting and Crosslinking Techniques. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* (236), 21–29.
- Sertbakan T. R., (2023), 2-kloro-6,7-dimetilkinolin-3-karboksaldehit molekülü ile deneysel ve teorik çalışmalar, *Doğa bilimlerinde güncel konular; Kitap Bölümü*,
- Sertbakan T. R., (2024), 3-(aldoksimo)benzenamidoksim molekülünün spektroskopik ve yapısal özelliklerinin dft ile incelenmesi, *Fizik Alanında Güncel Çalışmalar*, Kitap Bölümü 2024,
- Sertbakan, T. R. (2017), Structure, Spectroscopic and Quantum Chemical Investigations of 4-Amino-2-Methyl-8 (Trifluoromethyl)Quinoline, *Celal Bayar University Journal of Science*, (13), 851–861.

- Sertbakan, T. R. and Özçelik, F. (2022), Molecular structure, quantum chemical and spectroscopic properties of 2,6-dibromonaphthalene by density functional theory calculations. *J. Mol. Struct.*, (1250), 131834.
- Sertbakan, T. R., Özçelik, F. (2023). Yoğunluk fonksiyonel teorisi hesaplamaları ile 5-bromo-2-metilbenzoksazol molekülünün moleküler yapısı, kuantum kimyasal ve spektroskopik özellikleri. *Doğa bilimlerinde güncel konular; Kitap Bölümü*, DOI: <https://dx.doi.org/10.5281/zenodo.10383976>, ISBN: 978-625-367-483-0.
- Sundaraganesan, N. et. al. (2003). Vibrational spectra, assignments and normal coordinate analysis of 3-aminobenzyl alcohol, *Spectrochim Acta A*, (59), 2511–2517.
- Şenyel, M., Sertbakan, T.R., Kürkçüoğlu, G., Kasap, E. and Kantarcı, Z. (2001). An Infrared Spectroscopic Study on the Hofmann-diam-type-12-diaminododecanemetal(II)Tetracyanonickelate (II)-aromatic Guest Clathrates:
- Tamada, M.; Seko, N.; Yoshii, F. (2004). Application of Radiation-Graft Material for Metal Adsorbent and Crosslinked Natural Polymer for Healthcare Product. *Radiat. Phys. Chem.*, (71), 221–225.
- Thanikachalam, V, Periyamayagamsamy, V, Jayabharathi, J, Manikandan, G, Saleem, H, Subashchandrabose, S, Erdogdu, Y. (2012). FT-Raman, FT-IR spectral and DFT studies on (E)-1-4-nitrobenzylidenethiocarbonohydrazide. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, (87), 86–95.
- Varsanyi, G. (1974). Assignments of Vibrational spectra of Seven Hundred benzene derivatives. *Vol:1-2: Adamm Hilger*.
- Wilson, E. B. (1934). The Normal Modes and Frequencies of Vibration of the Regular Plane Hexagon Model of the Benzene Molecule, *Phys. Rev.*, (45), 706–714.

BÖLÜM 10

4-FENİL-5-(TİOFEN-2İLMETİL)-4H-1,2,4-TRİAZOL-3-TİOL BİLEŞİĞİNİN TİTREŞİM FREKANSLARININ VE BAZI ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN DFT METODUYLA İNCELENMESİ

Prof. Dr. Hamit ALYAR¹

Prof. Dr. Saliha ALYAR²

DOI: <https://dx.doi.org/10.5281/zenodo.17775389>

¹ Çankırı Karatekin Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Çankırı, Türkiye.
halyar@karatekin.edu.tr, ORCID No:0000-0002-8895-5017

² Çankırı Karatekin Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Çankırı, Türkiye.
saliha@karatekin.edu.tr, ORCID No:0000-0001-7333-5248

1. GİRİŞ

Tiyofen halkası içeren bileşikler, son yıllarda hem akademik hem de endüstriyel alanda geniş bir ilgi görmektedir. Beş üyeli heteroaromatik bir yapı olan tiyofen, içerdiği sülfür atomu sayesinde yüksek elektron yoğunluğuna ve konjuge π -sisteme sahip olup, bu özellikleriyle birçok kimyasal ve biyolojik süreçte önemli rol oynamaktadır (Katritzky ve Ramsden, 2010; Yamada ve ark. 2022). Tiyofen türevleri; ilaç kimyası, organik elektronik, korozyon önleyici ajanlar ve fotovoltaiik malzemeler gibi farklı alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Chen ve ark. 2020; Nair ve ark. 2022, Nassar, 2022).

Tiyofen çekirdeğinin kimyasal olarak kolay modifiye edilebilir olması, bu türevlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin istenen şekilde ayarlanabilmesine olanak tanımaktadır. Özellikle alkil, asetil veya halojen grupları ile yapılan süstitüsyonlar, molekülün polaritesi, elektron dağılımı ve optik özellikleri üzerinde belirgin değişikliklere neden olmaktadır (Lee ve ark., 2022). Bu tür modifikasyonlar, bileşiklerin elektronik yapılarını, reaktivite profillerini ve doğrusal olmayan optik (NLO) tepkilerini anlamada büyük önem taşımaktadır (Rahman ve ark. 2021).

Son yıllarda yapılan çalışmalar, tiyofen türevlerinin antioksidan, antimikrobiyal, antiinflatuar ve antikanser aktiviteler gösterebildiğini ortaya koymuştur (Shankar ve ark., 2024; Khalid ve ark., 2024; Zhang ve ark., 2024). Buna paralel olarak, tiyofen içeren molekülün optik ve elektronik cihazlarda (örneğin OLED'ler, sensörler, fotodiyotlar) kullanılabilirliği de teorik ve deneysel olarak araştırılmaktadır (Shinde ve ark. 2023; Wang ve ark. 2024).

Bu çalışmada, 4-fenil-5-(tiyofen-2ilmetil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol bileşiğinin yapısal ve elektronik özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) kullanılarak detaylı biçimde incelenmiştir. Çalışma kapsamında, bileşiğin FT-IR spektrumu, HOMO-LUMO enerji değerleri, kimyasal reaktivite diskriptörleri, moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) dağılımı ve doğrusal olmayan optik (NLO) özellikleri değerlendirilmiştir. Bu kapsamlı analiz, söz konusu bileşiğin elektronik yapı-moleküler etkileşim ilişkisini ortaya koyarak, gelecekteki malzeme bilimi ve ilaç tasarımı çalışmalarına ışık tutmayı amaçlamaktadır.

2. METOT

Bu çalışmada, 4-fenil-5-(tiyofen-2ilmetil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol bileşiğinin geometrik optimizasyonu, elektronik özellikleri ve titreşim frekanslarının analizini yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) ile gerçekleştirilmiştir. Tüm kuantum kimyasal hesaplamalar, Gaussian 09 paket programı (Frisch ve ark. 2013) kullanılarak yapılmıştır. Optimizasyon işlemleri sırasında, molekülün en düşük enerjili kararlı konformasyonu elde edilmiştir. Hesaplamalarda Becke'nin üç parametrelili hibrit değiş-tokuş fonksiyoneli (B3) ile Lee–Yang–Parr (LYP) korelasyon fonksiyonelinin birleşiminden oluşan B3LYP yöntemi kullanılmıştır (Becke, 1993;Lee ve ark., 1988).

Elektronik yapı hesaplamalarında 6-311++G(d,p) temel seti tercih edilmiştir. Bu temel set hem ağır atomlar hem de hidrojen için polarizasyon ve difüzyon fonksiyonlarını içerdiğinden, molekülün elektronik dağılımını doğru biçimde temsil etmektedir. Geometrik optimizasyon sonrasında yapılan frekans analizlerinde hiçbir sanal frekansın bulunmaması, optimize edilen yapının gerçek bir minimum enerji konformasyonu olduğunu göstermiştir.

Çalışılan bileşiğin titreşim frekansları teorik olarak aynı seviyede hesaplanmış ve literatürde mevcut deneysel değerlerle karşılaştırılmıştır (Scott ve Radom, 1996). Sınır moleküler orbital (FMO) analizinde, en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbital (LUMO) enerji değerlerinden yararlanılarak, enerji aralığı (ΔE), kimyasal sertlik (η), yumuşaklık (S), elektronegatiflik (χ) ve kimyasal potansiyel (μ) gibi reaktivite diskriptörleri hesaplanmıştır. Bu parametreler, Parr ve Pearson'ın kavramsal DFT yaklaşımlarına dayanılarak elde edilmiştir (Parr ve Pearson, 1983;Koopmans 1934).

Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritaları, aynı teorik seviyede optimize edilen yapılar üzerinden hesaplanmış ve elektrofilik ile nükleofilik bölgelerin uzaysal dağılımı görselleştirilmiştir. Ayrıca, bileşiğin doğrusal olmayan optik (NLO) özelliklerini değerlendirmek amacıyla dipol moment (μ), ortalama polarizabilite ($\langle\alpha\rangle$) ve toplam ilk hiperpolarizabilite (β_{tot}) değerleri hesaplanmıştır. Bu parametreler, bileşiğin optoelektronik malzemelerde kullanılabilirliği açısından değerlendirilmiştir.

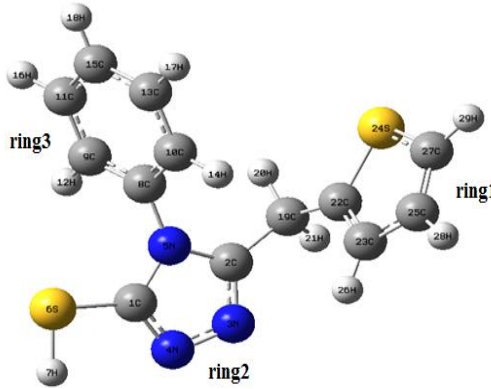
Tüm görselleştirmeler (HOMO-LUMO yüzeyleri, MEP haritaları ve optimize edilmiş yapı) GaussView 5.0 programı aracılığıyla oluşturulmuştur.

Elde edilen veriler, hem elektronik yapı–reaktivite ilişkisini hem de bileşiğin optik davranışını anlamak üzere yorumlanmıştır.

3. ARAŞTIRMA VE BULGULAR

3.1. Titreşim Frekanslarının Analizi

Bu çalışmada, 4-fenil-5-(tiyofen-2ilmetil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol molekülünün titreşim özellikleri, teorik olarak elde edilen frekans değerleri üzerinden ayrıntılı biçimde incelenmiştir. Molekülün optimize edilmiş geometrisi temel alınarak, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) kapsamında B3LYP fonksiyoneli ve 6-311++G(d,p) temel seti kullanılmıştır. Bileşiğin optimize edilmiş kararlı yapısı Şekil 1 de gösterilmiştir. Hesaplanan titreşim frekansları, molekülün karakteristik fonksiyonel gruplarının belirlenmesine ve deneysel FT-IR verileriyle karşılaştırılmasına olanak sağlamıştır.



Şekil 1: 4-fenil-5-(tiyofen-2ilmetil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol molekülünün DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) teori seviyesinde optimize edilmiş kararlı yapısı

Elde edilen teorik frekanslar, deneysel değerlere iyi bir korelasyon göstermiştir. Bu durum, seçilen hesaplama düzeyinin molekülün yapısal ve elektronik özelliklerini doğru biçimde yansıttığını göstermektedir. Özellikle

Tablo 1. B3LYP/6-311++G (d, p) teori düzeyi kullanılarak 4-fenil-5-(tiyofen-2ilmetil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol bileşiğinin bazı önemli titreşim pikleri

Mod No	DeneySEL Frekans (cm ⁻¹) (Çetin ve Ark., 2019)	Teorik Dalga Frekansı (cm ⁻¹)	Titreşimler
81	3065	3266	v _s (CH)ring1
80		3229	v _s (CH)ring1
79		3223	v _s (CH)ring3
78		3216	v _{as} (CH)ring1
77		3215	v _{as} (CH)ring3
76		3208	v _{as} (CH)ring3
75		3200	v _{as} (CH)ring3
74		3190	v _{as} (CH)ring3
73	2885	3090	v _{as} (CH ₂)
72		3055	v _s (CH ₂)
71	2668	2696	v (SH)
70		1650	v (CC)ring2
69		1639	v (CC)ring2
	1620	1561	v (C=N3)
		1541	v (CC)ring3+ β (CCH)ring3
	1498	1495	v (CC)ring3+ β (CCH)ring3
64		11494	sci(CH ₂) + v (CC)ring1
63		1485	sci(CH ₂) + v (CC)ring1 + v (C=N3)
62		1479	sci(CH ₂) + v (CC)ring1 + v (CN)ring2
61	1442	1428	v (C=N) + v (CC)ring2 + v (CN)ring2
60		1402	v (CC)ring1 + β (CCH)ring1 + w (CH ₂)
59		1370	v (CC)ring1 + β (CCH)ring1 + w (CH ₂)
58		1361	v (CC)ring3 + β (CCH)ring3
57		1344	v (CC)ring3 + β (CCH)ring3 + w (CH ₂)
56		1329	v (CC)ring3 + (CN)ring2 + β (CCH)ring3 + w (CH ₂)
55		1291	v (CC)ring3 + (CN)ring2 + (C8N)
54		1272	v (CC)ring1 + β (CCH)ring1
53		1214	t (CH ₂)
52		1204	v (CC)ring3 + β (CCH)ring3
		1192	v (CC)ring3 + β (CCH)ring3
		1139	v (CC)ring1 + v (C19C22) + β (CCC)ring1
		1107	v (CC)ring3
		1104	v (CC)ring1 + v (C19C22) + β (CCC)ring1
		1059	v (CC)ring3 + β (CNC)
		1057	v (CC)ring1 + v (C19C22) + β (CCC)ring
		1031	v (CC)ring3 + β (CCC)ring3 + β (CNC)
		1019	β (CCC)ring3

C–C, C–H, C–N, N=N ve C–S bağlarına karşılık gelen karakteristik titreşim modları ve dalga sayıları beklenen bölgelerde ortaya çıkmıştır.

Titreşim analizi sonuçları, molekülün elektronik ortamı, bağ karakterleri ve fonksiyonel grup etkileşimleri hakkında önemli bilgiler sunmaktadır. 4-fenil-5-(tiyofen-2ilmetil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol bileşiğinin titreşim frekanslarının deneysel değerlerle karşılaştırılması ve işaretlemeleri Tablo 1’de verilmiştir.

Titreşim analizi sonuçlarına göre, C=C çift bağ titreşimleri ise 1031–1650 cm⁻¹ civarında belirlenmiş olup, tiyofen halkasının aromatik karakterine ve π -elektron delokalizasyonuna işaret etmektedir.

C–H gerilme titreşimleri, 2885–3065 cm⁻¹ aralığında gözlemlenmiş ve hem aromatik hem de alifatik karakterli hidrojen atomlarının varlığını yansıtmıştır. Bu bantlar, deneysel FT-IR spektrumunda da benzer bölgelerde ortaya çıkmış ve hesaplamalarla uyumlu sonuçlar vermiştir.

Tiol grubuna ait S–H gerilme titreşimi yaklaşık olarak 2668 cm⁻¹ de gözlemlenmiş ve torik olarak 2696 cm⁻¹ hesaplanmış ve bu titreşimin yüksek şiddetli olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum, S–H bağının güçlü dipol moment değişimine sahip olduğunu göstermektedir. DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) teori seviyesinde benzer bir molekülle yapılan çalışmada SH gerilme titreşimi deneysel olarak 2586 cm⁻¹ de gözlemlenmiş ve teorik olarak 2567 cm⁻¹ de hesaplanmıştır (Pearson, 1963). Bu çalışmada ise SH gerilme titreşimi deneysel olarak 2668 cm⁻¹ de gözlemlenmiş ve teorik olarak 2669 cm⁻¹ de hesaplanmış ve bu titreşimin yüksek şiddetli olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum, S–H bağının güçlü dipol moment değişimine sahip olduğunu göstermektedir.

Ayrıca C–N ve N–N gerilmelerinin ise 1300–1600 cm⁻¹ bölgesinde yoğunlaştığı belirlenmiştir. Bu bantlar, triazol halkasının elektronik yoğunluk dağılımına ve rezonans etkilerine bağlı olarak küçük kaymalar göstermektedir.

Deneysel ve teorik verilerin karşılaştırmalı analizi, elde edilen sonuçların yüksek düzeyde tutarlılık gösterdiğini ortaya koymuştur. Bu uyum, kullanılan DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) hesaplama düzeyinin 4-fenil-5-(tiyofen-2ilmetil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol molekülünün titreşimsel özelliklerini doğru şekilde yansıttığını göstermektedir.

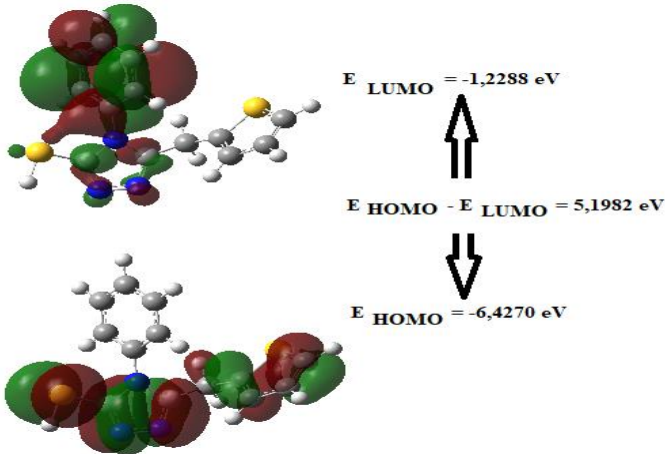
3.2. HOMO–LUMO Analizi ve Kimyasal Reaktivite Diskriptörleri

Bir molekülün elektronik özellikleri, kararlılığı ve kimyasal reaktivitesi büyük ölçüde sınır moleküler orbitaller olarak adlandırılan en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbital (LUMO) enerji

seviyeleriyle ilişkilidir. HOMO–LUMO enerji farkı (ΔE), molekülün elektron alışverişine yatkınlığını ve kimyasal kararlılığını belirleyen temel parametrelerden biridir (Parr ve Pearson, 1983). HOMO, elektron verme kapasitesini temsil ederken; LUMO, elektron alma eğilimini göstermektedir. Bu nedenle HOMO’nun enerjisi ne kadar yüksekse molekül o kadar iyi bir elektron donörü, LUMO’nun enerjisi ne kadar düşüğe o kadar iyi bir elektron alıcısı olarak davranır (Politzer ve Murray, 2002).

Bu çalışmada, 4-fenil-5-(tiyofen-2ilmetil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol bileşiğinin sınır moleküler orbital enerjileri, DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) hesaplama düzeyinde belirlenmiştir.

Elde edilen HOMO–LUMO enerji farkı (ΔE), bileşiğin elektronik geçişlerinin olasılığı ve kimyasal kararlılığı hakkında bilgi vermektedir. Daha küçük enerji aralığı, molekülün daha yüksek reaktiviteye ve optik polarizabiliteye sahip olduğunu; daha geniş enerji farkı ise yüksek kimyasal kararlılığı işaret etmektedir. 4-fenil-5-(tiyofen-2ilmetil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol için hesaplanan ΔE değeri, orta büyüklükte bir enerji farkına karşılık gelmekte olup, bu durum bileşiğin elektronik sistemler ve optoelektronik uygulamalar için uygun bir aday olabileceğini düşündürmektedir. 4-fenil-5-(tiyofen-2ilmetil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol bileşiğinin LUMO ve HOMO moleküler orbitalleri Şekil 2 de gösterilmiştir.



Şekil 2: 4-fenil-5-(tiyofen-2ilmetil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol bileşiğinin moleküler orbital enerjileri

HOMO ve LUMO enerji değerlerinden yola çıkılarak çeşitli kimyasal reaktivite diskriptörleri de hesaplanmıştır. Parr ve Pearson (Scrocco ve Tomasi, 1978) tarafından tanımlanan iyonlaşma potansiyeli (I), elektron ilgisi (A), kimyasal sertlik (η), yumuşaklık (S), elektronegatiflik (χ) ve kimyasal potansiyel (μ) gibi parametreler aşağıdaki denklemler kullanılarak hesaplanmıştır:

Tablo 2. 4-fenil-5-(tiyofen-2ilmetil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol bileşiğinin hesaplanan HOMO-LUMO enerjileri ve reaktivite tanımlayıcıları

Parametre	6-311++G(d,p)
E_{LUMO} (eV)	-1,2288
E_{HOMO} (eV)	-6,4270
$\Delta E = E_{HOMO} - E_{LUMO}$ (eV)	5,1982
$I = -E_{HOMO}$	6,4270
$A = -E_{LUMO}$	1,2288
Kimyasal Sertlik η (eV)	2,5991
Kimyasal Yumuşaklık S (eV) ⁻¹	0,1924
Elektronegatiflik (χ)	3,8279
Kimyasal Potansiyel μ (eV)	-3,8279

$$I = -E_{HOMO}, A = -E_{LUMO}$$

$$\eta = (I - A)/2, S = 1/2\eta$$

$$\chi = (I + A)/2, \mu = -\chi$$

Bu parametreler, molekülün nükleofilik veya elektrofilik davranış eğilimini ve kimyasal etkileşim potansiyelini değerlendirmek için önemli göstergelerdir. Hesaplamalardan elde edilen sonuçlara göre, 4-fenil-5-(tiyofen-2ilmetil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol bileşiği orta düzeyde kimyasal sertliğe ve belirgin bir yumuşaklık değerine sahiptir. Bu durum, molekülün hem elektron alışverişine uygun bir elektronik yapıya sahip olduğunu hem de farklı reaktif türlerle etkileşime girebileceğini göstermektedir.

