

SAÜ Fen Bil Der  
Ağustos, 21(6), 2017  
e-issn: 2147-835X  
saujs@sakarya.edu.tr  
www.saujs.sakarya.edu.tr



**SAKARYA**  
ÜNİVERSİTESİ

# SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ

**Sakarya University Journal of Science**



e-issn: 2147-835X

**Cilt 21 Sayı 6**

**Volume 21 Issue 6**

**Aralık / December 2017**

<http://www.saujs.sakarya.edu.tr/issue/26999>



# İÇİNDEKİLER

No	Makaleler	Yazarlar	Sayfa
1	Yeni rutenyum-azol komplekslerinin sentezi ve antioksidan özellikleri	N. Şahin, S.Ş.Bölükbaşı	1121~1126
2	Numerical and statistical analysis of nitric oxide effects on bread wheat species under drought stress	A. Özdemir	1127~1132
3	(2+1) Boyutlu difüzyon denkleminin eşdeğerlik grupları	S. Özer	1133~1139
4	3-Boyutlu öklid uzayında bertrand eğriler ve bishop çatısı	M. Masal, A.Z.Azak	1140~1145
5	Some physical properties of the ZnO films obtained by electrodeposition using Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O aqueous solution at different cathodic potentials	A.K.Yıldırım, B.Altıokka	1146~1152
6	Ammonia adsorption kinetics on substituted phthalocyanine thin film	Ç.Oruç, A.Altındal	1153~1159
7	Humik asidin sulu çözeltilerden polimer içerikli membranlar ile ekstraksiyonu	A.Manzak ve diğ.	1160~1164
8	Hereke (Kocaeli) Florası	M.Köse, F.Özen	1165~1175
9	Enerji absorbe etme amaçlı deformasyon bileziği tasarımı	B. Cingöz ve diğ.	1176~1181
10	Some properties of t-intuitionistic fuzzy Hn - rings	G.Çuvalcıoğlu	1182~1187
11	Farklı ekim derinliklerinin yem bezelyesinin verim ve bazı verim özellikleri üzerine etkileri	A.Özköse	1188~1200
12	Genoprotective Potential of Total Anthocyanin Extracted from Prunus avium	A.A.Berber et al.	1201~1209
13	Aynı tabanlı 2-çaprazlanmış modüller üzerinde tamlık	K.Yılmaz	1210~1220
14	Theoretical Study of Thermal Conductivities of n- and p-type Doped Mg <sub>2</sub> Si <sub>1-x</sub> Sn <sub>x</sub> Thermoelectric Solid Solutions	Ö.C.Yelgel	1221~1228
15	Influence of the annealing treatment on structural, optical and morphological properties of CdS films obtained by chemical bath deposition	A.Ş.Aybek, H.Rüzgar	1229~1236
16	Biomedical applications of polyglycolic acid (PGA)	E.Göktürk, H.Erdal	1237~1244
17	Fotonik kristallerde yüzey kipleri özelliklerini kullanarak bağlaştırıcı, demet bölücü ve algılayıcı tasarımları	F.Bağcı, B.Akaoğlu	1245~1253
18	The generalizations of the Carathéodory Inequality for the holomorphic functions	B.N.Örnek, T.Akyel	1254~1257
19	Evaluation of the pre-irradiation electrical characteristics of the RadFET dosimeters with diverse gate oxides by TCAD simulation program	A.Kahraman, E.Yılmaz	1258~1265

20	Etanol tayini için <i>Boletus edulis</i> doku homojenatı temelli yeni bir amperometrik biyosensör	D.Tuncay ve diğ.	1266~1277
21	A first-principles investigation on a Half-Heusler liscpb semiconductor	Y.Mogulkoc, Y.O.Çiftçi	1278~1285
22	The comparison of the methods used for determining of Schottky diode parameters in a wide temperature range	D.A.Aldemir et al.	1286~1292
23	A comparative study for magnetic levitation force in Type-II superconductors	İ.Karaca	1293~1299
24	Yapı Aktivite İlişkisi (SAR): Bromlanmış 8-hidroksikinolin ve ftalonitril türevlerinin çeşitli kanser hücre hatları üzerine antiproliferatif aktivitelerinin incelenmesi	S.Ökten ve diğ.	1300~1306
25	2,6-Di-tert-Bütilfenolün Çeşitli Oksidantlarla [5,10,15,20-Tetrakis(4-karboksifenil)porfirinato]kobalt(II) Katalizörlüğünde Oksidasyonu	Y.Çimen, T.Günay	1307~1316
26	Stability and boundedness of solutions of nonlinear fourth order differential equations with bounded delay	E.Korkmaz	1317~1324
27	Review of earthworm (Clitellata: Lumbricidae, Criodrilidae, Acanthodrilidae) biodiversity of thrace in Bulgaria, Turkey and Greece	H.Valchovski,İ.M.Mısırlıoğlu	1325~1330
28	Monthly variation of oribatid mite subspecies <i>Eremaeus hepaticus cordiformis</i> Grandjean, 1934(Acari)	T.Bezci et al.	1331~1335
29	The de Groot Dual of time scales	S.Ersoy et al.	1336~1341
30	Covalent Immobilization of $\alpha$ -Amylase from Thermophilic <i>Geobacillus</i> sp. TF14 on Chitosan Beads	Ş.Keskin et al.	1342~1348
31	Çoklu doğrusal bağlantı durumunda doğrusal karma modelin kullanımı ve bir uygulama	M.Bahçecitapar,S.Aktaş	1349~1359
32	Dijital radyografi sistemlerinde gürültünün konum ve frekans uzayında irdelenmesi	T.Olgar	1360~1366
33	On the solution of a nonlinear Volterra integral equation with delay	A.Şahin et al.	1367~1376
34	N,N'-bis(salisiliden)-2-aminobenzilaminonikel(II) Kompleksinin poli(pirrol-ko-o-anisidin) kompozit filmlerinin yüzeyine immobilizasyonu ve NO <sub>2</sub> - iyonu tayini	S.Yalçinkaya, D.Çakmak	1377~1388
35	Continuous dependence of a coupled system of Wave-Plate Type	Y.Başçı, Ş.Gür	1389~1393
36	Sıralı küme örnekleme altında farklı bootstrap yöntemleri ile yığın ortalaması için güven aralığı	N.Yeniay ve diğ	1394~1407

37	Lacunary statistical delta 2 quasi Cauchy sequences	Ş.Yıldız	1408~1412
38	Farklı Mevsimlerde Yetiştirilen Kafkas ( <i>Apis mellifera caucasica</i> ), İtalyan ( <i>Apis mellifera ligustica</i> ) Irkı ve Anadolu Arısı Ege Ekotipi ( <i>Apis mellifera ataloliaca</i> ) Ana Arıların Bazı Feromon Miktarlarının Belirlenmesi	A.U.Koç	1413~1421
39	Bazı ticari tuz örneklerinde doğal ve yapay radyonüklitlerin aktivite konsantrasyonlarının belirlenmesi	C.Eke	1422~1433
40	Yatağan termik santrali emisyon kontrol sistemi boyunca doğal radyonüklid zenginleşmesi	B.Özden	1434~1442
41	Laplacian spectral properties of nilpotent graphs over ring $\mathbb{Z}$	S.Sorgun, H.P.Cantekin	1443~1447
42	Bizmut adsorbe eden çinko oksit nanotellerin manyetik işlevselleşmesi	S.G.Kılıç, M.Aras	1448~1453
43	Some new properties of the Meixner polynomials	N.Özmen	1454~1462
44	Solvent effects on the performance of the PVA gate dielectric based organic thin film transistors	A.Kösemen	1463~1468
45	Determining of some quantitative characteristics of certain tall fescue cultivars In cool season ecological conditions	M.Yılmaz	1469~1474
46	Türkiye'deki elektrik enerji ihtiyacının matematiksel bir modellemesi	A.E.Çalık,H.Şirin	1475~1482
47	Manyetik aljinat/perlit kompozit mikrokürelerin karakterizasyonu ve sulu çözeltilerden Pb (II) ve Ni (II) iyonlarının uzaklaştırılmasında optimum şartların belirlenmesi	K.Terzioğlu ve diğ.	1483~1496
48	Determination of triacylglycerol composition of Ayvalık and Memecik olive oils during storage by chemometric methods	O.Köseoğlu et al.	1497~1504
49	Ru <sub>2</sub> FeGa Heusler alaşımının yapısal, elektronik, elastik ve fonon özelliklerinin ilk prensip çalışması	A.Candan	1505~1511
50	On the oscillation of fractional order nonlinear differential equations	M.Bayram et al.	1512~1523
51	Obtaining the solution of Benney-Luke Equation by Laplace and adomian decomposition methods	H.Gündoğdu, Ö.F.Gözükızıl	1524~1528
52	A different approach for almost sequence spaces defined by a generalized weighted means	G.Kılınç, M.Candan	1529~1536

53	Farklı muhafaza sıcaklığı ve sürelerinin Kerevit ( <i>Astacus leptodactylus</i> Esch. 1823) filetosundaki vitamin A, $\beta$ -karoten, astaksantin ve lipid peroksidasyon seviyesi üzerine etkisi	Ö.B.Öz., M.Karatepe	1537~1543
54	SILAR yöntemi ile büyütülen katkısız ve Zn katkılı CdO yarıiletken ince filmlerinin yapısal, optik ve morfolojik özelliklerinin incelenmesi	H.Güney, D.İskenderoğlu	1544~1549
55	Kinetik enerji geri kazanım sistemlerinin elektrikli araçlarda kullanımının incelenmesi	B.Demirkale, F.Güven	1550~1557
56	Organik ve organik olmayan elmalar ile çiftçilerde pestisit kalıntıları ve toplam antioksidan kapasiteleri	H.S.Canbay, S.Öğüt	1558~1565
57	Preconcentration of Copper(II) and Iron(III) from natural waters using a C18-silica packed mini-column and their determination by FAAS	C.Karadaş	1566~1573
58	Mekaniksel alaşımlama ile üretilen nanokristal Mg <sub>50</sub> Cu <sub>50</sub> tozları	C.Kurşun	1574~1582
59	Natural radioactivity analysis in soil samples of Ardahan province, Turkey for the assessment of the average effective dose	G.B.Cengiz	1583~1590
60	Analysis of ejector expansion refrigeration cycle with two phase flow ejector	C.Seçkin	1591~1607
61	The effect of nanofiber on the biological traits of <i>Drosophila Melanogaster</i>	E.Güneş et al.	1608~1612
62	Kalay dioksit nano ince filmlerin üretimi ve morfolojik karakterizasyonu	H.Köse	1613~1619

	<b>SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ</b> <b>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</b>		
	<b>e-ISSN: 2147-835X</b> <b>Dergi sayfası: <a href="http://dergipark.gov.tr/saufenbilder">http://dergipark.gov.tr/saufenbilder</a></b>		
	<u>Geliş/Received</u> 14-09-2017 <u>Kabul/Accepted</u> 16-03-2018	<u>Doi</u> 10.16984/saufenbilder.338219	

## Yeni rutenyum-azol komplekslerinin sentezi ve antioksidan özellikleri

Neslihan Şahin<sup>1\*</sup>, Serap Şahin-Bölükbaşı<sup>2</sup>

### ÖZ

Bu çalışmada, iki yeni dikloro-(1-alkilimidazolin)-(p-simen)rutenyum(II), **3** ve dikloro-(1-alkilbenzimidazol)-(p-simen)rutenyum(II), **4** kompleksi sentezlendi ve yapıları spektroskopik tekniklerle karakterize edildi. Bu yeni metal komplekslerin *in vitro* antioksidan aktiviteleri; 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil (DPPH), hidroksil ( $\cdot\text{OH}$ ) ve süperoksit ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ) radikallerini inhibe etme özellikleri ile araştırıldı. Ayrıca her bir metal kompleksinin toplam antioksidan aktivitesi de saptandı. **3** Numaralı kompleksin DPPH, hidroksil ve süperoksit radikallerini süpürme aktivitelerinin ve toplam antioksidan aktivitesinin **4** numaralı kompleksten daha etkili olduğu bulundu.

**Anahtar Kelimeler:** İmidazolin; Benzimidazol; Rutenyum; DPPH; Hidroksil radikali; Süperoksit radikali; Antioksidan Aktivite.

### Synthesis of novel ruthenium-azole complexes and antioxidant properties

#### ABSTRACT

In this study, two novel dichloro-(1-alkylimidazoline)-(p-cymene)ruthenium(II), **3** and dichloro-(1-alkylbenzimidazole)-(p-cymene)ruthenium(II), **4** complexes have been synthesized and characterized by spectroscopic techniques. *In vitro* antioxidant activities of new metal complexes have been investigated by inhibition properties of 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH), hydroxyl ( $\cdot\text{OH}$ ) and superoxide ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ) radicals. Additionally, total antioxidant activity of each metal complexes was also determined. It was found that total antioxidant activity and DPPH, hydroxyl and superoxide radicals scavenging activities of compound **3** are more efficient than compound **4**.

**Keywords:** Imidazoline; Benzimidazole; Ruthenium; DPPH; Hydroxyl Radical; Superoxide Radical; Antioxidant Activity.

\* Sorumlu Yazar / Corresponding Author

<sup>1</sup> Cumhuriyet Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Temel Eğitim Bölümü, SİVAS - [neslihan@cumhuriyet.edu.tr](mailto:neslihan@cumhuriyet.edu.tr)

<sup>2</sup> Cumhuriyet Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Temel Eczacılık Bilimleri Bölümü, Biyokimya Anabilim Dalı, SİVAS [wserap@yahoo.com](mailto:wserap@yahoo.com)

## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Serbest radikaller, dış yörüngesinde bir veya daha fazla eşleşmemiş elektron taşıyan organik veya inorganik moleküllerle tepkimeye girebilme yeteneğine sahip yüksek oranda reaktif kısa ömürlü bileşiklerdir [1]. Hidrojen peroksit, singlet oksijen, hidroksil ve süperoksit radikallerini içeren reaktif oksijen türleri (ROT), eksojen faktörlerden veya biyolojik tepkimelerin ürünleri olarak oluşmaktadır [2]. Reaktif oksijen türleri DNA hasarlarına yol açmakta, hücre doku ve zarlarındaki lipid, karbohidrat ve proteinlere saldırarak bu türlerde hasarlara yol açmaktadır [3-5]. Reaktif oksijen türevlerinin vücutta meydana getirdiği hasarları önlemek üzere vücutta görev yapan savunma sistemlerine antioksidan savunma sistemleri adı verilir [6]. Antioksidanlar koruyucu etkilerini oksidasyon sürecinin farklı aşamalarında ve farklı mekanizmalarla gösterirler [7]. Antioksidanların oksidatif stres sonucu oluşan dejeneratif ve yaşla ilgili çeşitli hastalıkları önlemedeki rolü deneysel, klinik, epidemiyolojik çalışmalar ile ortaya konmaya başlandıkça, antioksidanlar gittikçe daha da önem kazanmaya başlamıştır [8-9].

Antioksidan aktiviteye sahip bileşiklerin, vücuttaki antioksidan savunma sistemi eksikliğinden kaynaklanan hastalıkların tedavisi veya önlenmesinden kullanılabilceği görülmektedir.

Metaller ile heterosiklik ligantların oluşturduğu kompleksler, metal-proteinlerin model bileşikler oldukları için biyoinorganik kimyada özel bir ilgi alanıdır. Son yıllarda inorganik ilaçlar, tıbbi tedavi edicilerin önemli bir kısmını oluşturmakta olup, N-koordine metal komplekslerinin sentezi koordinasyon kimyasında yoğun olarak çalışılmaktadır [10-12]. Rutenyum, normal hücrelere karşı düşük toksisite göstermesi, tümör hücreleri tarafından daha kolay absorbe edilmesi ve vücuttan kolay atılması nedeniyle tercih edilmektedir [13]. Azol bileşiklerinin antikanser, antitümör, antimikrobiyal, antibakteriyel, antifungal ve antioksidan aktivite gibi çeşitli biyolojik özellikleri oldukça dikkat çekmektedir [14-22].

Hem rutenyumun hemde azol bileşiklerinin yukarıda belirtilen yararlı biyolojik aktiviteleri nedeniyle bu çalışmada yeni azol-Ru(II) kompleksleri sentezlenmiş ve bu metal komplekslerin antioksidan aktiviteleri, 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil (DPPH), hidroksil ( $\cdot\text{OH}$ ) ve süperoksit ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ) radikallerini inhibisyon özellikleri çalışılarak, üç farklı yöntemle incelenmiştir. Ayrıca komplekslerin toplam antioksidan aktiviteleri saptanmıştır.

## 2. DENEYSEL BÖLÜM (EXPERIMENTAL SECTION)

Bütün ligant ve kompleksler şilenk tekniği kullanılarak inert atmosfer altında sentezlendi. Çalışmada kullanılan kimyasallar ve çözücüler Sigma-Aldrich ve Merck'ten satın alındı. Çözücüler kullanılmadan önce standart metotlar kullanılarak kurutuldu. Antioksidan çalışmalarda absorbans ölçümleri Shimadzu UVPC 2100 ile yapıldı. Elementel analizler LECO CHNS-932 elementel analiz cihazı kullanılarak yapıldı. Erime noktaları Electrothermal-9200 ile kapiler tüplerde ölçüldü. FT-IR spektrumları Mattson 1000 FTIR spektrometresinde 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  aralığında KBr peletleri hazırlanarak alındı.  $^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları, tetrametilsilan referans alınarak  $\text{CDCl}_3$

çözücüsü içerisinde, 400 MHz ( $^1\text{H}$ ), 100 MHz ( $^{13}\text{C}$ )'de çalışan "Varian As 400 Merkur" spektrometrede alındı. Eşleşme sabitleri ( $J$  değerleri) Hertz olarak verildi. NMR katlılıkları şöyle kısaltıldı: s = singlet, d = dublet, t = triplet, hept. = heptet, m = multipllet signal.

### 2.1. N-Süstitüye İmidazolin ve Benzimidazol Bileşiklerinin Hazırlanması İçin Genel Metot (General procedure for the preparation of the N-süstitüted imidazoline and benzimidazole compounds):

1 ve 2 ligantları literatüre göre sentezlendi ve karakterize edildi [23, 24].

### 2.2. Ru-İmidazolin/Benzimidazol Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu (Synthesis and Characterization of the Ru-Imidazoline/Benzimidazole Complexes):

N-süstitüyeimidazolin/benzimidazol (1.05 mmol) ve  $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$  (0.5 mmol)'nin toluen içindeki çözeltisi (20 mL) 5 saat reflüks edildi. Çözelti oda sıcaklığına soğutuldu, turuncu kristaller 3 ve 4 elde edildi. Kristaller dietil eter ( $3 \times 15$  mL) ile yıkanıp süzülde ve vakum altında kurutuldu.

#### 2.2.1. $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})(\text{N}-(3\text{-metilbenzil})\text{imidazolin})]$ ( $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})(\text{N}-(3\text{-methylbenzyl})\text{imidazoline})]$ ), 3

Verim: 0.41 g (% 80). e.n: 158-159 °C. IR:  $\nu_{\text{CN}} = 1596 \text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR (399.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 7.33 (s, 1H, NCHN), 7.17 (t, 1H,  $^3J = 5.0$  Hz,  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -3), 7.04 (d, 1H,  $J = 5.2$  Hz,  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -3), 6.94-6.92 (m, 2H,  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -3), 5.34 ve 5.17 (d, 4H,  $^3J = 4.0$  Hz,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -p), 4.18 (s, 2H,  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -3), 4.05 ve 3.30 (t, 4H,  $^3J = 6.8$  Hz,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 2.95 (hept., 1H,  $^3J = 4.4$  Hz,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -p), 2.27 (s, 3H,  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -3), 2.17 (s, 3H,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -p), 1.23 (d, 6H,  $J = 4.8$  Hz,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -p).  $^{13}\text{C}$  NMR (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 161.4 (NCHN), 138.7, 135.1, 128.8 ve 125.0 ( $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)$ -3), 102.2, 96.8, 81.8 ve 80.9 ( $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -p), 57.5 ve 48.1 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 51.8 ( $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -3), 30.7 ( $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -p), 22.3 ( $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -p), 21.4 ( $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -3), 18.7 ( $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -p). Elementel Analiz : % Hesaplanan :  $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Ru}$ : C, 52.50; H, 5.87; N, 5.83. % Bulunan : C, 52.46; H, 5.80; N, 5.86.

#### 2.2.2. $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})(\text{N}-(3\text{-metilbenzil})\text{benzimidazol})]$ ( $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})(\text{N}-(3\text{-methylbenzyl})\text{benzimidazole})]$ ), 4

Verim: 0.45 g (% 82). e.n: 238-239 °C. IR:  $\nu_{\text{CN}} = 1465 \text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR (399.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 8.41 (s, 1H, NCHN), 7.97 (d, 1H,  $^3J = 10.4$  Hz,  $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ), 7.31-7.26 (m, 1H,  $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ), 7.25-7.22 (m, 2H,  $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ), 7.14 (t, 1H,  $J = 10.6$  Hz,  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -3), 7.05 (d, 1H,  $J = 10$  Hz,  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -3), 6.93 (d, 2H,  $J = 7.2$  Hz,  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -3), 5.45 ve 5.31 (d, 4H,  $^3J = 7.8$  Hz,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -p), 5.1 (s, 2H,  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -3), 2.70 (hept., 1H,  $^3J = 9.2$  Hz,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -p), 2.23 (s, 3H,  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -3), 2.04 (s, 3H,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -p), 1.21 (d, 6H,  $^3J = 9.2$  Hz,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -p).  $^{13}\text{C}$  NMR (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 145.0 (NCHN), 142.6, 134.6, 124.5, 123.6, 120.5 ve 111.3 ( $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ), 138.9, 133.8, 129.4, 129.0 ve 128.0 ( $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -3), 102.3, 98.8, 83.0, ve 81.1 ( $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -p), 49.6 ( $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -3), 30.6 ( $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -p), 22.3 ( $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -p), 21.4

(NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)-3), 18.5 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>-p). Elementel Analiz: % Hesaplanan : C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Ru : C, 56.82; H, 5.34; N, 5.30. % Bulunan : C, 56.77; H, 5.30; N, 5.35.

### 2.3. *In vitro* Antioksidan Deneyler (*In Vitro* Antioxidant Experiments)

#### 2.3.1. DPPH Radikali Süpürme Aktivitesinin Saptanması (Determination of DPPH Radical Scavenging Activity)

DPPH yöntemi, DPPH'in mor renkli metanolik çözeltisindeki rengin açılmasının ölçülmesine dayanır [25]. Komplekslerin farklı derişimlerdeki metanolik çözeltilerine (100 µL), DPPH'in metanolde hazırlanmış % 0.004 çözeltisinden 5 mL eklendi. 30 dk oda sıcaklığında inkübe edildikten sonra 517 nm dalga boyunda kontrole karşı absorbanlar okundu. Komplekslerin DPPH radikal süpürme aktivitesi aşağıdaki formüle göre hesaplandı;

$$\% \text{ İnhibisyon DPPH} = (A_0 - A_1/A_0) \times 100$$

A<sub>0</sub>; kontrolün, A<sub>1</sub> örneğin absorban değerlerini göstermektedir.

#### 2.3.2. Hidroksil Radikalini Süpürme Aktivitesinin Saptanması (Determination of Hydroxyl Radical Scavenging Activity)

Komplekslerin hidroksil radikali süpürme aktivitesi Fe<sup>3+</sup>/askorbat/EDTA/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sistemi ile oluşturulan hidroksil radikallerinin, deoksiriboza bozundurmasıyla açığa çıkan tiyobarbitürik asit reaktif ürünlerinin ölçümü ile belirlendi [26-27]. Bu amaçla 3 mL'lik deney ortamına komplekslerin farklı miktarları ile, 3.0 mM deoksiriboz (100 µL), 1 mM FeCl<sub>3</sub> (100 µL), 1 mM EDTA (100 µL), 1 mM askorbik asit (100 µL) ve 1 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (100 µL), eklenerek son hacim 20 mM fosfat tampon (pH 7.4) ile 1 mL'ye tamamlandı. Tepkime karışımı 37 °C 'de 1 saat inkübe edildi. 1 mL % 1'lik tiyobarbitürik asit (TBA) ve 1 mL % 2.8'lik trikloroasetik asit (TCA) eklenerek 30 dakika kaynatıldı. Açığa çıkan malondialdehitin, TBA ile oluşturduğu renkli kompleksin 532 nm dalga boyundaki absorbanı kontrole karşı okundu. Hidroksil radikalının yüzde süpürülmesi aşağıdaki formüle göre hesaplandı;

$$\% \text{ I} = (A_0 - A_1/A_0) \times 100$$

A<sub>0</sub>; kontrolün, A<sub>1</sub> örneğin absorban değerlerini göstermektedir.

#### 2.3.3. Süperoksit (O<sub>2</sub><sup>-</sup>) Radikali Süpürme Aktivitesinin Saptanması (Determination of Superoxide Radical Scavenging Activity)

O<sub>2</sub><sup>-</sup> temizleme aktivitesinin değerlendirilmesinde, nitrobluetetrazolyum'un (NBT) O<sub>2</sub><sup>-</sup> ile indirgenmesinin CuCl<sub>2</sub> eklenmesiyle sonlandırıldığı İmanari tarafından geliştirilen yöntem kullanıldı [28]. Farklı derişimlerdeki komplekslerin (0.2 mL, DMSO'da çözülmüş), 0.05 M karbonat tamponu (pH 10.2, 4.8 mL), 3 mM ksantin (0.2 mL), 3mM etilendiamintetraasetikasit (EDTA)<sup>-2</sup>Na(0.2 mL), % 0.15 bovin serum albumin (BSA) (0.2 mL) ve 0.75 mM NBT (0.2 mL) içeren karışıma eklenerek 10 dk 25 °C'de inkübe edildi. 0.1 U/mL XOD (0.2 mL) eklendikten sonra reaksiyon karışımı

20 dk 25°C' de tekrar inkübe edildi ve 6mM CuCl<sub>2</sub> (0.2 mL) eklendi. Örneklerin 560 nm dalga boyundaki absorbanları (A<sub>2</sub>), kontrole (A<sub>1</sub>) karşı okundu. O<sub>2</sub><sup>-</sup> miktarındaki azalma A<sub>2</sub> - A<sub>1</sub> olarak verildi. Süperoksit anyon radikal süpürme aktivitesi (SRSA) aşağıdaki eşitlikle hesaplandı;

$$\% \text{ SRSA} = (A_2 - A_1/A_1) \times 100$$

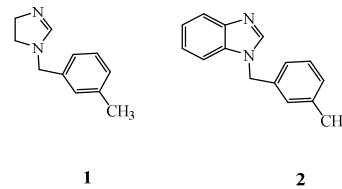
#### 2.3.4. Toplam Antioksidan Aktivitenin Saptanması (Determination of Total Antioxidant Activity)

Komplekslerin dimetilsülfoksitte (DMSO) çözülmesiyle hazırlanan örneklerden 0.2 mL alındı ve 2 mL belirteç çözeltisi (0.6 M sülfürik asit, 28 mM sodyum fosfat ve 4 mM amonyum molibdat) eklendikten sonra 95 °C'de 90 dakika inkübe edildi. Örnekler buz banyosunda oda sıcaklığına soğutuldu ve 695 nm dalga boyunda absorbanları okundu. α-tokoferolasetat'ın stok çözeltisi metanolde taze hazırlandı. Toplam antioksidan aktivite; mM α-tokoferol asetat/mg bileşik şeklinde verildi [29].

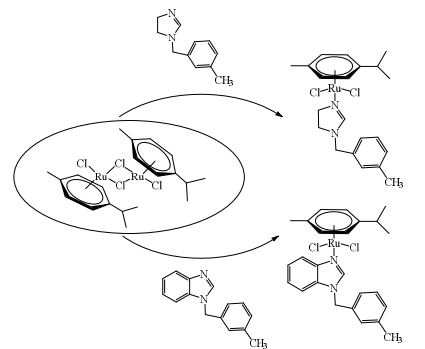
Tüm deneylerde üç paralel ölçüm yapıldı. Tanımlayıcı istatistikler olarak aritmetik ortalama ±SS değerleri ile verildi.

### 3. SONUÇ VE TARTIŞMA (RESULT AND DISCUSSION)

Azot içeren heterosiklik ligantlar yüksek aktivite göstermeleri nedeniyle koordinasyon kimyasında ilgi ile çalışılmaktadır. Bu çalışmada literatüre göre sentezlenen imidazolin (1) ve benzimidazol (2) ligantlarının [23, 24] rutenyum öncüleriyle etkileştirilmesi sonucu elde edilen yeni rutenyum (II) kompleksleri sentezlendi ve <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR analizleri ile yapıları aydınlatıldı.



N-süstitüye rutenyum (II) kompleksleri (3 ve 4), sitokiyometrik olarak [RuCl<sub>2</sub>(p-simen)]<sub>2</sub> ile imidazolin/benzimidazol ligantlarının 1:2 oranında toluen içerisinde 110 °C'de 5 saat etkileştirilmesiyle elde edildi (Şema 1).



Şema 1. N-süstitüye imidazolin ve benzimidazol ligantı içeren η<sup>6</sup>-aren rutenyum komplekslerinin sentezi (Synthesis of N-substituted imidazoline and benzimidazole ligand containing η<sup>6</sup>-arene ruthenium complexes)

Antioksidan aktivite tayini için birçok farklı yöntem bulunmaktadır ve antioksidan aktivite saptanmasında tek bir yöntemin kullanılması tercih edilen bir durum değildir. Farklı



test metotları antioksidan aktivite hakkında özel fakat sınırlı bilgi verdiklerinden, tek bir antioksidan üzerinde farklı antioksidan testlerinin sonuçlarının karşılaştırılması metotların gücü hakkında bilgi vereceği gibi antioksidanın farklı koruyucu etkilerini de ortaya çıkarabilir. Sonuç olarak antioksidan aktivite, kullanılan materyalin derişimi, doğası ve fizikokimyasal özellikleri ile seçilen yöntemle göre farklılık göstermektedir [30]. Bu nedenle sentezlenen bileşiklerin antioksidan aktiviteleri üç farklı yöntemle (DPPH, Hidroksil, Süperoksit) araştırılmıştır.

**Tablo 1.** Bileşiklerin ve standartların DPPH, Hidroksil ve Süperoksit radikallerini %50 inhibe eden derişim ( $IC_{50}$ ) derişimleri ( $IC_{50}$  concentration values 50 % inhibiting DPPH, Hydroxyl and Superoxide radicals of compounds and standards)

Örnek	$IC_{50}$ ( $\mu\text{g/mL}$ )		
	DPPH	Hidroksil	Süperoksit
3	4.43 $\pm$ 1.21	6.72 $\pm$ 1.22	7.87 $\pm$ 0.91
4	-	-	30.70 $\pm$ 1.05
BHT	1.54 $\pm$ 0.13	0.22 $\pm$ 0.10	0.254 $\pm$ 0.09
BHA	<0.5 $\pm$ 0.07	0.17 $\pm$ 0.09	-

DPPH çözeltisi, hidrojen atomu verebilen madde (antioksidan) ile karıştırıldığı zaman koyu menekşe rengin kaybı ile indirgenmiş form (sarı renk) oluşur. Bu renk değişiminin derecesi, antioksidan türün derişimiyle orantılıdır. Antioksidan (A-H) tarafından DPPH serbest radikaline proton transferi reaksiyonu 517 nm'de absorbanın azalmasına neden olmaktadır [31,32]. Çalışmamızda sentezlenen 4 numaralı bileşiğin DPPH radikal süpürme aktivitesi için  $IC_{50}$  derişimi gözlenmezken, 3 numaralı bileşiğin  $IC_{50}$  derişimi; 4.43  $\pm$  1.21  $\mu\text{g/mL}$  (9.23  $\mu\text{M}$ ) olarak saptanmıştır. Mentşe ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada 1,2,4-triazol halkası, tiyofen ve benzimidazol içeren 19 farklı bileşik sentezlenerek, bu bileşiklerin antioksidan aktiviteleri DPPH radikal süpürme yöntemiyle araştırılmıştır. Bileşikler için  $IC_{50}$  DPPH derişimlerinin 9.89  $\pm$  0.07 ve 99.11  $\pm$  3.25  $\mu\text{g/mL}$  aralığında değişkenlik gösterdikleri saptanmıştır [33]. Kumarin-benzimidazol türevi olarak sentezlenmiş 10 farklı bileşiğin antienflammatuar ve antioksidan aktiviteleri araştırılmıştır. Antioksidan aktivitenin belirlenmesinde DPPH süpürme özellikleri çalışılmış olup; bileşiklerin  $IC_{50}$  DPPH derişimlerinin 1.9  $\pm$  0.1 ve > 50  $\mu\text{M}$  aralığında oldukları belirlenmiştir [34]. Başka bir çalışmada triazol, thiazol, oxadiazol ve morfolin halkası içeren benzimidazol türevli bileşiklerin antimikrobiyal, antioksidan ve alfa-glukozidaz inhibisyon aktiviteleri incelenmiş olup;  $IC_{50}$  DPPH derişimlerinin 8.98  $\pm$  1.26 ve 75.05  $\pm$  1.86  $\mu\text{M}$  aralığında değiştikleri gözlenmiştir [35].

Bileşik ve standartların hidroksil radikali süpürme aktiviteleri;  $Fe^{3+}$ /askorbat/EDTA/ $H_2O_2$  sistemiyle oluşturulan hidroksil radikallerinin inhibisyonuyla saptandı. Yine çalışmamızda sentezlenen 4 numaralı bileşiğin hidroksil radikali süpürme aktivitesi için  $IC_{50}$  derişimi gözlenmezken, 3 numaralı bileşiğin  $IC_{50}$  derişimi; 6.72  $\pm$  1.22 (13.99  $\mu\text{M}$ ) olarak bulunmuştur. Liu ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada iki farklı Ru (II) kompleksinin sitotoksik, apoptotik, DNA-bağlanma ve antioksidan aktiviteleri çalışılmıştır. Komplekslerin 0.5  $\mu\text{M}$  ve 4.5  $\mu\text{M}$  derişimlerinde % 1.13 ve % 80.38 ile % 3.56 ve % 73.85 inhibisyon gözlenmiştir. Bu komplekslerin hidroksil radikali için  $IC_{50}$  derişimleri; <4  $\mu\text{M}$  ve >4  $\mu\text{M}$  olduğu saptanmıştır [36]. Altı farklı Ru(II) kompleksinin DNA ayırma, in vitro antikanser ve antioksidan

aktiviteleri incelenmiştir. Antioksidan aktivitenin belirlenmesi amacıyla komplekslerin DPPH, hidroksil, hidrojen peroksit ve nitrik oksit üzerine etkileri çalışılmıştır. DPPH radikali için  $IC_{50}$  derişimlerinin; 25.74 - 44.67  $\mu\text{M}$  ; hidroksil radikali için; 9.8 - 23  $\mu\text{M}$  ve hidrojen peroksit için 49.65 - 74.19  $\mu\text{M}$  derişim aralıklarında oldukları saptanmıştır [37]. Xu ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada sentezlenen Ru(II) komplekslerinin DNA-bağlanma, ışıkla bozunma ve antioksidan aktiviteleri çalışılmıştır. Antioksidan aktivitenin belirlenmesi amacıyla komplekslerin hidroksil radikali süpürme özellikleri incelenerek 2.5  $\mu\text{M}$  ve 17.5  $\mu\text{M}$  derişimlerinde; % 0.3 ve % 77.1 ile için % 1 ve % 83.4 inhibisyon gözlenmiştir. Komplekslerin hidroksil radikali için  $IC_{50}$  derişimlerinin < 10  $\mu\text{M}$  olduğu saptanmıştır [38].

Süperoksit radikal giderme aktivitesi substrat olarak kullanılan NBT'nin indirgenmesiyle tayin edilmektedir. Bu metotta oluşturulan  $O_2^{\cdot-}$  radikalleri sarı renkli NBT $^{2+}$ 'yi mavi renkli formazan türevine indirgemektedir [39]. Ortamda antioksidan bileşik varsa mavi-mor NBT oluşumu inhibe edilmektedir. Çalışmamızda sentezlenen 3 ve 4 numaralı bileşiklerin süperoksit radikali süpürme aktiviteleri için  $IC_{50}$  derişimlerinin sırasıyla; 7.87  $\pm$  0.9  $\mu\text{g/mL}$  (16.38  $\mu\text{M}$ ), 30.70  $\pm$  1.05 (58.09  $\mu\text{M}$ ) oldukları saptanmıştır. Ayhan-Kılıçgil ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada 26 farklı yeni benzimidazol bileşiği sentezlenerek antioksidan aktiviteleri, süperoksit anyonu ve DPPH radikali süpürme aktiviteleri ile araştırılmıştır. Bileşiklerin  $10^{-3}$  M ve  $10^{-4}$  M derişimleri için gözlenen en düşük ve en yüksek DPPH inhibisyonları sırasıyla; % 73-96 ve % 43-94 olarak saptanmıştır. Aynı derişimlerde, bileşikler için süperoksit anyonu inhibisyon aktivitesi gözlenmemiştir [40].

Bileşiklerin toplam antioksidan aktiviteleri fosfomolibdenyum metodu kullanılarak spektrofotometrik olarak ölçüldü. Yöntemin temeli, Mo(VI)'nın Mo(V)'e indirgenmesiyle asidik pH'ta spesifik yeşil renkli fosfat/Mo(V) kompleksinin oluşmasına dayanmaktadır (27). Çalışmamızda sentezlenen bileşiklerin toplam antioksidan aktiviteleri 3 ve 4 numaralı bileşikler için sırasıyla; 102.24  $\pm$  0.68 mM ve 48.78  $\pm$  0.85;  $\alpha$ -tokoferol asetat/mg bileşik olarak verildi. Sonuçlara göre 3 numaralı bileşiğin toplam antioksidan aktivitesinin 4 numaralı bileşikten daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

Azalan  $IC_{50}$  derişimi artan antioksidan aktiviteye işaret etmektedir. 4 numaralı bileşikte, DPPH ve hidroksil radikali için  $IC_{50}$  derişimi gözlenmediğinden, 3 numaralı bileşiğin daha yüksek antioksidan aktiviteye sahip olduğu saptandı. Süperoksit radikali süpürme aktivite deneyinde de 3 numaralı bileşiğin  $IC_{50}$  derişiminin 4 numaralı bileşikten daha düşük ve antioksidan aktivitesinin daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

Sonuç olarak; 3 numaralı bileşiğin toplam antioksidan aktivitesi ile birlikte DPPH, hidroksil ve süperoksit radikallerini süpürme aktivitelerinin de 4 numaralı bileşikten daha büyük olduğu saptanmıştır. Ru(II)-azol komplekslerin; DPPH radikallerini süpürme ile birlikte hidroksil ve süperoksit reaktif oksijen türlerini inhibe ederek, hem serbest radikal süpürme hemde antioksidan aktiviteye sahip oldukları saptanmıştır. Ayrıca aynı sübstitüentli N-koordine imidazolin ve benzimidazol içeren rutenyum bileşiklerin antioksidan aktiviteleri karşılaştırıldığında, imidazolin türevli bileşiğin daha yüksek antioksidan aktiviteye sahip olduğu saptanmıştır. Bu çalışma, bundan sonraki çalışmalarda

antioksidan aktiviteye sahip yeni imidazolin türevli bileşiklerin sentezlenmesi yönünde fikir verebilecektir.



### TEŞEKKÜR (Acknowledgements)

Bu çalışma, Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı (CÜBAP) tarafından F-385 proje numarası ile desteklenmiştir.

### KAYNAKÇA (REFERENCES)

- [1] İ. Gülçin, M. Oktay, Ö. İ. Küfrevioğlu ve A. Aslan, «Determination of antioxidant activity of lichen *Cetraria islandica* (L),» *Ach. Ethnopharmacology*, no. 79, pp. 325-329, 2002.
- [2] L. Packer, E. Cadenas ve K. Davies, «Free radicals and exercise: An introduction,» *Free Radical. Biol. Med.*, no. 44, p. 123, 2008.
- [3] P. Cerutti, «Oxy-Radical and Cancer,» *Lancet*, no. 344, pp. 862-863, 1994.
- [4] R. Dean, S. Gieges ve M. Davies, « Reactive species and their accumulation on radical-damaged proteins,» *Trends Biochem Sci.*, cilt 18, no. 11, pp. 437-441, 1993.
- [5] A. Diplock, C. Rice-Evans ve R. Burdon, « Is There a Significant Role for Lipid Peroxidation in The Causation of Malignancy and for Antioxidants in Cancer Prevention?,» *Cancer Res.*, cilt 7, no. 54, pp. 1952-1956, 1994.
- [6] M. Genestra, «Oxyl radicals, redox-sensitive signalling cascades and antioxidants,» *Cell. Signal* , no. 19, p. 1807, 2007.
- [7] U. Mercan, «Toksikolojide Serbest Radikallerin Önemi,» *YYU Vet. Fak. Derg.*, cilt 15, no. 1-2, pp. 91-96, 2004.
- [8] D. Bagchi, M. Bagchi, S. Stohs, D. Das, S. Ray, C. Kuszynski, S. Joshi ve H. Pruess, «Free radicals and grape seed proanthocyanidin extract: Importance in human health and disease prevention,» *Toxicology*, no. 148, pp. 187-197, 2000.
- [9] K. Datta, S. Sinha ve P. Chattopadhyay, « Reactive oxygen species in health and disease,» *Nat. Med. J. India*, no. 13, pp. 304-310, 2000.
- [10] F. Sączewski, E. Dziemidowicz-Borys, P. Bednarski ve M. Gdaniec, «Synthesis, Crystal Structure, Cytotoxic and Superoxide Dismutase Activities of Copper(II) Complexes of N-(4,5-Dihydroimidazol-2-yl)azoles,» *Arch. Pharm. Chem. Life Sci.*, no. 340, pp. 333-338, 2007.
- [11] I. Stepanenko, B. Cebrian-Losanto, V. Arion, A. Krokhin, A. Nazarov ve B. Keppler, «The Complexes [OsCl<sub>2</sub>(azole)<sub>2</sub>(dmsO)<sub>2</sub>] and [OsCl<sub>2</sub>(azole)(dmsO)<sub>3</sub>]: Synthesis, Structure, Spectroscopic Properties and Catalytic Hydration of Chloronitriles,» *Eur. J. Inorg. Chem.*, no. 400-411, 2007.
- [12] O. Schott, J. Ferrando-Soria, A. Bentama, S. Stiriba, J. Pasan, C. Ruiz-Perez, M. Andruh, F. Lloret ve M. Julve, «Chromium(III) complexes with 2-(20-pyridyl)imidazole: Synthesis, crystal structure and magnetic properties,» *Inorganica Chimica Acta*, no. 376, pp. 358-366, 2011.
- [13] S. Rathinasamy, S. Karki, S. Bhattacharya, L. Lakshmanan Manikandan, S. Prabakaran, M. Malaya Gupta ve U. Mazumder, «Synthesis and anticancer activity of certain mononuclear Ru (II) Complexes,» *SURESH Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, cilt 5, no. 21, pp. 501-507, 2006.
- [14] A. Abdel Rahman, A. Mahmoud, G. El-Naggar ve H. El-Sherief, «Synthesis and biological activity of some new benzimidazolyl-azetidin-2-ones and-thiazolidin-4-one,» *Die Pharmazie* , no. 38, pp. 589-590, 1983.
- [15] R. Coburn, M. Clark, R. Evans ve R. Genco, «Substituted 2-(2-hydroxyphenyl)benzimidazoles as potential agents for the control of periodontal diseases,» *J. Med. Chem.*, no. 30, pp. 205-208, 1987.
- [16] V. Khairnar, S. Lockhande, M. Patel ve B. Khadse, *Bull. Haffkine Inst, Chemical Abstracts*, no. 95, pp. 67-70, 1980.
- [17] I. İslam, R. Skibo ve D. Alberts, «Structure-activity studies of antitumor agents based on pyrrolo [1, 2-a] benzimidazoles: new reductive alkylating DNA cleaving agents,» *J. Med Chem*, no. 34, pp. 2954-2961, 1991.
- [18] L. Kruse, D. Ladd, F. McCabe, S. Mong, L. Faucette ve R. Johnson, «Synthesis, tubulin binding, antineoplastic evaluation, and structure-activity relationship of oncodazole analogs,» *J. Med. Chem.*, no. 32, pp. 409-417, 1989.
- [19] V. Habernickel, «Alkyl-5-heterocyclic-benzimidazolyl-carbamate Derivatives,» *Drugs Made in Germany* , no. 35, p. 97, 1992.
- [20] T. Fukuda, T. Saito, S. Tajima, K. Shimohara ve K. Ito, «Alkyl-5-heterocyclic-benzimidazolyl-carbamate Derivatives,» *Arzneim-Forsch./Drug Res*, no. 34, pp. 805-810, 1984.
- [21] T. Fukuda, Y. Morimoto, R. Lemura, T. Kawashima, G. Tsukamoto ve K. Ito, «Effects of 1 -(2-ethoxyethyl)-2-(4-methyl-1 -homopiperazinyl)-benzimidazole difumarate (KB-2413), a new antiallergic, on chemical mediators,» *Arzneim-Forsch./Drug Res.*, no. 34, pp. 801-805, 1984.
- [22] B. Can-Eke, B. Püsküllü, E. Büyükbingöl ve M. İşcan, «A study on the antioxidant capacities of some benzimidazoles in rat tissues,» *Chem.-Biol. Inter*, no. 113, pp. 65-77, 1998.
- [23] E. Üstün, M. Çöl Ayvaz, M. Sönmez Çelebi, G. Aşçı, S. Demir ve İ. Özdemir, «Structure, CO-releasing property, electrochemistry, DFT calculation, and antioxidant activity of benzimidazole derivatives substituted [Mn(CO)<sub>3</sub>(bpy)L]PF<sub>6</sub> type novel manganese complexes,» *Inorganica Chimica Acta*, no. 450, pp. 182-189, 2016.
- [24] E. Üstün, Ş. Koç, S. Demir ve İ. Özdemir, «Carbon monoxide-releasing properties and DFT/TDDFT analysis of [Mn(CO)<sub>3</sub>(bpy)L]PF<sub>6</sub>type novel manganese complexes,» *Journal of Organometallic Chemistry*, cilt 815, pp. 16-22, 2016.
- [25] M. Cuendet, K. Hostettmann ve O. Potterat, «Iridoid Glucosides with Free Radical Scavenging Properties from *Fagraeablumei*,» *Helv. Chim. Acta*, no. 80, pp. 1144-1152, 1997.
- [26] E. Kunchandy ve M. Rao, «Oxygen Radical Scavenging Activity of Curcumin,» *Int. J. Pharmacol.*, no. 58, pp. 237-240, 1990.

- [27] H. Ohkawa, N. Ohishi ve K. Yagi, «Assay for lipid Peroxides in Animal Tissues by Thiobarbituric Acid Reaction,» *Anal. Biochem.*, no. 95, pp. 351-358, 1979.
- [28] T. Imanari, M. Hirota, M. Miyazaki, K. Hayakawa ve Z. Tamura, «Improved assay method for superoxide dismutase,» *Igaku No Ayumi*, no. 101, pp. 496-497, 1977.
- [29] P. Prieto, M. Pineda ve M. Aguilar, «Spectrophotometric quantitation of antioxidant capacity through the formation of a phosphomolybdenum complex: Specific application to the determination of vitamin E,» *Anal Biochem.*, no. 269, pp. 337-341, 1999.
- [30] I. Koleva, T. vanBeek, J. Linssen, A. de Groot ve L. Evstatieva, «Screening of plant extracts for antioxidant activity: a comparative study on three testing methods,» *Phytochemical Analysis*, no. 13, pp. 8-17, 2002.
- [31] L. Macdonald-Wicks, L. Wood ve M. Garg, «Methodology For The Determination Of Biological Antioxidant Capacity In Vitro,» *A Review, J. Sci. Food Agric.*, no. 86, pp. 2046-2056.
- [32] R. Scalzo, «Organic Acids Influence On DPPH Scavenging By Ascorbic Acid,» *Food Chem.*, no. 107, pp. 40-43, 2008.
- [33] E. Mentşe, F. Yılmaz, N. Baltaş, O. Bekircan ve B. Kahveci, «Synthesis and antioxidant activities of some new tri heterocyclic compounds containing benzimidazole, thiophene, and 1,2,4-triazole rings,» *J. Enzyme Inhib. Med. Chem.*, cilt 30, no. 3, pp. 435-441, 2015.
- [34] R. Krishan Arora, N. Kaur, Y. Bansal ve G. Bansal, «New coumarin-benzimidazole derivatives as antioxidants and safe anti-inflammatory agents,» *Acta Pharmaceutica Sinica B*, cilt 5, no. 4, pp. 368-375, 2014.
- [35] E. Mentşe, S. Ülker ve B. Kahveci, «Synthesis And Study Of A-Glucosidase Inhibitory, Antimicrobial And Antioxidant Activities Of Some Benzimidazole Derivatives Containing Triazole, Thiadiazole, Oxadiazole, And Morpholine Rings,» *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, cilt 50, no. 12, 2015.
- [36] Y. Liu, Z. Liang, X. Hong, Z. Li, J. Yao ve H. Huang, «Synthesis, characterization, cytotoxicity, apoptotic inducing activity, cellular uptake, interaction of DNA binding and antioxidant activity studies of ruthenium(II) complexes,» *Inorganica Chimica Acta*, no. 387, pp. 117-124, 2012.
- [37] S. Selvamurugan, P. Viswanathamurti, A. Endo, T. Hashimoto ve K. Natarajan, «Synthesis, spectral characterization, antioxidant, anticancer in vitro, and DNA cleavage studies of a series of ruthenium(II) complexes bearing Schiff base ligands,» *Journal of Coordination Chemistry*, no. 22, pp. 4052-4066, 2013.
- [38] L. Xu, X. Yang-Yin, Z. Nan-Jing, L. Zhen-Hua, J. He, H. Hong-Liang ve L. Yun-Jun, «DNA-binding and photo cleavage, cytotoxicity, apoptosis and antioxidant activity studies of ruthenium(II) complexes,» *Transition Met Chem.*, no. 37, pp. 197-205, 2012.
- [39] J. Wood, S. Senthilmohan ve A. Peskin, «Antioxidant Activity Of Procyandin-Containing Plant Extract At Different Phs.,» *Food Chemistry*, no. 77, pp. 115-161, 2002.
- [40] G. Kılıçgil, C. Kuş, E. Özdamar, B. Eke ve M. İşcan, «Synthesis and Antioxidant Capacities of Some New Benzimidazole Derivatives,» *Arch., Pharm.*, no. 340, pp. 607-611, 2007.

	<b>SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ</b> <i>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</i>		
	<b>e-ISSN: 2147-835X</b> <b>Dergi sayfası: <a href="http://dergipark.gov.tr/saufenbilder">http://dergipark.gov.tr/saufenbilder</a></b>		
	<u>Geliş/Received</u> 31-03-2017 <u>Kabul/Accepted</u> 01-04-2017	<u>Doi</u> 10.16984/saufenbilder.303300	

## Numerical and statistical analysis of nitric oxide effects on bread wheat species under drought stress

Ali Özdemir<sup>1</sup>

### ABSTRACT

In study, three cultivars of bread wheat *Triticum aestivum* L. and *Triticum monococcum* L. were used. Plants were grown in growth room. Effect of nitric oxide treatments on drought stress of wheat genotypes were examined. The paraffin method was used for preparing a cross-section of leaves. Transverse sections were made using a sliding microtome and stained with safranin-fast green. Results were presented by photographs and tables. Photographs were taken with Leica DM 3000 microscopy. Anatomical numerical measurements were made on sections of leaf tissues of the plant samples help of micrometric ocular. This numerical results were evaluated statistically by ANOVA test.

**Keywords:** Numerical analysis, Drought stress, Statistical analysis, Nitric oxide

## Kuraklık Stresi altındaki ekmeklik buğday türlerinde nitrik oksit etkisinin istatistiksel ve nümerik analizi

### ÖZ

Bu çalışmada ekmeklik buğdaylardan *Triticum aestivum* L. ve *Triticum monococcum* L. türlerine ait üç çeşit kullanılmıştır. Bitkiler çimlendirme odasında yetiştirilmiştir. Kuraklık stresi altındaki buğday genotiplerinde nitrik oksit uygulamasının etkileri çalışılmıştır. Anatomik çalışmalarda bitki örnekleri %70 alkolde fikse edilmiştir. Yaprak enine kesitlerinin hazırlanmasında parafin metodu kullanılmıştır. Sonuçlar tablo ve fotoğraflarda sunulmuştur. Fotoğraflar Leica DM 3000 mikroskop ile çekilmiştir. Bitki örneklerinin yaprak dokularından alınan kesitlerde mikrometrik oküler yardımıyla anatomik ölçümler yapılmıştır. Bu sayısal sonuçlar istatistiksel olarak ANOVA testi ile değerlendirilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Nümerik analiz, Kuraklık stresi, İstatistiksel analiz, Nitrik oksit

<sup>1</sup> Ali ÖZDEMİR-[acaozdemir@gmail.com](mailto:acaozdemir@gmail.com)

## 1. INTRODUCTION

In the twenty-first century, world will be faced with threats, including mainly drought caused by global climate change. Drought stress, affecting the growth and development of plants is one of the most widespread environmental stress. Nitric oxide is known to take place in the plant defense mechanism against some stress conditions. In this study, impacts of the nitric oxide application on leaf anatomy of *Triticum* L. genotypes under drought stress conditions were investigated and evaluated statistically [1, 2].

Drought stress has the highest percentage (26%) when the usable areas on the earth are classified in view of stress factors. Nitric oxide (NO) is a free radical that had been known for many years simply as a molecular gas. NO release in plants and the effects on plant growth, was first described in the 1970s [3,4,5]. Nitric oxide growth and development processes in the plant, Plant growth and development processes in Nitric oxide has been found that the signaling molecule in the formation of biotic and abiotic stress response [ 6, 7, 8, 9]. Nitric oxide (NO) is a important free radical as biologically. In case of threat caused by environmental stress created by abiotic and biotic factors nitric oxide can be produced in different plant species and organs. Nitric oxide (NO) is a very active molecule involved in many and diverse biological pathways where it has proved to be protective against damages provoked by oxidative stress conditions [10].

In recent years, many studies have mentioned the effects of nitric oxide on the plants physiology [6, 11, 12, 13], but there are few articles in which anatomical variations have been quantified [14, 15].

The aim of this research is to statistically and numerical evaluate the variations that are observed in plant tissues growing in drought stress and NO concentrations that affect of this crop.

## 2. MATERIAL AND METHOD

In study, three cultivars of bread wheat *Triticum aestivum* L. (1.variety: Improved for aqueous conditions Göksu 99, 2. variety: Improved for dry conditions Karahan 99) and *Triticum monococcum* L. (3. variety: Kaplıca ) were used. Plants were grown in growth room. Nitric oxide treatment on drought tolerance of wheat genotypes were examined. Applications were made as follows:

Control (Hoagland) groups, Nitric oxide control (Hoagland+100 µm Nitric oxide) groups, drought (%15 PEG 6000) groups, Drought (%15 PEG 6000+100 µm nitric oxide) groups. For anatomical studies plant samples were fixed in 70 % alcohol. The paraffin method and hand cut method was used for preparing a cross-section of leaves [16,17]. Transverse sections were made using a sliding microtome and stained with safranin-fast green. Anatomical measurements were made with the help of micrometric ocular using sections from the different parts of the plant samples. Results were presented by photographs and tables (Figures 1-3, Tables 1-3). Photographs were taken with Leica DM 3000 microscopy. The results were evaluated statistically by ANOVA test (Tables 4-6). For the numerical analysis, 5 characters of the leaf which belong to three different *Triticum* genotypes were selected. The applications were coded as 1-5 and the genotypes were coded as A,B,C (Tables 4-6). Significance of the differences between the applications and characters for the three genotypes were evaluated by Pearson correlation.

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

Nitric oxide applications of leaf tissue in vascular bundle caused by an increase in the diameter of the trachea and reduced mesophyll cell diameters in Peg 6000 groups. It has also been found to prevent the thickening of the upper and lower epidermis. The leaf anatomical measurements of the investigated plants were shown in Tables 1-3. Significance of the differences between two bread wheat (*T. aestivum*) genotypes was evaluated by Pearson correlation. The statistical analysis of the results were given in table 4-5. According to the tables, there are important correlations between the applications: PEG (4), PEG+NO (5) and leaf anatomical characters for the three genotypes at levels of 0.01 and 0.05. By the analysis of investigated three *Triticum* genotypes with different the applications responses, from five leaf anatomy related characters, it has been determined that trachea diameter and mesophyll are the best characters pairs. It has been also found that the results from numerical analysis of the leaf anatomy characters can provide distinct evidences, which

are corresponding to the anatomy for recognition of the taxa.

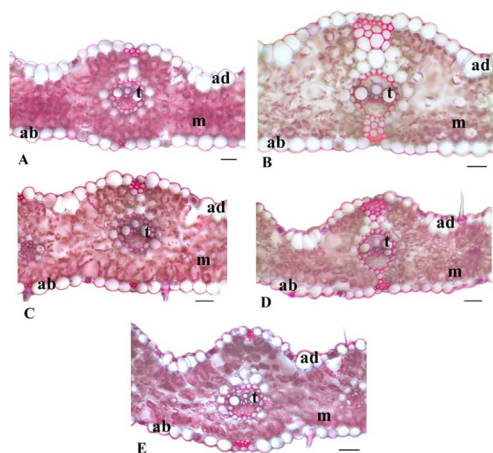


Figure 1. Cross section of leaf of Karahan 99 genotype (scale bars 50 mikrometer), ad: adaxial epidermis, t:trachea, m:mesophyll , ab:abaxial epidermis, A: 0.day, B: Control Group, C: Control+NO, D: PEG 6000, E: PEG 6000+NO

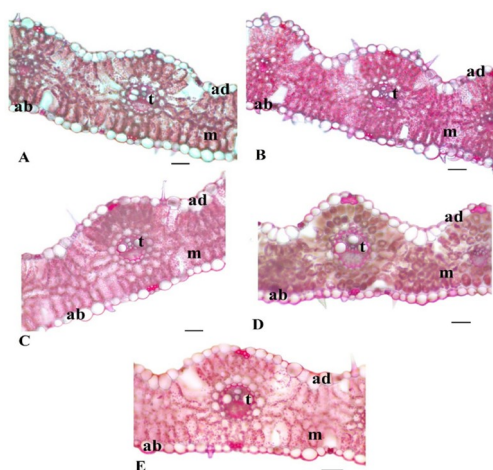


Figure 2. Cross section of leaf of Kaplica 99 genotype (scale bars 50µm). ad: adaxial epidermis, t: trachea, m: mesophyll, ab: abaxial epidermis, A: 0.day , B: Control Group, C: Control + NO, D: PEG 6000, E: PEG 6000+ NO.

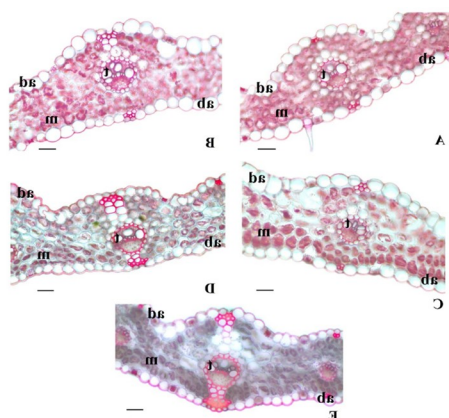


Figure 3. Cross section of leaf of Göksu 99 genotype (scale bars 50µm), ad: adaxial epidermis, t: trachea, m: mesophyll, ab: abaxial epidermis, A:

0.day , B: Control Group, C: Control + NO, D: PEG 6000, E: PEG 6000+ NO

Table 1. Measurements of leaf of Karahan 99 genotypes

	Width (µm)		Lenght (µm)	
	Min.-Max.	Mean ± S.D.	Min.-Max.	Mean ± S.D.
<b>0.day</b>				
Adaxial Ep.	22.51 - 1 43	47.7 32. ±	06. 19. - 84 29	40. 29. ± 05. 60
Trachea	19.02 - 4 07	28.9 24. ±	02. 93	
Mesophyl l	25.18 - 0 72	38.3 31. ±	03. 26	
Abaxial Ep.	22.22 - 6 41	43.5 30. ±	06. 17. - 52 83	41. 29. ± 07. 00
<b>Control</b>				
Adaxial Ep.	23.97 - 5 49	44.1 30. ±	05. 21. - 74 92	40. 28. ± 05. 24
Trachea	23.05 - 5 81	28.6 25. ±	02. 14	
Mesophy ll	24.35 - 2 94	41.2 29. ±	04. 86	
Abaxial Ep.	25.73 - 3 20	40.9 33. ±	05. 18. - 47 71	38. 31. ± 06. 16
<b>C+NO</b>				
Adaxial Ep.	28.65 - 6 80	43.5 33. ±	04. 23. - 60 99	40. 30. ± 05. 41
Trachea	20.17 - 8 32	27.4 25. ±	02. 53	
Mesophy ll	21.40 - 9 98	42.6 34. ±	05. 96	
Abaxial Ep.	30.99 - 3 12	44.7 38. ±	04. 27. - 38 77	42. 37. ± 05. 43
<b>PEG</b>				
Adaxial Ep.	21.34 - 7 56	31.5 26. ±	02. 16. - 52 50	28. 24. ± 02. 86
Trachea	19.05 - 4 08	28.9 25. ±	03. 71	
Mesophy ll	16.37 - 5 72	44.7 29. ±	07. 39	
Abaxial Ep.	16.95 - 4 74	36.8 24. ±	05. 17. - 60 54	31. 23. ± 04. 97
<b>PEG+N O</b>				
Adaxial Ep.	18.42 - 5 21	28.6 22. ±	02. 18. - 96 12	26. 21. ± 02. 14
Trachea	14.40 - 4 86	22.2 17. ±	02. 79	
Mesophy ll	17.25 - 7 16	35.6 27. ±	05. 75	
Abaxial Ep.	21.26 - 5 36	32.4 27. ±	03. 20. - 36 15	28. 23. ± 02. 36

**Table 2.** Measurements of leaf of Kaplica genotypes

	Width (µm)		Length (µm)	
	Min.-Max.	Mean ± S.D.	Min.-Max.	Mean ± S.D.
<b>0.day</b>				
Adaxial Ep.	19.88 - 30.41	22.63 ± 03.06	17.83 - 26.61	21.11 ± 03.05
Trachea	19.66 - 24.57	22.00 ± 01.92		
Mesophyll	19.29 - 38.88	28.10 ± 05.63		
Abaxial Ep.	19.00 - 31.29	23.82 ± 04.53	17.84 - 31.58	23.43 ± 04.12
<b>Control</b>				
Adaxial Ep.	15.78 - 30.12	23.07 ± 04.10	15.78 - 36.26	24.57 ± 05.76
Trachea	19.59 - 23.45	21.62 ± 01.88		
Mesophyll	15.49 - 35.67	23.01 ± 07.66		
Abaxial Ep.	18.13 - 38.30	25.99 ± 05.41	16.08 - 40.06	24.85 ± 06.93
<b>C+NO</b>				
Adaxial Ep.	22.22 - 33.62	27.25 ± 04.20	20.47 - 47.95	30.53 ± 07.67
Trachea	21.64 - 25.85	23.15 ± 01.64		
Mesophyll	17.83 - 40.05	26.98 ± 06.40		
Abaxial Ep.	17.25 - 37.14	26.08 ± 06.80	16.08 - 35.67	25.16 ± 06.39
<b>PEG</b>				
Adaxial Ep.	16.08 - 30.11	21.94 ± 04.69	16.08 - 31.87	22.35 ± 04.90
Trachea	16.95 - 22.51	20.02 ± 02.30		
Mesophyll	24.56 - 40.05	32.60 ± 05.02		
Abaxial Ep.	15.20 - 31.87	25.36 ± 04.82	14.91 - 29.23	23.97 ± 03.64
<b>PEG+NO</b>				
Adaxial Ep.	17.54 - 23.39	20.78 ± 01.75	16.65 - 26.02	21.14 ± 02.61
Trachea	16.08 - 26.02	20.98 ± 02.85		
Mesophyll	19.20 - 39.14	30.63 ± 06.01		
Abaxial Ep.	16.66 - 40.64	23.63 ± 05.53	14.91 - 28.36	20.63 ± 03.16

**Table 3.** Measurements of leaf of Göksu 99 genotypes

	Width (µm)		Length (µm)	
	Min.-Max.	Mean ± S.D.	Min.-Max.	Mean ± S.D.
<b>0.day</b>				
Adaxial Ep.	23.25 - 31.66	27.46 ± 03.09	18.89 - 30.84	25.30 ± 03.22
Trachea	23.83 - 32.26	27.86 ± 03.60		
Mesophyll	23.25 - 41.56	31.55 ± 04.60		
Abaxial Ep.	25.00 - 39.82	32.49 ± 04.85	23.83 - 34.88	29.07 ± 03.44
<b>Control</b>				
Adaxial Ep.	15.11 - 37.20	29.73 ± 06.50	18.60 - 36.04	25.53 ± 06.52
Trachea	13.08 - 28.48	21.14 ± 04.64		
Mesophyll	17.73 - 30.52	24.30 ± 03.85		
Abaxial Ep.	22.09 - 40.98	30.37 ± 05.63	18.02 - 37.50	28.53 ± 05.43
<b>C+NO</b>				
Adaxial Ep.	27.32 - 46.22	35.46 ± 06.06	27.90 - 41.86	34.03 ± 03.97
Trachea	19.47 - 34.88	28.34 ± 04.76		
Mesophyll	21.22 - 40.40	30.99 ± 05.70		
Abaxial Ep.	20.94 - 41.27	32.69 ± 05.98	23.22 - 36.62	29.77 ± 04.43
<b>PEG</b>				
Adaxial Ep.	16.26 - 29.65	21.70 ± 02.99	14.53 - 22.08	19.14 ± 02.74
Trachea	21.93 - 27.61	24.02 ± 01.74		
Mesophyll	16.56 - 32.26	23.24 ± 04.29		
Abaxial Ep.	19.30 - 31.39	25.20 ± 04.40	13.37 - 25.58	18.99 ± 03.95
<b>PEG+NO</b>				
Adaxial Ep.	21.22 - 36.33	30.27 ± 05.20	17.73 - 29.94	24.98 ± 04.13
Trachea	15.98 - 25.29	20.05 ± 03.28		
Mesophyll	15.98 - 29.65	21.83 ± 03.93		
Abaxial Ep.	18.31 - 33.43	23.59 ± 04.90	10.46 - 27.03	19.06 ± 04.48

**Table 4.** Pearson correlation based on leaf anatomical characters of the genotypes (A)

	1	2	3	4
	0,384			
2	0,616			
	0,145	0,476		
3	0,855	0,524		
	0,424	0,880	0,171	
4	0,576	0,048*	0,829	
	0,439	0,856	0,911	0,223
5	0,561	0,050*	0,049*	0,777

\*\*Significant at the level of 0.05. 1-5: applications codes

**Table 5.** Pearson correlation based on leaf anatomical characters of the genotypes (B)

	1	2	3	4
	0,111			
2	0,889			
	0,167	0,131		
3	0,833	0,869		
	0,540	0,966	0,373	
4	0,460	0,034*	0,627	
	0,107	0,890	0,360	0,856
5	0,893	0,045*	0,640	0,050

\*Significant at the level of 0.05. 1-5: applications codes

**Table 6.** Pearson correlation based on leaf anatomical characters of the genotypes (C)

	1	2	3	4
	0,691			
2	0,309			
	0,039	0,666		
3	0,961	0,334		
	0,651	0,966	0,507	
4	0,349	0,004**	0,493	
	0,348	0,412	0,950	0,685
5	0,652	0,588	0,050*	0,315

\*\*Significant at the level of 0.05. \*\*Significant at the level 0.01. 1-5: applications codes

## REFERENCES

- [1] J. Boyer, "Plant productivity an environment Science" (Washington, D.C.) 1982. 218: 443- 448.
- [2] B. Sade, S. Soylu, E. Yetim, Drought and oxidative stress, *African journal of Biotechnology*, vol.10, no.54, 2011.
- [3] Ş. Kuşvuran, F. Yaşar, K. Abak, Ş. Ellialtıoğlu, "Tuz Stresi Altında Yetiştirilen Tuza Tolerant ve Duyarlı Cucumis sp."nin Bazı

Genotiplerinde Lipid Peroksidasyonu, Klorofil ve İyon Miktarlarında Meydana Gelen Değişimler", *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarım Bilimleri Dergisi*, Vol. 18, no.1, pp.11-18, 2008.

[4] L. Anderson, T.A. Mansfield, "The Effects of Nitric Oxide Pollution on The Growth of Tomato", *Environmental Pollution*, vol.20, pp. 113-121, 1979.

[5] L.A. Klepper, "Nitric Oxide (NO) and Nitrogen Dioxide (NO<sub>2</sub>) Emissions from Herbicide-Treated Soybean Plants", *Atmosphere and Environment*, vol.13, pp. 537, 1979.

[6] M.V Beligni, L. Lamattina, "Nitric oxide in plants: the history is just beginning", *Plant Cell Environment*, vol.24, pp 267-278, 2001.

[7] M.V Beligni, L. Lamattina, "Nitric oxide: a non-traditional regülator of plant growth", *Trends Plant Science*, Vol.6, no.11, pp.508-509, 2001b.

[8] L.A. Del Rio, F.J Corpas, J.B Barroso. "Nitric oxide and nitric oxide synthase activity in plants", *Phytochemistry* vol.65, no. 7, pp. 783-792, 2004.

[9] M. Graziano, L. Lamattina, "Nitric oxide and iron in plants: an emerging and converging story", *Trends Plant Science*, vol.10, no. 1, pp. 4-8, 2005.

[10] G.M. Carlos, L. Lorenzo, "Nitric Oxide Induces Stomatal Closure and Enhances the Adaptive Plant Responses against Drought Stress", *Plant Physiology*. Vol. 126, no.3, pp.1196-1204, 2001.

[11] G.P. Bolwell, "Role of reactive oxygen species and NO in plant defence responses". *Curr. Opin. Plant Biology*, vol.2, pp. 287-294, 1999.

[12] D. Wendehenne, A. Pugin, D.F. Klessig, J. Durner, "Nitric oxide: comperative synthesis and signaling in animal and plant cell", *Trends Plant Science*, vol. 6. pp.177-183, 2001.

[13] Lamattina, L., Garcia-Mata, C., Graziano, M., Pagnussat, G. 2003. Nitric oxide: The versality of an extensive signal molecule, *Annual Review of Plant Biology*. 54: 109-136.



[14] E. C. Casenave, C. A. Degano, M. E. Toselli, E. A. Catan, "Statistical studies on anatomical modifications in the radicle and hypocotyl of cotton induced by NaCl", *Biological Research*, vol.32, no.4. pp. 289-295, 1999.



[15] K. Çavuşoğlu, S. Kılıç, K. Kabar, “Effects of some plant growth regulators on stem anatomy of radish seedlings grown under saline (NaCl) conditions”, *Plant Soil Environment*, vol.54, no.10, pp.428–433, 2008.

[16] G. Algan. “Bitkisel Dokular İçin Mikroteknik”. *Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları* Bot. No:1, İstanbul, 1981.

[17] B. Bozdağ, O. Kocabaş, Y. Akyol, C. Özdemir, “Bitki Anatomisi Çalışmalarında El Kesitleri İçin Yeni Boyama Yöntemi”, *Marmara Pharmacetucal Journal*. vol.20, no. 2:184-1902016;

	<b>SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ</b> <i>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</i>		
	<b>e-ISSN: 2147-835X</b> <b>Dergi sayfası: <a href="http://dergipark.gov.tr/saufenbilder">http://dergipark.gov.tr/saufenbilder</a></b>		
	<u>Geliş/Received</u> 19-12-2016 <u>Kabul/Accepted</u> 01-04-2017	<u>Doi</u> 10.16984/saufenbilder.279668	

## (2+1) Boyutlu difüzyon denkleminin eşdeğerlik grupları

Saadet Özer<sup>1</sup>

### ÖZ

Bir diferansiyel denklemler grubu keyfi fonksiyonlar, parametreler içeriyorsa, elimizde aynı yapıda diferansiyel denklemler ailesi var demektir. Klasik fiziğin hemen hemen tüm alan denklemleri, içerdiği parametrelerin farklı yapıları için, değişik malzemeleri temsil eder. Eşdeğerlik grupları, verilen bir diferansiyel denklem ailesini değişmez bırakan dönüşüm grupları olarak tanımlanır. Bu nedenle diferansiyel denklem ailelerinin eşdeğerlik grupları, aynı aileye ait, farklı denklemler arası ilişkileri inceleme açısından önemli bir çalışma alanıdır. Bu çalışmada, lineer olmayan difüzyon denkleminin eşdeğerlik grupları, Lie grupları uygulaması çerçevesinde incelenmiş ve sonuçlar tartışılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Eşdeğerlik grupları, Lie grupları, Difüzyon denklemi

## Equivalence groups of (2+1) dimensional diffusion equation

### ABSTRACT

If a given set of differential equations contain some arbitrary functions, parameters, we have in fact a family of sets of equations of the same structure. Almost all field equations of classical physics have this property, representing different materials with various parameters. Equivalence groups are defined as the group of transformations which leave a given family of differential equations invariant. Therefore, equivalence group of family of differential equations is an important area within the framework of the relations between different equations of the same family. In this work the equivalence groups of nonlinear diffusion equation are investigated as application of Lie groups and their results are discussed.

**Keywords:** Equivalence groups, Lie groups, Diffusion equation

<sup>1</sup> İTÜ Fen Edebiyat Fak. Matematik Mühendisliği Böl., 34469, İstanbul, Turkey

## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Keyfi fonksiyon ya da parametre içeren diferansiyel denklemler, aynı yapıdaki diferansiyel denklem ailelerini ifade eder. Klasik fiziğin hemen hemen tüm alan denklemleri farklı malzemelerin davranışları anlamında bu yapıdadır. Bu tarz denklemlerin yapısal özelliklerini incelemeye Lie Grupları, değişmez çözümlerin elde edilmesi, denklemlerin sınıflandırılması ve birbirine denk aynı aileden fakat farklı denklemler arasındaki dönüşümlerin belirlenmesi için güçlü algoritmalar üretir. Bilinen anlamı ile simetri grupları bir denklemin çözüm ailelerini sınıflandırmak için kullanılır iken, eşdeğerlik grupları, denklem ailesinin yapısını korumakla birlikte, içindeki keyfi fonksiyonların değişimine izin verdiği için, uygun dönüşümler bulunabildiği takdirde davranışı bilinen bir denklem ile daha karmaşık olan bir diğeri arasında dönüşümlerin mümkün sınıflarını üretir. Eşdeğerlik Grupları hakkında genel bilgi [1-3] kaynaklarında bulunabilir.

Lie'nin klasik değişmezlik yaklaşımının eşdeğerlik dönüşümlerinin gruplarını üretmek için kullanılabilmesi fikri ilk Ovsiannikov'a dayanır [4]. Ardından birçok araştırmacı bu fikri uygulamaya koymuş, geliştirmiştir. Yapının üretilmesi için değişik algoritmalar geliştirilmiştir. Bunlar [1,5,6,7] kaynaklarından incelenebilir.

Bu çalışmada (2+1) boyutlu lineer olmayan difüzyon denklemi ele alınmıştır. Difüzyon denklemleri matematiksel fiziğin birçok alanında geniş uygulamaya sahip olmaları nedeni ile birçok alandan araştırmacı tarafından ele alınmış ve yaklaşık çözümler ya da sayısal çözümler dışında, Lie grupları analizi alanında da ilgi görmüştür. Bu alanda ilk çalışma olarak Lie'nin çalışması [8] referans verilebilir. 1 boyutlu lineer olmayan difüzyon denklemleri üzerine ilk çalışma ise Ovsiannikov'a dayanır [9]. Değişik difüzyon denklemlerinin simetri dönüşümleri, sınıflandırma analizi ve kesin çözümler üzerine şu referanslar incelenebilir: [10-16]. Ayrıca, bu çalışma çerçevesinde ele almadığımız fakat eşdeğerlik grupları ile üretilen diferansiyel değişmezler üzerine okuyucu ilgi duyar ise [17-21] çalışmalarına göz atabilir.

Bu çalışmanın amacı

$$u_t - f(u, u_x)_x - g(u, u_y)_y = 0$$

denkleminin eşdeğerlik dönüşümlerinin grup yapısını belirlemektir. Burada  $u$  bağımlı değişkeni,  $(x, y, t)$  bağımsız değişkenleri temsil etmektedir. Eşdeğerlik gruplarının üreteçlerini belirlemek için, klasik yöntem yerine, 2. bölümde ayrıntılı özeti verilen Özer ve Şuhubi'nin [3, 25] çalışmalarında elde ettikleri izovektör yöntemi olarak adlandırılan, geometrik yaklaşım kullanılmıştır. Yöntem, sonsuz küçük üreteçlerin belirleyici denklemlerinin açık çözümlerini verdiği için, gereksiz bazı ek denklemler ile uğraşmamak adına avantajlıdır.

Okuyucuya kolaylık olması açısından belirtmek isteriz ki, çalışmanın 2. bölümünde genel bilgiler ile dönüşüm gruplarını elde etmek için kullanılan yöntemin özeti verilmiş, 3. bölümde dönüşüm gruplarının üreteçleri elde edilmiş, dönüşümün yapısal özellikleri belirlenmiştir.

## 2. TEMEL BİLGİLER (PRELIMINARIES)

### 2.1. Eşdeğerlik Grupları (Equivalence Groups)

Özellikle doğa yasalarını modelleyen diferansiyel denklem takımları, modelledikleri ortamın fiziksel özelliklerini yansıtan bazı keyfi fonksiyon ya da parametreler barındırırlar. Bu denklemleri, yapısal olarak aynı olup, esas olarak birbirlerinden parametre ile ayrıldıklarından, diferansiyel denklem aileleri olarak tanımlayabiliriz.

#### Tanım 1:

$x_i$  ler  $n$  adet bağımsız değişkeni,  $u_\alpha$  lar  $N$  adet bağımlı değişkeni,  $\phi_k$  lar ise, bağımlı, bağımsız değişkenler ve onların türevlerine bağlı,  $m$  adet keyfi fonksiyonu temsil edecek şekilde

$$\mathcal{F}(x_i, u_{\alpha(p)}, \phi_{k(q)}(x_i, u_{\alpha(p)})) = 0$$

denklemi bir diferansiyel denklem ailesi olarak adlandırılır. Burada  $i = 1, 2, \dots, n$ ,  $\alpha = 1, 2, \dots, N$ ,  $k = 1, 2, \dots, m$  dir ve  $u_{\alpha(p)}$ , bağımlı değişkenler ve onların keyfi mertebeden türevlerinin değişkenler grubunu ifade etmektedir.  $\phi_{k(q)}$  ile  $\phi_k$  düzgün fonksiyonu ve onun hem  $x_i$  lere hem de  $u_{\alpha(p)}$  lere göre kısmi türevleri temsil edilmektedir.

#### Tanım 2:

$\mathcal{F}(x_i, u_{\alpha(p)}, \phi_{k(q)}(x_i, u_{\alpha(p)})) = 0$  ile verilen bir diferansiyel denklem ailesi için,  $\mathcal{E}$  ile temsil edilen eşdeğerlik grubu, diferansiyel denklemin yapısını koruyan, fakat onu  $\mathcal{F}(\bar{x}_i, \bar{u}_{\alpha(\bar{p})}, \bar{\phi}_{k(\bar{q})}(\bar{x}_i, \bar{u}_{\alpha(\bar{p})})) = 0$  denkleminde dönüştüren, bağımlı, bağımsız değişkenler ve

onların türevlerinin dönüşüm grubu olarak tanımlanır.

Bu çalışmada ele alınacak olan (2+1) boyutlu lineer olmayan difüzyon denklemi,

$$u_t - f(u, u_x)_x - g(u, u_y)_y = 0 \quad (1)$$

uygun eşdeğerlik dönüşümleri altında

$$\bar{u}_t - \bar{f}(\bar{u}, \bar{u}_{\bar{x}})_{\bar{x}} - \bar{g}(\bar{u}, \bar{u}_{\bar{y}})_{\bar{y}} = 0$$

denkleme dönüşür.

## 2.2. Yöntem (Method)

Bu çalışmada kullanılan yöntem, Harrsion ve Estabrook'un [22] geliştirdiği, esasen Cartan'ın [23] diferansiyel denklemlerin dış formlar aracılığı ile yazılması fikrine dayanan geometrik bir yaklaşımdır. Yöntem, daha sonra Edelen [24] tarafından denklik denklemlerinin simetri dönüşümleri için genişletilmiş ve Özer [3] birinci mertbe denklik denklemlerine, Şuhubi [25], ikinci mertbe denklik denklemlerine genişletmiş ve son olarak yine Şuhubi tarafından keyfi mertbe denklik denklemlerinin eşdeğerlik dönüşümlerinin üretilmesi için yapılandırılmış, genel sonuçlar elde edilmiştir.

İkinci mertbe denklik denklemleri, genel formu ile,

$$\frac{\partial \Sigma^i(x^j, u, u_j)}{\partial x^i} + \Sigma(x^j, u, u_j) = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2)$$

şeklinde verilir. Burada  $x^i$  bağımsız değişkenleri,  $u$  bağımlı değişkeni,  $\Sigma^i$  ve  $\Sigma$  ise bahsi geçen keyfi fonksiyonları (parametreleri) temsil etmektedir. Denklik denklemleri, klasik fiziğin hemen hemen tüm denklemlerini uygun eşlemeler altında temsil edebilmesi açısından geniş uygulama alanına sahiptir.

$M$ ; koordinat örtüsü ( $x^i$ ) olan  $n$  boyutlu katman olsun. Graf uzayını, yerel olarak  $K = M \times \mathbb{R}$  şeklinde, koordinat örtüsü, ( $x^i, u$ ) olan  $(n+1)$  boyutlu bir katman olarak tanımlayabiliriz. Eşdeğerlik gruplarını yapılandırabilmek için  $K$  katmanına

$$v_i = u_{,i}$$

ile tanımlanan değişken ile,  $\Sigma^i$ ,  $\Sigma$  ve bunların fonksiyonel bağılıklarını göz önüne alabilmek için bağlı oldukları değişkenlere göre türevlerinin:

$$s_j^i = \frac{\partial \Sigma^i}{\partial x^j}, \sigma^i = \frac{\partial \Sigma^i}{\partial u}, s^{ij} = \frac{\partial \Sigma^i}{\partial v^j},$$

$$t_i = \frac{\partial \Sigma}{\partial x^i}, \quad \tau = \frac{\partial \Sigma}{\partial u}, \quad t^i = \frac{\partial \Sigma}{\partial v^i} \quad (3)$$

bağımsız değişkenler gibi eklenmesi gerekir. Böylelikle oluşturulan genişletilmiş katmanın koordinat örtüsü

$$\bar{K} = \{x^i, u, v_i, \Sigma^i, \Sigma, s_j^i, \sigma^i, s^{ij}, t_i, \tau, t^i\}$$

olacaktır. Bu katmanın teğet uzayında bir vektör alanı

$$\begin{aligned} V = & X^i \frac{\partial}{\partial x^i} + U \frac{\partial}{\partial u} + V_i \frac{\partial}{\partial v_i} + S^i \frac{\partial}{\partial \Sigma^i} \\ & + \mathcal{S} \frac{\partial}{\partial \Sigma} + S_j^i \frac{\partial}{\partial s_j^i} + \mathcal{S}^i \frac{\partial}{\partial \sigma^i} + S^{ij} \frac{\partial}{\partial s^{ij}} + T_i \frac{\partial}{\partial t_i} \\ & + \mathcal{T} \frac{\partial}{\partial \tau} + T^i \frac{\partial}{\partial t^i} \end{aligned} \quad (4)$$

şeklinde yazılır ve (2) ile verilen; ikinci mertbe denklik denkleminin izovektör alanı olarak adlandırılır. Eşdeğerlik dönüşümleri grupları ise, aşağıda verilen teorem aracılığı ile tanımlanır.

### Teorem: [1]

$M^m$  türetilebilir katmanı üzerinde bir  $V$  vektör alanı

$$V = v^i(x) \frac{\partial}{\partial x^i}, \quad p = \varphi(x)$$

ile verilmektedir. Bir  $\gamma: I \rightarrow M$  eğrisi ancak ve ancak  $x^i(t)$  koordinat fonksiyonları  $\mathbb{R}^m$  de

$$\frac{dx^i}{dt} = v^i(x(t)), \quad i = 1, 2, \dots, m$$

adi türevli denklem takımının bir çözümü ise  $V$  vektör alanının bir integral eğrisidir.

Bu halde (2) ile verilen 2. mertbe denklik denkleminin eşdeğerlik dönüşümleri, (4) izovektör alanı bileşenleri ile,

$$\frac{d\bar{x}^i}{d\epsilon} = X^i, \quad \frac{d\bar{u}}{d\epsilon} = U, \quad \frac{d\bar{\Sigma}^i}{d\epsilon} = S^i, \quad \frac{d\bar{\Sigma}}{d\epsilon} = \mathcal{S}$$

adi türevli denklem takımının,

$$\bar{x}^i(0) = x^i, \quad \bar{u}(0) = u, \quad \bar{\Sigma}^i(0) = \Sigma^i, \quad \bar{\Sigma}(0) = \Sigma$$

başlangıç koşulları altında çözülmesi ile elde edilir.

(4) ile verilen izovektör alanının katsayıları, belirleyici denklemlerinin kesin çözümleri elde edilerek Şuhubi [25] tarafından aşağıdaki şekilde verilmiştir:

$$\begin{aligned} X^i &= -\phi^i(x^j, u), \quad U = U(x^j, u), \\ V_i &= D_i U + (D_i \phi^j) v_j, \end{aligned}$$

$$S^i = \left( w + \frac{\partial \phi^j}{\partial u} v_j \right) \Sigma^i - (D_j \phi^i) \Sigma^j + \alpha^{ij} v_j + \beta^i$$

$$S = \left( w + \frac{\partial \phi^i}{\partial u} v_i \right) \Sigma + D_i S^i \quad (5)$$

Burada  $D_i = \frac{\partial}{\partial x^i} + v_i \frac{\partial}{\partial u}$ ,  $\alpha^{ij} = -\alpha^{ji}$  dir.

Ayrıca, (4) izovektör alanında eşdeğerlik yapılanması için keyfi fonksiyonların fonksiyonel bağılıklarını göz önüne almak için eklenen ek bileşenlere ait katsayılar ise,

$$S_j^i = \frac{\partial F^i}{\partial x^j} + \frac{\partial F^i}{\partial \Sigma^k} s_j^k + \frac{\partial F^i}{\partial \Sigma} t_j,$$

$$S^i = \frac{\partial F^i}{\partial u} + \frac{\partial F^i}{\partial \Sigma^k} \sigma^k + \frac{\partial F^i}{\partial \Sigma} \tau,$$

$$S^{ij} = \frac{\partial F^i}{\partial v^j} + \frac{\partial F^i}{\partial \Sigma^k} s^{kj} + \frac{\partial F^i}{\partial \Sigma} t^j,$$

$$T_i = \frac{\partial G}{\partial x^i} + \frac{\partial G}{\partial \Sigma^j} s_i^j + \frac{\partial G}{\partial \Sigma} t_i,$$

$$T = \frac{\partial G}{\partial u} + \frac{\partial G}{\partial \Sigma^j} \sigma^j + \frac{\partial G}{\partial \Sigma} \tau,$$

$$T^i = \frac{\partial G}{\partial v^i} + \frac{\partial G}{\partial \Sigma^j} s^{ji} + \frac{\partial G}{\partial \Sigma} t^i,$$

$$F^i = -s_j^i X^j - \sigma^i U - s^{ij} V_j + S^i,$$

$$G = -t_i X^i - \tau U - t^i V_i + S \quad (6)$$

olarak elde edilmiştir. Bir sonraki kısımda, (1) ile verilen (2+1) boyutlu difüzyon denkleminin eşdeğerlik dönüşümlerinin grupları, burada verilen (5) ve (6) denklemleri kullanılarak belirlenecektir.

### 3. (2+1) BOYUTLU DİFÜZYON DENKLEMİNİN EŞDEĞERLİK GRUPLARI (EQUIVALENCE GROUPS FOR (2+1) DIMENSIONAL DIFFUSION EQUATION)

Bu çalışma kapsamında ele alınacak olan (1) ile verilen

$$u_t - f(u, u_x)_x - g(u, u_y)_y = 0$$

(2+1) boyutlu lineer olmayan difüzyon denklemini, (2) ile verilen denklik denklemi ile eşleyebilmek için aşağıdaki tanımlamaları yapalım:

$$x^1 = x, \quad x^2 = y, \quad x^3 = t,$$

$$v_1 = u_x, \quad v_2 = u_y, \quad v_3 = u_t,$$

$$\Sigma^1 = f, \quad \Sigma^2 = g, \quad \Sigma^3 = 0, \quad \Sigma = -v_3. \quad (7)$$

Dolayısıyla (4) ile verilen vektör alanı, (1) denklemi için

$$V = X \frac{\partial}{\partial x} + Y \frac{\partial}{\partial y} + T \frac{\partial}{\partial t} + U \frac{\partial}{\partial u} + V_1 \frac{\partial}{\partial v_1}$$

$$+ V_2 \frac{\partial}{\partial v_2} + V_3 \frac{\partial}{\partial v_3} + S^1 \frac{\partial}{\partial f} + S^2 \frac{\partial}{\partial g} + \dots \quad (8)$$

olarak yazılır. (3) ile açık yapısı verilerek katmana eklenen ek değişkenler, (7) denklileri göz önünde bulundurularak aşağıdaki gibi elde edilir:

$$\sigma^1 = f_u, \quad \sigma^2 = g_u, \quad s^{11} = f_{u_x},$$

$$s^{22} = g_{u_y}, \quad t^3 = -1 \quad (9)$$

Öte yandan sıfıra denk olan bileşenler ise,

$$s_1^1 = s_2^1 = s_3^1 = s_1^2 = s_2^2 = s_3^2 = \sigma^3 = s^{12} =$$

$$s^{13} = s^{21} = s^{23} = t_1 = t_2 = t_3 = \tau = 0 \quad (10)$$

olacaktır. Açıkça görülür ki (7) denklileri nedeni ile, (4) ve (8) izovektör alanları arasında

$$S^3 = 0, \quad S = -V_3 \quad (11)$$

ilişkileri vardır. Öte yandan (10) ile verilen ek bileşenlerin sıfır olması onların izovektör alanı üzerindeki katsayılarının sıfır olmasına neden olacaktır. Yani kısaca ifade etmek gerekirse, (11) kısıtlarına ek olarak,

$$S_1^1 = S_2^1 = S_3^1 = S_1^2 = S_2^2 = S_3^2 = S^3 = S^{12} =$$

$$S^{13} = S^{21} = S^{23} = T_1 = T_2 = T_3 = T = 0 \quad (12)$$

kısıtları gelecektir. (11) ve (12) denklemleri, vektör alanının katsayıları için elde edilmiş olan (5) ve (6) eşitlikleri kullanılarak çözülecek ve eşdeğerlik gruplarını veren ilişkileri üretecektir.

$S^3 = 0$  denklemi (5) eşitliği kullanılarak ele alınırsa,

$$T_x \Sigma^1 + T_u v_1 \Sigma^1 + T_y \Sigma^2 + T_u v_2 \Sigma^2 + \alpha^{31} v_1 +$$

$$\alpha^{32} v_2 + \alpha^{33} v_3 + \beta_3 = 0$$

denklemini verir. Genişletilmiş katmanın koordinatlarının birer bağımsız değişken olduğu hatırlanacak olur ise, yukarıdaki denklem bunlar cinsinden bir polinom yapısındadır. Özdeş olarak sıfıra eşit olması, tüm değişkenlerin katsayılarının sıfıra eşit olması ile mümkün olacağından

$$T_x = T_u = T_y = \alpha^{31} = \alpha^{32} = \alpha^{33} = \beta_3 = 0$$

olması gerekir. Bu halde diferansiyel denklemin izovektör alanı (8) in bileşenlerinden

$$T = T(t) \quad (13)$$

olacaktır. Benzer şekilde ele alınan  $S^{12} = 0$  denklemi ile izovektör alanının  $Y$  ve  $X$  bileşenleri üzerine

$$Y_x = Y_u = 0, \quad X_y = X_u = 0, \quad \alpha^{12} = 0$$

kısıtları elde edilir. Öte yandan (11) denklemi;  $S + V_3 = 0$  aşağıdaki ilişkileri verir:

$$X_{xx} = -w_x, \quad Y_{yy} = -w_y,$$

$$\begin{aligned} X_t &= \alpha_x^{11} + \beta_u^1, & Y_t &= \alpha_y^{22} + \beta_u^2, \\ U_t &= \beta_x^1 + \beta_y^2, & \alpha_u^{11} &= \alpha_u^{22} = 0 \\ w &= U_u + \dot{T}, & w_u &= 0. \end{aligned}$$

Son iki denklem esasen

$$U_{uu} = 0$$

olması gerektiğini gösterir. İzovektör alanı üzerindeki  $S_1^1 = 0$  kısıtı ile, vektör alanının, bağımlı değişkenin dönüşümüne yön veren  $U$  bileşeni üzerinde

$$U_x = 0, \quad U_u = w - X_x$$

bağıntılarına ek

$$X_{xx} = 0, \quad w_x = 0, \quad X_t = 0$$

olması gerektiği görülür. Burada işlemlerin ayrıntılarına, işlem kalabalığı ile okuyucuyu boğmamak adına daha fazla girilmeyecek ve direk benzer işlemlerin tüm ek kısıtlar üzerine uygulanması ile elde edilen sonuç yapı verilecektir.

Kısaca, (1) ile verilen difüzyon denkleminin izovektör alanı (8)'in bileşenleri aşağıdaki gibi belirlenir.:

$$\begin{aligned} X &= a_1x + a_2, & Y &= a_1y + a_3, & T &= a_1t + a_4, \\ U &= c_1u + c_2, & & & & (14) \\ S^1 &= c_1f + a_5u_x + a_6, & S^2 &= c_1g + a_7u_y + a_8. \end{aligned}$$

Öte yandan ek bileşenlerden  $v_1, v_2, v_3$  ün katsayıları ise

$$\begin{aligned} V_1 &= (c_1 + a_1)u_x, & V_2 &= (c_1 + a_1)u_y, \\ V_3 &= (c_1 + a_1)u_t \end{aligned} \quad (15)$$

olarak belirlenir.

### Lemma1:

$u_t - f(u, u_x)_x - g(u, u_y)_y = 0$  yapısındaki (2+1) boyutlu difüzyon denkleminin eşdeğerlik dönüşümleri on parametrelili grup yapısındadır.

### İspat:

(14) ve (15) izovektör alanı bileşenlerinden açıkça görüleceği üzere eşdeğerlik dönüşümleri grubunun sonsuz küçük operatörleri aşağıdaki gibi yazılır:

$$\begin{aligned} X_1 &= \partial_x, & X_2 &= \partial_y, & X_3 &= \partial_t, \\ X_4 &= \partial_u, & X_5 &= \partial_f, & X_6 &= \partial_g \\ X_7 &= x\partial_x + y\partial_y + t\partial_t, \\ X_8 &= u\partial_u + f\partial_f + g\partial_g, & X_9 &= u_x\partial_f, \\ X_{10} &= u_y\partial_g. \end{aligned} \quad (16)$$

Bu ise on parametrelili grup yapısındadır.

### Lemma2:

Difüzyon denkleminin eşdeğerlik grubunun operatörleri on parametrelili bir  $\mathcal{E}$  dönüşüm grubu oluşturur.

### İspat:

Difüzyon denkleminin eşdeğerlik gruplarının (16) ile verilen sonsuz küçük operatörleri Bölüm 2.2. de verilen Teorem 1 aracılığı ile ele alınır ise, adi türevli denklem grubunun başlangıç koşulları altında integrasyonu ile

$$\begin{aligned} x &= \lambda x' + \kappa_1, & y &= \lambda y' + \kappa_2, & t &= \lambda t' + \kappa_3, \\ u &= \beta u' + \kappa_4, \\ u_x &= \beta \lambda u'_x, & u_y &= \beta \lambda u'_y, & u_t &= \beta \lambda u'_t, \\ f &= \beta f' + \gamma_1 u'_x + \kappa_5, \\ g &= \beta g' + \gamma_2 u'_y + \kappa_6 \end{aligned}$$

şeklinde bir dönüşüm grubu elde edilir. Burada ilkesel olarak  $\lambda, \beta > 0$  alınır.

Öte yandan, esasen açıktır ki bu eşdeğerlik grubu,  $\kappa_i, i = 1, 2, \dots, 6$  gözlenebilen 6 ayrıık yapığa sahiptir. Kabul edilebilir tüm eşdeğerlik dönüşümlerinin (1) denklemi ile ifade edilen (2+1) boyutlu difüzyon denkleminin keyfi fonksiyonları olan  $f$  ve  $g$  nin yapısını

$$\begin{aligned} f'(u, u_x) &= f(\beta u + \alpha, \theta u_x) + \gamma u_x + p \\ g'(u, u_x) &= g(\beta u + \alpha, \theta u_y) + \gamma u_y + r \end{aligned}$$

şeklinde dönüştüreceği açıktır. Burada geçen parametrelerin yukarıda kullanılan parametreler ile aynı olması gerekmektedir. Dolayısı ile difüzyon denklemindeki temel yapının korunacağı açıktır.

(1) denklemi ile verilen (2+1) boyutlu difüzyon denkleminin komütatör şeması Tablo 1 de verilmiştir. Burada kalın çizgiler, yarı-dolaysız toplam yapısını göstermektedir.

Tablo 1. Difüzyon denkleminin eşdeğerlik gruplarının komütatör tablosu (Table 1. Commutator table for the groups of equivalence transformations)

	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$	$X_7$	$X_8$	$X_9$	$X_{10}$
$X_1$	0	0	0	0	0	0	$-X_1$	0	0	0
$X_2$	0	0	0	0	0	0	$-X_2$	0	0	0
$X_3$	0	0	0	0	0	0	$-X_3$	0	0	0
$X_4$	0	0	0	0	0	0	0	$-X_4$	0	0
$X_5$	0	0	0	0	0	0	0	$-X_5$	0	0
$X_6$	0	0	0	0	0	0	0	$-X_6$	0	0
$X_7$	$X_1$	$X_2$	$X_3$	0	0	0	0	0	$-X_9$	$-X_{10}$
$X_8$	0	0	0	$X_4$	$X_5$	$X_6$	0	0	0	0
$X_9$	0	0	0	0	0	0	$X_9$	0	0	0
$X_{10}$	0	0	0	0	0	0	$X_{10}$	0	0	0

#### 4. SONUÇ VE YORUMLAR (CONCLUSION AND REMARKS).

Çalışma kapsamında, (1) ile verilen lineer olmayan (2+1) boyutlu difüzyon denkleminin eşdeğerlik dönüşümlerinin grupları incelenmiş, eşdeğerlik dönüşümleri açık olarak elde edilmiş ve dönüşüm gruplarının üreteçleri bulunmuştur. Problemin eşdeğerlik cebirinin yapısına baz oluşturması için komütatör tablosu çıkartılmıştır.

Problem difüzyon denkleminin daha genel fonksiyonel bağılıkları ve yüksek mertebeler için benzer şekilde ele alınabilir. Elde edilen eşdeğerlik dönüşümleri ve problemin çözüm aşamasındaki adımlar, daha genel bir yapının, örneğin homojen ile homojen olmayan, ya da lineer ile lineer olmayan denklemler arasında ilişkiler çıkarabileceği sonucu ile yorumlanabilir. Zira 2. bölümde incelenen kısıtların daraltılması ile izovektör alanı bileşenleri olan  $X$  ve  $Y$  nin yapısının daha genel bir hal alacağı öngörülebilir.

#### REFERENCES

- [1] E. S. Şuhubi, *Dış Form Analizi*, Türkiye Bilimler Akademisi, Türkiye, 2008.
- [2] F. Oliveri and M.P. Speciale, “Equivalence transformations of quasilinear first order systems and reduction to autonomous and homogeneous form”, *Acta applicandae mathematicae*, vol. 122, no. 1, pp. 447–460, 2012.
- [3] S. Özer and E.S. Şuhubi, “Equivalence transformations for first order balance equations.” *International journal of engineering science*, vol. 42, no. 11, pp. 1305-1324, 2004.
- [4] L.V. Ovsiannikov, *Group analysis of differential equations*, Academic Press, New York, USA, 2014.
- [5] P.J. Olver, *Applications of Lie groups to differential equations*, vol. 107, Springer Science & Business Media, 2000.
- [6] N.K. Ibragimov, *Elementary Lie group analysis and ordinary differential equations*, volume 197, Wiley Chichester, 1999.
- [7] I. Lisle, “Equivalence transformations for classes of differential equations”, Ph.D dissertation, Dept. of Mathematics, University of British Columbia, 1992.
- [8] S. Lie, “Über integralinvarianten und ihre verwertung für die theorie der differentialgleichungen, *leipz. Berichte*, vol. 49, pp. 369–410, 1897.
- [9] L.V. Ovsiannikov, “Group relations of the equation of non-linear heat conductivity”, *In Dokl. Akad. Nauk SSSR*, volume 125, pp. 492–495, 1959.
- [10] C. Bihlo, E.D. Santos, A. Bihlo, and R.O. Popovych, "Enhanced preliminary group classification of a class of generalized diffusion equations", *Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation*, vol. 16, no. 9 pp. 3622-3638, 2011.
- [11] R. Zhdanov and V. Lahno, "Group classification of the general second-order evolution equation: semi-simple invariance groups." *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*, vol. 40, no. 19 pp. 5083, 2007.
- [12] A.H. Bokhari, A. Y. Al Dweik, A. H. Kara, and F. D. Zaman, “A symmetry analysis of some classes of evolutionary nonlinear (2+ 1)-diffusion equations with variable diffusivity”, *Nonlinear Dynamics*, vol. 62, no. 1-2, pp. 127-138, 2010.
- [13] N.M Ivanova, C. Sophocleous and R. Tracina, “Lie group analysis of two dimensional variable-coefficient burgers equation”, *Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Physik (ZAMP)*, vol. 61, no. 5, pp. 793–809, 2010.
- [14] M.S. Bruzon, M.L. Gandarias, M. Torrisi and R. Tracina, “On some applications of transformation groups to a class of nonlinear dispersive equations”, *Nonlinear Analysis: Real World Applications*, vol. 13, no. 3, pp. 1139–1151, 2012.
- [15] M. Torrisi and R. Tracina, “Equivalence transformations and symmetries for a heat conduction model”, *International journal of non-linear mechanics*, vol. 33, no. 3, pp. 473–487, 1998.
- [16] V. Romano and M. Torrisi, “Application of weak equivalence transformations to a group analysis of a drift-diffusion model”, *Journal of Physics A: Mathematical and General*, vol. 32, no. 45, pp. 7953, 1999.
- [17] M. Torrisi and R. Tracina, “Second-order differential invariants of a family of diffusion equations”, *Journal of Physics A: Mathematical and General*, vol.38, no. 34, pp. 7519, 2005.
- [18] M.L. Gandarias, M. Torrisi and R. Tracina, “On some differential invariants for a family

- of diffusion equations”, *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*, vol. 40, no. 30, pp. 8803, 2007.
- [19] N.H Ibragimov and C. Sophocleous, “Differential invariants of the one dimensional quasi-linear second-order evolution equation”, *Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation*, vol. 12, no. 7, pp. 1133–1145, 2007.
- [20] M. Torrisi and R. Tracina, “Exact solutions of a reaction–diffusion system for proteus mirabilis bacterial colonies”, *Nonlinear Analysis: Real World Applications*, vol. 12, no. 3, pp. 1865–1874, 2011.
- [21] C. Tsaousi, R. Tracina and C. Sophocleous, “Differential invariants for third order evolution equations” *Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation*, vol. 20, no. 2, pp. 352–359, 2015.
- [22] B.K. Harrison and F.B. Estabrook, “Geometric approach to invariance groups and solution of partial differential systems”, *Journal of Mathematical Physics*, vol. 2, no. 4, pp. 653-666. 1971.
- [23] É. Cartan, “*Les systemes différentiels extérieurs et leurs applications géométriques*”, Hermann, Paris, 1971.
- [24] D. Edelen, “*Applied exterior calculus*”, Courier Corporation, GB., 1985.
- [25] E.S. Şuhubi, “Explicit determination of isovector fields of equivalence groups for balance equations of arbitrary order part II”, *International journal of engineering science*, vol. 43, no. 1, pp.1–15, 2005.



	<b>SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ</b> <i>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</i>		
	e-ISSN: 2147-835X Dergi sayfası: <a href="http://dergipark.gov.tr/saufenbilder">http://dergipark.gov.tr/saufenbilder</a>		
	Geliş/Received 22-11-2016 Kabul/Accepted 01-04-2017	Doi 10.16984/saufenbilder.267557	

### 3-Boyutlu öklid uzayında bertrand eğriler ve bishop çatısı

Melek Masal<sup>1</sup>, Ayşe Zeynep Azak<sup>2\*1</sup>

#### ÖZ

Bu çalışmada 1975 yılında L. R. Bishop tarafından tanımlanan Bishop çatısına ait eğriliklerin geometrik anlamları verildi. Daha sonra 1850 yılında Bertrand'ın tanımladığı Bertrand eğri çiftlerinin Bishop vektörleri arasındaki bağıntılar elde edildi. Ayrıca bu Bertrand eğri çiftlerinin paralel eğri olması durumunda bazı ilginç sonuçlar elde edildi.

**Anahtar Kelimeler:** Bertrand eğriler, Bishop çatısı, Frenet çatısı, Öklid uzayı, paralel eğriler

#### Bertrand curves and bishop frame in the 3-dimensional euclidean space

#### ABSTRACT

In this paper, the geometric meanings of the curvatures belong to Bishop frame, which was defined by L.R. Bishop in 1975, has been given. Afterwards, the relations between the Bishop vectors of Bertrand curve couple, which Bertrand defined in 1850, has been obtained. Furthermore, some interesting results have been found when these curves become parallel curves.

**Keywords:** Bertrand curves, Bishop frame, Frenet frame, Euclidean space, parallel curves

<sup>1</sup> Sorumlu Yazar/Corresponding Author

<sup>1</sup>Sakarya University, Faculty of Education, Department of Mathematics and Science Education, 54300, Hendek, Sakarya [mmasal@sakarya.edu.tr](mailto:mmasal@sakarya.edu.tr)

<sup>2</sup>Sakarya University, Faculty of Education, Department of Mathematics and Science Education, 54300, Hendek, Sakarya [apirdal@sakarya.edu.tr](mailto:apirdal@sakarya.edu.tr)

## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Asli normalleri paralel olan eğriler Bertrand tarafından Bertrand eğrileri olarak tanımlanmıştır [4]. Son yıllarda, Bertrand eğrileri bilgisayar destekli geometrik tasarımlarda (CAD) ve bilgisayar destekli üretimlerde (CAM) önemli bir rol oynamaktadır [16,19]. Bu öneminden ötürü Bertrand eğriler geometriciler tarafından farklı uzaylarda çalışılmıştır [2,3,8,12,14,17,20]. Diğer yandan paralel vektör alanlarına bağlı olarak 1975 yılında eğrilerin alternatif veya paralel çatısı olarak adlandırılan Bishop çatısı, Bishop tarafından tanımlanmış [5], böylece geometriciler bu çatı sayesinde Frenet çatısının tanımlanamadığı durumlar için (özellikle eğrinin ikinci türevinin sıfır olduğu durumlarda) alternatif bir çatı olarak Bishop çatısını kullanmaya başladılar. Bishop çatısı ile ilgili yapılan makalelere örnek olarak [1,6,7,9,11,13,19,21] verilebilir.

Bizim bu çalışmamız ise iki kısımdan oluşmaktadır. Birinci kısımda Bishop eğriliklerinin, Frenet eğriliklerine benzer olarak, geometrik anlamları ifade edildi. İkinci kısımda ise Frenet çatısına göre tanımlanan Bertrand eğri çiftlerinin Bishop vektörleri ve yay parametreleri arasındaki bağıntılar ile Bertrand eğri çiftlerinin paralel eğri olması durumunda eğrilikleri arasındaki bağıntılar elde edildi.

## 2. ÖN HAZIRLIK (PRELIMINARIES)

$E^3$  de  $s$  yay parametresi ile verilen regüler bir  $C$  eğrisinin Frenet ve Bishop bileşenleri  $\{T, N, B, \kappa, \tau\}$  ve  $\{T, N_1, N_2, k_1, k_2\}$  olmak üzere  $C$  eğrisinin  $s$  yay parametresine göre Frenet ve Bishop formülleri, [5]

$$\begin{aligned} T' &= \kappa N \\ N' &= -\kappa T + \tau B \\ B' &= -\tau N \end{aligned} \quad (1)$$

ve

$$\begin{aligned} T' &= k_1 N_1 + k_2 N_2 \\ N_1' &= -k_1 T \\ N_2' &= -k_2 T \end{aligned} \quad (2)$$

dır.  $C$  eğrisinin Frenet ve Bishop bileşenleri arasında

$$\begin{aligned} T &= C' \\ N &= \cos \theta N_1 + \sin \theta N_2 \\ B &= -\sin \theta N_1 + \cos \theta N_2 \end{aligned} \quad (3)$$

ve

$$\begin{aligned} N_2 &= T \wedge N_1, \quad \tau(s) = \theta'(s), \\ \kappa(s) &= \sqrt{k_1^2(s) + k_2^2(s)}. \end{aligned} \quad (4)$$

bağıntıları vardır. Buradan,

$$\begin{aligned} k_1(s) &= \kappa(s) \cos \theta(s) \\ k_2(s) &= \kappa(s) \sin \theta(s) \end{aligned} \quad (5)$$

Eğer  $C$  ve  $C^*$  uzay eğrilerinin karşılıklı noktalarında teğet vektörleri paralel ise  $(C, C^*)$  eğri çiftine paralel eğri çifti denir. [16].

## 3. BISHOP ÇATISINA GÖRE EĞRİLİKLERİN ANLAMI (MEANINGS OF THE CURVATURES ACCORDING TO BISHOP FRAME)

$E^3$  de bir  $C$  eğrisinin Bishop bileşenleri  $\{T, N_1, N_2, k_1, k_2\}$  ise  $C$  eğrisinin Bishop çatısına göre normal uzayı onun  $T$  teğet vektör alanının ortogonal komplemanı  $T^\perp$  dir. Buna göre

$$T^\perp = \{X \in E^3 \mid \langle X, T \rangle = 0\} = S_p \{N_1, N_2\}.$$

$C$  eğrisinin Bishop çatısına göre rektifiyan uzayı onun 1.normal vektör alanı  $N_1$  in ortogonal komplemanı  $N_1^\perp$  olup

$$N_1^\perp = \{X \in E^3 \mid \langle X, N_1 \rangle = 0\} = S_p \{T, N_2\}.$$

$C$  eğrisinin Bishop çatısına göre oskültör uzayı ise onun 2. binormal vektör alanının ortogonal komplemanı  $N_2^\perp$

$$N_2^\perp = \{x \in E^3 \mid \langle X, N_2 \rangle = 0\} = S_p \{T, N_1\}.$$

$C$  eğrisi  $E^3$  de  $(I, \alpha)$  koordinat komşuluğu ile verilsin.  $\alpha$  eğrisini  $s_0 \in I$  nın bir komşuluğunda Taylor serisine açarsak

$$\alpha(s) \cong \alpha(0) + s.\alpha'(0) + \frac{s^2}{2} \alpha''(0) + \frac{s^3}{6} \alpha'''(0) + \dots \quad (6)$$

dır, burada  $s_0=0$  alınmıştır.

$\alpha(0)$  noktasındaki Bishop bileşenleri  $\{T_0, N_{10}, N_{20}, k_{10}, k_{20}\}$  ise  $s \in I$  yay parametresi olmak üzere, (2) den

$$\begin{aligned} \alpha'(0) &= T_0 \\ \alpha''(0) &= k_{10}N_{10} + k_{20}N_{20} \\ \alpha'''(0) &= -(k_{10}^2 + k_{20}^2)T_0 + k'_{10}N_{10} + k'_{20}N_{20} \end{aligned} \quad (7)$$

elde edilir. (7) denklemleri (6) da yerine yazılırsa

$$\begin{aligned} \alpha(s) &= \alpha(0) + \left( s - (k_{10}^2 + k_{20}^2) \frac{s^3}{6} + \dots \right) T_0 \\ &+ \left( \frac{s^2}{2} k_{10} + \frac{s^3}{6} k'_{10} + \dots \right) N_{10} \\ &+ \left( \frac{s^2}{2} k_{20} + \frac{s^3}{6} k'_{20} + \dots \right) N_{20} \end{aligned} \quad (8)$$

bulunur.  $s_0=0$  noktasının bir  $\varepsilon > 0$  komşuluğunda  $\varepsilon$  un çok küçük bir değeri için

$s \neq 0, s^2 = s^3 = s^4 = \dots = 0$  olsun. Bu durumda

$\alpha$  nın bir  $\hat{\alpha}$  parçası, (8) den

$$\hat{\alpha}(s) = \alpha(0) + s.T_0$$

olur. Bu ise bize  $\alpha$  eğrisinin en iyi lineer yaklaşımını verir.

Şimdi ise  $s_0=0$  noktasının öyle bir  $\varepsilon > 0$  komşuluğunda eğrimizi ele alalım ki,

$s \neq 0, s^2 \neq 0, s^3 = s^4 = \dots = 0$  olsun. Bu

durumda  $\alpha$  nın bir  $\hat{\alpha}$  parçası, (8) den,

$$\hat{\alpha}(s) = \alpha(0) + sT_0 + \frac{s^2}{2} k_{10}N_{10} + \frac{s^2}{2} k_{20}N_{20}$$

bulunur.  $\hat{\alpha}$  eğrisine  $\alpha$  eğrisinin Bishop yaklaşımı denir.

Buradan  $k_{10}=0$  olması halinde eğrinin  $\{T_0, N_{20}\}$  in gerdiği alt uzayda,  $k_{20}=0$  olması halinde

eğrinin  $\{T_0, N_{10}\}$  in gerdiği alt uzayda,  $k_{10}=0$  ve  $k_{20}=0$  olması halinde eğrinin bir doğru (teğet doğrusu) olduğu söylenebilir. Böylece aşağıdaki teorem verilebilir:

**Teorem 1.**  $E^3$  de bir C eğrisinin

- i) Birinci Bishop eğriliği sıfır ise eğri Bishop çatisına göre rektifyan uzayda yatar.
- ii) İkinci Bishop eğriliği sıfır ise eğri Bishop çatisına göre oskülätör uzayda yatar.
- iii) Birinci ve ikinci Bishop eğrilikleri sıfır ise eğri teğet doğrusu ile çakışıktır.

#### 4. BERTRAND EĞRİLERİ (BERTRAND CURVES)

Yay-parametreleri  $s$  ve  $s^*$  olan C ve  $C^*$  birim hızlı regüler eğrilerinin Frenet bileşenleri

$\{T, N, B, \kappa, \tau\}$  ve  $\{T^*, N^*, B^*, \kappa^*, \tau^*\}$ , Bishop bileşenleri  $\{T, N_1, N_2, k_1, k_2\}$  ve  $\{T^*, N_1^*, N_2^*, k_1^*, k_2^*\}$  olsun.

**Tanım 1.** C ve  $C^*$  eğrilerinin asli normal vektörleri lineer bağımlı ise  $(C, C^*)$  eğri çiftine Bertrand eğri çifti denir.  $(C, C^*)$  Bertrand eğri çifti ise,

$$C(s) = C^*(s^*) + \lambda(s^*)N^*(s^*) \quad \text{ve } \lambda = sb \text{ dir.}$$

$(C, C^*)$  Bertrand eğri çiftlerinin teğetleri T ve  $T^*$  arasındaki açı  $\alpha$  ise

$$\begin{bmatrix} T \\ N \\ B \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \alpha & 0 & \sin \alpha \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \alpha & 0 & \cos \alpha \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T^* \\ N^* \\ B^* \end{bmatrix} \quad (9)$$

yazılabilir.

Ayrıca  $(C, C^*)$  eğri çiftinin Bertrand eğri çifti olması için gerek ve yeter koşul  $\lambda_1, \lambda_2 \in R$  için  $\lambda_1\kappa + \lambda_2\tau = 1$  olmasıdır, [10].

**Teorem 2.**  $(C, C^*)$   $E^3$  de Bertrand eğri çifti ise Bishop vektörleri arasında

$$\begin{aligned}
 T^* &= \cos \alpha T + \sin \alpha \sin \theta N_1 - \sin \alpha \cos \theta N_2 \\
 N_1^* &= (-\sin \theta^* \sin \alpha)T \\
 &\quad + (\cos \theta^* \cos \theta + \sin \theta \sin \theta^* \cos \alpha)N_1 \\
 &\quad + (\sin \theta \cos \theta^* - \sin \theta^* \cos \theta \cos \alpha)N_2 \\
 N_2^* &= (\cos \theta^* \sin \alpha)T \\
 &\quad + (\sin \theta^* \cos \theta - \cos \theta^* \sin \theta \cos \alpha)N_1 \\
 &\quad + (\sin \theta^* \sin \theta + \cos \theta^* \cos \theta \cos \alpha)N_2
 \end{aligned}$$

bağıntıları vardır.

**İspat.**  $(C, C^*)$   $E^3$  de Bertrand eğri çifti ise (3) ve (9) eşitliklerinden

$$\begin{aligned}
 \begin{bmatrix} T^* \\ N_1^* \\ N_2^* \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta^* & -\sin \theta^* \\ 0 & \sin \theta^* & \cos \theta^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \alpha & 0 & -\sin \alpha \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \alpha & 0 & \cos \alpha \end{bmatrix} \\
 &= \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta & \sin \theta \\ 0 & -\sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T \\ N_1 \\ N_2 \end{bmatrix}
 \end{aligned}$$

elde edilir. Buradan

$$\begin{aligned}
 T^* &= \cos \alpha T + \sin \alpha \sin \theta N_1 - \sin \alpha \cos \theta N_2 \\
 N_1^* &= (-\sin \theta^* \sin \alpha)T \\
 &\quad + (\cos \theta^* \cos \theta + \sin \theta \sin \theta^* \cos \alpha)N_1 \\
 &\quad + (\sin \theta \cos \theta^* - \sin \theta^* \cos \theta \cos \alpha)N_2 \\
 N_2^* &= (\cos \theta^* \sin \alpha)T \\
 &\quad + (\sin \theta^* \cos \theta - \cos \theta^* \sin \theta \cos \alpha)N_1 \\
 &\quad + (\sin \theta^* \sin \theta + \cos \theta^* \cos \theta \cos \alpha)N_2
 \end{aligned}$$

bulunur.

**Sonuç 1.**  $(C, C^*)$  Bertrand eğri çifti aynı zamanda paralel eğri çifti ise Bishop vektörleri arasında,

$$\begin{bmatrix} T^* \\ N_1^* \\ N_2^* \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mu & 0 & 0 \\ 0 & \cos(\theta^* - \mu\theta) & -\mu \sin(\theta^* - \mu\theta) \\ 0 & \sin(\theta^* - \mu\theta) & \mu \cos(\theta^* - \mu\theta) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T \\ N_1 \\ N_2 \end{bmatrix}$$

bağıntıları vardır. Burada

$$\mu = \begin{cases} +1, & \alpha = 0 \text{ için} \\ -1, & \alpha = \pi \text{ için} \end{cases}$$

dır.

**İspat.**  $(C, C^*)$  Bertrand eğri çifti aynı zamanda paralel eğri çifti ise  $\alpha = 0$  veya  $\alpha = \pi$  'dir.

Bu durumda Teorem 2 den  $C$  ve  $C^*$  Bishop vektörleri arasında

$$\begin{aligned}
 T^* &= \mu T \\
 N_1^* &= \cos(\theta^* - \mu\theta)N_1 - \mu \sin(\theta^* - \mu\theta)N_2 \\
 N_2^* &= \sin(\theta^* - \mu\theta)N_1 + \mu \cos(\theta^* - \mu\theta)N_2
 \end{aligned}$$

eşitlikleri elde edilir.

**Teorem3.**  $(C, C^*)$  Bertrand eğri çifti ise

$$\cos \alpha \frac{ds}{ds^*} = 1 - \lambda \kappa^*$$

dır. Burada  $\lambda$  sabittir.

**İspat.**  $(C, C^*)$  Bertrand eğri çifti ise

$$C(s) = C^*(s^*) + \lambda N^*(s^*), \quad \lambda = sb \text{ 'dır.}$$

Bu eşitliğin her iki tarafının  $s^*$  a göre türevi alınırsa, (2) den,

$$\begin{aligned}
 T \frac{ds}{ds^*} &= (1 - \lambda \kappa^*)T^* + (-\lambda \tau^* \sin \theta^*)N_1^* \\
 &\quad + (\lambda \tau^* \cos \theta^*)N_2^*
 \end{aligned} \tag{10}$$

elde edilir. (10) denkleminin her iki tarafının  $T^*$  ile iç çarpımı alınırsa,

$$\cos \alpha \frac{ds}{ds^*} = 1 - \lambda \kappa^*$$

elde edilir.

Buradan aşağıdaki sonucu verebiliriz:

**Sonuç 2.**  $(C, C^*)$  Bertrand eğri çifti ise

$$s^* + c_1 = \int \cos \alpha ds + \lambda \int \kappa^* ds^*$$

dır. Burada  $c_1$  integrasyon sabitidir.

**Teorem4.**  $(C, C^*)$  Bertrand eğri çifti ise

$$\sin \alpha \frac{ds}{ds^*} = \lambda \tau^*$$

dır. Burada  $\lambda$  sabittir.

**İspat.**  $(C, C^*)$  Bertrand eğri çifti ise (10)

denkleminin her iki tarafının  $N_1^*$  ile iç çarpımı alınırsa,

$$\sin \alpha \frac{ds}{ds^*} = \lambda \tau^*, \quad \lambda = sb$$

elde edilir.

Böylece aşağıdaki sonucu verebiliriz:

**Sonuç3.**  $(C, C^*)$  Bertrand eğri çifti ise

$$\lambda \theta^* + c_2 = \int \sin \alpha ds$$

dır. Burada  $c_2$  integrasyon sabitidir.

**Teorem5.**  $(C, C^*)$  Bertrand eğri çifti paralel eğri çifti ise

$$\kappa^* = -\mu\kappa \frac{ds}{ds^*} \quad \text{ve} \quad \tau^* = \mu\tau \frac{ds}{ds^*}$$

dır.

**İspat.**  $(C, C^*)$  Bertrand eğri çifti olduğundan

$N = N^*$  alınabilir. Her iki tarafın  $s^*$  a göre türevi alınırsa, (1) ve (3) denklemlerinden

$$-\kappa \frac{ds}{ds^*} T - \tau \frac{ds}{ds^*} \sin \theta N_1 + \tau \frac{ds}{ds^*} \cos \theta N_2 =$$

$$-\kappa^* T^* - \tau^* \sin \theta^* N_1^* + \tau^* \cos \theta^* N_2^*$$

elde edilir. Sonuç 1 den



$$\kappa^* = -\mu\kappa \frac{ds}{ds^*} \quad \text{ve} \quad \tau^* = \mu\tau \frac{ds}{ds^*}$$

bulunur.

## REFERENCES

- [1] E. As, A. Sarioğlugil, “On the Bishop curvatures of involute-evolute curve couple in  $E^3$ ”, *International Journal of Physical Sciences*, vol. 9, no. 7, pp. 140-145, 2014.
- [2] H. Balgetir, M. Bektaş, J. Inoguchi, “Null Bertrand curves and their characterizations”, *Note di Matematica*, vol. 23, no. 1, pp. 7-13, 2004.
- [3] H. Balgetir, M. Bektaş, M. Ergüt, “Bertrand curves for nonnull curves in three dimensional Lorentzian space”, *Hadronic Journal*, vol. 27, pp. 229-236, 2004.
- [4] J. Bertrand, “La theories de courbes a double courbure”, *Journal de Mathematiques Pures et Appliquees*, vol. 15, pp. 332-350, 1850.
- [5] L. R Bishop, “There is more than one way to frame a curve”, *The American Mathematical Monthly*, vol. 82, no. 3, pp. 246–251, 1975.
- [6] B. Bükcü, M. K Karacan., “Special Bishop motion and Bishop darboux rotation axis of the space curve”, *Journal of Dynamical Systems and Geometric Theories*, vol. 6, no. 1, pp. 27-34, 2008.
- [7] B. Bükcü, M. K. Karacan, “The slant helices according to Bishop frame”, *International Journal of Computer and Mathematical Science*, vol. 3, no. 2, pp. 67-70, 2009.
- [8] J. H. Choi, T. H. Kang, Y. H. Kim, “Bertrand curves in 3-dimensional space forms”, *Applied Mathematics and Computation*, vol. 219, no. 3, pp. 1040-1046, 2012.
- [9] M. Çetin, Y. Tunçer, M. K.. Karacan, “Smarandache curves according to Bishop frame in Euclidean 3-space”, *General Mathematics Notes*, vol. 20, no. 2, pp. 50-66, 2014.
- [10] M. P. Do Carmo, “Differential Geometry of Curves and Surfaces”, Prentice-Hall, Saddle River, New Jersey, 1976.
- [11] R. Ghadami, Y. Yaylı, “A new characterization for inclined curves by the

- help of spherical representations according to Bishop frame”, *International Journal of Pure and Applied Mathematics*, vol. 74, no. 4, pp. 455-463, 2012.
- [12] S. Izumiya, N. Takeuchi, “Generic properties of helices and Bertrand curves”, *Journal of Geometry*, vol. 74, pp. 97-109, 2002.
- [13] T. Körpınar, V. Asil, S. Baş., “On characterization inextensible flows of curves according to Bishop frame”, *Notas de Matematica*, vol. 7(1), no. 302, pp. 37-45, 2011.
- [14] P. Lucas, J. A. Ortega-Yagües, “Bertrand curves in the three-dimensional sphere”, *Journal of Geometry and Physics*, vol. 62, no. 9, pp. 1903-1914, 2012.
- [15] A. W. Nutbourne, R. R. Martin, “Differential geometry applied to the design of curves and surfaces”, Ellis Horwood, Chichester, UK, 1988.
- [16] B. O’Neill, “Semi-Riemannian Geometry with Applications to Relativity”, Academic Press, New York, 1983
- [17] A. O. Öğrenmiş, H. Öztekin, M. Ergüt, “Bertrand curves in Galilean space and their characterizations”, *Kragujevac Journal of Mathematics*, vol. 32, pp. 139-147, 2009.
- [18] S. G. Papaioannou., D. Kiritsis, “An application of Bertrand curves and surface to CAD/CAM”, *Computer Aided Geometric Design*, vol. 17, no. 8, pp. 348-352, 1985.
- [19] D. Ünal, İ. Kişi, M. Tosun, “Spinor Bishop equations of the curves in Euclidean 3-space”, *Advances in Applied Clifford Algebras*, vol. 23, no. 3, pp. 757-765, 2013.
- [20] M. Y. Yılmaz, M. Bektaş, “General properties of Bertrand curves in Riemann–Otsuki space”, *Nonlinear Analysis*, vol. 69, no. 10, pp. 3225-3231, 2008.
- [21] S. Yılmaz, E. Özyılmaz, M. Turgut, “New spherical indicatrices and their characterizations”, *Analele Stiintifice ale Universitatii Ovidius Constanta*, vol. 18, no. 2, pp. 337-354, 2010.

	<b>SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ</b> <i>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</i>		
	e-ISSN: 2147-835X Dergi sayfası: <a href="http://dergipark.gov.tr/saufenbilder">http://dergipark.gov.tr/saufenbilder</a>		
	Geliş/Received 26-07-2016 Kabul/Accepted 06-04-2017	Doi 10.16984/saufenbilder.306870	

## Some physical properties of the ZnO films obtained by electrodeposition using Zn (NO<sub>3</sub>) .6H<sub>2</sub>O aqueous solution at different cathodic potentials

Ayça Kıyak Yıldırım<sup>1\*</sup>, Barış Altıokka<sup>2</sup>

### ABSTRACT

Polycrystalline ZnO films prepared by electrodeposited on ITO coated glass substrate at different cathodic potential were investigated. In all experiments Zn(NO<sub>3</sub>).6H<sub>2</sub>O aqueous solution was used as an electrolyte and depositions temperature were kept at 72°C for the period of the depositions. Cyclic voltammetry experiments were performed to determinate the cathodic potential ranging for electrodeposition. After that, the cathodic potential ranging from -0.8 to -1.16 V were selected. Characterization of polycrystalline ZnO films was realized using X-ray diffraction (XRD), UV-vis spectrophotometer and scanning electron microscopy (SEM) methods .XRD results shown that all films formed in hexagonal crystal structure and crystallite sizes of the all films are approximately 46 nm. The energy band gaps of the ZnO films are from 3.50 to 3.56 eV. It was understood from the SEM images that the morphology of polycrystalline ZnO films depends greatly on the cathodic potential of depositions. Also various morphological structure was found such as slicely, lamellar and lace like structure.

**Keywords:** ZnO, Cathodic potential, Energy Band Gap

### Farklı katodik potansiyelerde Zn (NO<sub>3</sub>) .6H<sub>2</sub>O sulu çözeltisi kullanılarak elektrodepozisyon yöntemi ile elde edilen ZnO filmlerin bazı fiziksel özellikleri

### ÖZ

Farklı katodik potansiyelerde ITO kaplı cam alt tabaka üzerinde elektrokimyasal depozisyon ile hazırlanan polikristal ZnO filmler incelenmiştir. Tüm deneylerde, Zn (NO<sub>3</sub>) .6H<sub>2</sub>O sulu çözeltisi elektrolit olarak kullanılmıştır ve depozisyon sıcaklığı depozisyon boyunca 72°C tutulmuştur. Dönüşümlü voltametri deneyleri elektrodepozisyon için katodik potansiyel aralığının tespiti için yapılmıştır. Bundan sonra, -0.80 V'den 1,16 V'ye kadar artarak değişen katodik potansiyel aralığı seçilmiştir. Polikristal ZnO filmlerin karakterizasyonu X-ışını kırınımı (XRD), UV-vis spektrofotometre ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. XRD sonuçları, tüm filmlerin altıgen kristal yapısında olduğunu ve tüm filmlerin yaklaşık olarak 46 nm tane büyüklüğünde oluşturulmuş olduğunu göstermiştir. ZnO filmlerin enerji bant aralığı 3.50 eV ile 3.56 eV aralığında değişmektedir. Polikristalin ZnO filmlerin morfolojisi büyük ölçüde elektrokimyasal depozisyon işleminin katodik potansiyeline bağlı olduğu SEM görüntülerinden anlaşılmaktadır. Ayrıca dilim şeklide, pullu ve dantele benzeyen çeşitli morfolojik yapılar bulunmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** ZnO, katodik potansiyel , Enerji band aralığı

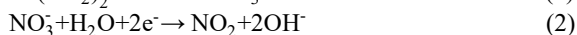
\* Sorumlu Yazar / Ayça Kıyak Yıldırım

<sup>1\*</sup> Ayça Kıyak Yıldırım, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Meslek Yüksek Okulu, Motorlu Araçlar ve Ulaştırma Teknolojisi Bölümü Otomotiv Teknolojisi Programı, [bilecik-ayca.kiyak@bilecik.edu.tr](mailto:bilecik-ayca.kiyak@bilecik.edu.tr)

<sup>2</sup>Barış Altıokka, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Meslek Yüksek Okulu, Elektrik ve Enerji Bölümü Elektrik Enerjisi Üretim, İletim ve Dağıtım Programı, [bilecik-baris.altiokka@bilecik.edu.tr](mailto:bilecik-baris.altiokka@bilecik.edu.tr)

## 1. INTRODUCTION

Zinc oxide (ZnO) is a non-toxic and has wide bandgap semiconductor which is  $E_g = 3.20$  eV also it has natural n-type electrical conductivity [1]. ZnO films have been growth vary different techniques like RF magnetron sputtering, molecular beam epitaxy, metal organic chemical vapour deposition, pulsed laser deposition and spray pyrolysis, sol-gel [2]. plasma-assisted molecular beam epitaxy and electrodeposition [3]. Zinc oxide is one of the most encouraging materials for nanotechnology owing to its range of prospective applications such as sensors, photovoltaic cells, light-emitting diodes and nanogenerators [4]. As another synthesis methods, electrochemical deposition represents the advantage of having low temperature processing, allows various substrate shapes and controllable film thickness. [1]. The mechanisms of oxide deposition with ZnO film committed by Izaki are revealed by following reactions equations [5].



Conductive materials such as indium tin oxide (ITO) must be used for occurring these reactions. In consequence of that the conductive materials have to be very clean. If conductive material is dirty, these reactions will not come off.

## 2. MATERIAL AND METHOD

In this study, polycrystalline ZnO films were produced by electrodeposition from aqueous solutions composed of 0.01 M Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. The pH value of aqueous solution was measured by a pH meter and it was adjusted to be 6.22. The final solutions were kept at constant value of  $70 \pm 2^\circ\text{C}$  temperature during the deposition. Throughout the depositions aqueous solutions were bubbling with oxygen by passing oxygen through the growth cell. IVIUM VERTEX Potentiostat/Galvanostat system with conventional three electrode cell with counter electrode, a platinum wire and a saturated calomel reference electrode was used for electrodeposition. ITO coated glass substrates having sheet resistance of  $25 \Omega/\text{cm}$  with an effective deposition area of  $1.65 \text{ cm}^2$  were used as the working electrode for the electrodeposition of ZnO films. Prior to the deposition, ITO coated glass substrates were washed thoroughly with acetone and subsequently deionized water then being cleaned ultrasonically after that they were given up for drying under ambient condition. An Ag/AgCl saturated electrode was employed like as the reference electrode, a platinum wire the counter electrode to electrodeposition of ZnO thin films. Electrodepositions were exerted potentiostatically with stirring 600 rpm at different cathodic potentials between -0.80 V and 1.16 V (versus Ag/AgCl) for 30 minute of deposition time. The optical properties of the films were ascertained with using absorbance measurements which were acquired by UV-vis spectrophotometer at wavelength 300nm and 600nm. The structural analyses of the films were realized by using XRD. The morphological properties of the films were examined by a SEM.

## 3. CONCLUSIONS AND DISCUSSION

### 3.1. XRD Analysis of the ZnO Films

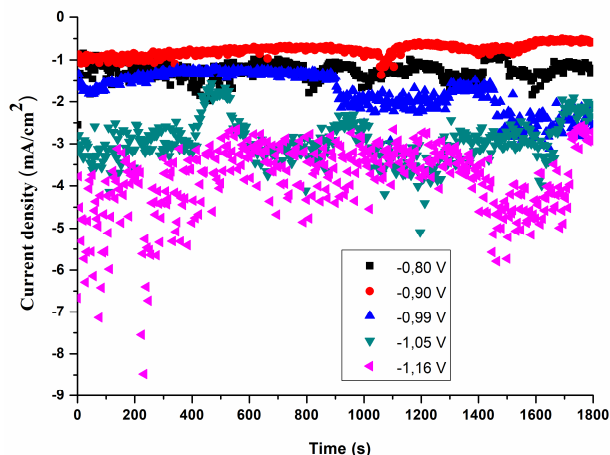
The current density curves during the electrodeposition process are demonstrate in Figure. 1. Whole these curves were used to calculate of film thicknesses. These films thickness can be account using the Faraday's law which is dedicated the following formula:

$$t = \frac{1}{n.F.A} \left( \frac{Q.M}{\rho} \right) \quad (5)$$

where F is Faraday's number, n is the number of electrons transferred, Q is the charge pending the electrodeposition process, A is the area of the electrode, M is 81.4 g/mol and  $\rho$  is the density ( $5.6 \text{ g/cm}^3$ ) [6]. Actually, these thicknesses are the some rough values due to the current efficiency during the electrodeposition process is reputed to be 100%. Because of the touch the film thicknesses additionally were calculated gravimetric method. The calculated film thicknesses are given in Table 1. If Table 1 perused, the film thicknesses are increased depend on the increasing cathodic potential excepted thicknesses of the film obtained in -0.90 V cathodic potential.

**Table 1** The thicknesses, crystallite sizes and band gap of the ZnO films

Experiment	-0.80V	-0.90V	-0.99V	-1.05V	-1.16V
Thicknes(nm)	1727	1067	2438	4054	5322
Crystallite size (nm)	45	46	44	47	48
Bandgap (eV)	3.56	3.53	3.56	3.51	3.50



**Figure 1.** The current density versus time of ZnO films

Figure. 2 shows the X-ray diffraction patterns of ZnO films. It indicate seven peaks and these peaks are due to the diffraction of (010), (002), (011), (012), (110), (013) and (112) planes. All the diffraction compatible to ASTM card which is the hexagonal structure of ZnO and is indexed number of (98-006-5122). Also, the films which are obtained in -0.90 V and -0.99



V cathodic potentials have the diffraction of (010) planes which compatible to ASTM card is indexed number of (98-016-3380) are to identified. Additionally, the film which is produced by 1,16 V cathodic potentials has the diffraction of (010) planes which well-match ASTM card is indexed number of (98-016-3380) is to be determinate.

The peak intensities of the films acquired in 1.16 V and -1.05 V cathodic potentials are very higher than that of the other films. The results of XRD pattern shows the films which are obtained in all cathodic potentials have only one intense diffraction peak that indwell at average 34° demonstrating that (002) is the preferential crystal orientation.

On account of apprising the preferred orientation of ZnO films the texture coefficient (TC) is utilized and calculated the following equation.

$$TC(hkl) = \frac{\frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}}{\left(\frac{1}{N}\right)\left[\sum N \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}\right]} \quad (6)$$

where TC(hkl) is the texture coefficient of the (hkl) plane, I is the measured intensity, I<sub>0</sub> is standard intensity JCPDS and N is the number of diffraction peaks [7]. The calculated texture coefficient of the films, peak angles of the films and intensity of the films which is related to the diffraction of plane obtained in all films were given in Table 2 and the TC of the films demonstrate that preferred orientation of the all films is (002) plane except the film which is produced by 1,16 V cathodic potential.

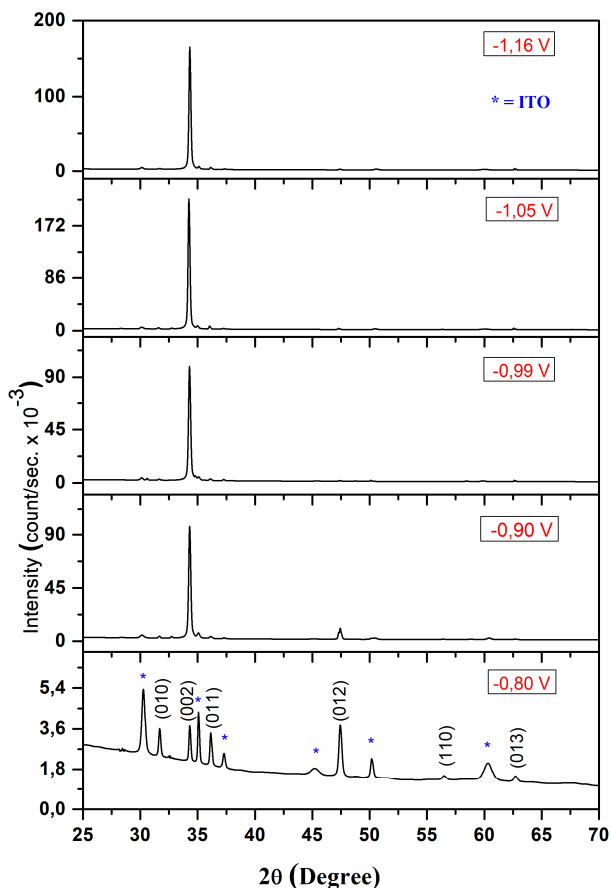


Figure 2. X-ray diffraction patterns of the ZnO films

The average crystallite sizes of the ZnO films were interpreted from using the full width at half maximum (FWHM), corrected by the XRD line broadening applying the Scherrer method that is revealed by the following equation.

$$CS = \frac{K \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \quad (7)$$

where 2θ is the position of peak center, λ is the wavelength of X-ray radiation (1.54056 Å), β is the full width at the half maximum of peak height (in degrees) [8]. The crystallite sizes of the film are given in Table 1. As the cathodic potential was increased the crystallite size is nearly same. It was concluded that increasing cathodic potential don't effect crystallite sizes.

**Table 2.** The calculated texture coefficient, peak angles and intensity of the films

Experiment	2θ	Intensity (counts/sec)	I/I <sub>0</sub>	TC	(hkl)
-0.80 v	31.661	3545	96.56	1.04	(010)
	34.287	3642	99.19	1.07	(002)
	36.133	3406	92.76	1.00	(011)
	47.391	3671	100	1.08	(012)
	56.829	1357	36.97	0.40	(110)
62.670	1424	38.77	0.42	(013)	
Experiment	2θ	Intensity (counts/sec)	I/I <sub>0</sub>	TC	(hkl)
-0.90 V	31.635	4188	4.32	0.21	(010)
	32.727	4032	4.16	0.20	(010)
	34.313	96883	100	4.78	(002)
	36.133	3930	4.06	0.19	(011)
	47.443	10766	11.11	0.53	(012)
62.627	1819	1.88	0.09	(013)	
Experiment	2θ	Intensity (counts/sec)	I/I <sub>0</sub>	TC	(hkl)
-0.99 V	31.635	3103	3.14	0.16	(010)
	32.701	4271	4.32	0.23	(010)
	34.287	98920	100	5.22	(002)
	36.107	3390	3.43	0.18	(011)
	47.365	1855	1.88	0.10	(012)
62.601	2124	2.15	0.11	(013)	
Experiment	2θ	Intensity (counts/sec)	I/I <sub>0</sub>	TC	(hkl)
-1.05 V	31.557	4730	2.19	0.14	(010)
	34.235	216051	100	6.31	(002)
	36.029	7223	3.34	0.21	(011)
	47.261	3528	1.63	0.10	(012)
	56.335	2062	0.95	0.06	(110)
62.549	4020	1.86	0.12	(013)	
67.645	1991	0.92	0.06	(112)	
Experiment	2θ	Intensity (counts/sec)	I/I <sub>0</sub>	TC	(hkl)
-1.16 V	31.661	3702	2.25	0.12	(010)
	34.313	164827	100	5.45	(002)
	36.133	4935	2.99	0.16	(011)
	47.365	2808	1.70	0.09	(012)
	62.627	3565	2.16	0.12	(013)
67.671	1685	1.02	0.06	(112)	

The residual strains (macro strain) of the acquired film in the c axis were calculated following formula:

$$\epsilon_{avr} = \frac{\beta}{4 \tan \theta} \quad (9)$$

where  $\epsilon_{avr}$  is average strain,  $\beta$  is full width at high maximum and  $\theta$  is the diffraction angle [9]. The stress ( $\sigma$ ) in the ZnO films was revealed using the following equation.

$$\sigma = \frac{2C_{13}^2 - C_{33}(C_{11} + C_{12})}{2C_{13}} \times \epsilon_{mac} \quad (10)$$

where  $C_{11} = 209.7$  GPa,  $C_{12} = 121.1$  GPa,  $C_{13} = 105.1$  GPa and  $C_{33} = 210.9$  GPa are the elastic stiffness constants of bulk ZnO [10]. Dislocation density is to be descriptive of the length of dislocation line per unit volume of the crystal. The dislocation density of belonging ZnO films were calculated utilization the following equation.

$$\rho = \frac{\sqrt{1 - \lambda e^2}^{1/2}}{d \cdot cs} \quad (11)$$

Where  $(e^2)^{1/2}$  is the micro strain and  $d$  is the interplanar spacing [11]. The micro strains, macro strains, average strains,

stresses and dislocation densities of the all films are demonstrated in Table 3. Meanwhile RMS strain (micro strain) values of the films acquired are between 1.95 and 2.43 which is stand for cathodic potentials reduces micro strain values. The residual strain of the film obtained at -0.80 V cathodic potentials is very high check against with the residual strain of the other films. It is seen that the dislocation density and micro strain of the film obtained at -0.80V are higher than that of the other films. Therefore, it can be say that this film has poor crystallization. The stress of the produced film can be investigated after that investigation it was latch onto the film which is produced by 1.16 V and -0.80 V have highest and lowest stress respectively.

**Table 3.** The micro strains, macro strains, average strains, stresses and dislocation densities of the ZnO films

Experiment	-0.80 V	-0.90 V	-0.99 V	-1.05 V	-1.16 V
d (Å)	1.920	2.615	2.617	2.620	2.614
a (Å)	3.019	3.266	3.162	3.272	3.264
c (Å)	5.229	5.230	5.233	5.241	5.229
FWHM (°)	0.213	0.207	0.218	0.201	0.197
RMS Strain $\langle e^2 \rangle^{1/2} \times 10^{-3}$	2.43	2.34	2.34	1.95	1.95
ResidualStrain Makro Strain $\times 10^{-3}$	18.14	5.95	5.41	6.87	4.59
AverageStrain $\times 10^{-3}$	2.12	2.93	3.08	2.85	2.78
DislocationDensity $\times 10^{+16}(\text{Line}/\text{m}^2)$	1.98	1.39	1.45	1.24	1.22
Stress GPa	-4.22	-1.39	-1.26	-1.60	-1.07

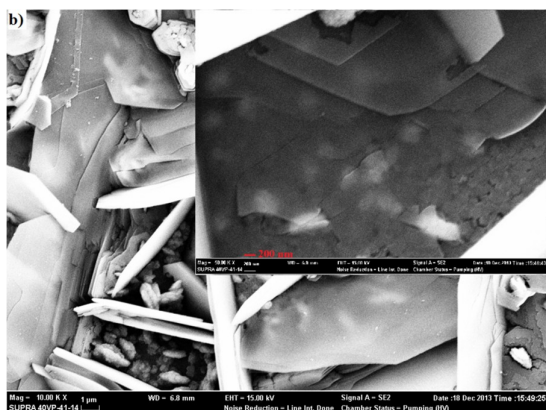
### 3.2. Surface Morphologies of the Films

Morphological properties of the films were perused by a SEM with coated platinum. The surfaces were magnified 10000X and 50000X and were given in Fig. 3 together respectively for different cathodical potential.

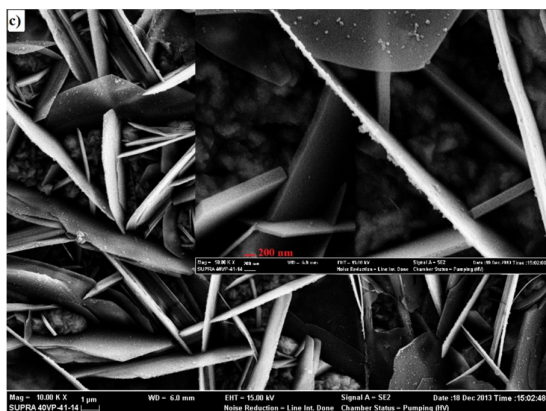
In the literature ZnO generally form in rods structure. But in this study surfaces weren't covered rods. The surfaces were covered slice like ZnO crystals. Under this slice like structure there are lamellar like structures. It may be important that when surface areas of the films increase, it can be suitable for gas sensors.



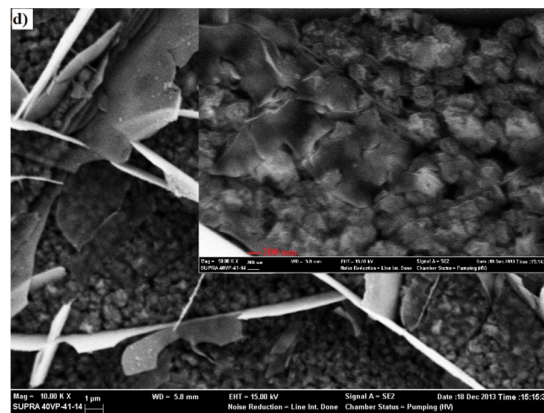
**Figure 3a.** Relatively low (10000X) and high (50000) magnification top-view SEM images of ZnO films obtained in -0.80 V



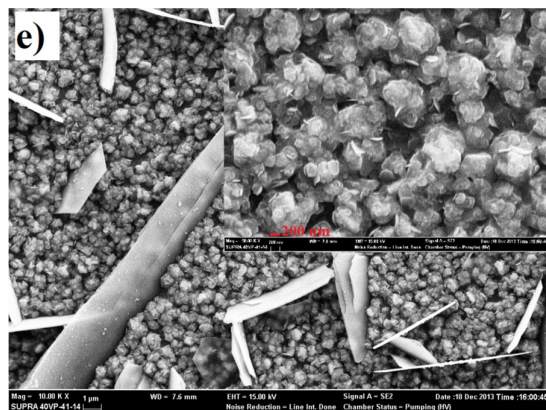
**Figure 3b.** Relatively low (10000X) and high (50000) magnification top-view SEM images of ZnO films obtained in -0.90 V



**Figure 3c.** Relatively low (10000X) and high (50000) magnification top-view SEM images of ZnO films obtained in -0.99 V



**Figure 3d.** Relatively low (10000X) and high (50000) magnification top-view SEM images of ZnO films obtained in -1.05 V



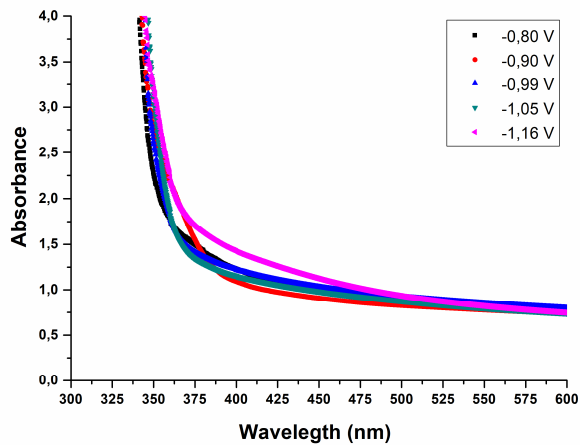
**Figure 3e.** Relatively low (10000X) and high (50000) magnification top-view SEM images of ZnO films obtained in -1.16 V

### 3.3. Optical Properties of the ZnO Films

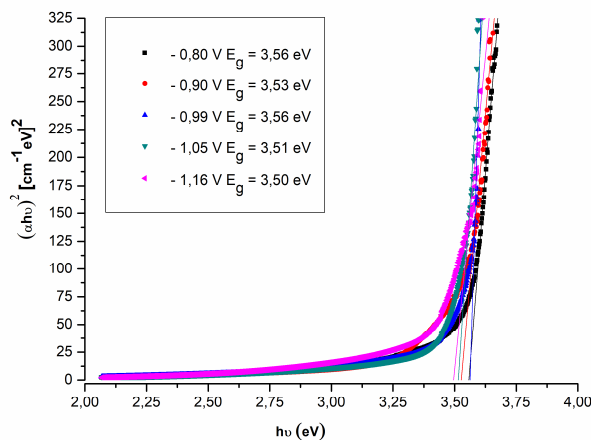
The optical properties of the films were researched by using absorbance measurements at wavelength from 300 nm to 600 nm. The absorbance measurements versus wavelength of the films are demonstrated in Fig. 4. The films obtained at different cathodic potentials shown that have strong absorber features at under wavelength of 342nm. Fig 5 is indicated the transmittances of the ZnO films . It is clearly seen from the Fig. 5 that the ZnO films shows relatively low transmittance. The cause for this situation can be resulted from high surface roughness. The optical band gaps of the films for direct allowed transition were declared Tauc relation which is notified following equation

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (12)$$

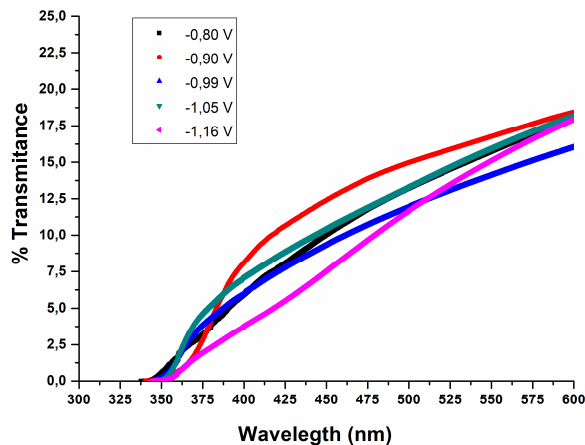
where A is a constant,  $h\nu$  is the photon energy,  $E_g$  is the band-gap,  $\alpha$  is the absorption coefficient [12,13]. Fig. 6 is demonstrated the Tauc plots of the produced films The band gaps were computed to using graphical plot of  $(\alpha h\nu)^2$  towards  $h\nu$  indicated in Fig 6. The extrapolation of the curves is obtained the energy axis which is indicated between 3.50 eV and 3.56 eV for ZnO films which are represented in Table 1. These band gaps values didn't devise any relationship intermediate to the band gaps and cathodic voltages.