Ayrıca, HOMO ve LUMO orbitallerinin uzaysal dağılımları incelendiğinde, HOMO'nun daha çok tiyofen ve triazol halkası üzerinde lokalize olduğu, LUMO'nun ise fenil halkasına doğru kaydığı görülmüştür. Bu gözlem, elektron geçişlerinin tiyofen ve triazol halkası üzerinden fenil halkasına yönelimli olduğunu ve molekülün intra-moleküler yük transferi (ICT)

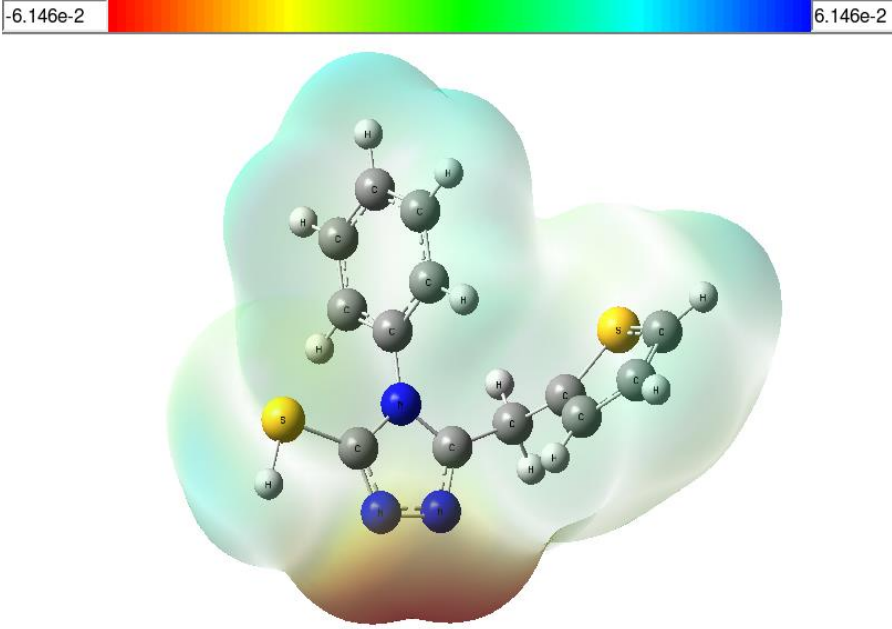
karakteri sergilediğini göstermektedir. Bu özellik, bileşiğin doğrusal olmayan optik (NLO) yanıtına da doğrudan katkı sağlamaktadır.

Sonuç olarak, yapılan HOMO–LUMO ve reaktivite analizleri, 4-fenil-5-(tiyofen-2ilmetil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol bileşiğinin elektronik yapısının dengeli bir şekilde delokalize olduğunu, orta derecede reaktif ancak kimyasal olarak kararlı bir sistem oluşturduğunu ortaya koymuştur. Bu bulgular, çalışmanın sonraki aşamalarında ele alınacak olan MEP ve NLO analizlerinin

3.3. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Analizi

Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) analizi, bir molekülün elektron yoğunluğu dağılımını görselleştirmek ve elektrofilik veya nükleofilik saldırılara en yatkın bölgeleri belirlemek için yaygın olarak kullanılan önemli bir kuantum kimyasal yöntemdir (Kuzyk, 2009). MEP haritası, genellikle molekülün optimize edilmiş geometrisi üzerinden elde edilir ve potansiyel enerjinin yüzey boyunca renk gradyanı şeklinde gösterilmesiyle yorumlanır. Bu analiz, molekülün elektron yoğunluğu dağılımını, yük transfer bölgelerini ve kimyasal reaktivite merkezlerini açık bir biçimde ortaya koyar.

Bu çalışmada, 4-fenil-5-(tiyofen-2ilmetil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol bileşiğinin MEP yüzeyi DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesinde optimize edilmiş yapı üzerinden hesaplanmıştır. Bileşiğin MEP haritası Şekil 3'te verilmiştir. Elde edilen potansiyel haritasında renk skalası kırmızıdan maviye doğru değişmekte olup; kırmızı alanlar elektronca zengin (negatif potansiyel), mavi alanlar elektronca fakir (pozitif potansiyel) bölgeleri temsil etmektedir.



Şekil 3:4-fenil-5-(tiyofen-2ilmetil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol bileşiğinin DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesinde hesaplanan MEP yüzeyi

B3LYP/6-311++G(d,p) düzeyinde elde edilen moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritası, söz konusu triazol-tiyol türevinin yüzeyinde belirgin elektrostatik heterojenlikler olduğunu gösterir. Genel eğilim olarak, triazol nitrojenleri çevresi elektron-zengin (negatif MEP) bölgeler; S–H hidrojen atomu ve aromatik C–H yüzeyleri ise elektron-fakir (pozitif MEP) bölgeler olarak ortaya çıkar. Bu dağılım; H-bağı davranışı, metal koordinasyonu yatkınlığı, elektrofilik ve nükleofilik saldırı noktaları ile metabolik oksidasyon eğilimleri hakkında öngörüler sağlamaktadır.

3.4. Doğrusal Olmayan Optik (NLO) Özelliklerin Analizi

Doğrusal olmayan optik (NLO) özellikler, moleküllerin uygulanan elektrik alanına doğrusal olmayan bir şekilde tepki verme yeteneklerini ifade eder ve bu özellikler, lazer teknolojileri, optik iletişim, fotonik aygıtlar ve elektro-optik modülatörler gibi ileri teknolojik uygulamalarda büyük önem taşımaktadır (Prasad, 1991). Moleküllerin NLO davranışlarını anlamak için, dipol moment (μ), polarizabilite (α) ve birinci dereceden hiperpolarizabilite (β) gibi elektriksel parametrelerin incelenmesi gereklidir. Bu parametreler,

molekülün elektron dağılımı ve yük geçiş dinamikleri hakkında doğrudan bilgi sağlar (Kuzyk, 2009).

Table 3: DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyine göre oluşturulan çalışılan bileşiğin elektrik dipol momentı μ (D), ortalama polarizebilitesi $\langle\alpha\rangle$ ve toplam birinci hiperpolarizebilitesi (β_{tot})

Parametreler		Parametreler	
μ_x	1,1309	β_{xxx}	-63,3627
μ_y	5,3148	β_{xxy}	183,3254
μ_z	-0.1485	β_{xyy}	3,5218
μ_{tot}	5,4356	β_{yyy}	323,8207
α_{xx}	216,2574	β_{xxz}	99,2082
α_{xy}	4,9846	β_{xyz}	-39,4358
α_{yy}	234,2177	β_{yyz}	11,4340
α_{xz}	-2,7640	β_{xzz}	16,8408
α_{yz}	1,3791	β_{yzz}	19,9535
α_{zz}	170,4466	β_{zzz}	-84,610
$\langle\alpha\rangle$ (a.u)	187,94	β_{tot} (a.u)	529,50
$\langle\alpha\rangle$ (esu)	$27,85 \times 10^{-24}$ esu	β_{tot} (esu)	$4574,5 \times 10^{-33}$ esu
$(\alpha: 1\text{a. u} = 0.1482 \times 10^{-24}\text{esu}; \beta: 1\text{a. u} = 8.6393 \times 10^{-33}\text{esu})$			

Hesaplamalar sonucunda elde edilen optimize geometri, molekülün asimetrik bir elektron dağılımına sahip olduğunu göstermiştir. Bu durum, sistemin belirgin bir net dipol moment sergilemesine neden olur. Fenil, tiyofen ve triazol halkaları arasındaki konjüge sistemin yanı sıra, tiyol grubundaki –SH biriminin elektronegatif doğası, yük yoğunluğunun molekül boyunca yönlendirilmesine katkı sağlamaktadır. Bu elektron kayması, dış elektrik alan uygulandığında dipol momentte gözle görülür bir artış yaratır; bu da molekülün NLO etkinliğini destekleyen önemli bir göstergedir.

Yük dağılımındaki asimetri, π - π konjugasyonun ve elektron donör (S, N) ile elektron çeken (aromatik sistem) merkezlerin varlığıyla açıklanabilir. Dolayısıyla, molekül hem “push-pull” karakteri hem de geniş delokalize π -sistemi nedeniyle yüksek dipolarizasyon kapasitesine sahiptir.

Ortalama polarizebilite değeri, elektron bulutunun dış elektrik alan karşısında ne ölçüde bozulabildiğini gösterir. B3LYP/6-311++G(d,p)

düzeyinde elde edilen $\langle \alpha \rangle$ değerinin yüksekliği, bileşiğin iyi bir elektronik polarizasyon yeteneğine sahip olduğunu ve lineer optik malzeme olarak da değerlendirilebileceğini göstermektedir. Bu sonuç, aromatik π -sistemlerin ve heteroatomların (özellikle S ve N) katkısıyla elektron yoğunluğunun kolaylıkla yer değiştirebildiğini teyit etmektedir. Tiyofen halkasının konjuge sistem üzerindeki etkisi, polarize edilebilirliği artıran ana yapısal faktörlerden biridir.

Toplam dipol moment, ortalama polarizebilite ve toplam hiperpolarizebilite değerleri aşağıdaki denklemler kullanılarak hesaplanmıştır.

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

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

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

İlk hiperpolarizebilite (β_{tot}), molekülün ikinci dereceden optik tepkisini tanımlayan ve ikinci harmonik üretim (SHG) gibi NLO uygulamalarında doğrudan etkili olan bir parametredir. 4-fenil-5-(tiyofen-2-ilmetil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol için hesaplanan β_{tot} değeri, tipik referans bileşik olan üre molekülünden ($\beta_{\text{üre}} = 0.372 \times 10^{-30}$ esu) yaklaşık olarak 12,3 kat daha yüksek bulunmuştur. Bu sonuç, bileşiğin üre'ye kıyasla daha güçlü bir NLO yanıtı verebileceğini ortaya koymaktadır.

β_{tot} değerinin yüksek çıkmasının temel nedeni, molekülün hem donör (S, N) hem de akseptör (aromatik halkalar) gruplar içermesidir. Bu yapı, molekül boyunca belirgin bir intra-moleküler yük transferi (ICT) oluşturur. Bu yük transferi, elektron yoğunluğunun dış alan etkisiyle hızla yeniden düzenlenmesini kolaylaştırarak hiperpolarize edilebilirliği artırır.

Elde edilen sonuçlar, 4-fenil-5-(tiyofen-2-ilmetil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol bileşiğinin yüksek dipol moment, belirgin polarizabilite ve artmış hiperpolarizabilite değerleri sayesinde, optoelektronik uygulamalar için potansiyel bir organik NLO malzemesi olabileceğini göstermektedir. Bu bulgular, benzer tiyofen türevleri üzerinde yapılan çalışmalarla da paralellik göstermektedir (Raghavendra ve ark, 2022; Karthikeyan, ve Balachandran, 2015).

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada, 4-fenil-5-(tiyofen-2ilmetil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol bileşiği DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyi kullanılarak teorik kapsamlı biçimde incelenmiştir. Molekülün optimize edilmiş geometrisi temel alınarak yapılan titreşim (FT-IR) analizi, deneysel verilerle yüksek uyum göstermiş ve kullanılan yöntem düzeyinin güvenilirliğini ortaya koymuştur. HOMO–LUMO enerji aralığı ve kimyasal reaktivite diskriptörleri, bileşiğin orta derecede kararlı ancak reaktif merkezler içeren bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Bu durum, bileşiğin hem elektronik hem de kimyasal etkileşimlerde etkin rol alabileceğini desteklemektedir.

MEP analizi, molekülün yüzeyinde belirgin bir yük ayrışması olduğunu, özellikle triazol nitrojenleri çevresinde yoğun negatif potansiyel bölgeleri bulunduğunu ortaya koymuştur. Bu sonuç, bileşiğin elektrofilik etkileşimlere açık olduğunu ve yük transfer mekanizmalarının baskın rol oynadığını göstermektedir.

Ayrıca, doğrusal olmayan optik (NLO) özelliklerin incelenmesi sonucunda elde edilen yüksek dipol moment, polarizabilite ve hiperpolarizabilite değerleri, bileşiğin güçlü bir elektro-optik yanıt potansiyeline sahip olduğunu göstermiştir.

Genel olarak, bu çalışma 4-fenil-5-(tiyofen-2ilmetil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol bileşiğinin hem elektronik yapı özellikleri hem de optik fonksiyonel potansiyeli açısından dikkate değer niteliklere sahip olduğunu göstermektedir. Elde edilen bulgular, bu bileşiğin optoelektronik, sensör teknolojileri ve moleküler malzeme tasarımı gibi alanlarda kullanılabilirliğine ışık tutmakta ve ileride yapılacak deneysel çalışmalar için güçlü bir teorik temel oluşturmaktadır.

KAYNAKÇA

- Becke, A. D. (1993). Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *Journal of Chemical Physics*, 98, 5648–5652.
- Beytur, M., Akyıldırım, O., & Yokuş, Ö. A. (2019). Spectroscopic and quantum chemical characterization of organic compounds. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 23(2), 411–418.
- Chen, T., et al. (2020). Optical and electronic properties of advanced organic materials. *Journal of Materials Chemistry C*, 8, 8574–8590.
- Çetin, A., Kurt, H., & Bozarı, S. (2019). Theoretical analysis of substituted thiophene derivatives. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 9(1), 111–120.
- Frisch, M. J., et al. (2013). Gaussian 09 (Revision D.01). Gaussian Inc.
- Fukui, K. (1982). Role of frontier orbitals in chemical reactions. *Science*, 218, 747–754.
- Karthikeyan, S., & Balachandran, V. (2015). Spectroscopic and quantum chemical studies on substituted compounds. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 141, 1–13.
- Katritzky, A. R., Ramsden, C. A., Joule, J. A., & Zhdankin, V. V. (2010). *Handbook of heterocyclic chemistry* (3rd ed.). Elsevier.
- Khalid, M., et al. (2024). In silico and in vitro evaluation of new bioorganic molecules. *Bioorganic Chemistry*, 137, 106777.
- Koopmans, T. (1934). Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den einzelnen Elektronen eines Atoms. *Physica*, 1, 104–113.
- Kuzyk, M. G. (2009). Organic nonlinear optical materials. *Journal of Materials Chemistry*, 19, 7444–7461.
- Lee, C., Yang, W., & Parr, R. G. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 37, 785–789.
- Lee, H., et al. (2022). Vibrational and spectroscopic analyses of organic molecules. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 270, 120891.
- Nair, V., et al. (2022). Design and synthesis of bioactive heterocycles. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 30, 116–122.

- Nassar, A. (2022). Novel heterocyclic compounds and their reactivity. *Arabian Journal of Chemistry*, 15, 103726.
- Parr, R. G., & Pearson, R. G. (1983). Absolute hardness: Companion parameter to absolute electronegativity. *Journal of the American Chemical Society*, 105, 7512–7516.
- Pearson, R. G. (1963). Hard and soft acids and bases. *Journal of the American Chemical Society*, 85, 3533–3539.
- Politzer, P., & Murray, J. S. (2002). The fundamental nature and role of electrostatic potential in atoms and molecules. *Theoretical Chemistry Accounts*, 108, 134–142.
- Prasad, P. N., & Williams, D. J. (1991). *Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers*. Wiley.
- Raghavendra, S., et al. (2022). Computational analysis of novel heterocyclic structures. *Journal of Molecular Structure*, 1250, 131742.
- Rahman, M. M., et al. (2021). Theoretical and experimental molecular structure studies. *Journal of Molecular Structure*, 1241, 130669.
- Scott, A. P., & Radom, L. (1996). Harmonic vibrational frequencies: An evaluation of Hartree–Fock, Møller–Plesset, quadratic configuration interaction, density functional theory, and semiempirical scale factors. *Journal of Physical Chemistry*, 100, 16502–16513.
- Scrocco, E., & Tomasi, J. (1978). Electronic molecular structure, reactivity and intermolecular forces: An electrostatic interpretation. In P. Löwdin (Ed.), *Advances in Quantum Chemistry* (Vol. 11, pp. 115–193). Academic Press.
- Shankar, R., et al. (2024). Development of potent bioactive agents based on heterocycles. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 248, 115154.
- Shinde, D. N., et al. (2023). Optical materials and DFT-based characterization. *Optical Materials*, 134, 113372.
- Wang, Y., et al. (2024). Surface and electronic structure properties of organic thin films. *Applied Surface Science*, 639, 160887.
- Yamada, K., et al. (2022). Structural investigation of heterocyclic systems. *Journal of Molecular Structure*, 1265, 133305.
- Zhang, Z., et al. (2024). Drug design and molecular docking studies of heterocyclic derivatives. *Chemical Biology & Drug Design*, 103, 845–857.

BÖLÜM 11

DFT YAKLAŞIMI İLE 1,2-DİBROMO-2,2-DİKLOROETİL DİMETİL FOSFAT BİLEŞİĞİNİN ELEKTRONİK, DOĞRUSAL OLMAYAN OPTİK VE İLAÇ BENZERLİĞİ(ADME) ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Prof. Dr. Hamit ALYAR¹
Prof. Dr. Saliha ALYAR²

DOI: <https://dx.doi.org/10.5281/zenodo.17775429>

¹ Çankırı Karatekin Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Çankırı, Türkiye.
halyar@karatekin.edu.tr, ORCID No:0000-0002-8895-5017

² Çankırı Karatekin Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Çankırı, Türkiye.
saliha@karatekin.edu.tr, ORCID No:0000-0001-7333-5248

1. GİRİŞ

Organofosfat bileşikler (OP'ler), sinir sistemi hedefli toksik etki mekanizmaları nedeniyle hem tarım hem de halk sağlığı uygulamalarında yaygın biçimde kullanılan kimyasal ajanlardır. OP'lerin etki mekanizmasının temelinde, asetilkolin esterase (AChE) enzimini inhibe ederek sinir uyarılarının düzenlenmesini bozma yatmaktadır. Bu etki, sinir sisteminde asetilkolin yıkımının engellenmesiyle sinaptik arayüzde aşırı uyarılmaya neden olur. OP'lerin toksisitesi hem akut hem de kronik etkiler göstermekte ve sinir sistemi hasarları ile ilişkili olarak literatürde geniş ele alınmaktadır (Howard ve Oliver, 1997).

Bu sınıf iyonik ve polar özellikler taşıyan yapılar içerdikleri fosfat ester bağları ve halojen substitüentler aracılığıyla hem biyolojik etkileşimlere yatkındır hem de elektriksel ve optik özellik bakımından ilgi çekicidir. Özellikle 1,2-dibromo-2,2-dikloroetil dimetil fosfat, yaygın olarak kullanılan bir OP insektisiti olup birçok coğrafi bölgede sivrisinek kontrolü gibi halk sağlığı uygulamalarında kullanılmaktadır. Ancak bu bileşiğin kuantum kimyasal düzeyde elektronik yapısı, doğrusal olmayan optik (NLO) davranışı ve moleküler reaktivite özellikleri, literatürde yeterince sistematik biçimde incelenmiş değildir.

Elektronik yapı analizleri (örneğin HOMO ve LUMO enerji değerleri) molekülün kimyasal kararlılığı, elektron verici/çekici eğilimleri ve reaksiyon eğilimleri hakkında bilgi sağlar. Öte yandan, moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritaları, molekül yüzeyinde elektrofilik ve nükleofilik bölgelerin yerlerini belirleyerek potansiyel etkileşim bölgelerini ortaya koyar. Doğrusal olmayan optik özellikler dipol moment, polarizabilite, hiperpolarizabilite gibi parametreler moleküllerin optoelektronik uygulamalara uygunluklarını öngörmeye yardımcı olur. Bunlara ek olarak, ilaç-benzerliği (drug-likeness) ve ADME (emilim, dağılım, metabolizma, atılım) parametrelerinin in silico hesaplamaları, bu tür bileşiklerin biyoyararlanımı ve potansiyel farmakolojik uygunluk açısından değerlendirilmesine imkân tanır.

Son yıllarda, OP sınıfındaki bileşiklerin logP (lipofiliklik) değerlerinin DFT yöntemleriyle tahmin edilmesi çalışmaları da ilgi çekmektedir; bu çalışmalar, moleküllerin biyolojik zar geçişi ve toksisite ile ilişkilendirilmekte ve DFT'nin toksikolojik öngörülerdeki rolünü vurgulamaktadır (Mahal ve ark., 2024). Benzer şekilde, OP'lerin su çözeltisinde hidroliz mekanizmaları gibi

reaksiyon yolları da kuantum kimyasal hesaplamalarla incelenmiştir (Moniruzzaman, 2019).

Bu bağlamda, bu çalışmanın amacı DFT tabanlı kuantum kimyasal yöntemlerle, 1,2-dibromo-2,2-dikloroetil dimetil fosfat'ın HOMO-LUMO enerji düzeylerini, moleküler elektrostatik profilini (MEP), doğrusal olmayan optik parametrelerini ve ilaç-benzerliği/ADME potansiyelini detaylı biçimde incelemektir. Böylece molekülün elektronik yapısına ilişkin derinlemesine bir anlayış sağlanırken, biyolojik ve optik uygulamalara dair çıkarımlar da sunulacaktır.

2. METOT

Bilgisayar destekli ilaç tasarımında kuantum mekanik yöntemler, termal özellikleri, moleküler orbital yapıları ve moleküler elektrostatik potansiyel özelliklerini öngörmek için yaygın olarak kullanılmaktadır (Gleeson ve Gleeson, 2009). 1,2-dibromo-2,2-dikloroetil dimetil fosfat bileşiğinin başlangıç geometrisi, Gauss View arayüz programından elde edilmiştir (Pence ve Williams, 2010). Bileşiğin geometri optimizasyonu ve diğer özellikleri Gaussian 09 programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Frisch ve ark., 2009). Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT), Becke'in (B) üç parametrelili hibrit modeli (Becke, 1998) ve Lee, Yang ve Parr'ın (LYP) korelasyon fonksiyoneli B3LYP (Lee ve ark., 1988) ile Pople'ın 6-311++G(d,p) temel seti bileşiklerin termal ve moleküler orbital özelliklerini optimize etmek ve açıklamak için kullanılmıştır (Kruse, 2012). Bileşiğin optimizasyonu gaz fazında yapılmıştır. Ayrıca, bileşiğin dipol momenti, elektronik enerji, entalpi, serbest enerji ve elektrostatik potansiyel değerleri hesaplanmıştır.

Sınır moleküler orbital özellikleri, HOMO (en yüksek dolu moleküler orbital) ve LUMO (en düşük boş moleküler orbital) değerleri aynı teori düzeyinde hesaplanmıştır. Her bir ilaç için HOMO–LUMO enerji boşluğu, sertlik (η), yumuşaklık (S) ve kimyasal potansiyel (μ), sınır HOMO ve LUMO enerji değerlerinden, Parr ve Pearson'ın DFT yorumları (Calais, 1993; Pearson, 1995) ile Koopmans teoremi (Pearson, 1986) göz önünde bulundurularak hesaplanmıştır. Bu yöntem, iyonizasyon potansiyeli ve elektron afiniteleri ile HOMO ve LUMO enerji (ϵ) değerleri arasındaki ilişkiyi temel almaktadır. Kimyasal sertlik (η), yumuşaklık (S) ve kimyasal potansiyel (μ) değerlerini

hesaplamak için aşağıdaki denklemler kullanılmıştır.

$$\eta = \frac{[\varepsilon_{LUMO} - \varepsilon_{HOMO}]}{2}; \mu = \frac{[\varepsilon_{LUMO} + \varepsilon_{HOMO}]}{2}; S = \frac{1}{\eta}$$

Bilgisayar destekli ilaç tasarım sistemlerinde, bu tür hesaplamalı tahminler emilim, dağılım, metabolizma, atılım ve toksisite (ADMET) özelliklerini öngörmek için kullanılmakta olup zaman ve maliyetten tasarruf sağlamaktadır. 1,2-dibromo-2,2-dikloroetil dimetil fosfat bileşiğinin ADME özelliklerini tahmin etmek amacıyla Swiss ADME çevrimiçi veri tabanı kullanılmıştır.

3. ARAŞTIRMA VE BULGULAR

3.1. Termodinamik Analiz

Moleküler yapıdaki basit değişiklikler, termal ve moleküler orbital parametreleri de dahil olmak üzere yapısal özellikleri önemli ölçüde etkiler. Serbest enerji ve entalpi değerlerinden, bir reaksiyonun kendiliğindenliği ve bir ürünün kararlılığı tahmin edilebilir. İlaç tasarımında, hidrojen bağı oluşumu ve bağlanmamış etkileşimler de dipol momentten etkilenir. Artan dipol moment, bağlanma özelliğini iyileştirebilir (Cohen ve Benson, 1993).

Termodinamik özellikler sabit basınç altında bileşiğin ısı kapasitesi ($C^{\circ}_{p,m}$), entropi (S°_m) ve entalpi (H°_m) değerleri 298.15 K'de ve gaz fazında B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesinde hesaplandı. Hesaplamalar sonucunda 1,2-dibromo-2,2-dikloroetil dimetil fosfat bileşiğinin termodinamik parametreleri Tablo1 de verilmiştir.

Tablo 1: 1,2-dibromo-2,2-dikloroetil dimetil fosfat bileşiğinin termodinamik parametreleri

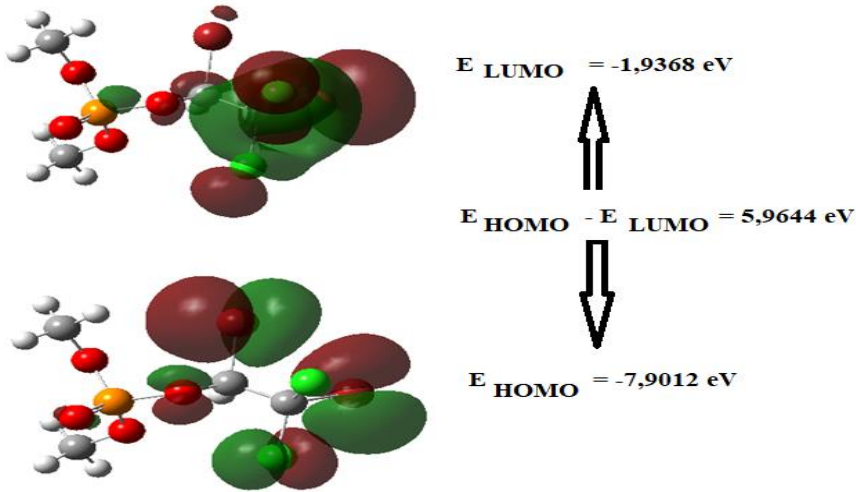
Sıcaklık (K)	E (k.cal mol ⁻¹)	$C^{\circ}_{p,m}$ (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)	S°_m (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)	H°_m (k.cal mol ⁻¹)	μ (D)
298,15	88,116	54,838	139,676	-4306386,647	3,9951

3.2. HOMO-LUMO Moleküler Orbital Özellikler

Tüm bileşiklerin HOMO-LUMO enerjileri, sertliği, yumuşaklığı ve kimyasal potansiyeli Tablo 2'de sunulmaktadır. Elektronik absorpsiyon, temel

durumdan ilk uyarılmış duruma geçişle ilgilidir ve esas olarak HOMO'dan LUMO'ya bir elektron uyarılmasıyla tanımlanır. Kimyasal sertlik, yumuşaklık ve potansiyel değerleri HOMO-LUMO'nun enerji boşluğuna bağlıdır. Kinetik kararlılık, HOMO-LUMO aralığının azalmasıyla azalır.

Bunun aksine olarak enerji farkının azalmasıyla elektronların temel durum HOMO'dan uyarılmış durum LUMO'ya taşınması daha az enerji gerektirir. İncelenen bileşiğin HOMO-LUMO enerji orbitalleri Şekil 1'de gösterilmiştir. Çalışmamızda, 1,2-dibromo-2,2-dikloroetil dimetil fosfat bileşiğinin $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ aralığı 5,9644 eV olarak hesaplanmıştır.



Şekil 1: 1,2-dibromo-2,2-dikloroetil dimetil fosfat bileşiğinin HOMO-LUMO moleküler orbitalleri

Tablo 2: 1,2-dibromo-2,2-dikloroetil dimetil fosfat bileşiğinin gaz fazında hesaplanan HOMO-LUMO enerjileri ve reaktivite tanımlayıcıları

Parametre	6-311++G(d,p)
E_{LUMO} (eV)	-1,9368
E_{HOMO} (eV)	-7,9012
$\Delta E = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$ (eV)	5,9644
Kimyasal Sertlik η (eV)	2,9822
Kimyasal Yumuşaklık S (eV) ⁻¹	0,3353
Kimyasal Potansiyel μ (eV)	-5,8874

Bileşik, gaz fazında nispeten büyük bir HOMO–LUMO enerji boşluğuna ($\Delta E = 5,9644 \text{ eV}$) sahiptir, yani yüksek kinetik kararlılık ve düşük doğal kimyasal reaktiviteye sahiptir. HOMO enerjisi (-7,9012 eV), molekülün

iyonlaşma potansiyelinin (IP) bir endeksidir ve LUMO enerjisi (-1,9368 eV), elektron afinitesinin (EA) bir endeksidir. Bunlardan, kimyasal sertlik ($\eta = 2,9822$ eV), yumuşaklık ($S = 0,3353$ eV⁻¹) ve orta düzeyde bir dipol moment (μ = 3,9951 D) hesaplanır ve gaz fazında nispeten polar olmayan bir elektronik dağılım için uygundur.

3.3. Doğrusal Olmayan Optik(NLO) Özellikler

Organik malzemeler, hızlı bilgi erişimi ve optik depolama uygulamaları için önemli malzemelerdir. Organik malzemelerde optik özellikler polarize edilebilirlik ile belirlenir. Bir atom veya molekülün polarize edilebilirliği, çekirdek ve elektronların kararlı durumlarından farklıdır. Polarize edilebilirlik, ne kadar kolay yer değiştirebileceklerinin bir ölçüsüdür. Bir atom veya moleküldeki kolayca yer değiştiren elektronlar, çekirdekten en uzakta bulunan değerlik elektronlarıdır. Bu nedenle, değerlik elektronlarının polarize edilebilirliğe büyük katkısı vardır.

Bir molekülün doğrusal olmayan optik özelliklerini değiştirmek veya artırmak mümkündür. Molekülün doğrusal olmayan optik özelliklerini artırmanın bir yolu, konjuge π bağlarıyla molekülün uzunluğunu artırmaktır. Moleküldeki artan konjugasyon, doğrusal olmayan optik özelliklerde bir artışa yol açar. Doğrusal olmayan optik özellikleri artırmanın bir başka yolu da moleküllerin uçlarına bir verici-alıcı grup bağlamaktır.

Dolayısıyla, molekül üzerindeki π -elektron bulutunun delokalizasyonu artarsa, moleküllerin polarize edilebilirlik değeri de artar (Zyss, 2013; Aggarwal, 2003).

Çalışılan bileşiğin dipol moment (μ), statik polarizebilite (α_{ort}) ve başlangıç statik hiperpolarizebilite (β_{top}), doğrusal olmayan optik (NLO) aktiviteleriyle yakından bağlantılıdır. Gauss O9 çıktısından belirlenen polarizebilite ve hiperpolarizebilite değerleri atomik birimlerden elektrostatik birimlere çevrilmiştir.

(α : 1a. u = $0.1482 \cdot 10^{-24}$ esu; β : 1a. u = $8.6393 \cdot 10^{-33}$ esu) (Sundaraganesan, 2009).

Toplam dipol moment, ortalama polarizebilite ve toplam hiperpolarizebilite değerleri aşağıdaki denklemler kullanılarak hesaplanmıştır.

Tablo 3: DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyine göre oluşturulan çalışılan bileşiğin elektrik dipol momentı μ (D), ortalama polarizebilitesi $\langle\alpha\rangle$ ve birinci hiperpolarizebilitesi (β_{tot})

Parametreler		Parametreler	
μ_x	-2,3782	β_{xxx}	71,30
μ_y	1,4812	β_{xxy}	43,64
μ_z	-3,3640	β_{xyy}	42,10
μ_{tot}	4,3779	β_{yyy}	142,84
α_{xx}	143,7171	β_{xxz}	-95,02
α_{xy}	5,7002	β_{xyz}	-35,70
α_{yy}	146,7724	β_{yyz}	-33,37
α_{xz}	-7,3103	β_{xzz}	15,68
α_{yz}	0,0783	β_{yzz}	20,53
α_{zz}	126,1467	β_{zzz}	-129,4
$\langle\alpha\rangle$ (a.u)	138,88	β_{tot} (a.u)	355,18
$\langle\alpha\rangle$ (esu)	$20,58 \times 10^{-24}$ esu	β_{tot} (esu)	$3068,51 \times 10^{-33}$ esu

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

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

$$\beta_{\text{top}} = [(\beta_{xxx} + \beta_{xxy} + \beta_{xxz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{yyz} + \beta_{yxx})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy})^2]^{1/2}$$

Doğrusal olmayan optik özellikler araştırmalarındaki özellikleri nedeniyle üre, genel bir referans olarak kabul edilir. İncelenen moleküllerin NLO özellikleri, üre ile karşılaştırılarak değerlendirilir.

DFT/B3LYP/6-31G hesaplamalarından elde edilen üre değerleri, $\mu = 1,3732$ Debye, $\alpha = 3,8312 \text{ Å}^3$ ve $\beta = 0,37289 \times 10^{-30} \text{ cm}^5/\text{esu}$ 'dur (Meganathan ve ark., 2012).

İncelenen maddenin hesaplanan elektrik dipol momentı, polarizebilite ve birinci dereceden hiperpolarizebilite değerleri Tablo 2'de verilmiştir. Sonuçlar, 1,2-dibromo-2,2-dikloroetil dimetil fosfat bileşiğinin hiperpolarize edilebilirliğinin üreden 8,22 kat daha büyük olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlara göre çalışılan bileşik doğrusal olmayan optik aktivite göstermekte ve bu bileşikler doğrusal olmayan optik malzeme olarak kullanılabilir.

3.4. Moleküler Elektrostatik Potansiyel Analiz

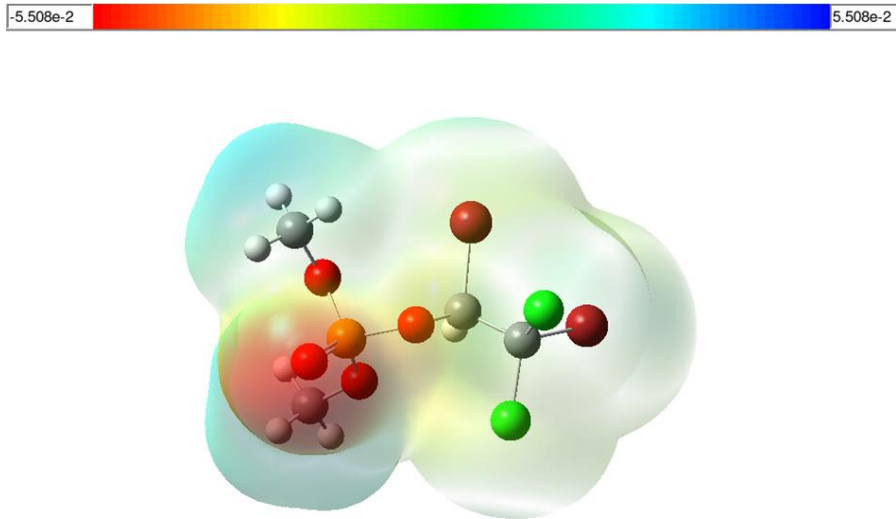
Moleküler elektrostatik potansiyel yüzey (MEP) grafiği, sabit elektron yoğunluklu bir yüzeye çizilen elektrostatik potansiyelin bir temsidir.

Noktaların kimyasal reaktivitesi, moleküler elektrostatik potansiyel tarafından belirlenir. Çalışılan bileşiğinin polar yapısı, 3.9951 Debye'lik dipol momentiyile gösterilir. MEP yöntemi, 1,2-dibromo-2,2-dikloroetil dimetil fosfat bileşiğinde elektrofilik ve nükleofilik saldırı için reaktif noktaların varlığını tahmin etmek için kullanılmıştır.

1,2-dibromo-2,2-dikloroetil dimetil fosfat bileşiğinin MEP haritası Şekil 2'de gösterilmiştir. MEP grafiğindeki farklı renkler, farklı elektrostatik potansiyel değerlerini yansıtır: Kırmızı, mavi ve yeşil bölgeler sırasıyla maksimum elektrofilik reaktiviteyi, nükleofilik reaktiviteyi ve sıfır elektrostatik potansiyeli temsil eder.

Potansiyeldeki azalma, mavi > yeşil > sarı > turuncu > kırmızı şeklinde gerçekleşir.

Çalışılan molekülün MEP haritası, oksijen atomlarının etrafında kırmızı renkte gösterilen ve elektrofilik saldırının meydana gelebileceği negatif potansiyel alanının varlığını açıkça göstermektedir. Hidrojen atomları en pozitif elektrostatik potansiyele sahip bölgeleri göstermektedir.



Şekil 2: 1,2-dibromo-2,2-dikloroetil dimetil fosfat bileşiğinin MEP haritası.

3.5. ADME Tahminleri

ADME çalışmaları; deneysel çalışmaların başlangıcında bileşiklerin, ilaç adayı olabilmesi için sahip olması gereken farmakolojik ve toksikolojik özelliklerinin hesaplanmasını sağlayarak ilaç olup olamayacakları konusunda

bir öngörüde bulunmamızı sağlamaktadır. ADME, bir bileşiğin biyolojik sisteme girişinden itibaren sistemden dışarı atılmasına kadar olan süreci sırasıyla absorpsiyon, dağılım, metabolizma ve eliminasyon olaylarını matematiksel modeller kullanarak tanımlamaktadır. Bu kapsamda hesaplanan fizikokimyasal parametreler SwissADME web sunucusu üzerinden elde edilmiştir. ADME sonuçları her bir bileşik için biyoyararlanım radarı, fizikokimyasal özellikler, lipofilisite, suda çözünürlük, farmakokinetik özellikler, ilaç benzerliği ve tıbbi kimya açısından incelenmiştir. Biyoyararlanım için olması gereken özellikler ve aralıkları Tablo 4'te verilmektedir.

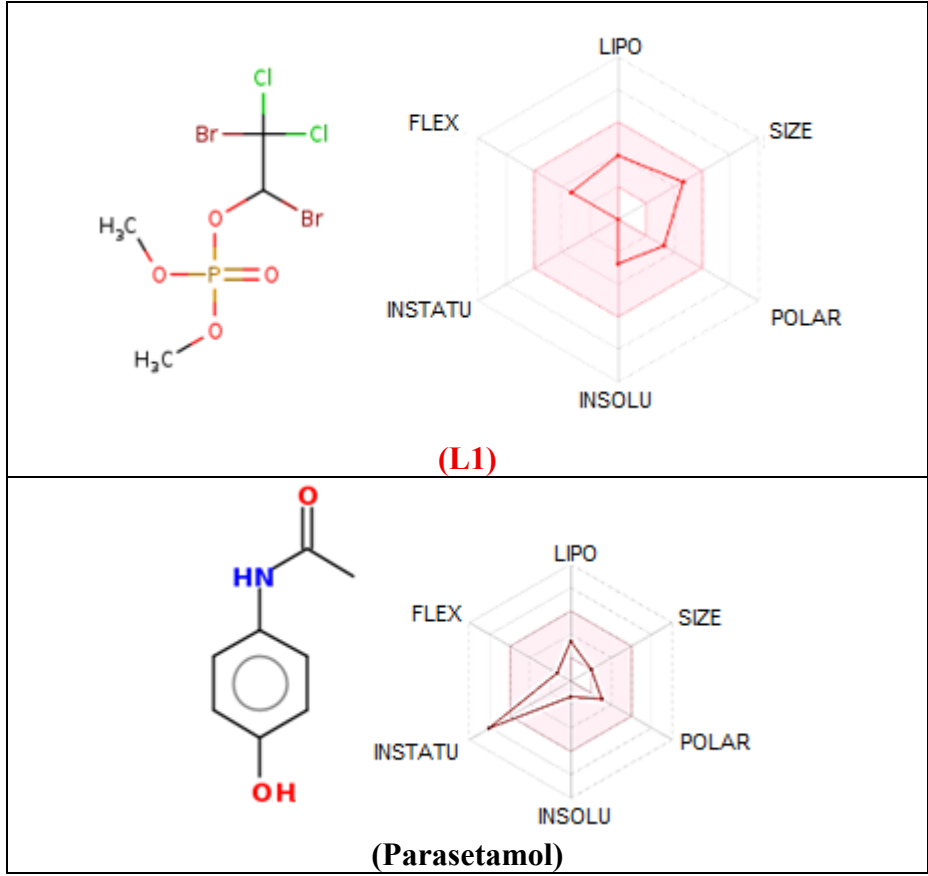
Tablo 4: Biyoyararlanım için uygun fizikokimyasal şartlar

Fizikokimyasal Özellikler	Aralıklar
LIPO (lipofilisite)	$-0,7 < XLOGP < +5,0$
Boyut (boyut)	$150 \text{ g/mol} < MW < 500 \text{ g/mol}$
(polarite)	$PSA < 130 \text{ Å}^2$
(suda çözünürlük)	$0 < \text{Log S (ESOL)} < 6$
(doygunluk)	$0,25 < \text{Fraction Csp}^3 < 1$
esneklik)	$0 < \text{Dönebilen bağ sayısı} < 9$

Biyoyararlanım radarında kırmızı renkli bölge oral biyoyararlanım için uygun fizikokimyasal alanı göstermektedir. Biyoyararlanım radarında pembe alan altı özellik bakımından en uygun aralığı temsil etmektedir. Bu bölge için geçerli şartlar Tablo 4'te verilen lipofilite (LIPO), moleküler boyut (SIZE), polarite (POLAR), çözünürlük (INSOLU), esneklik (FLEX) ve doygunluk (INSATU) olarak verilmektedir.

3.5.1. 1,2-dibromo-2,2-dikloroetil dimetil fosfat bileşiğinin ADME ve hedef tahmini sonuçları

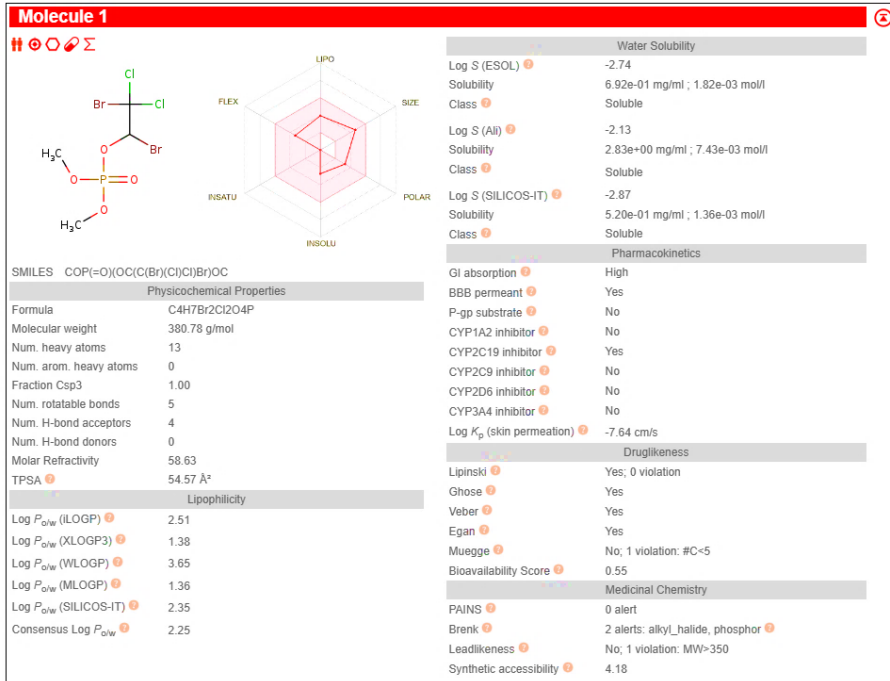
Şekil 3'teki biyoyararlanım radarı grafiğine bakıldığında 1,2-dibromo-2,2-dikloroetil dimetil fosfat bileşiğinin, tüm fizikokimyasal özelliklerinin (INSATU (doygunluk) SIZE (boyut), POLAR (polarite), INSOLU (suda çözünürlük), FLEX (esneklik), LIPO (lipofilisite) pembe alan içerisinde yer aldığı görülmektedir.