**Figure 4.** Optical absorption spectra of the ZnO films obtained in -0.80 V cathodic potential to -1.16 V, the wavelength range from 300 to 600 nm.



**Figure 5.** Plots of  $(\alpha h\nu)^2$  vs.  $h\nu$  for the ZnO films obtained in -0.80 V cathodic potential to -1.16 V



**Figure 6.** Optical transmittance spectra of the ZnO films obtained in -0.80 V cathodic potential to -1.16 V, the wavelength range from 300 to 600 nm.



#### 4. CONCLUSION

In this work ZnO films were obtained by electrodeposition at different cathodic potentials ranging from -0.8 V to -1.16 V. The final solutions were saturated with oxygen during the depositions so rod-like structures weren't obtained. Because of the fact that ZnO widely uses gas sensor, it was important that ZnO didn't obtain rod-like structures. ZnO crystals were formed in slice-like structures. Therefore, surface roughnesses were increased and ZnO films were suitable for gas sensors. It was seen from the XRD pattern that as cathodic potentials increased, the peak intensities increased and XRD pattern revealed all films formed in hexagonal crystal structure. The bandgap of the films was estimated by using Tauc plot. The bandgap of the films varied between 3.50 and 3.56 eV.

#### REFERENCES

- [1] J. Wellings, N. Chaure, S. Heavens ve I. Dharmadasa, "Growth and characterisation of electrodeposited ZnO thin films", *Thin Solid Films*, vol.516, pp. 3893-3898, 2008.
- [2] D. A. Hamdane Chettah, "Effect of the electrochemical technique on nanocrystalline ZnO electrodeposition, its", *Thin Solid Films*. vol. 537, pp. 119-123, 2013.
- [3] Q. Wang, Q. Cao, X. Wang, B. Jing, H. Kuang and L. Zhou, "A high-capacity carbon prepared from renewable chicken feather biopolymer for supercapacitors", *Journal of Power Sources*, vol. 225, pp. 101-107, 2013.
- [4] A. Azizi, M. Khelladi, L. Mentar and V. Subramaniam, "A study on Electrodeposited of Zinc Oxide Nanostructures", *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, vol. 24, no.1, pp. 153-159, 2013.
- [5] C. Lin, . H. Lin, J. Li and X. Li, " Electrodeposition preparation of ZnO nanobelt array films and application to dye-sensitized solar cells", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 462, pp. 175–180, 2008.
- [6] M. Va'zquez and M. Berruet, "Electrodeposition of single and duplex layers of ZnO with different morphologies and electrical properties", *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 13, pp. 239-244, 2010.
- [7] J. A. R. Márquez ve C. M. B. Rodr, " Effect of Surface Morphology of ZnO Electrodeposited on Photocatalytic Oxidation of Methylene Blue Dye Part I: Analytical Study", *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 6, pp. 4059-4069, 2011.
- [8] R. Bhowmik, M. N. Murty and E. S. Srinadhu, "Magnetic modulation in mechanical alloyed Cr<sub>1.4</sub>Fe<sub>0.6</sub>O<sub>3</sub>", *PMC Physics B.*, pp. I : 20., 2008.
- [9] A. H. Mundher, "Preparation and characterization ZnO nanoparticles and study of morphology at high

- temperature”, Iraqi Journal of Physics, vol. 10, no. 18, pp. 17-23, 2012.
- [10] M. Chaari, A. Matoussi and . Z. Fakhfakh, “Structural and Dielectric Properties of Sintering Zinc Oxide Bulk Ceramic”, Materials Sciences and Application, vol. 2, pp. 765-770, 2011.
- [11] T. Mahalingam, V. S. John and L. S. Hsu, “Microstructural Analysis of Electrodeposited Zinc Oxide Thin Films”, Journal of New Materials for Electrochemical Systems, vol. 10, pp. 9-14, 2007.
- [12] A. M. Palve and S. S. Garje, “Preparation of Nanostructured Zinc Oxide from Single Source Precursors”, Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry, vol. 40, pp. 153–156, 2010.
- [13] M. Yilmaz, D. Tatar, . E. Sonmez ve . C. Ci, “Investigation of Structural, Morphological, Optical, and Electrical Properties of Al Doped ZnO Thin Films Via Spin Coating Technique”, Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry, vol. 46, pp. 489-494, 2016.

	<b>SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ</b> <i>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</i>		
	e-ISSN: 2147-835X <b>Dergi sayfası:</b> <a href="http://dergipark.gov.tr/saufenbilder">http://dergipark.gov.tr/saufenbilder</a>		
	<u>Geliş/Received</u> 01-12-2016 <u>Kabul/Accepted</u> 23-04-2017	<u>Doi</u> 10.16984/saufenbilder.270709	

## Ammonia adsorption kinetics on substituted phthalocyanine thin film

Çiğdem Oruç<sup>1\*</sup>, Ahmet Altındal<sup>2</sup>

### ABSTRACT

The sensing performance of 2(3),9(10),16(17),23(24)- tetrakis-[4-nitro-2-(octyloxy)phenoxy]phthalocyaninato zinc(II) thin film towards ammonia and the influence of relative humidity on it were studied. The results show that the exposure to ammonia gas leads to an increase in sensor current, which is unexpected because of the strong electron donating character of ammonia and p-type semiconductivity of phthalocyanine. This unexpected behavior is related to the change in electronic band structure of the Pc molecule. It was observed that relative humidity enhances the ammonia adsorption. Several adsorption kinetics model were employed to represent the ammonia adsorption on the sensor surface. Analysis of the experimental data indicated that a simple adsorption model can be used to represent our adsorption system.

**Keywords:** ammonia sensor, adsorption kinetics, response time

## Substitute ftalosiyenin yüzeyinde amonyak adsorpsiyon kinetiği

### ÖZ

2(3),9(10),16(17),23(24)- tetrakis-[4-nitro-2-(octyloxy)phenoxy]phthalocyaninato zinc(II) ince filmin amonyak algılama performansı ve nisbi nemin amonyak algılama özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Sonuçlar filmin amonyak gazına maruz bırakılması durumunda, amonyak'ın kuvvetli bir elektron verici ve ftalosiyenin bileşiklerinin de p-tip yarıiletken özellik göstermelerine rağmen, beklenmedik bir şekilde iletkenliğinin arttığını göstermiştir. Ortamdaki nisbi nem oranının amonyak adsorpsiyonunu iyileştirdiği gözlemlenmiştir. Sensör yüzeyindeki amonyak adsorpsiyonunu temsil etmek üzere birkaç farklı kinetik model test edilmiş ve, adsorpsiyon sistemini temsil etmek üzere basit bir adsorpsiyon modelinin kullanılabileceği görülmüştür.

**Anahtar kelimeler:** amonyak sensörü, adsorpsiyon kinetiği, cevap süresi.

\* Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Çiğdem Oruç

1 Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, İstanbul- [oruc@yildiz.edu.tr](mailto:oruc@yildiz.edu.tr)

2 Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, İstanbul- [altindal@yildiz.edu.tr](mailto:altindal@yildiz.edu.tr)

## 1. INTRODUCTION

Because of its importance in formation of air pollutant aerosols and high toxic nature, the detection of low level concentrations of ammonia (NH<sub>3</sub>) gas is crucial in many fields [1,2]. Due to their suitability for nano sized production and high sensitivity metal-oxide semiconductors such as, CuO [3], ZnO [4], and WO<sub>3</sub> [5] are considered to be the best sensing element for NH<sub>3</sub> sensor applications. Although significant improvement in sensing performance of metal-oxide based sensors have been achieved, the operating temperature of these sensors is still high, which limits their gas sensing application [6-8]. The development and synthesis of novel materials for ammonia gas detection at room temperature is therefore urgent.

More recently, it has been indicated that molecular materials have a good potential as an alternate to the inorganic counterparts in many fields, especially for sensing applications [9, 10]. In this regard, the use of organic material in sensing device seems to be promising for achieving significant device performance at low temperatures. This has opened a new opportunity of replacing conventional inorganic sensing layers by the organic ones. As an organic compound, phthalocyanines (Pcs) and their substituted derivatives has gained more attention in gas sensing devices because of their chemical stability, various possible synthetic modifications, and unique electrical properties [11-13]. It is well established that their gas sensing properties are extremely sensitive to the presence and position of substituent groups [14,15]. Relative humidity is one of the most important factor in reliable sensor design because it can interact both the sensor surface and analyte molecules. Although the sensing capability of Pc compounds have intensely been studied, related work especially the influence of relative humidity (RH) on ammonia sensing abilities of phthalocyanine has been relatively few [16].

In this work, the determination of the ammonia sensing properties and the influence of RH on the adsorption kinetics onto peripherally substituted zincphthalocyanine (ZnPc) thin film were aimed. Ammonia adsorption onto the Pc compound was analysed using various adsorption kinetic models including Elovich equation, Ritchie's equation, first-order equation and an adsorption-desorption model.

## 2. EXPERIMENTAL (DENEYSEL)

2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-[4-nitro-2-(octyloxy)phenoxy]phthalocyaninato zinc(II) (**1**) (Fig. 1) was selected as ammonia sensing layer. The synthesis details of the sensing layer can be found in [17]. Briefly, a mixture of 0.168 g 4-(4-nitro-2-(octyloxy)phenoxy)phthalonitrile, 0.094 g Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> and 4 mL of dimethylformamide (DMF) was stirred at 180 °C for 6 h under nitrogen atmosphere. After adding 5 mL of methanol at room temperature, the product was filtered off and then washed several times, first with methanol, then with acetonitrile and acetone. The crude product was isolated by silica gel column chromatography with chloroform as the eluent. Column chromatography was used for purification of the complexes. The compound was characterized by FT-IR, UV/Vis, NMR and mass spectra. In ammonia sensing experiment, photolithographically patterned interdigital Au micro electrodes was used as transducer. Thin

film of the sensing layer was prepared on the transducer surface by spin coating method. The spin coating process was carried out by spinning of 0.2 mL tetrahydrofuran (THF) solution of **1** at 1500 rpm for 100 s. In order to be sure that the residual solvent completely removed the film was dried at 90 °C for 75 min. The ammonia sensing properties of the film was examined by measuring sensor current as the concentration of the ammonia gas in the nitrogen carrier gas was increased from 300 ppm to 2000 ppm at room temperature. The sensing experiments were carried out by exposing the sensor to ammonia gas for 20 min, followed by nitrogen purge for another 20 min.

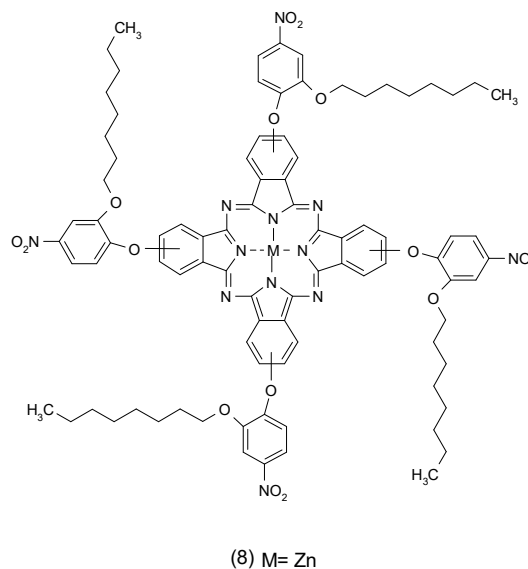


Figure 1. The chemical structure of the studied zinc(II) phthalocyanine (İncelenen Çinko (II) ftalosiyininin moleküler yapısı)

## 3. RESULTS and DISCUSSION (SONUÇLAR VE TARTIŞMA)

### 3.1. Effect of RH on Ammonia Sensing (RH'nin Amonyak Algılamaya Etkisi)

It is well known for a long time that the interaction between a gas molecule and the surface of a solid results in detectable changes in physical properties of the solid. It is also well known that the kinetics of these interactions strongly depend on the nature of the solid surface and the chemistry of the gas. The ammonia sensing performance of the **1** coated sensor was examined by measuring the changes in sensor current as function of exposure time for different concentrations of ammonia gas between 300 - 2000 ppm and in various RH levels. It was found that the exposure to ammonia gas leads to an increase in sensor current (Fig. 2), which indicate that charge transfer take place between Pc and ammonia gas molecules. Fig. 2 also shows that the increase in sensor current is reversible, when the sensor surface purged with dry nitrogen the sensor current was returned its initial value. It should be mentioned here that the observed response characteristic, increase in sensor current in ammonia, is not an expected behavior because of the well known p-type semiconducting character of the metallophthalocyanines [18,19] and good electron donating character of ammonia. Actually, the interactions mechanism between the gas and Pc

molecules is very complex phenomena and contains many physico-chemical processes. The molecular orbital structure of the Pc molecule is the most critical parameter in determining the nature of the interaction mechanism. The presence of the conjugated  $\pi$ -electron system and the metal ion within the Pc framework play roles in the position of HOMO and LUMO levels and the adsorption process. In the case of substituted phthalocyanine, as in our case, the substituents acts another adsorption site for analyte molecules.

For enhanced p-type conductivity of the Pc film, an electron transfer from Pc ring to ammonia gas should take place when the ammonia molecules adsorbed onto the sensing layer. Due to the above mentioned reason, it seems that the transfer of an electron from the Pc to ammonia is more difficult. Therefore, it can be concluded that electron withdrawing functional 4-nitro-2-(octyloxy)phenoxy groups are responsible for the observed increase in sensor current. The observed ammonia response of the sensor can be attributed to the drastic change in electronic band structure of the Pc molecule with the addition of 4-nitro-2-(octyloxy)phenoxy groups, leading to n-type semiconductor behavior of the Pc investigated. This inversion of the conduction type affects the interaction and the charge transfer mechanisms. This conclusion is in agreement with the earlier studies on molecular orbital structure and gas sensing properties of organic compounds [20, 21].

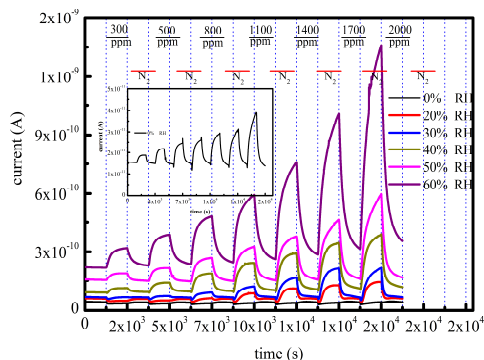


Figure 2. Time dependence of the sensor current exposed to various concentration of ammonia at indicated RH levels. Inset shows the response-recovery characteristic of the sensor at 0% RH (Sensörün gösterilen RH koşullarında, farklı konsantrasyonlardaki amonyak buharına tutulması durumunda akımın zamanla değişimi)

From the close analysis of the Fig. 2, how the RH level effect the baseline current and sensing performance of the sensor will be clear. At a first glance, Fig. 2 shows that the RH leads to an increase in base line current and the sensitivity of the coating material. It reveals that more attention should be paid to interpret the effect of RH on the sensing behavior. It should be outlined that the adsorption of water molecules on an organic surface is based mainly on the formation of hydrogen bonded bridges between the water molecules and the surface functional groups of the adsorbent. The adsorbed water molecules in the film can also effect the surface roughness by occupying voids. The combined influence of these effects lead to formation of more ordered film with high charge carrier mobility and higher base line current in RH atmosphere.

The effect of the RH level on the sensing performance of the 1 coated sensor was explored to sensitivity, response and recovery times. As usually used in sensor literature, the sensitivity,  $S$ , of the sensor was defined as

$$S = \frac{(I_g - I_N)}{I_N} \quad (1)$$

where  $I_g$  is the current in the presence of gas,  $I_N$  stands for the sensor current in carrier gas. The effect of the ammonia concentration on the sensor sensitivity at different RH levels is shown in Fig.3. It is clear that the sensitivity increases with increasing ammonia concentration. An increase in sensitivity with increasing RH level is also clear. It was found that the sensitivity at 60% RH level is 3.3 and is almost approximately 8 order of magnitude higher than that of the sensitivity at 0% RH for the same concentration of ammonia (2000 ppm). From the analysis of the slopes of the sensitivity-concentration curves (the equation of the curves after linear fitting is shown inset of the Fig.3), it was found that for RH levels  $\geq 20\%$  the slopes of the curves remain in the same range whatever the RH level is.

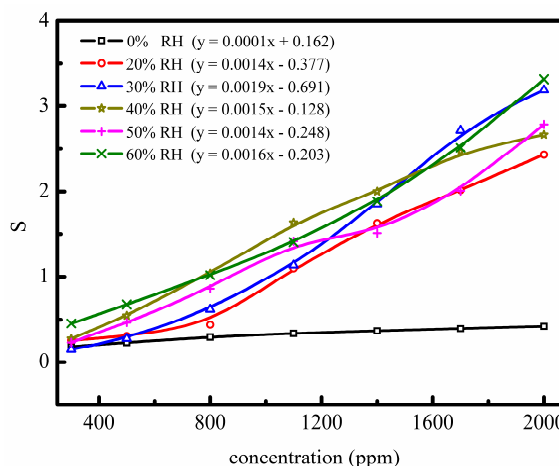


Figure 3. Sensor sensitivity as function of ammonia concentration for various RH levels (Değişik RH koşullarında sensör duyarlılığını amonyak konsantrasyonu ile değişimi)

In order to make clear the effect of the RH on the ammonia sensing performance of the Pc film, response and recovery times were evaluated from the measured response and recovery characteristic of the sensor. The variation of the response time, which is defined as it passed the sensor current to reach 90% of its maximum in the presence of ammonia gas, with ammonia concentration at indicated RH levels is shown in Fig. 4 (a). The recovery time is defined as the time require the sensor current return to 10% below its base line value after exposure carrier gas and its concentration dependence is shown in Fig. 4 (b). The lowest value of the response time was observed for 500 ppm ammonia at 50% RH level. In general, it was observed that the response time is an increasing function of ammonia concentration. On the other hand, the recovery time is a decreasing function of ammonia concentration. The sensor showed the quickest recovery for 2000 ppm ammonia at 40% RH. On a close analysis of the response and recovery time plots, it becomes clear that there is no considerable effect



of the RH on the response time. But, the recovery time of the sensor strongly depend on the RH level, it shortened significantly with increasing RH level.

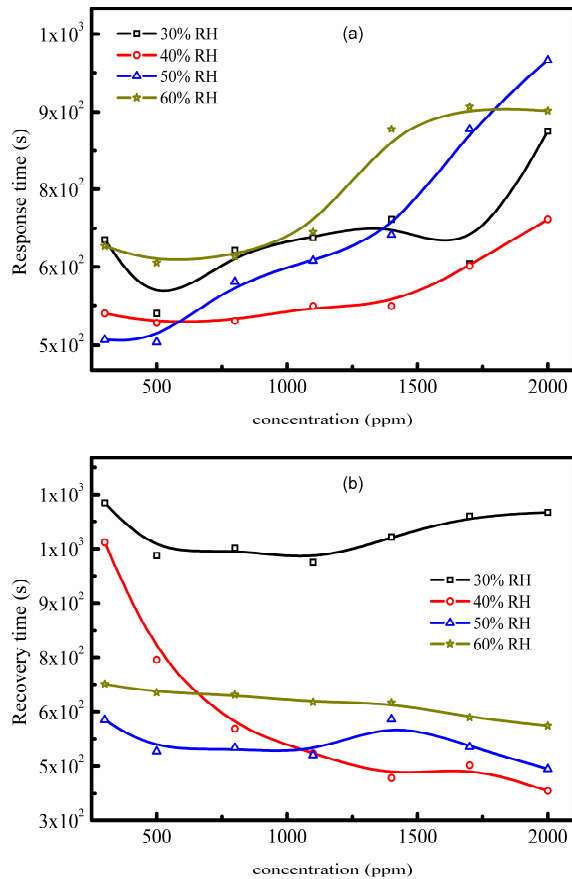


Figure 4. Concentration dependence of the response and recovery times at selected RH levels (Gösterilen RH koşullarında, cevap ve geri dönüşüm sürelerinin konsantrasyona bağlılığı)

### 3.2. Kinetics of Ammonia Adsorption (Amonyak Adsorpsiyon Kinetiği)

Adsorption kinetics describe the intensity of the adsorption process. The modelling of the adsorption data, either by theoretical or empirical equations, is essential for the practical design and operation of adsorption systems. Elovich empirical equation and first-order rate equation of Lagergren are commonly used to describe in adsorption system with heterogeneous solid surface. In this study, in addition to above mentioned kinetics models a simple adsorption-desorption model were employed in order to analyse ammonia adsorption data. Correlation coefficients (R<sup>2</sup>) were used as an indicator of the applicability of the models.

#### 3.2.1. Elovich Model (Elovich Modeli)

In Elovich model multilayer adsorption is assumed. It is the earliest one developed to investigate the adsorption mechanism onto heterogeneous solid. The differential form of this model is given by [22]

$$\frac{dC}{dt} = \alpha \exp(-\beta C) \quad (2)$$

where C is the amount of adsorption at time t,  $\alpha$  and  $\beta$  are the adsorption rate and desorption rate, respectively. If the Eq. (2) is integrated with the boundary conditions of ; C = 0 at t = 0 , and C = C at t = t, it becomes

$$C = \frac{1}{\beta} \ln [\alpha \beta t + 1] \quad (3)$$

As suggested by Chien and Clayton [23], with the assumption of  $\alpha \beta t \gg 1$ , then Eq. (3) can be rewritten as,

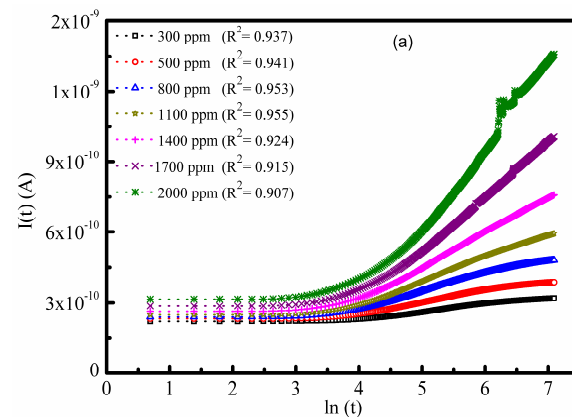
$$C = \frac{1}{\beta} \ln (t) + \frac{1}{\beta} \ln (\alpha \beta) \quad (4)$$

It seems that to relate the increase in sensor current to amount of adsorption (C) is reasonable. In this case Eq. (4) becomes,

$$I(t) = \frac{1}{\beta} \ln (t) + \frac{1}{\beta} \ln (\alpha \beta) \quad (5)$$

where I (t) represent time dependence of the sensor current during ammonia exposure. Eq. (5) suggests that the I(t) - ln (t) plots should give a line with single slope, without deviation linearity.

The applicability of Eq. (5) to our data were checked under constant RH level and constant concentration conditions. Fig. 5 (a) shows Elovich plots for various concentrations of ammonia at constant RH level (60% RH). Extracted values of correlation coefficients (shown inset of Fig. 5 (a)) was found in the range of 0.907–0.955, which means bad correlation. In Fig. 5 (b) we presented Elovich plots for a constant ammonia concentration (2000 ppm) at selected RH levels in order to see the effect of the RH level on the Elovich kinetics model. As is clear from Fig. 5 (b), the overall variation of the correlation coefficient reveals that Elovich equation is not an appropriate model to represent our adsorption system.



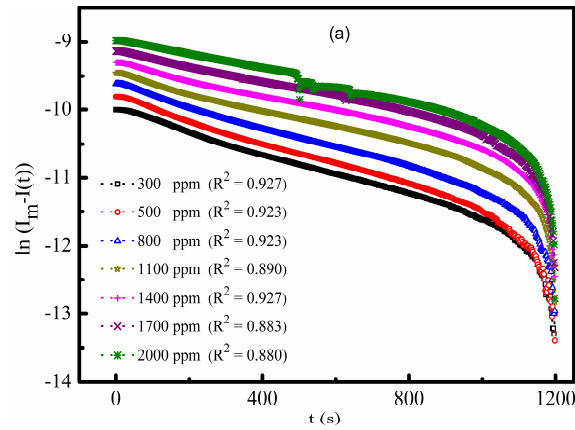
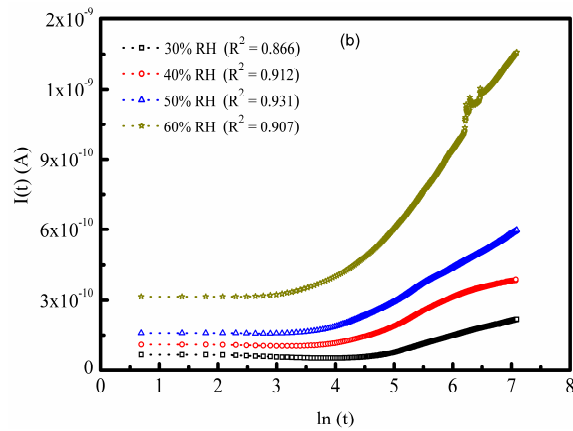


Figure 5. Elovich plots for constant RH (a) and constant ammonia concentration (b) ( (a) Sabit RH ve (b) sabit amonyak konsantrasyonu için Elovich çizimleri)

### 3.2.2. First Order Model (I. Derece Model)

In first order model, the rate occupation of active adsorption centre is assumed proportional to the number of unoccupied sites. The expression for the first order model in differential form can be given as [23],

$$\frac{dC_t}{dt} = h_a(C_e - C_t) \quad (6)$$

where  $C_e$  and  $C_t$  are the amounts of analyte vapor adsorbed at equilibrium and at any time  $t$ , respectively.  $h_a$  is the adsorption rate constant. When the Eq. (6) linearized with the appropriate boundary conditions, the following equation is obtained

$$\ln(C_e - C_t) = \ln(C_e) - \frac{h_a}{2.303} t \quad (7)$$

By assuming that the sensor current is proportional to the amounts of adsorbed toluene, Eq. (7) can be rewritten as,

$$\ln(I_m - I(t)) = \ln(I_m) - \frac{h_a}{2.303} t \quad (8)$$

where  $I_m$  stands the maximum steady-state sensor response. According to the Eq. (8), if the ammonia adsorption processes follow pseudo first order model, the plots of  $\ln(I_m - I(t))$  versus  $t$  should yield straight lines. Figure 6 (a) and 6 (b) shows a plot of the first-order model for various concentrations of ammonia between 300-2000 ppm at 60% RH level and for constant concentration (2000 ppm) of ammonia at different RH levels, respectively.

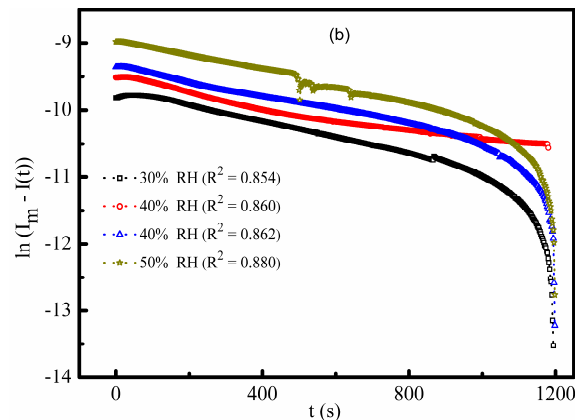


Figure 6. Pseudo-first order sorption kinetics of ammonia at 60% RH (a) for 2000 ppm ammonia at indicated RH levels (b) ( (a) %60 RH koşullarında (b) Gösterilen RH koşullarında 2000ppm pseudo I. Derece amonyak adsorpsiyon kinetiği)

### 3.2.3. Simple Adsorption Model (Basit Adsorpsiyon Modeli)

A simple adsorption model was proposed by Liu et al.[24]in order to determine the  $NO_2$  adsorption kinetics onto PbPc film. In this model it was assumed that there is only one type of adsorption site on the film surface. This model predicts that during adsorption stage the surface concentration of analyte molecules changes according to following equation

$$\frac{d\theta(t)}{dt} = k_a \theta_0 n - [k_a \theta_0 + k_d] \theta(t) \quad (9)$$

where  $k_a$  and  $k_d$  are the rate constant for adsorption and desorption, respectively,  $\theta_0$  represents the gas phase analyte concentration,  $n$  the total number of adsorption sites. If we assume that the change in sensor current is proportional to the adsorbed analyte molecules,  $\theta$ , then the Eq. (9) becomes,

$$\frac{di(t)}{dt} = k_a \theta_0 n - [k_a \theta_0 + k_d] i(t) \quad (10)$$

The applicability of Eq. (10) can now be checked by the plot of  $\frac{di}{dt}$  vs.  $i(t)$ . A set of  $\frac{di}{dt} - i(t)$  plots for room temperature

adsorption of ammonia at 60% RH level and 2000 ppm ammonia adsorption at various RH levels are shown in Figs. 7 (a) and (b), respectively. As can be seen from the Figs. 7 that  $\frac{di}{dt} - i(t)$  plots is linear in nature. It was found from the Fig. 7 that the calculated values of the correlation coefficient varies between 0.977 and 0.991. This confirms that simple adsorption-desorption model can be used to interpret the ammonia adsorption on the film of 1.

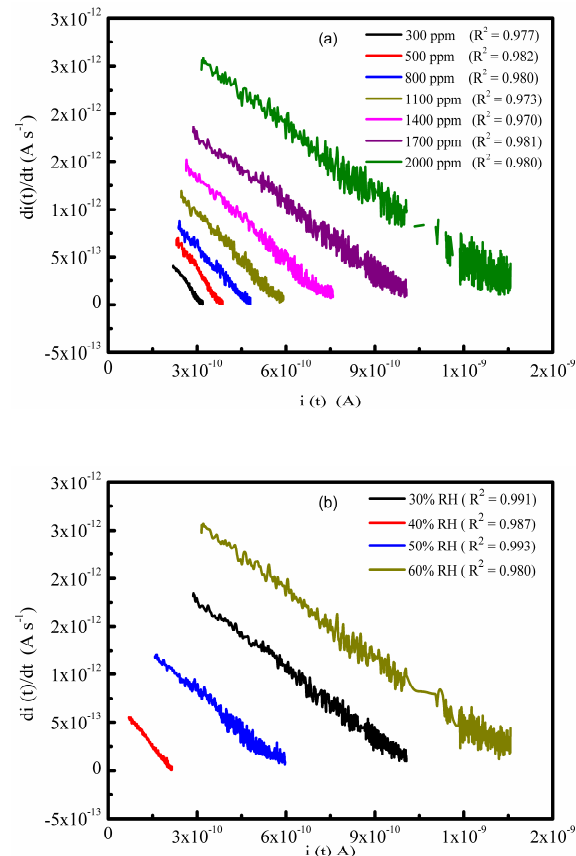


Figure 7. Simple adsorption plots for various concentration of ammonia at constant RH level 60% (a) and for different RH levels at constant concentrations (2000 ppm) (b) ((a) Sabit %60 RH koşullarında farklı konsantrasyonlardaki amonyak adsorpsiyonunun basit modele göre çizimi (b) Sabit konsantrasyondaki amonyak adsorpsiyonunu farklı RH koşullarındaki çizimi)



#### 4. CONCLUSION (SONUÇLAR)

This study has focused on relatively less discussed aspects of the adsorption kinetics on organic film surface. Ammonia adsorption kinetics on substituted Pc film were studied for various concentration of ammonia. The effect of the RH on the sensor performance and adsorption kinetics were also investigated. It was shown that the RH improves the ammonia sensitivity of the sensor. Three different kinetics models including Elovich model, first order rate equation and a simple adsorption-desorption model were examined to fit experimental data. Results showed that the RH has a negligible effect on the sensor sensitivity for  $\geq 20\%$  RH level. Analysis of the adsorption data indicated that the ammonia adsorption kinetics follows a simple adsorption-desorption process irrespective of RH level.

#### REFERENCES (Kaynakça)

- [1] G. K. Mani, J. B. B. Rayappan, "A highly selective room temperature ammonia sensor using spray deposited zinc oxide thin film", *Sensors and Actuators B* vol. 183, pp. 459–466, Jul. 2013.
- [2] W. Zheng, J. Hu, S. Rapoport, Z. Zheng, Z. Wang, Z. Han, J. Langer, J. Economy, "Activated carbon fiber composites for gas phase ammonia adsorption", *Microporous and Mesoporous Materials* vol.234, pp. 146-154, Nov. 2016.
- [3] S. Bhuvaneshwari, N. Gopalakrishnan, "Hydrothermally synthesized Copper Oxide (CuO) superstructures for ammonia sensing", *Journal of Colloid and Interface Science* vol. 480, pp. 76–84, Oct. 2016.
- [4] L. L. Wang, Z. Lou, T. Fei, T. Zhang, "Templating synthesis of ZnO hollow nano-spheres loaded with Au nanoparticles and their enhanced gas sensing properties", *Journal Materials Chemistry* vol. 22, pp.4767–4771, Jan. 2012.
- [5] D. V. Dao, K. Shibuya, T. T. Bui, S. Sugiyama, "Micromachined NH<sub>3</sub> Gas Sensor with ppb-level Sensitivity Based on WO<sub>3</sub> Nanoparticles Thin film", *Procedia Engineering* vol.25, pp. 1149–1152, Sep. 2011.
- [6] M. D'Arienzo, L. Armelao, C. M. Mari, S. Polizzi, R. Ruffo, R. Scotti, F. Morazzoni, "Macroporous WO<sub>3</sub> thin films active in NH<sub>3</sub> sensing: role of the hosted Cr isolated centers and Pt nanoclusters", *Journal American Chemical Society* vol. 133, pp. 5296–5304, Apr. 2011.
- [7] A. Kolmakov, D. O. Klenov, Y. Lilach, S. Stemmer, M. Moskovits, "Enhanced gas sensing by individual SnO<sub>2</sub> nano wires and nano belts functionalized with Pd catalyst particles", *Nano Letters* vol. 5, pp. 667–673, Apr. 2005.
- [8] Z. Pang, Z. Yang, Y. Chen, J. Zhang, Q. Wang, F. Huang, Q. Wei, "A room temperature ammonia gas sensor based on cellulose/TiO<sub>2</sub>/PANI composite nanofibers", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* vol. 494, pp. 248–255, Apr. 2016.
- [9] E. Kaki, A. Altındal, B. Salih, Ö. Bekaroğlu, "Synthesis, characterization and gas sensing properties of novel homo and hetero dinuclear ball-type phthalocyanines", *Dalton Transactions* vol. 44, pp. 8293–8299, Mar. 2015.
- [10] J. Spadavecchia, G. Ciccarella, R. Rella, S. Capone, P. Siciliano, "Metallophthalocyanines thin films in array configuration for electronic optical nose applications", *Sensors and Actuators B* vol. 96, pp. 489–497, Dec. 2003.
- [11] B. Keskin, O. Okuyucu, A. Altındal, A. Erdoğan, "Novel indium(III) phthalocyanines; synthesis, photophysical and humidity sensing properties", *New Journal of Chemistry* vol. 40, pp. 5537–5545, Jun. 2016.
- [12] A. Altındal, Ö. Kurt, A. Şengül, Ö. Bekaroğlu, "Kinetics of CO<sub>2</sub> adsorption on ball-type dicopper phthalocyanine thin film", *Sensors and Actuators B* vol. 202, pp. 373–381, Oct. 2014.
- [13] L. Zhihua, Z. Xucheng, S. Jiyong, Z. Xiaobo, H. Xiaowei, H. E. Tahir, M. Holmes, "Fast response

- ammonia sensor based on porous thin film of polyaniline/sulfonated nickel phthalocyanine composites”, *Sensors and Actuators B* vol. 226, pp. 553–562, 2016.
- [14] B. Schöllhorn, J. P. Germain, A. Pauly, C. Maleysson, J. P. Blanc, “Influence of peripheral electron-withdrawing substituents on the conductivity of zinc phthalocyanine in the presence of gases. Part 1: reducing gase”, *Thin Solid Film* vol. 326, pp. 245–250, Aug. 1998.
- [15] X. Ma, H. Chen, M. Shi, G. Wu, M. Wang, J. Huang, “High gas-sensitivity and selectivity of fluorinated zinc phthalocyanine film to some non-oxidizing gases at room temperature”, *Thin Solid Films* vol.489, pp. 257 – 261, Oct.2005..
- [16] M. J. Jafari, M. E. Azim-Araghi, S. Barhemat, S. Riyazi, “Effect of post-deposition annealing on surface morphology and gas sensing properties of palladium phthalocyanine thin films”, *Surface Interface Analysis* vol. 44, pp. 601–608, May. 2012.
- [17] D. Kulaç, M. Bulut, A. Altındal, A. R. Özkaya, B. Salih, Ö. Bekaroğlu, “Synthesis and characterization of novel 4-nitro-2-(octyloxy)phenoxy substituted symmetrical and unsymmetrical Zn(II), Co(II) and Lu(III) phthalocyanines, *Polyhedron* vol. 26, pp. 5432–5440, Nov. 2007..
- [18] A. W. Snow, W. R. Barger, “Phthalocyanine Films in Chemical Sensors”. *Phthalocyanines: Properties and Applications*; Lever, A. B. P., Ed.; John Wiley and Sons: New York, 1989; Vol. 1, p. 341.
- [19] G. Guillaud, J. Simon, J.Germain, “Metallophthalocyanines-Gas sensors, resistors and field effect transistors” *Coordination Chemistry Reviews* vol. 178, pp. 1433- 1484, Dec.1998.
- [20] S. P. Keizer, J. Mack, B. A. Bench, S. M. Gorun, M. J. Stillman, “Spectroscopy and electronic structure of electron deficient zinc phthalocyanines”, *Journal American Chemical Society* vol. 125, pp. 7067-7085, Jun. 2003.
- [21] J. P. Germain, A. Pauly, C. Maleysson, J. P. Blanc, B. Schollhorn, “ Influence of peripheral electron-withdrawing substituents on the conductivity of zinc phthalocyanine in the presence of gases”, *Thin Solid Films* , vol. 333, pp. 235-239, Nov. 1998.
- [22] M. J. D. Low, “Kinetics of chemisorption of gases on solids”, *Chemical Reviews* vol. 60, pp. 267-312, 1960.
- [23] S.H. Chien, W.R. Clayton, “Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils”, *Soil Science. Societyof America Journal* vol. 44, pp. 265–268, 1980.
- [24] C.J. Liu, J.C. Hsieh, Y.H. Ju, “Response characteristics of lead phthalocyanine gas sensor: Effect of operating temperature and post deposition annealing”, *Journal Vacuum Science Technology A*, vol. 14 pp. 753–756, May-Jun. 1996.

	<b>SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ</b> <i>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</i>		
	<b>e-ISSN: 2147-835X</b> <b>Dergi sayfası: <a href="http://dergipark.gov.tr/saufenbilder">http://dergipark.gov.tr/saufenbilder</a></b>		
	<u>Geliş/Received</u> 27.02.2017 <u>Kabul/Accepted</u> 24.06.2017	<u>Doi</u> 10.16984/saufenbilder.295273	

## Humik asidin sulu çözeltilerden polimer içerikli membranlar ile ekstraksiyonu

Aynur Manzak<sup>1\*</sup>, Cem Kurşun<sup>1</sup>, Yasemin Yıldız<sup>2</sup>

### ÖZ

Bu çalışmada, humik asit sodyum humat çözeltisinden polimer içerikli membranlar (PIMs) kullanılarak ekstrakte edilmektedir. Sodyum humat, Kahramanmaraş Afşin Elbistan Bölgesindeki linyitlerden elde edilmiştir. PIMs; polimer selüloz triasetat, taşıyıcı trikaprilmethylamonyum klorür, modifiyer tributil fosfat ve plastikleştirici 2- nitrofenil pentil eter kullanılarak hazırlanmıştır. Polimerik film 2 cam hücre arasına yerleştirilmiştir. Sıyırma çözeltisi tipi, sıyırma çözeltisi konsantrasyonu, besleme ve sıyırma çözeltisi karıştırma hızı parametrelerinin ekstraksiyona etkisi deneysel olarak incelenmiştir. Sıyırma fazına yaklaşık %25 humik asit geçirilmiş ve UV-Vis spektrofotometresiyle ölçülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** Humik asit, PIM, ekstraksiyon

## Extraction of humic acid from an aqueous solution with polymer inclusion membranes

### ABSTRACT

In this study, humic acid was extracted from the solution of sodium humate by using polymer inclusion membranes (PIMs). Sodium humate was obtained by treating lignite from Kahramanmaraş Afşin-Elbistan Region. PIMs were prepared by using cellulose triacetate as polymer, a carrier, tricaprilmethylammonium chloride, modifier tri-butyl phosphate and plasticizer 2- nitro phenyl pentyl ether. The polymeric film was placed between two glass cells. The effect of the stripping solution type, stripping solution concentration and feed and stripping solution mixing rate parameters were experimentally investigated. About 25% humic acid was passed to the stripping phase and measured by UV-Vis spectrophotometer.

**Keywords:** Humic acid, PIM, extraction

\* Sorumlu Yazar / Corresponding Author

1 Aynur Manzak, Sakarya Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Sakarya-manzak@sakarya.edu.tr

2 Cem Kurşun, Sakarya Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Sakarya-cem.kursun@gmail.com

3 Yasemin Yıldız, Sakarya Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Sakarya-yyildiz@sakarya.edu.tr

© 2017 Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

<http://dergipark.gov.tr/saufenbilder>

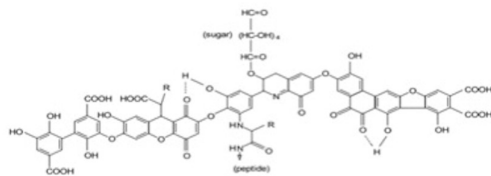
## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Bugün dünyanın karşılaştığı en önemli sorunlarından biri insan tüketimi için temiz suyun nasıl sağlanacağıdır. 7 milyarı aşan dünya nüfusuyla 2050 yılında 10 milyara ulaşacak olmasından içilebilir su talebi artmaktadır. Yüzey sularında esas kirletici türlerinden biri doğal organik maddelerdir. Bu doğal maddeler arasında humik bileşikleri birinci sırayı işgal etmektedir.

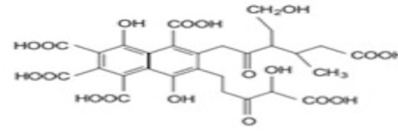
Humik maddeler, oksijen içeren fonksiyonel gruplar bakımından zengin olan hem alifatik hem de aromatik yüksek moleküler ağırlıklı organik bileşiklerin heterojen karışımlarıdır [1]. Humik maddelerin yapısal bileşenlerindeki geniş çeşitlilik, bileşenlerine ayrılması maddelerin çeşitliliğinin rastgele polimerizasyonu sonucudur. Buna ek olarak humik maddelerin yapısı çıkarıldığı yöntem ve kaynağa bağlı olarak değişir. Bu yapısal heterojenlik, humik maddelerin yapısal karakterizasyonunu son derece zorlu kılmıştır.

Humik maddelerin birçok alanda uygulamaları mevcuttur. Tarım uygulamalarında, humik maddeler, toprağın kalitesini ve verimliliğini önemli ölçüde etkilemektedir. Çevre uygulamalarında, humik maddelerin ana görevi sudan toksik metaller, antropojenik organik kimyasallar ve diğer kirlilikleri uzaklaştırmaktır.

Humik maddeler, mikroorganizmaların sentez aktiviteleri, hayvan ve bitki artıklarının kimyasal ve biyolojik bozunmasının sonucu doğal sularda bol miktardadır. Doğal sular çözülmüş organik karbonun yaklaşık olarak %40-60 ve topraklar ise toplam organik karbonun %60-70' ni ihtiva etmektedir [2]. Humik maddeler sudaki çözünürlüklerine göre işlevsel olarak tanımlanabilirler. Humik ve fulvik asitler su ortamlarında çözülmüş doğal organik maddenin büyük bölümünü temsil eder. Fulvik ve humik asit her ikisi de bir bütünü özelliklerini göstermekte ve kimyasal olarak heterojen maddelerdir. Benzerliklerine karşın, bazı genel ayrımlar yine de yapılabilir. Fulvik aside göre humik asit parçacıkları daha fazla karbon içerdikleri ve daha büyük boyutlarda oldukları için daha az çözünürler. Humik asitler pH < 2 olan sulu çözeltilerde çözünmez fakat daha yüksek pH değerlerinde çözünebilir; fulvik asitler tüm pH koşulları altında çözünebilir ve huminler herhangi pH değerinde suda çözünmez [3]. Humik asit doğrudan toksik olmamasına rağmen, kirletici etkilere sahiptir. İçme sularının temizlenmesi sırasında klorla reaksiyona girerek trihalometan ve haloasetik asit dahil dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşmasına yol açabilir ve insan sağlığı için tehlike oluşturduğundan ortamdan uzaklaştırılması gerekir.



Şekil 1. Stenvenson' a göre humik asidin yapı modeli (1982); R alkil yada aril olabilir [4]. (Model for structure of humic acid according to Stevenson (1982); R may be alkyl or aryl)



Şekil 2. Buffle ve ark. göre fulvik asidin yapı modeli (Model for structure of fulvic acid according to Buffle et al.) [5].

Adsorpsiyon, membranlarla ayırma, koagülasyon dahil birçok yöntem içme sularından humik asidin uzaklaştırılması için kullanılmıştır [6,7]. Humik asidin sulu ortamdan ekstraksiyonu, Aliquat-336/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile bulutlanma noktası ekstraksiyon sistemleriyle gerçekleştirilmiştir [8]. Koagülasyon, alüminyum sülfat kullanılarak geleneksel olarak gerçekleştirilmiş fakat yüksek hacimli atık üretmesi ve maliyeti dezavantajları arasındadır. Humik asidin adsorpsiyonu basit ve ekonomik olarak en umut verici uzaklaştırma metodudur. Aktifleştirilmiş karbon, sudan kirleticilerin uzaklaştırılması için popüler bir adsorbandır, fakat pahalıdır. Bu nedenle büyük miktarlarda suyun işlenmesi için ekonomik değildir. Aktifleştirilmiş karbon gibi gözenekli malzemeler, humik asit gibi büyük moleküllerin uzaklaştırılmasında etkili olamaz. Düşük maliyetli adsorbanların birkaçı uçucu kül, bentonit ve polistiren sudan humik asit uzaklaştırmak için incelenmiştir [9].

Polimer içerikli membranlar (PIM) tipik olarak bir destek polimer, plastikleştirici ve taşıyıcı kullanılarak, türlerin taşınımı ve ekstraksiyonunda kullanılır. Taşıyıcı, türlerin naklini kolaylaştırırken, polimer birbirine bağlı bir destek ağı görevi görür. Plastikleştiriciler, membran içerisinde ikili bir role sahiptir, birincisi membran esnekliğini, türlerin taşınımını ve difüzyonunu arttırmak, ikincisi de membran faz içindeki taşıyıcı için bir çözücü görevi üstlenmesidir [9]. Bir plastikleştiricinin istenen özellikleri: polimerle uyumluluk; sulu çözeltilerde düşük uçuculuk ve çözünürlük; düşük viskozite; düşük maliyet; düşük toksisite olarak sayılabilir [10, 11]. Çok düşük bir plastikleştirici içeriği kabarık ve sert bir zar oluşturur [12].

Bu çalışmada, Aliquat 336' nın kullanıldığı polimer içerikli membran (PIM) ile sodyum humat içerisinde bulunan humik maddelerin sulu çözeltilerden ekstraksiyonu incelenmiştir.

## 2. DENEYSEL (EXPERIMENTAL)

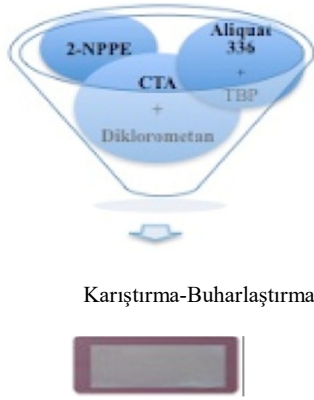
### 4.1. Malzemeler (Materials)

Kullanılan kimyasallar; selüloz triasetat (CTA), 2-nitrofenol pentil eter (2-NPPE) Fluka, tributil fosfat (TBP), diklorometan, sodyum hidroksit, Merck ve ekstraktant, trioktilmetilamonium klorür (Aliquat 336) Cognis Corp. (Germany)' dan temin edilmiştir. Sodyum humat Kahramanmaraş Elbistan bölgesindeki linyitlerinden elde edilmiştir.

## 4.2. Membran Hazırlanması (Preparation of membrane)

Membran dökme yöntemiyle hazırlanmıştır. Oda sıcaklığında CTA (480 mg), 70 mL diklorometan içerisinde çözülür. Sonraki adımda 0.1-0.5 mL 2-NPPE ilave edilir. Aliquat 336 ve TBP karıştırıldıktan sonra çözeltiliye eklenir. Homojen bir çözelti elde etmek için iki saat boyunca mekanik olarak karıştırılır. Bu karışım cam kare kaba (24 cm x 24 cm) yavaş yavaş dökülür. Organik çözücünün buharlaşması için cama dökülen çözelti bir gece boyunca oda sıcaklığında bekletilir.

Çözücü buharlaştırıldıktan sonra soğuk distile su ile yıkanır. Daha sonra membran kabından çıkarılır.



Şekil 3. Membran hazırlama (Preparation of membrane)

## 4.3. Deneyin yapılışı (Experimental procedure)

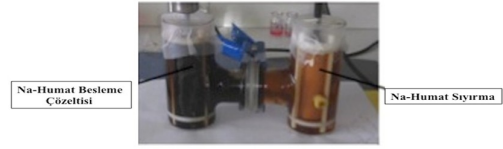
Deneylerde humik asit içeren sodyum humat kullanılmıştır. Deney iki bölmeli test hücresinde gerçekleştirilmiştir. Her bir hücre 250 mL kapasiteye sahiptir. Sistem, besleme ve sıyırma fazı olarak iki kısımdan oluşmaktadır. Besleme çözeltilisinde sodyum humatın sulu çözeltisi hazırlanmıştır. Sıyırma çözeltilisinde ise sodyum hidroksit ve sodyum karbonat kullanılmıştır. Membran CTA, 2-NPPE, Aliquat 336 ve TBP' den oluşan karışımı içerir. Deney süreleri 6 saat dir. Şekil 4 de deney başlangıcı, Şekil 5 de ise deney sonunda sıyırma fazına madde geçişi gözlemlenmiştir.

Zamanla membran yüzeyi kirlenip gözenekler kapandığından ekstraksiyon işlemi bitmektedir. Zamana bağlı olarak değişen absorbsans değerleri UV spektrofotometresinde 254 nm de ölçülmüştür.



Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu arttıkça absorbsans

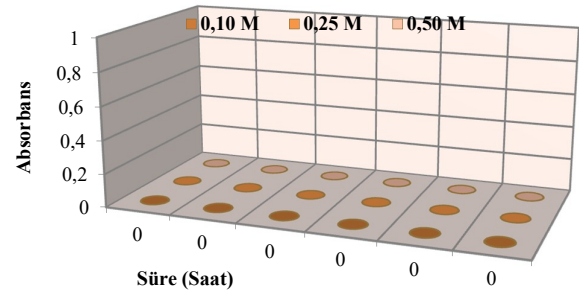
Şekil 4. Deney başlangıcı (Start of experiment)



Şekil 5. Deney sonu (End of experiment)

## 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

Humik asidin, gözeneklerin içinde ve membran yüzeyinde olan adsorpsiyon çalışmaları mevcuttur [13]. Humik asit karboksilik asit (-COOH) ve fenol (-OH) grupları içerir ve dolayısıyla çözeltilide ağırlıklı olarak negatif yüklüdür [14]. Bu nedenle adsorban yüzeyler genellikle elektrostatik çekim yoluyla humik asit adsorpsiyonunu arttırmak için pozitif yüklü fonksiyonel gruplar üretmek üzere modifiye edilmektedir. Çalışmamızda membran içerisine taşıyıcı olarak Aliquat 336 ilave edilerek taşınım gerçekleştirilmiştir. Sodyum humatın seyreltik sulu çözeltilerinden, humik asidin polimer içerikli membranlar ile ekstraksiyonuna etki eden, sıyırma çözeltisi tipi ve konsantrasyonu, karıştırma hızı gibi deneysel parametreler deneysel olarak incelenmiştir.

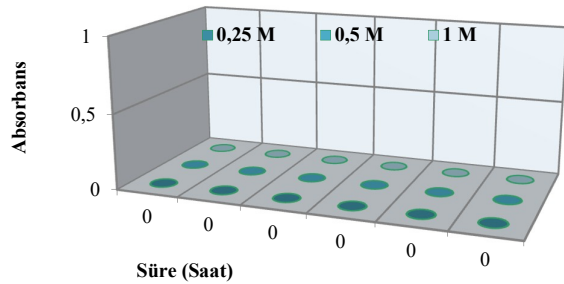


Şekil 6. Sıyırma çözeltisi (NaOH) konsantrasyonunun ekstraksiyona etkisi: (Effect of stripping solution (NaOH) concentration on the extraction)

[Polimer cinsi: CTA, Modifiyer: TBP, Ekstraktant cinsi: Aliquat 336, Plastikleştirici: 2-NPPE, Çözücü: Diklorometan, Besleme çözeltisi Na-Humat, Besleme çözeltisi pH: 9, Sıyırma çözeltisi: NaOH, Besleme ve sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL, Karıştırma hızı: 1200 dev/dak]

Sıyırma çözeltisi (NaOH) konsantrasyonunun ekstraksiyon hızına etkisi Şekil 6. da gösterilmiştir.

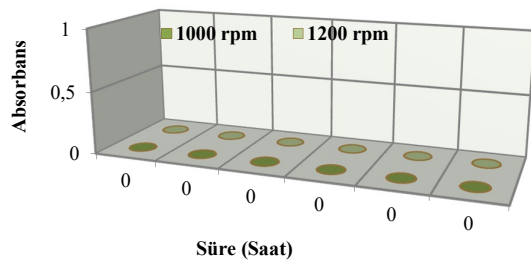
değeri de artmaktadır. Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu artışı humik asitle taşıyıcı arasında oluşan kompleksin bozulup humik asidin sıyırma fazına saliverilmesini sağlar. Sıyırma çözeltisi konsantrasyonunun belirli bir değerden sonra artırılması ekstraksiyon çözeltisi ve ara yüzeydeki serbest humik asit konsantrasyonunu azalmasına ve ekstraksiyonun engellenmesine ve bir süre sonra da durmasına sebep olur.



Şekil 7. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> konsantrasyonunun ekstraksiyona etkisi: (Effect of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> concentration on the extraction)

[Polimer cinsi: CTA, Modifiyer: TBP, Ekstraktant cinsi: Aliquat 336, Plastikleştirici: 2-NPPE, Çözücü: Diklorometan, Besleme çözeltisi Na-Humat, Besleme çözeltisi pH: 9, Sıyırma çözeltisi: Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Besleme ve sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL, Karıştırma hızı: 1200 dev/dak]

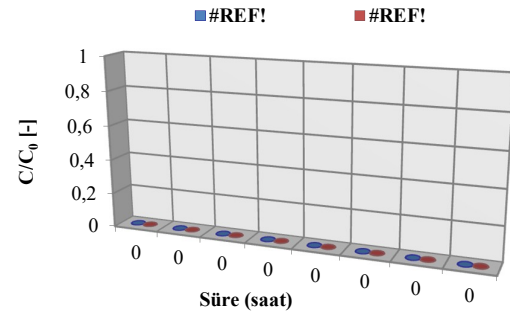
Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> konsantrasyonunun ekstraksiyon hızına etkisi, Şekil 7 de gösterilmiştir. En uygun sıyırma çözeltisi cinsi sodyum hidroksit (NaOH). Sodyum karbonat (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) ile gerçekleştirilen deneylerde elde edilen verimin oldukça düşük olduğu gözlenmiştir.



Şekil 8. Karıştırma hızının absorbansa etkisi: (Effect of mixing speed on absorbance)

[Polimer cinsi: CTA, Modifiyer: TBP, Ekstraktant cinsi: Aliquat 336, Plastikleştirici: 2-NPPE, Çözücü: Diklorometan, Besleme çözeltisi: Na-Humat, Besleme çözeltisi pH: 9, Sıyırma çözeltisi: NaOH (0.25 M), Besleme ve sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL]

Karıştırma hızlarının ekstraksiyon hızına etkisi, Şekil 8 de gösterilmiştir. En uygun karıştırma hızı 1000 devir/dakika olarak belirlenmiştir. Diğer karıştırma hızlarında 1200 devirde verim çok düşük kalırken 1400 devirde membran yırtılmıştır.



Şekil 9. Humik asit ekstraksiyonu (Extraction of humic acid)

[Polimer cinsi: CTA, Modifiyer: TBP, Ekstraktant cinsi: Aliquat 336, Plastikleştirici: 2-NPPE, Çözücü: Diklorometan, Besleme çözeltisi: Humik asit (42 ppm), Besleme çözeltisi pH: 9, Sıyırma çözeltisi: NaOH (0.25 M), Besleme ve sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL]

Saf humik asit ekstraksiyonuna ait optimum şartlarda yapılan ekstraksiyon verileri Şekil 9 da gösterilmiştir. Saf humik asidin membrandan geçişi sağlanmıştır. Besleme ve sıyırma çözeltisindeki pH dengeye geldiğinde ekstraksiyon işlemi durur. Deney sonunda pH değeri her iki faza da 12 olarak ölçülmüştür. 6 saat boyunca elde edilen verim %25 dir. Membranın, uygun bileşenler ve oranlarda seçilerek oluşturulması sonucu, bir veya daha fazla bileşenin (metal iyonları, organikler vs.) giderilmesi, ekstraksiyonu, seyreltilmesi veya konsantre hale getirilmesi mümkün olmaktadır.

Sodyum humatın içerisinde bulunan humik maddelerin sulu çözeltilerden polimer içerikli membranlarla ekstraksiyonu ve ayrılmasına etki eden besleme çözeltisi karıştırma hızı, sıyırma çözeltisi cinsi ve konsantrasyon gibi parametreler incelenerek ekstraksiyon için en uygun şartlar belirlenmiştir.

#### 4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Sodyum humatdan, humik maddelerin ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Saf humik asit ile yapılan deneysel çalışmada ekstraksiyon verimi %25 olarak elde edilmiştir. Ekstraksiyon veriminin az olmasının sebebi, membranlarla ayırma işlemlerinde, membranların kirlenme eğilimi göstermesidir. Daha önceki çalışmalarda selüloz asetat üzerine sadece adsorpsiyon gerçekleştirilirken, çalışmamızla, polimerik membran yüzeyinde adsorpsiyon ve humik asidin sıyırma fazına ekstraksiyonu aynı anda gerçekleştirilmiştir.



#### TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışma, Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu (Proje No: 2016-50-01-007) tarafından desteklenmiştir. Yazarlar, Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Koordinatörlüğü' ne (BAPK), kimyasal, cihaz ve tecrübelerinden faydalandığımız Prof. Dr. Ahmet Tutar, Prof. Dr. Abdil Özdemir ve ekibine teşekkür etmektedir.



**KAYNAKÇA (REFERENCES)**

- removal,” *Journal of Colloid and Interface Sci.*, vol. 380, pp. 150-15, 2012.
- [1] F. J. Stevenson, “Humus Chemistry: Genesis, Compositions, Reactions,” 2nd edition, John Wiley and Sons, 1994, pp. 1-512.
  - [2] J. Beck, K. C. Jones, M. H. B. Hayes, U. Mingelgrin, “Organic Substances in Soil and Water: Natural Constituents and Their Influences on Contaminant Behavior,” *The Royal Society of Chemistry*, pp. 1-200, 1993.
  - [3] P. MacCarthy, I. H. Suffet, “In Aquatic Humic Substances: Influence in Fate and Treatment of Pollutants: *Advances in Chemistry Series 219*,” American Chemical Society, pp.1-898, 1989.
  - [4] F. J. Stevenson, “Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions,” John Wiley and Sons, 1982, pp. 1-592.
  - [5] N. N. Rupiasih, P. Vidyasagar, “A Review: Compositions, Structures, Properties and Applications of Humic Substances,” *Journal of Advances in Science and Technology*, vol. 8 (I&II), pp. 16-25, 2005.
  - [6] K. L. Jarvis, P. Majewski, “Influence of Film Stability and Aging of Plasma Polymerized Allylamine Coated Quartz Particles on Humic Acid Removal,” *Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5 (15), pp. 7315–7322, 2013.
  - [7] N. Taoualit, F.-Z. Azzazi, N.E. Benkadi and D.E. Hadj-Boussaad, “Extraction and Transport of Humic Acid using Supported Liquid-Membrane Containing Trioctyl Phosphine Oxide (TOPO) as the Carrier,” *Acta Physica Polonica Acta*, vol. 30, 2016.
  - [8] H. X. Yu, B. K. W. Man, L. L. N Chan, M. H. W. Lam, P. K. S., Lam, L. Wang, H. Jin, R. S. S. Wu, “Cloud-point extraction of nodularin-R from natural waters,” *Analytica Chimica Acta* , vol. 509, pp. 63–70, 2004.
  - [9] E. M. Pena-Mendez, J. Havel, J. Patocka, “Humic substance-compounds of still unknown structure: applications in agriculture, industry, environment and biomedicine,” *Applied Biomedicine*, vol. 3(1), pp. 13-24, 2005.
  - [10] S. Sodaye, G. Suresh, A. K. Pandey, A. Goswami, “Determination and theoretical evaluation of selectivity coefficients of monovalent anions in anion-exchange polymer inclusion membranes,” *J. Membr. Sci.*, vol. 295, pp. 108–113, 2007.
  - [11] S. D. Kolev, “Liquid membranes,” In *Encyclopedia of Analytical Science*, 2nd ed. Worsfold, P., Townshend, A., Poole, C., Eds.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2005; pp. 531–538.
  - [12] L. D. Nghiem, P. Mornane, I. D. Poer, J. M. Perera, R. W. Carall, S. D. Kolev, “Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs),” *J. Membr. Sci.*, vol. 281, pp. 7–41, 2006.
  - [13] C. Combe, E. Molis, P. Lucas, R. Riley, M. M. Clark, “The effect of CA membrane properties on adsorptive fouling by humic acid,” *Journal of Membrane Science*, vol. 154, pp. 73-87, 1999.
  - [14] K. L. Jarvis, P. Majewski, “Plasma polymerized allylamine coated quartz particles for humic acid

	<b>SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ</b> <i>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</i>		
	<b>e-ISSN: 2147-835X</b> <b>Dergi sayfası: <a href="http://dergipark.gov.tr/saufenbilder">http://dergipark.gov.tr/saufenbilder</a></b>		
	<u>Geliş/Received</u> 28-01-2017 <u>Kabul/Accepted</u> 30-04-2017	<u>Doi</u> 10.16984/saufenbilder.288613	

## Hereke (Kocaeli) Florası

Merve Köse<sup>1\*</sup>, Fazıl Özen<sup>1</sup>

### ÖZ

Bu çalışma, Kocaeli'nin Körfez ilçesinde bulunan Hereke beldesinin florasını içermektedir. Araştırma alanı, Davis'in grid kareleme sistemine göre A2 karesinde yer almaktadır. Arazi çalışmalarında toplanan bitki örneklerinin değerlendirilmesi sonucunda, 46 familyaya ait 146 cins, 202 tür ve türaltı seviyede takson belirlenmiştir. Bu taksonların 3 tanesi endemik olup endemizim oranı % 1,48'dir. Bunun yanında, 2 adet taksonun A2 karesi için yeni kayıt olduğu tespit edilmiştir. Taksonların fitocoğrafik bölgelere göre dağılımı ve oranları şöyledir: 53 takson (% 26,3) Akdeniz elementi, 34 takson (% 16,8) Avrupa-Sibirya elementi, 115 takson (% 56,9) geniş yayılışlı veya orijini belli olmayan şeklindedir. Tespit edilen taksonların 1 tanesi Pteridophyta, 201 tanesi Spermatophyta diviziyosuna aittir.

**Anahtar Kelimeler:** Kocaeli, Körfez, Hereke, flora

## Flora of Hereke (Kocaeli)

### ABSTRACT

This research contains flora of Hereke region located Körfez county in Kocaeli province. The research area is located in A2 square according to grid system of Davis. According to results of evaluations, 146 genus, 202 species and subspecies taxon belonging to 46 families were determined. 3 of these taxa are endemic and rate of endemism is 1.48 %. Besides, it was determined that 2 taxa is new record for A2 square. The distribution of taxa by the floristic regions and ratios are as follows: Mediterranean elements 53 taxa (26.3 %), Euro-Siberian elements 34 taxa (16.8 %), widespread or unknown pyhtogeographic area elements 115 taxa (56.9 %). 1 of identified taxon belong to divisio Pteridophyta and 201 of them belong to divisio Spermatophyta.

**Keywords:** Kocaeli, Körfez, Hereke, flora

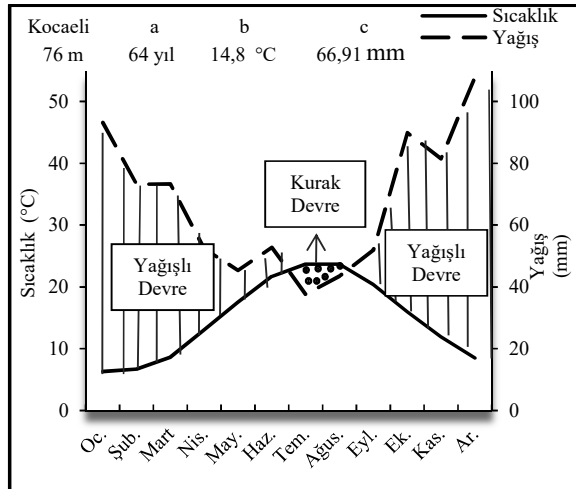
\* Sorumlu Yazar / Corresponding Author

<sup>1</sup> Kocaeli Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Biyoloji, Kocaeli – [gikeor@gmail.com](mailto:gikeor@gmail.com)

## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Çalışma alanı olan Hereke, Kocaeli ilinin Körfez ilçesinin güneyindeki bölümünde yer alır. Davis'in kareleme sistemine göre A2 karesine dahildir. Kocaeli ili, Marmara Bölgesi'nin doğusunda, 40°31'- 42°42' paralelleriyle 29°22'- 31°22' meridyenleri arasında bulunmaktadır. İlin kuzeyinde Karadeniz ve İstanbul'un Şile ilçesi, doğusunda Sakarya, güneyinde Bursa illeri ve batısında İstanbul ile Yalova illeri bulunmaktadır [1].

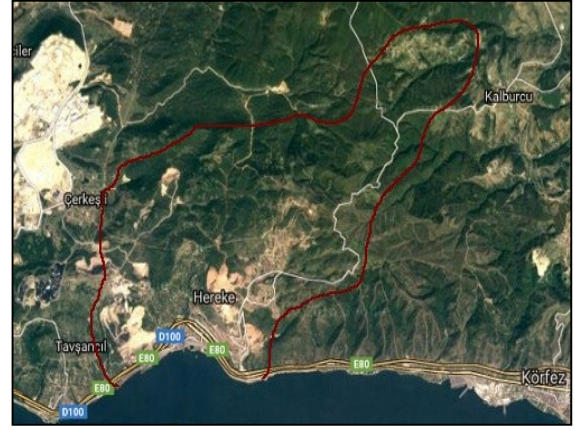
Meteoroloji Genel Müdürlüğü'nün resmi verilerine (1950-2014) göre, Kocaeli'de ortalama en yüksek sıcaklıklar 29,5 °C ile temmuz ve 29,6 °C ağustos aylarında; ortalama en düşük sıcaklıklar ise 3,3 °C ile ocak ve 3,5 °C ile şubat aylarındadır. En yağışlı aylar ise aralık ve ocaktır [2]. Kocaeli'nin iklimi Akdeniz ve Erinç iklim sınıflandırmalarına göre nemli, Thornthwaite iklim sınıflandırmasına göre yarı nemli, De Martonne iklim sınıflandırmasına göre yarı kurak-nemli arası, Trewartha iklim sınıflandırmasına göre kışları serin, yazları sıcak iklim tipine sahiptir [3]. Şekil 1'deki iklim diyagramı, Kocaeli'de Akdeniz ikliminin hakim olduğunu göstermektedir.



Şekil 1. Kocaeli ili iklim diyagramı (Climatological diagram of Kocaeli province)

## 2. MATERYAL VE METOT (MATERIAL AND METHOD)

Arazi çalışmaları 2013-2015 yılları arasında aktif vejetasyon dönemi içinde Kocaeli'nin Körfez ilçesine bağlı Hereke beldesinde yapıldı ve 1362 bitki örneği toplandı. Bitki örnekleri toplanırken toplanma tarihleri, örneğin bulunduğu bölgenin koordinatları ve lokalite özellikleri kaydedildi. Herbaryum tekniklerine göre kurutulmuş bitkilerin teşhisi sırasında ana kaynak olarak



Şekil 2. Araştırma alanının uydu görüntüsü (Kırmızı çizgi ile sınırlanan alan)(Satellite image of research area (The area bordered with red line))

Türkiye ve Doğu Ege Adaları Florası [4-6] eseri kullanılırken yardımcı kaynak olarak Avrupa florası [7] ve Türkiye orkideleri [8] eserinden faydalandı. A2 karesi için yeni olan taksonların belirlenmesinde TÜBİTES kayıtlarının yanı sıra Kutluk ve Aytuğ' nun [9,10] eserinden yararlanıldı. Otör adlarının doğru yazımı için flora kitaplarının yanında Uluslararası Bitki İsmi Listesi [11] de dikkate alındı. Taksonların sinonim durumlarını belirlemek için ana kaynak olarak Türkiye Bitkileri Listesi (Damarlı Bitkiler) [12] kitabı kullanıldı (Ayrıca bu kaynakta fitocoğrafik elementi eklenmiş taksonlar da belirlenip buna göre düzenleme yapıldı). Bazı durumlarda kontrol amacıyla yardımcı kaynak olarak The Plant List'ten [13] faydalandı. Taksonların tehlike kategorileri, Ekim ve ark.'a göre ve IUCN kırmızı listesine göre belirlendi [14,15]. Ayrıca Özen ve Acemi'nin [16] çalışmasından da yararlanıldı. Bitkilerin hayat formları Raunkiaer'in sistemine göre belirlendi [17].

Kocaeli ili iklim diyagramı oluşturulurken Orman ve Su İşleri Bakanlığı Meteoroloji Genel Müdürlüğü resmi sitesinden alınan 64 yıllık (1950-2014) iklim verileri [2,3] kullanıldı.

Flora yazımında, takson isimlerinden sonra bitkinin toplandığı yerin koordinatları, yükseklik, toplama tarihi, belli ise fitocoğrafik bölgesi, endemik olup olmadığı, toplayıcı adı ve numarası, taksonun hayat formu sırasına uyuldu. Araştırma alanındaki bütün taksonlar A2 karesine dahil olduğundan dolayı her birinin yanına ayrıca yazılmasına gerek duyulmadı. Kocaeli A2 karesi için yeni kayıt taksonlarının yanına '\*' işareti konuldu. Ayrıca gözlenen bitkiler 'gözlem' olarak belirtildi. Flora listesinin yazımında familya düzeyine kadar sistematik hiyerarşi esas alınırken familya, cins ve takson adlarının yazımında alfabetik sıra takip edildi.

### Kısaltmalar

Av.-Sib. el.	: Avrupa-Sibirya elementi
D. Ak. el.	: Doğu Akdeniz Elementi
Ak. el.	: Akdeniz Elementi
Ök. el.	: Öksin Elementi
End.	: Endemik
F.	: Fanerofit
K.	: Kamefit
H.	: Hemikriptofit
Kr.	: Kriptofit
T.	: Terofit
M.K.	: Merve Köse

## 3. BULGULAR (FINDINGS)

## PTERIDOPYHTA

## DENNSTAEDTIACEAE

*Pteridium aquilinum* (L.) Kuhn, 40°48'22.70"K 29°37'46.93"D, 359-361 m, 02.05.2015, M.K. 1202, Kr.

## SPERMATOPHYTA

## GYMNOSPERMAE

## CUPRESSACEAE

*Juniperus oxycedrus* L. subsp. *oxycedrus*, 40°47'17.53"K 29°38'4.70"D, 292 m, 12.01.2014, Ak. el., M.K. 1102, F.

## PINACEAE

*Pinus nigra* Arn. subsp. *pallasiana* (Lamb.) Holmboe, 40°48'13.72"K 29°35'45.21"D, kültür bitkisi, 253-258 m, 23.06.2014, M.K. 11, F.

*Pinus brutia* Ten., 40°47'41.94"K 29°35'54.67"D, 343 m, 08.11.2014, Ak. el., M.K. 1193, F.

## ANGIOSPERMAE

## MAGNOLIOPSIDA / DICOTYLEDONEAE

## APIACEAE

*Ammi majus* L., 40°47'17.53"K 29°38'4.70"D, 292 m, 13.04.2014, M.K. 1024, T.

*Daucus broteri* Ten., 40°48'15.13"K 29°34'58.40"D, 219 m, 08.11.2014, Ak. el., M.K. 1188, T.

*Ferulago sylvatica* (Besser) Reichb., 40°48'11.09"K 29°35'39.51"D, 258 m, 23.06.2014, M.K. 1169, H.

## ARISTOLOCHIACEAE

*Aristolochia pallida* Willd., 40°49'37.95"K 29°41'19.07"D, 447 m, 04.03.2014, Av.-Sib. el., M.K. 1121, Kr.

## ASTERACEAE

*Asteriscus spinosus* (L.) Sch. Bip., 40°47'10.96"K 29°37'18.58"D, 64-70 m, 05.05.2013; 40°48'15.13"K 29°34'58.40"D, 219 m, 09.06.2013, Ak. el., M.K. 1043, T.

*Bellis sylvestris* Cyr, 40°47'17.53"K 29°38'4.70"D, 292 m, 12.01.2014, Ak. el., M.K. 1104, H.

*Calendula arvensis* L., 40°47'17.53"K 29°38'4.70"D, 292 m, 13.04.2013; 40°47'10.96"K 29°37'18.58"D, 64-70 m, 05.05.2013, Ak. el., M.K. 1027, T.

*Carduus acanthoides* L. subsp. *acanthoides*, 40°48'58.22"K 29°35'15.02"D, 272 m, 09.06.2013, Av.-Sib. el., M.K. 1090, H.

*Cichorium intybus* L., 40°48'58.22"K 29°35'15.02"D, 272 m, 09.06.2013, M.K. 1094, H.

*Conyza canadensis* (L.) Cronquist, 40°47'17.53"K 29°38'4.70"D, Gözlem, 292 m, 04.03.2014, M.K. 1074, T.

*Doronicum orientale* Hoffm., 40°50'52.79"K 29°42'26.48"D, 409 m, 06.04.2013, M.K. 1012, Kr.