Şekil 3: Çalışılan molekülün fizikokimyasal özellikleriyle ilgili radar çizimleri
 (Criteria: LIPO: $-0.7 < \text{XLOGP3} < +5.0$, SIZE: $150 \text{ g/mol} < \text{MW} < 500 \text{ g/mol}$;
 POLAR: $20 \text{ Å}^2 < \text{TPSA} < 130 \text{ Å}^2$; INSOLU: $0 < \log S < 6$; FLEX: $0 < \text{rotatable bonds} < 9$; INSTATU: $0.25 < \text{Csp3} < 1$)

Tablo 5: Çalışılan bileşiğin ve Parasetamol ilacının hesaplanan ADME özellikleri

ADME Özellikleri	Bileşikler	
	Ligand	Parasetamol
	Fizikokimyasal Özellikler	
Mol ağırlığı (g/mol)	380.78	151.16
Atom sayısı	13	11
Aromatik atom sayısı	0	6
Fraksiyon Csp3	1.00	0.12
Dönebilen bağ sayısı	5	2
H-bağ akseptör sayısı	4	2
H-bağ donör sayısı	0	2
Molar kırılma	58.63	42.78
TPSA (Å²)	54.57	49.33
Lipofilisite		
Log Po/w (iLOGP)	2.51	1.21
Log Po/w (XLOGP3)	1.38	0.46
Log Po/w (WLOGP)	3.65	1.16
Log Po/w (MLOGP)	1.36	0.91
Log Po/w (SILICOS-IT)	2.35	0.89
Ortalama Log Po/w	2.25	0.93
Sudaki Çözünürlüğü		
Log S (ESOL)	-2.74	-1.34
Çözünürlük (mol/L)	1.82x10 ⁻³	4.59x10 ⁻²
Sınıfı	Çözünür	İyi çözünür
Log S (Ali)	-2.13	-1.06
Çözünürlük (mol/L)	7.43 x10 ⁻³	8.62x10 ⁻²
Sınıfı	Çözünür	İyi çözünür
Log S (SILICOS-IT)	-2.87	-2.19
Çözünürlük (mol/L)	1.36 x10 ⁻³	6.43x10 ⁻³
Sınıfı	Çözünür	Çözünür
Farmakokinetik Özellikler		
GI absorpsiyon	Yüksek	Yüksek
BBB perme ant	Evet	Evet
P-Gb substrat	Hayır	Hayır
CYP1A2 inhibitör	Hayır	Hayır
CYP2C19 inhibitör	Evet	Hayır
CYP2C9 inhibitör	Hayır	Hayır
CYP2D6 inhibitör	Hayır	Hayır
CYP3A4 inhibitör	Hayır	Hayır
Deri geçirgenliği cm/s)	-7.64	-6.90
İlaç Benzerliği		
Lipinski	Evet;	Yes;
	0 ihlal	0 ihlal
Ghose	Evet	No; 1 ihlal: MW<160
Veber	Evet	Evet
Egan	Evet	Evet
Muegge	No; 1 ihlal: #C<5	No; 1 ihlal: MW<200
İlaç Kimyası		
Bioavailability score	0.55	0.55
PAINS	0 alert	0 alert
Brenk	2 alert: alkyl-halide, phosphor	1 alert hydroquinone
Lead-likeness	No;1 violation:MW>350	No;1 violation:MW<250
Synthetic accessibility	4.18	1.00
Lipinski(Pfizer) filter: MW≤ 500; MLOGP ≤ 4.15; N or O ≤ 10; NH or OH ≤5		
Ghose filter: 160 ≤ MW ≤ 480; -0.4 ≤ WLOGP ≤ 5.6; 40 ≤MR ≤130; 20 ≤ atoms ≤ 70		
Veber (GSK) filter: Rotatable bonds ≤ 10; TPSA ≤ 140		
Egan (Pharmacia) filter: WLOGP ≤ 5.88; TPSA ≤ 131.6		
Muegge (Bayer) filter:200 ≤ MW ≤ 600; -0.2 ≤ WLOGP ≤ 5; TPSA ≤ 150; Num. Rings ≤7; Num. Carbon >4; Num. Heteroatoms > 1; Num. Otatable bonds ≤ 15; H-bond acc. ≤ 10; H-bond don. ≤ 5		



Şekil 4: 1,2-dibromo-2,2-dikloroetil dimetil fosfat bileşiğine ait tahmin edilmiş ADME özellikleri

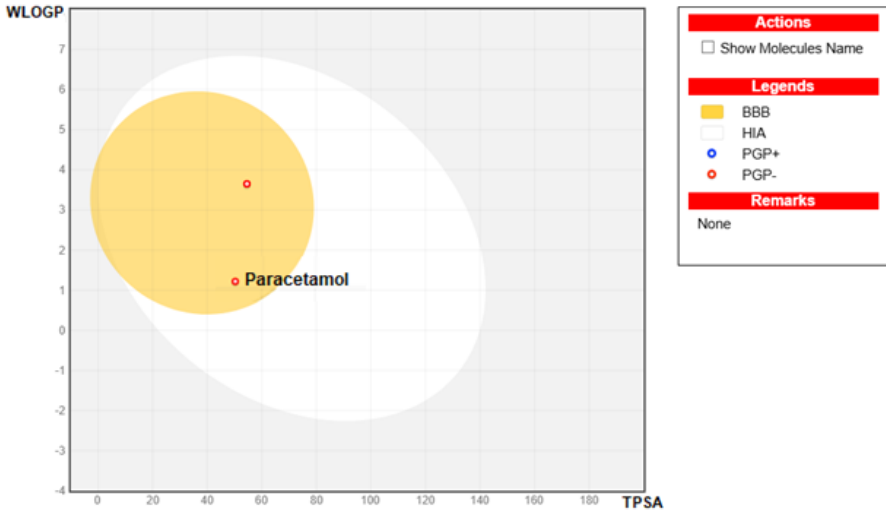
1,2-dibromo-2,2-dikloroetil dimetil fosfat bileşiği fizikokimyasal özellikler açısından daha ayrıntılı bir şekilde değerlendirildiğinde (Şekil 4); moleküler ağırlığının 380,78 g/mol olduğu görülmektedir. Bu değer ilaç olabilme sınırları (150 g/mol <MW<500 g/mol) içerisinde. TPSA değerinin 140 Å²' den büyük olması hücre membranlarından geçişi zorlaştırdığından TPSA değeri 140 Å²'den küçük olmalıdır. 1,2-dibromo-2,2-dikloroetil dimetil fosfat bileşiğinin TPSA değeri 54,57 Å² olarak hesaplanmıştır.

Lipofilisite, su ve lipid ortamı arasındaki dağılımdır. İlaç moleküllerinin hedef bölgelerine ulaşabilmesi için bağırsak, deri ve kan-beyin bariyeri gibi çeşitli biyolojik membranları geçmesi gerekmektedir. Bundan dolayı bir bileşiğin belirli oranlarda hem suda hem yağda çözünmesi gerekmektedir (Bilen ve ark., 2022). Şekil 4'te verilen lipofilisite çeşitleri farklı kişiler tarafından farklı matematiksel eşitlikler kullanılarak elde edilmiş lipofilisite çeşitleridir. Çalışılan bileşiğin CLogPo/w (ortalama lipofilisite) değeri 2,25 olarak hesaplanmıştır.

Çözünürlük ilaç geliştirme çalışmalarında temel öneme sahip özelliklerdendir. Bunun nedeni ise ilaç molekülü hedefine ulaşabilmek için çözünür özellikte olmasından kaynaklanmaktadır. logSw, verilen karışımda çözünebilir maksimum ilaç miktarı olarak tanımlanmaktadır. Şekil 4 incelendiğinde 1,2-dibromo-2,2-dikloroetil dimetil fosfat bileşiğinin tüm çözünürlük çeşitlerine göre çözünür (soluble) olduğu görülmektedir.

1,2-dibromo-2,2-dikloroetil dimetil fosfat bileşiği farmakokinetik olarak da incelenmiştir. Sitokrom P450 (CYP) inhibitörleri, karaciğerde bulunan ve birçok ilacın metabolizmasından sorumlu olan önemli enzimlerdir. Bu nedenle, belirli bir bileşiğin bir sitokrom P450 substratı olup olmayacağının değerlendirilmesi önemlidir. İlaç metabolizmasından sorumlu iki ana izoformu 2D6 ve 3A4'tür. Beş tane ana sitokrom izoformunun (CYP2C19) substratı olduğu tahmin edilmektedir. Şekil 3'e göre L1 ligandın bu izoformların inhibitörü olmadığı söylenebilir.

Şekil 5'te verilen BOILED-Egg grafiğinde ADME parametreleri olan GI (gastrointestinal absorpsiyonu) ve BBB (kan-beyin bariyeri) tahmin edilmiştir. Bu gösterimde sarı bölge muhtemel BBB geçirgenliği için, beyaz bölge ise muhtemel GI emilimi için olan alanlar içermektedir.



Şekil 5: 1,2-dibromo-2,2-dikloroetil dimetil fosfat bileşiğine ait BOILED-Egg grafiksel çıktı

Bunun yanında mavi noktalar (PGP+), P-gp aktif olarak substratı olduğunu ve kırmızı noktalar (PGP-) P-gp'nin substratı olmadığını göstermektedir. İncelenen ligandın sarı bölge çıkması, yüksek kan-beyin bariyeri ve düşük bağırsak emilimine sahip olacağının ve kırmızı noktaya sahip olması (PGP-) P-gp'nin substratı olmadığını tahmin edildiği anlamına gelmektedir (Daina, 2017).

1,2-dibromo-2,2-dikloroetil dimetil fosfat bileşiği ilaç benzerliği açısından; büyük ilaç şirketlerinin tescilli ilaçlarının kalitesini artırmayı amaçlayarak kullandığı beş farklı filtreye (Lipinski (Pfizer), Ghose (Amgen), Veber (GSK), Egan (Pharmacia) ve Muegge (Bayer)) göre değerlendirilmiştir. Ligandın Muegge hariç filtrelerin hepsine göre tüm şartları sağladığı görülmektedir.

İlaç adayı bileşik olan 1,2-dibromo-2,2-dikloroetil dimetil fosfat bileşiği, ilaç kimyası açısından; PAINS, Brenk, Lead-likeness ve sentetik erişilebilirlik açısından değerlendirildiğinde; PAINS'de uyarı vermediği, Brenk'de iki (2) ve Lead-likeness ise bir (1) uyarı verdiği görülmektedir. Sentetik erişilebilirlik, ilaç benzeri moleküllerin sentez kolaylığının bir ölçüsüdür. Sentetik erişilebilirliğinin 1 (yapımı kolay) ile 10 (yapılması çok zor) arasında bir puan olarak değerlendirilmektedir. Ligandın sentetik erişilebilirlik skoru 4,18 olarak hesaplanmıştır.

4. SONUÇLAR

1,2-dibromo-2,2-dikloroetil dimetil fosfat bileşiği üzerinde gerçekleştirilen DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) düzeyindeki teorik hesaplamalar, molekülün elektronik ve optik özellikleri hakkında önemli bilgiler sağlamıştır. Hesaplanan 5,9644 eV'luk HOMO-LUMO enerji aralığı, molekülün kimyasal olarak kararlı ve düşük reaktiviteye sahip olduğunu göstermektedir. Polarizebilite (138,88 a.u.) ve hiperpolarizebilite (355,15 a.u.) değerleri, bileşiğin doğrusal olmayan optik (NLO) materyal olarak potansiyel taşıdığını ortaya koymaktadır. Ayrıca, MEP analizi sonucunda elde edilen elektrostatik potansiyel dağılımı, molekülün elektrofilik ve nükleofilik bölgeleri hakkında önemli ipuçları sunarak olası etkileşim bölgelerini belirlemiştir. Bu bulgular, 1,2-dibromo-2,2-dikloroetil dimetil fosfat'ın elektronik yapı, optik özellik ve potansiyel biyolojik etkinlik açısından incelenmeye değer bir bileşik olduğunu göstermektedir.

Ayrıca bileşiğin ilaç-benzerliği ve ADME profili incelendiğinde, PAINS analizinde herhangi bir uyarı vermediği, Brenk filtresinde iki (2) ve Lead-likeness analizinde bir (1) uyarı gösterdiği tespit edilmiştir. Bu durum, molekülün farmasötik olarak kabul edilebilir bir kimyasal iskelete sahip olduğunu ve önemli yapısal toksisite riskleri taşımadığını göstermektedir. Sentetik erişilebilirlik skoru 4,18 olarak belirlenmiş olup, bileşiğin sentez açısından orta derecede zorlukta olduğu değerlendirilmiştir. Bu bulgular birlikte ele alındığında, 1,2-dibromo-2,2-dikloroetil dimetil fosfat bileşiğinin hem elektronik yapı hem de ilaç-benzerliği açısından umut verici bir aday olabileceği sonucuna varılmıştır.

KAYNAKÇA

- Aggarwal, M. D., Stephens, J., Batra, A. K. and Lal, R. B. 2003. Bulk crystal growth and characterization of semiorganic nonlinear optical materials. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 5(3): 555-562.
- Becke AD (1988) Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys Rev A* 38: 3098-3100.
- Bilen, E., Özmen, Ü. Ö., Çete, S., Alyar, S., & Yaşar, A. (2022). Bioactive sulfonyl hydrazones with alkyl derivative: Characterization, ADME properties, molecular docking studies and investigation of inhibition on choline esterase enzymes for the diagnosis of Alzheimer's disease. *Chemico-Biological Interactions*, 360, 109956.
- Calais J L (1993) Density-functional theory of atoms and molecules. R.G. Parr and W. Yang, Oxford University Press, New York, Oxford, 1989. IX+333 pp. Price £45.00. *International Journal of Quantum Chemistry* 47(1):101.
- Cohen, N., & Benson, S. W. (1993). Estimation of heats of formation of organic compounds by additivity methods. *Chemical Reviews*, 93(7), 2419-2438.
- Daina, A., Michielin, O., & Zoete, V. (2017). SwissADME: a free web tool to evaluate pharmacokinetics, drug-likeness and medicinal chemistry friendliness of small molecules. *Scientific Reports*, 7, 42717, 2017.
- Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE 1, Gaussian09 RA MA Robb, JR Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, (2009) Gaussian. Inc, Wallingford CT.
- Gleeson MP, Gleeson D (2009) QM/MM Calculations in Drug Discovery: A Useful Method for Studying Binding Phenomena? *Journal of Chemical Information and Modeling* 49(3): 670-677.
- Howard, J. J., & Oliver, J. (1997). Impact of naled (Dibrom 14 (R)) on the mosquito vectors of eastern equine encephalitis virus. *Journal of the American Mosquito Control Association-Mosquito News*, 13(4), 315-325.
- Kruse H, Goerigk L, Grimme S (2012) Why the Standard B3LYP/6-31G*Model Chemistry Should Not Be Used in DFT Calculations of Molecular Thermochemistry: Understanding and Correcting the Problem. *The Journal of Organic Chemistry* 77(23): 10824-10834.

- Lee C, Yang W, Parr RG (1988) Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys Rev B* 37(2): 785-789.
- Mahal, A., Al-Janabi, M., Eyüpoğlu, V., Alkhouri, A., Chtita, S., Kadhim, M. M., ... & Pratama, M. R. F. (2024). Molecular docking, drug-likeness and DFT study of some modified tetrahydrocurcumins as potential anticancer agents. *Saudi Pharmaceutical Journal*, 32(1), 101889.
- Meganathan, C., Sebastian, S., Sivanesan, I., Lee, K. W., Jeong, B. R., Oturak, H., ... and Sundaraganesan, N. 2012. Structural, vibrational (FT-IR and FT-Raman) and UV-Vis spectral analysis of 1-phenyl-3-(1, 2, 3-thiadiazol-5-yl) urea by DFT method. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 95: 331-340.
- Moniruzzaman, T., HOMO-LUMO, M. E. P., & ADMET, S. (2019). Metronidazole and its Modified Derivatives Based on DFT. *Open Access J. Biomed. Eng. Biosci*, 3(1), 262-266.
- Pearson RG (1995) The HSAB Principle-more quantitative aspects. *Inorganica Chimica Acta* 240(1-2): 93-98.
- Pearson RG (1986) Absolute electronegativity and hardness correlated with molecular orbital theory. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 83(22): 8440-8441.
- Pence HE, Williams A (2010) ChemSpider: An Online Chemical Information Resource. *Journal of Chemical Education* 87(11): 1123-1124.
- Sundaraganesan, N., Kavitha, E., Sebastian, S., Cornard, J.P. and Martel, M. 2009. Experimental FT-IR, FT-IR (gas phase), FT-Raman and NMR spectra., Hyperpolarizability studies and. DFT calculations of. 3,5-dimethylpyrazole, *Spectrochim. Acta, Part A*, 74: 788-797.
- Zyss, J. 2013. Molecular non linear optics: materials, physics and devices, *Academic Press*, 478 page, USA.

BÖLÜM 12

YENİ NESİL BİR MALZEME OLARAK Ti-Zr-Nb-Ta-Mo YÜKSEK ENTROPİLİ ALAŞIMIN RADYASYON ZIRHLAMA PERFORMANSININ TEORİK İNCELEMESİ

Prof. Dr. Rafet YILMAZ¹
Öğr. Gör. Dr. Hamza TUNÇ²

DOI: <https://dx.doi.org/10.5281/zenodo.17775479>

¹ Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen fakültesi Fizik Bölümü, Van Türkiye
ryilmaz@yyu.edu.tr, ORCID No: 000-0003-2734-8763

²Muradiye Meslek Yüksekokulu, Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü, Van Yüzüncü
Yıl Üniversitesi, Van, Türkiye, hamzatunc@yyu.edu.tr ORCID No: 0000-0002-2787-
8126

1.GİRİŞ

Günümüzde radyasyon, insan sağlığını etkileyen en önemli çevresel faktörlerden biri olarak öne çıkmaktadır. Nükleer enerji sistemlerinin kullanımı ve teknolojik cihazların gelişimiyle birlikte yayılan radyasyon miktarındaki artış, ciddi bir halk sağlığı ve çevre sorunu haline gelmiştir. Radyasyon zırlaması, zararlı radyasyon türlerinin (örneğin gama ışınları, X-ışınları ve nötronlar) insanlara ve çevreye ulaşmasını engellemek veya etkilerini azaltmak amacıyla alınan koruyucu önlemler bütünüdür. Bu uygulama; tıp, nükleer enerji, endüstri ve askeri alanlar gibi birçok sektörde hayati bir öneme sahiptir. Son yıllarda, radyasyonun zararlı etkilerini ortadan kaldırmak veya en aza indirmek amacıyla yürütülen araştırmalar, yeni ve etkili zırlama malzemelerinin geliştirilmesine yönelik çalışmaları hızlandırmıştır. Bu bağlamda, cam, beton, seramik ve metal alaşımlar gibi farklı malzeme grupları üzerinde gerçekleştirilen araştırmalar hem çevre dostu özellikleri hem de yüksek radyasyon zırlama potansiyelleri nedeniyle giderek daha fazla önem kazanmaktadır. Literatürde, bu malzemelerin radyasyonla etkileşim davranışlarını inceleyen çok sayıda deneysel ve kuramsal çalışma yer almaktadır.

Cam tabanlı malzemeler, homojen yapıları ve kolay şekillendirilebilmeleri sayesinde radyasyon zırlamada öne çıkan alternatiflerdir. Literatür, ağır metal oksit ve çeşitli katkıların camların zırlama performansını belirgin biçimde artırdığını göstermektedir. (Juhim 2025; Ngaramve ark., 2025; Alsaia ve ark., 2025; Karpuz 2023)

Beton malzemeler, yoğun yapıları, maliyet etkinlikleri ve kolay erişilebilirlikleri nedeniyle radyasyon zırlama uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. (Rilwan ve ark., 2025; Günoğlu ve ark., 2021)

Alaşımlar, üstün mekanik dayanımları, termal kararlılıkları ve iyi işlenebilirlik özellikleri sayesinde radyasyon zırlama uygulamaları için öne çıkan önemli malzeme sınıflarından birini oluşturmaktadır. (Saleh ve ark.,2024, Abdelhakimve ark., 2025; Sayyed ve ark., 2024).

Seramik materyaller, yüksek sıcaklık dayanıklılığı, kimyasal stabilite ve üstün mekanik özellikleri ile radyasyon koruma uygulamalarında öne çıkan alternatiflerdendir. (Madak ve ark.,2024; Oto ve ark.,2025)

Yüksek entropili kompozitler, çok bileşenli yapıları ve termal kararlılıkları sayesinde radyasyon koruma alanında öne çıkan yenilikçi malzemelerdir. Karmaşık mikroyapıları ve yüksek atomik düzensizlikleri, gama ve X-ışınlarına karşı etkili zırhlama sağlarken; yüksek erime noktaları ve korozyon dirençleri, bu malzemeleri uzay, nükleer ve savunma uygulamaları için uygun hale getirmektedir. (Alan ve ark., 2025; Güler ve ark., 2024).

Bu çalışmada, yüksek entropili alaşım sistemi olan Ti-Zr-Nb-Ta-Mo'nun alaşımı için azalan Ti içeriği ve artan Ta içeriği ile beş farklı malzeme (H1-H5, kodlu) alaşımlar incelenmiş ve gama ışını kalkanlama parametreleri ayrıntılı olarak analiz edilmiştir. Radyasyon yoğunluğunu azaltabilen bu malzemelerin doğrusal zayıflatma katsayısı (LAC) ve kütle zayıflatma katsayısından (MAC) dan türetilen temel etkileşim parametreleri: yarı değer kalınlığı, (HVL), etkin atom numarası (Z_{eff}) ve elektron yoğunluğu (N_{el}) değerleri zayıflatma potansiyellerinin değerlendirilmesi için büyük önem taşımaktadır. Bu çalışmada, kütle zayıflatma katsayıları 0,015-15 MeV foton enerjisi aralığında EpiXS, program kullanılarak hesaplanmış ve sonuçlar karşılaştırılmıştır.

Bulgular, artan Ta içeriğinin kütle zayıflama katsayısını (μ/ρ) yükselterek gama foton emilimini artırdığını göstermektedir. HVL ve ortalama serbest yol (λ) değerlerindeki azalma, daha ince numunelerle etkili koruma imkânı sunar. Etkin atom numarası (Z_{eff}) Ta katkısının koruma performansını olumlu yönde etkilediğini ortaya koymaktadır.

2. MATERYAL VE METOT

Bu çalışmadaki gama fotonlarının seçilen kompozit malzemelerle etkileşimi teorik olarak incelenmiştir. Gama ışınlarının madde içerisindeki davranışı temelde fotoelektrik absorpsiyon, Compton saçılması ve çift oluşumu gibi süreçlere dayanır. Bu etkileşimlerin gerçekleşme olasılığı, malzemenin atom numarası, yoğunluğu ve foton enerjisi tarafından belirlenir. Çalışmada ele alınan malzemelerin elementel içerikleri ve yoğunluk değerleri hesaplamalarda temel parametreler olarak kullanılmıştır. Bu bilgiler ışığında, her enerji değeri için bileşiklerin kütle zayıflama katsayılarını elde etmek amacıyla EpiXS proramı kullanılmıştır. EpiXS; Filipinler Nükleer Araştırma

Enstitüsü tarafından geliştirilen ve EPICS2017 ile EPDL97 veri kütüphanelerini kullanarak foton zırlama parametrelerini hesaplayan bir yazılımdır. Windows tabanlı arayüzü üzerinden 1 keV–100 GeV enerji aralığında kütle (μ/ρ) ve lineer zayıflama katsayıları (μ), ortalama serbest yol (MFP), yarı (HVL) değer katmanı gibi temel parametreleri hızlı biçimde elde etmeye olanak sağlar (Hila et al., 2021).

Gama zırlamada önemli parametrelerden biri doğrusal zayıflama katsayısı (LAC) μ (cm^{-1}) olup, bir malzemenin belirli bir kalınlıktaki radyasyonu ne ölçüde absorbe ettiğini gösterir. Bu değer genellikle Beer–Lambert yasası kullanılarak hesaplanır (Sallam ve ark., 2020).

$$I=I_0 e^{-\mu t} \quad (1)$$

Bu ifadede, I_0 başlangıçtaki foton yoğunluğunu, I ise malzeme içinden geçtikten sonra iletilen foton yoğunluğunu temsil eder. Burada t , malzeme kalınlığı ifade eder. Herhangi bir malzemenin kütle zayıflama katsayısı (μ/ρ) birimi cm^2/g şeklindedir.

$$(\mu/\rho)_c = \sum w_i (\mu/\rho)_i \quad (2)$$

Bu bağlamda, (w_i) ve (μ/ρ)_i sırasıyla ağırlık kesri ve kütle emilim katsayısıdır. Belirli bir bileşik için ağırlık kesri aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$w_i = \frac{n_i A_i}{\sum n_j A_j} \quad (3)$$

Bu ifadede A_i bir elementin atomik ağırlığını, n_i ise söz konusu elementin atom sayısını göstermektedir. Toplam moleküler kesit (σ_m); aşağıdaki formülasyon aracılığıyla hesaplanmaktadır (Gowda ve ark., 2005).

$$\sigma_m = \frac{(\mu/\rho)_c}{N_A} M \quad (4)$$

$$M = \sum n_i A_i \quad (5)$$

M , moleküler kütle; N_A ise Avogadro sayısını ifade eder. Atomik kesit (σ_a) ve elektronik kesit (σ_e) hesaplamaları, aşağıdaki denklemler ile verilir. (Gowda ve ark., 2005).

$$\sigma_a = \frac{\sigma_m}{\sum n_i} \quad (6)$$

$$\sigma_e = \frac{1}{N_A} \sum \frac{A_i}{Z_i} f_i \mu_i \quad (7)$$

Burada f_i bileşikteki elementin bolluk kesrini, Z_i ise ilgili bileşen elementin atom numarasını ifade etmektedir.

$$f_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad (8)$$

Burada n_i ilgili bileşen elementin atom sayısını temsil eder.

Birden fazla element içeren kompozit malzemelerde, her enerji seviyesinde çok sayıda atom ve elektron bulunur. Bu tür malzemelerin fotonlarla etkileşim özelliklerini tek bir değer ile ifade etmek için etkin atom numarası (Z_{eff}) kullanılabilir ve hesaplaması, Denklem 9 (Gowda ve ark.,2005) ve Denklem 10 aracılığıyla yapılır (Perişanoğlu ve ark., 2020).

$$Z_{eff} = \frac{\sigma_a}{\sigma_e} \quad (9)$$

$$Z_{eff} = \frac{\sum f_i A_i \mu_i}{\sum f_j \frac{A_j}{Z_j} \mu_j} \quad (10)$$

Burada μ_i , toplam emilim katsayısını temsil etmektedir. Denklem 10 kapsamında, etkili atom numarasındaki (Z_{eff}) değişim, toplam μ_i katsayıları kullanılarak değerlendirilebilir.

Ayrıca, Elektron yoğunluğu N_{el} bir malzemede birim hacimde bulunan toplam elektron sayısını ifade eder. Bu parametre, özellikle gama ve X-ışınlarının malzemelerden geçişini ve soğurulmasını anlamada kritik öneme sahiptir. Yüksek elektron yoğunluğu, malzemenin fotonları daha etkili zayıflatmasını sağlar. N_{el} değeri Manohara (2008) tarafından önerilen yöntemle hesaplanabilir.

$$N_{el} = N_A \frac{Z_{eff}}{\langle A \rangle} \quad (11)$$

Ortalama atom kütlesi $\langle A \rangle$ ile gösterilmektedir.

Radyasyon-madde etkileşiminde yarı değer kalınlığı, malzemenin radyasyonu ne ölçüde zayıflatıldığını gösteren kritik bir parametredir. Bu büyüklük, radyasyon yoğunluğunu yarıya indiren malzeme kalınlığını tanımlar ve zırhlama performansının değerlendirilmesinde temel bir göstergedir.

$$HVL = \ln 2 / \mu \quad (12)$$

HVL değerleri, Denklem 12 kullanılarak hesaplanabilir (Onaizi ve ark., 2024; Sayyed, 2018).

3. ARAŞTIRMA VE BULGULAR

Bu çalışmada, Ti-Zr-Nb-Ta-Mo' esaslı yüksek entropili alaşımda, Ti içeriği indirgenerek ve Ta içeriği artırarak elde edilen beş farklı (H1-H5, kodlu) alaşımın kütle, atomik yüzdelikleri ve yoğunlukları Tablo 1' de verilmiştir. EpiXS programı kullanılarak, 0,015–15 MeV enerji aralığında hesaplanan doğrusal zayıflama katsayıları (LAC) ve kütle zayıflama katsayıları (MAC) değerleri sırasıyla Tablo 2 ve Tablo 3'te verilmiştir. Teorik LAC ve MAC değerlerinin enerjiye bağlı değişimleri, beş farklı alaşım için karşılaştırmalı olarak sırasıyla Şekil 1 ve Şekil 2'de gösterilmektedir. Tüm alaşımlar için MAC ve LAC değerlerinin düşük foton enerjilerinde önemli

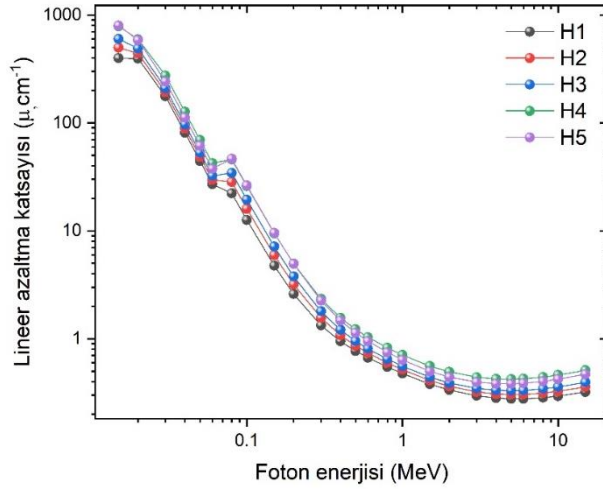
ölçüde daha yüksek olduğu ve artan enerjiyle belirgin bir azalan eğilim gösterdiği gözlemlendi. Bu davranış, düşük enerji bölgesinde fotoelektrik etkinin baskınlığına atfedilebilirken, Compton saçılması ve çift üretimi sırasıyla orta ve yüksek enerjilerde daha belirgin hale gelir.

Tablo 1. Zr–Ti–Ta–Mo–Nb esaslı yüksek entropili alaşımların (H1–H5) bileşim oranları ve teorik yoğunluk değerleri.

Numune Kodu	wt % Zr	wt% Ti	wt% Ta	wt% Mo	wt% Nb	at% Zr	at% Ti	at% Ta	at% Mo	at% Nb	Teorik Yoğunluk (ρ) g/cm ³
H1	20.621	16.231	20.453	21.691	21.003	20	30	10	20	20	7.966
H2	19.17	12.58	28.52	20.17	19.54	20	25	15	20	20	8.558
H3	17.92	9.41	35.56	18.86	18.25	20	20	20	20	20	9.146
H4	16.83	6.62	41.72	27.87	17.14	20	15	25	20	20	11.591
H5	15.85	4.16	47.17	16.67	16.15	20	10	30	20	20	10.321

Tablo 2. EpiXS yazılımı kullanılarak hesaplanan YEA numunelerinin doğrusal zayıflatma katsayısı (LAC) değerleri

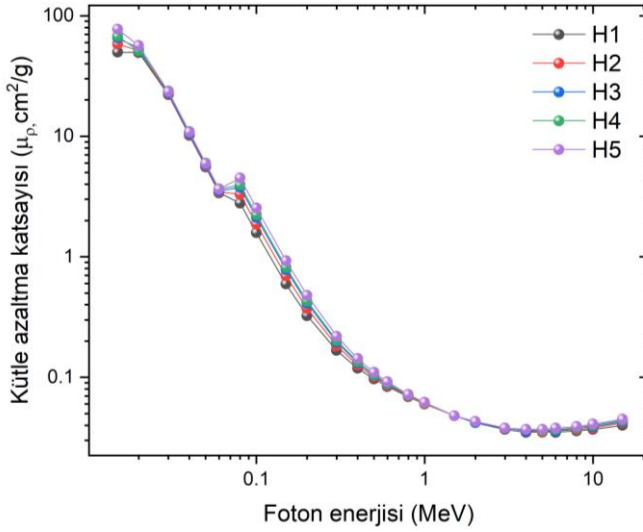
Kütle Zayıflatma Katsayısı (cm ² .g ⁻¹)					
Photon energy (MeV)	H1	H2	H3	H4	H5
0.015	49.902	58.199	65.43	67.751	77.362
0.02	49.456	51.631	53.516	51.253	56.649
0.03	22.131	22.539	22.892	23.66	23.478
0.04	10.192	10.395	10.571	10.933	10.864
0.05	5.563	5.682	5.785	5.985	5.956
0.06	3.394	3.469	3.535	3.657	3.643
0.08	2.794	3.311	3.761	3.953	4.504
0.1	1.582	1.873	2.127	2.234	2.547
0.15	0.595	0.695	0.783	0.818	0.926
0.2	0.325	0.372	0.412	0.429	0.479
0.3	0.167	0.183	0.196	0.202	0.219
0.4	0.119	0.126	0.132	0.135	0.143
0.5	0.097	0.101	0.104	0.105	0.11
0.6	0.084	0.086	0.088	0.089	0.092
0.8	0.069	0.07	0.071	0.071	0.072
1	0.06	0.06	0.061	0.061	0.062
1.5	0.048	0.048	0.048	0.048	0.048
2	0.042	0.042	0.042	0.043	0.043
3	0.037	0.038	0.038	0.038	0.038
4	0.035	0.036	0.036	0.037	0.037
5	0.035	0.035	0.036	0.036	0.037
6	0.035	0.036	0.036	0.037	0.038
8	0.036	0.037	0.038	0.038	0.039
10	0.037	0.038	0.039	0.04	0.041
15	0.04	0.042	0.043	0.044	0.045



Şekil 1. Yüksek entropili alaşımlar için doğrusal zayıflatma katsayısının (LAC, cm^{-1}) foton enerjisine göre değişimi.

Tablo 3. EpiXS yazılımı kullanılarak elde edilen YEA yüksek entropili alaşımların kütle zayıflatma katsayıları (MAC, cm^2/g)

Kütle Zayıflatma Katsayısı ($\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$)					
Photon energy(MeV)	H1	H2	H3	H4	H5
0.015	49.902	58.199	65.43	67.751	77.362
0.02	49.456	51.631	53.516	51.253	56.649
0.03	22.131	22.539	22.892	23.66	23.478
0.04	10.192	10.395	10.571	10.933	10.864
0.05	5.563	5.682	5.785	5.985	5.956
0.06	3.394	3.469	3.535	3.657	3.643
0.08	2.794	3.311	3.761	3.953	4.504
0.1	1.582	1.873	2.127	2.234	2.547
0.15	0.595	0.695	0.783	0.818	0.926
0.2	0.325	0.372	0.412	0.429	0.479
0.3	0.167	0.183	0.196	0.202	0.219
0.4	0.119	0.126	0.132	0.135	0.143
0.5	0.097	0.101	0.104	0.105	0.11
0.6	0.084	0.086	0.088	0.089	0.092
0.8	0.069	0.07	0.071	0.071	0.072
1	0.06	0.06	0.061	0.061	0.062
1.5	0.048	0.048	0.048	0.048	0.048
2	0.042	0.042	0.042	0.043	0.043
3	0.037	0.038	0.038	0.038	0.038
4	0.035	0.036	0.036	0.037	0.037
5	0.035	0.035	0.036	0.036	0.037
6	0.035	0.036	0.036	0.037	0.038
8	0.036	0.037	0.038	0.038	0.039
10	0.037	0.038	0.039	0.04	0.041
15	0.04	0.042	0.043	0.044	0.045



Şekil 2. Yüksek entropili alaşımlar için kütle zayıflatma katsayısının (MAC) foton enerjisine göre değişimi.

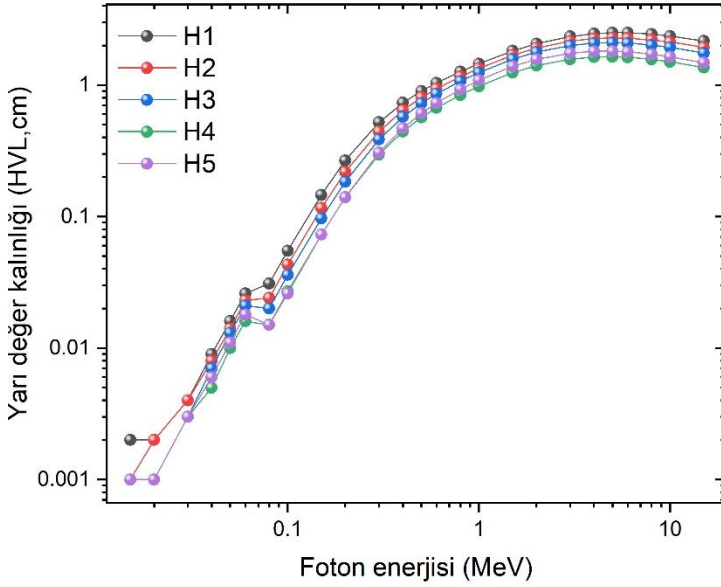
Tablo 2, Tablo 3 ve Şekil 1, Şekil 2’de görüldüğü gibi, çalışmada incelenen en düşük ve en yüksek enerji değerlerinde LAC ve MAC değerleri değerlendirildiğinde şu bulgular elde edilmiştir. Enerji 0,015 MeV’de, H1’in lineer soğurma katsayısı 398 cm^{-1} , H5’inki ise 798 cm^{-1} olarak gözlenmiş; bu değerler arasında yaklaşık %105’lik bir artış mevcuttur. Enerji 15 MeV’de ise H1’in lineer soğurma katsayısı $0,321 \text{ cm}^{-1}$, H5’in ise $0,469 \text{ cm}^{-1}$ olup, artış yaklaşık %49’dur. Tablo 3 incelendiğinde, MAC değerlerinde enerji 0,015 MeV’de %55, enerji 15 MeV’de ise %12,5’lik bir artış gözlenmiştir. Şekil 1 ve Şekil 2’de görüldüğü üzere, enerji 0,067 MeV civarında LAC ve MAC değerlerindeki artış, Ta elementinin K-soğurma kıyı enerjisine karşılık gelmektedir; bu durum, kütle soğurma katsayısının yükseldiğini göstermektedir. Foton enerjisi arttıkça, foton–madde etkileşimi olasılığının azalmasından dolayı, yüksek enerjilerde LAC değerlerinin minimum seviyelere ulaştığı gözlemlenmiştir.

Tüm alaşımlar arasında, Ta elementinin alaşım içindeki oranı %10’dan atomik yüzdesi %30 çıkarılmış H5 örneği, tüm enerji aralığı boyunca en yüksek LAC değerlerini göstermektedir. Buna karşılık, Ta oranı %10 olan H1

örneği ise en düşük LAC değerlerine sahiptir. Bu bulgular, yüksek Z elementlerinin konsantrasyonunun ve malzeme yoğunluğunun artırılmasının, foton zayıflatma kapasitesini yükselttiğini göstermektedir. Ayrıca, H5 alaşımının üstün gama ışını koruma verimliliği sağladığı ortaya konmuştur.

Tablo 4. EpiXS yazılımı kullanılarak hesaplanan YEA numunelerinin yarı değer kalınlığı (HVL) değerleri.

Yarı Değer Kalınlığı (HVL, cm)					
Photon energy (MeV)	H1	H2	H3	H4	H5
0.015	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001
0.02	0.002	0.002	0.001	0.001	0.001
0.03	0.004	0.004	0.003	0.003	0.003
0.04	0.009	0.008	0.007	0.005	0.006
0.05	0.016	0.014	0.013	0.010	0.011
0.06	0.026	0.023	0.021	0.016	0.018
0.08	0.031	0.025	0.020	0.015	0.015
0.1	0.055	0.043	0.036	0.027	0.026
0.15	0.146	0.116	0.097	0.073	0.073
0.2	0.267	0.218	0.184	0.140	0.140
0.3	0.521	0.443	0.386	0.296	0.307
0.4	0.733	0.643	0.573	0.444	0.470
0.5	0.901	0.805	0.728	0.567	0.611
0.6	1.040	0.940	0.859	0.671	0.731
0.8	1.270	1.160	1.070	0.841	0.928
1	1.450	1.340	1.240	0.980	1.089
1.5	1.820	1.690	1.580	1.240	1.390
2	2.070	1.920	1.780	1.410	1.571
3	2.340	2.160	2.000	1.570	1.750
4	2.460	2.260	2.080	1.630	1.808
5	2.500	2.280	2.100	1.640	1.811
6	2.500	2.270	2.090	1.630	1.790
8	2.440	2.210	2.020	1.570	1.719
10	2.360	2.130	1.930	1.500	1.641
15	2.160	1.940	1.750	1.360	1.478



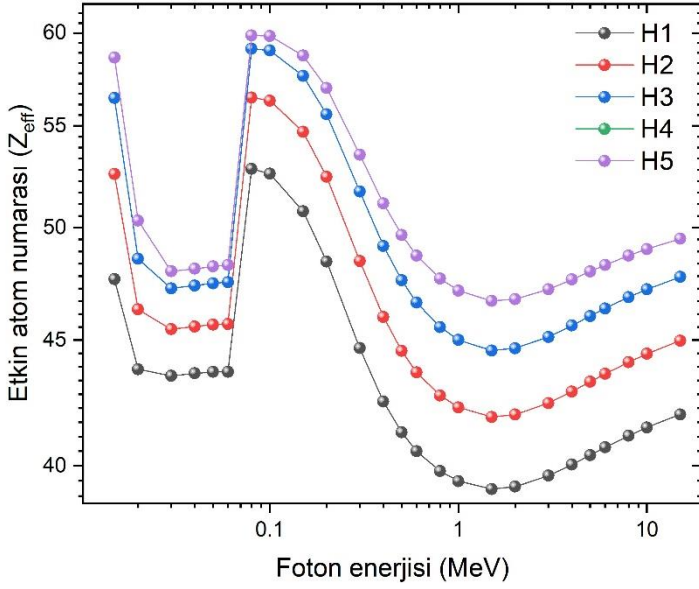
Şekil 3. Yüksek entropili alaşımlar için yarı değer tabakasının (HVL, cm) foton enerjisine göre değişimi.

EpiXs programı aracılığıyla 0.015–15 MeV enerji aralığında hesaplanan yarı değer kalınlığı (HVL) değerleri Tablo 4'te sunulmuştur. Ayrıca, teorik HVL değerlerinin enerjiye bağlı değişimlerinin beş farklı alaşım için karşılaştırmalı analizi Şekil 3'te gösterilmektedir. Zırhlamada HVL, malzemenin radyasyonu azaltma kapasitesini gösterir ve zırh tasarımının temel parametrelerinden biridir. Bir zırhın HVL değeri küçükse, az miktarda malzeme ile yoğun radyasyon geçişi azaltılabilir. Bu durum, söz konusu malzemenin daha iyi bir radyasyon zırhlayıcı olduğunu göstermektedir. Tablo 4 incelendiğinde, HVL değerlerinin artan foton enerjisiyle birlikte kademeli olarak arttığı görülmektedir. Düşük enerjili bölgelerde ise tüm alaşımların çok benzer HVL değerlerine sahip olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum, fotoelektrik etkinin baskınlığını doğrulamaktadır. Enerji arttıkça, alaşım bileşimine bağlı olarak HVL değerlerinde küçük değişimler ortaya çıkmaktadır. 1 MeV'den sonra bu değişimlerin daha belirgin hâle geldiği görülmektedir. Bu çalışmada, Ta atomik yüzdesi en fazla %30 olan oranda artırılan H5 kodlu alaşımın, en düşük HVL değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Bu durum, alaşımdaki Ta oranının artmasıyla birlikte

malzemenin daha iyi bir radyasyon zırhlayıcı özellik kazandığını göstermektedir.