*Inula ensifolia* L., 40°48'11.09"K 29°35'39.51"D, 258 m, 23.06.2014, Av.-Sib. el., M.K. 1162, Kr.

*Jurinea mollis* (L.) Reichb., 40°48'11.09"K 29°35'39.51"D, 258 m, 23.06.2014, D. Ak. el., M.K. 1175, H.

*Leontodon tuberosus* L., 40°50'4.16"K 29°42'40.90"D, 468 m, 12.05.2013, Ak. el., M.K. 1076, Kr.

*Pilosella piloselloides* (Vill.) Sojak subsp. *piloselloides*, 40°48'27.95"K 29°36'14.89"D, 270 m, 17.05.2014, M.K. 1146, H.

*Santolina chamaeryparissus* L., 40°48'58.22"K 29°35'15.02"D, 272 m, 09.06.2013, Ak. el., M.K. 1092, K.

*Scolymus hispanicus* L., 40°48'58.22"K 29°35'15.02"D, 272 m, 09.06.2013, Ak. el., M.K. 1096, H.

*Scorzonera mollis* Bieb. subsp. *mollis*, 40°48'15.13"K 29°34'58.40"D, 334 m, 22.04.2014, M.K. 1137, Kr.

*Silybum marianum* (L.) Gaertner, 40°47'10.96"K 29°37'18.58"D, 64-70 m, 05.05.2013; 40°47'17.53"K, 29°38'4.70"D, 292 m, 12.05.2013, Ak. el., M.K. 1050, H.

*Taraxacum officinale* Weber, 40°50'52.79"K 29°42'26.48"D, 409 m, 06.04.2013, M.K. 1004, H.

*Tyrimnus leucographus* (L.) Cass., 40°47'22.29"K 29°37'4.49"D, 102 m, 05.05.2013, Ak. el., M.K. 1053, T.

*Xeranthemum cylindraceum* Sm., 40°48'11.09"K 29°35'39.51"D, 253 m, 23.06.2014, M.K. 1178, T.

## BORAGINACEAE

*Aegonychon purpureocaeruleum* (L.) Holub, 40°48'23.06"K 29°35'5.81"D, 225 m, 22.04.2014, Av.-Sib. el., M.K. 1129, Kr.

*Cynoglossum creticum* Miller, 40°47'17.53"K 29°38'4.70"D, 292 m, 12.05.2013, M.K. 1061, H.

*Echium italicum* L., 40°48'58.22"K 29°35'15.02"D, 272 m, 09.06.2013, Ak. el., M.K. 1095, H.

*Echium plantagineum* L., 40°47'17.53"K 29°38'4.70"D, 292 m, 13.04.2013; 40°47'10.96"K 29°37'18.58"D, 64-70 m, 05.05.2013; 40°48'58.22"K 29°35'15.02"D, 272 m, 09.06.2013, Ak. el., M.K. 1023, H.

*Onosma tauricum* Pallas ex. Willd. var. *tauricum*, 40°47'17.53"K 29°38'4.70"D, 292 m, 13.04.2013, M.K. 1034, K.

*Trachystemon orientalis* (L.) G. Don., 40°50'52.34"K 29°40'53.39"D, 449 m, 06.04.2013, Öksin el., M.K. 1016, Kr.

## BRASSICACEAE

*Calepina irregularis* (Asso) Thellung, 40°48'06"K 29°35'5.81"D, 225 m, 22.04.2014, M.K. 1130, T.

*Capsella bursa-pastoris* (L.) Medik., 40°50'52.79"K 29°42'26.48"D, 409 m, 06.04.2013, M.K. 1005, T.

*Diplotaxis tenuifolia* (L.) DC., 40°47'10.96"K 29°37'18.58"D, 64-70 m, 05.05.2013, M.K. 1049, H.

*Raphanus raphanistrum* L., 40°47'17.53"K 29°38'4.70"D, 292 m; 40°47'22.29"K 29°37'4.49"D, 102 m, 13.04.2013; 40°47'10.96"K 29°37'18.58"D, 64-70 m, 05.05.2013, M.K. 1025, T.

## CAMPANULACEAE

*Asyneume limonifolium* (L.) Janchen ssp. *limonifolium*, 40°48'11.09"K 29°35'39.51"D, 258 m, 23.06.2014, M.K. 1177, H.

*Legousia falcata* (Ten.) Fritsch, 40°48'51.24"K 29°36'51.15"D, 312 m, 17.05.2014, Ak. el., M.K. 1155, T.

## CAPRIFOLIACEAE

*Knautia degenii* Borbas ex Formanek, 40°48'51.24"K 29°36'51.15"D, 312 m, 17.05.2014, End., Ak. el., M.K. 1158, T.

*Pterocephalus plumosus* (L.) Coulter, 40°48'27.95"K 29°36'14.89"D, 270 m, 17.05.2014, M.K. 1143, T.

*Scabiosa atropurpurea* L. subsp. *maritima* (L.) Arc., 40°48'58.22"K 29°35'15.02"D, 272 m, 09.06.2013; 40°48'11.09"K 29°35'39.51"D, 258 m, 23.06.2014, M.K. 1091, H.

*Scabiosa columbaria* L. subsp. *ochroleuca* (L.) Celak. var. *ochroleuca* (L.) Coulter, 40°48'11.09"K 29°35'39.51"D, 258 m, 23.06.2014, M.K. 116, H.

## CARYOPHYLLACEAE

*Cerastium glomeratum* Thuill., 40°48'15.13"K 29°34'58.40"D, 334 m, 22.04.2014, M.K. 1138, T.  
*Dianthus giganteus* d'Urv., 40°48'13.72"K 29°35'45.21"D, 253 m, 23.06.2014, Av.-Sib. el., M.K. 1180, K.  
*Dianthus capitatus* Balb. ex DC., 40°48'13.72"K 29°35'45.21"D, 253 m, 23.06.2014, Av.-Sib. el., M.K. 1181, K.  
*Stellaria holostea* L., 40°50'52.79"K 29°42'26.48"D, 409 m, 06.04.2013, Av.-Sib. el., M.K. 1007, K.

**CISTACEAE**

*Cistus creticus* L., 40°47'22.29"K 29°37'4.49"D, 102 m, 13.04.2013; 40°47'10.96"K 29°37'18.58"D, 64-70 m, 05.05.2013, Omni-Ak., M.K. 1038, F.  
*Cistus salviifolius* L., 40°49'27.27"K 29°41'10.10"D, 450-460 m, 12.05.2013, M.K. 1081, F.  
*Helianthemum nummularium* (L.) Miller subsp. *nummularium*, 40°48'48.12"K 29°36'42.83"D, 301 m, 17.05.2014, M.K. 1152, K.  
*Helianthemum salicifolium* (L.) Mill., 40°48'23.06"K 29°35'5.81"D, 225 m, 22.04.2014, M.K. 1126, T.

**CONVOLVULACEAE**

*Calystegia silvatica* (Kit.) Griseb., 40°46'37.45"K 29°35'23.02"D, 49 m, 19.05.2013, M.K. 1088, Kr.  
*Convolvulus arvensis* L., 40°47'10.96"K 29°37'18.58"D, 64-70 m, 05.05.2013, Ak. el., M.K. 1046, H.  
*Convolvulus cantabrica* L., 40°47'17.53"K 29°38'4.70"D, 292 m, 12.05.2013, M.K. 1066, H.  
*Cuscuta europaea* L., 40°48'11.09"K 29°35'39.51"D, 258 m, 23.06.2014, M.K. 1167, T.

**CORNACEAE**

*Cornus mas* L., 40°49'37.95"K 29°41'19.07"D, 447 m, 04.03.2014, Av.-Sib. el., M.K. 1118, F.

**CRASSULACEAE**

*Phedimus obtusifolius* (C. A. Mey.)'t Hart, 40°49'10.47"K 29°36'49.81"D, 314 m, 23.06.2014, M.K. 1183, K.  
*Sedum acre* L., 40°48'58.22"K 29°35'15.02"D, 272 m, 09.06.2013, M.K. 1097, K.  
*Sedum cepaea* L., 40°48'51.24"K 29°36'51.15"D, 312 m, 17.05.2014, M.K. 1157, K.  
*Sedum pallidum* Bieb. var. *pallidum*, 40°48'58.22"K 29°35'15.02"D, 272 m, 09.06.2013, M.K. 1098, T.

**CUCURBITACEAE**

*Ecballium elaterium* (L.) A.Rich., 40°47'10.96"K 29°37'18.58"D, 64-70 m, 05.05.2013, Ak. el., M.K. 1051, H.

**ERICACEAE**

*Arbutus andrachne* L., 40°47'17.53"K 29°38'4.70"D, 292 m, 12.01.2014, M.K. 1109, F.  
*Arbutus unedo* L., 40°47'17.53"K 29°38'4.70"D, 292 m, 12.01.2014, M.K. 1106, F.  
*Calluna vulgaris* (L.) Hull, 40°47'54.57"K 29°39'28.79"D, 426 m, 12.01.2014, Av.-Sib. el., M.K. 1107, F.  
*Erica manipuliflora* Salisb., 40°47'54.57"K 29°39'28.79"D, 426 m, 12.01.2014, D. Ak. el., M.K. 1110, F.

**EUPHORBIACEAE**

*Euphorbia helioscopia* L., 40°50'52.79"K 29°42'26.48"D, 409 m, 06.04.2013, M.K. 1003, T.  
*Euphorbia amygdaloides* L. var. *amygdaloides*, 40°50'52.79"K 29°42'26.48"D, 409 m, 06.04.2013;

40°49'37.95"K 29°41'19.07"D, 447 m, 04.03.2014, Av.-Sib. el., M.K. 1009, H.  
*Euphorbia seguieriana* Necker subsp. *seguieriana*, 40°48'23.06"K 29°35'5.81"D, 225 m, 22.04.2014, Av.-Sib. el., M.K. 1127, H.

**FABACEAE**

*Anthyllis vulneraria* L. subsp. *praepropera* (Kerner) Bornm., 40°47'10.04"K 29°38'3.72"D, 280 m, 02.05.2015, Ak. el., M.K. 1199, H.  
*Anthyllis vulneraria* L. subsp. *pulchella* (Vis.) Bornm., 40°47'10.04"K 29°38'3.72"D, 280 m, 02.05.2015, M.K. 1200, H.  
*Bituminaria bituminosa* (L.) C.H. Stirt., 40°47'10.96"K 29°37'18.58"D, 64-70 m, 05.05.2013; 40°47'22.29"K 29°37'4.49"D, 102 m, 05.05.2013; 40°48'51.24"K 29°36'51.15"D, 312 m, 17.05.2014, Ak. el., M.K. 1042, H.  
*Cercis siliquastrum* L. subsp. *siliquastrum*, 40°47'17.53"K 29°38'4.70"D, 292 m, 13.04.2013, Ak. el., M.K. 1030, F.  
*Dorycnium pentaphyllum* Scop. subsp. *herbaceum* (Vill.) Rouy, 40°48'11.09"K 29°35'39.51"D, 258 m, 23.06.2014, M.K. 1161, H.  
*Lathyrus cicera* L., 40°48'23.06"K 29°35'5.81"D, 225 m, 22.04.2014, Ak. el., M.K. 1128, T.  
*Lathyrus digitatus* (Bieb.) Fiori, 40°49'32.90"K 29°41'15.94"D, 449 m, 06.04.2013; 40°47'17.53"K 29°38'4.70"D, 292 m, 13.04.2013; 40°48'23.06"K 29°35'5.81"D, 225 m, 22.04.2014; 40°48'22.70"K 29°37'46.93"D, 359-361 m, 02.05.2015, D. Ak. el., M.K. 1019, K.  
*Lathyrus laxiflorus* (Desf.) O. Kuntze subsp. *laxiflorus*., 40°50'4.16"K 29°42'40.90"D, 468 m, 12.05.2013; 40°48'27.95"K 29°36'14.89"D, 270 m, 17.05.2014, M.K. 1077, K.  
*Lathyrus nissolia* L., 40°48'27.95"K 29°36'14.89"D, 270 m, 17.05.2014, M.K. 1145, T.  
*Lathyrus sphaericus* Retz., 40°47'17.53"K 29°38'4.70"D, 292 m, 13.04.2013, Ak. el., M.K. 1032, T.  
*Lathyrus undulatus* Boiss., 40°49'27.27"K 29°41'10.10"D, 450-460 m, 12.05.2013, End., Ök. el., M.K. 1082, H.  
\* *Lathyrus venetus* (Miller) Wohfl., 40°49'37.95"K 29°41'19.07"D, 447 m, 04.03.2014, Av.-Sib. el., M.K. 1119, K.  
*Medicago falcata* L., 40°48'11.09"K 29°35'39.51"D, 258 m, 23.06.2014, M.K. 1166, H.  
*Medicago orbicularis* (L.) Bart., 40°47'40.76"K 29°36'54.04"D, 180 m, 05.05.2013, M.K. 1058, T.  
*Melilotus albus* Desr., 40°47'41.94"K 29°35'54.67"D, 343 m, 08.11.2014, M.K. 1192, K.  
*Onobrychis oxyodonta* Boiss., 40°48'48.12"K 29°36'42.83"D, 301 m, 17.05.2014, M.K. 1150, H.  
*Ononis spinosa* L. subsp. *leiosperma* (Boiss.) Sirj., 40°48'15.13"K 29°34'58.40"D, 219 m, 09.06.2013, M.K. 1099, K.  
*Securigera securidaca* (L.) Degen & Dörf., 40°47'40.76"K 29°36'54.04"D, 180 m, 05.05.2013, M.K. 1055, T.  
*Spartium junceum* L., 40°47'17.53"K 29°38'4.70"D, 292 m, 12.05.2013, Ak. el., M.K. 1072, F.  
*Tetragonolobus maritimus* (L.) Roth, 40°48'11.09"K 29°35'39.51"D, 258 m, 23.06.2014, M.K. 1164, K.  
*Trifolium campestre* Schreb., 40°47'40.76"K 29°36'54.04"D, 180 m, 05.05.2013, M.K. 1057, T.  
*Trifolium hybridum* L. var. *hybridum*, 40°48'29.54"K 29°39'59.83"D, 545 m, 12.05.2013, M.K. 1085, H.

*Trifolium ochroleucum* Huds., 40°48'29.54"K 29°39'59.83"D, 545 m, 12.05.2013, M.K. 1086, K.  
*Trifolium pauciflorum* d'Urv., 40°49'27.27"K 29°41'10.10"D, 450-460 m, 12.05.2013, D. Ak. el., M.K. 1083, T.  
*Trifolium stellatum* L. var. *stellatum*, 40°47'22.29"K 29°37'49"D, 102 m, 05.05.2013; 40°48'15.13"K 29°34'58.40"D, 334m, 22.04.2014, M.K. 1052, T.  
*Tripodion tetraphyllum* (L.) Fourr., 40°47'10.04"K 29°38'3.72"D, 280 m, 02.05.2015, Ak. el., M.K. 1201, T.  
*Vicia hybrida* L., 40°47'40.76"K 29°36'54.04"D, 180 m, 05.05.2013; 40°48'23.06"K 29°35'5.81"D, 225 m, 22.04.2014, M.K. 1056, T.  
*Vicia villosa* Roth. subsp. *villosa*, 40°48'15.13"K 29°34'58.40"D, 334 m, 22.04.2014, M.K. 1135, K.

#### FAGACEAE

*Quercus coccifera* L., 40°47'17.53"K 29°38'4.70"D, 292 m, 12.01.2014; 40°48'15.13"K 29°34'58.40"D, 219 m, 08.11.2014, Ak. el., M.K. 1105, F.  
*Quercus infectoria* Olivier subsp. *infectoria*, 40°47'17.53"K 29°38'4.70"D, 292 m, 12.01.2014; 40°49'37.95"K 29°41'19.07"D, 447 m, 04.03.2014, Av.-Sib. el., M.K. 1103, F.  
*Quercus pubescens* Willd., 40°47'54.57"K 29°39'28.79"D, 426 m, 12.01.2014, M.K. 1111, F.

#### GENTIANACEAE

*Blackstonia perfoliata* (L.) Hudson subsp. *serotina* (Reichb.) Vollmann, 40°48'11.09"K 29°35'39.51"D, 258 m, 23.06.2014, M.K. 1163, T.  
*Centaurium tenuiflorum* (Hoffmans. & Link) Fritsch subsp. *acutiflorum* (Schott) Zeltner, 40°48'15.13"K 29°34'58.40"D, 219 m, 09.06.2013; 40°48'11.09"K 29°35'39.51"D, 258 m, 23.06.2014, Ak. el., M.K. 1100, T.

#### GERANIACEAE

*Geranium asphodeloides* Burm. subsp. *asphodeloides*, 40°50'52.79"K 29°42'26.48"D, 409 m, 06.04.2013, Av.-Sib. el., M.K. 1008, Kr.  
*Geranium dissectum* L., 40°48'23.06"K 29°35'5.81"D, 225 m, 22.04.2014, M.K. 1129, T.  
*Geranium molle* L. subsp. *molle*, 40°48'51.24"K 29°36'51.15"D, 312 m, 17.05.2014, M.K. 1156, T.  
*Geranium pusillum* Burm. fil., 40°47'40.76"K 29°36'54.04"D, 180 m, 05.05.2013, M.K. 1059, T.  
*Geranium rotundifolium* L., 40°50'52.79"K 29°42'26.48"D, 409 m, 06.04.2013, M.K. 1010, T.

#### HYPERICACEAE

*Hypericum calycinum* L., 40°49'10.47"K 29°36'49.81"D, 314 m, 23.06.2014, Ök. el., M.K. 1185, K.  
*Hypericum cerastioides* (Spach.) Robson, 40°50'52.79"K 29°42'26.48"D, 409 m, 06.04.2013, M.K. 1021, H.  
*Hypericum perforatum* L., 40°47'10.96"K 29°37'18.58"D, 64-70 m, 05.05.2013, M.K. 1048, H.

#### LAMIACEAE

*Clinopodium graveolens* Kuntze subsp. *rotundifolium* (Pers.) Govaerts, 40°48'23.06"K 29°35'5.81"D, 225 m, 22.04.2014, M.K. 1124, T.  
*Lamium purpureum* L. var. *purpureum*, 40°50'52.79"K 29°42'26.48"D, 409 m, 06.04.2013; 40°47'17.53"K 29°38'4.70"D, 292 m, 04.03.2014, Av.-Sib. el., M.K. 1001, T.  
*Mentha pulegium* L., 40°48'15.13"K 29°34'58.40"D, 219 m, 08.11.2014, M.K. 1187, Kr.

*Phlomis pungens* Willd. var. *pungens*, 40°49'10.47"K 29°36'49.81"D, 314 m, 23.06.2014, M.K. 1184, H.  
*Prunella vulgaris* L., 40°48'11.09"K 29°35'39.51"D, 258 m, 23.06.2014, Av.-Sib. el., M.K. 1159, H.  
*Rosmarinus officinalis* L., 40°47'22.29"K 29°37'4.49"D, 102 m, 13.04.2013; 40°47'22.29"K 29°37'4.49"D, 102 m, 12.01.2014, Ak. el., M.K. 1036, F.  
*Salvia verbenaca* L., 40°48'58.22"K 29°35'15.02"D, 272 m, 09.06.2013; 40°48'15.13"K 29°34'58.40"D, 219 m, 22.04.2014; 40°48'13.72"K 29°35'45.21"D, 253 m, 23.06.2014, Ak. el., M.K. 109, H.  
*Sideritis montana* L. subsp. *remota* (d'Urv) P. W. Ball, 40°47'17.53"K 29°38'4.70"D, 292 m, 12.05.2013, D. Ak. el., M.K. 1065, T.  
*Stachys annua* L. subsp. *annua* var. *annua* (Boiss.) Bhattacharjee, 40°47'22.29"K 29°37'4.49"D, 102 m, 05.05.2013, M.K. 1054, H.  
*Stachys byzantina* K. Koch, 40°47'17.53"K 29°38'4.70"D, 292 m, 12.05.2013; 40°48'58.22"K 29°35'15.02"D, 272 m, 09.06.2013, Av.-Sib. el., M.K. 1064, H.  
*Teucrium chamaedrys* L. subsp. *chamaedrys*, 40°48'11.09"K 29°35'39.51"D, 258 m, 23.06.2014, M.K. 1174, Kr.  
*Teucrium polium* L., 40°48'11.09"K 29°35'39.51"D, 258 m, 23.06.2014, M.K. 1173, K.  
*Thymus longicaulis* C.Presl subsp. *longicaulis*, 40°47'17.53"K 29°38'4.70"D, 292 m, 12.05.2013, M.K. 1071, K.

#### LINACEAE

*Linum austriacum* subsp. *austriacum* L., 40°47'17.53"K 29°38'4.70"D, 292 m, 12.05.2013, M.K. 1073, K.  
*Linum nodiflorum* L., 40°48'27.95"K 29°36'14.89"D, 270 m, 17.05.2014, Ak. el., M.K. 1148, T.  
*Linum tenuifolium* L., 40°48'11.09"K 29°35'39.51"D, 258 m, 23.06.2014; 40°49'10.47"K 29°36'49.81"D, 314 m, 23.06.2014, M.K. 1172, K.

#### MALVACEAE

*Althaea hirsuta* L., 40°48'27.95"K 29°36'14.89"D, 270 m, 17.05.2014, M.K. 1141, T.  
*Malva sylvestris* L., 40°47'10.96"K 29°37'18.58"D, 64-70 m, 05.05.2013, M.K. 1041, H.

#### OLEACEAE

*Jasminum fruticans* L., 40°47'40.76"K 29°36'54.04"D, 180 m, 05.05.2013, Ak. el., M.K. 1060, F.  
*Olea europaea* L., 40°49'47.94"K 29°38'3.11"D, gözlem, 380-390 m, 23.06.2014, Ak. el., M.K. 1186, F.  
*Phillyrea latifolia* L., 40°47'17.53"K 29°38'4.70"D, 292 m, 04.03.2014; 40°48'15.13"K 29°34'58.40"D, 219 m, 08.11.2014, Ak. el., M.K. 1113, F.

#### OROBANCHACEAE

*Bartsia trixago* L., 40°47'17.53"K 29°38'4.70"D, 292 m, 12.05.2013, M.K. 1070, T.  
*Orobanche cernua* Loefl., 40°49'27.27"K 29°41'10.10"D, 450-460 m, 12.05.2013, M.K. 1084, T.  
*Parentucellia latifolia* (L.) Caruel subsp. *latifolia*, 40°48'23.06"K 29°35'5.81"D, 225 m, 22.04.2014; 40°48'22.70"K 29°37'46.93"D, 359-361 m, 02.05.2015, Ak. el., M.K. 1132, T.

#### PAEONIACEAE

*Paeonia peregrina* Miller, 40°48'48.12"K 29°36'42.83"D, 270 m, 17.05.2014, M.K. 1149, Kr.

#### PLANTAGINACEAE

*Globularia trichosantha* Fisch.&C.A.Mey., 40°47'17.53"K 29°38'4.70"D, 292 m, 13.04.2013; 40°47'22.29"K 29°37'4.49"D, 102 m, 05.05.2013, M.K. 1033, H.  
*Plantago lanceolata* L., 40°47'17.53"K 29°38'4.70"D, 292 m, 13.04.2013, M.K. 1026, H.  
*Veronica chamaedrys* L., 40°48'23.06"K 29°35'5.81"D, 225 m, 22.04.2014; 40°48'22.70"K 29°37'46.93"D, 359-361 m, 02.05.2015, Av.-Sib. el., M.K. 1125, H.  
*Veronica jacquini* Baumg., 40°48'23.06"K 29°35'5.81"D, 334 m, 22.04.2014, Av.-Sib. el., M.K. 1140, K.  
*Veronica orientalis* Mill. subsp. *orientalis*, 40°47'22.29"K 29°37'4.49"D, 102 m, 13.04.2013, M.K. 1040, H.  
*Veronica pectinata* L. var. *pectinata* Bornm., 40°50'52.34"K 29°40'53.39"D, 449 m, 06.04.2013; 40°47'22.29"K 29°37'4.49"D, 102 m, 05.05.2013; 40°48'23.06"K 29°35'5.81"D, 225 m, 22.04.2014; M.K. 1017, K.  
*Veronica persica* Poiret, 40°50'52.79"K 29°42'26.48"D, 409m, 06.04.2013, M.K. 1002, T.

#### POLYGALACEAE

*Polygala comosa* Schkuhr, 40°47'17.53"K 29°38'4.70"D, 292 m, 13.04.2013; 40°46'38.17"K 29°35'36.17"D, 43 m, 19.05.2013, M.K. 1028, H.  
*Polygala vulgaris* L., 40°48'22.70"K 29°37'46.93"D, 359-361 m, 02.05.2015, Av.-Sib. el., M.K. 1197, K.

#### POLYGONACEAE

*Rumex conglomeratus* Murray, 40°47'17.53"K 29°38'4.70"D, 292 m, 12.05.2013, M.K. 1062, H.

#### PAPAVERACEAE

*Papaver rhoeas* L., 40°47'17.53"K 29°38'4.70"D, gözlem, 292 m, 13.04.2013, M.K. 1035, T.

#### PRIMULACEAE

*Anagallis arvensis* L. var. *parviflora* (Hoffmanns. & Link) Ces., Pass & Gib., 40°47'17.53"K 29°38'4.70"D, 292 m, 13.04.2013, Ak. el., M.K. 1031, T.  
*Cyclamen coum* Miller subsp. *coum*, 40°49'37.95"K 29°41'19.07"D, 447 m, 04.03.2014, M.K. 1120, Kr.  
*Primula acaulis* (L.) L. subsp. *acaulis*, 40°50'52.79"K 29°42'26.48"D, 409 m, 06.04.2013, Av.-Sib. el., M.K. 1011, H.

#### RANUNCULACEAE

*Adonis annua* L., 40°48'23.06"K 29°35'5.81"D, 225 m, 22.04.2014, Ak. el., M.K. 1123, T.  
*Clematis cirrhosa* L., 40°47'22.29"K 29°37'4.49"D, 102 m, 12.01.2014, Ak. el., M.K. 1112, F.  
*Clematis viticella* L., 40°48'27.95"K 29°36'14.89"D, 270 m, 17.05.2014, M.K. 1144, F.  
*Helleborus orientalis* Lam., 40°50'52.34"K 29°40'53.39"D, 449 m, 06.04.2013, Ök. el., M.K. 1022, H.  
*Ranunculus ficaria* L. subsp. *ficariiformis* Rouy&Fouc., 40°47'17.53"K 29°38'4.70"D, 292 m, 04.03.2014, M.K. 1115, Kr.  
*Ranunculus marginatus* d.'Urv., 40°50'52.79"K 29°42'26.48"D, 409 m, 06.04.2013, M.K. 1006, T.

#### ROSACEAE

*Cotoneaster nummularius* Fisch. & Mey., 40°48'22.70"K 29°37'46.93"D, 359-361 m, 02.05.2015, M.K. 1198, F.

*Crataegus orientalis* Pallas ex Bieb. subsp. *orientalis*, 40°48'15.13"K 29°34'58.40"D, 219 m, 22.04.2014, M.K. 1133, F.

*Filipendula vulgaris* Moench, 40°50'4.16"K 29°42'40.90"D, 468 m, 12.05.2013; 40°48'27.95"K 29°36'14.89"D, 270 m, 17.05.2014, Av.-Sib. el., M.K. 1079, Kr.

*Mespilus germanica* L., 40°47'41.94"K 29°35'54.67"D, 343 m, 08.11.2014, Av.-Sib. el., M.K. 1191, F.

*Potentilla detommasii* Ten., 40°50'4.16"K 29°42'40.90"D, 468 m, 12.05.2013; 40°48'27.95"K 29°36'14.89"D, 270 m, 17.05.2014, M.K. 1075, H.

*Prunus divaricata* Ledeb. subsp. *divaricata*, 40°47'17.53"K 29°38'4.70"D, 292 m, 04.03.2014, M.K. 1114, F.

*Pyracantha coccinea* Roemer, 40°47'41.94"K 29°35'54.67"D, 343 m, 08.11.2014, Av.-Sib. el., M.K. 1190, F.

*Rosa canina* L., 40°47'22.29"K 29°37'4.49"D, 102 m, 13.04.2013; 40°47'22.29"K 29°37'4.49"D, 102 m, 12.01.2014, M.K. 1037, F.

*Rubus canescens* DC. var. *glabratus* (Godron) Davis & Meikle, 40°48'15.13"K 29°34'58.40"D, 219 m, 09.06.2013, M.K. 1101, F.

*Rubus ulmifolius* Schott., 40°46'33.22"K 29°35'20.38"D, 49 m, 19.05.2013, M.K. 1087, F.

*Sanguisorba minor* L. subsp. *balearica* (Bourq. Ex Nyman) Muñoz Garm.&C. Navarro, 40°48'11.09"K 29°35'39.51"D, 258 m, 23.06.2014, M.K. 1171, H.

*Sarcopoterium spinosum* (L.) Spach, 40°47'22.29"K 29°37'4.49"D, 102 m, 04.03.2014, D. Ak. el., M.K. 1122, F.

#### RUBIACEAE

*Asperula involucrata* Wahlenb., 40°48'48.12"K 29°36'42.83"D, 301 m, 17.05.2014, Ök. el., M.K. 1153, K.

*Asperula lilaciflora* Boiss. subsp. *phrygia* (Bornm.) Schönb.-Tem., 40°46'38.17"K 29°35'36.17"D, 43 m, 19.05.2013, End., M.K. 1089, K.

*Cruciatia laevipes* Opiz, 40°49'27.27"K 29°41'10.10"D, 450-460 m, 12.05.2013, M.K. 1080, H.

*Galium album* Miller subsp. *prusense* (C. Koch) Ehrend. & Krendl, 40°47'17.53"K 29°38'4.70"D, 292 m, 12.05.2013, M.K. 1069, K.

*Galium verum* L. subsp. *verum*, 40°48'11.09"K 29°35'36.51"D, 258 m, 23.06.2014, Av.-Sib. el., M.K. 1160, H.

*Sherardia arvensis* L., 40°48'22.70"K 29°37'46.93"D, 359-361 m, 02.05.2015, Ak. el., M.K. 1195, T.

#### SOLANACEAE

*Hyoscyamus niger* L., 40°47'22.29"K 29°37'4.49"D, 102 m, 13.04.2013, M.K. 1039, H.

#### THYMELAEACEAE

*Daphne pontica* L., 40°50'52.34"K 29°40'53.39"D, 449 m, 06.04.2013, Ök. el., M.K. 1014, F.

#### VIOLACEAE

*Viola alba* Besser subsp. *dehnhardtii* (Ten.), 40°48'22.70"K 29°37'46.93"D, 359-361 m, 02.05.2015, M.K. 1196, H.

*Viola odorata* L., 40°49'37.95"K 29°41'19.07"D, 447 m, 04.03.2014, M.K. 1117, H.

*Viola sieheana* Becker, 40°50'52.34"K 29°40'53.39"D, 449 m, 06.04.2013, M.K. 1015, H.

#### LILIOPSIDA / MONOCOTYLEDONEAE ASPARAGACEAE

*Muscari armeniacum* Leichtlin ex Baker, 40°50'52.79"K 29°42'26.48"D, 409 m, 06.04.2013, M.K. 1013, Kr.  
*Muscari neglectum* Guss., 40°47'17.53"K 29°38'4.70"D, 292 m, 13.04.2013, M.K. 1029, Kr.  
*Muscari tenuifolium* Tausch, 40°48'11.09"K 29°35'39.51"D, 258 m, 23.06.2014, M.K. 1168, Kr.  
*Ornithogalum comosum* L., 40°48'27.95"K 29°36'14.89"D, 270 m, 17.05.2014, M.K. 1142, Kr.  
*Ornithogalum fimbriatum* Willd., 40°47'17.53"K 29°38'4.70"D, 292 m, 04.03.2014, D. Ak. el., M.K. 1116, Kr.  
*Ornithogalum orthophyllum* Ten., 40°47'17.53"K 29°38'4.70"D, 292 m, 12.05.2013, M.K. 1067, Kr.

#### CYPERACEAE

*Carex flacca* Schreber subsp. *erythrostachys* (Hoppe) Holub, 40°47'41.94"K 29°35'54.67"D, 334 m, 22.04.2014; 40°48'22.70"K 29°37'46.93"D, 359-361 m, 02.05.2015, Ak. el., M.K. 1139, K.

#### IRIDACEAE

*Crocus chrysanthus* (Herb.) Herb., 40°47'54.57"K 29°39'28.79"D, 426 m, 12.01.2014, M.K. 1106, Kr.  
 \* *Iris pumila* L. subsp. *attica* (Boiss.&Heldr.)K. Richt., 40°49'32.90"K 29°41'15.94"D, 449 m, 06.04.2013; 40°47'17.53"K 29°38'4.70"D, 292 m, 13.04.2013; 40°47'41.94"K 29°35'54.67"D, 334 m, 22.04.2014, Av.-Sib. el., M.K. 1020, Kr.  
*Iris sintenisii* Janka, 40°47'17.53"K 29°38'4.70"D, 292 m, 12.05.2013; 40°48'27.95"K 29°36'14.89"D, 270 m, 17.05.2014, Av.-Sib. el., M.K. 1068, Kr.  
*Iris suaveolens* Boiss. & Reuter, 40°49'32.90"K 29°41'15.94"D, 449 m, 06.04.2013, D. Ak. el., M.K. 1018, Kr.

#### ORCHIDACEAE

*Anacamptis pyramidalis* (L.) Rich., 40°48'48.12"K 29°36'42.83"D, 301 m, 17.05.2014; 40°48'11.09"K 29°35'39.51"D, 258 m, 23.06.2014, M.K. 1151, Kr.  
*Limodorum abortivum* (L.) Swartz, 40°48'51.24"K 29°36'51.15"D, 312 m, 17.05.2014, M.K. 1154, Kr.  
*Ophrys apifera* Hudson, 40°48'27.95"K 29°36'14.89"D, 270 m, 17.05.2014, M.K. 1147, Kr.  
*Ophrys oestriifera* Bieb. subsp. *oestriifera*, 40°47'41.94"K 29°35'54.67"D, 334 m, 22.04.2014; 40°48'15.13"K 29°34'58.40"D, 334 m, 22.04.2014; 40°48'27.95"K 29°36'14.89"D, 270 m, 17.05.2014, M.K. 1136, Kr.  
*Serapias vomeracea* (Burm. fil.) Briq., 40°50'4.16"K 29°42'40.90"D, 468 m, 12.05.2013, Ak. el., M.K. 1078, Kr.

#### POACEAE

*Aegilops comosa* Sm. subsp. *heldreichii* (Boiss.) Eig 40°48'11.09"K 29°35'39.51"D, 258 m, 23.06.2014, D. Ak. el., M.K. 1170, T.  
*Avena barbata* Pott ex Link subsp. *barbata*, 40°47'10.96"K 29°37'18.58"D, 64-70 m, 05.05.2013, Ak. el., M.K. 1044, T.  
*Bothriochloa ischaemum* (L.) Keng, 40°47'41.94"K 29°35'54.67"D, 343 m, 08.11.2014, M.K. 1194, Kr.  
*Brachypodium sylvaticum* (Hudson) P. Beauv., 40°48'15.13"K 29°34'58.40"D, 219 m, 08.11.2014, Av.-Sib. el., M.K. 1189, H.  
*Chrysopogon gryllus* (L.) Trin., 40°48'11.09"K 29°35'39.51"D, 258 m, 23.06.2014, M.K. 1176, K.  
*Dactylis glomerata* L. subsp. *hispanica* (Roth) Nyman, 40°47'10.96"K 29°37'18.58"D, 64-70 m, 05.05.2013, M.K. 1047, H.

*Melica ciliata* L. subsp. *ciliata*, 40°48'13.72"K 29°35'45.21"D, 253 m, 23.06.2014, M.K. 1179, Kr.  
*Poa bulbosa* L., 40°48'15.13"K 29°34'58.40"D, 334 m, 22.04.2014; 40°48'22.70"K 29°37'46.93"D, 359-361 m, 02.05.2015, M.K. 1134, Kr.  
*Triticum monococcum* L., 40°47'10.96"K 29°37'18.58"D, 64-70 m, 05.05.2013, M.K. 1045, T.

#### XANTHORRHOACEAE

*Asphodelus fistulosus* L., 40°47'17.53"K 29°38'4.70"D, 292 m, 12.05.2013, Ak. el., M.K. 1063, H.

#### 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (CONCLUSIONS AND DISCUSSION)

Arazi çalışmalarında toplanan bitki örneklerinin teşhis edilmesi sonucunda, 46 familyaya ait 146 cins, 202 tür ve türaltı seviyede takson belirlendi. Taksonların 1 tanesi *Pteridophyta*, 201 tanesi *Spermatophyta* bölümüne aittir. 201 taksonun 3 tanesi *Gymnospermae* alt bölümüne dahilken, 199 tanesi *Angiospermae* alt bölümüne dahildir. *Angiospermae* alt bölümüne dahil olan taksonların 172 tanesi *Dicotyledoneae* sınıfında, 26 tanesi *Monocotyledoneae* sınıfında yer almaktadır.

Araştırma alanında tespit edilen taksonların 3 tanesi endemik olup endemizim oranı %1,48'dir. Ayrıca 2 adet taksonun Tübives kayıtlarına göre A2 karesi için yeni kayıt olduğu tespit edilmiştir (Tablo 1.). Endemizim oranının düşük olmasının sebebi, iklimsel etmenlere, aşırı yükselti farklılıklarının olmayışına, araştırma alanının izole bir bölge olmamasına ve jeolojik etmenlere bağlanabilir.



Endemik taksonlardan *Lathyrus undulatus* Boiss., Yalakdere (Karamürsel) [21], Ballıkayalar [18], Yuvacık Baraj Havzası [23], Keltepe (Kartepe) [22] floralarında da tespit edilmiştir. Diğer endemik takson olan *Knautia degenii* Borbas ex

Formanek, Ballıkayalar [18] ve Yuvacık Baraj Havzası [23] floralarında; *Asperula lilaciflora* Boiss. subsp. *phrygia* (Bornm.Schönb.-Tem. ise Arslanbey (İzmit) [19] ve Yuvacık Baraj Havzası floralarında [23] da tespit edilmiştir.

Tablo 1. Araştırma alanında tespit edilen endemik taksonlar ve A2 karesi için yeni kayıtlar (Endemic taxa and new records for A2 square identified in research area)

Endemik taksonlar	A2 karesi için yeni kayıtlar
<i>Knautia degenii</i> Borbas ex Formanek	<i>Iris pumila</i> L. subsp. <i>attica</i> (Boiss.&Heldr.)K. Richt.
<i>Lathyrus undulatus</i> Boiss.	
<i>Asperula lilaciflora</i> Boiss. subsp. <i>phrygia</i> (Bornm.) Schönb.-Tem.	<i>Lathyrus venetus</i> (Miller) Wohfl.

Tablo 2. Araştırma alanında en çok cins içeren familyalar ve yakın çevrede yapılan çalışmalar ile karşılaştırılması (A comparison of rates of the families including the highest number of genus in study field with other studies around)

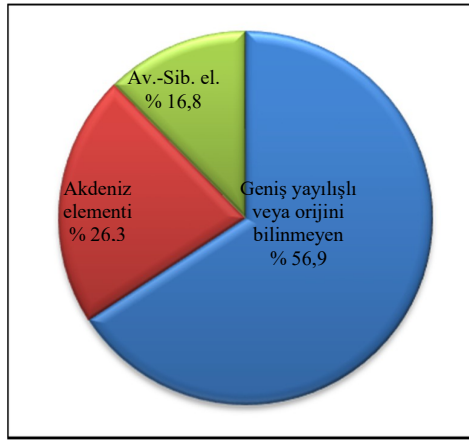
Familya	Araştırma Alanları							
	Hereke	Ballıkayalar [18]	Arslanbey [19]	Beşkayalar [20]	Yalakdere [21]	Keltepe/Kartepe [22]	Yuvacık Baraj Havzası [23]	Haydarpaşa-Gebze tren yolu [24]
	Cins Sayısı/Oran	Cins Sayısı/Oran	Cins Sayısı/Oran	Cins Sayısı/Oran	Cins Sayısı/Oran	Cins Sayısı/Oran	Cins Sayısı/Oran	Cins Sayısı/Oran
Asteraceae	18 (%12,5)	36(%14,57)	36(%10,46)	27(%13,98)	35(%13,51)	26(%10,15)	37 (%13,1)	22 (%14,19)
Fabaceae	15 (%10,2)	19 (%7,69)	23 (%6,68)	8 (%4,14)	20 (%7,72)	15 (%5,85)	20 (%7,1)	14 (%9,03)
Rosaceae	11 (%7,63)	9 (%3,64)	23 (%6,68)	10 (%5,18)	15 (%5,79)	13 (%5,07)	11 (%3,9)	6 (%3,87)
Lamiaceae	11 (%7,63)	14 (%5,66)	15 (%4,36)	7 (%3,62)	16 (%6,17)	16 (%6,25)	18 (%6,4)	5 (%3,22)
Poaceae	9 (%6,25)	22 (%8,90)	24 (%6,97)	10 (%5,18)	19 (%7,33)	17 (%6,64)	18 (%6,4)	14 (%9,03)

Araştırma alanında en çok cins içeren ve en çok takson içeren familyaların yakın çevrede yapılan çalışmalarla karşılaştırılması Tablo 2. ve Tablo 3.'de verilmektedir. Buna göre araştırma alanında en çok cins içeren ilk beş familya sırasıyla Asteraceae (% 12,5), Fabaceae (% 10,2), Rosaceae (% 7,63), Lamiaceae (% 7,63)ve Poaceae (% 6,25)dir. En çok takson içeren ilk beş

familya ise Fabaceae (% 13,86), Asteraceae (% 8,91), Lamiaceae (% 6,43), Rosaceae (% 5,94), Poaceae (% 4,45)dir. Her iki tablodaki cins ve takson oranları incelendiğinde araştırma alanı ve diğer bölgeler arasında önemli farklar bulunmadığı görülmektedir. Oranlar arasında görülen küçük farklılıkların ise iklimsel ve topoğrafik nedenlerden kaynaklandığını düşünmekteyiz.

Tablo 3. Araştırma alanında en çok takson içeren familyalar ve yakın çevrede yapılan çalışmalar ile karşılaştırılması (A comparison of rates of the families including the highest number of taxa in study field with other studies around)

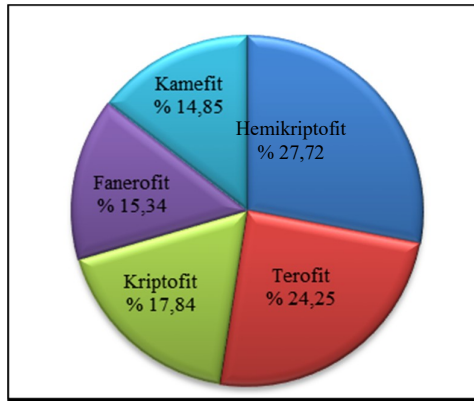
Familya	Araştırma Alanları							
	Hereke	Ballıkayalar [18]	Arslanbey [19]	Beşkayalar [20]	Yalakdere [21]	Keltepe/Kartepe [22]	Yuvacık Baraj Havzası [23]	Haydarpaşa-Gebze tren yolu [24]
	Takson Sayısı/Oran	Takson Sayısı/Oran	Takson Sayısı/Oran	Takson Sayısı/Oran	Takson Sayısı/Oran	Takson Sayısı/Oran	Takson Sayısı/Oran	Takson Sayısı/Oran
Fabaceae	28(%13,86)	40 (%9,1)	42 (%8,58)	14 (%4,7)	43 (%10,51)	31 (%7,41)	45 (%9,3)	22 (%12,64)
Asteraceae	18 (%8,91)	61 (%14,6)	47 (%9,61)	41 (%13,7)	54 (%13,20)	39 (%9,33)	59 (%12,2)	25 (%14,37)
Lamiaceae	13 (%6,43)	20 (%4,8)	24 (%4,90)	12 (%4,0)	25 (%6,11)	34 (%8,13)	34 (%7,0)	7 (%3,60)
Rosaceae	12 (%5,94)	14 (%3,4)	37 (%7,56)	13 (%4,4)	27 (%6,60)	22 (%5,26)	18 (%3,7)	6 (%3,09)
Poaceae	9 (%4,45)	26 (%6,2)	34 (%6,95)	12 (%4,0)	28 (%6,84)	26 (%6,22)	27 (%5,6)	18 (%10,34)



Şekil 3. Araştırma alanındaki taksonların fitocoğrafik bölgelere göre dağılımı (The distribution of taxa by the floristic regions in study area)

Şekil 3.'te taksonların fitocoğrafik bölgelere göre dağılımına bakıldığında, orijini belli olanlar içerisinde % 26,3 ile Akdeniz elementinin en yüksek orana sahip olduğu görülmektedir. Bölgedeki iklim yapısıyla uyumlu olan bu sonuç, araştırma alanına daha yakın olan Ballıkayalar'da yapılan çalışmadaki %25,9 oranı ile karşılaştırıldığında yakınlık görülmektedir. Diğer çalışmalara bakıldığında ise yaklaşık % 6-12 oranında bir fark görülmektedir. Bunun nedenini iklimsel özelliklere bağlamaktayız.

Şekil 4.'te görüldüğü üzere araştırma alanında hemikriptofitlerin oranının yüksek olması, bölgenin Akdeniz ve Karadeniz iklimi arasında bir geçiş iklimine sahip olmasından kaynaklanmaktadır ki bu da bölgede yayılış gösteren bitkilerin, bölgenin genel iklim yapısı ile uyum içinde olduğunu göstermektedir.



Şekil 4. Araştırma alanındaki taksonların hayat formlarına göre dağılımı (The distribution of taxa by the life forms in study area)

Ekim ve diğ.' nin çalışması ve IUCN kırmızı listesine göre, araştırma alanında tespit edilen taksonların tehlike kategorileri Tablo 4.' te listelenmiştir. Buna göre 3 takson zarar görebilir kategorisindeyken, 5 takson en az endişe verici kategorisine dahildir.

Tablo 4. Araştırma alanında tespit edilen taksonların tehlike kategorileri (VU: Zarar görebilir-Vulnerable, LC: En az endişe verici-Least concern) (The risk categories of taxa identified in study field)

Takson	Tehlike Kategorisi
<i>Lathyrus undulatus</i> Boiss. (End.)	VU
<i>Iris pumila</i> L. subsp. <i>attica</i> (Boiss.&Heldr.)K. Richt.	VU
<i>Triticum monococcum</i> L.	VU
<i>Knautia degenii</i> Borbas ex Formanek (End.)	LC
<i>Lathyrus sphaericus</i> Retz.	LC
<i>Tetragonolobus maritimus</i> (L.) Roth	LC
<i>Mentha pulegium</i> L.	LC
<i>Asphodelus fistulosus</i> L.	LC


Bölgenin bitki biyoçeşitliliğinin, özellikle endemik ve zarar görebilir durumdaki taksonların korunması önemlidir. Buna karşın, bölgedeki taş ocaklarının bitki türlerini olumsuz etkilediği yadsınamaz bir gerçektir. Bunun floraya etkisi düşünüldüğünde bu durum, bölgedeki tür sayısını zaman içerisinde dolaylı yoldan etkilemiş olabilir.

Sonuç olarak, yapılan bu çalışma ile Kocaeli'nin ve ülkemizin biyoçeşitliliğine katkıda bulunulmaya çalışılmıştır. Kocaeli'nin diğer bölgelerinin de florasının ortaya çıkartılması, ilin bitki biyoçeşitliliğinin, endemik türlerinin ve taksonların tehlike kategorilerinin bilinmesi için önemlidir. Bu nedenle, çalışmamızın gelecekteki bilimsel çalışmalarına kaynak teşkil etmesini ümit etmekteyiz.

## KAYNAKÇA(REFERENCES)

- [1] ÇED Şube Müdürlüğü, "Kocaeli İl Çevre Durum Raporu," T.C. Kocaeli Valiliği Çevre ve Şehircilik İl Müdürlüğü, Kocaeli, Türkiye.
- [2] <http://www.mgm.gov.tr/veridegerlendirme/il-ve-ilceler-istatistik.aspx?m=KOCAELI>, Erişim Tarihi: 10.05.2015
- [3] <http://www.mgm.gov.tr/iklim/iklim-siniflandirmalari.aspx?m=KOCAELI>, Erişim Tarihi: 10.05.2015
- [4] P. H. Davis, *Flora of Turkey and East Aegean Island*, vol. I-IX. Edinburgh: Edinburgh University Press, 1965-1985.
- [5] P. H. Davis, *Flora of Turkey and East Aegean Island (Supplement 1)*, vol. X. Edinburgh: Edinburgh University Press, 1988.
- [6] A. Güner, N. Özhatay, T. Ekim, and K. H. C. Başer, *Flora of Turkey and East Aegean Island (Supplement 2)*, vol XI. Edinburgh: Edinburgh University Press, 2000.
- [7] T. G. Tutin, V. H. Heywood, N. A. Burges, D. M. Moore, D. H. Valentine, S. M. Walters, D.A. Webb, *Flora Europaea*, vol 3-5. Cambridge: Cambridge University Press, 2005-2007.
- [8] K. C. A. J. Kreutz, *Türkiye orkideleri*, Ed. A. H. Çolak, İstanbul: Rota Yayınları, 2009.
- [9] <http://www.tubives.com/>, Erişim Tarihi: 03.02.2014-11.07.2015
- [10] H. Kutluk, B. Aytuğ, *Plants of Turkey grid by grid: A2*. Eskişehir: Birlik Ofset Yayıncılık, 2004.
- [11] <http://www.ipni.org/>, Erişim Tarihi: 11.08.2015
- [12] A. Güner, S. Arslan, T. Ekim, M. Vural, M. T. Babac, edlr., *Türkiye bitkileri listesi (damarlı bitkiler)*. İstanbul: Nezahat Gökyiğit Botanik Bahçesi ve Flora Araştırmaları Derneği Yayını, 2012.
- [13] <http://www.theplantlist.org/>, Erişim Tarihi: 17.03.2017
- [14] T. Ekim, M. Koyuncu, H. Duman, Z. Ayaç, N. Adıgüzel, *Türkiye bitkileri kırmızı kitabı (eğrelti ve tohumlu bitkiler)*. Ankara: Türkiye Tabiatını Koruma Derneği, 2000.
- [15] <http://www.iucnredlist.org/>, Erişim Tarihi: 21.08.2015
- [16] F. Özen ve A. Acemi, "Kocaeli'de yayılış gösteren bitkilerin endemikler ve tehlike sınıfları yönünden değerlendirilmesi," *Ot Sistematik Botanik Dergisi* 18(2011): 147-189.
- [17] C. Raunkiaer, *The life forms of plants and statistical plant geography; being the collected papers of C. Raunkiaer*. Oxford: Clarendon Press, 1934.
- [18] G. Akaydın, E. Özmen, B. Özüdoğru, "Ballıkayalar Vadisi (Gebze-Kocaeli)'nin florası," *Fırat Üniv. Fen ve Müh. Bil. Dergisi* 18(2006): 279-289.
- [19] O. Aslan, M. Sağroğlu, "Flora of Arslanbey (Izmit/Turkey) and cultivated plants in İzmit city center," *Biological Diversity and Conservation* 4(2011):172-184. Available:<http://www.biodicon.com/YayinlananMakaleler/10.16-%20Flora,%20Arslanbey,%20Karatepe,%20C4%B0zmit.pdf>
- [20] G. Akaydın, G. Çalışkan, E. B. Yılmaz., "Beşkayalar Vadisi (Gölcük-Kocaeli)'nin florası," *Fırat Üniv. Fen ve Müh. Bil. Dergisi* 18(2006): 459-469. Available: [http://web.firat.edu.tr/ffmu/18-4/\(2\)%20Be%C5%9Fkayalar%20Vadisi\(G%C3%B6lc%C3%BCk-Kocaeli\)%E2%80%99nin%20Floras%C4%B1.pdf](http://web.firat.edu.tr/ffmu/18-4/(2)%20Be%C5%9Fkayalar%20Vadisi(G%C3%B6lc%C3%BCk-Kocaeli)%E2%80%99nin%20Floras%C4%B1.pdf)

- [21] M. S. Yılcı, M. Sağıroğlu, "Kocaeli-Karamürsel-Yalakdere beldesi ve çevresinin florası," *SAÜ. Fen Bil. Der.* 17(2013): 407-425. Available: <http://www.saujs.sakarya.edu.tr/article/view/5000011710/5000012026>
- [22] Ş. Akıncı, E. Özhatay, "The flora of Keltepe area (Kocaeli/Turkey)," *İst. Ecz. Fak. Mec.* 37(2004): 23-54.
- [23] A. Efe, N. Aksoy, N. G. Özkan, D. D. Oral, S. Aslan, "Yuvacık Barajı Havzası'nın (Kocaeli-Sakarya) florası," *Ormancılık Dergisi* 9(2013): 56-92.
- [24] V. Altay, I. Ozyigit, E. Osmay, Y. Bakır, G. Demir, Z. Severođlu, C. Yarcı, "Environmental relationships of the vascular flora alongside the railway tracks between Haydarpaşa and Gebze (Istanbul-Kocaeli/ Turkey)," *Journal of Environmental Biology* 36(2015): 153-162. Available: [http://www.jeb.co.in/journal\\_issues/201501\\_jan15\\_su pp/paper\\_21.pdf](http://www.jeb.co.in/journal_issues/201501_jan15_su pp/paper_21.pdf)

	<b>SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ</b> <i>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</i>	
	e-ISSN: 2147-835X <b>Dergi sayfası:</b> <a href="http://dergipark.gov.tr/saufenbilder">http://dergipark.gov.tr/saufenbilder</a>	
	<u>Geliş/Received</u> 08-02-2017 <u>Kabul/Accepted</u> 04-05-2017	<u>Doi</u> 10.16984/saufenbilder.290776



## Enerji absorbe etme amaçlı deformasyon bileziği tasarımı

Bilal Cingöz, Yaşar Kahraman, Osman H. Mete, Kenan Genel\*

### ÖZ

Bu çalışma, enerji absorbe etme amaçlı, basit ve düşük maliyetli bir konik deformasyon bileziği tasarımı üzerine olup, bu çerçevede deformasyon bileziğinin düşük hızlarda çarpışma durumu için mevcut ezilme kutularının yerine kullanılabilirliği araştırılmıştır. Ele alınan problem 15 km/h hıza sahip B segmenti (~ 1000 kg) aracın duran bir cisme önden tam çarpma durumunda bilezik yapının radyal doğrultuda deformasyona uğratılmak suretiyle enerjinin plastik şekil değişimi ile absorbe edilmesidir. Tasarımı öngörülen yapının deformasyonu için gerekli kuvvetin, araç kolon deformasyon direncinden daha düşük olması önem arz etmektedir. Diğer taraftan hedeflenen enerji değerinin (4340 J) bileziğin deformasyonu esnasında absorbe edilmesi gerekmektedir. Gerçekleştirilen analiz ve deneysel çalışmalar sonucunda, bilezik yapının konikliği yanı sıra, özellikle bilezik genişliğinin uygulanan kuvvetin büyüklüğünü doğrudan etkilediği, bilezik malzemesinin mekanik özelliklerinin ise büyük şekil değişimleri altında bileziğin hasarlanmaması için dikkate alınması gerektiği anlaşılmıştır. Son olarak bu tür bir yapının geometrik özellikleri, ebatları ve malzeme özellikleri göz önüne alınarak, deformasyon enerjisinin maksimize edilmesinin mümkün olduğu tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** deformasyon bileziği, radyal deformasyon, sonlu elemanlar

## Design of energy absorption bracelet

### ABSTRACT

This study is about to design a simple and low-cost deformation bracelet. The main aim of the study is using the deformation bracelet instead of the crash-box for the low-velocity crashes. The investigated problem is trying to absorb the energy that occurs when a front crash of a B-segment car (~1000 kg) with 15 km/h velocity by radial plastic strain of the bracelet. One of the design parameters is that the force which is necessary for the plastic strain of the bracelet should be lower than the strength of the frame. On the other hand, the 4340 J energy of crash must be absorbed during the plastic strain of the bracelet. That has been observed with the results of analysis and the experimental studies, the width of the bracelet is effective too beside the conical degree on the force that applied during tests. In addition to large deformations, mechanical properties (yield, tensile stresses) of the bracelet material become important for not to be damaged. At the end, it has been understood that the deformation energy can be maximized by changing the geometrical size and the mechanical properties of the deformation bracelet.

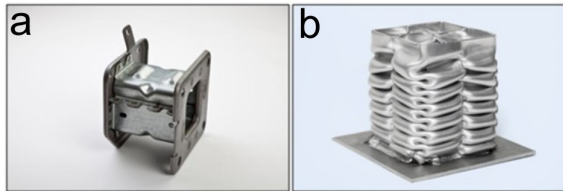
**Keywords:** deformation bracelet, radial deformation, finite element

\* Sorumlu Yazar / Corresponding Author

## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Bilindiği gibi otomobil kazalarında sürücü ve yolcuların güvenliğinin sağlanması birinci önceliktir. Bu çerçevede hayati kayıpların ve/veya yaralanmaların önlenmesi veya azaltılmasında, tampon, ezilme kutusu gibi pasif koruma amaçlı parçaların çarpışma anında sergiledikleri enerji absorbe etme davranışı bu açıdan oldukça önemlidir. Bu amaçla önemli rol üstlenen ezilme kutusunun performansı geometrik özellikleri yanı sıra parçanın imal edildiği malzeme özellikleriyle de ilişkilidir. Korunması gereken yapının deformasyondan etkilenmemesi için, ezilme kutusunun kontrollü bir şekilde şekil değiştirmesi bir diğer önemli noktayı oluşturmaktadır. Dolayısıyla, hem absorbe edilen enerji değerini artırıcı, hem de deformasyonun kontrol edilmesine yönelik özel tasarımlar, farklı malzeme veya yeni uygulama teknikleri araç güvenliğinin artırılmasına doğrudan katkı sunacaktır.

Genel bir tasarımı Şekil 1a'da gösterilen ince cidarlı metalik malzemelerden imal edilen ezilme kutularının görevi, araçların düşük hızla (15 km/h) statik durumdaki rijit bir engele çarpması halinde yapısal elemanların korunarak deformasyonu yalnızca ezilme kutusu üzerinde toplayarak koruma sağlamaktır [2-4, 6]. Absorbe edilen enerji verimliliğinin artırılabilmesi için ezilme kutularının kompozit yapı tasarımı da (ezilme kutusunun içeriden ve dışarıdan takviye edilmesi durumu) son zamanlarda çalışılan konular arasındadır [1-7]. Bazı durumlarda, absorbe edilen enerjinin maksimize edilmesi amacıyla birden fazla elemanın bir arada kullanıldığı uygulamalar da mevcuttur (Şekil 1b). Literatürde yarı statik ve çarpışma koşulları için deneysel ve sayısal çalışmalar bulunmaktadır [8-9-10].



Şekil 1. Tetikleme geometrisine sahip ezilme kutusu (a) ve düzgün katlanmış dörtlü ezilme kutusu (b) (Crash box (a) and deformation behaviour (b))

Bununla birlikte, ezilme kutularında yaşanan en önemli sorunların başında, (a) deformasyonunu kontrollü bir şekilde gerçekleştirilmemesi ve (b) açılı çarpışma durumunda istenen katlanma rejiminin yakalanamamasıdır. Malzemenin homojenliğinin yanı sıra, tetikleme geometrisinin optimize edilmiş olması da bir diğer önemli konuyu oluşturmaktadır. Bu çalışmada, basit geometri ve düşük maliyetle üretilebilir, yüksek enerji absorbe etme kabiliyetine sahip konik bir deformasyon bileziği için bilezik genişliği ve kullanılacak çelik malzemenin, hem absorbe edilecek enerji değerine hem de deformasyon esnasında gelişen kuvvet üzerine olan etkisi incelenmiştir.

### 1.1. Problem Tanımı (Problem Definition)

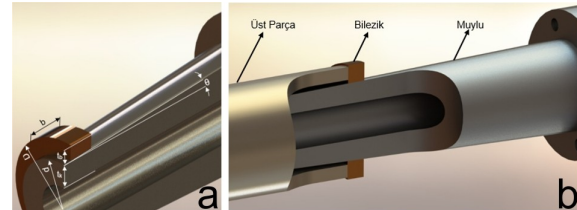
Ele alınan problem 15 km/h hıza sahip B segmenti (~1000 kg) aracın duran bir cisme önden tam çarpma durumunda bilezik yapının radyal doğrultuda deformasyona uğratılmak suretiyle enerjinin plastik şekil değişimi ile absorbe edilmesidir. Literatürde akma dayanımı 215 MPa olan çelikten üretilmiş ebatları 50x80 mm olan kare kesitli otomobil şasi ön

kolonlarda deformasyona başlatacak reaksiyon kuvveti 80 kN mertebelerinde olduğu rapor edilmektedir [11]. Dolayısıyla, tasarımı yapılacak olan konik bilezik yapının deformasyonu sırasında oluşan kuvvetin araç ön kolon deformasyon direncini aşmayacak şekilde konik muylu-bilezik sisteminin tasarlanması önem arz etmektedir. Bu amaçla tasarımda kolon akma kuvvetinin %85'ine karşılık gelen 68-70 kN maksimum kuvvet olarak seçilmiş ve ayrıca mümkün olduğunca kısa deplasman değerinde reaksiyon kuvvetinin 45-50 kN mertebesini ulaşması hedeflenmiştir. Buna göre, minimum 4340 J olan çarpışma enerjinin ağırlıklı olarak 45 kN ve 68-70 kN kuvvet değerleri arasında ve 10 cm geçmeyen bir deplasmanda deformasyonla absorbe edilmesi esastır. Bu kapsamda uygun geometri/büyükölçüm ve malzemeye karar verilmesinde deneysel çalışmaların yanı sıra sonlu eleman analizlerinden de yararlanılmıştır.

## 2. SONLU ELEMAN (SE) ANALİZİ (FİNİTE ELEMENT (FE) ANALYSIS)

### 2.1. Ön Tasarım (Pre-design)

Ön tasarım geometrisi Şekil 2'de verilen deformasyon bileziğine ait ideal boyutlara, SE (Sonlu elemanlar) analizi sonuçları ve bu sonuçlara göre düzenlenecek deneysel çalışmalar neticesinde karar verilecektir. Bilezik boyutları kararının verilebilmesi için kritik noktaların irdelenmesi gerekmektedir. Analizlerde kullanılan parametreler Şekil 2 (a)'daki kesit üzerinde tanımlanmıştır. Tablo 1'de parametrik çalışmada bilezik için tanımlanan büyüklükler verilmiştir. Muylu malzemesi olarak yüzeyi indüksiyonla serleştirilmiş AISI 1045 çeliği kullanılmıştır. Kullanılan çelik malzemelerin çekme eğrileri bilgisayar kontrollü çekme cihazında gerçekleştirilen deneylerden elde edilmiştir. Çekme eğrileri ve bu eğriler kullanılarak belirlenen gerçek gerilme-gerçek birim şekil değişimi eğrileri Şekil 3'te toplu olarak verilmiştir.



Şekil 2. (a) Konik parça ve deformasyon bileziğine ait model kesiti D: bilezik iç çapı,  $th$ : bilezik kalınlığı,  $b$ : bilezik genişliği,  $\theta$ : koniklik açısı. (b) Bilezik, konik parça ve bileziğin konik yüzey üzerinde ilerlemesini sağlayan üst parça ((a) Cross-section of conical and deformation bracelet D: inner diameter of bracelet,  $th$ : thickness of bracelet,  $b$ : width of bracelet,  $\theta$ : conical angle. (b) Bracelet, conical part and upper part that provide the bracelet move on conical part)

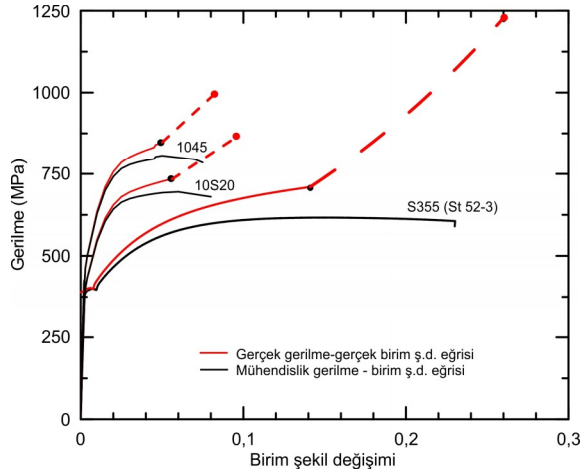
Tablo 1. Malzeme türü ve geometrik ölçüler (Material and geometrical size)

Parça	Malzeme	Koniklik	Alın Çap	Genişlik
		Açısı, $\theta$	Değeri, D/d[mm]	
Bilezik	10S20,	1.5	60/40	6, 8, 10,
	S355			12, 13,
	(St52-3),			14
	304			

SE analizlerinde ANSYS Workbench programının Explicit Dynamics modülü kullanılmıştır. Sırasıyla sistemin (muylu, konik bilezik, üst parça) modellenmesi, malzeme özelliklerinin, ağ yapısının oluşturulması, temas edecek olan yüzeylerde de kullanılacak kontak algoritmasının

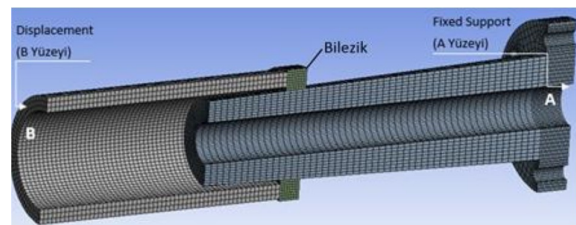
belirlenmesi, sınır şartlarının verilmesi, çözüm ve analiz sonuçlarının alınması gibi birçok işlem gerçekleştirilmiştir.

Tasarlanan modeller üzerinde deneysel çalışmalarla uyumlu ve gerçekçi sonuçlar elde edilinceye kadar değişiklikler yapılmış ve nihai model oluşturulmuştur. Analizde kullanılan çelik malzemeler için  $E=210$  GPa,  $\nu=0,29$  alınmıştır. Elasto-plastik hesaplama yapılacağından dolayı “Multilinear Isotropic Hardening” malzeme modeli kullanılarak malzemelerin gerçek gerilme-birim şekil değişimi eğrileri (Şekil 3) hesaplarda kullanılmıştır.



Şekil 3. Analizlerde kullanılan çeliklerin çekme eğrileri -AISI 1045 çeliği muylu malzemesi- (Stress-strain curve of steels, used in analysis -AISI 1045 steel is for conical part)

Muylu ve bilezik modellerinde ağ yapısı metodu olarak “MultiZone” kullanılmış ve düzensiz eleman dağılımı nedeniyle yüzeylere “Face Meshing” uygulanmıştır. Sonuçların yeteri hassasiyette elde edebilme için deformasyonu incelenen bileziğin elemanları nispeten daha küçük boyutlarda (0,5-1,5mm) oluşturulmuştur. Buna göre, oluşan ağ yapısının ortalama 80.000-120.000 eleman içerdiği görülmüştür. Sürtünmeden kaynaklı oluşan kuvvet ve radyal yöndeki deformasyon davranışının belirlenebilmesi için, analizlerde “Contact” ilişkisi en önemli adımı oluşturmaktadır. Sürtünme katsayısı çelik-çelik (gres yağlı) yüzeyler için 0,12 seçilmiştir. Oluşturulan analiz modelinin sınır şartları ise Şekil 4’deki gibi tanımlanmıştır.



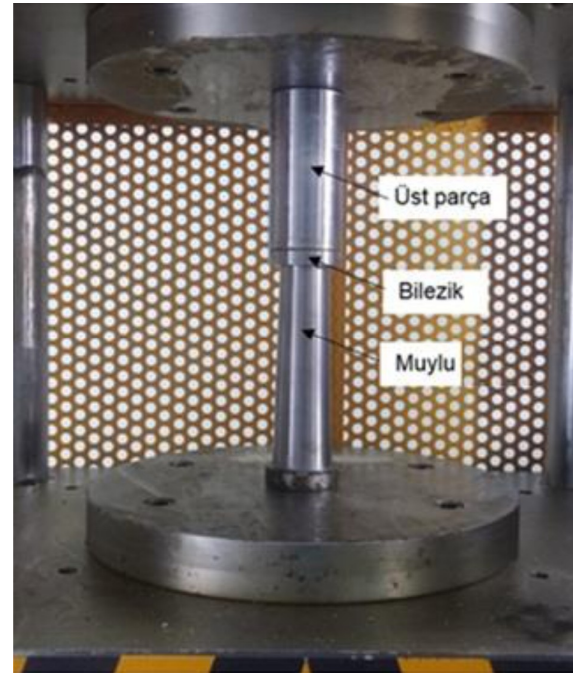
Şekil 4. Tasarıma ait SE modeli ve analiz sınır şartları (FE model and boundary conditions of design)

Temas yüzeyi muylu ile aynı koniklikte işlenmiş olan bileziğin muylu üzerinde aksel hareketi ile radyal yönde plastik deformasyon oluşmaktadır. Üst parça (Şekil 2b) kullanılarak bileziğin konik muylu üzerindeki yer değiştirmesi deplasman kontrollü olarak sağlanmıştır. Hesaplamalarda rijit kabul edilen muylu parçası her üç yönde dönme ve öteleme yapmayacak şekilde, üst parça ise aksel olarak serbest bırakılacak şekilde sınır şartları uygulanmıştır (Şekil 4). Analiz

sonucunda kontak algoritmalarından alınan kuvvet bilgileri ile kuvvet deplasman değerleri elde edilmiştir.

### 3. DENEYSEL ÇALIŞMA (EXPERIMENTAL STUDY)

Ön çalışmalar sonuçlarına göre, imalatı gerçekleştirilen bilezik ve konik muylu Şekil 5’de verilen deney düzeneği kullanılarak düşey doğrultuda sabit ilerleme hızı altında test edilmiştir. Deneyler saniyede 5 veri (kuvvet-deplasman çifti) okuyabilen 25 ton kapasiteli hidrolik preste yapılmıştır. Deney öncesi muylu ve bilezik yüzeyleri gresle yağlanmıştır. Deney sırasında elde edilen kuvvet-deplasman veri çiftleri kaydedilerek grafikler oluşturulmuştur.

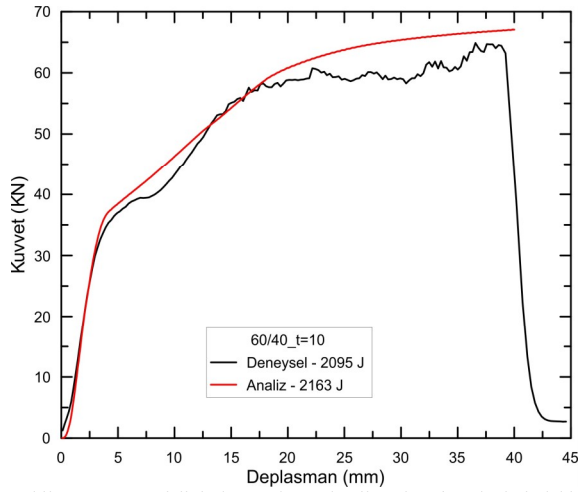


Şekil 5. Deney düzeneği (Experimental set-up)

### 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

#### 4.1. Bileziğin SE Analizi ve Doğrulama Çalışması (FE Analysis Of Bracelet And Verification)

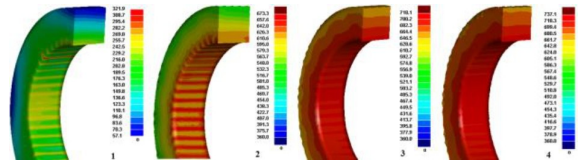
Bu kısımda 10 mm genişliğinde, 60/40 (dış/iç çap) ölçülerindeki deformasyon bileziklerin söz konusu sınır şartları için analizleri yapılmış ve deney sonuçları dikkate alınarak modelin doğrulanma çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Şekil 6’da verilen grafikten, genel olarak analiz sonuçlarına ait eğrinin, deneyde elde edilen eğri karakteristiğine sahip olduğu, dolayısıyla da absorbe edilen enerji miktarı bakımından kabul edilebilir doğruluğa sahip olduğu anlaşılmaktadır. Eğriden, 35 kN değerine kadar sergilenen elastik davranışın analiz tarafından da başarılı bir şekilde hesaplanabildiği, elasto-plastik bölgede ise deneysel verilerin kabul edilebilir sapma ile sağlanabildiği görülmektedir. Buna göre, deneysel olarak elde edilen sonuçlardan modellemede izlenen yöntemin genel olarak uygun olduğunu söylemek mümkündür.



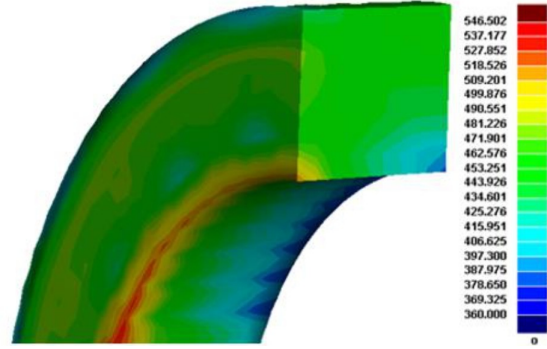
Şekil 6. 10 mm genişliğinde, 1,5 derece konik açılı 60/40 ölçülerindeki 10S20 çeliğinden işlenmiş deformasyon bileziği için deneysel ve analiz sonuçlarından elde edilen kuvvet-deplasman eğrileri (Force-displacement curves of 10 mm width of deformation bracelets -manufactured from 10S20 steel- have 1,5 degree of conical and 60/40 geometrical size)

Kuvvet-deplasman grafiği üzerinde, belirli deplasman değerleri için deformasyon bileziği kesitinde oluşan eşdeğer gerilme dağılımı Şekil 7'de verilmiştir. Malzeme akma dayanımının 360 MPa olduğu dikkate alınır, şekilden anlaşılacağı üzere, Şekil 7a'da bilezikteki gerilmenin akma sınırının altında kaldığı, Şekil 7b de (15 mm) bilezik kesitinin tamamen aktığı, Şekil 7c - 7d de görüldüğü gibi gerilmenin yükselmesine devam ettiği anlaşılmaktadır. Burada önemli bir nokta, muylu-bilezik iç yüzey teması bilezik iç yüzeyindeki eşdeğer gerilmenin dış yüzeye göre daha yüksek bir değer almasına yol açmasıdır. Ayrıca kuvvet-deplasman grafiğinde yaklaşık 35 kN değerinden sonra, eğrideki yükseliş hızının azaldığı dikkat çekmektedir.

Şekil 7'ye ek olarak malzeme akma dayanımının eşik gerilme kontörü olarak alınarak oluşturulan Şekil 8'deki gerilme dağılımı incelenirse, cidarın dış yüzeyinde etkin olan gerilmenin deplasmanla artarak akma alanını genişlettiği ve 10 mm deplasmanda akmanın tüm kesite yayıldığı sonucuna varılmaktadır. Dolayısıyla 35 kN sonrası eğri eğiminin azalması parçada plastik şekil değişiminin etkin bir şekilde başladığı, yaklaşık 46 kN değerinde tüm kesite yayıldığı ve sonrasında çeliğin pekleşme davranışıyla orantılı olarak eğrinin yükselmesine devam ettiği şeklinde açıklanabilir.