Tablo 5. EpiXS yazılımı kullanılarak hesaplanan YEA numunelerinin etkin atom numarası (Z_{eff}) değerleri

Photon energy (MeV)	Etkin Atom Numarası (Z_{eff})				
	H1	H2	H3	H4	H5
0.015	47.639	52.572	56.455	58.635	58.635
0.02	43.792	46.31	48.559	50.335	50.335
0.03	43.517	45.458	47.232	47.993	47.993
0.04	43.624	45.578	47.36	48.109	48.109
0.05	43.681	45.66	47.462	48.215	48.215
0.06	43.679	45.684	47.509	48.278	48.278
0.08	52.83	56.478	59.121	59.862	59.862
0.1	52.583	56.309	59.018	59.834	59.834
0.15	50.775	54.693	57.641	58.738	58.738
0.2	48.439	52.435	55.589	56.988	56.988
0.3	44.66	48.461	51.724	53.537	53.537
0.4	42.484	45.986	49.15	51.143	51.143
0.5	41.275	44.545	47.59	49.656	49.656
0.6	40.555	43.664	46.612	48.709	48.709
0.8	39.803	42.724	45.549	47.668	47.668
1	39.432	42.252	45.007	47.131	47.131
1.5	39.14	41.871	44.56	46.682	46.682
2	39.23	41.966	44.654	46.759	46.759
3	39.634	42.421	45.133	47.191	47.191
4	40.049	42.885	45.618	47.626	47.626
5	40.405	43.279	46.025	47.988	47.988
6	40.697	43.599	46.354	48.278	48.278
8	41.144	44.082	46.845	48.705	48.705
10	41.464	44.425	47.189	49.002	49.002
15	41.974	44.973	47.741	49.481	49.481

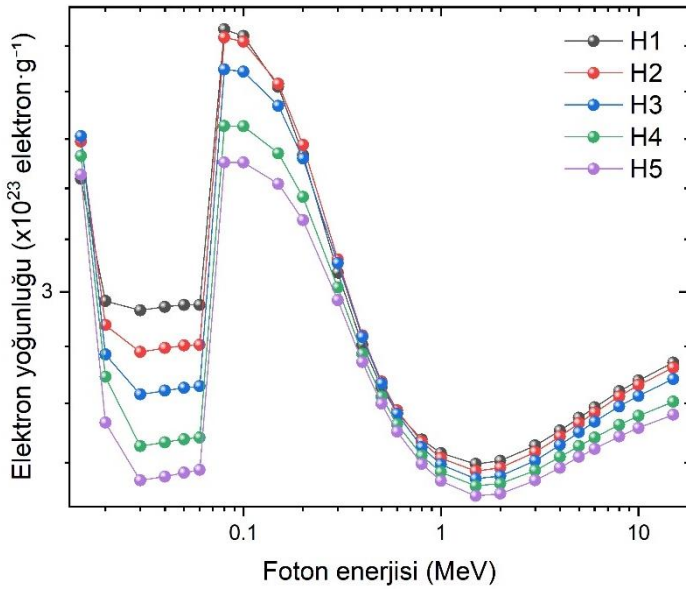


Şekil 4. Yüksek entropili alaşımlar için etkin atom numarasının (Z_{eff}) foton enerjisine göre değişimi.

Tablo 6. EpiXS yazılımı kullanılarak hesaplanan YEA numunelerinin elektron yoğunluğu (N_{el} , $\text{elektron} \cdot \text{g}^{-1}$) değerleri

Elektron Yoğunluğu (N_{el} , $\text{elektron} \cdot \text{g}^{-1}$)					
Photon energy (MeV)	H1	H2	H3	H4	H5
0.015	3.243	3.328	3.34	3.295	3.253
0.02	2.981	2.932	2.873	2.829	2.741
0.03	2.962	2.878	2.795	2.697	2.634
0.04	2.969	2.886	2.802	2.704	2.641
0.05	2.973	2.891	2.808	2.71	2.648
0.06	2.973	2.892	2.811	2.713	2.653
0.08	3.596	3.576	3.498	3.364	3.28
0.1	3.579	3.565	3.492	3.363	3.28
0.15	3.456	3.463	3.411	3.301	3.232
0.2	3.297	3.32	3.289	3.203	3.152
0.3	3.04	3.068	3.06	3.009	2.983
0.4	2.892	2.911	2.908	2.874	2.858
0.5	2.809	2.82	2.816	2.791	2.777

0.6	2.76	2.764	2.758	2.738	2.724
0.8	2.709	2.705	2.695	2.679	2.664
1	2.684	2.675	2.663	2.649	2.633
1.5	2.664	2.651	2.637	2.624	2.606
2	2.67	2.657	2.642	2.628	2.61
3	2.698	2.686	2.67	2.652	2.634
4	2.726	2.715	2.699	2.677	2.657
5	2.75	2.74	2.723	2.697	2.677
6	2.77	2.76	2.743	2.713	2.692
8	2.801	2.791	2.772	2.737	2.715
10	2.822	2.813	2.792	2.754	2.731
15	2.857	2.847	2.825	2.781	2.756



Şekil 5. Yüksek entropili alaşımların (HEA'ların) elektron yoğunluğunun (N_{el}) foton enerjisine göre değişimi.

EpiXs programı kullanılarak 0.015–15 MeV enerji aralığında etkin atom numarası (Z_{ef}) ve elektron yoğunluğu (N_{el}) değerleri hesaplanmış olup, sonuçlar Tablo 5 ve Tablo 6'da verilmiştir. Teorik Z_{eff} ve N_{el} değerlerinin enerjiye bağlı değişimleri ise beş farklı alaşım için karşılaştırmalı olarak Şekil 4 ve Şekil 5'te gösterilmektedir.

Kompozit malzemeler birden fazla element içerdiğinden, bu malzemelerin radyasyonla etkileşimini tanımlamak için etkin atom numarasının (Z_{eff}) belirlenmesi gerekir. Z_{eff} , malzemenin bileşimine bağlı olarak radyasyon soğurma ve zırlama özelliklerini karakterize eden temel bir parametredir. Denklem 11’de görüldüğü üzere, Z_{eff} ile birbiriyle ilişkili olan elektron yoğunluğunun grafiksel görünümü, Şekil 5’te de görüldüğü gibi, Z_{eff} -enerji grafiğine benzer bir eğilim göstermektedir. Tablo 5 incelendiğinde, Z_{eff} değerlerinin 39,14 ile 59,862 arasında değiştiği görülmektedir. Düşük foton enerjilerinde Z_{eff} değerleri yüksek olup, fotoelektrik etkinin baskın olduğunu göstermektedir. Enerji arttıkça Z_{eff} kademeli olarak azalmakta; bu durum, Compton saçılması ve çift üretiminin göreceli katkısının artmasıyla ilişkilendirilebilir. Tüm enerji aralıklarında, H4 ve H5 alaşımları diğer bileşimlere kıyasla daha yüksek Z_{eff} değerleri sergilemekte olup, bu durum alaşımdaki yüksek atom numaralı element içeriklerinden kaynaklanmakta ve gelişmiş gama ışını zırlama performansını desteklemektedir. Bulgular, ağır element oranının artmasının foton emilimini ve radyasyon koruma etkinliğini önemli ölçüde artırdığını göstermektedir. Tablo 6 incelendiğinde, N_{el} değerlerinin düşük foton enerjilerinde yüksek olduğu görülmektedir; bu durum, fotoelektrik etkinin baskınlığından kaynaklanmaktadır. Çalışmada enerji arttıkça, Compton saçılmasının baskın hale gelmesiyle N_{el} değerleri azalarak yaklaşık 1,5 MeV’de minimuma ulaştığı görülmektedir. Yüksek enerji bölgesinde ($\geq 1,5$ MeV), çift üretiminin etkisiyle N_{el} değerinde kademeli bir artış gözlenmektedir. İncelenen örnekler arasında H1, tüm enerji aralıklarında daha yüksek, H5 ise H1’den daha düşük elektron yoğunluğu sergilemektedir. Bu fark, H5 alaşımının içindeki yüksek atom numarasına sahip Ta elementinin oranının artması sonucu ortalama yoğunluğun düşmesinden kaynaklanmaktadır. Genel olarak, elektron yoğunluğundaki artış, foton etkileşim olasılığını artırarak malzemenin

radyasyon zırhlama kapasitesini iyileştirmektedir. Tablo 5 ve Tablo 6 incelendiğinde, 0,06–0,1 MeV enerji aralığında Z_{eff} ve N_{el} değerlerindeki artış, Ta elementinin K -soğurma kıyı enerjisinin bu bölgede bulunmasından kaynaklanmakta olup, kütle soğurma katsayısındaki artışa bağlı olarak Z_{eff} ve N_{el} değerlerinde yükselme gözlemlenmektedir.

5. TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada, Ti-Zr-Nb-Ta-Mo yüksek entropili alaşım (YEA) sistemi kapsamında, başlangıçta alaşım içerisindeki atomik yüzdesi %30 olan ve sonra %10 kadar azaltılan Ti elementi, diğer taraftan başlangıçtaki oranı %10 sonra %30 kadar artırılan Ta içeriğine sahip beş farklı malzeme (H1–H5), gama ışını zırhlama performansı açısından detaylı olarak incelenmiştir. Yüksek entropili alaşımların radyasyon etkileşim parametreleri, EpiXS yazılımı kullanılarak sistematik bir şekilde hesaplanmıştır. Kütle zayıflama katsayısı (MAC), doğrusal zayıflama katsayısı (LAC) ve yarı değer katmanı (HVL), tüm numuneler için foton enerjisinin bağlı olarak kapsamlı bir biçimde değerlendirilmiştir. Düşük enerjili bölgelerde, fotoelektrik etkinin baskınlığı nedeniyle tüm numuneler yüksek MAC ve Z_{eff} değerleri göstermiş, bu da güçlü foton absorpsiyon kapasitesine işaret etmektedir. Foton enerjisinin artışıyla birlikte Compton saçılmasının etkisi öne çıkmış ve MAC ile Z_{eff} değerlerinde kademeli bir düşüş gözlenmiştir. ≥ 1 MeV enerji seviyelerinde ise çift üretimi etkisiyle zayıflama katsayıları stabilize olmuştur. İncelenen alaşımlar arasında, %30 atomik yüzdesi ile en yüksek Ta içeriğine sahip H5 alaşımı, yüksek MAC, LAC ve Z_{eff} ile düşük HVL değerleri göstererek üstün zırhlama performansını doğrulamıştır. Sonuç olarak, Zr-Ti-Nb-Ta-Mo bazlı yüksek entropili alaşımlarda Ta element oranının artırılması, gama ışını zayıflatma performansını önemli ölçüde iyileştirmektedir. Bu bağlamda, H5 kodlu alaşım, geniş enerji aralığında radyasyon koruma uygulamaları için en uygun aday olarak öne çıkmaktadır.

KAYNAKÇA

- Abdelhakim, N. A., Saleh, A., Mitwalli, M., El-Farrash, A. H., Shalaby, R. M. (2025). A good balance between the efficiency of ionizing radiation shielding and mechanical performance of various tin-based alloys: Comparative analysis. *Radiation Physics and Chemistry*, 226, 112155. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2024.112155>.
- Alan, H. Y., Guler, O., Yilmaz, A., Susam, L. A., Kavaz, E., Kilic, G., Ilik, E., Oktik, S., Akkus, B., ALMisned, G., Tekin, H. O. (2025). Exploring the gamma-ray shielding performance of boron-rich high entropy alloys. *Radiation Physics and Chemistry*, 229, 112512. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2025.112512>.
- Alsaiani, N. S., Alsufyani, S. J., Alrowaili, Z. A., Eke, C., Sriwunkum, C., Al-Buriah, M. S. (2025). Radiation attenuation, dose rate and buildup factors of gallium silicate glass system for nuclear shielding applications. *Radiation Physics and Chemistry*, 229, 112500. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2024.112500>.
- Awadeen, M., Amin, M., Bakr, R. H., Tahwia, A. M. (2024). Mechanical properties, attenuation coefficient, and microstructure of ultra high-performance heavyweight concrete for radiation shielding applications. *Journal of Building Engineering*, 82, 108395. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2023.108395>.
- Gowda, S., Krishnaveni, S., & Gowda, R. (2005). Studies on effective atomic numbers and electron densities in amino acids and sugars in the energy range 30–1333 keV. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 239(4), 361-369.
- Güler, Ö., Yılmaz, D., Kanca, M. S., Edalati, K., Taşgın, Y. (2024). Radiation shielding properties of composites of TiZrNbHfTa refractory high entropy alloy reinforced with TiZrNbHfTaOx high-entropy oxide. *Journal of Alloys and Compounds*, 995, 174815. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.174815>.
- Hila, F. C., Asuncion-Astronomo, A., Dingle, C. A. M., Jecong, J. F. M., Javier-Hila, A. M. V., Gili, M. B. Z., ... & Amorsolo Jr, A. V. (2021).

- EpiXS: A Windows-based program for photon attenuation, dosimetry and shielding based on EPICS2017 (ENDF/B-VIII) and EPDL97 (ENDF/B-VI. 8). *Radiation Physics and Chemistry*, 182, 109331.
- Juhim, F., Chee, F. P., Awang, A., Salleh, S., Rumaling, M. I., Alalawi, A., Al-Buriah, M. S. (2025). Effect of Al_2O_3 , RHF, and RHA on gamma shielding and mechanical properties of TeO_2 -based glass using Phy-X/PSD. *Progress in Nuclear Energy*, 185, 105767. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2025.105767>.
- Karpuz, N. (2023). Radiation shielding properties of glass composition. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 16, 100689. <https://doi.org/10.1016/j.jrras.2023.100689>.
- Kavgacı, M., Yaykaşlı, H., Eskalen, H., Aydemir, Ö. F., Kavaz Perişanoğlu, E. (2025). Comprehensive analysis of TiO_2 -enriched borate glasses: Insights into optical, mechanical, physical, and radiation shielding capabilities. *Journal of Alloys and Compounds*, 1026, 180322. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2025.180322>.
- Madak, Z., Oto, B., Kavaz, E., Çakar, N. (2024). Improvement of nuclear photon and neutron shielding performance of Tm_2O_3 and Dy_2O_3 doped ceramics: An experimental study. *Radiation Physics and Chemistry*, 217, 111516. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2024.111516>.
- Manohara, S. R., Hanagodimath, S. M., Thind, K. S., & Gerward, L. (2008). On the effective atomic number and electron density: a comprehensive set of formulas for all types of materials and energies above 1 keV. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 266(18), 3906-3912.
- Ngaram, S. M., Hashim, S., Sanusi, M. S. M., Ibrahim, A. (2025). Enhanced physical, optical and radiation shielding properties of tungsten modified potassium boro-tellurite glass systems: Theoretical approach. *Radiation Physics and Chemistry*, 226, 112355. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2024.112355>.
- Oto, B., Kavaz, E., Madak, Z., Çakar, N. (2025). An experimental study on the radiation shielding properties of new type ceramics containing limonite and hematite minerals. *Materials Chemistry and Physics*, 340, 130841. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2025.130841>.

- Perişanoğlu, U., Kavaz, E., Tekin, H. O., Armoosh, S. R., Ekin, N., & Oltulu, M. (2020). Comparison of gamma and neutron shielding competences of Fe–Cu- and brass-added Portland cement pastes: an experimental and Monte Carlo study. *Applied Phys*
- Rammah, Y. S., Mahmoud, K. A., Kavaz, E., Kumar, A., & El-Agawany, F. I. (2020). The role of PbO/Bi₂O₃ insertion on the shielding characteristics of novel borate glasses. *Ceramics International*, 46(15), 23357-23368. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.018>
- Onaizi, A. M., Amran, M., Tang, W., Betoush, N., Alhassan, M., Rashid, R. S., . & Onaizi, S. A. (2024). Radiation-shielding concrete: A review of materials, performance, and the impact of radiation on concrete properties. *Journal of Building Engineering*, 97, 110800.
- Sallam, O. I., Madbouly, A. M., Elalaily, N. A., & Ezz-Eldin, F. M. (2020). Physical properties and radiation shielding parameters of bismuth borate glasses doped transition metals. *Journal of Alloys and Compounds*, 843, 156056.
- Sayyed, M. I., Dong, M. G., Tekin, H. O., Lakshminarayana, G., & Mahdi, M. A. (2018). Comparative investigations of gamma and neutron radiation shielding parameters for different borate and tellurite glass systems using WinXCom program and MCNPX code. *Materials Chemistry and Physics*, 215, 183-202.
- Sayyed, M. I., Mahmoud, K. A., Mohammed, F. Q., Kaky, K. M. (2024). A comprehensive evaluation of Mg-Ni based alloys radiation shielding features for nuclear protection applications. *Nuclear Engineering and Technology*, 56(6), 1830–1835. <https://doi.org/10.1016/j.net.2023.12.040>.

BÖLÜM 13

W-Ta-Cr-V- Hf ESASLI YÜKSEK ENTROPİLİ ALAŞIMA OKSİT KATKILI KOMPOZİT MALZEMELERİN RADYASYON ZIRHLAMA PERFORMANSININ TEORİK İNCELEMESİ

Öğr. Gör. Dr. Hamza TUNÇ¹

Prof. Dr. Rafet YILMAZ²

DOI: <https://dx.doi.org/10.5281/zenodo.17775559>

¹ Muradiye Meslek Yüksekokulu, Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van, Türkiye, hamzatunc@yyu.edu.tr ORCID No: 0000-0002-2787-8126

² Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen fakültesi Fizik Bölümü, Van Türkiye ryilmaz@yyu.edu.tr, ORCID No: 000-0003-2734-8763

1.GİRİŞ

Nükleer enerji teknolojilerinin, tıp uygulamalarının ve ileri malzeme bilimlerinin gelişimiyle birlikte, iyonlaştırıcı radyasyona maruziyet hem endüstriyel hem de akademik alanlarda kaçınılmaz hale gelmiştir. Bu durum, insan sağlığını ve çevreyi korumak amacıyla etkili radyasyon zırhlama malzemelerinin geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır. Geleneksel olarak kurşun gibi yoğun malzemeler yaygın biçimde kullanılmakla birlikte, bu malzemeler yüksek ağırlık, toksisite, işlenebilirlik zorlukları ve çevresel etkiler bakımından önemli dezavantajlara sahiptir. Bu nedenle, son yıllarda yüksek entropili alaşımlar (YEA) ve bunlara dayalı kompozit malzemeler, yeni nesil radyasyon zırhlama malzemeleri olarak yoğun bir ilgi görmektedir. Bu bağlamda, cam esaslı malzemeler, homojen mikro yapıları, yüksek şekillendirilme ve üstün optik geçirgenlik özellikleri sayesinde radyasyon zırhlama uygulamalarında yenilikçi alternatifler arasında değerlendirilmektedir. Beton tabanlı malzemeler ise yüksek kütle yoğunlukları, ekonomik üretim potansiyelleri ve geniş hammadde erişilebilirlikleri nedeniyle maliyet açısından avantajlı çözümler sunmaktadır. Metal alaşımlar, yüksek mekanik dayanımları, üstün ısıl kararlılıkları ve iyi işlenebilirlik özellikleri sayesinde yapısal bütünlük ve uzun ömür gerektiren sistemlerde tercih edilmektedir. Seramik malzemeler ise yüksek sıcaklık dayanıklılıkları, kimyasal stabiliteleri ve üstün mekanik performansları ile aşırı çevresel koşullarda yüksek performans gösteren potansiyel zırhlama bileşenleri olarak öne çıkmaktadır.

Cam, beton, alaşım ve seramik malzemelerle ilgili önemli çalışmalar bulunmaktadır. (Abdelhakim ve ark.2025; Sayyed ve ark.,2025; Mostafa ve ark.,2025; Singh ve Singh, 2021; Oto ve ark.,2019; Faty ve ark.,2025; Ali ve ark., 2025; Abdelmonem ve ark., 2025; Kalay ve ark., 2025; Hannachi ve ark., 2023; Mhareb ve ark., 2024).

Son günlerde malzeme bilimi alanında önemli bir araştırma odağı hâline gelen yüksek entropili alaşımlar (YEA'lar), geleneksel ikili veya üçlü alaşım sistemlerinden temel olarak farklı bir yapı anlayışına sahiptir. Yaklaşık eş atomik oranlarda beş veya daha fazla elementin bir araya getirilmesiyle oluşturulan bu yeni nesil metalik sistemler, klasik alaşım prensiplerinin ötesine geçerek yüksek kararlılığa sahip katı çözelti fazlarının oluşumunu teşvik etmektedir. Son dönem araştırmaları, özellikle oksit ve nitrür takviyeli yüksek

entropili kompozit sistemlerin, mekanik ve termal özelliklerinin yanı sıra, radyasyon soğurma ve hasar direnci bakımından da önemli avantajlar sunduğunu ortaya koymaktadır. Bu bağlamda, yüksek entropili alaşımlar, çevresel sürdürülebilirlik ve ileri fonksiyonel performans hedefleri doğrultusunda, geleceğin çok amaçlı zırhlama malzemeleri arasında güçlü adaylar olarak değerlendirilmektedir.

Bu çalışmada, W-Ta-Cr-W-Hf esaslı yüksek entropili alaşım ve bu saf alaşıma ZrO_2 katkılı (YEAC1) kodlu, Al_2O_3 katkılı (YEAC2) kodlu, Y_2O_3 katkılı (YEAC3) kodlu, Bi_2O_3 katkılı (YEAC4) kodlu dört farklı kompozit malzemenin gama ışını zırhlama performansının değerlendirilmesinde malzemelerin radyasyon zayıflatma özellikleri kritik bir öneme sahiptir. Bu çalışmada, seçilen malzemelerin kütle zayıflatma katsayıları 0,015-15 MeV enerji aralığında EpiXS yazılımı programı kullanılarak malzemelerin doğrusal zayıflatma katsayısı (LAC) ve kütle zayıflatma katsayısı (MAC) gibi temel parametrelerinden türetilen yarı değer kalınlığı (HVL), etkin atom numarası (Z_{eff}) ve elektron yoğunluğu (N_{el}) değerleri, zırhlama kapasitesinin nicel olarak belirlenmesinde önemli göstergeler olarak kabul edilmektedir. Elde edilen bulgular, malzemelerin gama ışınlarını etkin biçimde zayıflatma potansiyelini ortaya koymakta ve zırhlama tasarımı için temel bir referans oluşturmaktadır.

2. MATERYAL VE METOT

Madde foton etkileşmesi üzerine teorik olarak çalışmalar, Berger ve Hubbell'in (1987) tarihli çalışması, fotonların maddeyle etkileşimlerine ait kesit değerlerini hesaplamak için geliştirilen XCOM adlı bilgisayar programını tanıtan ve açıklayan temel teknik rapordur. Bu çalışma, radyasyon fiziği alanında referans niteliğinde olup XCOM veri tabanının ilk bilimsel dokümantasyonudur. Mevcut çalışmada, W-Ta-Cr-W-Hf esaslı yüksek entropili alaşım ve bu alaşıma ZrO_2 , Al_2O_3 , Y_2O_3 , Bi_2O_3 dört farklı oksit katkılarak oluşturulan dört farklı kompozit malzemenin yüzdelik ağırlık kesitleri ve yoğunluk değerleri elde edildikten sonra, hesaplamalarda temel parametreler olarak dikkate alınmıştır. Bu veriler doğrultusunda, her bir enerji değeri için alaşım ve kompozit malzemelerin kütle zayıflama katsayılarını belirlemek amacıyla EpiXS programından yararlanılmıştır. EpiXS, Filipinler Nükleer Araştırma Enstitüsü tarafından geliştirilen ve EPICS2017 ile EPDL97 veri kütüphanelerini kullanarak foton zırhlama parametrelerinin hesaplanmasını

sağlayan bir yazılımdır. Windows tabanlı kullanıcı arayüzü sayesinde, 1 keV–100 GeV enerji aralığında kütle (μ/ρ) ve lineer zayıflama katsayıları (LAC) $\mu(\text{cm}^{-1})$, yarı değer kalınlığı (HVL) gibi temel parametreler hızlı bir şekilde elde edilebilmektedir (Hila et al., 2021).

Gama zırlamada kritik parametrelerden biri olan doğrusal zayıflama katsayısı (LAC), bir malzemenin belirli bir kalınlıkta gama radyasyonunu ne ölçüde soğurduğunu (absorbe ettiğini) gösteren temel bir büyüklüktür ve genellikle Beer–Lambert yasası kullanılarak hesaplanır (Sallam ve ark., 2020).

$$I=I_0 e^{-\mu t} \quad (1)$$

Bu ifadede, I_0 başlangıçtaki foton yoğunluğunu, I ise malzeme içinden geçtikten sonra iletilen foton yoğunluğunu temsil eder. t , malzeme kalınlığı ifade eder. Herhangi bir malzemenin kütle zayıflama katsayısı (μ/ρ) birimi cm^2/g şeklindedir.

$$(\mu/\rho)_c = \sum w_i (\mu/\rho)_i \quad (2)$$

Bu bağlamda, (w_i) ve $(\mu/\rho)_i$ sırasıyla ağırlık kesri ve kütle emilim katsayısıdır. Belirli bir bileşik için ağırlık kesri aşağıdaki gibi verilir.

$$w_i = \frac{n_i A_i}{\sum n_j A_j} \quad (3)$$

Bu ifadede A_i bir elementin atomik ağırlığını, n_i ise söz konusu elementin atom sayısını göstermektedir. Toplam moleküler kesit (σ_m); aşağıdaki formülasyon aracılığıyla hesaplanmaktadır (Gowda ve ark., 2005).

$$\sigma_m = \frac{(\mu/\rho)_c}{N_A} M \quad (4)$$

$$M = \sum n_i A_i \quad (5)$$

M , moleküler kütleyi; N_A ise Avogadro sayısını ifade eder. Atomik kesit (σ_a) ve elektronik kesit (σ_{el}) hesaplamaları, aşağıdaki denklemler ile verilir. (Gowda ve ark., 2005).

$$\sigma_a = \frac{\sigma_m}{\sum n_i} \quad (6)$$

$$\sigma_e = \frac{1}{N_A} \sum \frac{A_i}{Z_i} f_i \mu_i \quad (7)$$

Burada f_i bileşikteki elementin bolluk kesrini, Z_i ise ilgili bileşen elementin atom numarasını ifade etmektedir.

$$f_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad (8)$$

Burada n_i ilgili bileşen elementin atom sayısını temsil eder.

Birden fazla elementin bir araya gelmesiyle oluşan kompozit malzemelerde, her enerji düzeyinde çok sayıda atom ve elektron bulunur. Bu tür malzemelerin fotonlarla etkileşim özelliklerini tek bir parametre ile temsil edebilmek için etkin atom numarası (Z_{eff}) kullanılmaktadır. Bu değer, Denklem (9) (Gowda ve ark., 2005) ve Denklem (10) (Perişanoğlu ve ark., 2020) kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$Z_{eff} = \frac{\sigma_a}{\sigma_e} \quad (9)$$

$$Z_{eff} = \frac{\sum_i f_i A_i \mu_i}{\sum_j f_j \frac{A_j}{Z_j} \mu_j} \quad (10)$$

Burada μ_i , toplam emilim katsayısını temsil etmektedir. Denklem 10 kapsamında, etkili atom numarasındaki (Z_{eff}) değişim, toplam μ_i katsayıları kullanılarak değerlendirilebilir.

Ayrıca, Elektron yoğunluğu N_{el} bir malzemede birim hacimde bulunan toplam elektron sayısını ifade eder. Bu parametre, özellikle gama ve X-ışınlarının malzemelerden geçişini ve soğurulmasını anlamada kritik öneme sahiptir. Yüksek elektron yoğunluğu, malzemenin fotonları daha etkili zayıflatmasını sağlar. N_{el} değeri Manohara (2008) tarafından önerilen yöntemle hesaplanabilir.

$$N_{el} = N_A \frac{Z_{eff}}{\langle A \rangle} \quad (11)$$

Ortalama atom kütlesi $\langle A \rangle$ ile gösterilmektedir.

Radyasyonun maddeyle etkileşimi sürecinde yarı değer kalınlığı gibi parametre büyük önem taşır. Bu büyüklükler, bir malzemenin radyasyonu ne ölçüde soğurduğunu veya zayıflattığını gösterir. Yarı değer kalınlığı, radyasyonun yoğunluğunu yarıya indiren malzeme kalınlığını tanımlarken; Bu nedenle, malzemenin radyasyon zırhlama performansının değerlendirilmesinde önemli bir rol oynar.

$$HVL = \ln 2 / \mu \quad (12)$$

HVL değeri, Denklem 12 kullanılarak hesaplanabilir (Onaizi ve ark., 2024; Sayyed, 2018).

3. ARAŞTIRMA VE BULGULAR

Bu çalışmada, W-Ta-Cr-V-Hf ve dört farklı oksit malzemenin katkılanması sonucu oluşturulan dört farklı kompozit malzemelerin, kütle yüzdelikleri ve yoğunlukları Tablo 1’ de verilmiştir. EpiXS programı kullanılarak, 0,015–15 MeV enerji aralığında hesaplanan doğrusal zayıflama katsayıları (LAC) değerleri sırasıyla Tablo 2’de verilmiştir. Teorik LAC değerlerinin enerjiye bağlı değişimleri karşılaştırmalı olarak sırasıyla Şekil 1’de gösterilmektedir. Tüm alaşımlar için LAC değerlerinin düşük foton enerjilerinde önemli ölçüde daha yüksek olduğu ve artan enerjiyle belirgin bir azalan eğilim gösterdiği gözlemlendi. Bu enerjiye bağlı değişim, düşük enerjilerde fotoelektrik etkinin baskın olmasıyla açıklanırken, orta enerji aralıklarında Compton saçılmasının öne çıktığı ve yüksek enerjilerde ise çift üretimi süreçlerinin belirgin hale geldiği görülmektedir.

Tablo 2 ve Şekil 1’e baktığımızda düşük enerji bölgesinde 0,015 MeV ve 40 MeV arasında sade alaşım (W-Ta-Cr-V-Hf) değerlerinin daha büyük olduğu görülmektedir. Enerji 0.015 MeV de en büyük LAC değerine sahip olan saf alaşım, Bi₂O₃ katkılı kompozit malzemenin (YEAC4) yaklaşık %15.40 daha büyüktür. 65-100 keV arasında baktığımızda saf alaşım ve Bi₂O₃ katkılı YEAC4 kompozit malzemenin LAC değerlerinin büyük olduğu görülmektedir. Buradaki bu büyük LAC değerleri alaşımdaki Hf (Hafniyum) elementinin K-soğurma kıyı enerjisi keV olarak yaklaşık 65 keV, W(Tungsten) elementini K-soğurma kıyı enerjisi yaklaşık 69 keV, YEAC4 kompozit malzeme içindeki

Bizmut (Bi) elementinin *K*-soğurma kıyı enerjisi (K-edge energy) yaklaşık olarak 90 keV enerjiye sahip olmasındandır. 65-100 MeV arasında saf alaşım ve YEAC4 kompozit malzemesinin daha iyi soğurucu olduğunu göstermektedir. Genel olarak da bu iki malzeme, LAC değerlerine değerlerine göre daha radyasyon soğurucu olduğu görülmektedir.

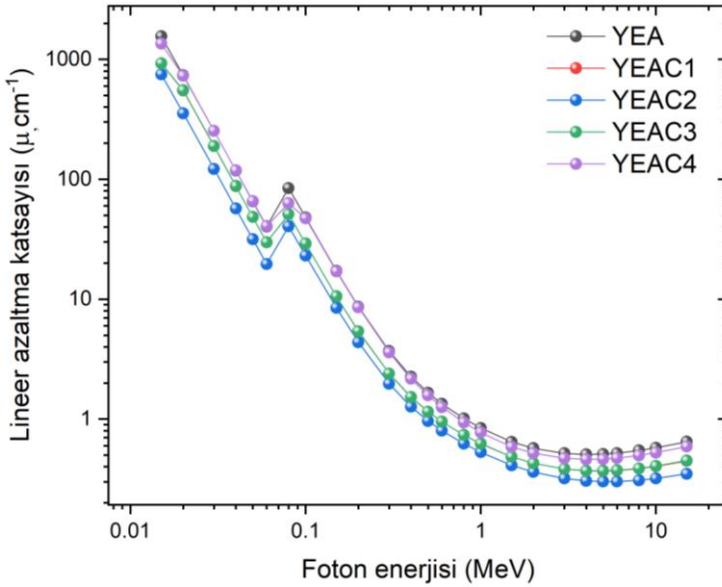
Tablo 1. W-Ta-Cr-V-Hf esaslı yüksek entropili alaşım ve oksit takviyeli kompozit sistemlerin (YEA ve YEAC1–YEAC4) kimyasal bileşimleri (wt%) ile teorik yoğunluk (ρ , g/cm³) değerleri.

Numune Kodu	wt% W	wt % Ta	wt% Cr	wt% V	wt% Hf	wt% ZrO ₂	wt% Al ₂ O ₃	wt% Y ₂ O ₃	wt% Bi ₂ O ₃	Teorik Yoğunluk (ρ) g/cm ³
YEA	28.45	28	8.05	7.88	27.62	-	-	-	-	13.089
YEAC1	21.338	21	6.038	5.91	20.715	25	-	-	-	9.870
YEAC2	21.338	21	6.038	5.91	20.715	-	25	-	-	8.292
YEAC3	21.338	21	6.038	5.91	20.715	-	-	25	-	9.900
YEAC4	21.338	21	6.038	5.91	20.715	-	-	-	25	11.711

Tablo 2. EpiXS yazılımı kullanılarak hesaplanan YEA numunelerinin doğrusal zayıflatma katsayısı (LAC) değerleri

Doğrusal Zayıflatma Katsayısı (LAC, cm ⁻¹)					
Photon energy (MeV)	YEA	YEAC1	YEAC2	YEAC3	YEAC4
0.015	1558.34	927.096	750.992	928.866	1350.44
0.02	737.742	550.22	355.172	552.278	729.654
0.03	253.255	188.96	121.946	189.415	252.907
0.04	118.059	87.8	56.975	87.932	118.554
0.05	65.335	48.405	31.658	48.452	65.839
0.06	40.308	29.782	19.644	29.799	40.751
0.08	84.543	51.079	40.557	51.196	63.25
0.1	47.997	29.015	23.145	29.079	47.268
0.15	17.237	10.531	8.474	10.553	17.072
0.2	8.664	5.389	4.372	5.4	8.568
0.3	3.687	2.394	1.97	2.399	3.599
0.4	2.257	1.524	1.268	1.527	2.17
0.5	1.657	1.152	0.965	1.154	1.573
0.6	1.339	0.95	0.8	0.952	1.258
0.8	1.011	0.737	0.625	0.738	0.937
1	0.842	0.623	0.529	0.624	0.773
1.5	0.645	0.484	0.412	0.485	0.587
2	0.571	0.427	0.362	0.428	0.519
3	0.518	0.383	0.32	0.384	0.471
4	0.507	0.37	0.305	0.371	0.461
5	0.511	0.368	0.301	0.37	0.464
6	0.52	0.372	0.301	0.374	0.473

8	0.547	0.387	0.309	0.388	0.498
10	0.576	0.404	0.32	0.406	0.525
15	0.647	0.448	0.35	0.451	0.59

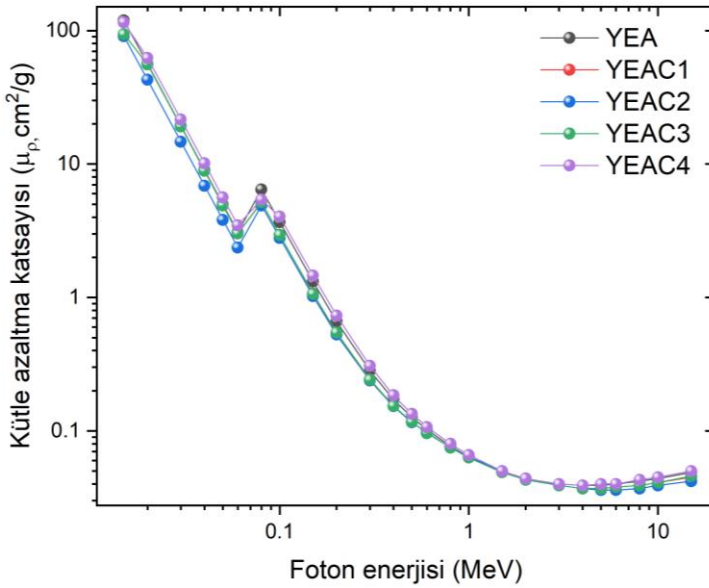


Şekil 1. Yüksek entropili alaşım (YEA) ve oksit takviyeli kompozit sistemlerin (YEAC1–YEAC4) lineer zayıflatma katsayısının (LAC, cm^{-1}) foton enerjisiyle değişimi.

Tablo 3. EpiXS yazılımı kullanılarak elde edilen (YEA) ve (YEAC1–YEAC4) numunelerinin kütle zayıflatma katsayıları (MAC, cm^2/g)

Kütle Zayıflatma Katsayısı ($\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$)					
Photon energy (MeV)	YEA	YEAC1	YEAC2	YEAC3	YEAC4
0.015	119.057	93.9	90.563	93.821	115.314
0.02	56.364	55.7	42.831	55.784	62.305
0.03	19.349	19.1	14.706	19.132	21.596
0.04	9.02	8.9	6.871	8.882	10.123
0.05	4.992	4.9	3.818	4.894	5.622
0.06	3.08	3.02	2.369	3.01	3.48
0.08	6.459	5.18	4.891	5.171	5.401
0.1	3.667	2.94	2.791	2.937	4.036
0.15	1.317	1.07	1.022	1.066	1.458
0.2	0.662	0.546	0.527	0.545	0.732

0.3	0.282	0.243	0.238	0.242	0.307
0.4	0.172	0.154	0.153	0.154	0.185
0.5	0.127	0.117	0.116	0.117	0.134
0.6	0.102	0.096	0.097	0.096	0.107
0.8	0.077	0.075	0.075	0.075	0.08
1	0.064	0.063	0.064	0.063	0.066
1.5	0.049	0.049	0.05	0.049	0.05
2	0.044	0.043	0.044	0.043	0.044
3	0.04	0.039	0.039	0.039	0.04
4	0.039	0.037	0.037	0.037	0.039
5	0.039	0.037	0.036	0.037	0.04
6	0.04	0.038	0.036	0.038	0.04
8	0.042	0.039	0.037	0.039	0.043
10	0.044	0.041	0.039	0.041	0.045
15	0.049	0.045	0.042	0.046	0.05



Şekil 2. Yüksek entropili alaşım (YEA) ve oksit takviyeli kompozit sistemlerde (YEAC1–YEAC4) kütle zayıflatma katsayısının (MAC) foton enerjisiyle değişimi.

EpiXs programı aracılığıyla 0.015–15 MeV enerji aralığında hesaplanan kütle soğurma katsayıları (MAC) değerleri Tablo 3’te gösterilmektedir.

Tablo 3’e baktığımızda, düşük foton enerjilerinde önemli ölçüde daha yüksek olduğu ve artan enerjiyle belirgin bir azalan eğilim gösterdiği

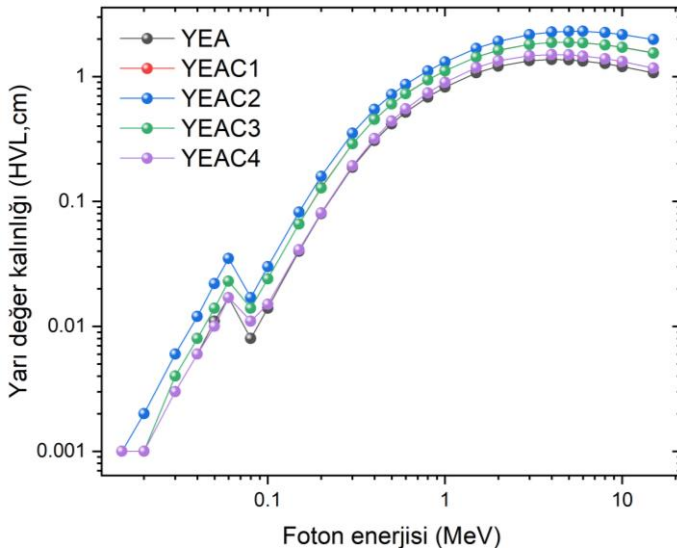
gözlemlendi. Bu eğilim her enerji bölgesindeki etkileşmelerin, malzemelerin atom numarası ve enerjiye göre değiştiği göz önüne alındığında, düşük enerjilerde fotoelektrik etkinin güçlü etkisinden kaynaklanırken; enerji yükseldikçe sırasıyla Compton saçılmasının ve daha da yüksek enerjilerde çift üretimi mekanizmasının baskın hâle gelmesiyle açıklanabilir.

Tüm malzemeler için MAC değerleri düşük foton enerjilerinde önemli ölçüde daha yüksek olduğu ve artan enerjiyle belirgin bir azalan eğilim gösterdiği gözlemlendi. Şekil 2’de görüldüğü gibi, çalışmada incelenen enerji değerlerinde MAC değerleri değerlendirildiğinde şu bulgular karşımıza çıkmaktadır. Enerji 0,015 MeV’de, saf alaşım (W-Ta-Cr-V-Hf) 119.057 cm²/g değeri ile en yüksek değere sahiptir. Çalışmada 65-100 keV arasına baktığımızda MAC değerlerinde önemli bir artışın bu enerji aralığında, malzemelerdeki Hf, W ve Bi elementlerinin K enerji soğurma kıyılarının bulunmasından kaynaklanmaktadır. Yapılan çalışmada genel olarak MAC değerleri bakımından, çalışılan enerji aralığında TEAC4 kompozit malzememiz saf alaşımdan %11lere kadar daha büyük değerlere sahip olduğu görülmektedir. Diğer kompozit malzemeler, çalışmadaki saf alaşım ve YEAC4 arasında sıralanmaktadır. Burada da mevcut atom numaralarının büyüklüğü etkili olduğu görülmektedir. MAC bakımından radyasyon zırhlama bakımından da YEAC4 ve saf alaşım öne çıkmaktadır.

Tablo 4. EpiXS yazılımı kullanılarak hesaplanan (YEA) ve (YEAC1–YEAC4) numunelerinin yarı değer kalınlığı (HVL) değerleri.

Yarı Değer Kalınlığı (HVL, cm)					
Photon energy (MeV)	YEA	YEAC1	YEAC2	YEAC3	YEAC4
0.015	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001
0.02	0.001	0.001	0.002	0.001	0.001
0.03	0.003	0.004	0.006	0.004	0.003
0.04	0.006	0.008	0.012	0.008	0.006
0.05	0.011	0.014	0.022	0.014	0.01
0.06	0.017	0.023	0.035	0.023	0.017
0.08	0.008	0.014	0.017	0.014	0.011
0.1	0.014	0.024	0.03	0.024	0.015
0.15	0.040	0.066	0.082	0.066	0.041
0.2	0.080	0.129	0.159	0.128	0.081

0.3	0.188	0.289	0.352	0.289	0.193
0.4	0.307	0.455	0.547	0.454	0.319
0.5	0.418	0.602	0.718	0.601	0.441
0.6	0.518	0.729	0.866	0.728	0.551
0.8	0.685	0.94	1.109	0.939	0.74
1	0.823	1.113	1.309	1.11	0.897
1.5	1.070	1.432	1.682	1.43	1.18
2	1.210	1.623	1.914	1.62	1.34
3	1.340	1.811	2.165	1.81	1.47
4	1.370	1.875	2.27	1.87	1.5
5	1.360	1.882	2.304	1.88	1.49
6	1.330	1.863	2.301	1.86	1.46
8	1.270	1.793	2.246	1.79	1.39
10	1.200	1.715	2.168	1.71	1.32
15	1.070	1.546	1.982	1.54	1.17



Şekil 3. Yüksek entropili alaşım (YEA) ve oksit takviyeli kompozit sistemlerde (YEAC1–YEAC4) yarı değer tabakasının (HVL, cm) foton enerjisiyle değişimi.

EpiXs programı aracılığıyla 0.015–15 MeV enerji aralığında hesaplanan yarı değer kalınlığı (HVL) değerleri Tablo 4'te gösterilmektedir. Ayrıca, teorik HVL değerlerinin enerjiye bağlı değişimleri alaşım ve dört farklı kompozit malzemeler için Şekil 3'te gösterilmektedir. HVL, malzemenin radyasyonu zayıflatma kapasitesini gösterir; düşük HVL değeri, daha az malzeme ile etkin

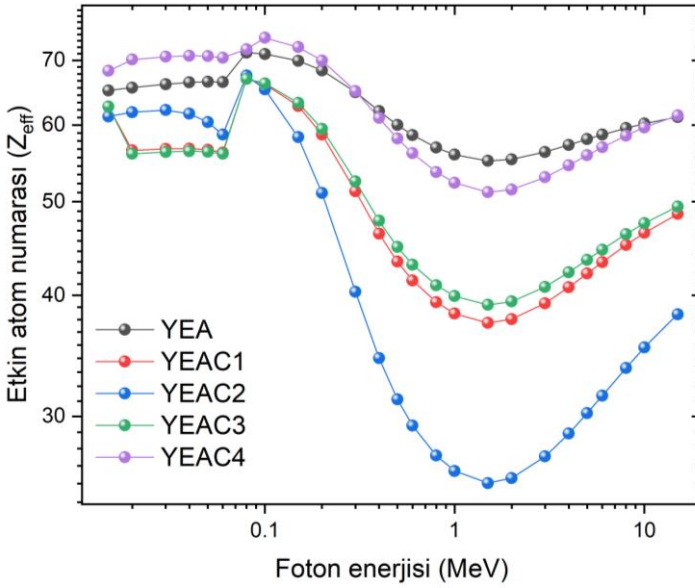
zırhlama sağlandığını ve dolayısıyla malzemenin yüksek radyasyon koruma verimliliğine sahip olduğunu gösterir.