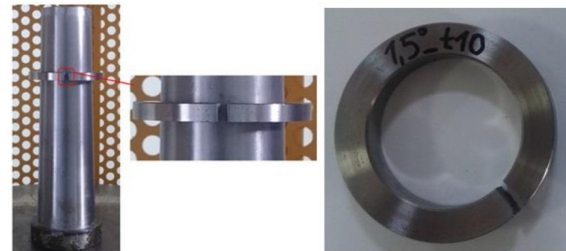


Şekil 7. Çeşitli deplasman değerleri için bilezikte oluşan eşdeğer gerilme (Von Mises) dağılımı. Çeliğin akma sınırı 360 MPa. Deplasman değerleri, (a) 1,5 mm, (b) 15 mm, (c) 30 mm, (d) 40 mm (Equivalent stress (Von Mises) distribution of deformation bracelet for some specific displacement. Yield strength of the steel is 360 MPa. Displacements are: 1:1,5 mm, 2:15 mm, 3:30 mm, 4: 40 mm)



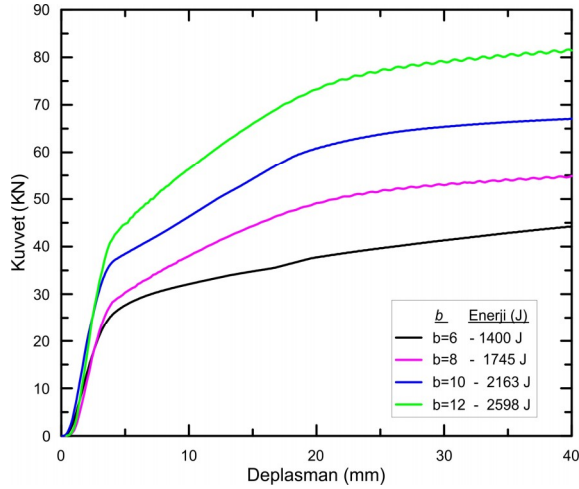
Şekil 8. Deplasman değerinin 10 mm olduğu durum için bilezikte oluşan eşdeğer gerilme dağılımı (Equivalent stress distribution of the bracelet for 10 mm of displacement)

Analiz ve deney sonuçlarının irdelenmesiyle ilgili olarak aşağıdaki kritik noktalara ulaşılmıştır. Bileziğin uygulanan kuvvetin etkisiyle çap doğrultusunda öncelikle elastik davranış sergilediği, daha sonra plastik deformasyona uğrayarak kuvvetin 65 kN'u aşarak artan deplasmanla kırılma gösterdiği oldukça düşük deplasman altında (yaklaşık 40 mm) hasarın kırılma ile oluşması, çeliğin yetersiz sünekliğe sahip olduğunu açık bir şekilde göstermektedir (Şekil 9). Elde edilen kuvvet değeri makul görünmekle birlikte, 2095 J'luk enerji değeri hedeflenen enerji değerinin oldukça altında kaldığı anlaşılmıştır. Daha önemlisi malzeme davranışı itibarıyla kırılmanın oluşmayıp, aşırı deformasyonun etkisinde parçanın işe yaramaz hale gelmesi istendiğinden, burada kullanılacak çeliğin dayanımın yanı sıra, süneklik değerlerinin de yeterince yüksek olması gerektiği anlaşılmıştır. Hedeflenen enerji değeri için malzeme değişikliğine gidilmesinin yanı sıra, dikkat edilmesi gereken bir diğer konu, bilezik genişliğinin irdelenmesidir. Bilezik genişliğinin eğri üzerine etkisini araştırmak üzere aynı malzeme için, sınır şartları aynı kalmak kaydıyla farklı genişlikteki modeller ile yapılan analiz sonuçları neticesinde elde edilen kuvvet-deplasman eğrileri Şekil 10'da toplu olarak verilmiştir. Buna göre, beklendiği üzere bilezik genişliği kuvvet değeri üzerinde belirgin bir artışa yol açmakta, genişliği artırılan her bir numune için ortalama %23 oranında kuvvetin yükseldiği, ancak buna karşın enerji değerindeki artışın beklentileri karşılamadığı görülmektedir.



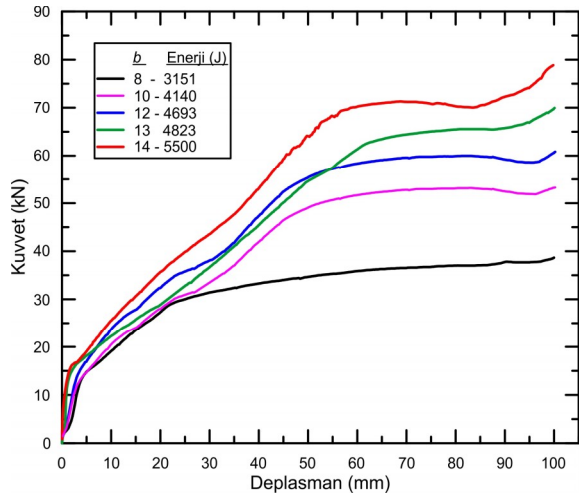
Şekil 9. Deney sırasında hasarlanmış deformasyon bileziğinin genel ve detay görünümü (Damaged bracelet during experiment and its detailed view)





Şekil 10. Farklı genişlikteki 1,5 derece konik açılı 60/40 ölçülerindeki 10S20 çeliğinden işlenmiş deformasyon bileziği için analiz sonuçlarından elde edilen kuvvet-deplasman eğrileri (Force-displacement curves of various width of deformation bracelets -manufactured from 10S20 steel- have 1,5 degree of conical and 60/40 geometrical size)

Çalışmanın devamında, daha yüksek sünekliliğe sahip S355 (St 52-3) çeliğinin Tablo 1’de verilen farklı genişlikteki bilezik ölçüleri için deneylerin yapılması planlanmıştır. Şekil 11’de S355 çeliğinden işlenmiş konikliği 1,5 derece olan farklı genişlikteki 60/40 ölçülerinde, deformasyon bileziklerine ait kuvvet-deplasman grafikleri verilmiştir. Burada her bir grup için toplamda üç adet test yapılmış olmasına rağmen, grafiğe genel eğilimi yansıtmak bakımından her bir grup için birer adet verilmiştir.



Şekil 11. S355 (St 52-3) çeliğinden işlenmiş konikliği 1,5 derece olan farklı genişlikteki 60/40 ölçülerinde, deformasyon bileziklerine ait kuvvet-deplasman grafiği (Force-displacement curves of deformation bracelets - manufactured from S355 steel- have 1,5 degree of conical and 60/40 outer and inner diameter)

Şekil 11’den görüldüğü gibi, artan bilezik genişliği ile kuvvet değerleri yükselmiştir. 100 mm deplasmanda tüm bileziklerde belirgin bir biçimde deformasyon oluşmasına rağmen, hiç biri için kopma gerçekleşmemiştir. Genelde tüm bilezikler için 40-60 mm deplasman aralığında kuvvetin plato değerine ulaştığı, 100 mm yakın deplasman için bilezik kesitinin tamamen akması neticesinde tüm kesitin pekleşmesiyle eğrinin tekrar yükseldiği dikkat çekmektedir.

12-14 mm genişliğindeki bileziklerin absorbe ettiği enerji bakımından hedeflenen değeri sağladığı ancak kuvvetin 65

kN’u aştığı görülmektedir. 12 ve 13 mm genişliğindeki bileziklerin deneyleri tekrarlandığında birbirlerine yakın ve tekrarlanabilirlik açısından sorun teşkil etmeyen sonuçlar elde edilmiştir. Şase direklerinde plastik deformasyona ait kuvvet sınırlaması göz önüne alınmaması durumunda, 14 mm genişliğine sahip bilezikte 100 mm deformasyon için harcanan enerjinin büyüklüğü, aracın 16,9 km/h hız ile çarpma durumundaki enerji değerine eşdeğerdir.

## 5. GENEL SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Çalışma kapsamında, sabit duran cisme tam çarpma durumu için enerjinin emniyetli bir şekilde absorbe edilebilmesine yönelik konik deformasyon bileziğinin kullanılabilirliği araştırılmıştır. Önden duran rijit cisme, 15 km/h hız ile tam çarpma durumu için her iki tarafta birer tane bulunan ezilme kutusu yerine konik deformasyon bileziğinin kullanılabilir olduğu sonucuna varılmıştır. Çarpma esnasında absorbe edilen enerjinin bilezik malzemesinin deformasyonu için harcadığı bu nedenle kullanılacak çelik malzemenin sünekliliğinin önemli olduğu sonucuna varılmıştır. Çekme/akma dayanım oranı yüksek dolayısıyla hızlı pekleşen malzemelerin bu tür uygulamalar için dikkat çekici sonuçlar vermesi, örneğin daha kısa deplasmanlarda daha farklı kuvvet ve enerji değerlerinin elde edilmesi muhtemel görünmektedir.



## TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışma; TÜBİTAK 115M583 nolu Bilimsel Araştırma Projesi tarafından desteklenmiştir. Yazarlar ayrıca, çalışmalara katkılarından dolayı SAÜ Mühendislik Fakültesi laboratuvarı personeline teşekkür etmektedir.

## KAYNAKÇA (REFERENCES)

- [1] Guillow, S. R., Lu, G. ve Grzebieta, R. H. (2001). “Quasi-static axial compression of thin-walled circular aluminium tubes”, *International Journal of Mechanical Sciences*, 43(9), 2103-2123.
- [2] Sun, G., Li, G., Hou, S., Zhou, S., Li, W. ve Li, Q. (2010). “Crashworthiness design for functionally graded foam-filled thin-walled structures”, *Materials Science and Engineering: A*, 527(7), 1911-1919.
- [3] Ahmad, Z. ve Thambiratnam, D. P. (2009). “Dynamic computer simulation and energy absorption of foam-filled conical tubes under axial impact loading”, *Computers & Structures*, 87(3), 186-197.
- [4] Ghamarian, A., Zarei, H. R. ve Abadi, M. T. (2011). “Experimental and numerical crashworthiness investigation of empty and foam-filled end-capped conical tubes”, *Thin-Walled Structures*, 49(10), 1312-1319.
- [5] Yin, H., Wen, G., Hou, S. ve Qing, Q. (2013). “Multiobjective crashworthiness optimization of functionally lateral graded foam-filled tubes”, *Materials & Design*, 44, 414-428.
- [6] Morello, L., Rossini, L., R., Pia G. ve Tonoli, A. (2011). *The Automotive Body Volume I*. London: Springer
- [7] Guden, M., Yüksel, S., Taşdemirci, A. ve Tanoğlu, M. (2007). “Effect of aluminum closed-cell foam filling on the quasi-static axial crush performance of glass fiber reinforced polyester composite and aluminum/composite hybrid tubes”, *Composite structures*, 81(4), 480-490.

- [8] Li, Z., Yu, J. ve Guo, L. (2012). “Deformation and energy absorption of aluminum foam-filled tubes subjected to oblique loading”, *International Journal of Mechanical Sciences*, 54(1), 48-56.
- [9] Zarei H.R. ve Kröger M. (2008). “Optimization of foam filled aluminium tubes for crush box application”, *Thin-Walled Structures*, 46, 214-221.
- [10] Fang, J., Gao, Y., Sun, G., Zhang, Y. ve Li, Q. (2014). “Crashworthiness design of foam-filled bitubal structures with uncertainty”, *International Journal of Non-Linear Mechanics*, 67, 120-132.
- [11] L. Morello, “The Automotive Body,” in *Engineering*, 1st ed., vol. 1, New York: Springer, 2011, pp. 207-272.

	<b>SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ</b> <i>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</i>		
	<b>e-ISSN: 2147-835X</b>		
	<b>Dergi sayfası: <a href="http://dergipark.gov.tr/saufenbilder">http://dergipark.gov.tr/saufenbilder</a></b>		
	<u>Geliş/Received</u> 06-04-2017 <u>Kabul/Accepted</u> 01-06-2017	<u>Doi</u> 10.16984/saufenbilder.304303	

## Some properties of t-intuitionistic fuzzy $H_v$ -rings

Gökhan Çuvalcıoğlu\*

### ABSTRACT

This research redefined T-intuitionistic fuzzy  $H_v$ -subring of a ring R and obtained some new related properties. Some of their fundamental relation properties were studied. Especially, under idempotent property, it is given that any IFS defined by a subset of  $H_v$  is T-IF  $H_v$ -subring of a ring if and only if H is a  $H_v$ -subring of the ring. Using this property, the main theorem was given as for a T-intuitionistic fuzzy  $H_v$ -subring of any ring with continuous t-norm, a factor subring formed using the hyperring is a T-intuitionistic  $H_v$ -subring.

**Keywords:**  $H_v$ -rings, fuzzy  $H_v$ -group, intuitionistic fuzzy  $H_v$ -ideal, t-norm.

## T-intuitionistic fuzzy $H_v$ - halkaların bazı özellikleri

### OZ

Bu çalışmada, bir R halkası için T-intuitionistic fuzzy  $H_v$ -althalka kavramı yeniden tanımlandı ve bazı yeni özellikleri elde edildi. Bu yapıların bazı temel özellikleri çalışıldı. Özellikle, idempotent özelliği altında,  $H_v$ 'nin bir alt kümesi ile tanımlı bir intuitionistic fuzzy kümenin T-intuitionistic  $H_v$ -althalka olması için gerek yeter koşulun H alt kümesinin bir  $H_v$ -althalka olması gerektiği gösterilmiştir. Bu özellik yardımı ile bir halkanın, sürekli t-norm ile tanımlanmış T-intuitionistic fuzzy  $H_v$ -alt halkası için, bir hiperhalkanın faktör halkasının yine bir T-intuitionistic fuzzy  $H_v$ -halka olduğu çalışmanın ana teoremi olarak verilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:**  $H_v$ -halkalar, fuzzy  $H_v$ -grup, intuitionistic fuzzy  $H_v$ -ideal, t-norm.

### 1. INTRODUCTION

Zadeh is first researcher who defined the fuzzy set notion of a nonempty set, [10]. After this definition, several author given some generalizations of this structure. Intuitionistic fuzzy sets were defined as two member and nonmember degrees by Atanassov [1]. The hyperstructure theory has been firstly introduced by Marty, [7]. This new field have been worked on modern algebra, also several authors developed it, [9]. Vougiouklis gave the definition of  $H_v$ -rings, [9].  $H_v$ -ring is another type algebraic systems which is satisfying the ring

structure axioms. So, it satisfied the properties of the concept of ring theory. The special concept of fuzzy subhypergroup especially the fuzzy  $H_v$ -group were studied by Davvaz [3]. Davvaz defined the fuzzy  $H_v$ -ideal of an  $H_v$ -ring. Davvaz, Dudek were firstly defined the intuitionistic fuzzy  $H_v$ -ideal of an  $H_v$ -ring, [4]. This research redefined T-intuitionistic fuzzy  $H_v$ -subring of a ring R using continuous t-norms. After this definition, we obtained more general consequences than the previous studies. We gave a main theorem which is show

\* Sorumlu Yazar / Corresponding Author

Gökhan Çuvalcıoğlu, Mersin Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Matematik Bölümü, Mersin - [gcuvalcioglu@mersin.edu.tr](mailto:gcuvalcioglu@mersin.edu.tr)

that the property being  $H_v$ -subring of a T-intuitionistic fuzzy subring is also moved on the factor rings.

Definition: [10] Let  $X$  be a universal set is nonempty then  $\mu : X \rightarrow [0,1]$  is called a fuzzy set on  $X$ . The complement of the fuzzy set  $\mu$  is the fuzzy set which is given by  $1-\mu(x)$  for all  $x \in X$ , denoted by  $\mu^c$ .

Definition: [1]  $X$  be set. An intuitionistic fuzzy set (IFS) on a set  $X$  is an set as follow,

$$A = \{ \langle x, \mu_A(x), \nu_A(x) \rangle : x \in X \}$$

In here, where  $\mu_A(x), (\mu_A : X \rightarrow [0,1])$  is the membership degree of  $x$  in  $A$ ,  $\nu_A(x), (\nu_A : X \rightarrow [0,1])$  is the non-membership degree of  $x$  and where  $\mu_A$  and  $\nu_A$  satisfy the following condition:

$$\mu_A(x) + \nu_A(x) \leq 1, \text{ for all } x \in X.$$

We will show an IFS as  $A = (\mu_A, \nu_A)$  instead of

$$A = \{ \langle x, \mu_A(x), \nu_A(x) \rangle : x \in X \}.$$

Definition: [2] Let  $A = (\mu_A, \nu_A)$  and  $B = (\mu_B, \nu_B)$  be IFSs in  $X$ . Then

1.  $A \subseteq B$  iff  $\mu_A(x) \leq \mu_B(x)$  and  $\nu_A(x) \geq \nu_B(x)$  for all  $x \in X$ .
2.  $A^c = \{ \langle x, \nu_A(x), \mu_A(x) \rangle : x \in X \}$
3.  $A \cap B = \{ \langle x, \mu_A(x) \wedge \mu_B(x), \nu_A(x) \vee \nu_B(x) \rangle : x \in X \}$
4.  $A \cup B = \{ \langle x, \mu_A(x) \vee \mu_B(x), \nu_A(x) \wedge \nu_B(x) \rangle : x \in X \}$
5.  $A = B : \Leftrightarrow A \subseteq B \wedge B \subseteq A$

Definition: [7] Let  $H$  be a non-empty set, the  $H$  is a hyperstructure with a hyperoperation map  $* : H \times H \rightarrow P^*(H)$ , in here  $P^*(H)$  is the set of subsets of  $H$  which are non-empty. The  $*(x, y)$  is signed by  $x * y$ . If  $x$  element of  $H$  and  $A, B \subseteq H$ , then we define  $A * B = \bigcup_{a \in A, b \in B} a * b$ ,  $A * x = A * \{x\}$ ,  $x * B = \{x\} * B$ .

Definition: [3] A  $(H, *)$  hyperstructure is called a hypergroup if we have the following axioms,

1.  $(H, *)$  is a semihypergroup, i.e.  
 $\forall x, y, z \in H, (x * (y * z)) = ((x * y) * z)$
2.  $x * H = H * x = H$  for all  $x$  in  $H$

Definition: [8] An  $H_v$ -ring is a system if with two hyperoperations on  $R$  satisfying the following axioms:

1.  $(R, +, \cdot)$  is an  $H_v$ -group, for all  $a \in R$ ,  
 $a + R = R + a = R$   
 $\forall x, y, z \in H, (x + (y + z)) \cap ((x + y) + z) \neq \emptyset$
2.  $(R, \cdot)$  is an  $H_v$ -semigroup, i.e.,  
 $\forall x, y, z \in R, ((x \cdot y) \cdot z) \cap (x \cdot (y \cdot z)) \neq \emptyset$
3. " $\cdot$ " is weak distributive to "+", i.e., for all  $x, y, z \in R$ ,  
 $((x + y) \cdot z) \cap (x \cdot z + y \cdot z) \neq \emptyset$   
 $(x \cdot (y + z)) \cap (x \cdot y + x \cdot z) \neq \emptyset$

Definition: [3] Let  $H$  be a set,  $(H, \cdot)$  be a hypergroup and let  $\mu$  be a fuzzy set on  $H$ . Then  $\mu$  called a fuzzy  $H_v$ -subgroup of  $H$  if the followings are satisfied,

1.  $\min \{ \mu(x), \mu(y) \} \leq \inf_{\alpha \in x \cdot y} \{ \mu(\alpha) \}$ , for all  $x, y \in H$
2. for all elements  $x, a$  there exists an element  $y$  such that  $x \in a \cdot y$  and  $\min \{ \mu(a), \mu(x) \} \leq \mu(y)$

Definition: [3] If  $(H, \cdot)$  be an  $H_v$ -group and let  $\mu \in FS(H)$  then  $\mu$  is said to be a T-fuzzy  $H_v$ -subgroup of  $H$  with respect to T-norm  $T$  if the followings hold:

1.  $T(\mu(x), \mu(y)) \leq \inf_{\alpha \in x \cdot y} \{ \mu(\alpha) \}$ , for all  $x, y \in H$
2. for all elements  $x, a$  there exists an element  $y$  such that  $x \in a \cdot y$  and  $T(\mu(a), \mu(x)) \leq \mu(y)$ .

Definition: [4] If  $\mu$  a fuzzy subset of  $R$  and  $R$  be an  $H_v$ -ring. If the following axioms hold:

1.  $\min \{ \mu(x), \mu(y) \} \leq \inf \{ \mu(b) : b \in x + y \}$ , for all  $x, y \in R$
2. for all elements  $x, a$  there exists an element  $y$  such that  $x \in a + y$  and  $\min \{ \mu(a), \mu(x) \} \leq \mu(y)$
3. for all elements  $x, a$  there exists an element  $b$  such that  $x \in b + a$  and  $\min \{ \mu(a), \mu(x) \} \leq \mu(b)$
4.  $\mu(y) \leq \inf \{ \mu(b) : b \in x \cdot y \}$   
 $(\mu(x) \leq \inf \{ \mu(b) : b \in x \cdot y \})$  for all  $x, y \in R$

then  $\mu$  is said to be a left (right) fuzzy  $H_v$ -ideal of  $R$

Definition: [4] An IFS  $A = (\mu_A, \nu_A)$ . If we have the following conditions

1.  $\min \{ \mu_A(x), \mu_A(y) \} \leq \inf \{ \mu_A(b) : b \in x + y \}$ , for all  $x, y \in R$
  2. for all  $x, a \in R$  there exists  $y, b \in R$  such that  $x \in (a + y) \cap (b + a)$  and  
 $\min \{ \mu_A(a), \mu_A(x) \} \leq \min \{ \mu_A(y), \mu_A(b) \}$
  3.  $\mu_A(y) \leq \inf \{ \mu_A(b) : b \in x \cdot y \}$  (resp.,  $\mu_A(x) \leq \inf \{ \mu_A(b) : b \in x \cdot y \}$ ) for all  $x, y \in R$
  4.  $\sup \{ \nu_A(b) : b \in x + y \} \leq \max \{ \nu_A(x), \nu_A(y) \}$ , for all  $x, y \in R$
  5. for all  $x, a \in R$  there exists  $y, b \in R$  such that  $x \in (a + y) \cap (b + a)$  and  
 $\max \{ \nu_A(y), \nu_A(b) \} \leq \max \{ \nu_A(a), \nu_A(x) \}$
  6.  $\sup \{ \nu_A(b) : b \in x \cdot y \} \leq \nu_A(y)$   
 $(\text{resp., } \sup \{ \nu_A(b) : b \in x \cdot y \} \leq \nu_A(x))$  for all  $x, y \in R$
- then  $A$  is called a left (resp., right) IF  $H_v$ -ideal of  $R$ .

Definition: [4] The function  $T : [0,1] \times [0,1] \rightarrow [0,1]$  if satisfy the followings:

1.  $T(x, 1) = x$

2.  $T(x, y) \leq T(x, z)$  if  $y \leq z$
  3.  $T(x, y) = T(y, x)$
  4.  $T(x, T(y, z)) = T(T(x, y), z)$  for all  $x, y, z \in [0, 1]$
- considering a t-norm  $T$  on  $[0, 1]$ , set of the elements  $\alpha \in [0, 1]$  such that  $T(\alpha, \alpha) = \alpha$  is denoted by  $\Delta_T$ . i.e.,  $\Delta_T := \{\alpha \in [0, 1] : T(\alpha, \alpha) = \alpha\}$

Proposition: [4] Every t-norm  $T$  has a property  $T(\alpha, \beta) \leq \min(\alpha, \beta)$  for all  $\alpha, \beta \in [0, 1]$

Definition: [4] Let  $T$  be a t-norm. if  $\text{Im}(\mu) \subseteq \Delta_T$  then it is said that the subset  $\mu$  of  $R$  have idempotent property.

Definition: [6] A t-norm  $T$  is continuous if we have

$$T\left(\lim_{n \rightarrow \infty} x_n, \lim_{n \rightarrow \infty} y_n\right) = \lim_{n \rightarrow \infty} T(x_n, y_n)$$

for the  $\{x_n\}, \{y_n\}$  convergent sequences.

## 2. ON INTUITIONISTIC FUZZY HYPERSTRUCTURE WITH T-NORM

Definition: Let  $(R, +, \cdot)$  be an  $H_v$ -ring and  $A = (\mu_A, \nu_A)$  be an intuitionistic fuzzy subset of  $R$ . Then  $A = (\mu_A, \nu_A)$  is said to be a T-intuitionistic fuzzy  $H_v$ -subring of  $R$  with respect to t-norm  $T$  if the following axioms hold

1.  $T(\mu_A(x), \mu_A(y)) \leq \inf\{\mu_A(b) : z \in x + y\}$ , for all  $x, y \in R$
2.  $\sup\{\nu_A(b) : b \in x + y\} \leq 1 - T(1 - \nu_A(x), 1 - \nu_A(y))$  for all  $x, y \in R$
3. for all  $x, a \in R$  there exists  $y, b \in R$  such that  $x \in (a + y) \cap (b + a)$  and  $T(\mu_A(a), \mu_A(x)) \leq T(\mu_A(y), \mu_A(b))$
4.  $T(\mu_A(x), \mu_A(y)) \leq \inf\{\mu_A(b) : b \in x \cdot y\}$ , for all  $x, y \in R$
5.  $\sup\{\nu_A(z) : z \in x \cdot y\} \leq 1 - T(1 - \nu_A(x), 1 - \nu_A(y))$ , for all  $x, y \in R$
6. for all  $x, a \in R$  there exists  $y, b \in R$  such that  $x \in (a + y) \cap (b + a)$  and  $T(1 - \nu_A(a), 1 - \nu_A(x)) \leq T(1 - \nu_A(y), 1 - \nu_A(b))$

Proposition: Let  $T$  be an t-norm and  $A = (\mu_A, \nu_A)$  be an T-intuitionistic fuzzy  $H_v$ -subring of  $R$ . Let  $\mu_A, 1 - \nu_A$  have idempotent property. Then the following sets are  $H_v$ -subring of  $R$

$$R^w = \{x \in R : \mu_A(x) \geq \mu_A(w)\}$$

$$L^w = \{x \in R : \nu_A(x) \leq \nu_A(w)\}$$

Proof: Let  $x, y \in R^w$ . Then  $\mu_A(x) \geq \mu_A(w)$  and  $\mu_A(y) \geq \mu_A(w)$  Since  $A = (\mu_A, \nu_A)$  be an T-intuitionistic

fuzzy  $H_v$ -subring of  $R$  and  $\mu_A$  have idempotent property, it follows that

$$\begin{aligned} \inf\{\mu_A(b) : z \in x + y\} &\geq T(\mu_A(x), \mu_A(y)) \\ &\geq T(\mu_A(x), \mu_A(w)) \\ &\geq T(\mu_A(w), \mu_A(w)) = \mu_A(w) \end{aligned}$$

Hence  $x + y \subseteq R^w$  implies  $x + y \in P^*(R^w)$ . Similarly,

$x \cdot y \subseteq R^w$  and  $x \cdot y \in P^*(R^w)$  exist. Hence  $a + R^w \subseteq R^w$  and  $R^w + a \subseteq R^w$  for all  $a \in R^w$

Now, let  $x \in R^w$ . Then there exist  $y, b \in R$  such that  $x \in (a + y) \cap (b + a)$  and

$$T(\mu_A(a), \mu_A(x)) \leq T(\mu_A(y), \mu_A(b))$$

Since  $a, x \in R^w$ , we have

$$\mu_A(w) = T(\mu_A(w), \mu_A(w)) \leq T(\mu_A(a), \mu_A(x))$$

and so

$$\mu_A(w) \leq T(\mu_A(y), \mu_A(b)) \leq \min\{\mu_A(y), \mu_A(b)\}$$

which implies  $y \in R^w$  and  $b \in R^w$ .

This proves that  $R^w \subseteq a + R^w$  and  $R^w \subseteq R^w + a$ . Since  $(R, +, \cdot)$  is an  $H_v$ -group and  $R^w \subseteq R$  then for all  $x, y, b \in R^w$ ,

$$\begin{aligned} ((x + y) + b) \cap (x + (y + b)) &\neq \emptyset \\ ((x + y) \cdot b) \cap (x \cdot b + y \cdot b) &\neq \emptyset \\ (x \cdot (y + b)) \cap (x \cdot y + x \cdot b) &\neq \emptyset \\ ((x \cdot y) \cdot b) \cap (x \cdot (y \cdot b)) &\neq \emptyset \end{aligned}$$

Consequently  $R^w$  be an  $H_v$ -subring of  $R$ . If  $x, y \in L^w$  afterwards  $\nu_A(x) \leq \nu_A(w)$  and  $\nu_A(y) \leq \nu_A(w)$ . Since  $A = (\mu_A, \nu_A)$  be an T-intuitionistic fuzzy  $H_v$ -subring of  $R$  and  $1 - \nu_A$  have idempotent property, it follows that

$$\begin{aligned} \sup\{\nu_A(b) : b \in x + y\} &\leq 1 - T(1 - \nu_A(x), 1 - \nu_A(y)) \\ &\leq 1 - T(1 - \nu_A(w), 1 - \nu_A(w)) \\ &= \nu_A(w) \end{aligned}$$

Hence  $x + y \subseteq L^w$ . Similarly, we have  $x \cdot y \subseteq L^w$ . Hence  $a + L^w \subseteq L^w$  and  $L^w + a \subseteq L^w$  for all  $a \in L^w$ . Let  $x \in L^w$ , then there exist  $y, b \in R$  such that  $x \in (a + y) \cap (b + a)$  and

$$T(1 - \nu_A(a), 1 - \nu_A(x)) \leq T(1 - \nu_A(y), 1 - \nu_A(b))$$

Since  $a, x \in L^w$ , we have

$$\begin{aligned} 1 - \nu_A(w) &= T(1 - \nu_A(w), 1 - \nu_A(w)) \\ &\leq T(1 - \nu_A(w), 1 - \nu_A(x)) \\ &\leq T(1 - \nu_A(a), 1 - \nu_A(x)) \end{aligned}$$

and so

$$\begin{aligned} 1 - \nu_A(w) &\leq T(1 - \nu_A(y), 1 - \nu_A(b)) \\ &\leq \min\{1 - \nu_A(y), 1 - \nu_A(b)\} \end{aligned}$$

That signifies  $y \in L^*$  and this proves that  $L^* \subseteq a + L^*$  and  $L^* \subseteq L^* + a$ . Since  $(R, +, \cdot)$  is an  $H_v$ -group and  $L^* \subseteq R$  then for all  $x, y, b \in L^*$ ,

$$\begin{aligned} ((x+y)+b) \cap (x+(y+b)) &\neq \emptyset \\ ((x+y) \cdot b) \cap (x \cdot b + y \cdot b) &\neq \emptyset \\ (x \cdot (y+b)) \cap (x \cdot y + x \cdot b) &\neq \emptyset \\ ((x \cdot y) \cdot b) \cap (x \cdot (y \cdot b)) &\neq \emptyset \end{aligned}$$

Consequently  $L^*$  be an  $H_v$ -subring of  $R$ .

Proposition: Let  $H$  be a nonempty subset of a  $H_v$ -ring  $R$  and let  $\mu, \nu$  are fuzzy sets in  $R$  defined by

$$\mu(x) = \begin{cases} \alpha_0 & , x \in H \\ \alpha_1 & , \text{otherwise} \end{cases}, \nu(x) = \begin{cases} \beta_0 & , x \in H \\ \beta_1 & , \text{otherwise} \end{cases}$$

where  $0 \leq \alpha_1 < \alpha_0$ ,  $0 \leq \beta_0 < \beta_1$  and  $\alpha_i + \beta_i \leq 1$  for  $i=0,1$ .

Let  $\mu, 1-\nu$  have idempotent property. Then  $A = (\mu, \nu)$  be an T-intuitionistic fuzzy  $H_v$ -subring of  $R \Leftrightarrow H$  is a  $H_v$ -subring of  $R$ .

Proof: Suppose that  $A = (\mu, \nu)$  be an T-intuitionistic fuzzy  $H_v$ -subring of  $R$ . Let  $x, y \in H$ . Then

$$\inf\{\mu(b) : b \in x+y\} \geq T(\mu(x), \mu(y)) = T(\alpha_0, \alpha_0) = \alpha_0.$$

It follows that  $x+y \subseteq H$ . Similarly, we have  $x \cdot y \subseteq H$ . Hence  $a+H \subseteq H$  and  $H+a \subseteq H$ , for all  $a \in H$ . Let  $x \in H$  Then there exist  $y, b \in R$  such that  $x \in (a+y) \cap (b+a)$  and

$$T(\mu(a), \mu(x)) \leq T(\mu(y), \mu(b)) \text{ Since } a, x \in H, \text{ we have } \\ \alpha_0 = T(\mu(a), \mu(x)) \leq T(\mu(y), \mu(b)) \leq \min\{\mu(y), \mu(b)\}$$

which implies  $y \in H$  and  $b \in H$ . This proves  $H \subseteq a+H$  and  $H \subseteq H+a$ . Since  $(R, +, \cdot)$  is a  $H_v$ -group and  $H \subseteq R$  then for all  $x, y, b \in H$ ,

$$\begin{aligned} ((x+y)+b) \cap (x+(y+b)) &\neq \emptyset \\ ((x+y) \cdot b) \cap (x \cdot b + y \cdot b) &\neq \emptyset \\ (x \cdot (y+b)) \cap (x \cdot y + x \cdot b) &\neq \emptyset \\ ((x \cdot y) \cdot b) \cap (x \cdot (y \cdot b)) &\neq \emptyset \end{aligned}$$

Therefore  $H$  is a  $H_v$ -subring of  $R$ . Conversely suppose that  $H$  is a  $H_v$ -subring of  $R$ . Let  $x, y \in R$ . If  $x \in R \setminus H$  or  $y \in R \setminus H$ , then  $\mu(x) = \alpha_1$  or  $\mu(y) = \alpha_1$  and so

$$\begin{aligned} \inf\{\mu(b) : b \in x+y\} \\ \geq \min\{\mu(x), \mu(y)\} = \alpha_1 \\ \geq T(\mu(x), \mu(y)) \end{aligned}$$

Assume that  $x \in H$  and  $y \in H$ . Then  $x+y \subseteq H$  and hence

$$\begin{aligned} \inf\{\mu(b) : b \in x+y\} \\ \geq \min\{\mu(x), \mu(y)\} = \alpha_0 \\ \geq T(\mu(x), \mu(y)) \end{aligned}$$

Let  $x, y \in R$ . If  $x \in R \setminus H$  or  $y \in R \setminus H$ , then  $\nu(x) = \beta_1$  or  $\nu(y) = \beta_1$  and so

$$\begin{aligned} \sup\{\nu(b) : b \in x+y\} &\leq \beta_1 \\ &= \max\{\nu(x), \nu(y)\} \\ &= 1 - \min\{1-\nu(x), 1-\nu(y)\} \\ &\leq 1 - T(1-\nu(x), 1-\nu(y)) \end{aligned}$$

Assume that  $x \in H$  and  $y \in H$ . Then  $x+y \subseteq H$  and hence

$$\begin{aligned} \sup\{\nu(b) : b \in x+y\} \\ \leq \beta_0 = \max\{\nu(x), \nu(y)\} \\ = 1 - \min\{1-\nu(x), 1-\nu(y)\} \\ \leq 1 - T(1-\nu(x), 1-\nu(y)) \end{aligned}$$

Let  $x, y \in R$ . If  $x \in R \setminus H$  or  $y \in R \setminus H$ , then  $\mu(x) = \alpha_1$  or  $\mu(y) = \alpha_1$  and so

$$\begin{aligned} \inf\{\mu(b) : b \in x \cdot y\} \\ \geq \min\{\mu(x), \mu(y)\} = \alpha_1 \\ \geq T(\mu(x), \mu(y)) \end{aligned}$$

Assume that  $x \in H$  and  $y \in H$ . Then  $x+y \subseteq H$  and hence

$$\begin{aligned} \inf\{\mu(b) : b \in x \cdot y\} \\ \geq \min\{\mu(x), \mu(y)\} = \alpha_0 \\ \geq T(\mu(x), \mu(y)) \end{aligned}$$

Let  $x, y \in R$ . If  $x \in R \setminus H$  or  $y \in R \setminus H$ , then  $\nu(x) = \beta_1$  or  $\nu(y) = \beta_1$  and so

$$\begin{aligned} \sup\{\nu(b) : b \in x \cdot y\} \\ \leq \beta_1 = \max\{\nu(x), \nu(y)\} \\ = 1 - \min\{1-\nu(x), 1-\nu(y)\} \\ \leq 1 - T(1-\nu(x), 1-\nu(y)) \end{aligned}$$

Assume that  $x \in H$  and  $y \in H$ . Then  $x+y \subseteq H$  and hence

$$\begin{aligned} \sup\{\nu(b) : b \in x \cdot y\} \\ \leq \beta_0 = \max\{\nu(x), \nu(y)\} \\ = 1 - \min\{1-\nu(x), 1-\nu(y)\} \\ \leq 1 - T(1-\nu(x), 1-\nu(y)) \end{aligned}$$

Let  $x, a \in R$  Since  $R$   $H_v$ -ring then there exists  $y, b \in R$  such that  $x \in (a+y) \cap (b+a)$ . If  $x \in R \setminus H$  or  $a \in R \setminus H$ , then  $\mu(x) = \alpha_1$  or  $\mu(a) = \alpha_1$  and hence  $\mu(x) \leq \mu(y)$ ,  $\mu(a) \leq \mu(b)$ . And so

$$T(\mu(a), \mu(x)) \leq T(\mu(y), \mu(b))$$

Assume that  $x \in H$  and  $a \in H$ . Since  $H$  is a  $H_v$ -subring of  $R$ , there exists  $y, z \in H$ , in that  $x \in (a+y) \cap (b+a)$ . Then

$$\mu(x) = \mu(y) = \mu(a) = \mu(b) = \alpha_0 \text{ and so}$$

$$T(\mu(a), \mu(x)) \leq T(\mu(y), \mu(b))$$

Similarly, we have for all  $x, a \in R$  there exists  $y, b \in R$  such that  $x \in (a+y) \cap (b+a)$  and

$$T(1-\nu(a), 1-\nu(x)) \leq T(1-\nu(y), 1-\nu(b))$$

Consequently  $A = (\mu, \nu)$  be an T-intuitionistic fuzzy  $H_v$ -subring of  $R$ .

Definition: [5] Let  $(R, +, \cdot)$  be an  $H_v$ -ring. The relation  $\gamma_R^*$  is the smallest equivalence relation on  $R$  such that the quotient  $R / \gamma_R^*$ , the set of all equivalence classes is a ring.  $\gamma_R^*$  is called

the fundamental relation on R and  $R/\gamma_R^*$  is called the fundamental ring.

If  $\Omega$  denotes the set of all finite polynomials of elements of R, over  $\mathbb{N}$  (the set of all natural numbers), then a relation  $\gamma_R$  can be defined on R whose transitive closure is the fundamental relation  $\gamma_R^*$ .

The relation  $\gamma_R$  is as follow; For x,y in R, we write  $x\gamma_R y$  if and only if  $\{x,y\} \subseteq \Lambda$  for some  $\Lambda \in \Omega$ . Suppose  $\gamma_R^*(a)$  is the equivalence class containing  $a \in R$ . Then both the sum  $\oplus$  and the product  $\odot$  on  $R/\gamma_R^*$  are defined as follows:

$$\begin{aligned} \gamma_R^*(a) \oplus \gamma_R^*(b) &= \gamma_R^*(c), \quad \text{for all } c \in \gamma_R^*(a) + \gamma_R^*(b) \\ \gamma_R^*(a) \odot \gamma_R^*(b) &= \gamma_R^*(d), \quad \text{for all } d \in \gamma_R^*(a) \cdot \gamma_R^*(b) \end{aligned}$$

Here we also denote  $\omega_R$  the zero element of  $R/\gamma_R^*$ .

Definition: [4] Let  $(R, +, \cdot)$  be an  $H_v$ -ring and  $A = (\mu_A, \nu_A)$  be an left intuitionistic fuzzy  $H_v$ -ideal of R. The IFS  $A/\gamma_R^*$   $= (\mu_{\gamma_R^*}, \nu_{\gamma_R^*})$  is defined as following:

$$\begin{aligned} \mu_{\gamma_R^*} : R/\gamma_R^* &\rightarrow [0,1] \\ \mu_{\gamma_R^*}(\gamma_R^*(x)) &= \begin{cases} \sup\{\mu_A(a) : a \in \gamma_R^*(x)\}, & \gamma_R^*(x) \neq \omega_R \\ 1 & , \gamma_R^*(x) = \omega_R \end{cases} \end{aligned}$$

and

$$\begin{aligned} \nu_{\gamma_R^*} : R/\gamma_R^* &\rightarrow [0,1] \\ \nu_{\gamma_R^*}(\gamma_R^*(x)) &= \begin{cases} \inf\{\nu_A(a) : a \in \gamma_R^*(x)\}, & \gamma_R^*(x) \neq \omega_R \\ 0 & , \gamma_R^*(x) = \omega_R \end{cases} \end{aligned}$$

Theorem: Let T be a t-norm, continuous and  $A = (\mu_A, \nu_A)$  be an T-intuitionistic fuzzy  $H_v$ -subring of R. Considering  $R/\gamma_R^*$  as a hyperring, then  $A/\gamma_R^* = (\mu_{\gamma_R^*}, \nu_{\gamma_R^*})$  is a T-intuitionistic  $H_v$ -subring of  $R/\gamma_R^*$ .

Proof: We choose  $\gamma_R^*(x), \gamma_R^*(y) \in R/\gamma_R^*$ . Then we can write:

$$\begin{aligned} &T(\mu_{\gamma_R^*}(\gamma_R^*(x)), \mu_{\gamma_R^*}(\gamma_R^*(y))) \\ &= T\left(\sup_{a \in \gamma_R^*(x)} \{\mu_A(a)\}, \sup_{b \in \gamma_R^*(y)} \{\mu_A(b)\}, \right) \\ &= \sup_{b \in \gamma_R^*(y), a \in \gamma_R^*(x)} \{T(\mu_A(a), \mu_A(b))\} \\ &\leq \sup_{b \in \gamma_R^*(y), a \in \gamma_R^*(x)} \{\inf\{\mu_A(z) : z \in a + b\}\} \\ &\leq \sup_{b \in \gamma_R^*(y), a \in \gamma_R^*(x)} \{\sup\{\mu_A(z) : z \in a + b\}\} \\ &\leq \sup_{b \in \gamma_R^*(y), a \in \gamma_R^*(x)} \{\sup\{\mu_A(z) : z \in \gamma_R^*(a + b)\}\} \\ &= \sup_{b \in \gamma_R^*(y), a \in \gamma_R^*(x)} \{\mu_{\gamma_R^*}(\gamma_R^*(a + b))\} \\ &= \mu_{\gamma_R^*}(\gamma_R^*(a + b)) = \mu_{\gamma_R^*}(\gamma_R^*(a) \oplus \gamma_R^*(b)) \end{aligned}$$

Thus the first condition of Definition is provided. If we choose  $\gamma_R^*(x), \gamma_R^*(y) \in R/\gamma_R^*$ . Then we can write:

$$\begin{aligned} &T(1 - \nu_{\gamma_R^*}(\gamma_R^*(x)), 1 - \nu_{\gamma_R^*}(\gamma_R^*(y))) \\ &= T\left(1 - \inf_{a \in \gamma_R^*(x)} \{\nu_A(a)\}, 1 - \inf_{b \in \gamma_R^*(y)} \{\nu_A(b)\}, \right) \\ &= T\left(\sup_{a \in \gamma_R^*(x)} \{1 - \nu_A(a)\}, \sup_{b \in \gamma_R^*(y)} \{1 - \nu_A(b)\}, \right) \\ &= \sup_{b \in \gamma_R^*(y), a \in \gamma_R^*(x)} \{T(1 - \nu_A(a), 1 - \nu_A(b))\} \\ &\leq \sup_{b \in \gamma_R^*(y), a \in \gamma_R^*(x)} \{1 - \sup\{\nu_A(z) : z \in a + b\}\} \\ &\leq \sup_{b \in \gamma_R^*(y), a \in \gamma_R^*(x)} \{1 - \inf\{\nu_A(z) : z \in a + b\}\} \\ &\leq \sup_{b \in \gamma_R^*(y), a \in \gamma_R^*(x)} \{1 - \inf\{\nu_A(z) : z \in \gamma_R^*(a + b)\}\} \\ &= \sup_{b \in \gamma_R^*(y), a \in \gamma_R^*(x)} \{1 - \nu_{\gamma_R^*}(\gamma_R^*(a + b))\} \\ &= 1 - \nu_{\gamma_R^*}(\gamma_R^*(a + b)) \\ &= 1 - \nu_{\gamma_R^*}(\gamma_R^*(a) \oplus \gamma_R^*(b)) \end{aligned}$$

From above, Definition is verified. Now suppose  $\gamma_R^*(x)$  and  $\gamma_R^*(a)$  are two arbitrary elements of  $R/\gamma_R^*$ . Since  $A = (\mu_A, \nu_A)$  be an T-intuitionistic fuzzy  $H_v$ -subring of R: From above, for all  $r \in \gamma_R^*(a)$ ,  $s \in \gamma_R^*(x)$  there exists  $y_{r,s}, z_{r,s} \in R$  such that  $r \in (s + y_{r,s}) \cap (z_{r,s} + s)$  and

$$T(\mu_A(r), \mu_A(s)) \leq T(\mu_A(y_{r,s}), \mu_A(z_{r,s}))$$

From  $r \in (s + y_{r,s}) \cap (z_{r,s} + s)$  it follows that

$$\gamma_R^*(s) \oplus \gamma_R^*(y_{r,s}) = \gamma_R^*(r), \quad \gamma_R^*(z_{r,s}) \oplus \gamma_R^*(s) = \gamma_R^*(r)$$

which implies

$$\gamma_R^*(x) \oplus \gamma_R^*(y_{r,s}) = \gamma_R^*(a), \quad \gamma_R^*(z_{r,s}) \oplus \gamma_R^*(x) = \gamma_R^*(a)$$

Now if  $r_1 \in \gamma_R^*(a)$  and  $s_1 \in \gamma_R^*(x)$ , then there exists there exists  $y_{r_1, s_1}, z_{r_1, s_1} \in R$  such that

$$\gamma_R^*(s_1) \oplus \gamma_R^*(y_{r_1, s_1}) = \gamma_R^*(r_1)$$

and since  $\gamma_R^*(r_1) = \gamma_R^*(r)$  we get

$$\gamma_R^*(s_1) \oplus \gamma_R^*(y_{r_1, s_1}) = \gamma_R^*(s) \oplus \gamma_R^*(y_{r,s}) \text{ and therefore}$$

$$\gamma_R^*(y_{r,s}) = \gamma_R^*(y_{r_1, s_1}). \text{ Similarly, we have}$$

$$\gamma_R^*(z_{r,s}) = \gamma_R^*(z_{r_1, s_1}). \text{ So all the } y_{r,s}, z_{r,s} \text{ satisfying}$$

$T(\mu_A(r), \mu_A(s)) \leq T(\mu_A(y_{r,s}), \mu_A(z_{r,s}))$  have the same equivalence class. Now we have:

$$\begin{aligned} &T(\mu_{\gamma_R^*}(\gamma_R^*(x)), \mu_{\gamma_R^*}(\gamma_R^*(a))) \\ &= T\left(\sup_{r \in \gamma_R^*(x)} \{\mu_A(r)\}, \sup_{s \in \gamma_R^*(a)} \{\mu_A(s)\}, \right) \\ &= \sup_{r \in \gamma_R^*(x), s \in \gamma_R^*(a)} \{T(\mu_A(r), \mu_A(s))\} \\ &\leq \sup_{r \in \gamma_R^*(x), s \in \gamma_R^*(a)} \{T(\mu_A(y_{r,s}), \mu_A(z_{r,s}))\} \\ &= T\left(\sup_{r \in \gamma_R^*(x), s \in \gamma_R^*(a)} \{\mu_A(y_{r,s})\}, \sup_{r \in \gamma_R^*(x), s \in \gamma_R^*(a)} \{\mu_A(z_{r,s})\}, \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&\leq T\left(\sup_{y \in \gamma_R^*(y_{r,s})} \{\mu_A(y)\}, \sup_{z \in \gamma_R^*(z_{r,s})} \{\mu_A(z)\}\right) \\
&= T\left(\mu_{\gamma_R^*}(\gamma_R^*(y_{r,s})), \mu_{\gamma_R^*}(\gamma_R^*(z_{r,s}))\right) \\
&\text{and Definition is satisfied. Similary, we have} \\
&T\left(1 - v_{\gamma_R^*}(\gamma_R^*(a)), 1 - v_{\gamma_R^*}(\gamma_R^*(x))\right) \\
&= T\left(1 - \inf_{r \in \gamma_R^*(a)} \{v_A(r)\}, 1 - \inf_{s \in \gamma_R^*(x)} \{v_A(s)\}\right) \\
&= T\left(\sup_{r \in \gamma_R^*(a)} \{1 - v_A(r)\}, \sup_{s \in \gamma_R^*(x)} \{1 - v_A(s)\}\right) \\
&= \sup_{r \in \gamma_R^*(a), s \in \gamma_R^*(x)} \{T(1 - v_A(r), 1 - v_A(s))\} \\
&\leq \sup_{r \in \gamma_R^*(a), s \in \gamma_R^*(x)} \{T(1 - v_A(y_{r,s}), 1 - v_A(z_{r,s}))\} \\
&= T\left(\sup_{r \in \gamma_R^*(a)} \{1 - v_A(y_{r,s})\}, \sup_{s \in \gamma_R^*(x)} \{1 - v_A(z_{r,s})\}\right) \\
&= T\left(1 - \inf_{r \in \gamma_R^*(a), s \in \gamma_R^*(x)} \{v_A(y_{r,s})\}, 1 - \inf_{r \in \gamma_R^*(a), s \in \gamma_R^*(x)} \{v_A(z_{r,s})\}\right) \\
&\leq T\left(1 - \inf_{y \in \gamma_R^*(y_{r,s})} \{v_A(y_{r,s})\}, 1 - \inf_{z \in \gamma_R^*(z_{r,s})} \{v_A(z_{r,s})\}\right) \\
&= T\left(1 - v_{\gamma_R^*}(\gamma_R^*(y_{r,s})), 1 - v_{\gamma_R^*}(\gamma_R^*(z_{r,s}))\right)
\end{aligned}$$

and Definition is satisfied.

If we choose  $\gamma_R^*(x)$ ,

$\gamma_R^*(y) \in R / \gamma_R^*$  then we can write:

$$\begin{aligned}
&T\left(\mu_{\gamma_R^*}(\gamma_R^*(x)), \mu_{\gamma_R^*}(\gamma_R^*(y))\right) \\
&= T\left(\sup_{a \in \gamma_R^*(x)} \{\mu_A(a)\}, \sup_{b \in \gamma_R^*(y)} \{\mu_A(b)\}\right) \\
&= \sup_{b \in \gamma_R^*(y), a \in \gamma_R^*(x)} \{T(\mu_A(a), \mu_A(b))\} \\
&\leq \sup_{b \in \gamma_R^*(y), a \in \gamma_R^*(x)} \{\inf \{\mu_A(z) : z \in a \cdot b\}\} \\
&\leq \sup_{b \in \gamma_R^*(y), a \in \gamma_R^*(x)} \{\sup \{\mu_A(z) : z \in a \cdot b\}\} \\
&\leq \sup_{b \in \gamma_R^*(y), a \in \gamma_R^*(x)} \{\sup \{\mu_A(z) : z \in \gamma_R^*(a \cdot b)\}\} \\
&= \sup_{b \in \gamma_R^*(y), a \in \gamma_R^*(x)} \{\mu_{\gamma_R^*}(\gamma_R^*(a \cdot b))\} \\
&= \mu_{\gamma_R^*}(\gamma_R^*(a \cdot b)) = \mu_{\gamma_R^*}(\gamma_R^*(a)) \odot \mu_{\gamma_R^*}(\gamma_R^*(b))
\end{aligned}$$

and Definition is satisfied. Let  $\gamma_R^*(x)$ ,

$\gamma_R^*(y) \in R / \gamma_R^*$ . we can write:

$$\begin{aligned}
&T\left(1 - v_{\gamma_R^*}(\gamma_R^*(x)), 1 - v_{\gamma_R^*}(\gamma_R^*(y))\right) \\
&= T\left(1 - \inf_{a \in \gamma_R^*(x)} \{v_A(a)\}, 1 - \inf_{b \in \gamma_R^*(y)} \{v_A(b)\}\right) \\
&= T\left(\sup_{a \in \gamma_R^*(x)} \{1 - v_A(a)\}, \sup_{b \in \gamma_R^*(y)} \{1 - v_A(b)\}\right) \\
&= \sup_{b \in \gamma_R^*(y), a \in \gamma_R^*(x)} \{T(1 - v_A(a), 1 - v_A(b))\} \\
&\leq \sup_{b \in \gamma_R^*(y), a \in \gamma_R^*(x)} \{1 - \sup \{v_A(z) : z \in a \cdot b\}\} \\
&\leq \sup_{b \in \gamma_R^*(y), a \in \gamma_R^*(x)} \{1 - \inf \{v_A(z) : z \in a \cdot b\}\} \\
&\leq \sup_{b \in \gamma_R^*(y), a \in \gamma_R^*(x)} \{1 - \inf \{v_A(z) : z \in \gamma_R^*(a \cdot b)\}\} \\
&= \sup_{b \in \gamma_R^*(y), a \in \gamma_R^*(x)} \{1 - v_{\gamma_R^*}(\gamma_R^*(a \cdot b))\} \\
&= 1 - v_{\gamma_R^*}(\gamma_R^*(a \cdot b)) \\
&= 1 - v_{\gamma_R^*}(\gamma_R^*(a)) \odot \gamma_R^*(b)
\end{aligned}$$

Therefore Definition is satisfied.



### 3. CONCLUSION

Through the above discussion, we had some properties of T-intuitionistic fuzzy  $H_v$ -subring on any ring. The special statement of intuitionistic fuzzy  $H_v$ -subrings are intuitionistic fuzzy  $H_v$ -ideals. It can be defined T-intuitionistic fuzzy  $H_v$ -ideals of a ring and can be studied such type properties.

### REFERENCES

- [1] Atanassov K.T., Intuitionistic Fuzzy Sets, VII ITKR's Session, Sofia, June 1983
- [2] Atanassov K.T., Intuitionistic Fuzzy Sets, Fuzzy Sets and Systems, no. 20, p.p.87-96, 1986.
- [3] Davvaz B., Fuzzy  $H_v$  groups, Fuzzy Sets and System, no. 101, p.p. 191-195, 1999.
- [4] Davvaz B., Fuzzy  $H_v$ -submodules, Fuzzy Sets and System, no. 117, p.p. 477-484, 2001.
- [5] Davvaz B., T-fuzzy  $H_v$ -subrings of an  $H_v$ -ring, The Journal of Fuzzy Mathematics, no. 11, p.p. 215-224, 2003.
- [6] Klement E.P., Mesiar R., and Pap E., Triangular Norms, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2000.
- [7] Marty F., Sur une generalization de la notion de groupe, congres Math. Skandinaves, Stockholm, p.p. 45-49, 1934.
- [8] Vougiouklis T., On  $H_v$ -ring and  $H_v$ -representations, Discrete Math, no. 10, p.p. 615-620, 1999
- [9] Vougiouklis T., The Fundamental relation in hyperring. The general hyperfield, in Algebraic Hyperstructures and Applications, WorldSci. Publ., Teaneck, NJ, p.p. 203-211, 1990.
- [10] Zadeh L.A., Fuzzy Sets, Information and Control, no. 8, p. 338-353, 1965.



	<b>SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ</b> <i>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</i>		
	<b>e-ISSN: 2147-835X</b> <b>Dergi sayfası: <a href="http://dergipark.gov.tr/saufenbilder">http://dergipark.gov.tr/saufenbilder</a></b>		
	<u>Geliş/Received</u> 15-04-2017 <u>Kabul/Accepted</u> 01-06-2017	<u>Doi</u> 10.16984/saufenbilder.306457	

## Farklı ekim derinliklerinin yem bezelyesinin verim ve bazı verim özellikleri üzerine etkileri

Abdullah ÖZKÖSE\*<sup>1</sup>

### ÖZ

Ekim derinliğinin tüm bitkilerde çıkış, verim ve verim özellikleri üzerine önemli etkisi vardır. Bu çalışma farklı ekim derinliğinin yem bezelyesinin verim ve bazı verim özelliklerine etkisini belirlemek amacıyla yürütülmüştür. Çalışma 2005 ve 2006 yıllarında, Konya koşullarında 8 farklı yem bezelyesi hattının 4 farklı ekim derinliğinde (5, 10, 15, 20 cm) ekilmesi ile yapılmıştır. Deneme tesadüf blokları deneme desenine göre 3 tekerrürlü olarak kurulmuştur. Çalışma kapsamında yem bezelyelerinin çıkış süresi, çıkış oranı, hasada kadar geçen gün sayısı, bitki boyu, alt bakla yüksekliği, ana dal sayısı, bitkide bakla sayısı, baklada tane sayısı, boğum sayısı, bakla eni, bakla boyu, bin tane ağırlığı ve tane verimi incelenmiştir. Bu çalışma ile ekim derinliğinin çıkış süresi, çıkış oranı, bitki boyu, ana dal sayısı, bitkide bakla sayısı, boğum sayısı, bakla boyu ve tane verimi üzerine önemli etkileri olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle, toprak ve çevre koşullarını da dikkate alarak, yüksek tane verimi için uygun ekim derinliği 5 – 10 cm arasında olmalıdır. İki yıllık ortalama tane verimlerine göre Konya ve benzeri koşullarda aynı grupta yer alan hatlardan Hat5, Hat6, Hat7 ve Hat1 kullanılabilir.

**Anahtar Kelimeler:** çıkış süresi, ekim derinliği, verim, yem bezelyesi

## Effect of sowing depth on yield and some yield components of pea genotypes

### ABSTRACT

The depth of sowing has a significant effect on the seedling emergence, yield and yield characteristics in the all plants. This study was carried out to determine the effect of different sowing depth on yield and some yield characteristics of feed peas. The study was performed in four different depths (5, 10, 15, 20 cm) of 8 different feed pea lines in Konya conditions in 2005 and 2006. The experiment was arranged according to a randomized complete blocks design with three replications. In this study, number of days to emergence, emergence rates, number of days to harvest, plant height, bottom pod height, number of main braches, number of pods per plant, number of seeds per pod, number of nodes per plant, pod length, pod width, thousand seed weight and seed yield were determined. The results showed that the depth of sowing had a significant effect on the number of days to emergence, emergence rates, plant height, number of main braches, number of pods per plant, number of nodes per plant, pod length and seed yield. Therefore, considering the soil and weather conditions of the region, the appropriate sowing depth for high grain

\* Abdullah ÖZKÖSE

<sup>1</sup> Selçuk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü, Konya – aozkose@selcuk.edu.tr

yielding should be between 5 – 10 cm. Line 5, Line 6, Line 7 and Line 1, in the same significance group can be used in Konya and similar conditions according to the two year average seed yields.

**Keywords:** number of days to emergence, pea, sowing depth, yield

## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Ülkemiz Orta Anadolu bölgesinde yıllık yağışın 300 mm'ye ve hatta bazı yıllar daha da aşağıya düştüğü, yağışların çoğunluğunun da kış ve erken ilkbaharda yağdığı, sulama imkânı olmayan oldukça geniş bir tarımsal arazi varlığına sahiptir. Bu koşullarda yetiştirilebilecek bitkilerden birisi de kışlık yem bezelyesidir. Yem bezelyesinin ekim alanı son yıllarda giderek artmaktadır. Ekim artışına bağlı olarak da tarım tekniklerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Ekim derinliği düzgün bir çıkış tesis etmede, büyüme, verim ve kalite üzerinde önemli bir etkiye sahiptir [1, 2]. Çok yüzlek ekimlerde toprağın üst kısmında ki nem içeriğinin yetersiz olması durumunda çimlenme zayıf olabilmektedir [1]. Ya da çimlenme başlangıcı sonrası toprağın kurumması ile tohum canlılığını yitirebilmektedir. Çok derin ekimlerde ise çıkış güçleşmekte tohumdaki depo besin maddesi çimlenme için yeterli olamamaktadır. Ağır topraklarda derin ekimin olumsuz etkileri artmaktadır. Nitekim Özasan Parlak ve ark. [3] ekim derinliğinin kumlu killi tın bünyedeki topraklarda daha derine yapılabileceği gibi, killi topraklarda ekim daha yüzlek yapılması gerektiğini belirtmişlerdir.

Sulama imkânının olmadığı bölgelerde çimlenme için gerekli nem yağışlarla toprakta biriken nemden karşılanmaktadır. Az yağış alan bölgelerde toprağın üst katmanlarında bulunan nem miktarı ekim için en uygun zamanda genellikle yeterli değildir [4]. Bu nedenle ya ekimi sonraki yağışlara kadar bekletmek [4], ya da ekilen bitki türü ve çeşidinin elverdiği ölçüde, sağlıklı fide çıkışı ve bitki gelişimini sağlayacak şekilde mümkün olduğunca derin ekmek avantajlı olabilmektedir. Derin ekim yüzlek ekime göre topraktaki nem ve sıcaklık koşullarının çok daha uygun olması nedeni ile tohum üzerindeki Rhizobium bakterilerinin gelişimi olumlu etkileyebilmektedir [5]. Ayrıca yüzlek ekime nazaran derin ekimde çimlenme ve çıkış daha yavaş ve uzun bir süre aldığı için ekim öncesi veya hemen sonrasında güvenli bir herbisit uygulaması için daha uzun bir süre sağlanabilir [5]. Derin ekim ayrıca kuş zararını da azaltabilir [4]. Ancak ekim

derinliğini de bitki türü, genotipi, toprak yapısı sıcaklığı vb. birçok faktör tarafından da sınırlandırılmaktadır. Ağır bünyeli topraklarda daha yüzlek ekim gerekebilir. Ekim sırasında toprağın ıslak ya da sıcaklığının düşük olduğu durumlarda yüzlek ekim avantajlı olabilir.

Yağmur ve Kaydan [4] ekim derinliğinin buğdayda verim ve bazı verim özellikleri üzerine etkisinin önemli olduğunu, kullanılan çeşitlere göre en uygun ekim derinliğinin değiştiğini; Aikins ve ark. [6] soya fasulyesinde verim ve verim unsurlarının ekim derinliğinden etkilendiğini, en uygun ekim derinliğinin 5 cm olduğunu bildirmişlerdir.

Tarla koşulları atında ekim derinliğinin yem bezelyesi üzerine etkisini belirlemek amacı ile yapılmış çok fazla araştırma bulunmamaktadır. Bu nedenle, 8 farklı yem bezelyesi hattı, 4 farklı ekim derinliğinde iki yıl süre ile denenerek uygun ekim derinliğinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

## 2. MATERYAL VE METOT (MATERIAL AND METHODS)

Araştırma Konya koşullarında 2005 ve 2006 yılları yetiştirme sezonunda yürütülmüştür. Deneme Selçuk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü Deneme Tarlasına kurulmuştur. Deneme alanının deniz seviyesinden yüksekliği 1016 m'dir. Deneme arazisinden 0-30 cm derinlikten toprak numunesi alınmış ve analiz ettirilmiştir. Analiz sonuçlarına göre deneme alanı toprakları killi – tınlı bünyeye ve alkaline özelliğe sahip olup (pH = 7.8), organik madde miktarı % 1.31, EC ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) = 190,  $\text{P}_2\text{O}_5$  = 10.83 ppm,  $\text{K}_2\text{O}$  = 210.16 ppm, Zn = 2.15 ppm, Fe = 1.30 ppm, Cu = 0.79 ppm, Mn = 4.90 ppm, Ca = 5796.00 ppm ve Na = 65.33 ppm olarak tespit edilmiştir. Çalışmanın yürütüldüğü aylara ilişkin Konya'nın uzun yıllar ve 2005 ve 2006 yılı iklim verileri Tablo 1'de verilmiştir. Buna göre 2005 ve 2006 yıllarında vejetasyon süresince (Nisan – Temmuz) ölçülen sıcaklık uzun yıllar ortalamasından yüksek, nispi nem ise düşük çıkmıştır. Deneme süresince 2005 yılında 73.0 mm ve 2006 yılında 76.8 mm toplam yağış yağmış ve uzun yıllar

ortalamasına (112.8 mm) göre düşük gerçekleşmiştir.

Deneme Tesadüf Blokları Deneme Desenine göre 3 tekerrürlü olarak kurulmuştur. Araştırmada Doç. Dr. Ahmet Tamkoç tarafından ıslah edilen 8 farklı yem bezelyesi hattı kullanılmıştır. Kullanılan bu hatlardan 10431 (Hat1), 1084222 (Hat2), 1131522 (Hat3), 1103220 (Hat4), B8 (Hat5), 110121-1 (Hat6) B6 (Hat7) ve B11 (Hat8) 3'ünün çeşit tescili tamamlanmış, 2008 yılında Özkaynak (B6), Furkan (110121-1) ve Bilgehan 1084222 isimleri ile tescil olmuştur. Bu hatlar 5, 10, 15 ve 20 cm olmak üzere 4 farklı ekim derinliğinde ekilmiştir. Her parsel 2 metre boyundaki 4 sıradan oluşmuştur. Sıra arası 50 cm ve sıra üzeri 5 cm'dir.

Tablo 1. Konya Bölgesinin aylık sıcaklık, nispi nem ve yağış miktarlar (Monthly temperature, humidity and rainfall of .Konya Region)

Yıllar	Nisan	Mayıs	Haziran	Temmuz	Ortalama
<b>Aylık ortalama sıcaklık (°C)</b>					
2005	11.7	16.8	20.7	25.3	18.6
2006	13.2	17.1	22.5	23.8	19.2
Uzun Yıllar	10.9	15.6	20.1	23.5	17.5
<b>Aylık ortalama nispi nem (%)</b>					
2005	52.6	47.9	42.3	37.8	45.1
2006	53.0	51.4	40.0	38.0	45.6
Uzun Yıllar	58.0	55.0	47.0	42.0	50.5
<b>Aylık toplam yağış (mm)</b>					
2005	21.6	8.8	19.6	23.0	73.0
2006	44.2	22.0	10.4	0.2	76.8
Uzun Yıllar	39.5	43.5	21.9	7.9	112.8

Gübre uygulaması olarak ekimle birlikte dekara 20 kg DAP gübresi verilmiştir. Bakım işlemleri olarak ayrıca yabancı ot mücadelesi, zararlılara karşı ilaçlama ve biri çıkış için olmak üzere 3 kez sulama yapılmıştır. Ekim, 2005 yılında 11

Tablo 2. Sample Tablo Araştırmadaki verilere ait varyans analizi (Analysis of variance of the data in the study)

Varyasyon Kaynağı	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Yıl	öd	**	**	**	**	**	**	**	öd	öd	*	**	öd
Hat	öd	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**
Yıl x Hat	öd	**	öd	**	öd	**	**	**	**	**	**	öd	**
ED	**	**	öd	**	öd	**	**	**	öd	öd	öd	öd	**
Yıl x ED	**	**	öd	öd	öd	öd	öd	**	öd	öd	öd	öd	öd
Hat x ED	öd	**	öd	öd	öd	öd	öd	**	öd	**	öd	*	**
Yıl x Hat x ED	öd	*	öd	öd	öd	öd	öd	**	öd	**	öd	öd	**

ED: Ekim Derinliği; \*:  $P \leq 0.05$ ; \*\*:  $P \leq 0.01$ ; öd: önemli değil; 1: Çıkış süresi; 2: Çıkış oranı; 3: Hasada Kadar Geçen Gün Sayısı; 4: Bitki boyu; 5: Alt bakla yüksekliği; 6: Ana dal sayısı; 7: Boğum Sayısı; 8: Bitkide Bakla Sayısı; 9: Baklada Tane Sayısı; 10: Bakla Eni; 11: Bakla Boyu; 12: Bin Tane Ağırlığı; 13: Tohum Verimi

Nisan'da, 2006 yılında 7 Nisan'da yapılırken, hasat 2005 yılında 22 Temmuz'da ve 2006 yılına 24 Temmuz'da yapılmıştır. Çalışma kapsamında 2005 ve 2006 yıllarında gözlem ve ölçümler yapılmıştır. Her parselden kenarlardan birer sıra ve her iki baştan 0,5'er metre kenar tesirleri atıldıktan sonra kalan alanlarda önce gözlem ve ölçümler alınmış sonrada hasat edilerek verimleri belirlenmiştir.

Araştırmada kapsamında yem bezelyelerinin çıkış süresi (gün), çıkış oranı (%), hasada kadar geçen gün sayısı (gün), bitki boyu (cm), alt bakla yüksekliği (cm), ana dal sayısı (adet/bitki), bitkide bakla sayısı (adet), baklada tane sayısı (adet), boğum sayısı (adet/bitki), bakla eni (cm), bakla boyu (cm), bin tane ağırlığı (g) ve tane verimi (kg/da) incelenmiştir [7] [8] [9]. Daha sonra incelenen özelliklere ait verilerin varyans ve AÖF analizleri yapılmıştır. Sonuç ve tartışma kısmında incelenen özellikler ayrı ayrı ele alınmıştır.

Araştırmada elde edilen verilerin varyans analizleri tesadüf blokları deneme desenine göre MSTAT-C istatistik paket programında yapılmış ve özelliklerin önemlilik derecesine göre AÖF testi uygulanmıştır [10].

### 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

İncelenen özelliklere ait verilerin varyans analiz sonuçları Tablo 2'de toplu olarak verilmiştir. İncelenen her bir özelliğe ilişkin veriler ise ayrı ayrı Tablolarda halinde verilmiştir. Yine her bir özellik için etkisi önemli bulunan varyasyon kaynağına göre AÖF testi yapılmış ve ilgili Tablolarda önemlilik grupları belirtecek şekilde harfler ile gösterilmiştir.

### 3.1. Çıkış Süresi (gün) (The Number of Days to Emergence (day))

Çıkış süresine ilişkin verilerle yapılan varyans analizi sonucunda; ekim derinliğinin ve yıl x ekim derinliği interaksyonunun çıkış süresine etkisi önemli çıkmıştır (Tablo 2). Ortalama çıkış süresi en kısa 16.0 gün ile 5 cm'ye ekilen yem bezelyelerinde görülmüş bunu sırası ile 10 cm, 15 cm ve 20 cm'ye ekilen yem bezelyeleri takip etmiştir (Tablo 3). Ekim derinliği artışına bağlı olarak yem bezelyelerinin çıkış süreleri de uzamıştır. Yıl x ekim derinliği interaksyonunda en uzun çıkış süresi 2005 ve 2006 yılında 20 cm'ye yapılan ekimlerde, en kısa çıkış süresi ise 2005 yılında 5 cm'ye yapılan ekimlerde gözlemlenmiştir. Araştırma sonucuna göre erken

çıkış için, diğer verim ve verim unsurlarını da dikkate alarak 5 cm'ye ekim düşünülebilir. Ancak çıkış süresinin biraz daha uzun olması, yabancı ot mücadelesi için ekim öncesi veya ekimden hemen sonra herbisit uygulanması durumunda, yem bezelyesi üzerine herbisit olumsuz etkilerini azaltabileceği için istenilen bir durum olabilmektedir. Böyle durumlarda çıkış oranında bir azalmaya neden olamayacak şekilde ekim derinliği artırılarak çıkış süresinde uzama sağlanabilir. Özellikle kuraklık, sıcaklık gibi olumsuz koşulların erken geldiği bölgelerde ilkbahar ekimlerinde, derin ekim nedeni ile çıkışın gecikmesi ve geç ekim etkisi ile verimde düşüşe sebep olabileceği de göz önünde bulundurulmalıdır.

Tablo 3. Çıkış süresine ait ortalama değerler ve AÖF testi sonuçları (gün) (Mean value of number of days to emergence of field pea lines and LSD tests (day))

Yıl	E.D.	Hatlar								Ort.
		Hat1	Hat2	Hat3	Hat4	Hat5	Hat6	Hat7	Hat8	
2005	5	13.7	15.7	16.0	15.0	14.7	15.0	15.0	16.7	15.2F
	10	18.3	20.0	19.7	19.0	18.0	17.7	19.3	21.0	19.1D
	15	22.7	24.7	23.7	23.7	24.3	24.7	24.7	23.7	24.0B
	20	25.3	27.0	27.0	27.3	28.7	28.3	28.7	26.3	27.3A
	Ort.	20.0	21.8	21.6	21.3	21.4	21.4	21.9	21.9	21.4
2006	5	16.3	16.0	16.7	17.7	16.0	16.7	16.7	18.3	16.8E
	10	18.0	18.3	18.7	19.0	16.7	19.7	18.0	19.7	18.5D
	15	21.0	22.0	22.0	21.7	21.7	24.7	21.7	22.3	22.1C
	20	24.7	27.0	26.0	28.0	26.0	27.7	26.3	25.7	26.4A
	Ort.	20.0	20.8	20.8	21.6	20.1	22.2	20.7	21.5	21.0
Hat	5	15.0	15.8	16.3	16.3	15.3	15.8	15.8	17.5	16.0D
X	10	18.2	19.2	19.2	19.0	17.3	18.7	18.7	20.3	18.8C
E.D.	15	21.8	23.3	22.8	22.7	23.0	24.7	23.2	23.0	23.1B
İnt.	20	25.0	27.0	26.5	27.7	27.3	28.0	27.5	26.0	26.9A
	Ort.	20.0	21.3	21.2	21.4	20.8	21.8	21.3	21.7	21.2

### 3.2. Çıkış Oranı (%) (Emergence Rates (%))

Çıkış oranı üzerine varyasyon kaynaklarının tamamının etkisi önemli bulunmuştur (Tablo 2). 2006 yılı çıkış oranı 2005 yılından daha yüksek olmuştur (Tablo 4). Ekim derinliği ortalamaları arasında en yüksek çıkış oranı 5 cm ve 10 cm'ye yapılan ekimlerde gerçekleşmiş, bunu 15 cm ve 20 cm'ye yapılan ekimler takip etmiştir.

Yem bezelyesi hatlarının çıkış oranları arasında önemli farklılıklar bulunmuş, en yüksek çıkış oranı %82.9 ile Hat7'de, en düşük çıkış oranı ise Hat8'de görülmüştür. Yıl x hat x ekim derinliği interaksyonunda en yüksek çıkış oranı %100 ile 2006 yılında 5 cm derinliğe ekilen Hat6 ve 10 cm

derinliğe ekilen Hat7'de tespit edilmişken, en düşük çıkış oranı %20 ile 2005 yılında 20 cm derinliğe ekilen Hat8'de tespit edilmiştir. Düzgün bir bitki sıklığı ve yüksek verim için her şeyden önce yüksek çıkış oranı sağlamak gerekmektedir. İyi bir çıkış sağlanmadığı durumlarda daha sonraki tarımsal uygulamalar ne kadar iyi uygulansa da istenilen verimi almak mümkün olmayacaktır. Yüksek çıkış oranı için yem bezelyesini 5 – 10 cm ekim derinliğine ekmek uygun olacaktır. Benzer şekilde Sidding and Abdellatif [11] farklı irilikteki bakla tohumlarını 5 ve 10 cm derinliğe ektikleri çalışmada çıkış oranı yönünden ekim derinlikleri arasında önemli bir fark tespit etmemişlerdir. Özasan Parlak ve ark. [3] ise çok yıllık çimde ekim derinliğinin

artmasıyla fide çıkış miktarında azalma meydana geldiğini belirtmişlerdir.

Tablo 4. Çıkış oranına ait ortalama değerler ve AÖF testi sonuçları (%) (Mean value of emergence rates (%) of field pea lines and LSD tests)

Yıl	E.D.	Hatlar								Ort.
		Hat1	Hat2	Hat3	Hat4	Hat5	Hat6	Hat7	Hat8	
2005	5	91.7 a-f	50.0 n-q	71.7 i-k	76.7 h-j	68.3 j-l	81.7 f-ı	88.3 b-g	41.7 q-t	71.3b
	10	71.7 i-k	45.0 p-s	68.3 j-l	61.7 k-m	53.3 m-p	78.3 g-j	85.0 d-h	43.3 p-s	63.3c
	15	68.3 j-l	26.7 u-w	53.3 m-p	58.3 l-o	60.0 l-n	46.7 p-s	60.0 l-n	36.7 s-u	51.3d
	20	31.7 t-v	23.3 vw	36.7 s-u	41.7 q-t	38.3 r-t	41.7 q-t	41.7 q-t	20.0 w	34.4e
	Ort.	65.8DE	36.3H	57.5FG	59.6E-G	55.0FG	62.1D-E	68.8D	35.4H	55.1B
2006	5	83.3 e-h	86.7 c-h	90.0 a-f	98.3 ab	81.7 f-ı	100.0 a	93.3 a-h	40.0 q-t	84.2a
	10	90.0 a-f	85.0 d-h	96.7 a-c	83.3 e-h	83.3 e-h	83.3 e-h	100.0 a	61.7 k-m	85.4a
	15	95.0 a-d	78.3 g-j	91.7 a-f	90.0 a-f	86.7 c-h	90.0 a-f	98.3 ab	48.3 o-r	84.8a
	20	83.3 e-h	83.3 e-h	95.0 a-d	85.0d-h	85.0 d-h	83.3 e-h	96.7 a-c	58.3 l-o	83.8a
	Ort.	87.9BC	83.3C	93.3AB	89.2BC	84.2C	89.2BC	97.1A	52.1G	84.5A
Hat	5	87.5a-c	68.3f-ı	80.8b-d	87.5a-c	75.0d-f	90.8ab	90.8ab	40.8 l	77.7A
X	10	80.8b-d	65.0f-ı	82.5a-d	72.5d-h	68.3f-ı	80.8b-d	92.5a	52.5 jk	74.4A
E.D.	15	81.7a-d	52.5jk	72.5d-h	74.2d-f	73.3d-g	68.3f-ı	79.2c-e	42.5 kl	68.0B
İnt.	20	57.5ij	53.3jk	65.8f-ı	63.3g-j	61.7h-j	62.5g-j	69.2e-h	39.2 l	59.1C
Ort.	76.9B	59.8D	75.4B	74.4BC	69.6C	75.6B	82.9A	43.8E	69.8	

### 3.3. Hasada Kadar Geçen Gün Sayısı (gün) (The Number of Days to Harvest (day))

Hasada kadar geçen gün sayısına ilişkin verilerle yapılan varyans analizi sonucunda, yıl ve hat ortalamaları arasındaki fark istatistiki olarak önemli bulunmuştur (Tablo 2). 2006 yılında hasada kadar ortalama 106.2 gün geçerken, 2005 yılında 102.6 gün geçmiştir (Tablo 5). Hat

ortalamaları arasında hasada kadar geçen gün sayısı en uzun 107.9 gün ile Hat4'de, en kısa ise 102.6 gün ile Hat6'da gözlemlenmiş ancak Hat6 ile Hat1, Hat2, Hat3 ve Hat8 arasındaki farklılıklar önemsiz bulunmuştur.

Tablo 5. Hasada kadar geçen gün sayısına ait ortalama değerler ve AÖF testi sonuçları (gün) (Mean value of number of days to harvest of field pea lines and LSD tests (day))

Yıl	E.D.	Hatlar								Ort.
		Hat1	Hat2	Hat3	Hat4	Hat5	Hat6	Hat7	Hat8	
2005	5	102.7	102.0	101.3	106.3	102.7	100.7	103.7	101.7	102.6
	10	102.7	102.0	101.3	106.3	102.7	100.7	103.7	101.7	102.6
	15	102.7	102.0	101.3	106.3	102.7	100.7	103.7	101.7	102.6
	20	103.3	102.0	101.3	106.3	102.7	100.7	103.7	101.7	102.7
	Ort.	102.8	102.0	101.3	106.3	102.7	100.7	103.7	101.7	102.6B
2006	5	106.0	105.3	105.7	109.3	107.0	104.7	106.0	106.3	106.3
	10	105.7	105.0	105.0	109.0	106.7	103.3	106.0	105.0	105.7
	15	105.7	106.0	105.0	109.7	106.7	104.3	106.7	105.3	106.2
	20	106.3	106.3	106.0	109.7	105.7	106.0	105.7	106.3	106.5
	Ort.	105.9	105.7	105.4	109.4	106.5	104.6	106.1	105.8	106.2A
Hat	5	104.3	103.7	103.5	107.8	104.8	102.7	104.8	104.0	104.5
X	10	104.2	103.5	103.2	107.7	104.7	102.0	104.8	103.3	104.2
E.D.	15	104.2	104.0	103.2	108.0	104.7	102.5	105.2	103.5	104.4
İnt.	20	104.8	104.2	103.7	108.0	104.2	103.3	104.7	104.0	104.6
Ort.	104.4BC	103.8BC	103.4C	107.9A	104.6B	102.6C	104.9B	103.7BC	104.4	

Ekim derinliklerinin hasada kadar geçen gün sayısına önemli ölçüde etkisi olmamıştır. Ekim derinliğinin çıkış süresini uzatmasına rağmen

hasada kadar geçen gün sayısını etkilememiştir. Çıkış süresi açısından 5 cm derinliğe ekim ile 20 cm derinliğe ekim arasında 10 günlük bir fark

bulunurken, hasada kadar geçen gün sayısında bu farkın kapatılmış olması, çıkıştan hasada kadar geçen sürenin derin ekimlerde daha kısa olduğunu yani daha kısa sürede gelişip olgunlaştığını göstermektedir. Elbette daha kısa sürede yetişen yem bezelyelerinde veriminde düşük çıkması beklenebilir.

### 3.4. Bitki Boyu (cm) (Plant Height (cm))

Bitki boyuna yıl ortalamaları, hat ortalamaları, yıl x hat interaksyonu ve ekim derinliğinin etkisi istatistiki olarak önemli bulunmuştur (Tablo 2). 2005 yılı bitki boyu ortalaması 53.2 cm ile 2006 yılı bitki boyu ortalamasından (49.9 cm) daha yüksek olmuştur (Tablo 6). Ekim derinliği ortalamaları arasında en yüksek bitki boyu 5 cm'ye derinliğe ekilen yem bezelyelerinde (54.6 cm) ölçülmüş, ancak 10 cm ve 15 cm derinliğe yapılan ekimlerle arasındaki fark önemsiz bulunmuş, en kısa ise 20 cm derinliğe yapılan ekimlerde belirlenmiştir. Çalışmada kullanılan

yem bezelyesi hatlarından Hat5, Hat8 ve Hat1 istatistiki olarak en yüksek bitki boyuna sahip önemlilik grubunda yer alırken, Hat3, Hat2, Hat7 ve Hat4 ise en düşük bitki boyuna sahip önemlilik grubunda yer almıştır. Yıllara göre hatların bitki boyları 39.4 cm (2006 yılı x Hat3) ile 63.8 cm (2005 yılı x Hat5) arasında değişmiştir. Toğay ve ark. [12] kullanılan hatlara ve ekim sıklığına bağlı olarak yem bezelyesinde bitki boyunun 44.0 – 77.8 cm arasında değiştiğini belirlemişlerdir. Tawaha and Turk [13] bezelyede bitki boyu üzerine fosforlu gübre miktarı ve gübrenin verilme yöntemi, ekim oranı, ekim tarihi, tohum iriliğinin etkisini önemli bulmuşken, ekim derinliğinin etkisini ise önemsiz bulmuş ve bitki boyunu 54.3 – 76.0 cm arasında tespit etmiştir. Yem bezelyesi hem tanesi hem de otu için yetiştirilmektedir. Bu nedenle, ot verimi için iyi bir gösterge olan yüksek bitki boyu istenen bir durumdur [9].

Tablo 6. Bitki boyuna ait ortalama değerler ve AÖF testi sonuçları (cm) (Mean value of plant height (cm) of field pea lines and LSD tests)

Yıl	E.D.	Hatlar								Ort.
		Hat1	Hat2	Hat3	Hat4	Hat5	Hat6	Hat7	Hat8	
2005	5	60.9	54.4	53.1	54.9	67.3	51.3	44.8	63.4	56.3
	10	59.0	54.2	53.0	54.4	65.8	51.9	42.1	69.0	56.2
	15	51.1	41.1	45.1	47.5	64.8	57.0	43.2	65.5	51.9
	20	45.7	40.0	45.1	50.6	57.1	47.5	44.6	57.6	48.5
	Ort.	54.2BC	47.4C-F	49.1B-E	51.9B-D	63.8A	51.9B-D	43.7D-F	63.9A	53.2A
2006	5	63.1	46.8	41.0	50.1	63.7	50.8	56.0	51.9	52.9
	10	53.3	48.4	39.8	47.4	57.4	58.5	59.1	52.8	52.1
	15	54.9	37.0	41.3	50.8	55.3	48.4	56.8	51.0	49.4
	20	50.2	39.8	35.3	40.8	50.2	48.2	47.8	48.9	45.2
	Ort.	55.4A-C	43.0EF	39.4F	47.3C-F	56.7AB	51.5B-E	54.9BC	51.1B-E	49.9B
Hat	5	62.0	50.6	47.1	52.5	65.5	51.1	50.4	57.7	54.6A
X	10	56.2	51.3	46.4	50.9	61.6	55.2	50.6	60.9	54.1A
E.D.	15	53.0	39.1	43.2	49.2	60.1	52.7	50.0	58.2	50.7AB
İnt.	20	47.9	39.9	40.2	45.7	53.7	47.9	46.2	53.2	46.8B
	Ort.	54.8A-C	45.2D	44.2D	49.6CD	60.2A	51.7BC	49.3CD	57.5AB	51.6

### 3.5. Alt Bakla Yüksekliği (cm) (Bottom Pod Height (cm))

Alt bakla yüksekliği açısından yıl ortalamaları ve hat ortalamaları arasında ki farklılıklar istatistiki olarak önemli çıkmıştır (Tablo 2). Ekim derinliğinin alt bakla yüksekliğine etkisi ise önemsiz bulunmuştur. 2006 yılında alt bakla yüksekliği 28.8 cm iken, 2005 yılında 12.6 cm olmuştur (Tablo 7).

Çalışmada kullanılan yem bezelyesi hatlarından Hat2, Hat4, Hat5, Hat7 ve Hat8 istatistiki olarak

en yüksek alt bakla yüksekliğine sahip önemlilik grubunda yer alırken, Hat1, Hat3 ve Hat6 ise en düşük alt bakla yüksekliğine sahip önemlilik grubunda yer almıştır. Yem bezelyesi ile çalışan araştırmacılardan Toğay ve ark. [12] yem bezelyesinde alt bakla yüksekliğini 17.4 – 32.2 cm arasında tespit etmiştir. Makinalı hasat için alt meyvelerin yüksekte olması arzu edilen bir durumdur.

### 3.6. Ana Dal Sayısı (adet/bitki) (Number of Main Braches Per Plant (number/plant))

Ana dal sayısı üzerine yılların, hatların, yıl x hat interaksyonunun ve ekim derinliğinin etkisi önemli bulunmuştur (Tablo 2). 2005 yılında ortalama ana dal sayısı 3.6 adet/bitki ile 2006 yılındaki ana dal sayısı ortalamasından (2.1 adet/bitki) daha yüksek olmuştur (Tablo 8). Hat ortalamaları arasında Hat2, Hat3, Hat4 ve Hat8 istatistiki olarak en yüksek ana dal sayısına sahip önemlilik grubunda yer alırken, Hat1, Hat5, Hat6 ve Hat7 ise en düşük ana dal sayısına sahip önemlilik grubunda yer almıştır. En yüksek ana dal sayısı 3.1 adet ile 5 cm derinliğe ekilen yem bezelyelerinde ölçülmüş, ekim derinliği arttıkça ana dal sayısı azalmıştır. Yıllara göre hatların ana

dal sayısı 5.3 adet (2005 yılında Hat2) ile 1.5 adet (2006 yılında Hat7) arasında değişmiştir. Togay ve ark. [12] yaptıkları çalışmada 2 yem bezelyesi hattını 4 farklı sıklıkta ekmişler, ana dal sayısı yönünden hatlar arasında bir fark olmadığını ancak bir noktaya kadar ekim sıklığı azaldıkça dal sayısının attığını ve dal sayısının 1.81 – 3.3 adet/bitki arasında değiştiğini tespit etmişlerdir. Alan ve Geren [7] bezelyede dal sayısı üzerine yıl, çeşit, ekim zamanı faktörlerinin önemli etkileri olduğunu ve bitki başına dal sayısının 1.7 ile 6.0 adet arasında değiştiğini bildirmişlerdir. Bu çalışmalar ile yaptığımız çalışmada elde edilen ana dal sayıları birbirine yakındır.

Tablo 7. Alt bakla yüksekliğine ait ortalama değerler ve AÖF testi sonuçları (cm) (Mean value of bottom pod height (cm) of field pea lines and LSD tests)

Yıl	E.D.	Hatlar								Ort.
		Hat1	Hat2	Hat3	Hat4	Hat5	Hat6	Hat7	Hat8	
2005	5	10.9	12.0	10.6	15.1	12.3	12.9	13.8	13.8	12.7
	10	12.5	9.9	11.9	18.1	12.3	11.8	11.9	13.9	12.8
	15	11.9	12.5	10.8	14.7	13.6	11.1	13.0	14.7	12.8
	20	10.2	12.8	11.7	12.1	12.9	10.6	13.1	14.1	12.2
	Ort.	11.4	11.8	11.2	15.0	12.8	11.6	12.9	14.1	12.6B
2006	5	28.4	29.2	25.2	29.3	31.4	25.6	31.7	27.9	28.6
	10	27.6	32.9	23.5	29.7	31.3	28.1	30.9	34.0	29.7
	15	27.2	30.0	24.8	32.3	33.9	24.9	31.4	29.2	29.2
	20	26.0	27.7	22.4	27.8	31.3	26.6	26.7	31.3	27.5
	Ort.	27.3	29.9	24.0	29.8	32.0	26.3	30.2	30.6	28.8A
Hat X	5	19.7	20.6	17.9	22.2	21.9	19.2	22.7	20.8	20.6
	10	20.1	21.4	17.7	23.9	21.8	20.0	21.4	23.9	21.3
E.D.	15	19.6	21.3	17.8	23.5	23.7	18.0	22.2	22.0	21.0
İnt.	20	18.1	20.2	17.1	19.9	22.1	18.6	19.9	22.7	19.8
	Ort.	19.3BC	20.9AB	17.6C	22.4A	22.4A	18.9BC	21.6AB	22.4A	20.7

Tablo 8. Ana dal sayısına ait ortalama değerler ve AÖF testi sonuçları (adet/bitki) (Mean value of number of main braches per plant (number/plant) of field pea lines and LSD tests)

Yıl	E.D.	Hatlar								Ort.
		Hat1	Hat2	Hat3	Hat4	Hat5	Hat6	Hat7	Hat8	
2005	5	2.1	5.6	4.9	4.7	3.0	2.8	2.8	4.3	3.8
	10	2.8	6.0	5.3	5.3	2.2	2.9	3.0	3.8	3.9
	15	2.9	4.4	4.2	4.4	2.8	2.4	2.9	3.9	3.5
	20	1.8	5.4	5.1	3.3	2.3	2.6	3.1	3.7	3.4
	Ort.	2.4D-G	5.3A	4.9AB	4.5BC	2.6D-F	2.7DE	2.9D	3.9C	3.6A
2006	5	2.5	2.3	2.0	2.5	2.8	1.9	1.7	3.8	2.4
	10	1.9	2.0	2.1	2.2	1.9	2.2	1.7	3.0	2.1
	15	1.6	2.0	1.9	2.8	1.3	2.2	1.7	2.7	2.0
	20	2.0	2.0	1.4	1.8	1.5	1.4	1.1	2.2	1.7
	Ort.	2.0F-H	2.1E-H	1.9GH	2.3D-G	1.9GH	1.9GH	1.5H	2.9D	2.1B
Hat X	5	2.3	4.0	3.5	3.6	2.9	2.3	2.2	4.1	3.1A
	10	2.4	4.0	3.7	3.8	2.1	2.6	2.4	3.4	3.0AB
E.D.	15	2.3	3.2	3.1	3.6	2.0	2.3	2.3	3.3	2.7BC

<b>İnt.</b>	<b>20</b>	1.9	3.7	3.3	2.6	1.9	2.0	2.1	3.0	<b>2.6C</b>
<b>Ort.</b>	<b>2.2B</b>	<b>3.7A</b>	<b>3.4A</b>	<b>3.4A</b>	<b>2.2B</b>	<b>2.3B</b>	<b>2.2B</b>	<b>3.4A</b>	<b>2.9</b>	

### 3.7. Boğum Sayısı (adet/bitki) (Number of Nodes Per Plant (number/plant))

Boğum sayısı üzerine varyasyon kaynaklarından yılların, hatların, yıl x hat interaksiyonunun ve ekim derinliğinin etkisi önemli olmuşken, yıl x ekim derinliği, hat x ekim derinliği ve yıl x hat x ekim derinliği interaksiyonlarının etkisi ise önemsiz olmuştur (Tablo 2). 2006 yılındaki ortalama boğum sayısı 2005 yılından fazla bulunmuştur (Tablo 9). Hatlar arasında en yüksek bitki başına boğum sayısı grubunda Hat4, Hat5,

Hat7 ve Hat8 bulunuyorken, en düşük grupta Hat2 ve Hat3 bulunmaktadır. Yıl x hat interaksiyonunda bitki başına boğum sayısı 15.1 (2005 yılı x Hat3) ile 22.0 adet (2006 yılı x Hat7) arasında değişmiştir. Ekim derinliği arttıkça boğum sayısı azalmış en yüksek boğum sayısı 5 cm, en düşük boğum sayısı 20 cm'de bulunmuştur. Bezelyede çiçeklenme boğum sayısı ile bağlantılıdır [14]. Boğum sayısının bilinmesi çiçek ve dolayısı ile tohum veriminin, ayrıca dallanma ve bitki boyunun potansiyelini göstermesi açısından önemlidir.

Tablo 9. Boğum sayısına ait ortalama değerler ve AÖF testi sonuçları (adet/bitki) (Mean value of number of nodes per plant (number/plant) of field pea lines and LSD tests )

Yıl	E.D.	Hatlar								Ort.
		Hat1	Hat2	Hat3	Hat4	Hat5	Hat6	Hat7	Hat8	
2005	5	16.9	15.3	14.8	18.8	18.4	16.9	17.2	17.6	<b>17.0</b>
	10	17.0	16.8	16.4	18.3	17.4	15.9	16.0	18.0	<b>17.0</b>
	15	15.8	13.9	14.2	16.6	17.4	15.7	17.0	17.7	<b>16.0</b>
	20	16.2	14.9	15.0	16.4	17.0	14.5	16.6	18.0	<b>16.1</b>
	<b>Ort.</b>	<b>16.5D-F</b>	<b>15.2F</b>	<b>15.1F</b>	<b>17.5D</b>	<b>17.6D</b>	<b>15.7EF</b>	<b>16.7DE</b>	<b>17.8D</b>	<b>16.5B</b>
2006	5	22.5	18.4	17.5	21.3	21.5	19.3	22.6	19.8	<b>20.4</b>
	10	17.8	17.9	17.3	19.6	20.9	20.2	22.9	19.7	<b>19.5</b>
	15	18.7	17.2	17.5	19.5	21.6	19.0	21.9	19.5	<b>19.3</b>
	20	18.4	15.5	17.3	19.9	20.3	19.1	20.8	20.2	<b>18.9</b>
	<b>Ort.</b>	<b>19.4C</b>	<b>17.3D</b>	<b>17.4D</b>	<b>20.1BC</b>	<b>21.1AB</b>	<b>19.4C</b>	<b>22.0A</b>	<b>19.8BC</b>	<b>19.5A</b>
Hat	5	19.7	16.9	16.2	20.1	20.0	18.1	19.9	18.7	<b>18.7A</b>
X	10	17.4	17.3	16.9	19.0	19.2	18.1	19.4	18.8	<b>18.3AB</b>
E.D.	15	17.2	15.5	15.8	18.0	19.5	17.3	19.5	18.6	<b>17.7BC</b>
İnt.	20	17.3	15.2	16.2	18.2	18.7	16.8	18.7	19.1	<b>17.5C</b>
<b>Ort.</b>	<b>17.9BC</b>	<b>16.2D</b>	<b>16.3D</b>	<b>18.8AB</b>	<b>19.3A</b>	<b>17.6C</b>	<b>19.4A</b>	<b>18.8AB</b>	<b>18.0</b>	

### 3.8. Bakla Sayısı (adet/bitki) (Number of Pods Per Plant (number/plant))

Bitkide bakla sayısına varyasyon kaynaklarının tamamı önemli etkide bulunmuştur (Tablo 2). 2006 yılında bitkide bakla sayısı 2005 yılından daha yüksek olmuştur (Tablo 10). Ekim derinliği ortalamaları arasında en yüksek bitkide bakla sayısı 10 cm'ye yapılan ekimlerde gerçekleşmiş, bunu 5 cm ile 15 cm ve 20 cm'ye yapılan ekimler takip etmiştir. Yem bezelyesi hatlarının bitki başına bakla sayıları arasında önemli farklılıklar çıkmış, en yüksek bitkide bakla sayısı 9.0 adet ile Hat5'de, en düşük ise 3.3 adet ile Hat4'de

görülmüştür. Yıl x hat x ekim derinliği interaksiyonunda en yüksek bitki başına bakla sayısı 15.7 adet ile 2005 yılında 15 cm derinliğe ekilen Hat5'de tespit edilmişken, en düşük bitkide bakla sayısı 0.8 adet ile 2006 yılında 15 cm derinliğe ekilen Hat2'de tespit edilmiştir. Bitkide bakla sayısını Togay ve ark. [12] 5.55 – 10.05 adet, Uzun ve ark. [15] 7.3 – 12.5 adet, Alan ve Geren [7] 5.0 – 7.2 adet, Tamkoç ve ark. [9] 4.2 – 8.5 adet, Yıldırım ve ark. [16] 3.78 – 14.95 adet olarak belirlemişlerdir. Araştırmacılar baklada tane sayısı üzerine çeşit, ekim zamanı [7] ve lokasyon [9] faktörlerinin de etkili olduğunu belirtmişlerdir.

Tablo 10. Bitkide bakla sayısına ait ortalama değerler ve AÖF testi sonuçları (adet) (Mean value of number of pods per plant (number) of field pea lines and LSD tests )

Yıl	E.D.	Hatlar								Ort.
		Hat 1	Hat2	Hat3	Hat4	Hat5	Hat6	Hat7	Hat8	



	5	7.2 f-n	3.5 p-w	8.4 e-k	7.0 f-o	6.9 f-o	8.2 e-l	9.2d-j	9.5 d-h	7.5 bc
	10	14.1 ab	5.3 k-t	10.0 e-f	4.3 n-v	9.7 d-g	12.0 b-d	9.6 d-g	13.1 a-c	9.8 a
2005	15	7.9 e-m	2.9 r-w	8.1 e-m	4.4n-u	15.7 a	6.1 ı-r	7.9 e-m	9.5 d-h	7.8 b
	20	5.6 k-t	3.7 o-w	8.3 e-k	6.8 f-p	8.2 e-l	4.9 l-u	10.8 b-e	8.3 e-k	7.1 bc
	Ort.	8.7A-C	3.9F	8.7A-C	5.6E	10.1A	7.8B-D	9.4AB	10.1A	8.0 A
	5	7.2 f-n	3.7 o-w	4.2 n-v	3.2 q-w	12.2 b-d	6.4 g-q	7.0 f-o	8.4 e-k	6.6 c
	10	9.4 d-ı	5.1 k-u	4.8 m-u	2.7s-w	8.3 e-k	12.1 b-d	8.2 e-l	6.8 f-p	7.2 bc
2006	15	6.2 h-r	0.8 w	3.4 q-w	2.3 tw	5.9 j-s	7.8 e-m	7.9 e-m	6.1 ı-r	5.1 d
	20	6.9 f-o	1.8 u-w	2.4 t-w	1.0 vw	5.1 k-u	4.2 n-v	4.3 n-v	5.1 k-*u	3.9 e
	Ort.	7.4CD	2.8F	3.7F	2.3F	7.9B-D	7.6CD	6.9DE	6.6DE	5.7 B
Hat	5	7.2 f-ı	3.6 k-n	6.3 g-j	5.1 ı-l	9.6 b-e	7.3 e-ı	8.1 d-g	9.0 c-f	7.0B
X	10	11.8 ab	5.2 ı-l	7.4 e-ı	3.5 k-n	9.0 c-f	12.1 a	8.9 c-f	9.9 a-d	8.5A
E.D.	15	7.1 f-ı	1.8 n	5.8 g-k	3.4 l-n	10.8 a-c	6.9 f-j	7.9 d-g	7.8 d-g	6.4B
İnt.	20	6.3 g-j	2.7 mn	5.4 h-l	3.9 k-n	6.7 f-j	4.6 j-m	7.6 d-h	6.7 f-j	5.5C
	Ort.	8.1AB	3.3D	6.2C	4.0D	9.0A	7.7B	8.1AB	8.4AB	6.9

### 3.9. Baklada Tane Sayısı (adet) (Number Of Seed Per Pod (number))

Baklada tane sayısı üzerine varyasyon kaynaklarından hatların ve yıl x hat interaksiyonunun etkisi önemli olmuşken, yıl, ekim derinliği, yıl x ekim derinliği, hat x ekim derinliği ve yıl x hat x ekim derinliği interaksiyonlarının etkisi ise önemsiz olmuştur (Tablo 2). Hatlar arasında en fazla baklada tane sayısı 5.9 adet ile Hat7’de sayılmış, Hat4, Hat6 ve

Hat8 ile arasındaki fark önemsiz bulunmuştur (Tablo 11). En az baklada tane sayısı 3.6 adet ile Hat5’te bulunmuş ve Hat1 ile arasındaki fark önemsiz olmuştur. Yıl x hat interaksiyonunda baklada tane sayısı 3.4 – 6.0 adet arasında değişmiştir. Yem bezelyesinde baklada tane sayısını araştırmacılardan Togay ve ark. [12] 3.8 – 5.23 adet, Uzun ve ark. [15] 4.2 – 5.0 adet, Tamkoç [8] 5.2 – 6.2 adet, olarak belirlemişlerdir. Araştırmacıların sonuçları ile yapılan çalışma sonuçları genel olarak benzerlik göstermektedir.

Tablo 11. Baklada tane ayısına ait ortalama değerler ve AÖF testi sonuçları (adet) (Mean value of number of seeds per pod (number) of field pea lines and LSD tests)

Yıl	E.D.	Hatlar								Ort.
		Hat1	Hat2	Hat3	Hat4	Hat5	Hat6	Hat7	Hat8	
	5	3.6	5.6	6.0	5.9	3.0	5.4	5.3	5.5	5.0
	10	3.2	6.2	4.7	6.1	4.0	5.1	5.8	5.8	5.1
2005	15	3.5	5.2	5.9	5.8	3.8	4.5	6.3	5.1	5.0
	20	3.3	5.8	6.2	6.0	3.6	4.9	5.7	5.1	5.1
	Ort.	3.4F	5.7A-C	5.7A-C	5.9A	3.6F	5.0C-E	5.8AB	5.4A-D	5.1
	5	5.1	5.2	5.2	4.8	3.7	5.0	6.1	5.6	5.1
	10	4.0	5.4	4.2	4.9	3.2	6.0	6.0	5.2	4.9
2006	15	4.7	3.6	5.1	5.1	3.7	6.2	6.2	5.3	5.0
	20	4.3	5.5	4.9	5.8	3.9	5.7	5.5	5.3	5.1
	Ort.	4.5E	4.9DE	4.9DE	5.1B-E	3.6F	5.7A-C	6.0A	5.4A-D	5.0
Hat	5	4.3	5.4	5.6	5.3	3.3	5.2	5.7	5.6	5.1
X	10	3.6	5.8	4.5	5.5	3.6	5.6	5.9	5.5	5.0
E.D.	15	4.1	4.4	5.5	5.5	3.7	5.4	6.3	5.2	5.0
İnt.	20	3.8	5.6	5.6	5.9	3.7	5.3	5.6	5.2	5.1
	Ort.	4.0 C	5.3 B	5.3 B	5.5 AB	3.6 C	5.4 AB	5.9 A	5.4 AB	5.0

### 3.10. Bakla Eni (cm) (Pod Width (cm))

Bakla enine ilişkin verilerle yapılan varyans analizi sonucunda; hattın, yıl x hat , hat x ekim derinliği ve yıl x hat x ekim derinliği

interaksiyonlarının bakla enine etkisi önemli çıkmıştır (Tablo 2). Hat ortalamaları arasında bakla eni en geniş Hat8’de ölçülmüş ve Hat5 ile arasındaki fark önemsiz olmuş, bakla eni en az ise 0.78 cm ile Hat7’de ölçülmüştür (Tablo 12).

Tablo12. Bakla enine ait ortalama değerler ve AÖF testi sonuçları (cm) (Mean value of pod width (cm) of field pea lines and LSD tests)

Yıl	E.D.	Hatlar								Ort.
		Hat1	Hat2	Hat3	Hat4	Hat5	Hat6	Hat7	Hat8	
2005	5	1.10 a-ı	1.17 a-f	1.00 d-n	0.84 l-s	1.17 a-f	0.82 n-s	0.70 q-s	1.22 ab	<b>1.00</b>
	10	0.99 e-o	1.06 a-k	0.95 g-p	0.91 ı-p	1.19 a-e	0.84 l-s	0.75 p-s	1.20 a-d	<b>0.99</b>
	15	1.04 a-l	1.12 a-h	1.00 d-n	0.90 ı-q	1.16 a-f	0.84 l-s	0.64 s	1.16 a-f	<b>0.98</b>
	20	1.03 b-m	1.05 a-k	0.98 f-o	0.89 j-q	1.24 a	0.82 n-s	0.79 o-s	1.21 a-c	<b>1.00</b>
	Ort.	<b>1.04CD</b>	<b>1.10A-C</b>	<b>0.98DE</b>	<b>0.89EF</b>	<b>1.19AB</b>	<b>0.83F</b>	<b>0.72G</b>	<b>1.20A</b>	<b>0.99</b>
2006	5	1.13 a-g	1.12 a-h	1.02 b-n	0.87 k-r	1.10 a-ı	0.76 p-s	0.82 n-s	1.05 a-k	<b>0.99</b>
	10	1.08 a-j	1.16 a-f	1.00 d-n	0.87 k-r	0.86 k-r	0.91 ı-p	0.89 j-q	1.14 a-g	<b>0.99</b>
	15	1.09 a-j	0.68 rs	0.99 e-o	0.90 ı-j	1.21 a-c	0.91 ı-p	0.83 m-s	1.10 a-ı	<b>0.96</b>
	20	1.10 a-ı	1.16 a-f	1.01 c-n	0.97 f-o	1.19 a-e	0.92 h-p	0.79 o-s	1.10 a-ı	<b>1.03</b>
	Ort.	<b>1.10A-C</b>	<b>1.03CD</b>	<b>1.01CD</b>	<b>0.90EF</b>	<b>1.09BC</b>	<b>0.88EF</b>	<b>0.83F</b>	<b>1.10A-C</b>	<b>0.99</b>
Hat	5	1.12 a-f	1.15 a-d	1.01 d-k	0.85 l-o	1.13 a-f	0.79 m-o	0.76 no	1.14 a-e	<b>0.99</b>
X	10	1.04 b-ı	1.11 a-g	0.97 g-l	0.89 j-n	1.02 c-j	0.88 j-o	0.82 m-o	1.17 ab	<b>0.99</b>
E.D.	15	1.07 b-h	0.90 ı-n	0.99 f-l	0.90 ı-n	1.18 ab	0.88 j-o	0.74 o	1.13 a-f	<b>0.97</b>
İnt.	20	1.07 b-h	1.11 a-g	1.00 e-k	0.93 h-m	1.22a	0.87 k-o	0.79 m-o	1.16 a-c	<b>1.02</b>
Ort.		<b>1.07BC</b>	<b>1.06CD</b>	<b>0.99D</b>	<b>0.89E</b>	<b>1.14AB</b>	<b>0.86E</b>	<b>0.78F</b>	<b>1.15A</b>	<b>0.99</b>

Yıl x hat interaksiyonunda bakla eni 0.72 cm ile 1.20 cm arasında değişmiştir. Hat x ekim derinliği interaksiyonunda bakla eni 0.74 cm ile 1.22 cm arasında tespit edilmiştir. Yıl x hat x ekim derinliği interaksiyonunda ise bakla eni 0.64 cm ile 1.24 cm arasında bulunmuştur. Tawaha ve Turk [13] bezelyede bakla eni üzerine fosforlu gübre miktarının etkisini önemli bulmuşken, gübrenin veriliş yöntemi, ekim oranı, ekim tarihi, tohum iriliği ve ekim derinliğinin etkisini ise önemsiz bulmuş ve bakla enini 0.6 – 0.11 cm arasında tespit etmiştir.

### 3.11. Bakla Boyu (cm) (Pod Length (cm))

Bakla boyu üzerine yılların, hatların ve yıl x hat interaksiyonunun etkisi önemli bulunmuştur (Tablo 2). 2006 yılında ortalama bakla boyu 5.6

cm ile 2005 yılındaki bakla boyu ortalamasından (5.5 cm) daha yüksek olmuştur (Tablo 13). Yem bezelyesi hatları arasında en uzun bakla boyu grubunda Hat8 ve Hat2 yer almış, en kısa bakla boyu ise Hat7 ölçülmüştür. Yıllara göre hatların bakla boyu 4.6 cm (2005 yılında Hat7) ile 6.4 cm (2005 yılında Hat2) arasında değişmiştir. Tawaha ve Turk [13] bezelyede meyve boyu üzerine fosforlu gübre miktarı ve gübrenin veriliş yöntemi, ekim oranı, ekim tarihi, tohum iriliğinin etkisini önemli bulmuşken, ekim derinliğinin etkisini ise önemsiz bulmuş ve meyve boyunu 3.3 – 8.5 cm arasında tespit etmiştir. Demirci ve Ünver [17] bezelyede bakla boyu açısından çeşitler arasındaki farklılığı önemli bulmuşken, ekim zamanları ve çeşit x ekim zamanı interaksiyonunu önemsiz bulmuşlardır.

Tablo 13. Bakla boyuna ait ortalama değerler ve AÖF testi sonuçları (cm) (Mean value of pod length (cm) of field pea lines and LSD tests)

Yıl	E.D.	Hatlar								Ort.
		Hat1	Hat2	Hat3	Hat4	Hat5	Hat6	Hat7	Hat8	
2005	5	5.1	6.5	6.6	5.4	4.5	5.4	4.4	6.3	<b>5.5</b>
	10	5.0	6.3	5.5	5.5	5.1	5.2	4.6	6.3	<b>5.4</b>
	15	5.2	6.4	6.2	5.3	5.3	4.6	4.5	6.1	<b>5.4</b>
	20	5.1	6.2	6.0	5.3	5.4	4.4	4.8	6.0	<b>5.4</b>
	Ort.	<b>5.1E-H</b>	<b>6.4A</b>	<b>6.1A-C</b>	<b>5.4D-G</b>	<b>5.1E-H</b>	<b>4.9GH</b>	<b>4.6H</b>	<b>6.2AB</b>	<b>5.5B</b>
2006	5	6.0	6.4	5.8	5.1	5.4	5.4	5.0	6.3	<b>5.7</b>
	10	5.7	6.4	5.2	5.2	5.3	5.8	5.0	6.3	<b>5.6</b>
	15	5.8	4.6	5.4	5.4	5.5	5.8	5.2	6.2	<b>5.5</b>
	20	5.4	6.2	5.5	5.7	5.8	5.5	4.9	6.1	<b>5.7</b>
	Ort.	<b>5.7B-D</b>	<b>5.9A-D</b>	<b>5.5D-F</b>	<b>5.4D-G</b>	<b>5.5D-F</b>	<b>5.6C-E</b>	<b>5.0F-H</b>	<b>6.2AB</b>	<b>5.6A</b>
Hat	5	5.6	6.4	6.2	5.3	5.0	5.4	4.7	6.3	<b>5.6</b>
X	10	5.3	6.4	5.3	5.4	5.2	5.5	4.8	6.3	<b>5.5</b>
E.D.	15	5.5	5.5	5.8	5.3	5.4	5.2	4.8	6.2	<b>5.5</b>
İnt.	20	5.3	6.2	5.8	5.5	5.6	4.9	4.9	6.0	<b>5.5</b>
Ort.		<b>5.4D</b>	<b>6.1AB</b>	<b>5.8BC</b>	<b>5.4D</b>	<b>5.3D</b>	<b>5.3D</b>	<b>4.8E</b>	<b>6.2A</b>	<b>5.5</b>

### 3.12. Bin Tane Ağırlığı (g) (Thousand Seed Weight (g))

Yapılan varyans analizi sonucunda yılların, hatların ve hat x ekim derinliği interaksiyonunun yem bezelyesinde bin tane ağırlığına etkisi istatistiki olarak önemli bulunmuştur (Tablo 2). 2005 yılı bin tane ağırlığı ortalama 154.8 g iken, 2006 yılı ortalaması 146.2 g olarak belirlenmiştir (Tablo 14). Hat ortalamaları arasında bin tane ağırlığı en yüksek 220.0 g ile Hat5’de, en düşük 105.1 g ile Hat7’de ölçülmüştür. Hat ekim derinliği interaksiyonunda bin tane ağırlığı 96.0 g (Hat7 x 15 cm) ile 234.7 g (Hat5 x 20 cm) arasında değişmiştir. Tamkoç [8] yem

bezelyesinde bin tane ağırlığının 133.7 – 179.8 g arasında; Uzun ve ark. [15] yıllara ve çeşitlere göre 166.3 – 202.4 g arasında değiştiğini bildirmişlerdir. Alan ve Geren [7]’de bezelyede bin tane ağırlığının yıllara, çeşitlere ve ekim zamanına göre (150.7 – 327.0 g) değiştiğini tespit etmişlerdir. Araştırmacılar Tamkoç ve ark. [9] yem bezelyesinde bin tane ağırlığının genotiplere, lokasyonlara ve yıllara göre değiştiğini, genotip x lokasyon ve genotip yıl interaksiyonunun önemli çıktığını dolayısı ile genotiplerin çevre koşullarındaki değişimlere tepkilerinin farklı olduğunu gösterdiğini belirtmişlerdir.

Tablo 14. Bin Tane Ağırlığına ait ortalama değerler ve AÖF testi sonuçları (g) (Mean value of thousand seed weight (g) of field pea lines and LSD tests )

Yıl	E.D.	Hatlar								Ort.
		Hat1	Hat2	Hat3	Hat4	Hat5	Hat6	Hat7	Hat8	
2005	5	159.0	156.3	151.0	107.0	226.0	148.7	119.3	205.7	<b>159.1</b>
	10	172.7	157.3	145.3	121.0	231.3	147.3	100.3	192.0	<b>158.4</b>
	15	174.3	123.7	136.7	99.0	230.3	128.3	97.7	190.7	<b>147.6</b>
	20	133.0	127.3	150.7	127.7	245.3	126.7	136.3	184.0	<b>153.9</b>
	Ort.	<b>159.8</b>	<b>141.2</b>	<b>145.9</b>	<b>113.7</b>	<b>233.3</b>	<b>137.8</b>	<b>113.4</b>	<b>193.1</b>	<b>154.8A</b>
2006	5	180.0	168.3	140.0	118.3	202.3	126.7	94.7	191.3	<b>152.7</b>
	10	148.3	156.0	150.0	89.7	196.3	116.0	101.0	207.7	<b>145.6</b>
	15	162.7	138.0	154.7	95.7	204.7	134.7	94.3	187.0	<b>146.5</b>
	20	147.0	129.7	140.3	105.7	224.0	111.7	97.0	164.7	<b>140.0</b>
	Ort.	<b>159.5</b>	<b>148.0</b>	<b>146.3</b>	<b>102.3</b>	<b>206.8</b>	<b>122.3</b>	<b>96.8</b>	<b>187.7</b>	<b>146.2B</b>
Hat	5	169.5 d-g	162.3 e-h	145.5 f-l	112.7 m-p	214.2 ab	137.7 h-m	107.0 n-p	198.5 b-d	<b>155.9</b>
X	10	160.5 e-i	156.7 f-j	147.7 f-k	105.3 n-p	213.8 ab	131.7 i-n	100.7 op	199.8 bc	<b>152.0</b>
E.D.	15	168.5 d-g	130.8 i-j	145.7 f-l	97.3 p	217.5 ab	131.5 i-n	96.0 p	188.8 b-e	<b>147.0</b>
İnt.	20	140.0 g-m	128.5 j-o	145.5 f-l	116.7 l-p	234.7 a	119.2 k-p	116.7 l-p	174.3 c-f	<b>146.9</b>
Ort.		<b>159.6C</b>	<b>144.6CD</b>	<b>146.1C</b>	<b>108.0E</b>	<b>220.0A</b>	<b>130.0D</b>	<b>105.1E</b>	<b>190.4B</b>	<b>150.5</b>

Tablo 15. Tohum verimine ait ortalama değerler ve AÖF testi sonuçları (kg/da) (Mean value of seed yield (kg/da) of field pea lines and LSD tests)

Yıl	E.D.	Hatlar								Ort.
		Hat1	Hat2	Hat3	Hat4	Hat5	Hat6	Hat7	Hat8	
2005	5	147.3 e-p	68.6 n-v	215.5 b-g	132.2 f-r	126.8 g-s	216.4 b-g	208.2 b-h	183.8 d-k	<b>162.3</b>
	10	222.5 b-g	97.7 j-v	185.6 d-j	86.3 l-v	189.1 d-j	290.7 a-c	201.9 b-i	249.0 a-d	<b>190.4</b>
	15	129.5 g-s	20.9 t-v	138.9 e-q	58.8 o-v	322.6 a	70.1 n-v	116.6 h-u	138.1 e-r	<b>124.4</b>
	20	34.6 s-v	27.2 t-v	111.3 h-v	85.0 m-v	110.0 i-v	51.8 p-v	139.3 e-q	60.6 o-v	<b>77.5</b>
	Ort.	<b>133.5C-E</b>	<b>53.6FG</b>	<b>162.8A-C</b>	<b>90.6E-G</b>	<b>187.1AB</b>	<b>157.3A-C</b>	<b>166.5A-C</b>	<b>157.9A-C</b>	<b>138.7</b>
2006	5	220.5 b-g	112.6 h-v	114.3 h-v	73.9 n-v	293.6 a-c	172.5 d-m	152.9 d-o	162.1 d-n	<b>162.8</b>
	10	227.7 a-f	152.5 d-o	117.7 h-t	56.1 o-v	178.1 d-m	296.2 ab	202.3 b-i	183.1 d-l	<b>176.7</b>
	15	178.8 d-m	19.1 v	98.5 j-v	44.3 q-v	149.9 e-o	233.1 a-e	198.6 c-i	113.4 h-v	<b>128.2</b>
	20	149.1 e-p	41.2 r-v	64.2 o-v	20.2 uv	143.1 e-p	86.6 k-v	96.9 j-v	111.2 h-v	<b>89.1</b>
	Ort.	<b>194.0A</b>	<b>78.8FG</b>	<b>98.7D-F</b>	<b>48.6G</b>	<b>191.2AB</b>	<b>197.1A</b>	<b>162.7A-C</b>	<b>142.5B-D</b>	<b>139.2</b>
Hat	5	183.9 b-f	90.6 h-l	164.9 c-g	103.1 g-l	210.2 b-d	194.5 b-e	180.5 b-f	172.9 b-f	<b>162.6A</b>
X	10	225.1 a-c	125.1 f-j	151.7 d-i	71.2 j-m	183.6 b-f	293.4 a	202.1 b-d	216.1 b-d	<b>183.5A</b>
E.D.	15	154.2 d-i	15.0 m	118.7 f-k	51.6 k-m	236.3 ab	151.6 d-i	157.6 c-h	125.8 e-j	<b>126.3B</b>
İnt.	20	91.8 h-l	34.2 lm	87.7 i-l	52.6 k-m	126.6 e-j	69.2 j-m	118.1 f-k	85.9 i-l	<b>83.3C</b>
Ort.		<b>163.8AC</b>	<b>66.2D</b>	<b>130.7C</b>	<b>69.6D</b>	<b>189.2A</b>	<b>177.2AB</b>	<b>164.6A-C</b>	<b>150.2BC</b>	<b>138.9</b>

### 3.13. Tohum Verimi (kg/da) (Seed Yield (kg/da))

Tohum verimine varyasyon kaynaklarından hatların, yıl x hat interaksyonunun, ekim derinliğinin, hat x ekim derinliğinin ve yıl x hat x ekim derinliği interaksyonunun etkisi istatistiki olarak önemli olmuşken; yıl ve yıl x ekim derinliği interaksyonunun etkisi ise önemsiz olmuştur (Tablo 2). Hatlar arasında en yüksek tohum verimi grubunda Hat5, Hat6, Hat7 ve Hat1 bulunuyorken, en düşük grupta Hat2 ve Hat3 bulunmaktadır (Tablo 15).

Yıllara göre yem bezelyesi hatlarının dekara verimleri 53.6 kg ile 197.1 kg arasında değişmiştir. Yem bezelyesinde ekim derinliği ortalamaları arasında en yüksek tohum verimi 183.5 kg/da ile 10 cm'ye yapılan ekimde görülmüş ancak 5 cm'ye yapılan ekimle arasındaki fark önemli bulunmamıştır. 20 cm derinliğe ekilen yem bezelyelerinin verim ortalaması ise 83.3 kg/da ile en düşük olarak gerçekleşmiştir. Hat x ekim derinliği interaksyonunda tohum verimi 15.0 - 293 kg/da arasında değişmiştir. Yıl x hat x ekim interaksyonunda ise tohum verimi 19.1 ile 322.6 kg/da arasında değişim göstermiştir. Bezelyesinde tohum verimine birçok faktör etki etmekte, yapılan çalışmada, bezelye hatlarının, ekim derinliğinin, yılların yani çevre faktörlerinin etkisi tespit edilmişken; ayrıca, ekim sıklığının [12], ekim zamanının [7], ekilen tohum iriliği, fosforlu gübre miktarı ve uygulama şeklinin [13], yetiştirildiği bölgelerin [9] etkili olduğunu da diğer araştırmacılar belirtmiştir. Farklı bölge, genetik materyal ya da tarımsal uygulama ile yapılan çalışmalarda yem bezelyesinde tohum verimi 61.5 – 119.5 kg/da [12], 249.6 – 366.5 kg/da [15], bezelyede 58.0 – 503.0 kg/da [7], 161.7 – 280.0 kg/da [13] arasında değiştiğini bildirmişlerdir. Sidduque ve ark. [5] bezelyede 5 cm'den 10 cm derinliğe kadar yapılan ekimlerde hiçbir verim kaybı olmaksızın tolere edildiğini belirtmişlerdir.

### 4. SONUÇ (CONCLUSIONS)

Çalışma kapsamında yem bezelyesi hatlarının farklı derinlere ekilmesi sonucunda; a) yem bezelyesi hatlarının birçok özellik açısından farklılık gösterdiği, b) ekim derinliğinin incelenen özelliklerden birçoğuna önemli etkide bulunduğu, c) yıllara bağlı olarak çevre koşullarının

değişmesi ile incelenen özelliklerin çoğunun değiştiği, d) çalışma kapsamında uygulanan faktörler tek başına etkili olduğu gibi interaksyonlarının da etkili olduğu, e) yem bezelyesi için en uygun ekim derinliğinin toprak yapısı, toprak nemi, ekim zamanı, çeşit vb. faktörleri de dikkate almak koşulu ile 5 – 10 cm olduğu, f) yüksek verim için uygun yem bezelyesi hattı veya çeşidinin seçilmesi gerektiği tespit edilmiştir. Tohum verimi yönünden en yüksek grupta yer alan Hat5, Hat6 ve Hat7 Konya ve benzeri ekolojiler için tercih edilebilir.

### TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGMENTS)



Çalışma için yem bezelyesi hatlarını veren Doç. Dr. Ahmet Tamkoç'a teşekkür ederim.

### KAYNAKÇA REFERENCES

A sample references list is given below;

- [1] S. H. M. Aikins ve J. J. Afuakwa, "Growth and dry matter yield responses of cowpea to different sowing depths," *Journal of Agricultural and Biological Science*, cilt 3, no. 5-6, pp. 50 - 54, 2008.
- [2] M. S. Alam, M. S. Sultana, M. B. Hossain, M. Salahin ve U. K. Roy, "Effect of sowing depth on the yield of spring wheat," *Journal of Environmental Science & Natural Resources*, cilt 7, no. 1, pp. 277-280, 2014.
- [3] A. Özaslan Parlak, H. C. Demiray, B. H. Hakyemez, M. Parlak ve A. Gökkuş, "Toprak bünyesi ve ekim derinliğinin çok yıllık çimin (*Lolium perenne*) sürme özelliklerine etkisi," *Türkiye X. Tarla Bitkileri Kongresi, 13-15 Eylül*, cilt 3, pp. 568-573, Konya, 2013.
- [4] M. Yağmur ve D. Kaydan, "The effects of different sowing depth on grain yield and some grain yield components in wheat (*Triticum aestivum* L.) cultivars under dryland conditions," *African Journal of Biotechnology*, cilt 8, no. 2, pp. 196-201, 2009.
- [5] K. H. M. Siddique ve S. P. Loss, "Studies on sowing depth for chickpea (*Cicer arietinum* L.), faba bean (*Vicia faba* L.) and lentil (*Lentil culinaris* Medik) in a Mediterranean-type environment of South-

- western,” *Australia. Journal of Agronomy and Crop Science*, cilt 182, pp. 105-112, 1999.
- [6] S. H. M. Aikins, J. J. Afuakwa ve E. O. Nkansah, “Effect of different sowing depths on soybean growth and dry matter yield,” *Agriculture and Biology Journal of North America*, cilt 2, no. 9, pp. 1273-1278, 2011.
- [7] H. Alan ve H. Geren, “Bezelye’de (*Pisum sativum* L.) farklı ekim zamanlarının tane verimi ve diğer bazı tarımsal özellikler üzerine etkisi,” *Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, cilt 49, no. 2, pp. 127-134, 2012.
- [8] A. Tamkoç, “Kışlık olarak ekilen yem bezelyesi hatlarının verim ve bazı bitkisel özellikleri,” *Türkiye VII. Tarla Bitkileri Kongresi, 25-27 Haziran*, Cilt 2, pp. 94-97, Erzurum, 2007.
- [9] A. Tamkoç, A. Üstün, S. Altınok ve E. Açıkgöz, “Biomass and seed yield stability of pea genotypes,” *Journal of Food, Agriculture & Environment*, cilt 7, no. 1, pp. 140-146, 2009.
- [10] O. Düzgüneş, T. Kesici, O. Kavuncu ve F. Gürbüz, *Araştırma ve Deneme Metotları (İstatistik Metotları II)*, Ankara: Ankara Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Yayınları No:1021, 1987.
- [11] S. A. M. Ali ve A. Y. Idris, “Effect of Seed Size and Sowing Depth on Germination and Some Growth Parameters of Faba Bean (*Vicia faba* L.),” *Agricultural and Biological Sciences Journal*, cilt 1, no. 1, pp. 1-5, 2015.
- [12] N. Togay, Y. Togay, M. Erman ve B. Yıldırım, “Kışlık iki bezelye hattı (*Pisum sativum* ssp. *arvense* L.)’nda farklı bitki sıklıklarının bazı tarımsal özellikler üzerine etkisi,” *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarım Bilimleri Dergisi (J. Agric. Sci.)*, cilt 12, no. 2, pp. 97-103, 2006.
- [13] A. M. Tawaha ve M. A. Turk, “Field pea seeding management for semi-arid Mediterranean conditions,” *Journal of Agronomy & Crop Science*, cilt 190, pp. 86-92, 2004.
- [14] A nonim, *Yemeklik Tane Baklagiller Yetiştiriciliği (Bakla Bezelye)*. Tarım Teknolojileri., [http://www.megep.meb.gov.tr/mte\\_program\\_modul/moduller\\_pdf/Yemeklik%20Dan e%20Baklagiller%20Yeti%C5%9Ftiricili%C4%9Fi%20\(Bakla%20Ve%20Bezelye\).pdf](http://www.megep.meb.gov.tr/mte_program_modul/moduller_pdf/Yemeklik%20Dan e%20Baklagiller%20Yeti%C5%9Ftiricili%C4%9Fi%20(Bakla%20Ve%20Bezelye).pdf): T.C. Milli Eğitim Bakanlığı, 2013. [Erişim: 13-Mart-2017].
- [15] A. Uzun, H. Gün ve E. Açıkgöz, “Farklı gelişme dönemlerinde biçilen bazı yem bezelyesi (*Pisum sativum* L.) çeşitlerinin ot, tohum ve ham protein verimlerinin belirlenmesi,” *Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, cilt 26, no. 1, pp. 27-38, 2012.
- [16] B. Yıldırım, N. Togay, Y. Togay, Y. Doğan ve A. Tamkoç, “Determining agronomic properties of some pea genotypes,” *Research Journal of Agriculture and Biological Science*, cilt 1, no. 4, pp. 315-319, 2005.
- [17] G. Demirci ve S. Ünver, “Ankara koşullarında bezelyede (*Pisum Sativum* L.) farklı ekim zamanlarının verim ve verim öğelerine etkileri,” *Anadolu Dergisi*, cilt 15, no. 1, pp. 49-60, 2005.

	<b>SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ</b> SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE		
	e-ISSN: 2147-835X Dergi sayfası: <a href="http://dergipark.gov.tr/saufenbilder">http://dergipark.gov.tr/saufenbilder</a>		
	Geliş/Received 06-04-2017 Kabul/Accepted 01-06-2017	Doi 10.16984/saufenbilder.304303	

## ***Prunus avium*'dan ekstrakte edilen total antosiyaninlerin genoprotektif etkisi**

Ahmet Ali Berber<sup>\*1</sup>, Nurcan Berber<sup>2</sup>, Fatih Sönmez<sup>3</sup>, Taki Demir<sup>4</sup>, Betül Aygün<sup>5</sup>, Merve Ayşe Doğançı<sup>6</sup>, Hüseyin Aksoy<sup>7</sup>

### **ÖZ**

Kiraz (*Prunus avium*) antosiyanin gibi immün sistem için faydalı olan flavonoidler açısından oldukça zengin bir bitkidir. Bu çalışmada amaç *Prunus avium*'dan ekstrakte edilen total antosiyaninlerin (TAP) in vitro antigenotoksik ve antisitotoksik etkilerini insan lenfositlerinde kromozomal anormallik (CA), tek hücre jel elektroforezi (Comet) ve Mikronükleus testleri (MN) ile değerlendirmektir. Çalışmamızda, insan lenfositlerinde mitomisin-C ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile indüklenen DNA hasarına karşı TAP'ın 50, 100, 200 and 400 µg/mL'lik konsantrasyonlarının koruyucu etkisi gözlemlenmiştir. Ayrıca, pozitif, negatif ve çözücü kontrol grupları da dahil edilmiştir. Pozitif kontrole göre TAP; 24 saatlik uygulamanın 200 ve 400 µg/mL'lik, 48 saatlik uygulamanın ise tüm konsantrasyonlarında anormal hücre yüzdesini ve CA/hücre frekansını istatistiksel olarak anlamlı bir şekilde azaltmıştır. Benzer şekilde TAP, mitotik indeksi istatistiksel olarak anlamlı bir şekilde 24 saatlik uygulamanın sadece 200 µg/mL'lik konsantrasyonunda artırırken, 48 saatlik uygulamanın ise tüm dozlarında (200 µg/mL'lik konsantrasyon hariç) artırmıştır. Bu sonuçlara paralel olarak TAP, MN frekansını da pozitif kontrole göre tüm konsantrasyonlarda istatistiksel olarak anlamlı bir şekilde azaltmıştır. Comet testinde yapılan TAP uygulamasıyla tüm dozlarda kuyruk uzunluğu, kuyruk momenti ve kuyruk yoğunluğunda da anlamlı bir azalma olduğu gözlemlenmiştir. Elde edilen bu sonuçlara göre, TAP'ın mitomisin-C ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gibi genotoksik ajanlara karşı potansiyel antisitotoksik ve antigenotoksik koruyucu bir etkiye sahip olduğu gösterilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Antosiyaninler, *Prunus avium*, Antigenotoksisite, Comet, Kromozomal anormallik, Mikronükleus

## **Genoprotective Potential of Total Anthocyanin Extracted from *Prunus avium***

### **ABSTRACT**

Sweet cherries (*Prunus avium*) are rich in flavonoids such as anthocyanins that are beneficial for the immune system. The aim of the present study was to investigate in vitro antigenotoxicity and anticytotoxicity of total antochyanins extracted from *Prunus avium* (TAP) using by chromosomal aberration (CA), single cell gel electrophoresis (Comet) and micronucleus assay (MN) in human peripheral lymphocytes. 50, 100, 200 and 400 µg/mL concentrations of TAP was screened for its protective activity

<sup>1</sup> Çanakkale Onsekiz Mart University, Health Services Vocational School, Çanakkale, Turkey, aberber@comu.edu.tr

<sup>2</sup> Çanakkale Onsekiz Mart University, Ezine Vocational School, Ezine, Çanakkale, Turkey, nberber@comu.edu.tr

<sup>3</sup> Sakarya University, Art and Sciences Faculty, Department of Chemistry, Sakarya, Turkey, fsonmez@sakarya.edu.tr

using mytomicin-C and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> induced DNA damage in human lymphocytes. Also, positive, negative and solvent controls were used. According to the positive control TAP statistically decreased the abnormal cell percentage and CA/cell in 200 and 400 µg/mL at 24 h treatment and in all concentrations at 48 h. On the other hand, it was significantly increased the mitotic index in only 200 µg/mL at 24h and in all concentrations (except 200µg/mL) at 48h. Similarly, TAP were reduced MN frequency in all concentrations according to the positive control. In the comet assay, significant decreases in comet tail length, tail moment and tail intensity were observed in all concentrations. According to these results, we demonstrate that TAP has potent anticytotoxic and antigenotoxic effect against MMC and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>- induced genotoxicity.

**Keywords:** Anthocyanins, *Prunus avium*, Antigenotoxicity, Comet, Chromosomal aberration, Micronucleus

## 1. INTRODUCTION

T Sweet cherry (*Prunus avium* L., 2n = 2x = 16) commonly called wild cherry is classified in the *Prunus* genus and it is one of the most popular temperate fruits. As the main ancestor of the cultivated cherry, this fruit which can conveniently be grown in mild climate zones, has a wide usage areas such as industry of fruit juice, table consumption, jam and cake production. Also, it has a great market value and demand potential [1]. They are an marvelous resource of many substances such as nutrients and phytochemicals. Besides healthy diet, they contain various phenolic compounds including hydroxycinnamate, flavonols, procyanidins and anthocyanins [2, 3, 4, 5]. Absorption of the sweet cherry substances in the metabolism can be easily reach to the blood [6], they can be joined cellular components, both in the plasma membrane and in the cytoplasmic matrix [7, 8].

To exert their bioactive properties, the chemical position, number, and types of substitutions of anthocyanin molecule has important role [9, 10] and the structure/function correlations also impress the intracellular localization of the pigments [11].

Anthocyanins are water-soluble vacuolar pigments that may appear red, purple, or blue depending on the pH. In addition to their coloring effects in fruits, anthocyanins recently have attracted lots of attention due to their beneficial effects, such as anti-inflammatory [12], antitumor [13] and antioxidative [14; 15] properties. Also, anthocyanin-rich treatments have exhibited

favorable potencies on blood pressure and other cardiovascular risk factors [16].

Apart from the above-mentioned studies, researchers reported that feeding with anthocyanin-rich extract in rats protected against tert-butyl hydroperoxide-induced hepatic toxicity [17]. More recently, anthocyanins have been shown to be an effective chemopreventive agent against 1,2-dimethylhydrazine- and 2-amino-1-methyl-6-phenylimidazo[4,5-b]pyridine-induced mammary carcinogenesis in rats [18].

Anthocyanins are well-known antioxidants, but there is so far limited evidence for the protective role of these substances against DNA damage. For this reason, the purpose of this work was to evaluate anti-genotoxic/cytotoxic effect of total anthocyanins extracted from *Prunus avium* using hydrogen peroxide and mytomicin C as an oxidative mutagen.

## 2. MATERIALS AND METHODS

### 2.1. Chemicals

Extraction, purification and measurement of the test substances (TAP) were determined by Demir et al. [19]. Also, researchers detected the inhibitory effect of TAP on polyphenol oxidase (PPO). IC<sub>50</sub> value of TAP on PPO was 195.06 µg/mL. For this reason we chose the test concentrations as 400, 200, 100 and 50 µg/mL. Also, we obtained the test substances from Sakarya University, Vocational School of Pamukova.

The other chemicals which were used for genotoxicity tests: Chromosome medium B (Cas no: F 5023), Biocoll (Cas No: L6115), PBS (Cas no: L1825), Trypan Blue (Cas no: L6323) were obtained from Biochrome (Berlin, Germany). Mitomycin C (Cas no: 50-07-7), Colchicine (Cas no: 9754), Cytochalasin B (Cas no: 14930-96-2) were obtained from Sigma (St.Louis, MO, USA.). H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Cas no: 7722-84-1), Low-melting agarose (Cas no: 9012-36-6), Normal-melting agarose (Cas no: 9012-36-6), DMSO (Cas no: 67-68-5), Tris (Cas no: 77-86-1), EDTA (Cas no: 6381-92-6), NaOH (Cas no: 1310-73-2), Triton-x-100 (Cas no: 9002-93-1), Ethidium bromide (Cas no: 1239-48-8) were obtained from Applichem (Darmstadt, Germany).

## 2.2. Collection of Blood Samples

For all genotoxicity tests, peripheral venous blood was obtained from 4 healthy donors (2 male, 2 female, non-smokers, aged 20-25 years) not exposed to any drug therapy or known mutagenic agent over the past 2 years, not exposed to ionizing radiation within the previous 6 months and with no history of chromosome fragility or recent viral infection.

## 2.3. Chromosomal aberration assay

Whole blood treated with an anti-coagulant (heparin) added to culture medium (chromosome medium B) containing a mitogen (phytohemagglutinin). The lymphocytes were treated for 24 and 48 hours with MMC (0.2 µg/mL) plus 50, 100, 200 and 400 µg/mL concentrations of TAP 24 hours after initiation of the cultures. A solvent (DMSO %10 v/v), a negative control and a positive control mytomycin C (MMC; 0.2 µg/mL) were also maintained in all experiments. Cultures were incubated for 72 hours and to arrest the cells in metaphase, colchicine at a final concentration of 0.06 µg/ml was added to all test tubes 2 h before the end of the incubation period. Cells were then harvested by centrifugation (1200 rpm for 10 minutes), and the pellet was treated with 0.075M of KCl for 30 minutes at 37 °C. They were centrifuged again and fixed in cold methanol/acetic acid (3:1). The fixation process was repeated three times. Slides were stained with 5% Giemsa (pH=6.8) in Sorensen buffer for 20–25 minutes, washed in distilled water, dried at room temperature and mounted with Depex.

## 2.4. Micronucleus assay

Heparinized whole blood samples from healthy donors were added to 2.5 mL of culture medium for the experiment. Lymphocytes incubated at 37 °C for 72 hours were treated with concentrations of TAP as the above mentioned after 24 hour from the beginning of the culture. Cytochalasin B (5.2 µg/ml) was added 28 h before the collection of the cultures to arrest cytokinesis and obtain binucleated (BN) cells. Then, cells were harvested by centrifugation (1000 rpm for 10 minutes), and the pellet was treated with hypotonic solution (0.075 M KCl) at 4 °C for 5 min and then fixed twice with cold methanol:acetic acid (3:1, v/v). In the third fixative, formaldehyde (%1) was added to preserve the cytoplasm. Slides were prepared by dropping and air-drying. Slides were stained with 5% Giemsa (pH=6.8) in Sorensen buffer for 13–15 minutes, washed in distilled water, dried at room temperature and mounted with Depex.

## 2.5. Comet assay in isolated human lymphocytes

The comet assay was conducted under alkaline conditions according to Singh et al. [20]. Heparinized whole blood was obtained and lymphocytes were isolated using Biocoll separating solution before the performance of the test. The trypan blue test was conducted for detenting the cell viability. The lymphocytes were incubated with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3.4 µg/mL) plus 50, 100, 200 and 400 µg/mL concentrations of TAP for 1 hour at 37 °C. A Negative, solvent (DMSO %10 v/v) and positive controls (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 3.4 µg/mL) were also included. Following incubation, the lymphocytes were centrifuged at 3000 rpm for 5 min, and the supernatant was then drawn, and they were resuspended in PBS. 100 µl cell suspension were mixed with 150 µl low melting point agarose (0.65% in PBS) and added to microscope slides, which had been covered with a bottom layer of 0.65% agarose and immediately covered with a cover slip. Slides were lysed (pH 10; 4 °C) for at least one hour. Slides were processed using a time of alkali denaturation (300 mM NaOH, 1 mM EDTA, pH=13) of 25 min and electrophoresis (1 V/cm, 300 mA) of 20 min. After the process slides were rinsed with neutralization buffer (0.4 M Tris, pH=7.5) and 50 µL ethidium bromide (20 µg/mL) was added to stain the lymphocytes (20 µg/mL). 100 randomly selected cells stained with ethidium bromide were analyzed from each slide using a



fluorescent microscope (BAB research microscope). The tail length, tail moment and tail intensity were determined, using specialized Image Analysis System (BS 200 ProP; BAB Imaging System, Ankara, Turkey).

## 2.6. Slide evaluation

In CA assay, 100 metaphase plaques per donor (total, 400 metaphases per concentration) were analyzed. MI was also determined by scoring 3000 cells from each donor (total, 12 000 cells per concentration). MN were scored from total, 4000 binucleated cells per concentration. In the comet assay, slides were examined using a fluorescent microscope. Slides were prepared for each concentration of TAP. The comet parameters used for the evaluation are tail length, tail DNA% and tail moment. For this reason, 100 comets on each slide were analyzed with a specialized image analyses system to determine these parameters.

The percent reduction in MMC and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-induced damage by TAP was calculated according to Waters et al. [21] using the following formula: % Reduction = (A-B)/(A-C)\*100 where A corresponds to the damage obtained for the treatment with MMC or H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (positive control), B is a group treated with TAP plus MMC or H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and C is negative control.

## 3. RESULTS

To evaluate the anti-genotoxic/cytotoxic effect of TAP, three parameters (CA, MN and comet) were analyzed. The results reported in Table 1 show the inhibition of CAs after treatment with increasing concentrations of TAP on human lymphocytes treated with MMC. This table also presents the mitotic index (MI) obtained for each treatment, which varied 1.78–5.15%. As a positive control, MMC induced 6 types of CAs; chromatid and chromosome breaks; fragments; sister-chromatid union; dicentric chromosomes and chromatid exchange. Chromatid breaks were observed as the most common aberrations, whereas chromosome breaks and fragments were also observed respectively. Dicentric chromosome abnormality was only observed in the 48-hour MMC treatment period. Unlike, sister-chromatid union and dicentric chromosome abnormality were seen neither 24 hour nor 48 hour harvest period with TAP + MMC treatments. On the other hand, with TAP + MMC application, the abnormal cell

percentage and the number of CA/Cell number were significantly lessened compared to the positive control in all concentrations and both harvest period (except 50 and 100 µg/mL in 24-hour treatment).

The simultaneous treatment of cells with TAP plus MMC showed a significant reduction of DNA damage when compared to treatment with MMC only. The reduction ranged from -0.81% to 27.67% in 24 hour treatment and from 33.68% to 56.60% in 48 hour treatment for the frequency of cells with chromosomal aberrations. However, no statistically significant reduction was observed for treatments combining lower concentrations of TAP (50 and 100 µg/mL) and MMC in 24 hour treatment.

To evaluate possible anti-clastogenic and/or aneugenic effects of the total anthocyanin extracted from *Prunus avium*, the cytokinesis-block MN assay was conducted. After the treatments with TAP+MMC, binucleated (BN) cells were counted. The results of micronuclei frequency, number of micronucleus in BN cells, standard deviation and the percentage of reduction are presented in Table 2. According to the results, TAP significantly reduced the frequency of lymphocytes with micronuclei in all concentrations. This significant reduction varied from 52.21% to 71.72% when compared to treatment with MMC only.

Table 1. Anti-chromosomal aberration effect of TAP in human lymphocytes induced with MMC

Test substance	Treatment		Aberrations						AC±S.E. (%)	CA/Cell±S.E.	Red%	MI±S.E
	Period (h)	Doses (µg/ml)	Structural									
			ctb	csb	f	cte	scu	dc				
Positive Control	24	0,20	104	35	18	13	3	-	36.50±2.41	0.433±0.33	-	1.78±0,12
Control	24	0	15	5	5	-	-	-	5.75±1.16	0.063±0.125	-	3.68±0.17
Solvent Control	24	10%v/v	13	6	3	-	1	-	5.50±1.14	0.050±0.111	-	3.92±0.18
TAP	24	50	98	45	21	4	-	-	36.75±2.41	0.420±0.323	-0.81	1.94±0.13
		100	88	33	21	5	-	-	31.75±2.33	0.368±0.302	15.45	2.04±0.13
		200	76	27	13	4	-	-	28.75±2.26*	0.300±0.273***	26.83	2.16±0.13*
		400	73	29	13	6	-	-	28.00±2.24**	0.303±0.275***	27.67	2.08±0.13
Positive Control	48	0,20	292	133	47	54	2	1	72,50±2,23	1,330±0,033	-	1,79±0,001
Control	48	0	1	-	1	-	-	-	0,50±0,35	0,005±0,004	-	4,78±0,200
Solvent Control	48	10%v/v	3	-	-	1	-	-	1,00±0,50	0,010±0,005	-	5,15±0,200
TAP	48	50	195	59	20	48	-	-	48,25±2,50***	0,483±0,020***	33.68	2,17±0,001*
		100	171	37	21	28	-	-	42,00±2,47***	0,420±0,024***	42.36	2,14±0,001*
		200	136	27	10	28	-	-	31,75±2,33***	0,318±0,025***	56.60	2,10±0,001
		400	114	19	16	39	-	-	32,00±2,33***	0,320±0,025***	56.25	2,21±0,001*

ctb, chromatid break; csb, chromosome break; f, fragment; cte, chromatid exchange; scu, sister chromatid union; dc, dicentric, AC; abnormal cell, CA; Chromosomal aberration, Red; reduction, MI; mitotix index. 400 metaphases were scored for each treatment for CA, 12.000 metaphases were scored for each dose level for the MI.

\* Significantly different from the positive control  $P < 0.05$  (z-test).

\*\* Significantly different from the positive control  $P < 0.01$  (z-test).

\*\*\*Significantly different from the positive control  $P < 0.001$  (z-test).

Table 2: Frequency of micronucleus and reduction percentage in human peripheral lymphocytes treated with different concentrations of TAP + MMC

Test substance	Treatment		BN cell scored	Distribution of BN cells according to the no. of MN			MN/Cell (%) ± SH	Reduction (%)
	Peiod (h)	Doses (µg/mL)		(1)	(2)	(3+)		
Negative control	48	0.00	4000	10	-	2	0.40±0.1	-
MMC	48	0.20	4000	466	88	20	19.60±0.63	-
Solvent control	48	%10 v/v	4000	17	4	1	0.70±0.13	-
MMC+TAP	48	50	4000	261	39	7	9.00±0.45*	52.21
		100	4000	267	30	3	8.40±0.44*	58.33
		200	4000	179	18	6	5.83±0.37*	71.72
		400	4000	265	35	4	8.67±0.45*	56.93

BN; binucleated cell. \* Significantly different from the positive control (MMC)  $P < 0.001$  (z-test)

Prior the comet assay, the trypan blue exclusion test was used and cell viability numbers were higher than 98%. The results showed that the cells presented the required viability to perform the comet assay. In the comet assay, three parameters; tail length, tail intensity and tail moment were evaluated to detect anti-genotoxic effect of TAP. Based on the results presented in Table 3, cells treated by 3.4 µg/mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> during 1 hour at 37 °C, exhibited a significant increase of

DNA damage as compared to the control group. Whereas co-treatment with TAP significantly reduced ( $p < 0.001$ ) DNA fragmentation induced by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in all concentrations of three test parameters. The results also showed that TAP supported the reduction of tail length. This reduction ranged from 44.08 to 85.80% to the cultures treated with TAP and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Table 3. Assessment of TAP on DNA damage by comet assay after *in vitro* exposure of human lymphocytes induced H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Test Substances	Period (h)	Doses ( $\mu\text{g/mL}$ )	Tail Intensity (%)	Tail Moment	Tail Length ( $\mu$ )	Reduction% of Tail Length
Control	1	0	207,05 $\pm$ 0,38	22.40 $\pm$ 4.21	30.14 $\pm$ 4.17	-
Solvent control	1	%10 (v/v)	210,90 $\pm$ 0,20	16.97 $\pm$ 0.38	27.00 $\pm$ 0.45	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1	3.4	235,84 $\pm$ 0,68	502.18 $\pm$ 18.70	520.53 $\pm$ 18.44	-
TAP+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1	50	227,25 $\pm$ 1,15*	282.55 $\pm$ 29.32*	304.38 $\pm$ 30.42*	44.08
		100	222,19 $\pm$ 1,01*	105.40 $\pm$ 12.71*	119.81 $\pm$ 12.95*	81.71
		200	226,10 $\pm$ 0,92*	194.07 $\pm$ 15.06*	214.07 $\pm$ 15.50*	62.49
		400	219,69 $\pm$ 1,05*	82.76 $\pm$ 12.04*	99.78 $\pm$ 12.77*	85.80

200 comet cells were scored for each treatment. \* Significantly different from positive control,  $p < 0.001$  (t test)

#### 4. DISCUSSION

Flavonoids and anthocyanins are of great interest for their radical scavenging activity. In clinical trials, anthocyanins has been found to have an anti-inflammatory and anticarcinogenic action. Due to antioxidizing capacity of anthocyanins, they prevent cardiovascular diseases, and may control obesity and diminish the action of diabetes [22]. Intake of dietary antioxidants that act as radical-scavengers is expected to be effective in preventing many diseases [23].

The antigenotoxic and anticytotoxic potentials of total anthocyanin extracted from *Prunus avium* were assessed in the present work due to their specifications aforementioned. To evaluate these effects, human peripheral lymphocytes were used as a bioindicator to perform CA, MN and the comet assay. This work is the first anti-genotoxic/cytotoxic evaluation of *Prunus avium* anthocyanins.

Ghosh et al. [24] has showed the protective effects of the anthocyanin and non-anthocyanin fractions extracted from boysenberry and blackcurrant. In this study human neuroblastoma and promyelocyte cells were exposed by hydrogen peroxide and alkaline single cell gel electrophoresis was conducted to determine the oxidatif challenge. Researchers showed that the fractions were able to preserve the cells against H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-induced toxicity effects and DNA damage. Similar to this study, Lazze et al. [11] also reported that anthocyanin (delphinidin, cyanidin) and their glycoside and rutoside derivatives reduced DNA damage induced by tert-butyl-hydroperoxide (TBHP) in rat smooth muscle and in rat hepatoma cell lines using Comet assay. Both works show the anthocyanins are able to

protect the cells against mutagenic agents such as H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and TBHP.

The present study clearly demonstrates that tail length, tail moment and tail intensity showed significant decreases ( $p < 0.001$ ) in all concentrations when we applied TAP against to isolated human lymphocytes induced with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. However, Heo et al. [25] studied the ethanol extract of the *Prunus persica* flowers (50–200  $\mu\text{g/ml}$ ) and researchers reported that the extracts showed the protection against DNA damage in the skin fibroblast cell exposed to UVB and UVC. Similarly, UVB- or UVC-induced lipid peroxidation was hindered by the extracts. Also, researchers evaluated the protective effect of the extracts against UVB-induced non-melanoma skin cancer in mice. Results showed a delay of tumor development according to the control. Similar to our datas, Lee et al. [26] demonstrated that *Prunus serrulata* var. *spontanea* blossom extracts statistically diminished DNA damage induced by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Additionally, 500  $\mu\text{g/ml}$  concentration of *Prunus* extracts showed 38.8% inhibition in growth of human colon cancer cell line. These results are agreement with our comet assay outputs and indicated that *Prunus* extracts could provide a DNA protection as valuable bioactive materials.