Tablo 4 incelendiğinde, HVL değerlerinin artan foton enerjisiyle birlikte kademeli olarak arttığı görülmektedir. Düşük enerjili bölgelerde ise tüm alaşımların çok benzer HVL değerlerine sahip olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum, fotoelektrik etkinin baskınlığını doğrulamaktadır. Enerji arttıkça, alaşım ve kompozit malzemeler bağlı olarak HVL değerlerinde küçük değişimler ortaya çıkmaktadır. 1 MeV'den sonra bu değişimlerin daha belirgin hâle geldiği görülmektedir. Bu HVL değerlerinde de 65-100 KeV enerji aralığında Hf, W ve Bi elementlerinden kaynaklanmaktadır. Çalışma enerji aralığında genel olarak iyi zırhlama olarak HVL değerleri küçük olan saf alaşım ve YEAC4 kompozit malzemesi daha radyasyon zırhlama özelliğine sahiptir.

Tablo 5. EpiXS yazılımı kullanılarak hesaplanan (YEA) ve (YEAC1–YEAC4) numunelerinin etkin atom numarası (Z_{eff}) değerleri

Etkin Atom Numarası (Z_{eff})					
Photon energy (MeV)	YEA	YEAC1	YEAC2	YEAC3	YEAC4
0.015	65.165	62.699	61.259	62.711	68.269
0.02	65.587	56.482	61.863	56.034	70.132
0.03	66.137	56.691	62.183	56.289	70.605
0.04	66.428	56.737	61.65	56.398	70.766
0.05	66.53	56.586	60.436	56.323	70.698
0.06	66.465	56.21	58.653	56.038	70.437
0.08	71.299	66.946	67.488	66.975	71.88
0.1	71.052	66.134	65.327	66.272	73.853
0.15	69.927	62.803	58.302	63.264	72.225
0.2	68.349	58.68	51.048	59.465	69.968
0.3	64.901	51.255	40.35	52.49	65.062
0.4	62.047	46.342	34.468	47.787	61.018
0.5	60.014	43.347	31.247	44.887	58.134
0.6	58.588	41.459	29.342	43.045	56.119
0.8	56.864	39.366	27.327	40.992	53.656
1	55.922	38.304	26.344	39.945	52.309
1.5	55.108	37.467	25.587	39.113	51.143
2	55.312	37.812	25.903	39.439	51.47
3	56.283	39.26	27.27	40.821	52.99
4	57.239	40.788	28.796	42.267	54.529

5	58.026	42.143	30.228	43.538	55.838
6	58.649	43.293	31.508	44.61	56.908
8	59.567	45.103	33.654	46.282	58.521
10	60.203	46.433	35.341	47.502	59.659
15	61.18	48.558	38.239	49.438	61.404

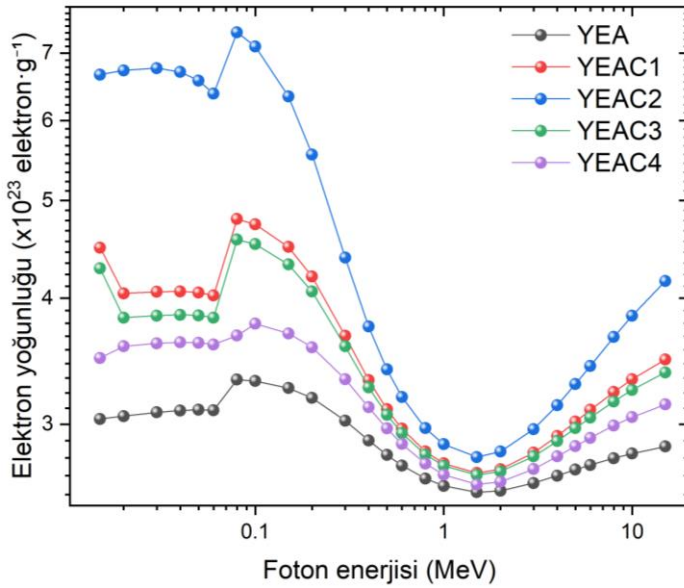


Şekil 4. Yüksek entropili alaşım (YEA) ve oksit takviyeli kompozit sistemlerde (YEAC1–YEAC4) etkin atom numarasının (Z_{eff}) foton enerjisiyle değişimi.

Tablo 6. EpiXS yazılımı kullanılarak hesaplanan YEA numunelerinin elektron yoğunluğu (N_{el} , $\text{elektron} \cdot \text{g}^{-1}$) değerleri

Elektron Yoğunluğu (N_{el} , $\text{elektron} \cdot \text{g}^{-1}$)					
Photon energy (MeV)	YEA	YEAC1	YEAC2	YEAC3	YEAC4
0.015	3.036	4.489	6.664	4.282	3.489
0.02	3.056	4.044	6.729	3.826	3.584
0.03	3.082	4.059	6.764	3.844	3.608
0.04	3.095	4.062	6.706	3.851	3.616
0.05	3.1	4.052	6.574	3.846	3.613
0.06	3.097	4.025	6.38	3.826	3.599
0.08	3.322	4.793	7.341	4.573	3.673
0.1	3.311	4.735	7.106	4.525	3.774
0.15	3.258	4.497	6.342	4.32	3.691
0.2	3.185	4.202	5.553	4.061	3.576

0.3	3.024	3.67	4.389	3.584	3.325
0.4	2.891	3.318	3.749	3.263	3.118
0.5	2.796	3.104	3.399	3.065	2.971
0.6	2.73	2.969	3.192	2.939	2.868
0.8	2.65	2.819	2.973	2.799	2.742
1	2.606	2.743	2.866	2.728	2.673
1.5	2.568	2.683	2.783	2.671	2.614
2	2.577	2.707	2.818	2.693	2.63
3	2.623	2.811	2.966	2.787	2.708
4	2.667	2.92	3.132	2.886	2.787
5	2.704	3.017	3.288	2.973	2.853
6	2.733	3.1	3.427	3.046	2.908
8	2.776	3.229	3.661	3.16	2.991
10	2.805	3.325	3.844	3.244	3.049
15	2.851	3.477	4.159	3.376	3.138



Şekil 5. Yüksek entropili alaşım (YEA) ve oksit takviyeli kompozit sistemlerde (YEAC1–YEAC4) etkin atom numarasının (Z_{eff}) foton enerjisiyle değişimi.

EpiXs programı kullanılarak 0.015–15 MeV enerji aralığında etkin atom numarası (Z_{ef}) değerleri hesaplanmış olup, sonuçlar Tablo 5’de verilmiştir. Teorik Z_{eff} değerlerinin enerjiye bağlı değişimleri saf alaşım

ve dört farklı kompozit malzeme için karşılaştırmalı olarak Şekil 4'te gösterilmektedir. Alaşımlar ve Kompozit malzemeler birden fazla element içerdiğinden, bu malzemelerin radyasyonla etkileşimini tanımlamak için etkin atom numarasının (Z_{eff}) belirlenmesi gerekir. Z_{eff} , malzemenin bileşimine bağlı olarak radyasyon soğurma ve zırlama özelliklerini karakterize eden temel bir parametredir.

Tablo 5 incelendiğinde, Z_{eff} değerlerinin 25,587 ile 73,853 arasında değiştiği görülmektedir. Z_{eff} değerini en düşük olduğu malzeme Kompozit malzeme içinde en küçük atom numarasına sahip olan YEAC2 deki Al (Alüminyum) elementinden kaynaklanmaktadır. Düşük foton enerjilerinde yüksek Z_{eff} değerleri, fotoelektrik etkinin baskın olduğunu işaret etmektedir. Enerji arttıkça Z_{eff} kademeli olarak azalmakta; bu durum, Compton saçılması ve çift üretimi süreçlerinin göreceli katkısının artmasıyla açıklanabilir. Tüm enerji aralıklarında, saf alaşım ve YEAC4 kompozit malzemesi diğer bileşimlere kıyasla daha yüksek Z_{eff} değerleri sergilemekte olup, bu durum alaşımdaki yüksek atom numaralı element içeriklerinden kaynaklanmakta ve gelişmiş gama ışını zırlama performansını desteklemektedir.

EpiXs programı kullanılarak 0.015–15 MeV enerji aralığında elektron yoğunluğu (N_{el}) değerleri hesaplanmış olup, sonuçlar Tablo 6'da verilmiştir. Teorik N_{el} değerlerinin enerjiye bağlı değişimleri ise çalışmadaki saf alaşım ve dört farklı kompozit malzeme için karşılaştırmalı olarak Şekil 5'te gösterilmektedir. Denklem 11'de görüldüğü üzere, Z_{eff} ile birbiriyle ilişkili olan elektron yoğunluğunun grafiksel görünümü, Şekil 5'te de görüldüğü gibi, Z_{eff} -enerji grafiğine benzer bir eğilim göstermektedir.

Tablo 6 incelendiğinde, N_{el} değerlerinin düşük foton enerjilerinde yüksek olduğu görülmektedir; bu durum, fotoelektrik etkinin baskınlığından kaynaklanmaktadır. Çalışmada enerji arttıkça, Compton saçılmasının baskın hale gelmesiyle N_{el} değerleri azalarak yaklaşık 1,5 MeV'de minimuma ulaştığı görülmektedir. Yüksek enerji bölgesinde ($\geq 1,5$ MeV), çift üretiminin etkisiyle N_{el} değerinde kademeli bir artış

gözlenmektedir. İncelenen malzemeler arasında arasında tüm enerji aralıklarında baktığımızda elektron yoğunluğunun büyük değerlere sahip olan malzemeler sırasıyla YEAC2, YEAC1, YEAC3 olarak görülmektedir. Burada ,YEAC4 kompozit malzeme ve saf alaşım daha küçük değerlere sahip olduğu görüldü, Buradaki durum elektron yoğunluğu, ortalama atom ağırlığına bağlı olmasından kaynaklanmaktadır. Bir malzemede çok küçük atom numaralı element, diğer malzemede çok ağır element varsa ortalama atom ağırlıklarında önemli farklılıklar göstermektedir. Bundan dolayı burada içinde Al elementi bulunan kompozit malzemesinin elektron yoğunluğu diğer malzemelere göre Nel değerleri büyük olarak ortaya çıkmaktadır. Elektron yoğunluğundaki artış, foton etkileşim olasılığını artırarak malzemenin radyasyon zırlama kapasitesini iyileştirmektedir. Tablo 6 incelendiğinde, keV olarak baktığımızda, 65-100 keV enerji aralığında yine diğer etkileşim parametrelerinde olduğu gibi burada da N_{el} değerlerindeki önemli bir artış görülmektedir. Malzemelerde diğerlerine göre Hf, W ve Bi gibi elenmetlerinin kıyı enerjisinin bu bölgede bulunmasından kaynaklanmakta olup, kütle soğurma katsayısındaki artışa bağlı olarak Z_{eff} ve N_{el} değerlerinde yükselme gözlemlenmektedir.

3. TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada, W-Ta-Cr-W-Hf esaslı yüksek entropili alaşım ve bu saf alaşıma ZrO_2 , Al_2O_3 , Y_2O_3 ve Bi_2O_3 katkılı dört farklı kompozit malzemenin gama ışını zırlama performansı açısından detaylı olarak incelenmiştir. Yüksek entropili alaşımların radyasyon etkileşim parametreleri, EpiXS yazılımı kullanılarak sistematik bir şekilde hesaplanmıştır. Doğrusal zayıflama katsayısı (LAC), Kütle zayıflama katsayısı (MAC), ve yarı değer katmanı (HVL), tüm numuneler için foton enerjisinin fonksiyonu olarak kapsamlı bir biçimde değerlendirilmiştir. Düşük enerjili bölgelerde, fotoelektrik etkinin baskınlığı nedeniyle tüm numuneler yüksek MAC ve Z_{eff} değerleri göstermiş, bu da güçlü foton absorpsiyon kapasitesine işaret etmiştir. Foton enerjisinin artışıyla birlikte Compton saçılmasının etkisi öne çıkmış ve MAC ile Z_{eff} değerlerinde

kademeli bir düşüş gözlenmiştir. ≥ 1 MeV enerji seviyelerinde ise çift üretimi etkisiyle zayıflama katsayıları stabilize olmuştur. İncelenen malzemeler arasında W-Ta-Cr-W-Hf esaslı saf yüksek entropili saf alaşım ve B_2O_3 katkılı YEAC4 kodlu malzeme yüksek MAC, LAC ve Z_{eff} ile düşük HVL değerleri göstererek üstün zırhlama performansını doğrulamıştır.

Burada saf alaşım malzememizin radyasyon etkileşim parametrelerinin zırhlamada B_2O_3 katkılı kompozit malzeme ile değerler bakımından yakın olması saf alaşımda Hf ve W gibi iki tane ağır element bulunmasından kaynaklandığı görüldü. Bundan dolayı diğer YEAC1, YEAC2 ve YEAC3 üç kompozit malzeme, YEAC4 te olduğu gibi içinde Bi gibi yüksek atom numaralı element bulunmamasından dolayı zırhlamada saf alaşımdan daha düşük bir verim göstermektedir.

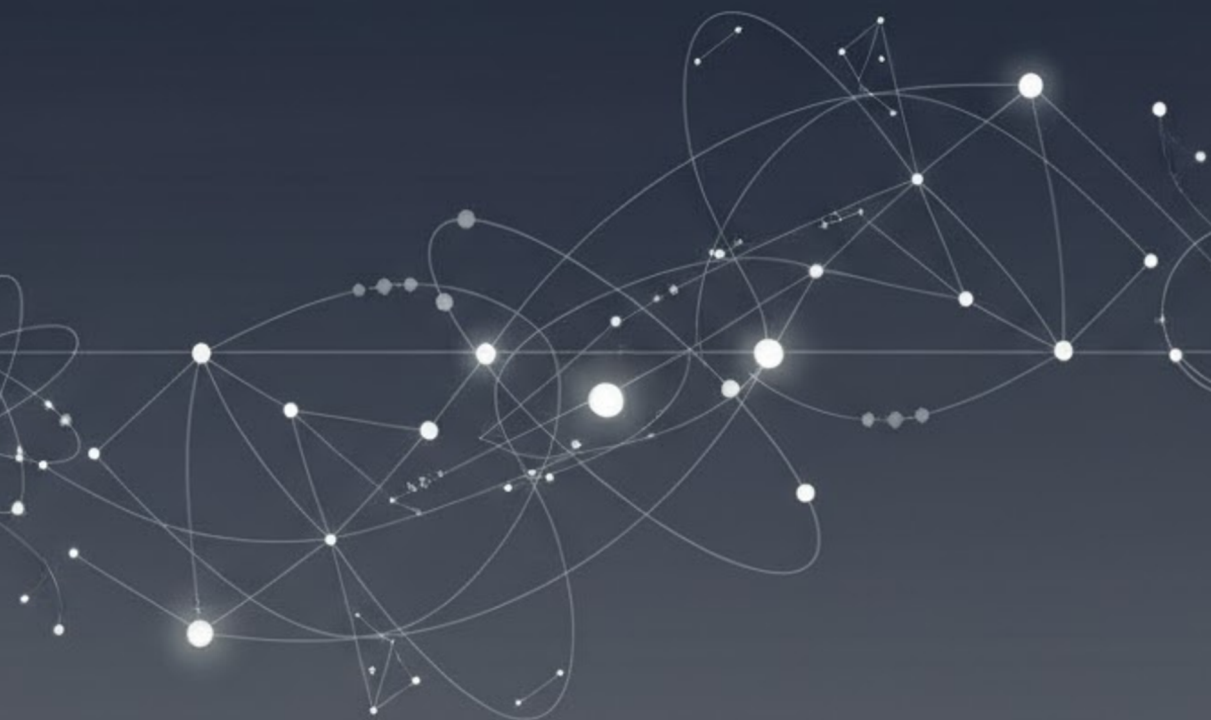
Sonuç olarak, W-Ta-Cr-W-Hf esaslı yüksek entropili alaşım ve bu saf alaşıma Bi_2O_3 katkılı kompozit malzemenin gama ışını zayıflatma performansını önemli ölçüde iyileştirmektedir. Bulgular, malzemelerde ağır element bulunmasının foton emilimini ve radyasyon koruma etkinliğini önemli ölçüde artırdığını göstermektedir.

KAYNAKÇA

- Abdelhakim, N. A., Saleh, A., Mitwalli, M., El-Farrash, A. H., Shalaby, R. M. (2025). A good balance between the efficiency of ionizing radiation shielding and mechanical performance of various tin-based alloys: Comparative analysis. *Radiation Physics and Chemistry*, 226, 112155. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2024.112155>.
- Abdelmonem, A. M., Salaheldin, G., Mansour, H. (2025). An investigation of some ionizing radiation interaction parameters with selected composition alloys. *Radiation Physics and Chemistry*, 226, 112266. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2024.112266>
- Ali, M. A. E. M., Hafez, M. A. Y., Nagy, N. M., Abed, N. S. (2025). Radiation shielding properties of sustainable concrete with novel plastering techniques. *Annals of Nuclear Energy*, 211, 110958. <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2024.110958>.
- Berger, M. J., & Hubbell, J. H. (1987). XCOM: Photon cross sections on a personal computer (No. NBSIR-87-3597). National Bureau of Standards, Washington, DC (USA). Center for Radiation Research.
- Fathy, I. N., El-Sayed, A. A., Elfakharany, M. E., Mahmoud, A. A., Abouelnour, M. A., Mahmoud, A. S., Mahmoud, K. A., Hanafy, T. A., Sayyed, M. I., Nabil, I. M. (2025). Upgrading the compressive strength and radiation shielding properties of high strength concrete supported with nano additives of lead monoxide and granodiorite. *Progress in Nuclear Energy*, 180, 105562. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2024.105562>
- Gowda, S., Krishnaveni, S., & Gowda, R. (2005). Studies on effective atomic numbers and electron densities in amino acids and sugars in the energy range 30–1333 keV. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 239(4), 361-369.
- Hannachi, E., Sayyed, M. I., Slimani, Y., Almessiere, M. A., Baykal, A., Elsafi, M. (2023). Structure and radiation-shielding characteristics of BTO/MnZnFeO ceramic composites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 174, 111132. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2022.111132>.

- Hila, F. C., Asuncion-Astronomo, A., Dingle, C. A. M., Jecong, J. F. M., Javier-Hila, A. M. V., Gili, M. B. Z., ... & Amorsolo Jr, A. V. (2021). EpiXS: A Windows-based program for photon attenuation, dosimetry and shielding based on EPICS2017 (ENDF/B-VIII) and EPDL97 (ENDF/B-VI. 8). *Radiation Physics and Chemistry*, 182, 109331.
- Kalay, E., Özkul, İ., Karaduman, O., Kızılgün, Y., Güler, Ö., Canbay, C. A., Kilic, G., Sen Baykal, D., ALMisned, G., Tekin, H. O. (2025). Effects of trace rare earth (TRE) additions on thermal, crystal structure, and radiation shielding properties of CuAlMn high-temperature S-M alloys: A closer look at cerium effect. *Radiation Physics and Chemistry*, 234, 112811. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2025.112811>.
- Kavgacı, M., Yaykaşlı, H., Eskalen, H., Aydemir, Ö. F., Kavaz Perişanoğlu, E. (2025). Comprehensive analysis of TiO₂-enriched borate glasses: Insights into optical, mechanical, physical, and radiation shielding capabilities. *Journal of Alloys and Compounds*, 1026, 180322. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2025.180322>.
- Mhareb, M. H. A., Sayyed, M. I., Alonizan, N., Almessiere, M. A., Baig, I., AlOtaibi, R., Alhaik, B., Ghrib, T., Hanafy, T. A., Sfina, N. (2024). Radiation shielding, optical, structural, morphological, and thermal features for tellurite glass ceramics. *Nuclear Engineering and Technology*, 56, 4708–4715. <https://doi.org/10.1016/j.net.2024.06.034>.
- Mostafa, A. S., Kassab, M. M., Radwan, M. M., Al Kaisy, A. M., Abdel-Latif, A. M. (2025). The impact of TeO₂ content on radiation shielding properties for zinc-tellurite borosilicate glasses. *Applied Radiation and Isotopes*, 220, 111742. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2025.111742>.
- Oto, B., Kavaz, E., Durak, H., Aras, A., Madak, Z. (2019). Effect of addition of molybdenum on photon and fast neutron radiation shielding properties in ceramics. *Ceramics International*, 45(17), 23681–23689. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.082>.
- Onaizi, A. M., Amran, M., Tang, W., Betoush, N., Alhassan, M., Rashid, R. S., . & Onaizi, S. A. (2024). Radiation-shielding concrete: A review of materials, performance, and the impact of radiation on concrete properties. *Journal of Building Engineering*, 97, 110800.

- Perişanoğlu, U., Kavaz, E., Tekin, H. O., Armoosh, S. R., Ekinci, N., & Oltulu, M. (2020). Comparison of gamma and neutron shielding competences of Fe–Cu- and brass-added Portland cement pastes: an experimental and Monte Carlo study. *Applied Phys*
- Sallam, O. I., Madbouly, A. M., Elalaily, N. A., & Ezz-Eldin, F. M. (2020). Physical properties and radiation shielding parameters of bismuth borate glasses doped transition metals. *Journal of Alloys and Compounds*, 843, 156056.
- Sayyed, M. I. (2025). Modulation of optical, mechanical and radiation shielding characteristics in $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-BaO-CeO}_2$ glasses with varying CeO_2 level. *Optical Materials*, 158, 116492. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2024.116492>.
- Singh, S., Singh, K. (2021). On the use of green concrete composite as a nuclear radiation shielding material. *Progress in Nuclear Energy*, 136, 103730. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2021.103730>.



IKSAD
Publishing House



ISBN: 978-625-378-407-2