Considering the cytotoxic and genotoxic aspect of antochyanins, they may be regarded as cell-friendly and many scientific studies including present study conducted different organisms and test systems to confirm their benefit. For example, anthocyanins and anthocyanidins extracted from blueberry disclosed the DNA damage protection in hepatocarcinoma HepG2 cells [27].

Several investigations have compared the antiproliferative effects of anthocyanins on normal vs. cancer cells and found that they selectively inhibit the growth of cancer cells with relatively little or no effect on the growth of normal cells [28, 29]. The mechanisms for the selective effect of the anthocyanins on the growth of cancer cells vs. normal cells is/are not known. In our study, cytotoxicity evaluated by MI and the results showed that TAP protects the cells against MMC and increased MI compared to positive control.

Schantz et al. [30] reported that anthocyanin rich bilberry extract showed significant decrease of induced DNA damage in the human colon tumor cell lines. Rocco et al. [31] evaluated the antigenotoxic activity of anthocyanin against to artificial musk and suggest that anthocyanin showed antigenotoxic effects in both *in vivo* and *in vitro* studies using *Danio rerio* and *Dicentrarchus labrax* embryonic cell line. In this work we also evaluated the protection of DNA damage against MMC in the *in vitro* chromosomal aberration test which has long been part of the test battery for genotoxicity testing. The results obtained, total anthocyanins extracted from *Prunus avium* demonstrated to reduce clastogenicity in CA.

DNA damage has a key role in cancer development. The initiating step in cancer development involves exposure to, or uptake of, carcinogens, resulting in permanent DNA damage. Micronuclei are extra nuclear fraction that come about DNA damage. Therefore, efficient DNA damage detection and repair mechanisms are present to prevent damage becoming a permanent sequence change. Chemopreventive activities of anthocyanins on cancer revealed in *in vitro* studies included radical scavenging activity, stimulation of phase II detoxifying enzymes, reduced cell proliferation, inflammation, angiogenesis, invasiveness and induction of apoptosis and differentiation [32, 33]. Anthocyanins were shown to exhibit anti-carcinogenic effect against cancer cell and tumor types [29, 34]. In the present study, to detect the protection effects of TAP we also conducted MN test. Obtained from MN, the outputs, similar to the above mentioned studies showed that TAP cause to fall the

micronucleus frequencies in all concentrations compared to the positive control.

In conclusion, the present study demonstrates that total anthocyanin extracted from *Prunus avium* exhibit potent genoprotective activities. The observed antigenotoxic activity of extracts could results at least in part, from their antioxidant properties. However, we believe that further studies will be required to fully investigate the *in vitro* and *in vivo* antigenotoxic activities of *Prunus avium* anthocyanin extracts in mammalian cells and animal experiments.

## ACKNOWLEDGMENTS

This study is supported by Sakarya University Scientific Research Projects Coordination Unit. Project Number: 2014-02-20-003.

## REFERENCES

- [1] S. Özçağırın, A. Ünal, E. Özeke, M. İsfendiyaroglu, İlman İklim Meyve Türleri (Sert Çekirdekli Meyveler) Cilt-I. 4th edition. İzmir: Ege Üniversitesi Basımevi. ISBN 978-975-483-894-7.
- [2] L. Gao, G. Mazza, "Characterization, quantitation, and distribution of anthocyanins and colorless phenolics in sweet cherries," J Agric Food Chem., vol. 43, pp. 343-346. 1995.
- [3] S. Zafra-Stone, T. Yasmin, M. Bagchi, A. Chatterjee, J.A. Vinson, D. Bagchi, D, "Berry anthocyanins as novel antioxidants in human health and disease prevention," Mol Nutr Food Res., vol. 51, pp. 675-683. 2007.
- [4] Y. Liu, X. Liu, F. Zhong, R. Tian, K. Zhang, X. Zhang, T. Li, "Comparative study of phenolic compounds and antioxidant activity in different species of cherries". J food Sci., vol. 76, pp. C633-C638, 2011.
- [5] V. Usenik, N. Fajt, M. Mikulic-Petkovsek, A. Slatnar, F. Stampar, R. Veberic, "Sweet cherry pomological and biochemical characteristics influenced by rootstock," J Agric Food Chem., vol. 58, pp. 4928-33, 2010.
- [6] T. Tsuda, F. Horio, T. Osawa, "Absorption and metabolism of cyanidin 3-O-β-D-glucoside in rats," FEBS Letters, vol. 449, pp.179-82, 1999.
- [7] K.A. Youdim, A. Martin, J.A. Joseph, "Incorporation of the elderberry anthocyanins by

endothelial cells increases protection against oxidative stress,” *Free Radic Biol Med*, vol. 29, pp. 51-60, 2000.

[8] P.H. Shih, C.T. Yeh, G.C. Yen, “Effects of anthocyanidin on the inhibition of proliferation and induction of apoptosis in human gastric adenocarcinoma cells,” *Food Chem Toxicol.*, vol. 43, pp. 1557-1566, 2005.

[9] R.L. Prior, G. Cao, A. Martin, E. Sofic, J. McEwen, C. O'Brien, N. Lischner, M. Ehlenfeldt, W. Kalt, G. Krewer, C.M. Mainland, “Antioxidant capacity as influenced by total phenolic and anthocyanin content, maturity, and variety of *Vaccinium* species,” *J Agric Food Chem.*, vol. 46, pp. 2686-2693, 1998.

[10] A. Russo, R. Acquaviva, A. Campisi, V. Sorrenti, C. Di Giacomo, G. Virgata, M.L. Barcellona, A. Vanella, “Bioflavonoids as antiradicals, antioxidants and DNA cleavage protectors,” *Cell Biol Toxicol.*, vol. 16, pp. 91-98, 2000.

[11] M.C. Lazze, R. Pizzala, M. Savio, L.A. Stivala, E. Prosperi, L. Bianchi, “Anthocyanins protect against DNA damage induced by tert-butyl-hydroperoxide in rat smooth muscle and hepatoma cells,” *Mutat Res Genet Toxicol Environ Mutagen.*, vol. 535, pp. 103-115, 2003.

[12] A. Subarnas, H. Wagner, “Analgesic and anti-inflammatory activity of the proanthocyanidin shelleagueain a from *Polypodium feei* METT”. *Phytomedicine*, vol. 7, pp. 401-405, 2000.

[13] C.T. Yeh, G.C. Yen, “Induction of apoptosis by the Anthocyanidins through regulation of Bcl-2 gene and activation of c-Jun N-terminal kinase cascade in hepatoma cells,” *J Agric Food Chem.*, vol. 53, pp. 1740-49, 2005.

[14] H. Wang, M.G. Nair, G.M. Strasburg, Y.C. Chang, A.M. Booren, J.I. Gray, D.L. DeWitt, “Antioxidant and antiinflammatory activities of anthocyanins and their aglycon, cyanidin, from tart cherries”. *J Nat Prod.*, vol. 62, pp. 294-296, 1999.

[15] R.A. Moyer, K.E. Hummer, C.E. Finn, B. Frei, R.E. Wrolstad, “Anthocyanins, phenolics, and antioxidant capacity in diverse small fruits:

*Vaccinium*, *Rubus*, and *Ribes*,” *J Agric Food Chem.*, vol. 50, pp. 519-25, 2002.

[16] S.S. Hassellund, A. Flaa, E. Kjeldsen, I. Seljeflot, A. Karlsen, I. Erlund, M. Rostrup, “Effects of anthocyanins on cardiovascular risk factors and inflammation in prehypertensive men: a double-blind randomized placebo-controlled crossover study,” *J Hum Hypertens*, vol. 27, pp. 100-106, 2013.

[17] C.J. Wang, J.M. Wang, W.L. Lin, C.Y. Chu, F.P. Chou, TH. Tseng, “Protective effect of *Hibiscus* anthocyanins against tert-butyl hydroperoxide-induced hepatic toxicity in rats”. *Food Chem Toxicol.*, vol. 38, pp. 411-416, 2000.

[18] A. Hagiwara, H. Yoshino, T. Ichihara, M. Kawabe, S. Tamano, H. Aoki, T. Koda, M. Nakamura, K. Imaida, N. Ito, T. Shirai, “Prevention by natural food anthocyanins, purple sweet potato color and red cabbage color, of 2-amino-1-methyl-6-phenylimidazo [4,5-b] pyridine (PhIP)-associated colorectal carcinogenesis in rats initiated with 1,2-dimethylhydrazine”. *J Toxicol Sci.*, vol. 27, pp. 57-68, 2002.

[19] T. Demir, F. Sönmez, C. Bilen, N. Gencer, “Extraction and biological activity of total anthocyanins from sweet cherry cultivars as polyphenol oxidase inhibitors”. *Int J Food Agric and Environ.*, vol. 11, pp. 572-75, 2013.



[20] N.P. Singh, M.T. McCoy, R.R. Tice, E.L. Schneider, “A simple technique for quantitation of low levels of DNA damage in individual cells”. *Exp Cell Res.*, vol. 175, pp. 184-191, 1988.

[21] M.D. Waters, A.L. Brady, H.F. Stack, H.E. Brockman, “Antimutagenicity profiles for some model compounds,” *Mutat Res-Rev Genet.*, vol. 238, pp. 57-85, 1990.

[22] J. He, M. Giusti, “Anthocyanins: natural colorants with health-promoting properties,” *Annual Rev Food Sci Technol.*, vol. 1, pp. 163-187, 2010.

[23] A. Büyükbacı, S.N. El, “Determination of *in vitro* antidiabetic effects, antioxidant activities and phenol contents of some herbal teas,” *Plant Foods Hum Nutr.*, vol. 63, pp. 27-33, 2008.

- [24] D. Ghosh, T.K. McGhie, J. Zhang, A. Adaim, M. Skinner, "Effects of anthocyanins and other phenolics of boysenberry and blackcurrant as inhibitors of oxidative stress and damage to cellular DNA in SH-SY5Y and HL-60 cells," *J Sci Food Agric.*, vol. 86, pp. 678-86. 2006.
- [25] M.Y. Heo, S.H. Kim, H.E. Yang, S.H. Lee, B.K. Jo, H.P. Kim, "Protection against ultraviolet B-and C-induced DNA damage and skin carcinogenesis by the flowers of *Prunus persica* extract," *Mutat Res Genet Toxicol Environ Mutagen.*, vol. 496, pp. 47-59, 2001.
- [26] B.B. Lee, M.R. Cha, S.Y. Kim, E. Park, H.R. Park, S.C. Lee, "Antioxidative and anticancer activity of extracts of cherry (*Prunus serrulata* var. *spontanea*) blossoms," *Plant Foods Hum Nutr.*, vol. 62, pp. 79-84, 2007.
- [27] W. Liu, X. Lu, G. He, X. Gao, M. Li, J. Wu, Z. Li, J. Wu, J. Wang, C. Luo, "Cytosolic protection against ultraviolet induced DNA damage by blueberry anthocyanins and anthocyanidins in hepatocarcinoma HepG2 cells," *Biotechnol Lett.*, vol.35, pp. 491-498, 2013.
- [28] F. Hakimuddin, G. Paliyath, K. Meckling, "Selective cytotoxicity of a red grape wine flavonoid fraction against MCF-7 cells," *Breast Cancer Res Treat.*, vol. 85, pp. 65-79, 2004.
- [29] F. Galvano La, L. Fauci, G. Lazzarino, V. Fogliano, A. Ritieni, S. Ciappellano, N.C. Battistini, B. Tavazzi, G. Galvano, "Cyanidins: metabolism and biological properties". *J Nutr Biochem.*, vol. 15, pp. 2-11. 2004.
- [30] M. Schantz, C. Mohn, M. Baum, E. Richling, "Antioxidative efficiency of an anthocyanin rich bilberry extract in the human colon tumor cell lines Caco-2 and HT-29". *J Berry Res.*, vol. 1, pp. 25-33, 2010.
- [31] L. Rocco, F. Mottola, M. Santonastaso, V. Saputo, E. Cusano, D. Costagliola, T. Suero, S. Pacifico, V. Stingo, "Anti-genotoxic ability of  $\alpha$ -tocopherol and Anthocyanin to counteract fish DNA damage induced by musk xylene," *Ecotoxicology.*, vol. 24, pp. 2026-2035, 2015.
- [32] S. Caillet, G. Lorenzo, J. Côté, G. Doyon, J.F. Sylvain, M. Lacroix, "Cancer chemopreventive effect of fractions from cranberry products". *Food Res Int.*, vol. 45, pp. 320-330, 2012.
- [33] L.S. Wang, G.D. Stoner, "Anthocyanins and their role in cancer prevention". *Cancer Lett.*, vol. 269, pp. 281-290, 2008.
- [34] G.D. Stoner, L.S. Wang, B.C. Casto, "Laboratory and clinical studies of cancer chemoprevention by antioxidants in berries," *Carcinogenesis.*, vol. 29, pp. 1665-1674, 2008.

	<b>SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ</b> <i>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</i>		
	<b>e-ISSN: 2147-835X</b> <b>Dergi sayfası: <a href="http://dergipark.gov.tr/saufenbilder">http://dergipark.gov.tr/saufenbilder</a></b>		
	<u>Geliş/Received</u> 27-02-2017 <u>Kabul/Accepted</u> 01-06-2017	<u>Doi</u> 10.16984/saufenbilder.295208	

## Aynı tabanlı 2-çaprazlanmış modüller üzerinde tamlık

Koray Yılmaz\*

### ÖZ

Aynı tabanlı 2-çaprazlanmış modüllerin kategorisinde herhangi bir  $f$  morfizmi alınarak geri çekmesi yardımıyla çekirdek ikili elde ettik. Ardından çekirdek ikilinin eş-eşitleyiciye sahip olduğunu gösterdik. Bu kategoride alınan her denklik bağıntısının etkili olduğu gösterilerek tam kategori şartları sağlanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Çaprazlanmış modül, Kategori, Tam Kategori

### 2-Crossed modules over same base

### ABSTRACT

In the category of 2-Crossed modules over same base given a morphism  $f$ , we obtain its kernell pair via pullback. Then showed that the kernell pair has a co-equaliser. The conditions for an exact category are satisfied by showing every equivalence relation in this category is effective.

**Keywords:** Category, Crossed Module, Exact Category

\* Sorumlu Yazar / Corresponding Author

Dumlupınar University, Science and Art Faculty, Department of Mathematics, Kütahya  
[koray.yilmaz@dpu.edu.tr](mailto:koray.yilmaz@dpu.edu.tr)

## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

İlk olarak 1949 yılında Whitehead [1] tarafından gruplar üzerinde tanımlanan çaprazlanmış modül kavramı ilerleyen yıllarda cebir yapısına aktarılmış ve Lichtenbaum, Schlessinger [2] ve Gerstenhaber [3] farklı tanımlamalarla çaprazlanmış modüllerin cebir hali üzerine çalışmışlardır. Çaprazlanmış modüllerin cebir halleri üzerine Porter [4], Arvasi [5], Ulualan [6] çalışmaları mevcuttur.

2-çaprazlanmış modüller ilk olarak Conduche [7] tarafından homotopi 3-tip olarak tanımlanmış , değişmeli cebir hali Grandjean ve Vale [8] tarafından verilmiştir. Tam kategori kavramı 1971 yılında Barr [9] ve 1973 yılında Quillen [10] tarafından incelenmiş 1990 yılında Keller [11] eklemeli olmayan kategoriler için tam kategori tanımını vermiştir. Çalışmamızda 2-çaprazlanmış modüllerin aynı ön çaprazlanmış modül tabanı ile tam kategori olduğunu gösterdik.

### 1.1. Çaprazlanmış Modül (Crossed Module)

$C$  ve  $R$  birer  $k$ -cebir ve  $R$  nin  $C$  üzerine etkisi olsun.  $\delta: C \rightarrow R$   $k$ -cebirlerin morfizmi olmak üzere eğer her  $r \in R$   $c, c' \in C$  için

$$\text{CM1. } \delta(r \cdot c) = r\delta(c)$$

$$\text{CM2. } c \cdot \delta(c') = cc'$$

şartıda sağlanıyorsa  $(C, R, \delta)$  üçlüsüne çaprazlanmış modül denir. [4]

$(C, R, \delta)$  ve  $(C', R', \delta')$  iki çaprazlanmış modül olmak üzere, iki çaprazlanmış modül arasındaki morfizm her  $r \in R$  ve her  $c, c' \in C$  için,  $\psi(r \cdot c) = \varphi(r)\psi(c)$ ,  $\delta'\psi = \varphi \delta$  eşitliklerini sağlayan  $(\psi, \varphi): (C, R, \delta) \rightarrow (C', R', \delta')$  morfizmidir.

Objeleri  $(C, R, \delta)$  ve morfizmleri yukarıdaki gibi tanımlı olan çaprazlanmış modüller kategorisini **XMOD** ile göstereceğiz.  $R$  sabit bir  $k$ -cebir olmak üzere ilk bileşeni  $R$  cebiri olan tüm  $\partial: C \rightarrow R$  şeklindeki çaprazlanmış modüllerin oluşturduğu kategoriye **XMOD**/ $R$  şeklinde göstereceğiz.

### 1.2. 2-Çaprazlanmış Modül (2-Crossed Module)

Değişmeli cebirler üzerinde bir 2-çaprazlanmış modül,  $C_0, C_1, C_2$  birer  $k$ -cebir,  $C_1$  ve  $C_2$  birer

$C_0$ -cebir morfizmi olmak üzere  $\partial_2: C_2 \rightarrow C_1$ ,  $\partial_1: C_1 \rightarrow C_0$  şeklinde  $C_0$ -cebirlerin bir kompleksinden oluşur. Burada  $C_0$  kendi üzerine çarpma işlemi ile etki eder ayrıca  $C_1$  cebirinin  $C_2$  cebiri üzerine etkisi vardır ve  $\partial_2: C_2 \rightarrow C_1$  bir çaprazlanmış modüldür. Bütün bu özellikler ile birlikte Peiffer Lifting dönüşümü olarak bilinen,  $C_0$ -bilineer fonksiyonu

$$\{ \_ \_ \}: C_1 \times_{C_0} C_1 \rightarrow C_2$$

şeklinde bir dönüşüm vardır ve aşağıda verilen özellikleri her  $x, x_1, x_2 \in C_2$ ,  $y, y_0, y_1, y_2 \in C_1$  ve  $z \in C_0$  için sağlar.

$$\text{PL1. } \partial_2\{y_0, y_1\} = y_0y_1 - y_0 \cdot \partial_1(y_1)$$

$$\text{PL2. } \{\partial_2(x_1), \partial_2(x_2)\} = x_1x_2$$

$$\text{PL3. } \{y_0, y_1y_2\} = \{y_0y_1, y_2\} + \partial_1(y_2) \cdot \{y_0, y_1\}$$

$$\text{PL4. } \{y, \partial_2(x)\} + \{\partial_2(x), y\} = \partial_1(y) \cdot x$$

$$\text{PL5. } \{y_0, y_1\} \cdot z = \{y_0 \cdot z, y_1\} = \{y_0, y_1 \cdot z\}$$

Bir 2-çaprazlanmış modülü  $(C_2, C_1, C_0, \partial_2, \partial_1)$  şeklinde gösteririz.

$B := (B_2, B_1, B_0, \alpha_2, \alpha_1)$  ve  $C := (C_2, C_1, C_0, \partial_2, \partial_1)$  iki 2-çaprazlanmış modül olmak üzere,  $C$  den  $B$  ye bir 2-çaprazlanmış modül morfizmi

$$\begin{array}{ccccc} C_2 & \xrightarrow{\partial_2} & C_1 & \xrightarrow{\partial_1} & C_0 \\ f_2 \downarrow & & f_1 \downarrow & & f_0 \downarrow \\ B_2 & \xrightarrow{\alpha_2} & B_1 & \xrightarrow{\alpha_1} & B_0 \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} C_1 \times C_1 & \xrightarrow{f_1 \times f_1} & B_1 \times B_1 \\ \{ \_ \_ \} \downarrow & & \{ \_ \_ \}' \downarrow \\ C_2 & \xrightarrow{f_2} & B_2 \end{array}$$

diyagramlarını değişmeli yapan ve  $c_0 \in C_0$ ,  $c_1 \in C_1$  ve  $c_2 \in C_2$  için

$$f_1(c_0 \cdot c_1) = f_0(c_0) \cdot f_1(c_1)$$

$$f_2(c_0 \cdot c_2) = f_0(c_0) \cdot f_2(c_2)$$

şartlarını sağlayan  $(f_2, f_1, f_0)$  üçlüsüdür. Burada

$$\{ \_ \_ \}: C_1 \times C_1 \rightarrow C_2$$

$$\{ \_ \_ \}': B_1 \times B_1 \rightarrow B_2$$

Peiffer lifting dönüşümleridir. Böylece 2-çaprazlanmış modüllerin kategorisi **X<sub>2</sub>MOD** elde



edilir.  $\partial_1: C_1 \rightarrow R$  sabit bir ön çaprazlanmış modül olsun. İlk bileşeni  $\partial_1$  ön çaprazlanmış modülü olan tüm 2-çaprazlanmış modüllerin kategorisini  $X_2\text{MOD}/C \rightarrow R$  ile gösterelim.

### 1.3. Çekirdek İkili ve Tam Kategori (Kernell Pair and Exact Category)

**Tanım 1.3.1**  $f: X \rightarrow Y$  ve  $g: X \rightarrow Y$  dönüşümleri bir  $C$  kategorisinin morfizmleri olsun. Aşağıdaki özellikler sağlanıyorsa  $(Q, h)$  ikilisine  $(f, g)$  ikilisinin eş-eşitleyicisi (coequaliser) denir.

- Herhangi bir  $f: Y \rightarrow Q$  morfizmi için,  $hf = hg$  eşitliği vardır.
- $kf = kg$  özelliğindeki herhangi bir  $k: Y \rightarrow Q'$  morfizmi için,

$uh = k$  olacak şekilde bir tek  $u: Q \rightarrow Q'$  morfizmi vardır. [12]

**Tanım 1.3.2** Bir  $C$  kategorisinde  $f: A \rightarrow B$  ve  $g: C \rightarrow B$  morfizmleri için  $fp_2 = gp_1$  olmak üzere bir  $P'$  objesi için  $fp'_2 = gp'_1$  olsun. Bu durumda  $p_2\varepsilon = p'_2\varepsilon$ ,  $p_1\varepsilon = p'_1\varepsilon$  eşitliklerini sağlayan  $\varepsilon: P' \rightarrow P$  morfizmi tek ise  $(p_1, p_2)$  ikilisine  $f$  ile  $g$  morfizmlerinin geri çekmesi (pullback) denir.  $P$  objesine geri çekme objesi denir. Özel olarak  $g$  morfizmi yerine  $f$  morfizmi alınırsa  $(p_1, p_2)$  ikilisine  $f$  morfizminin çekirdek ikilisi (kernel pair) denir. [12]

**Tanım 1.3.3**  $C$  herhangi bir kategori olsun. Aşağıdaki şartları sağlayan  $C$  kategorisine tam kategori denir. [13]

**T.K-1** Her morfizmin çekirdek ikilisi vardır ve bu çekirdek ikili eş-eşitleyiciye sahiptir.

**T.K-2** Her denklik bağıntısı etkili bağıntıdır.

## 2. $X_2\text{MOD}/C \rightarrow R$ KATEGORİSİNİN ÇEKİRDEK İKİLİSİ (KERNELL PAIR OF THE CATEGORY $X_2\text{MOD}/C \rightarrow R$ )

$(A, C, R, \partial_2, \partial_1)$  ve  $(B, C, R, \beta, \partial_1)$  2-çaprazlanmış modülleri ve sırasıyla

$$\{\_, \_ \}_A: C \times C \rightarrow A$$

$$\{\_, \_ \}_B: C \times C \rightarrow B$$

Peiffer dönüşümleri verilsin.

$f: (A, C, R, \partial_2, \partial_1) \rightarrow (B, C, R, \beta, \partial_1)$  morfizminin çekirdek ikiliye sahip olduğunu gösterelim. Burada

$$A \times_B A = \{(a, a'): f(a) = f(a')\} \subset A \times A$$

olmak üzere  $(A \times_B A, C, R, \delta, \partial_1)$  geri çekme obje adayımızdır.

**Teorem 2.1**  $\delta: A \times_B A \rightarrow C$  çaprazlanmış modül olur.

**İspat.**  $(a_1, a_1'), (a_2, a_2') \in A \times_B A$  ve  $c \in C$  olmak üzere

$$\begin{aligned} (a_1, a_1') + (a_2, a_2') &= (a_1 + a_2, a_1' + a_2') \\ (a_1, a_1')(a_2, a_2') &= (a_1a_2, a_1'a_2') \\ c \cdot (a_1, a_1') &= (c \cdot a_1, c \cdot a_1') \end{aligned}$$

işlemleri ile birlikte bir  $C$ -cebirdir.

$$\begin{aligned} \delta: A \times_B A &\rightarrow C \\ (a, a') &\mapsto \partial_2(a) = \partial_2(a') \end{aligned}$$

olmak üzere her  $(a, a') \in A \times_B A$  ve her  $c \in C$  için

$$\begin{aligned} \text{CM1. } \delta(c \cdot (a, a')) &= \delta(c \cdot a, c \cdot a') \\ &= \partial_2(c \cdot a) \\ &= (\partial_2 \text{ çaprazlanmış modül}) \\ &= c\partial_2(a) \\ &= c\delta(a, a') \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{CM2. } \delta[(a_1, a_1')] \cdot (a_2, a_2') &= \partial_2(a_1) \cdot (a_2, a_2') \\ &= (\partial_2(a_1) \cdot a_2, \partial_2(a_1) \cdot a_2') \\ (\partial_2(a) = \partial_2(a')) & \\ &= (\partial_2(a_1) \cdot a_2, \partial_2(a_1') \cdot a_2') \\ &= (a_1a_2, a_1'a_2') \\ &= (a_1a_1', a_2a_2') \end{aligned}$$

**Teorem 2.2**  $(A \times_B A, C, R, \delta, \partial_1)$  nin 2-çaprazlanmış modül olur.

**İspat.**  $A \times_B A$  kümesi

$$C \times (A \times_B A) \rightarrow A \times_B A \\ (c, (a, a')) \mapsto c \cdot (a, a') = (c \cdot a, c \cdot a')$$

etkisi ile bir  $C$ -cebir olur ve

$$\{ \_ , \_ \}: C \times C \rightarrow A \times_B A \\ (c, c') \mapsto (\{c, c'\}_A, \{c, c'\}_A)$$

Peiffer lifting dönüşümü tanımlanabilir. Ayrıca

$$(c \cdot a, c \cdot a') \in (A \times_B A) \Leftrightarrow f(c \cdot a) = f(c \cdot a') \\ (f \text{ 2-çaprazlanmış modül morfizmi}) \\ \Leftrightarrow cf(a) = cf(a')$$

olduğundan etki iyi tanımlıdır.

**PL1.** Her  $c, c' \in C$  için

$$\delta\{c, c'\} = \delta(\{c, c'\}_A, \{c, c'\}_A) \\ (\delta \text{ tanımından}) \\ = \partial_2\{c, c'\}_A \\ = cc' - \partial_1(c') \cdot c$$

**PL2.** Her  $(a, a'), (a_1, a_1') \in (A \times_B A)$  için,

$$\{\delta(a, a'), \delta(a_1, a_1')\} \\ = (\{\delta(a, a'), (\delta(a_1, a_1'))\}_A, \{\delta(a, a'), (\delta(a_1, a_1'))\}_A) \\ = (\{\partial_2(a), \partial_2(a_1)\}_A, \{\partial_2(a'), \partial_2(a_1')\}_A) \\ = (aa_1, a'a_1') \\ = (a, a')(a_1, a_1')$$

**PL3.**  $c, c_1, c_2 \in C$  için,

$$\{c, c_1c_2\} = (\{c, c_1c_2\}_A, \{c, c_1c_2\}_A) \\ = (\{c, c_1c_2\}_A + \partial_1c_2\{cc_1\}_A, \{c, c_1c_2\}_A + \\ \partial_1c_2\{cc_1\}_A) \\ = (\{c, c_1c_2\}_A, \{c, c_1c_2\}_A) + \\ (\partial_1c_2\{cc_1\}_A, \partial_1c_2\{cc_1\}_A) \\ = \{c, c_1c_2\} + \partial_1c_2(\{cc_1\}_A, \{cc_1\}_A) \\ = \{c, c_1c_2\} + \partial_1c_2 \cdot (\{cc_1\})$$

**PL4.**  $c \in C, (a, a') \in (A \times_B A)$  için,

$$\{c, \delta(a, a')\} + \{\delta(a, a'), c\} \\ = (\{c, \delta(a, a')\}_A, \{c, \delta(a, a')\}_A) \\ + (\{\delta(a, a'), c\}_A, \{\delta(a, a'), c\}_A) \\ = (\{c, \partial_2(a)\}_A, \{c, \partial_2(a')\}_A) + \\ (\{\partial_2(a), c\}_A, \{\partial_2(a'), c\}_A) \\ = (\{c, \partial_2(a)\}_A + \{\partial_2(a), c\}_A, \{c, \partial_2(a')\}_A \\ + \{\partial_2(a'), c\}_A) \\ = (\partial_1(c) \cdot a, \partial_1(c) \cdot a') \\ = \partial_1(c) \cdot (a, a')$$

**PL5.**  $r \in R$  ve  $c, c_1 \in C$  için,

$$\{c, c_1\} \cdot r = (\{c, c_1\}, \{c, c_1\}) \cdot r \\ = (\{c, c_1\} \cdot r, \{c, c_1\} \cdot r) \\ = (\{c \cdot r, c_1\}_A, \{c \cdot r, c_1\}_A) \\ = \{c \cdot r, c_1\}$$

veya

$$= (\{cc_1 \cdot r\}_A, \{cc_1 \cdot r\}_A) \\ = \{cc_1 \cdot r\}$$

**Teorem 2.3**

$(p_1, id_C, id_R), (p_2, id_C, id_R): (A \times_B A, C, R, \delta, \partial_1) \rightarrow (A, C, R, \partial_2, \partial_1)$  projeksiyon morfizmleri 2-çaprazlanmış modül morfizmidir.

**İspat.**  $(a, a') \in (A \times_B A)$  ve  $r \in R, c \in C$  için

$$\partial_2 p_1(a, a') = \partial_2(a) = \delta(a, a') \\ p_1(r \cdot (a, a')) = p_1(r \cdot a, r \cdot a') = r \cdot a \\ = id_R(r) \cdot p_1(a, a')$$

eşitlikleri sağlanıp  $p_1$  morfizmi  $C$  nin etkisini korur. Ayrıca

$$\{ \_ , \_ \}_A (id_C \times id_C) (c, c') = \{ \_ , \_ \}_A (c, c') \\ = \{c, c'\}_A \\ p_1\{ \_ , \_ \}(c, c') = p_1\{c, c'\} = p_1(\{c, c'\}_A, \{c, c'\}_A) \\ = \{c, c'\}_A$$

eşitlikleri sağlanacağından Böylece  $(p_1, id_C, id_R)$  morfizminin 2-çaprazlanmış modül morfizmi olduğunu göstermiş olduk. Benzer şekilde  $(p_2, id_C, id_R)$  morfizminin 2-çaprazlanmış modül morfizmi olduğu gösterilebilir.

**Teorem 2.4** Herhangi iki 2-çaprazlanmış modül morfizminin çekirdek ikilisi vardır.

**İspat.**  $(E, C, R, \phi, \partial_1)$  bir 2-çaprazlanmış modül,  $\{ \_ , \_ \}_E: C \times C \rightarrow E$  peiffer lifting dönüşümü olsun. Eğer

$$(p'_1, id_C, id_R), (p'_2, id_C, id_R): (E, C, R, \phi, \partial_1) \\ \rightarrow (A, C, R, \partial_2, \partial_1)$$

2-çaprazlanmış modül morfizmleri

$$(f, id_C, id_R)(p_1, id_C, id_R) \\ = (f, id_C, id_R)(p_2, id_C, id_R)$$

eşitliğini sağlıyorsa,

$$(h, id_C, id_R): (E, C, R, \phi, \partial_1) \\ \rightarrow (A \times_B A, C, R, \delta, \partial_1)$$

olmak üzere her  $e \in E$  için

$h(e) = (p_1'(e), p_2'(e))$   
şeklinde tanımlı ve

$$\begin{aligned}(p_1, id_C, id_R)(h, id_C, id_R) &= (p_1', id_C, id_R) \\ (p_2, id_C, id_R)(h, id_C, id_R) &= (p_2', id_C, id_R)\end{aligned}$$

olacak şekilde bir tek 2-çaprazlanmış modül morfizmi olduğunu gösterelim.

İlk olarak  $(h, Id_C, id_R): (E, C, R, \phi, \partial_1) \rightarrow (A \times_B A, C, R, \delta, \partial_1)$  morfizminin 2-çaprazlanmış modül morfizmi olduğunu gösterelim. Burada  $(p_1', id_C, id_R): (E, C, R, \phi, \partial_1) \rightarrow (A, C, R, \partial_2, \partial_1)$  2-çaprazlanmış modül morfizmi olduğundan  $\partial_2 p_1' = \phi$  yazılabilir. Her  $e \in E$  için,

$$\delta h(e) = \delta(p_1'(e), p_2'(e)) = \partial_2(p_1'(e)) = \phi(e)$$

Ayrıca her  $r \in R$ , her  $e \in E$  için,

$$\delta h(e) = \delta(p_1'(e), p_2'(e)) = \partial_2(p_1'(e)) = \phi(e)$$

Ayrıca her  $r \in R$ , her  $e \in E$  için,

$$\begin{aligned}h(r \cdot e) &= (p_1'(r \cdot e), p_2'(r \cdot e)) \\ &= (r \cdot p_1'(e), r \cdot p_2'(e)) \\ (p_1', p_2' \text{ 2-çaprazlanmış modül morfizmi}) \\ &= r \cdot (p_1'(e), p_2'(e)) \\ &= r \cdot h(e)\end{aligned}$$

$h$  morfizmi  $R$  cebirinin etkisini korur.  
 $c, c_1 \in C$  için,

$$\begin{aligned}\{ , \} id_C \times id_C(c, c_1) &= \{ , \}(c, c_1) \\ &= \{c, c_1\} = (\{c, c_1\}_A, \{c, c_1\}_A)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}h\{ , \}_E(c, c_1) &= \\ h\{c, c_1\}_E(p_1'\{c, c_1\}_E, p_2'\{c, c_1\}_E)\end{aligned}$$

sağlanır.

$$\begin{aligned}p_1'\{c, c_1\}_E &= \{c, c_1\}_A \\ p_2'\{c, c_1\}_E &= \{c, c_1\}_A\end{aligned}$$

eşitlikleri kullanılırsa

$$\{ , \} id_C \times id_C = h\{ , \}_E$$

elde edilir. Sonuç olarak,

$$\begin{aligned}(h, id_C, id_R): (E, C, R, \phi, \partial_1) \\ \rightarrow (A \times_B A, C, R, \delta, \partial_1)\end{aligned}$$

2-çaprazlanmış modül morfizmi olur. Her  $e \in E$  için,

$$\begin{aligned}p_1 h(e) &= p_1(p_1'(e), p_2'(e)) = p_1'(e) \\ p_2 h(e) &= p_2(p_1'(e), p_2'(e)) = p_2'(e)\end{aligned}$$

olduğundan

$$p_1 h(e) = p_1'(e) \text{ ve } p_2 h(e) = p_2'(e)$$

elde edilir. Böylelikle;

$$\begin{aligned}(p_1, id_C, id_R)(h, id_C, id_R) &= (p_1', id_C, id_R) \\ (p_2, id_C, id_R)(h, id_C, id_R) &= (p_2', id_C, id_R)\end{aligned}$$

eşitlikleri elde edilir. Şimdi bu özellikteki  $h$  morfizminin tek olduğunu gösterelim. Kabul edelim ki  $h'$  morfizmi  $h$  morfizmi ile aynı özellikte bir 2-çaprazlanmış modül morfizmi olsun. Yani ;

$$\begin{aligned}(h', id_C, id_R): (E, C, R, \phi, \partial_1) \\ \rightarrow (A \times_B A, C, R, \delta, \partial_1)\end{aligned}$$

morfizmi için

$$\begin{aligned}p_1 h'(e) &= p_1(p_1'(e), p_2'(e)) = p_1'(e) \\ p_2 h'(e) &= p_2(p_1'(e), p_2'(e)) = p_2'(e)\end{aligned}$$

eşitlikleri sağlansın.

$$h'(e) = (a, a')$$

olarak alalım. Böylelikle;

$$\begin{aligned}p_1'(e) &= p_1 h'(e) = p_1(a, a') = a \\ p_2'(e) &= p_2 h'(e) = p_2(a, a') = a'\end{aligned}$$

eşitlikleri elde edilir. Bu durumda her  $e \in E$  için,

$$h'(e) = (a, a') = (p_1'(e), p_2'(e)) = h(e)$$

olacağından

$$h = h'$$

olur yani  $h$  morfizmi tektir. Sonuç olarak  $(p_1, id_C, id_R)$ ,  $(p_2, id_C, id_R)$  ikilisi  $(f, id_C, id_R)$  morfizmi için çekirdek ikilidir.

### 3. $X_2\text{MOD}/C \rightarrow R$ KATEGORİSİNİN TAMLIĞI (EXACTNESS OF THE CATEGORY $X_2\text{MOD}/C \rightarrow R$ )

Bir Bir önceki bölümde  $f: (A, C, R, \partial_2, \partial_1) \rightarrow (B, C, R, \beta, \partial)$  2-çaprazlanmış modül morfizmi için

$$\begin{aligned} (p_1, id_C, id_R): (A \times_B A, C, R, \delta, \partial_1) &\rightarrow \\ (A, C, R, \partial_2, \partial_1) &, \quad p_1(a, a') = a \\ (p_2, id_C, id_R): (A \times_B A, C, R, \delta, \partial_1) &\rightarrow \\ (A, C, R, \partial_2, \partial_1) &, \quad p_2(a, a') = a' \end{aligned}$$

olmak üzere  $(p_1, id_C, id_R), (p_2, id_C, id_R)$  ikilisinin  $(f, id_C, id_R)$  morfizmi için çekirdek ikili olduğunu gösterdik. Şimdi tam kategori olma şartlarını göstrelim.

**Teorem 3.1**  $X_2\text{Mod}/C \rightarrow R$  kategorisinde her morfizmin çekirdek ikilisi eş-eşitleyiciye sahiptir.

**İspat.** Burada tam kategori olma aksiyomlarının ilkinin göstereceğiz.

**TK.1)** İlk olarak  $(p_1, id_C, id_R), (p_2, id_C, id_R)$  ikilisini eş-eşitleyiciye sahip olduğunu gösterelim.  $(p_1, id_C, id_R), (p_2, id_C, id_R)$  ikilisini  $q$  morfizmi eş-eşitleyicisi ise  $C_1 = (C_1, C, R, \sigma, \partial_1)$  ve  $C_2 = (C_2, C, R, \sigma', \partial_1)$  iki 2-çaprazlanmış modül olmak üzere

$$\begin{aligned} p_1q &= p_2q \\ p_1q' &= p_2q' \end{aligned}$$

eşitliklerinin sağlayan  $q$  ve  $q'$  morfizmleri var olduğunda yukarıdaki  $q\phi = q'$  tek bir  $\phi: C_1 \rightarrow C_2$  olmasıdır.  $x = (a, a') \in A \times_B A$  olmak üzere  $I, A$  cebirinin  $p_1(x) - p_2(x)$  elemanlarıyla üretilen bir ideali olsun.  $A/I$  bölüm kümesini oluşturalım.

$c \in C_1$  ve  $r \in R$  olmak üzere

$$\begin{aligned} C_1 \times A/I &\rightarrow A/I \\ (c, (a+I)) &\mapsto c \cdot a + I \end{aligned}$$

etkisiyle birlikte  $A/I$  bölüm kümesinin bir  $C_1$ -cebir olduğu açıktır.

$$\begin{aligned} p_1(x) - p_2(x) &\in I \text{ için,} \\ \partial_2(p_1(x) - p_2(x)) &= \partial_2(a - a') \\ &= \beta f(a - a') \\ &= \beta[f(a) - f(a')] \\ (f(a) = f(a')) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= \beta(0_B) \\ &= 0_{C_1} \end{aligned}$$

olduğundan

$$\begin{aligned} \alpha: A/I &\rightarrow C_1 \\ a + I &\mapsto \partial_2(a) \end{aligned}$$

dönüşümü iyi tanımlıdır. Şimdi  $(A/I, C_1, R, \alpha, \partial_2)$  in 2-çaprazlanmış modül olduğunu gösterelim. Öncelikle

$$\partial_1\alpha(a + I) = \partial_1(\partial_2(a))$$

olduğundan diyagram bir zincir kompleksidir.

$$\begin{aligned} \{ -, - \}' : C_1 \times C_1 &\rightarrow A/I \\ (c, c') &\mapsto \{c, c'\}' = \\ q\{c, c'\}_A &= \{c, c'\}_A + I \end{aligned}$$

peiffer lifting dönüşümünü şeklinde tanımlayalım. Şimdi peiffer lifting aksiyomlarını sağlatalım.

**PL1.** Her  $c, c' \in C_1$  için

$$\begin{aligned} \alpha\{c, c'\}' &= \alpha(\{c, c'\} + I) \\ &= \partial_2\{c, c'\}_A \\ &= c \cdot c' - \partial_1(c) \cdot c' \end{aligned}$$

**PL2.**  $a + I, a' + I \in A/I$  için,

$$\begin{aligned} \{\alpha(a + I), \alpha(a' + I)\}' &= \{\alpha(a + I), \alpha(a' + I)\} + I \\ &= \{\partial_2(a), \partial_2(a')\} + I \\ &= aa' + I \\ &= (a + I)(a' + I) \end{aligned}$$

**PL3.**  $c, c_1, c_2 \in C_1$  için,

$$\begin{aligned} \{c, c_1 \cdot c_2\}' &= \{c, c_1 \cdot c_2\} + I \\ &= (\{c, c_1 \cdot c_2\}_A + \partial_1 c_2 \{c, c_1\}) + I \\ &= \{c, c_1 \cdot c_2\}_A + I + \partial_1 c_2 \{c, c_1\}_A + I \\ &= \{c, c_1 \cdot c_2\}' + \partial_1 c_2 \{c, c_1\}' \end{aligned}$$

**PL4.**  $c \in C_1$  ve  $x \in A/I$  için

$$\begin{aligned} \{c, \alpha(a + I)\}' + \{\alpha(a + I), c\}' &= \{c, \partial_1(a)\}_A + I + \{\partial_1(a), c\}_A + I \\ &= \{c, \partial_1(a)\}_A + \{\partial_1(a), c\}_A + I \\ &= \partial_1(y) \cdot (a + I) \end{aligned}$$

**PL5.**  $c, c_1 \in C_1$  ve  $r \in R$  için,

$$\begin{aligned} \{c, c_1\}' \cdot r &= (\{c, c_1\}_A + I) \cdot r \\ &= \{c, c_1\}_A \cdot r + I \\ &= \{c \cdot r, c_1\}_A + I \end{aligned}$$

$$= \{c \cdot r, c_1\}'$$

veya

$$\begin{aligned} \{c, c_1\}' \cdot r &= (\{c, c_1\}_A + I) \cdot r \\ &= \{c, c_1\}_A \cdot r + I \\ &= \{c, c_1 \cdot r\}_A + I \\ &= \{c, c_1 \cdot r\}' \end{aligned}$$

Şimdi

$$\begin{aligned} (q, id_{C_1}, id_R): (A, C_1, R, \partial_2, \partial_1) \\ \rightarrow (A/I, C_1, R, \alpha, \partial_1) \\ a \mapsto q(a) = a + I \end{aligned}$$

şeklinde tanımlanan morfizmin 2-çaprazlanmış modül morfizmi olduğunu gösterelim.

Her  $a \in A$  için ,

$$\alpha q(a) = \alpha(a + I) = \partial_2(a)$$

eşitliği sağlandığından diyagram değişmelidir.  $a \in A$  ve  $r \in R$  için ,

$$\begin{aligned} q(r \cdot a) &= r \cdot a + I \\ &= id_R(r) \cdot q(a) \end{aligned}$$

olur. Ayrıca  $c, c_1 \in C_1$  olmak üzere

$$q\{-, -\}'_A(c, c_1) = q\{c, c_1\}_A = \{c, c_1\}_A + I$$

$$\{-, -\}'id_{C_1} \times id_{C_1}(c, c_1) = \{-, -\}'(c, c_1) = \{c, c_1\}' = \{c, c_1\}_A + I$$

elde edilir. Her  $(a, a') \in A \times_B A$  için,

$$\begin{aligned} qp_1(a, a') &= qp_2(a, a') \Leftrightarrow p_1(a, a') + I \\ &= p_2(a, a') + I \\ &\Leftrightarrow p_1(a, a') - p_2(a, a') \in I \end{aligned}$$

olup

$$qp_1 = qp_2$$

bulunur. Şimdi  $(A', C_1, R, \alpha', \partial_1)$  başka bir 2-çaprazlanmış modül ve

$$\begin{aligned} (q', id_{C_1}, id_R): (A, C_1, R, \partial_2, \partial_1) \\ \rightarrow (A', C_1, R, \alpha', \partial_1) \end{aligned}$$

morfizmi

$$\begin{aligned} (q', id_{C_1}, id_R)(p_1, id_{C_1}, id_R) \\ = (q', id_{C_1}, id_R)R(p_2, id_{C_1}, id_R) \end{aligned}$$

özelliğini sağlayan bir 2-çaprazlanmış modül morfizmi olsun. Bu durumda;

$$\{-, -\}'_{A'}: C_1 \times C_1 \rightarrow A'$$

Peiffer lifting dönüşümü tanımlıdır ve  $q'$  morfizmi ile birlikte

- i.  $\alpha'q' = id_{C_1}\partial_2$
- ii. Her  $a \in A$  ve  $c \in C_1$  için,  $q'(c \cdot a) = id_{C_1}(c) \cdot q'(a)$
- iii.  $\{-, -\}'_{A'}Id_{C_1 \times C_1} = q'\{-, -\}'$

özellikleri sağlanır. Bu durumda ;

$$\alpha q = q'$$

olacak şekilde bir tek

$$\begin{aligned} (\phi, id_C, id_R): (A/I, C, R, \partial_2, \partial_1) \\ \rightarrow (A', C, R, \alpha', \partial_1) \end{aligned}$$

2-çaprazlanmış modül morfizmi olduğunu gösterelim. Şimdi  $\phi: A/I \rightarrow A'$  morfizmini tanımlayalım. Her  $a + I \in A/I$  için,  $\phi$  morfizmi

$$\phi(a + I) = q'(a)$$

şeklinde tanımlansın. Bu durumda

$$p_1(a, a') - p_2(a, a') \in I \text{ için,}$$

$$\begin{aligned} q'(p_1(a, a') - p_2(a, a')) \\ = q'p_1(a, a') - q'p_2(a, a') \\ = 0_{A'} \end{aligned}$$

olduğundan  $\phi$  morfizmi iyi tanımlıdır. Şimdi  $\phi$  morfizminin 2-çaprazlanmış modül morfizmi olduğunu gösterelim. Her  $a + I \in A/I$  için,

$$\begin{aligned} \alpha'\phi(a + I) &= \alpha'q'(a) \\ &= \partial_2(a) \\ &(\alpha \text{ tanımından}) \\ &= \alpha(a + I) \end{aligned}$$

Her  $r \in R$  ve  $a + I \in A/I$  için,

$$\begin{aligned}\phi(r \cdot a + I) &= q'(r \cdot a) \\ &= r \cdot q'(a) \\ &= id_R(r) \cdot \phi(r \cdot a + I)\end{aligned}$$

Her  $c, c' \in C$  için,

$$\begin{aligned}\phi\{\_ \_ \}'(c, c') &= \phi\{c, c'\}' \\ &= \phi(\{c, c'\}_A + I) \\ &= q'\{c, c'\}_A \\ &= q'\{\_ \_ \}'_A(c, c') \\ &= \{\_ \_ \}'_A \cdot id_C \times id_C(c, c')\end{aligned}$$

olduğundan  $\phi$  morfizmi 2-çaprazlanmış modül morfizmidir. Ayrıca  $\phi$  morfizmi her  $a \in A$  için,

$$\phi q(a) = \phi(a + I) = q'(a)$$

sağlanacağından  $\phi$  morfizmi

$$\phi q = q'$$

özelliğini sağlayan tek morfizm olacaktır. Şimdi bunu göstereyim. Kabul edelim ki

$$\begin{aligned}(\phi', id_C, id_R): (A/I, C, R, \partial_2, \partial_1) \\ \rightarrow (A', C, R, \alpha', \partial_1)\end{aligned}$$

2-çaprazlanmış modül morfizmi ve

$$\phi' q = q'$$

olsun. Her  $a + I \in A/I$  için ,

$$\begin{aligned}\phi'(a + I) &= \phi' q(a) = q'(a) \\ q'(a) &= \phi q(a) = \phi(a + I)\end{aligned}$$

eşitlikleri her  $a + I \in A/I$  için sağlandığından

$$\phi' = \phi$$

olur. Sonuç olarak  $(A/I, C, R, \partial_2, \partial_1), (q, id_C, id_R)$  ikilisinin

$((p_1, id_C, id_R), (p_2, id_C, id_R))$  çekirdek ikilisinin eş-eşitleyicisi olduğu gösterilmiş olur.

**Teorem 3.2**  $X_2\mathbf{Mod}/_{C \rightarrow R}$  kategorisinde her denklik bağıntısı etkili (effective) bağıntıdır.

**İspat.**  $u, v: (E, C, R, \partial, \partial_1) \rightarrow (A, C, R, \alpha, \partial_1)$   $X_2\mathbf{Mod}/_{C \rightarrow R}$  kategorisinde bir denklik bağıntısı olsun. Bu bağıntının etkili bağıntı olduğunu gösterelim.

$$[a] = \{b \in A: (a, b) \in E\}$$

olmak üzere  $[a]$  denklik sınıflarının kümesi  $A/E$  olsun. Her  $[a], [b] \in A/E$  için,

$$\begin{aligned}[a] + [b] &= [a + b] \\ [a][b] &= [ab]\end{aligned}$$

işlemleri ile  $(A/E, +, \cdot)$  bir halka olur. Ayrıca  $A/E,$

$$\begin{aligned}C \times A/E &\rightarrow A/E \\ (c \cdot [a]) &\mapsto c \cdot [a] = [c \cdot a]\end{aligned}$$

etkisi ile birlikte bir  $C$ -cebirdir.  $\sigma$  morfizmini

$$\begin{aligned}\sigma: A/E &\rightarrow C \\ [a] &\mapsto \alpha[a]\end{aligned}$$

şeklinde tanımlayalım.  $u, v: (E, C, R, \partial, \partial_1) \rightarrow (A, C, R, \alpha, \partial_1)$  morfizmleri için

$$\alpha u = \alpha v$$

olduğundan  $\sigma$  morfizmi iyi tanımlıdır.

$$\begin{aligned}\{\_ \_ \}'^-: C \times C &\rightarrow A/E \\ (c, c') &\mapsto \{c, c'\}'^- = [\{c, c'\}_A]\end{aligned}$$

Peiffer lifting dönüşümü olmak üzere

$(A/E, C, R, \sigma, \partial_1)$  yapısının 2-çaprazlanmış modül olduğunu gösterelim. (Burada  $\{\_ \_ \}': C \times C \rightarrow A$  Peiffer lifting dönüşümüdür.

**PL1.** Her  $c, c' \in C$  için,

$$\begin{aligned}\sigma\{c, c'\}'^- &= \alpha[\{c, c'\}_A] \\ &= \alpha\{c, c'\} \\ &= c \cdot c' - \partial_1(c') \cdot c\end{aligned}$$

**PL2.** Her  $[a], [b] \in A/E$  için,

$$\begin{aligned}\{\sigma[a], \sigma[b]\}'^- &= [\{\sigma[a], \sigma[b]\}_A] \\ &= [\{\alpha[a], \alpha[b]\}_A] \\ &= [ab] \\ &= [a][b]\end{aligned}$$

**PL3.** Her  $c, c', c'' \in C$  için,

$$\begin{aligned}\{c, c'c''\}'^- &= [\{c, c'c''\}_A] \\ &= \{c, c'c''\}_A + [\partial_1 c'' \{c, c'\}_A] \\ &= \{c, c'c''\}_A + [\partial_1 c'' \{c, c'\}_A] \\ &= \{c, c'c''\}_A^- + \partial_1 c'' [\{c, c'\}_A] \\ &= \{c, c' \cdot c''\}'^- + \partial_1 c'' \cdot \{c, c'\}'^- \end{aligned}$$

**PL4.** Her  $c \in C$  ve her  $[a] \in A/E$  için,

$$\begin{aligned} \{c, \sigma[a]\}^- + \{\sigma[a], c\}^- &= [\{c, \sigma[a]\}_A] + [\{\sigma[a], c\}_A] \\ &= [\{c, \alpha[a]\}_A] + [\{\alpha[a], c\}_A] \\ &= [\partial_1(c)a] \\ &= \partial_1(c) \cdot [a] \end{aligned}$$

**PL5.** Her  $c, c' \in C$  ve her  $r \in R$  için,

$$\begin{aligned} \{c, c'\}^- \cdot r &= [\{c, c'\}_A] \cdot r \\ &= [\{c, c'\} \cdot r] \\ &= [\{c \cdot r, c'\}] \\ &= \{c \cdot r, c'\}^- \end{aligned}$$

veya

$$\begin{aligned} \{c, c'\}^- \cdot r &= [\{c, c'\}] \cdot r \\ &= [\{c, c'\} \cdot r] \\ &= [\{c, c' \cdot r\}] \\ &= \{c, c' \cdot r\}^- \end{aligned}$$

Şimdi  $q$  morfizminin 2-çaprazlanmış modül morfizmi olduğunu gösterelim. Her  $a \in A$  için,

$$\sigma q(a) = \sigma[a] = \alpha(a)$$

ve her  $r \in R$ , her  $a \in A$  için,

$$q(r \cdot a) = [r \cdot a] = r \cdot [a] = Id_R(r) \cdot q(a)$$

olur. Her  $c, c' \in C$  için,

$$\begin{aligned} q\{\_, \_ \}(c, c') &= q\{c, c'\} \\ &= [\{c, c'\}_A] \\ &= \{c, c'\}^- \\ &= \{\_, \_ \}^- id_C \times id_C \{c, c'\} \end{aligned}$$

eşitlikleri sağlandığından  $q$  morfizmi 2-çaprazlanmış modül morfizmi olur.  $A$  objesi üzerindeki denklik bağıntısının tanımından  $E$ ,  $A \times_C A$  kümesinin bir alt objesi olur. Yani;

$$E = \{(a, a') : q(a) = q(a')\}$$

olmak üzere

$$E \subset A \times_C A = \{(a, a') : \alpha(a) = \alpha(a')\}$$

olduğunu gösterelim.

$$\begin{aligned} (a, a') \in E &\Rightarrow q(a) = q(a') \\ &\Rightarrow [a] = [a'] \\ &\Rightarrow \sigma(a) = \sigma(a') \\ &\Rightarrow \alpha(a) = \alpha(a') \\ &\Rightarrow (a, a') \in A \end{aligned}$$

elde edilir. Ayrıca;

$$\alpha u = \alpha v$$

olduğundan her  $x \in E$  için,

$$\begin{aligned} \alpha u(x) = \alpha v(x) &\Rightarrow (u(x), v(x)) \in E \\ &\Rightarrow (0, u(x) - v(x)) \in E \end{aligned}$$

bulunur. Buradan;

$$\begin{aligned} (0, u(x) - v(x)) \in E &\Rightarrow [u(x) - v(x)] = [0] \\ &\Rightarrow q(u(x) - v(x)) = 0 \\ &\Rightarrow q(u(x)) = q(v(x)) \\ &\Rightarrow qu(x) = qv(x) \\ &\Rightarrow qu = qv \end{aligned}$$

Böylece  $(q, id_C, id_R), ((u, id_C, id_R), (v, id_C, id_R))$  ikilisinin eş-eşitleyicisidir. Şimdi  $((u, id_C, id_R), (v, id_C, id_R))$  ikilisinin  $(q, id_C, id_R)$  morfizmi için çekirdek ikili olduğunu gösterelim. Her  $d \in D$  için,

$$\begin{aligned} qu'(d) = qv'(d) &\Rightarrow [u'(d)] = [v'(d)] \\ &\Rightarrow (u'(d), v'(d)) \in E \end{aligned}$$

elde edilir. Böylece;

$$\begin{aligned} \theta : D &\rightarrow E \\ d &\mapsto (u'(d), v'(d)) \end{aligned}$$

morfizmini tanımlayabiliriz. Şimdi  $\theta$  morfizminin bir 2-çaprazlanmış modül morfizmi olduğunu gösterelim. Her  $d \in D$  için,

$$\begin{aligned} \partial\theta(d) &= \partial(u'(d), v'(d)) \\ &= \alpha u'(d) \\ &= \alpha v'(d) \\ &= \omega(d) \end{aligned}$$

Her  $d \in D$  ve her  $r \in R$  için,

$$\begin{aligned} \theta(r \cdot d) &= (u'(r \cdot d), v'(r \cdot d)) \\ &= r \cdot (u'(d), v'(d)) \\ &= id_R(r) \cdot \theta(d) \end{aligned}$$

Her  $c, c' \in C$  için,

$$\begin{aligned} \theta\{\_, \_ \}_D(c, c') &= \theta\{c, c'\}_D \\ &= (u'\{c, c'\}_D, v'\{c, c'\}_D) \\ &= (\{c, c'\}_A, \{c, c'\}_A) \\ \{\_, \_ \}id_C \times id_C(c, c') &= \{\_, \_ \}(c, c') \\ &= \{c, c'\} \\ &= (\{c, c'\}_A, \{c, c'\}_A) \end{aligned}$$

verilen diyagram değişmeli olduğundan  $\theta$  morfizmi bir 2-çaprazlanmış modül morfizmi olur. Burada,

$(u', id_C, id_R), (v', id_C, id_R): (D, C, R, \omega, \partial_1) \rightarrow (A, C, R, \alpha, \partial_1)$  morfizmlerinin 2-çaprazlanmış modül morfizmleri olduklarını göstereyim. Her  $d \in D$  için,

$$\begin{aligned} \alpha u'(d) &= \alpha(u(\theta(d))) \\ &= \partial \theta(d) \\ &= \omega(d) \end{aligned}$$

her  $d \in D$  ve her  $r \in R$  için,

$$\begin{aligned} u'(r \cdot d) &= u(\theta(r \cdot d)) \\ &= r \cdot u(\theta(d)) \\ &= id_R(r) \cdot u'(d) \end{aligned}$$

olup  $v$  ve  $v'$  morfizmleri  $R$  nin etkisini korurlar. Her  $c, c' \in C$  için,

$$\begin{aligned} u'\{\_, \_ \}_D(c, c') &= u'\{c, c'\}_D \\ &= \{c, c'\}_A \\ &= \{\_, \_ \}_A(c, c') \\ &= \{\_, \_ \}_A id_C \times id_C(c, c') \end{aligned}$$

eşitlikleri sağlandığından  $u'$  morfizmi 2-çaprazlanmış modül morfizmi olur. Benzer şekilde  $v'$  morfizminin de 2-çaprazlanmış modül morfizmi olduğu gösterilebilir. Ayrıca her  $d \in D$  için,

$$\begin{aligned} u\theta(d) &= u(u'(d), v'(d)) = u'(d) \\ v\theta(d) &= v(u'(d), v'(d)) = v'(d) \end{aligned}$$

Son olarak  $\theta$  morfizminin tek olduğunu göstereyim.  $\theta'$  morfizmi  $\theta$  morfizmi ile aynı özelliklere sahip bir 2-çaprazlanmış modül morfizmi olsun ve

$$\begin{aligned} \theta': D &\rightarrow E \\ d &\mapsto (a, b) \end{aligned}$$

şeklinde tanımlansın. Bu durumda;

$$\begin{aligned} u\theta' &= u' \\ v\theta' &= v' \end{aligned}$$

eşitlikleri sağlanır ve her  $d \in D$  için,

$$\begin{aligned} u'(d) &= u\theta'(d) = u(a, b) = a \\ v'(d) &= v\theta'(d) = v(a, b) = b \\ \theta'(d) &= (a, b) = (u'(d), v'(d)) = \theta(d) \end{aligned}$$

olduğu görülür. Burada  $d \in D$  keyfi olduğundan

$$\theta = \theta'$$

olup  $\theta$  tektir. Sonuç olarak

$((u, id_C, id_R), (v, id_C, id_R))$  ikilisi  $\mathbf{X}_2\mathbf{Mod}/C \rightarrow R$  kategorisinde

$(q, id_C, id_R): (A, C, R, \partial_2, \partial_1) \rightarrow (A/E, C, R, \sigma, \partial_1)$  morfizminin çekirdek ikilisidir.

**Sonuç 3.3.**  $\mathbf{X}_2\mathbf{Mod}/C \rightarrow R$  kategorisi tam kategoridir.



**İspat.** Teorem 3.1 de  $\mathbf{X}_2\mathbf{Mod}/C \rightarrow R$  kategorisindeki her morfizmin çekirdek ikilisinin olduğu ve bu çekirdek ikilinin eş-eşitleyiciye sahip olduğu, Teorem 3.2 de  $\mathbf{X}_2\mathbf{Mod}/C \rightarrow R$  kategorisinde her denklik bağıntısının etkili olduğu gösterildiğinden  $\mathbf{X}_2\mathbf{Mod}/C \rightarrow R$  kategorisi tamdır.

## REFERENCES

- [1] J. Whitehead, "Combinatorial Homotopy II," *Bulletin American Mathematical Society*, no. 55, pp. 453-456, 1949.
- [2] S. Lichtenbaum ve M. Schlessinger, "The cotangent complex of a morphism," *Trans. American Society*, no. 18, pp. 41-70, 1967.
- [3] M. Gerstenhaber, "On the deformation of Rings and Algebras," *Ann. math*, no. 84, 16 Ekim 1966.
- [4] T. Porter, "Homology of Commutative Algebras and Invariant of Simis and Vasconcelos," *Journal of Algebra*, no. 99, pp. 458-465, 1986.
- [5] Z. Arvasi, "Crossed Squares and 2-Crossed Modules of Commutative Algebras," *Theory and Application of Categories*, cilt 3, no. 7, pp. 160-189, 1997.
- [6] Z. Arvasi ve E. Ulualan, "Quadratic and 2-Crossed Modules of Algebras," *Algebra Colloquium*, cilt 4, no. 14, pp. 669-686, 2007.
- [7] D. Conduche, "Modules Croises Generalises de longueur 2," *J.Pure app Algebra*, no. 34, pp. 155-178, 1984.
- [8] A. R. Grandjean ve M. J. Vale, "2-Modules Cruzados on la Cohomologia de Andre Quillen," *Memorias de la Reai Academia de Ciencias*, 1986.



- [9] M. Barr, “Exact Categories and Categories of Sheaves, ” *Springer Lecture notes in math*, no. 236, pp. 1-120, 1971.
- [10] D. Quillen, “Higher Algebraic K-Theory, ” *SLNM Springer Verlag*, no. 341, pp. 85-147, 1973.
- [11] B. Keller, “Chain Complexes and Stable Categories, ” *Manuscripta Math*, no. 67, pp. 379-417, 1990.
- [12] S. Maclane , *Categories for the Working Mathematician*, New York: Springer Verlag, 1965.
- [13] T. S. Blyth, *Categories*, Longman Sc&Tech, 1986.

	<b>SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ</b> <i>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</i>		
	<b>e-ISSN: 2147-835X</b>		
	<b>Dergi sayfası: <a href="http://dergipark.gov.tr/saufenbilder">http://dergipark.gov.tr/saufenbilder</a></b>		
	<u>Geliş/Received</u> 17-02-2017 <u>Kabul/Accepted</u> 01-06-2017	<u>Doi</u> 10.16984/saufenbilder.292752	

## N- ve P-tip Katkılı $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ Katı Alaşımlarının Termal İletkenliklerinin Teorik Çalışması

Övgü Ceyda Yelgel\*<sup>1</sup>

### ÖZ

$Mg_2Si_{1-x}Sn_x$  katı alaşımları yüksek termoelektrik verimlilikleri sebebiyle 500 K'den 800 K'e kadar olan orta sıcaklık aralığı için umut vaadedilen termoelektrik materyallerdir. Bu çalışmada hem n- hem p-tip katkı  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$  katı alaşımlarının termal iletkenlikleri teorik olarak detaylıca incelenmesi sunulmuştur. Taşıyıcılardan (elektronlar yada holler), elektron-hole çiftlerinden ve fononlardan kaynaklanan termal iletkenlik katkıları ayrı ayrı göz önüne alınarak ve sırasıyla Wiedeman-Franz kanunu, Price'in teorisi, ve Debye'nin izotropik sürekli modeli uygulanarak hesaplanmıştır. Bütün fonon çarpışma mekanizmaları, kaynağı kristal sınırlarından, kütle bozukluklarından, bozunum potansiyellerinden ve anharmoniklikten olan katı alaşımların hepsi için eksiksiz bir şekilde incelenmiştir. En düşük toplam termal iletkenlik değerleri n-tip katkı  $Mg_2(Si_{0.4}Sn_{0.6})_{0.98}Bi_{0.02}$  katı alaşım için 700 K'de  $2.431 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$  olarak, p-tip katkı  $Mg_2(Si_{0.3}Sn_{0.7})_{0.95}Ga_{0.05}$  katı alaşım için 600 K'de  $1.843 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$  olarak bulunmuştur buda açıkça öneriyor ki p-tip katkı  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$  tabanlı katı alaşımlar n-tip katkı katı alaşımlarından termoelektrik cihazlar için daha iyi adaylardır.

**Anahtar kelimeler:** termoelektrik materyaller, termal iletkenlik, fonon termal iletkenlik

## Theoretical Study of Thermal Conductivities of n- and p-type Doped $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ Thermoelectric Solid Solutions

### ABSTRACT

$Mg_2Si_{1-x}Sn_x$  solid solutions are a promising class of thermoelectric materials due to their high thermoelectric efficiencies at intermediate temperature range from 500 K to 800 K. Present study presents a theoretical work of the thermal conductivities of both n- and p-type doped  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$  solid solutions. The thermal conductivity contributions arising from carriers (electrons or holes), electron-hole pairs, and phonons are taken into account separately by employing the Wiedemann-Franz law, Price's theory, and Debye's isotropic continuum model, respectively. All phonon scattering mechanisms originate from crystal boundaries, mass-defects, deformation potentials, and anharmonicity are investigated rigorously for all solid solutions. The lowest total thermal conductivity values are obtained as  $2.431 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$  at 700 K for n-type doped  $Mg_2(Si_{0.4}Sn_{0.6})_{0.98}Bi_{0.02}$  solid solution and  $1.843 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$  at 600 K for p-type doped  $Mg_2(Si_{0.3}Sn_{0.7})_{0.95}Ga_{0.05}$  solid solution which clearly suggest that p-type doped  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$  based solid solutions are better candidates for the thermoelectric devices than their n-type doped solid solutions.

**Keywords:** thermoelectric materials, thermal conductivity, phonon thermal conductivity

<sup>1</sup> Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Nanoteknoloji Bölümü, Rize – oceyda.yelgel@erdogan.edu.tr

## 1. INTRODUCTION

Thermoelectric devices can transform thermal gradients to electricity and vice versa. Both thermoelectric generators and refrigerators are used for waste heat recovery. A thermoelectric device has many advantages such as they have no moving parts, have long term lifetime, are non-toxic, are noise and pollution free and are made from elements that are abundant in nature. Thermoelectric energy conversion efficiency is determined by the dimensionless thermoelectric figure of merit given by the equation as

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa_{total}} T, \quad (1)$$

where  $S$  is the Seebeck coefficient (V/K),  $\sigma$  is the electrical conductivity (S/m),  $T$  is the absolute temperature (K), and  $\kappa_{total}$  is the total thermal conductivity (W/m.K) consists three different contributions from carriers (electrons or holes;  $\kappa_c$ ), from electron-hole pairs ( $\kappa_{bp}$ ), and from phonons ( $\kappa_{ph}$ ). An ideal, practical thermoelectric device should at least have a value of  $ZT > 1$  which leads about 10% conversion efficiency. To achieve a higher  $ZT$  has always been the motivation for the research of thermoelectric research area, however, due to strong interrelation of thermoelectric parameters  $S$ ,  $\sigma$ , and  $\kappa_{total}$ , improving one leads to simultaneous deterioration of other two parameters. The common approach to improve  $ZT$  for bulk materials is making alloys with the formation of point defects by substitutional doping. This is the most general way to improve the power factor ( $S^2\sigma$ ) by optimisation of carrier concentration and/or reduce the phonon thermal conductivity due to improving point defect scattering originates from the mass difference between host atoms and dopants [1]. One of the best thermoelectric materials are highly doped semiconductors since heat is carried predominantly by phonons thus the total thermal conductivity is largely decoupled from the power factor [1]. Among these doped semiconductors alkaline earth metal silicides  $Mg_2X$  ( $X=Si, Ge, \text{ and } Sn$ ) are class of materials generally used for thermoelectric device applications in the intermediate temperature range from 500 K to 800 K due to (1) relative abundance, (2) thermal stability, (3) non-toxicity, and (4) low cost of production and environment friendly [1]. These intermetallic  $Mg_2X$

compounds have been well known for the applications of automobiles and aerospace industry due to their high specific elastic modulus [2].  $Mg_2X$  compounds are narrow band gap semiconductors and have a face-centred cubic (FCC) structure with primitive translation vectors  $a = a(0, 1/2, 1/2)$ ,  $b = a(1/2, 0, 1/2)$ , and  $c = a(1/2, 1/2, 0)$  where  $a$  is the lattice parameter. At ambient conditions,  $Mg_2X$  crystallizes in cubic antiferrotype structure with space group  $Fm\bar{3}m$  with one molecular unit per primitive cell and four formulas per fcc conventional cell [3], as represented in Fig. 1. Sufficiently high values of  $ZT$  for these  $Mg_2X$  ( $X=Si, Ge, \text{ and } Sn$ ) based compounds were found in the literature [4]–[7]. The  $ZT$  value of undoped  $Mg_2Si$  was found to be  $ZT = 0.04\text{--}0.06$  at nearly 750 K [8]–[10] while this could be significantly enhanced by doping with Sn, Ge, Sb, and Bi. As an example, very high value of thermoelectric figure of merit was gained for  $Mg_2Si_{0.6}Sn_{0.4}$  as  $ZT_{max}=1.2$  at 700 K [11] and for  $Mg_2Si_{0.53}Sn_{0.4}Ge_{0.05}Bi_{0.02}$  as  $ZT_{max}=1.4$  at 823 K [12].

Here thermal conductivities of n-type doped  $Mg_2(Si_{0.4}Sn_{0.6})_{1-y}Bi_y$  where  $y=0.02$  and  $0.03$  and p-type doped  $Mg_2(Si_{0.3}Sn_{0.7})_{1-y}Ga_y$  where  $y=0.05$  and  $0.07$  solid solutions is reported theoretically in temperature range between 300 K and 800 K. All thermal transport properties including contributions from carriers (namely donor electrons for n-type doped samples and acceptor holes for p-type doped samples) ( $\kappa_c$ ), electron-hole pairs ( $\kappa_{bp}$ ), and phonons ( $\kappa_{ph}$ ) are calculated separately to compare the  $\kappa_{total}$  results of both type doped samples. The Wiedemann-Franz law, Price's theory [13], and Srivastava's scheme [14] are employed to calculate  $\kappa_c$ ,  $\kappa_{bp}$ , and  $\kappa_{ph}$ , respectively. All phonon scattering mechanisms including boundary scattering, mass-defect scattering,

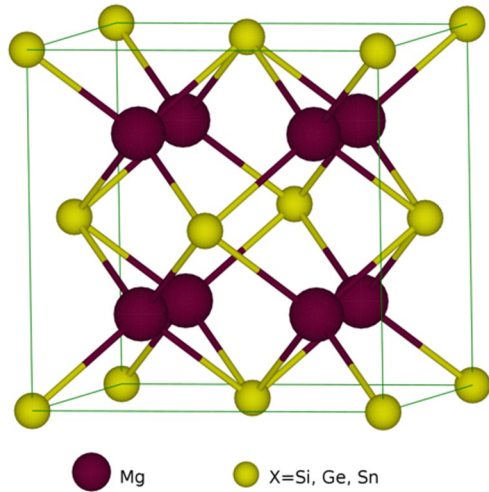


Figure 1 The cubic anti-fluorite type crystal structure of Mg<sub>2</sub>X (X=Si, Ge, Sn).

acoustic deformation potential scattering, and anharmonic phonon scattering are taken into account rigorously. Furthermore the percentage contributions from different polarisations (longitudinal and transverse) towards the phonon thermal conductivity are presented for all types of samples.

## 2. THEORY

The total thermal conductivity of semiconductor materials ( $\kappa_{total} = \kappa_c + \kappa_{bp} + \kappa_{ph}$ ) has included three contributions from carriers (electrons for n-type, holes for p-type), electron-hole pairs (bipolar), and phonons, respectively.

### 2.1. Carrier Thermal Conductivity

By using Wiedemann-Franz law the carrier thermal conductivity is written as [15]

$$\kappa_c = \sigma \mathcal{L} T = \left(\frac{k_B}{e}\right)^2 \sigma T \mathcal{L}_0, \quad (1)$$

where  $k_B$  is the Boltzmann constant,  $\mathcal{L}$  is the Lorenz number and the expression of  $\mathcal{L}_0$  is given by

$$\mathcal{L}_0 = \frac{\left(\frac{r+7}{2}\right)F_{\frac{r+5}{2}}(\zeta^*)}{\left(\frac{r+3}{2}\right)F_{\frac{r+1}{2}}(\zeta^*)} - \left[\frac{\left(\frac{r+5}{2}\right)F_{\frac{r+3}{2}}(\zeta^*)}{\left(\frac{r+3}{2}\right)F_{\frac{r+1}{2}}(\zeta^*)}\right]^2, \quad (2)$$

where Fermi integral is given as  $F_i = \int_0^\infty x^i \frac{dx}{e^{(x-\zeta^*)} + 1}$  for bulk semiconductor materials [16].

In doped semiconductors, carriers generally scatter with the long wave-length phonons which means that the most important phonon scattering mechanism is sourced from acoustic phonon scattering [17], [18]. Thus, in the extrinsic regime the electrical conductivity of semiconductors is given by [19]

$$\sigma_{ext} = \frac{4}{3\pi\sqrt{\pi}} \frac{e^2}{m_c^*} \frac{\hbar \rho c_L^2}{E_D^2} F_{1/2}, \quad (3)$$

where  $m_c^*$  is the carrier's conductivity effective mass,  $c_L$  is the velocity of longitudinal phonons,  $\rho$  is the mass density, and  $E_D$  is the deformation potential. In addition to hole acoustic phonon scattering there is also additional scattering mechanisms occur in electrical conductivity. So that, with the inclusion of these additional mechanisms the electrical conductivity can be scaled as

$$\sigma_{extrinsic} = \sigma_{ext} A T^\zeta \quad (4)$$

with  $A$  and  $\zeta$  being adjustable parameters. Electrical conductivity in the intrinsic regime can be re-defined by using Wilson's expression as [20]

$$\sigma_{int} = A' e^{-E_g/2k_B T}, \quad (5)$$

where  $A'$  is a temperature invariant parameter. Similar to  $\sigma_{extrinsic}$ , due to the additional free carrier-phonon scattering in the intrinsic regime the electrical conductivity can be re-expressed as

$$\sigma_{intrinsic} = 1/\sigma_{int} + A T, \quad (6)$$

where  $A'$  is treated as an adjustable parameter. The band gap  $E_g$  temperature variation of n-type doped semiconductors is given as [21]

$$E_g(T) = E_g(0) - \alpha T, \quad (7)$$

and for p-type doped semiconductors is written as by following Yelgel's formula [22]

$$E_g(T) = \left[ E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T} \right] + \frac{\eta T}{\beta + T}, \quad (8)$$

where  $E_g(0)$  is the value of  $E_g$  at 0 K, and  $\alpha$ ,  $\beta$ , and  $\eta$  are treated as adjustable parameters.

### 2.2. Bipolar Thermal Conductivity

Mg<sub>2</sub>X compounds have small band gaps in which the bipolar thermal conductivity becomes significant only above 300 K, its expression is given by [13]

$$\kappa_{bp} = F_{bp} T^{\zeta} \exp(-E_g/2 k_B T), \tag{9}$$

where  $E_g$  is a band gap of a material,  $F_{bp}$  and  $\zeta$  regarded as adjustable parameters.

### 2.3. Phonon Thermal Conductivity

Using Debye’s isotropic continuum model within the single-mode relaxation time approximation the phonon thermal conductivity is given as [14]

$$\kappa_{ph} = \frac{\hbar^2 q_D^5}{6\pi^2 k_B T^2} \sum_s c_s^4 \int_0^1 dx x^4 \tau \bar{n}(\bar{n} + 1), \tag{10}$$

where  $\tau$  is the phonon relaxation time,  $q_D$  is the Debye radius,  $x = q/q_D$  is a reduced wavenumber,  $s$  represents the polarisation branch of phonon (longitudinal or transverse),  $\bar{n}$  is the Bose-Einstein distribution function, and  $c_s$  is the velocity of phonons for polarisation branch  $s$ . The phonon relaxation rate ( $\tau^{-1}$ ) is contributed by several scattering mechanisms and by using the Matthiessen rule the total effect of scattering processes is defined as  $\tau^{-1} = \sum_i \tau_i^{-1}$ , where  $\tau_i^{-1}$  represents the contribution from  $i^{th}$  scattering mechanism. The scattering mechanisms can be summarised as in the following forms.

**Boundary scattering:** When phonons interact with the boundaries of a sample the scattering mechanism is defined as

$$\tau_{qs}^{-1}(bs) = \frac{c_s}{L}, \tag{11}$$

where  $L$  is a crystal size [14], [23].

**Mass defect scattering:** The scattering of phonons from isotopes and alloying in semiconductor alloys and compounds is written as [14], [24]

$$\tau_{qs}^{-1} = \frac{\Gamma_{md} \Omega}{4\pi \bar{c}^3} w^4(qs), \tag{12}$$

where  $\Omega$  is the volume of a unit cell,  $\bar{c}$  is the average phonon velocity,  $w=cq$  and  $\Gamma_{md}$  is the mass-defect parameter. For a single-species crystal, the isotopic mass-defect parameter takes the form [24]

$$\Gamma_{isotopes} = \sum_i f_i \left( \frac{\Delta M_i}{\bar{M}} \right)^2, \tag{13}$$

where  $f_i$  is the percentage of  $i^{th}$  isotope present in the crystal and  $\Delta M_i = M_i - \bar{M}$ , with  $\bar{M}$  is the average atomic mass. For a composite material, such as an alloy, with molecular formula  $A_x B_y C_z \dots$  the mass-defect parameter is given by [24]

$$\begin{aligned} \Gamma_{alloy}(A_x B_y C_z \dots) &= \frac{x}{(x+y+z+\dots)} \left( \frac{M_A}{\bar{M}} \right)^2 \Gamma(A) \\ &+ \frac{y}{(x+y+z+\dots)} \left( \frac{M_B}{\bar{M}} \right)^2 \Gamma(B) \\ &+ \frac{z}{(x+y+z+\dots)} \left( \frac{M_C}{\bar{M}} \right)^2 \Gamma(C) + \dots, \tag{14} \end{aligned}$$

where  $\Gamma(A) = \sum_{(i)} f_i \left( \frac{\Delta M_i(A)}{\bar{M}_A} \right)^2$  represents the defect parameter for atomic species  $A$ , and the average atomic mass is expressed as  $\bar{M} = (xM_A + yM_B + zM_C + \dots)/(x + y + z + \dots)$ .  
**Acoustic deformation potential scattering:** The scattering of charge carriers (electrons for n-type samples, holes for p-type samples) with acoustic mode phonons is expressed as [25]

$$\tau_{ql}^{-1}(dp) = \frac{3}{8\sqrt{\pi}} \frac{E_{df}^2}{\rho c^2 \hbar^4} (2m_c^* k_B T)^{3/2}, \tag{14}$$

where  $E_{df}$  is a scaled deformation potential.

**Anharmonic phonon scattering:** By restricting ourselves to only three phonon processes and following Srivastava’s scheme [14] the phonon-phonon scattering mechanism is given by

$$\begin{aligned} \tau_{qs}^{-1}(anh) &= \frac{\hbar q_D^5 \gamma^2}{4\pi \rho \bar{c}^2} \sum_{s's''\epsilon} \left[ \int dx' x'^2 x'' \left[ (1 - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. \epsilon + \epsilon(C_x + Dx') \right) \right] + \frac{1}{2} \int dx' x'^2 x'' \left[ (1 - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. \epsilon + \epsilon(C_x + Dx') \right) \right] \frac{n_{qs}^+ (n_{qs}^-)}{n_{qs}} \right], \tag{15} \end{aligned}$$

where  $\gamma$  is the Grüneisen constant,  $x' = q'/q_D$ ,  $x'' = Cx \pm Dx'$ ,  $n_{\pm} = n(x_{\pm})$ ,  $C = c_s/c_{s''}$ ,  $D = c_s'/c_{s''}$ .  $\epsilon = 1$  for momentum-conserving processes and  $\epsilon = -1$  for momentum-nonconserving processes. The first and second terms in Eq. (17) are controlled by class 1 events ( $qs + q's'' \rightarrow q''s''$ ) and class 2 events ( $qs \rightarrow q's' + q''s''$ ), respectively. The integration limits on the variables  $x$  and  $x'$  have already been given in Ref. [14].

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

Thermal conductivities are performed for n-type doped  $Mg_2(Si_{0.4}Sn_{0.6})_{1-y}Bi_y$  ( $y=0.02$  and  $0.03$ ) and p-type doped  $Mg_2(Si_{0.3}Sn_{0.7})_{1-y}Ga_y$  ( $y=0.05$  and  $0.07$ ) solid solutions in the temperature range  $300 \text{ K} \leq T \leq 800 \text{ K}$ . All the required properties and parameters are listed in Tab. 1.

The carrier thermal conductivities of both type doped solid solutions are calculated and represented in Fig. 2.

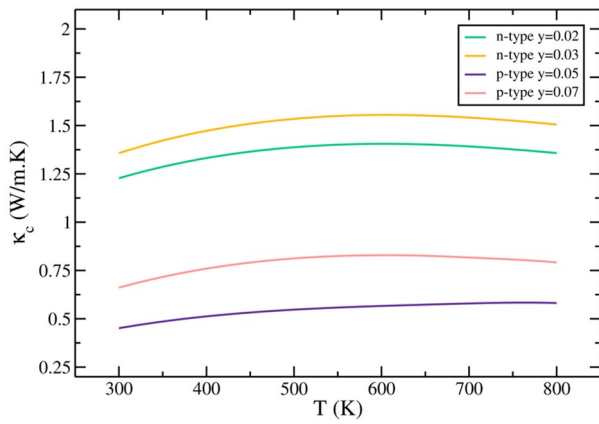


Figure 2 Temperature dependence of carrier thermal conductivity for n-type doped Mg<sub>2</sub>(Si<sub>0.4</sub>Sn<sub>0.6</sub>)<sub>1-y</sub>Bi<sub>y</sub> (y=0.02 and 0.03) solid solutions and p-type doped Mg<sub>2</sub>(Si<sub>0.3</sub>Sn<sub>0.7</sub>)<sub>1-y</sub>Ga<sub>y</sub> (y=0.05 and 0.07) solid solutions.

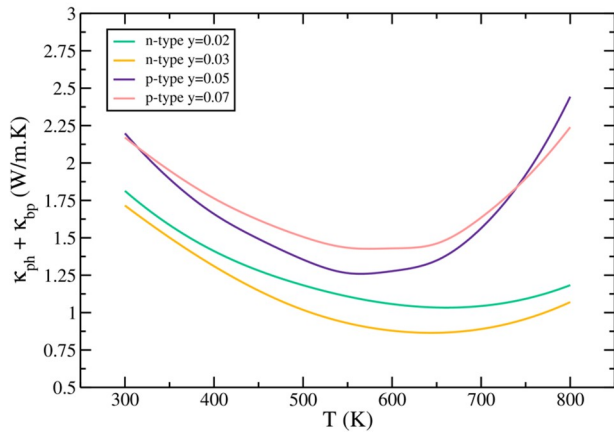


Figure 3 Temperature dependence of the sum of phonon and bipolar thermal conductivity for n-type doped Mg<sub>2</sub>(Si<sub>0.4</sub>Sn<sub>0.6</sub>)<sub>1-y</sub>Bi<sub>y</sub> (y=0.02 and 0.03) solid solutions and p-type doped Mg<sub>2</sub>(Si<sub>0.3</sub>Sn<sub>0.7</sub>)<sub>1-y</sub>Ga<sub>y</sub> (y=0.05 and 0.07) solid solutions.

For both n- and p-type doped samples  $\kappa_c$  goes up with higher doping level because of rise in the electrical conductivity as the doping level increases. The reason of significantly lower  $\kappa_c$  values for p-type doped samples originates from their lower electrical conductivities both with their smaller Lorenz numbers and band gap values compared to n-type doped samples. Additionally, from our theoretical calculations it is found that for both n- and p-type doped samples throughout the temperature range  $\kappa_c$  increases with temperature smoothly. The theoretical calculation of the sum of phonon and bipolar thermal conductivities for both type doped samples are shown in Fig. 3. From our theoretical calculations it is found that for both type doped samples boundary and carrier-phonon scatterings are

important at temperatures below 100 K, the anharmonic phonon scattering is important at temperatures above 100 K and mass-defect scatterings become significant both at low and high temperatures. Additionally, it is found theoretically that for both type samples  $\kappa_{bp}$  increases exponentially with temperature and it becomes significant for n-type doped samples above 550 K while for p-type doped samples above 650 K. The increment in  $\kappa_{bp}$  from 500 K to 800 K is faster for n-type doped samples than p-type doped samples. Moreover, from our theoretical calculations the smaller values of  $\kappa_{bp}$  is gained for p-type doped samples due to their smaller energy band gaps at. Finally, as shown in Fig. 3 n-type doped samples have lower  $\kappa_{ph} + \kappa_{bp}$  values than p-type doped samples the reason for this is even n-type doped samples have higher  $\kappa_{bp}$  values they have lower  $\kappa_{ph}$  values due to their larger mass-defect scatterings defined by  $\Gamma_{md}$  parameters as listed in Tab. The temperature variation of the percentage contribution from different polarisations of phonon thermal conductivity for both n- and p-type doped samples is presented in Fig. 4 and Fig. 5, respectively.

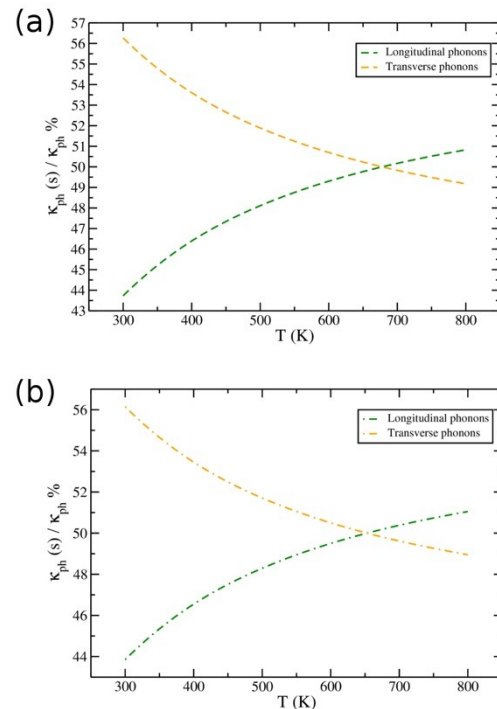


Figure 4 Temperature variation of the percentage contribution from different polarisations of phonon thermal conductivity for n-type doped Mg<sub>2</sub>(Si<sub>0.4</sub>Sn<sub>0.6</sub>)<sub>1-y</sub>Bi<sub>y</sub> (y=0.02 and 0.03) solid solutions.

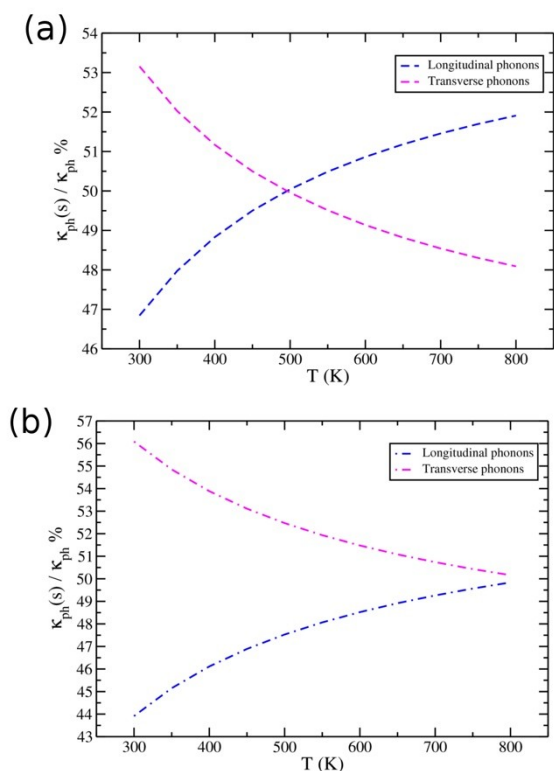


Figure 5 Temperature variation of the percentage contribution from different polarisations of phonon thermal conductivity for p-type doped Mg<sub>2</sub>(Si<sub>0.3</sub>Sn<sub>0.7</sub>)<sub>1-y</sub>Ga<sub>y</sub> (y=0.05 and 0.07) solid solutions.

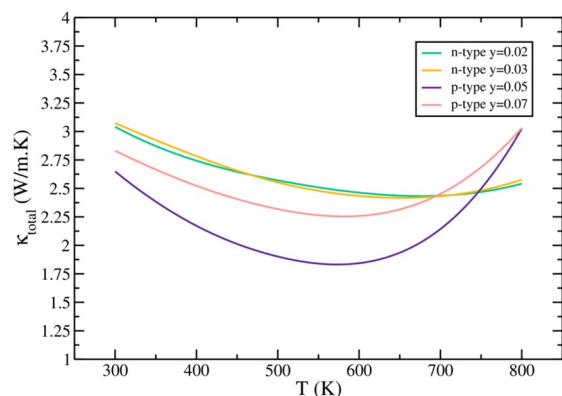


Figure 6 Temperature dependence of total thermal conductivity for n-type doped Mg<sub>2</sub>(Si<sub>0.4</sub>Sn<sub>0.6</sub>)<sub>1-y</sub>Bi<sub>y</sub> (y=0.02 and 0.03) solid solutions and p-type doped Mg<sub>2</sub>(Si<sub>0.3</sub>Sn<sub>0.7</sub>)<sub>1-y</sub>Ga<sub>y</sub> (y=0.05 and 0.07) solid solutions.

For n-type doped samples, shown in Fig. 4, while the phonon thermal conductivity is carried by transverse phonons with nearly 56 % at 300 K this decreases with temperature and after reaching at critical temperature ( $T_c=690$  K and  $T_c=650$  K for y=0.02 sample and y=0.03 sample, respectively) heat mostly carried by by longitudinal phonons with 51 %. For p-type doped Mg<sub>2</sub>(Si<sub>0.3</sub>Sn<sub>0.7</sub>)<sub>0.95</sub>Ga<sub>0.05</sub> sample at temperatures

below 500 K while the phonon thermal conductivity is carried by transverse phonons with 53 % after that critical temperature  $\kappa_{ph}$  is carried dominantly by longitudinal phonons with %52.

On the other hand, being different from other three samples in p-type doped Mg<sub>2</sub>(Si<sub>0.3</sub>Sn<sub>0.7</sub>)<sub>0.93</sub>Ga<sub>0.07</sub> solid solution heat is mostly carried by transverse phonons throughout the temperature range 300 K to 800 K. The total thermal conductivities of both type doped samples are demonstrated in Fig. 6. From the theoretical calculations the lower values of  $\kappa_{total}$  is gained for p-type doped samples due to their significantly smaller carrier thermal conductivities whereas they have lower phonon thermal conductivities than n-type doped samples. The lowest value of  $\kappa_{total}$  is found to be for p-type doped Mg<sub>2</sub>(Si<sub>0.3</sub>Sn<sub>0.7</sub>)<sub>0.95</sub>Ga<sub>0.05</sub> solid solution as 1.843 WK<sup>-1</sup>m<sup>-1</sup> at 600 K whereas the lowest  $\kappa_{total}$  value for n-type doped sample is gained for n-type doped Mg<sub>2</sub>(Si<sub>0.4</sub>Sn<sub>0.6</sub>)<sub>0.97</sub>Bi<sub>0.03</sub> solid solution as 2.431 WK<sup>-1</sup>m<sup>-1</sup> at 700 K. These findings clearly suggest that by using p-type doped Mg<sub>2</sub>Si<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub> based solid solutions instead of their n-type doped types are likely to enhance the value of thermoelectric figure of merit.

#### 4. CONCLUSION

The theoretical study of the three different thermal conductivity contributions (sourced from carriers (electrons or holes), electron-hole pairs, and phonons) for n-type doped Mg<sub>2</sub>(Si<sub>0.4</sub>Sn<sub>0.6</sub>)<sub>1-y</sub>Bi<sub>y</sub> with y=0.02 and 0.03 and p-type doped Mg<sub>2</sub>(Si<sub>0.3</sub>Sn<sub>0.7</sub>)<sub>1-y</sub>Ga<sub>y</sub> with y=0.05 and 0.07 solid solutions is presented in the temperature range 300 K ≤ T ≤ 800 K. The following conclusions can be made from our theoretical investigations;

- (1) The lowest carrier thermal conductivities are found to be 1.227 WK<sup>-1</sup>m<sup>-1</sup> at 300 K for n-type doped Mg<sub>2</sub>(Si<sub>0.4</sub>Sn<sub>0.6</sub>)<sub>0.98</sub>Bi<sub>0.02</sub> sample and 0.451 WK<sup>-1</sup>m<sup>-1</sup> at 300 K for p-type doped Mg<sub>2</sub>(Si<sub>0.3</sub>Sn<sub>0.7</sub>)<sub>0.95</sub>Ga<sub>0.05</sub> sample.
- (2) The smallest values of  $\kappa_{ph} + \kappa_{bp}$  are gained as 0.879 WK<sup>-1</sup>m<sup>-1</sup> at 600 K for n type doped Mg<sub>2</sub>(Si<sub>0.4</sub>Sn<sub>0.6</sub>)<sub>0.97</sub>Bi<sub>0.03</sub> sample and 1.277 WK<sup>-1</sup>m<sup>-1</sup> at 600 K for p type doped Mg<sub>2</sub>(Si<sub>0.3</sub>Sn<sub>0.7</sub>)<sub>0.95</sub>Ga<sub>0.05</sub> sample.

(3) For an efficient thermoelectric material one needs to have smaller  $\kappa_{\text{total}}$  value. In this theoretical study significantly lower total thermal conductivity values are gained for both n- and p-type doped Mg<sub>2</sub>Si<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub> based solid solutions. The lowest  $\kappa_{\text{total}}$  values are obtained as 2.431 WK<sup>-1</sup>m<sup>-1</sup> at 700 K for n-type doped Mg<sub>2</sub>(Si<sub>0.4</sub>Sn<sub>0.6</sub>)<sub>0.98</sub>Bi<sub>0.02</sub> sample and 1.843 WK<sup>-1</sup>m<sup>-1</sup> at 600 K for p-type doped Mg<sub>2</sub>(Si<sub>0.3</sub>Sn<sub>0.7</sub>)<sub>0.95</sub>Ga<sub>0.05</sub> sample. This result suggests that p-type doped Mg<sub>2</sub>Si<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub> based solid solutions are better candidates for the thermoelectric devices than their n-type doped solid solutions.

Table 1: Related parameters employed in the computation of thermoelectric properties of n-type doped Mg<sub>2</sub>(Si<sub>0.4</sub>Sn<sub>0.6</sub>)<sub>1-y</sub>Bi<sub>y</sub> where y=0.02 and 0.03 and p-type doped Mg<sub>2</sub>(Si<sub>0.3</sub>Sn<sub>0.7</sub>)<sub>1-y</sub>Ga<sub>y</sub> where y=0.05 and 0.07 solid solutions.

	n-type		p-type	
	y=0.02	y=0.03	y=0.05	y=0.07
E <sub>g</sub> (0) (eV)[26]	0.62	0.62	0.476	0.476
α(eV/K)	0.00087	0.000885	0.0011	0.0013
β (K)	—	—	14	14
η (eV)	—	—	0.32	0.32
ρ (kg/m <sup>3</sup> )[26]	2.906x10 <sup>3</sup>	2.906x10 <sup>3</sup>	3.077x10 <sup>3</sup>	3.077x10 <sup>3</sup>
C <sub>L</sub> (m/s)[26]	6.606x10 <sup>3</sup>	6.606x10 <sup>3</sup>	5.79x10 <sup>3</sup>	5.79x10 <sup>3</sup>
m <sub>c</sub> <sup>*</sup> /m <sub>e</sub> <sup>*</sup>	2.28	2.286	1.78	1.68
E <sub>D</sub> (eV)	0.17	0.2	8.265	8.265
A (K <sup>-1</sup> )	0.1706	0.1730	0.038	0.022
A' (ohm.m.K <sup>-1</sup> )	1.0x10 <sup>-4</sup>	1.0x10 <sup>-4</sup>	2.05x10 <sup>-5</sup>	2.05x10 <sup>-5</sup>
A'' (ohm.m.K <sup>-1</sup> )	1.56x10 <sup>-8</sup>	1.4x10 <sup>-8</sup>	3.9x10 <sup>-8</sup>	2.9x10 <sup>-8</sup>
F <sub>bp</sub> (Wm <sup>-1</sup> K <sup>-2</sup> )	4.0x10 <sup>-4</sup>	3.5x10 <sup>-4</sup>	1.7x10 <sup>-4</sup>	0.48x10 <sup>-4</sup>
a <sub>lat</sub> (Å)	6.59	6.59	6.63	6.63
ζ	1	1	1	1
q <sub>D</sub> (Å <sup>-1</sup> )[26]	0.938	0.938	0.9326	0.9326
L (mm)	10	10	0.2	0.2
Ω( Å <sup>3</sup> )	73.254	73.254	73.254	73.254
Γ <sub>md</sub>	2.628x10 <sup>-3</sup>	3.285x10 <sup>-3</sup>	6.44x10 <sup>-4</sup>	7.72x10 <sup>-4</sup>
E <sub>df</sub> (eV)	0.17	0.2	0.202	0.146
γ [27]	1.4	1.4	1.4	1.4

### ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported both by the Scientific Research Projects Coordination Unit of Recep Tayyip Erdoğan University with the project

id:373 and project code:2016.53007.109.06.01 and by Scientific and Technical Research Council of Turkey (TÜBİTAK) with the grant number of 115F387.

### REFERENCES

[1] V. K. Zaitsev, M. I. Fedorov, I. S. Eremin, E. A. Gurieva, and D. M. Rowe, ‘Thermoelectrics handbook: macro to nano’, *CRC Press. Taylor Fr. Boca Rat.*, 2006.

[2] C. Li, Y. Wu, H. Li, and X. Liu, ‘Microstructural formation in hypereutectic Al-Mg<sub>2</sub>Si with extra Si’, *J. Alloys Compd.*, vol. 477, no. 1, pp. 212–216, 2009.

[3] P. M. Lee, ‘Electronic structure of magnesium silicide and magnesium germanide’, *Phys. Rev.*, vol. 135, no. 4A, p. A1110, 1964.

[4] S. K. Bux, M. T. Yeung, E. S. Toberer, G. J. Snyder, R. B. Kaner, and J.-P. Fleurial, ‘Mechanochemical synthesis and thermoelectric properties of high quality magnesium silicide’, *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 33, pp. 12259–12266, 2011.

[5] V. K. Zaitsev *et al.*, ‘Highly effective Mg<sub>2</sub>Si<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub> thermoelectrics’, *Phys. Rev. B*, vol. 74, no. 4, p. 45207, 2006.

[6] X. Liu *et al.*, ‘Low electron scattering potentials in high performance Mg<sub>2</sub>Si<sub>0.45</sub>Sn<sub>0.55</sub> based thermoelectric solid solutions with band convergence’, *Adv. Energy Mater.*, vol. 3, no. 9, pp. 1238–1244, 2013.


[7] W. Liu *et al.*, ‘High figure of merit and thermoelectric properties of Bi-doped Mg<sub>2</sub>Si<sub>0.4</sub>Sn<sub>0.6</sub> solid solutions’, *J. Solid State Chem.*, vol. 203, pp. 333–339, 2013.

[8] T. Dasgupta, C. Stiewe, R. Hassdorf, A. J. Zhou, L. Boettcher, and E. Mueller, ‘Effect of vacancies on the thermoelectric properties of Mg<sub>2</sub>Si<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> (0 ≤ x ≤ 0.1)’, *Phys. Rev. B*, vol. 83, no. 23, p. 235207, 2011.

[9] J.-Y. Jung, K.-H. Park, and I.-H. Kim, ‘Thermoelectric Properties of Sb-doped Mg<sub>2</sub>Si Prepared by Solid-State Synthesis’, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 18, no. 14, p. 142006, 2011.



- [10] J. Tani and H. Kido, ‘Thermoelectric properties of Sb-doped Mg<sub>2</sub>Si semiconductors’, *Intermetallics*, vol. 15, no. 9, pp. 1202–1207, 2007.
- [11] M. I. Fedorov, V. K. Zaitsev, and G. N. Isachenko, ‘High effective thermoelectrics based on the Mg<sub>2</sub>Si-Mg<sub>2</sub>Sn solid solution’, *Solid State Phenomena*, 2011, vol. 170, pp. 286–292.
- [12] A. U. Khan, N. Vlachos, and T. Kyratsi, ‘High thermoelectric figure of merit of Mg<sub>2</sub>Si<sub>0.55</sub>Sn<sub>0.4</sub>Ge<sub>0.05</sub> materials doped with Bi and Sb’, *Scr. Mater.*, vol. 69, no. 8, pp. 606–609, 2013.
- [13] P. J. Price, ‘CXXXV. Ambipolar thermodiffusion of electrons and holes in semiconductors’, *London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, vol. 46, no. 382, pp. 1252–1260, 1955.
- [14] G. P. Srivastava, ‘*The physics of phonons*’, CRC press, 1990.
- [15] D. M. Rowe, ‘Thermoelectrics handbook: macro to nano’, *Thermoelectr. Handb. Macro to Nano*, vol. 80, no. 10, p. 1014, 2005.
- [16] R. R. Heikes and R. W. Ure, ‘*Thermoelectricity: science and engineering*’, Interscience Publishers, 1961.
- [17] J. Tani and H. Kido, ‘Thermoelectric properties of Bi-doped Mg<sub>2</sub>Si semiconductors’, *Phys. B Condens. Matter*, vol. 364, no. 1, pp. 218–224, 2005.
- [18] T. Yi *et al.*, ‘Synthesis and characterization of Mg<sub>2</sub>Si/Si nanocomposites prepared from MgH<sub>2</sub> and silicon, and their thermoelectric properties’, *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 47, pp. 24805–24813, 2012.
- [19] Ö. C. Yelgel and G. P. Srivastava, ‘Thermoelectric properties of n-type Bi<sub>2</sub>(Te<sub>0.85</sub>Se<sub>0.15</sub>)<sub>3</sub> single crystals doped with CuBr and SbI<sub>3</sub>’, *Phys. Rev. B*, vol. 85, no. 12, p. 125207, 2012.
- [20] A. H. Wilson, ‘The Theory of Metals Cambridge’, *Gt. Britain*, p. 26, 1953.
- [21] J. P. McKelvey, ‘Solid state and semiconductor physics’, 1966.
- [22] Ö. Ceyda Yelgel and G. P. Srivastava, ‘Thermoelectric properties of p-type (Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)<sub>x</sub>(Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub> single crystals doped with 3 wt.% Te’, *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no. 7, p. 73709, 2013.
- [23] G. S. Nolas, H. J. Goldsmid, and T. M. Tritt, ‘Thermal Conductivity: Theory, Properties, and Applications’, 2004.
- [24] M. G. Holland, ‘Phonon scattering in semiconductors from thermal conductivity studies’, *Phys. Rev.*, vol. 134, no. 2A, p. A471, 1964.
- [25] M. Grundmann, ‘The Physics of Phonons: An Introduction Including Devices and Nanophysics’. Springer, Berlin, 2006.
- [26] O. Madelung, U. Rössler, and M. Schulz, ‘Non-tetrahedrally bonded elements and binary compounds I’, *Landolt-Börnstein Ser.*, vol. 3, 1998.
- [27] H. Wang, H. Jin, W. Chu, and Y. Guo, ‘Thermodynamic properties of Mg<sub>2</sub>Si and Mg<sub>2</sub>Ge investigated by first principles method’, *J. Alloys Compd.*, vol. 499, no. 1, pp. 68–4, 2010.

	<b>SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ</b> <i>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</i>		
	<b>e-ISSN: 2147-835X</b> <b>Dergi sayfası: <a href="http://dergipark.gov.tr/saufenbilder">http://dergipark.gov.tr/saufenbilder</a></b>		
	<u>Geliş/Received</u> 05-01-2017 <u>Kabul/Accepted</u> 01-06-2017	<u>Doi</u> 10.16984/saufenbilder.284445	

## Kimyasal banyo depolama yöntemi ile elde edilen cds filmlerinin yapısal, optiksel ve morfolojik özellikleri üzerine tavlama işleminin etkisi

Ahmet Şenol AYBEK<sup>\*1</sup>, Hilal RÜZGAR<sup>2</sup>

### ÖZ

Kadmiyum sülfür filmleri kimyasal banyo depolama yöntemi ile cam tabanlar üzerine biriktirildi. Elde edilen filmler azot gazında 1 saat boyunca 200-400 °C sıcaklık aralığında tavlandı. Filmlerin kristal yapısı x-ışını kırınım (XRD) desenlerinden belirlendi. XRD verileri, tavlama etkisiyle CdS (FCC) yapısından  $\alpha$ -CdS (Hawleyite) formuna geçiş olduğunu gösterdi. Elde edilen CdS filmlerinin optiksel bant aralığı değerleri optiksel absorbans spektrumlarından yararlanılarak 2,33 ve 2,39 eV olarak belirlendi. Bant sarkmaları değerleri 120-350 meV arasında olduğu hesaplandı. Filmlerin görünür bölgede %45-92 arasında geçirgenlik değerlerine sahip olduğu belirlendi.

**Anahtar Kelimeler:** CdS, Kimyasal banyo depolama, Tavlama, Optik özellikler

### Influence of the annealing treatment on structural, optical and morphological properties of CdS films obtained by chemical bath deposition

#### ABSTRACT

Cadmium sulphide films have been deposited onto glass substrate by chemical bath deposition method. The CdS films have been annealed in the temperature range of 200-400 °C at one hour in nitrogen gas. The crystal structures of the films were determined by x-ray diffraction (XRD) patterns. XRD data showed that the transition from CdS (FCC) to  $\alpha$ -CdS (Hawleyite) form by annealing effect. The optical band gaps of the films have been obtained from the optical absorbance spectrum found to be 2.33 and 2.39 eV. The bands bending in the films were calculated to be between 120-350 meV. The optical transmissions of the films have been determined to be between 45-92 % in the visible region.

**Keywords:** CdS, Chemical bath deposition, Thermal annealing, Optical properties

\* Sorumlu Yazar / Corresponding Author

<sup>1</sup> saybek@anadolu.edu.tr

<sup>2</sup> hruzgar@anadolu.edu.tr

## 2. EXPERIMENTAL DETAILS

### 1. INTRODUCTION

Group II–VI compound semiconductor films have shown great advantage in various electronic devices and as optical windows for solar cells [1]. Among them, CdS films have an important role in applications such as light emitting diodes for flat panel displays, transistors for electronic switches [2]. It is known that CdS films can be deposited with either of two different structural phases like the hexagonal close packed (wurtzite) and the face-centred cubic (zinc blende or hawleyite) [3, 4]. CdS films have high absorption coefficient and direct band gap material, and its optical band gap values are from 2.30 to 2.44 eV [5-7]. CdS films have been prepared through different chemical and physical techniques like vacuum evaporation (VE) [8], sputtering [5, 9], electro-deposition [10], molecular beam epitaxy (MBE) [11], ultrasonic spray pyrolysis (USP) [6] and chemical bath deposition (CBD) [1, 9]. Among these, CBD has become the favoured route because of its simplicity, low temperature, low cost, reproducibility and large-area deposition technique for CdS films. CdS has been used as a window layer in CdTe solar cells and the buffer layer in Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub> (CIGS) solar cells [12]. However, the quality and stoichiometry of the films differ as their structural and optical properties depended on the deposition conditions such as pH of the solution, deposition temperature and deposition time [1]

In this work, CdS films have been deposited using the CBD method at 80 °C to obtain good and adherent films. The films were annealed in nitrogen atmosphere in order to prevent to reaction of the films with the oxygen in air. The influence of different annealing temperature on the growth formation of the film, crystal structural, optical and morphological properties of CdS films was investigated. If a material thought to be used in solar cells, optical characterization must be performed in detail. The observed changes in the crystal structure, optical and morphological properties were present. The effect of annealing temperature on crystal structure, optical and morphological properties of this work and discussed in detail.

The CdS films were obtained on the commercial microscope glass slide as the substrate 13 x 75 x 1 mm<sup>3</sup> using the CBD method. The glass slide was boiled in distilled water with detergent about ten minutes, rinsed and dried by compressed air. The substrate was degreased by ultrasonic treatment in distilled water about 15 min. and dried by compressed air. Finally, they were etched in acetone and propane and then dried by compressed air and so the cleaning procedures were completed.

CdS film was deposited on the glass substrates by the CBD method from the distilled water solutions containing 0.02 M CdCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, 0.5 M KOH, 1.5 M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> and 0.2 M thiourea in a 1:2.5:1:1 (by the volume). The chemical solution was continuously stirred to obtain a homogeneous mixture. The colour of the solution changed during the deposition from light yellow to orange. The pH of the solution in 100 ml beaker was adjusted to 10.50 drop by drop adding ammonia. The substrate was placed vertically into the chemical bath in the beaker. The temperature of aqueous solution bath was kept at 80 °C for the entire duration of the deposition. The optimum deposition time was determined 40 minutes. The glass slide coated with CdS film was rinsed in distilled water in the beaker after deposition to remove some unwanted and loose particles and dried in air at 70 °C. The film growth was seen better front side of the glass. The film of back side of the substrate was removed by using nitric acid. Four pieces were cut from the obtained film. The selected from the obtained films were annealed at 200, 300 and 400 °C at 1 hour in nitrogen gas. Thus, the CdS films are obtained as-grown and annealed at 200, 300 and 400 °C, respectively.

The average thickness of CdS films were calculated by weight difference method assuming the sample is uniform and dense as that of the bulk having density of 4.84 g·cm<sup>-3</sup>. The thicknesses of produced CdS films have been determined to be 225 nm.

The crystal structures of the films were analysed using Bruker D8-X-Ray Spectrophotometer with CuK<sub>α</sub> radiation (1.5406 Å) scan rate 0.1 sec/step. The diffraction angle 2θ was varied between 20° and 60°. The optical absorption and transmittance spectra of the CdS films were measured in the wavelength range of between 200-3300 nm by Solid Spec-3700 UV-VIS NIR Spectrophotometer. Surface morphology of the films was characterized

using Zeiss Ultra Plus Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM).

### 3. RESULT AND DISCUSSION

#### 3.1. Crystal structural properties of the CdS films

The X-ray diffraction patterns ( $20^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ ) of the CdS films as-grown and at three different annealing temperatures are given in Fig. 1. The characteristic peak in the diffraction pattern of the as-grown CdS film is assigned to the (111) plane at  $2\theta$  ( $27.23^\circ$ ) value from ICDD powder diffraction file (PDF) 03-065-8873 and the crystal structure of the film is face-centred cubic ( $\alpha$ -CdS, Hawleyite). The crystallized of the film show a preferential growth along to [111] direction. As annealing temperature increases, the peaks in the diffraction pattern of the CdS films as-grown and annealed at 200, 300 and 400 °C temperatures is shifted towards smaller  $2\theta$  degrees. The intense peaks at  $26.79^\circ$ ,  $26.70^\circ$  and  $26.72^\circ$  correspond to (111) plane of cubic phase form of the crystal structure on the basis of PDF 01-089-0440 data (Table 1.). According to the Fig. 1, the films have (111) as the preferred orientation. It can be concluded that the annealing affects the formation of CdS films. We can say that, we compare the annealing films each other, the intensity of the CdS films (111) peak increases, this finding suggest that the annealing in the nitrogen gas is effective for improving the crystalline quality. The intensity of the peak observed around  $26^\circ$  increases as the annealing temperature increases. This verifies our expectation from annealing and more ordered films. We can say that the intensity of the annealed CdS peak increases when films are annealed at higher temperatures up to 400 °C. Similar situation of CdS films deposited by CBD have been reported in literature [13].

XRD patterns indicated that with changing annealing temperature of the film and the CdS film structure changes from  $\alpha$ -CdS (Hawleyite) to CdS (FCC). The CdS films deposited at low temperatures ( $< 100^\circ\text{C}$ ), normally show a cubic structure, and films deposited at high temperatures ( $> 300^\circ\text{C}$ ), show hexagonal structures [8]. Also, the CdS film structure transforms from cubic structure to mixed cubic and hexagonal structure by increasing the pH values of the bath solution [14]. When the concentration of film changing, raising the bath temperature, increasing the

reaction time or the annealing temperature can be improve the diffraction peaks become higher and narrower.

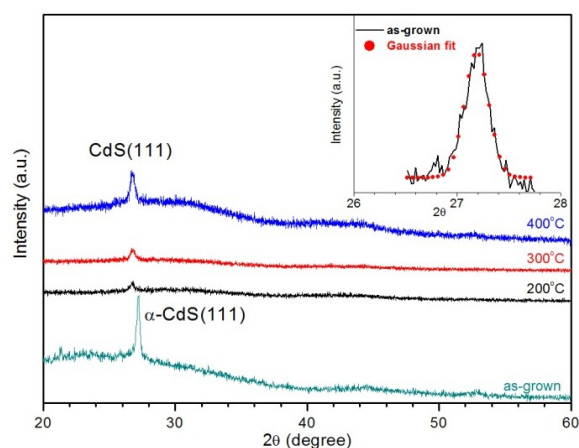


Figure 1. XRD image of the CdS films were obtained as-grown and annealed at 200, 300 and 400 °C temperatures. The inset shows Gaussian fit for as grown.

The crystallite size ( $D$ ) of constituting the crystal structure is known to affect the optical properties of the film. The peaks on the diffraction pattern of the films can be calculated using crystallite size. The crystallite sizes of the CdS films can be estimated using by Debye-Scherrer's formula [15]

$$D = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta} \quad (1)$$

where  $\lambda$  is the wavelength of the of  $\text{CuK}\alpha$  radiation,  $B$  is the full-width at half maximum (FWHM) and  $\theta$  is the Bragg's diffraction angle. The intensity of the observed peaks in the XRD patterns is very small due to calculate the crystallite sizes of the films, for this reason, we subtract the background and fit the XRD peak into Gaussian in the inset Fig.1. The XRD spectrum of the CdS film is found to be best fitted to Gaussian peak by using computer program. The program uses a Marquardt–Levenberg algorithm to minimize the difference between the experimental data and the fitting equation.  $B$  values for cubic CdS peak have been calculated using the fit and the crystallite sizes have been estimated by Debye-Scherrer's formula. And also, the crystal lattice parameters of the film are estimated by using Eq. (2) for cubic crystals [15].

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2+k^2+l^2)}{a^2} \quad (2)$$

where  $d$  is the interplanar spacing,  $(h k \ell)$  are Miller indices of the plane and  $a$  lattice parameters of the cubic crystal structures. The crystallite size values and lattices parameters of the CdS films were given in Table 1. The grain size of the films

Table 1. The crystallite size, lattice parameter, interplanar spacing and Urbach energy values of the CdS films obtained as-grown and annealed at 200, 300 and 400 °C temperatures.

		2 $\theta$ (degree)	Crystallite size $D$ (nm)	Lattice parameter, $a$ (Å)		Interplanar spacing, $d$ (Å)		Urbach energy $E_U$ (meV)
				calculated	standard	calculated	standard	
$\alpha$ -CdS	as-grown	27.23	30	5.665	5.720	3.271	3.303	270
CdS	200°C	26.79	23	5.757	5.830	3.323	3.330	350
	300°C	26.70	20	5.776		3.335		260
	400°C	26.72	21	5.772		3.332		120

decreases from 30 to 20 nm with increasing annealing temperature, after that it increases from 20 to 21 nm when annealing temperature reaches to at 400 °C. The grain size of the films changed with changing annealing temperature. Similar grain size values of CdS films by deposited CBD have been reported by literature [16]. This may indicate that ion by ion deposition dominated the deposition process and as a result a much smaller grain size and thinner films were obtained [17].

It can be said that the crystallite sizes were depend upon annealing temperature. For  $\alpha$ -CdS film, the lattice constant standard value  $a$  was 5.720 Å, interplanar spacing  $d$  was 3.303 Å and annealed CdS film the lattice constant standard value was 5.830 Å, interplanar spacing 3.330 Å in PDF card, respectively. An annealed temperature of 300 °C and 400 °C increased the lattice constant (5.776 Å and 5.772 Å), approaching this of the standard constant (5.830 Å). This indicates the relaxation of internal stress induced during film growth and the improvement of crystallinity in the CdS films [18]. Moreover, lattice parameters of the films were shifted smaller angles indicating an increase in the interplanar spacing from 3.271 to 3.335 Å with the increase in annealing temperatures. It can be said that this variation related to the microstrain, structural disorder, impurities, lattice defects, vacancies or deformation faults and rearrangement of the lattice due to annealing [19, 20].

### 3.2. Optical properties of the CdS films

The optical absorbance spectra of the CdS films by the CBD method as-grown and at three different annealing temperatures are given in Fig. 2.

It is shown that a sharp rise in absorbance occurs between 470 and 550 nm. These regions are called fundamental absorption edges. The fundamental absorption refers to band to band transition, i.e., to the excitation of an electron from the valance band to the conduction band.

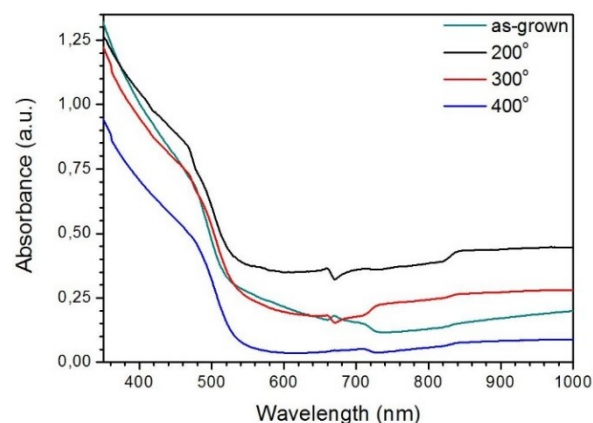


Figure 2. Optical absorbance spectra of the CdS films obtained as-grown and annealed at 200, 300 and 400 °C temperatures.

The fundamental absorption can be used to determine the optical energy gap ( $E_g$ ) of the semiconductor films. The  $E_g$  of the CdS films are calculated on the basis of optical absorption spectra. The  $E_g$  values of the films were obtained from the absorbance measurements of the films by using the formula [21],

$$\alpha E \approx (E - E_g)^m \quad (3)$$

where  $\alpha$  is the absorption coefficient,  $E$  is the incident photon energy on the films. The parameter  $m$  depends on the type of transition band equals to (1/2, 2, 3/2, 3), for allowed direct, allowed indirect, forbidden direct and indirect transitions, respectively. And also, the optical absorption coefficient of the sample with a direct transition band structure is larger than  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ .  $(\alpha E)^2$  versus  $E$  for the direct band gap on the energy axis. The  $E_g$  values were obtained by extrapolating the straight line to the  $E$  axis whose intercept to the  $E$  axis gives the  $E_g$ . The plot of  $(\alpha E)^2$  versus  $E$  of CdS films are shown in Fig. 3. From the linear nature of the plot, the direct optical transition in CdS films is confirmed. The  $E_g$  is obtained by extrapolating the linear portion of the plot  $(\alpha E)^2$  versus  $E$  of the energy axis at  $\alpha=0$ . The  $E_g$  values are determined at 2.33 and 2.39 eV, which is similar to the other reports for CdS film [13, 17].  $E_g$  of the as-grown film has 2.39 eV and

it decreases down to 2.33 eV with increasing annealing temperature up to at 300 °C and higher temperature it starts to increase (2.39 eV) again suggesting annealing effect. The temperature dependent parameters that affect the  $E_g$  are reorganization of the film, volatilization of sulphur or self-oxidation of the CdS films [13]. Similar situation of CdS films deposited by CBD have been reported in literature [13]. This increment could be attributed to the increase in crystallite size, which induced a decrease in dislocation density [22].

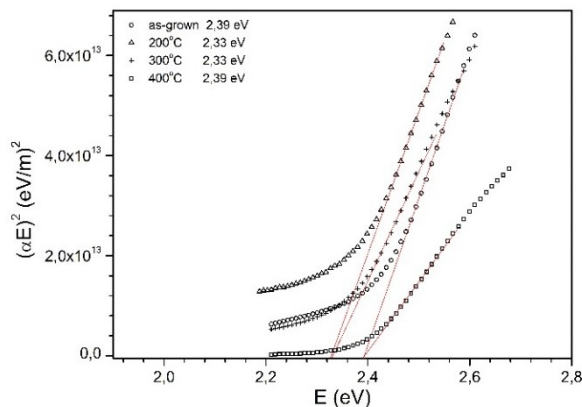


Figure 3.  $(\alpha E)^2$  vs  $E$  and  $E_g$  values of the CdS films were obtained as-grown and annealed at 200, 300 and 400 °C temperatures.

As a result of crystal structure defects into the semiconductor, the localized states available in the  $E_g$  of annealing films affects the band gap structure and optical transitions which reveals a tail for the density of states of either one of the valance and conduction band edge and the interactions with phonons. The Urbach energy values are calculated from the equations [23];

$$\alpha(E) = \alpha_0 e^{\frac{E}{E_U}} \quad (4)$$

$$E_U = \left( \frac{d \ln[\alpha(E)]}{dE} \right)^{-1} \quad (5)$$

where  $\alpha_0$  is a constant,  $E$  is the photon energy, and the Urbach energy  $E_U$  is determined from the reverse of the slope of the  $\ln(\alpha)$  versus  $E$  for CdS films before and after annealing.  $E_U$  decrease from 350 to 120 meV with the increase in annealing temperatures in Fig. 4. The  $E_U$  values of the CdS films were given in Table 1. The similar results are come across in literature [16, 24]. The decrease in the amount of Urbach energies indicates the improvement of the crystallinity of the films. This means that there are a large number of defects in the films [24]. The  $E_U$  values change inversely with the  $E_g$  values of the CdS films. [22].

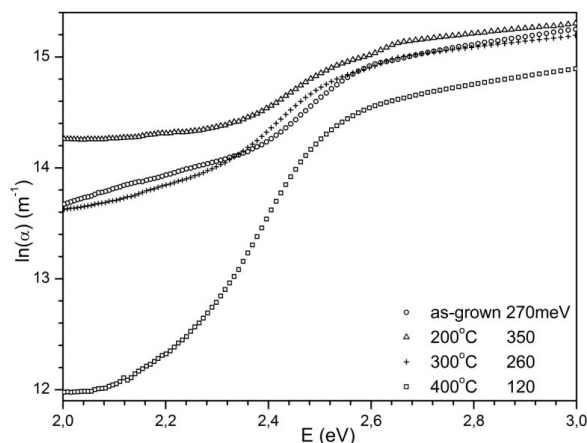


Figure 4.  $\ln(\alpha)$  vs  $E$  and  $E_U$  values of the CdS films were obtained as-grown and annealed at 200, 300 and 400 °C temperatures.

The optical transmission spectra of the CdS films by the CBD method as-grown and at three different annealing temperatures are given in Fig. 5.

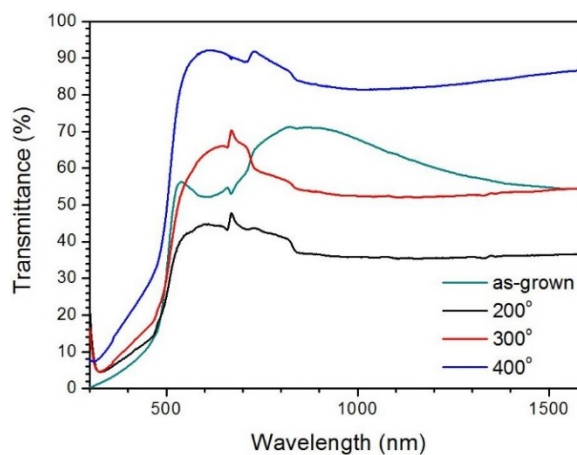


Figure 5. Optical transmittance spectra of the CdS films obtained as-grown and annealed at 200, 300 and 400 °C temperatures.

All films have a sharp absorption edge near 500 nm wavelength, which corresponds to the energy band gap of films. The optical transmissions of the CdS films have been determined to be between 45% and 92% in the visible region. It can be seen that the transmission of the film annealed at 400 °C being the better than the other three films. The optical transmission of as-grown film was approximately 70% and the annealed at 400 °C showed above 90% of transmittance in the visible region. We compare the annealing films with different temperature, the transmittance of CdS films increases with the increasing temperature. In general, the optical transmittance of films is influenced mainly by the surface morphology as well as the density of the grains and defects at the grain boundaries. The number of defect states

would decrease with the increase in annealing temperature due to the improvement in the crystallite size as observed in the structural and surface morphological studies [25]. Also, due to the film thickness, structural properties, surface smoothness and defect density affect the transmission of the films [26].

### 3.3. Morphological properties of the CdS films

Fig. 6. (a-d) shows FESEM images of the CdS films at 100,000 magnifications with as-grown and three different annealing temperatures values. As illustrated in Fig. 6. (a-d), all the films have dense, homogeneous surface and round-grained structure. The films are well covered by many small cubic crystalline grains confirming the fact that the deposited mechanism takes place of ion-by-ion mechanism [27]. The FESEM images showed that all the films have good adherence on the substrates without pinholes or cracks. Films morphologies show not a significant change with increase annealing temperature.

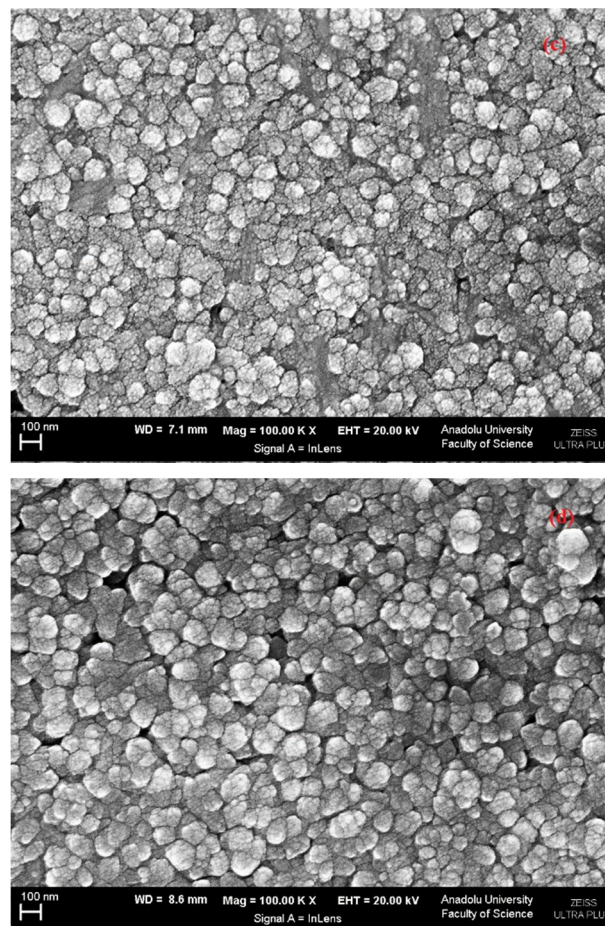
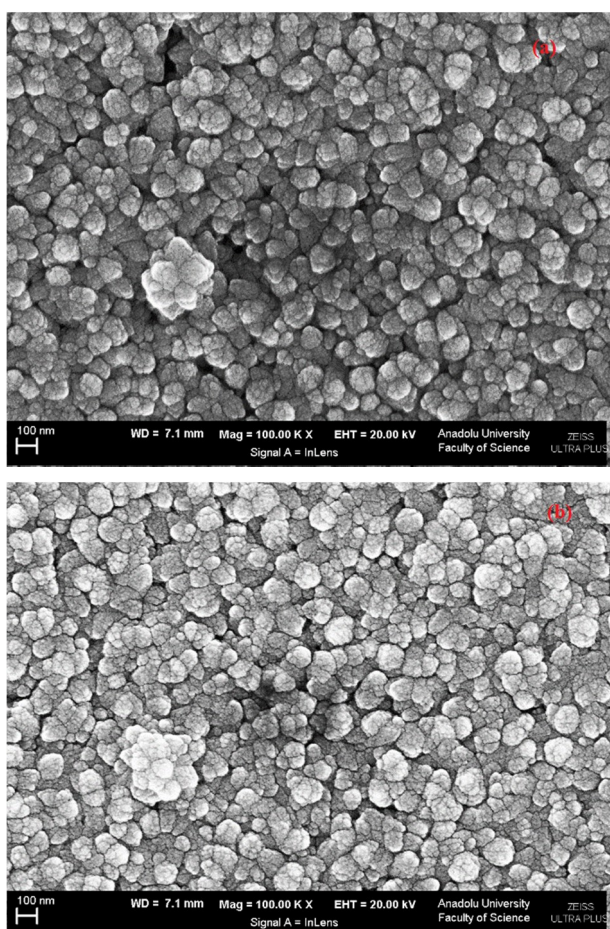


Figure 6. FESEM images of the CdS films obtained (a) as-grown, and annealed at (b) 200, (c) 300 and (d) 400 °C temperatures.

## 4. CONCLUSION

The CdS films were produced onto the glass slides as the substrates at 80 °C by the CBD method. The crystal structures of films were determined face centred cubic and the crystal structure of the films were observed to improve with increasing annealing temperature. X-ray diffraction studies revealed that with changing annealing temperature of the film and the CdS film structure changes from  $\alpha$ -CdS (Hawleyite) to CdS (FCC). The grain size of CdS films were found to be between 21-30 nm. The band gap energies were estimated by assuming a direct transition and found to be slightly increasing with annealing temperature. The  $E_g$  values of the films varied from 2.33 to 2.39 eV. The Urbach energies of the films decrease with increasing annealing temperature in the range of between 350 and 120 meV. The reducing of the band bending values in the films is attributed to the decreasing defects in the crystal structure. This decrease is slightly more as the annealing temperature increases which indicates an important in the quality of CdS films on annealing. With increasing annealing temperature of the

films, the transmittance value was observed to reach above 90% at 400 °C. The FESEM images showed that all the films have good adherence on the substrates without pinholes or cracks. Our results show that the best annealing temperature for CdS films by CBD in 400 °C in nitrogen atmosphere. Low EU value, the transmittance (92%) and wide band gap (2.39 eV) obtained for the film produced in 400 °C annealing temperature. It can be suggested for the application in window material for solar cells.

### ACKNOWLEDGMENTS


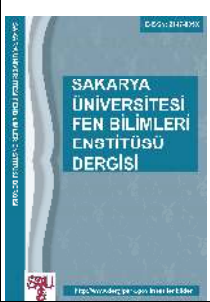
This work has been supported by Anadolu University Scientific Research Projects Coordination Unit. Project Number: 1307F291, authors thank the Faculty of Science Anadolu University for XRD measurements.

### REFERENCES

- [1] L. Zhou, X. Hu and S. Wu hou “Effects of deposition temperature on the performance of CdS films with chemical bath deposition”, *Surface and Coatings Technology*, Supp. 1 vol. 228, pp. S171-S174, 2013.
- [2] J. Kwon, J. S.b Ahn and H. Y. Kwon, “Chemical bath deposition of CdS channel layer for fabrication of low temperature-processed thin-film-transistors”, *Current Applied Physics*, vol. 13, pp. 84-89, 2013.
- [3] A. Zyoud, I. Saa'deddin, S. Khudruj, Z. M. Hawash, D. Park, G. Campet and H. S. HilalZyoud, “CdS/FTO thin film electrodes deposited by chemical bath deposition and by electrochemical deposition: A comparative assessment of photo-electrochemical characteristics”, *Solid State Sciences*, vol. 18, pp. 83-90, 2013.
- [4] Z. Pan, Y. Li, X. Hou, J. Yan and C. Wang, “Effect of annealing temperature on the photocatalytic activity of CdS-modified TNAs/glass nanotube arrays”, *Physica E*, vol. 63, pp. 1–7, 2014.
- [5] M.A. Islam, M.S. Hossain, M.M. Aliyu, P. Chelvanathan, Q. Huda, M.R. Karim, K. Sopian and N. Amin, “Comparison of Structural and Optical Properties of CdS Thin Films Grown by CSVT, CBD and Sputtering Techniques”, *Energy Procedia*, vol. 33, pp. 203–213, 2013.
- [6] A. S. Aybek, M. Kul, E. Turan, M. Zor and E. Gedik, “Thermally Stimulated Currents in CdS Film Produced by Ultrasonic Spray Pyrolysis Method”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 20, pp. 055216-055221, 2008.
- [7] K. Anuar, Z. Zulkarnain, N. Saravanan, M. Nazri, R. Sharin, “Effects of Electrodeposition Periods and Solution Temperatures Towards the Properties of CdS Thin Films Prepared in the Presence of Sodium Tartrate”, *Materials Science (MEDŽIAGOTYRA)*, vol. 11, no. 2. 2005.
- [8] J. Lee, “Comparison of CdS films deposited by different techniques: Effects on CdTe solar cell”, *Applied Surface Science*, vol. 252, pp. 1398-1403, 2005.
- [9] G. Pérez-Hernández, J. Pantoja-Enríquez, B. Escobar-Morales, D. Martínez-Hernández, L.L. Díaz-Flores, C. Ricardez-Jiménez, N.R. Mathews and X. Mathew, “A comparative study of CdS thin films deposited by different techniques”, *Thin Solid Films*, vol. 535, pp.154-157, 2013.
- [10] G. Sasikala, R. Dhanasekaran and C. Subramanian, “Electrodeposition and optical characterisation of CdS thin films on ITO-coated glass”, *Thin Solid Films*, vol 302, pp. 71-76, 1997.
- [11] S. Petillon, A. Dinger, M. Grün, M. Hetterich, V. Kazukauskas, C. Klingshirn, J. Liang, B. Weise, V. Wagner and J. Geurts, “Molecular beam epitaxy of CdS/ZnSe heterostructures”, *Journal of Crystal Growth*, vol. 201/202, pp. 453-456, 1999.
- [12] F. Liu, Y. Lai, J. Liu, B. Wang, S. Kuang, Z. Zhang, J. Li and Y. Liu, “Characterization of chemical bath deposited CdS thin films at different deposition temperature”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 493, pp. 305-308, 2010.
- [13] H. Metin and R. Esen, “Annealing studies on CBD grown CdS thin films”, *Journal of Crystal Growth*, vol. 258, pp. 141–148, 2003.
- [14] H. Zhan, J. k. Li, Y. f. Cheng, “Preparation and properties of CdS thin films deposited by chemical bath deposition”, *Optik-*



- International Journal for Light and Electron Optics*, vol. 126, pp. 1411-1414, 2015.
- [15] B.D. Cullity and S. R. Stock, “*Elements of X-ray Diffraction*”, Pearson Prentice-Hall, Upper Saddle River, NJ, 2001.
- [16] H. Metin, S. Erat, S. Durmuş and M. Ari, “Annealing effect on CdS/SnO<sub>2</sub> films grown by chemical bath deposition”, *Applied Surface Science*, vol. 256, pp. 5076-5081, 2010.
- [17] A. S. Aybek and H. Rüzgar, “Effect of the pH on Crystal Structural, Optical and Surface Morphological Properties of the CdS Films Deposited by Chemical Bath Deposition”, *Chalcogenide Letter.*, vol. 13, pp. 339–350, 2016.
- [18] D. Kim, Y. Park, M. Kim, Y. Choi, Y. S. Park and J. Lee, “Optical and structural properties of sputtered CdS films for thin film solar cell applications”, *Materials Research Bulletin*, vol. 69, pp. 78-83, 2015.
- [19] M. R. Mimouni, K. Boubaker and M. Amlouk, “Investigation of structural and optical properties in Cobalt–Chromium co-doped ZnO thin films within the Lattice Compatibility Theory scope”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 624, pp. 189–194, 2015.
- [20] F. Bayansal, B. Şahin, M. Yüksel, N. Biyikli, H.A. Çetinkara and H.S. Güder, “Influence of coumarin as an additive on CuO nanostructures prepared by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 566, pp. 78–82. 2013.
- [21] J. I. Pankove, “*Optical Processes in Semiconductors*”, Dover, Englewood Cliffs, NJ, 1971.
- [22] S.S. Chiad, W. A. Jabbar, N. F. Habubi, “Effects of Annealing on the Electronic Transitions of ZnS Thin Films”, *Journal of Arkansas Academy Science*, vol. 65, pp. 39-42, 2011.
- [23] F. Urbach, “The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids”, *Physical Review*, vol. 92, pp. 1324, 1953.
- [24] A. Aşikoğlu and M. H. Yükselici, “Evolution of the energy band structure in chemical-bath-deposited CdS thin films studied by optical absorption spectroscopy”, *Semiconductor Science and Technology*, vol. 26, pp 055012-055016, 2011.
- [25] N. Revathi, P. Prathap, Y. P. V. Subbaiah and K. T. Ramakrishna Reddy, “Substrate temperature dependent physical properties of In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> films”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 41, pp. 155404-155413, 2008.
- [26] V. Dhanasekaran and T. Mahalingam, “Physical properties evaluation of various substrates coated cupric oxide thin films by dip method”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 539, pp. 50–56, 2012.
- [27] R. Mimouni, K. Boubaker and M. Amlouk, “Investigation of structural and optical properties in Cobalt–Chromium co-doped ZnO thin films within the Lattice Compatibility Theory scope”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 624, pp. 189–194, 2015.

	<b>SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ</b> <i>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</i>		
	<b>e-ISSN: 2147-835X</b> <b>Dergi sayfası: <a href="http://dergipark.gov.tr/saufenbilder">http://dergipark.gov.tr/saufenbilder</a></b>		
	<u>Geliş/Received</u> 03-01-2017 <u>Kabul/Accepted</u> 01-06-2017	<u>Doi</u> 10.16984/saufenbilder.283156	

## Biomedical applications of polyglycolic acid (PGA)

Ersen Göktürk<sup>\*1</sup>, Hüseyin Erdal<sup>2</sup>

### ABSTRACT

Biodegradable polymers have a great potential and widely used in biomedical applications due to their biodegradability and biocompatibility. Biodegradable polymers contain hydrolytically unstable functional groups (such as esters, anhydrides and etc.) in their backbone. These hydrolytically unstable functional groups can be hydrolyzed, or eaten by microorganisms, and degradability happens. Biodegradable polymers can be effectively used for several biomedical applications such as drug delivery, dental, orthopedic and tissue engineering. Polyglycolic acid (PGA) is a desired material for physicians due to its excellent degradation behaviour. However, limited research based on PGA polymers has been studied in biomedical applications due to insolubility of PGA in most of the solvents and rapid degradation of PGA. This review will focus on the improvements made in the development of hydrolytically degradable PGA in biomedical fields.

**Keywords:** Biodegradable polymers, polyglycolic acid (PGA), biomedical applications, biodegradability, biocompatibility

### Poliglikolik Asit' in (PGA) Biyomedikal uygulamaları

#### ÖZ

Biyobozunur polimerler, biyobozunurluk ve biyoyuymululuk özelliklerinden dolayı biyomedikal uygulamalarda büyük potansiyele sahip olup yaygın şekilde kullanılmaktadır. Biyobozunur polimerler yapılarında hidrolitik olarak kararsız fonksiyonel gruplar (örneğin, esterler, anhidritler vd.) içerirler. Bu hidrolitik olarak kararsız gruplar kolayca hidroliz olabilmekte, veya mikroorganizmalar tarafından yenilebilmektedir. Bu sayede polimerlerin bozunması gerçekleşir. Biyobozunur polimerler birçok biyomedikal alanda (örneğin; ilaç salınımı, dişçilik, ortopedi, ve doku mühendisliği) etkili bir biçimde kullanılabilir. Poliglikolik asit (PGA) oldukça iyi bozunma davranışından dolayı tıp alanında yaygın şekilde kullanılan bir materyaldir. Ancak, PGA polimerlerinin biyomedikal uygulamaları alanında sınırlı sayıda araştırma mevcuttur. PGA birçok çözücü içerisinde çözünmemekte ve hızlı bir şekilde bozunmaya uğramaktadır. Bu derleme hidrolitik olarak bozunabilen PGA' nın biyomedikal alanda kullanımındaki yenilikleri açıklayacaktır.

**Anahtar Kelimeler:** Biyobozunur polimerler, poliglikolik asit (PGA), biyomedikal uygulamalar, biyobozunurluk, biyoyuymululuk

<sup>1</sup> Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Hatay – egokturk@mku.edu.tr

<sup>2</sup> Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Hatay – herdalyfa@gmail.com

## 1. INTRODUCTION

In recent years, research into biodegradable and biorenewable plastics to replace petroleum-based products has increased dramatically [1]. Large portions of trash in landfills are mostly petroleum based polymer materials, such as plastic bags and bottles [2]. The degradability of these petroleum based materials takes a very long time, like thousands of years. One of the reasons of increasing global pollution is the expanding use of these non-degradable materials [3]; therefore, a switch from petroleum-based polymers to biodegradable polymers is necessary. The difference between biodegradable and petroleum based polymers is that biodegradable polymers contain hydrolytically unstable functional groups (such as esters, anhydrides, etc.) in their backbone but petroleum based polymers mostly not. Esters, anhydrides, orthoesters and amides have possessed these unstable functional groups. Because of hydrolytically unstable functional groups, these linkages can be hydrolyzed, or eaten by microorganisms, and degradability happens [4]. Degradation rate of any polymer mainly depends on its chemical structure (functionality) and physical properties (morphology, thermal and mechanical properties and etc.). Biodegradable polymers can be effectively used for several biomedical applications such as drug delivery, dental, orthopedic and tissue engineering [5].

All biodegradable polymers can not be used for biomedical applications. There are some important criterias for selecting a material to use it in a pharmaceutical application. Biodegradable materials must have required mechanical properties and degradation time to the needs of the application. The ideal biodegradable material would have following properties to be used in pharmaceutical applications [6,7];

- 1) Biodegradable materials must produce nontoxic degradation products that can be readily resorbed or excreted, and they would be metabolized in the body after fulfilling its purpose with leaving no residues.
- 2) They must have appropriate mechanical properties to be easily processed into the desired form and easily sterilized.
- 3) Their degradation time should be acceptable to accordance with their function.

- 4) They should not cause a sustained inflammatory/toxic response.
- 5) They should also possess appropriate permeability and processability for their intended use.

Nowadays, polyglycolic acid (PGA) is of interest among scientists due to its biodegradability and environmentally safe properties. PGA is the simplest linear aliphatic polyester (Figure 1) and has highly crystalline structure (amorphous-55%) [8]. Its  $T_g$  (glass transition temperature) is around 35-40 °C, and  $T_m$  (melting temperature) ranging from 224-227 °C [9]. There are four main types of processes to produce PGA: polycondensation of glycolic acid, ring-opening polymerization glycolide, solid-state polycondensation of halogenoacetates and Brønsted acid catalyzed polymerization of carbon monoxide and formaldehyde [10]. Polycondensation methods give rise to polymers of low molecular weights; however, higher molecular weights can be obtained via ring-opening polymerization of glycolide, the cyclic dimer form of glycolic acid [10,11].

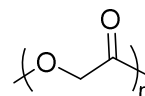


Figure 1. The chemical structure of polyglycolic acid (PGA).

PGA was marketed as the first biodegradable synthetic suture, trade name was DEXON in 1960s [12,13]. Kureha Corporation is currently pursuing PGA for larger scale packaging applications under the trade name Kuredux® [14]. PGA was also offered as an internal bone pin under the name Biofix from 1984 to 1996 [6]. Sutures must have special properties to be conveniently used by surgeons. They must have good knot strength that can be tied, and have better handling characteristics that can be easily placed it where surgeon desires [15]. Fibers of stretched PGA have shown good knot strength, non-toxic behaviour, and absorbability characteristics which are desirable properties of collagen sutures for surgical operations. PGA sutures lose almost 50% of their strength after two weeks and 100% at four weeks. PGA sutures are completely absorbed in 4-6 months [16].

Polyglycolic acid is a desired material for physicians due to its degradation behaviour. As mentioned above, the main reason to have biodegradable devices is to use them as implants

in surgical applications [17]. Biodegradable implants mostly will not require a second surgical operation for removal on the contrary of the stainless steel implants. The second surgical operation potentially causes the psychological stress for patients. In addition to that, after fractured bones were fixated with stainless steel implants, there would be a tendency for re-fracture of the bones during the removal of the implant. When stainless steel implants are used to heal the fractured bone, the load is carried by the implant. However implants prepared from biodegradable materials can degrade and slowly transfer load to the healing bone [18,19]. PGA implants for fracture fixation have indicated no apparent adverse effects on the healing of the fracture. Some complications including minor displacements of fracture (about 10%), inflammatory sinus (about 7%) and fixation failure (about 5%) have been reported for using PGA rods and screws [20,21].

The physical properties and biodegradable behavior of PGA based materials have been studied since 1960s, and these materials have been found as attractive for developing delivery vesicles, grafts and scaffolds for tissue regeneration. The chemical and physical properties of PGA materials can be delineated to address the desired requirements. PGA based materials are expected to be used as fibres and composites to help for healing of tendons, ligaments and bones [22]. In addition to that, PGA polymers are also used in other biomedical applications for resorbable implants in the shape of rod, plate, fibre and beads for bone. PGA exhibits biodegradability, biocompatibility, non-toxicity and ease of fabrication properties [23].

### 1.1. Packaging and Sterilization

Since PGA is hydrolytically unstable under aqueous conditions, moisture must be eliminated during the packaging to prevent degradation. PGA materials should also be sterilized before using them in biomedical applications before the surgical revision to prevent the possible infections and complications by any micro organisms or deleterious materials [22].

$\gamma$ -radiation, ethylene oxide (EtO), plasma etching or electron beam irradiation techniques can be used to sterilize PGA materials. PGA devices should not be sterilized by dry heating and autoclaving, because PGA can be degraded under these conditions. The temperatures above the thermal transition temperatures of PGA can alter

its physical and mechanical properties. A high dose of  $\gamma$ -radiation is also known to decrease in molecular weight of PGA since it causes chain scission in the polymer chain [24].

Ethylene oxide (EtO), a gaseous sterilizing agent, exposure is the common method for the sterilization of PGA. EtO gas can be absorbed into the polymer. Since EtO is a highly toxic gas, the concentration of residual EtO must be reduced to acceptable levels in the PGA implant before the packaging. Therefore, the process takes very long time due to degassing of EtO residue [25].

### 1.2. Degradation

Degradation of the PGA occurs in two phases. In the first phase; water penetrates in the amorphous region and attacks the ester functional groups of the polymer chains. Thus, long polymer chains are converted to shorter chains. In the second phase; shorter chains are attacked by enzymes and metabolized [26]. Polymer degradation rate depends on the following properties [27,28];

- 1) Possessing more hydrophilic repeat units
- 2) Having more hydrophilic, acidic end groups
- 3) Having reactive hydrophilic group in the backbone
- 4) Less crystallinity
- 5) Smaller device size

### 1.3. Biocompatibility

Biocompatibility of a biodegradable polymer depends on its physical properties (such as durability, permeability and degradability) and surface properties (such as hydrophilicity, smoothness and surface energy). Ideal biodegradable polymer implants are not expected to show an inflammatory or toxic response. Degradation products (degradants) must be metabolized in the body after fulfilling its aim with leaving no residue. Degradation of PGA by hydrolysis and esterases generates glycolic acid. Glycolic acid can be either excreted in urine or used to form glycine for further transformations to enter tricarboxylic acid cycle [29].

### 1.4. Tissue Engineering

Tissue engineering is a growing biotechnological area for the aim of the regeneration of diseased tissues or organs. Tissue and organ failure is known to be destructive and costly problems in

medicine [30]. Tissue engineering is potentially an alternative solution for tissue and organ failure by implanting synthetic tissue and organ mimics. This method has an important advantage to reduce the number of operations needed, and results in a shorter recovery time for patients [31].

Biocompatible scaffolds are attracted more attention for tissue engineering due to their porous and degradable structures. Scaffolds can be produced from using either natural materials (including starch, chitin/chitosan, alginate and etc.) or synthetic polymers (polyglycolic acid, polylactic acid and etc.) [32].

A scaffold can be used to culture and seed the cell populations and it accommodates to grow and proliferate new cells in three dimensions. In order to repair damaged tissues, the scaffold should selectively interact with the target cells in surrounding tissues. Scaffolds must possess essential physical properties including high porosity, uniform porous structure, large surface area and pore size. Degradation ability in response to enzymes released by cells is also required for the scaffolds to progress tissue repair [33-35]. Molecular weight, crystallinity and geometry affect the degradation rate of the polymer [36]. As mentioned previously, tissue scaffolds must also be sterilized to prevent infection in the body [37].

### 1.5. Drug Delivery Systems

Controlled drug delivery systems are one of the most rapidly expanding areas in biochemical applications, and biodegradable materials have been extensively researched in the area of controlled release of drugs. Biopolymers and drug delivery systems provide improvement for the efficiency of drug formulations and treatments. These systems generally use synthetic biodegradable polymers as drug carriers [38]. Many synthetic biodegradable polymers, including polyesters, polycarbonates, polyphosphazenes, polyanhydrides and etc., have been studied for their usage as a drug release matrix. Natural polymers have some drawbacks to be able to use for drug delivery systems. One of the biggest problems for natural polymers is microbial contamination. The natural polymers possess 10% or more moisture, therefore there is always a chance for microbial contamination when they are exposed to the environment [39]. However, biodegradable polymers are more convenient to use them as drug carriers. They provide localized and sustained drug delivery,

steady release rate of drug with time, and stabilization of drug [40].

Traditional drug delivery methods using pills or injection is not suitable and not preferred for new protein, DNA, and other therapies [41,42]. Controlled release of drugs has been achieved using biodegradable polymer matrix which encapsulate drugs and release them by diffusion and polymer erosion [43]. Advantages of controlled drug delivery systems over traditional drug delivery are explained below [39,44,45]:

- 1) Occurrence of undesired side effects and toxicity is reduced
- 2) Usage of the drug is better and dosage application is decreased
- 3) Drug concentration in the circulation is sustained
- 4) Patient compliance is better
- 5) Therapeutic effect is more reliable

Biodegradable polymeric implants have mainly a triphasic release pattern; the first initial phase, the diffusional phase, and the final phase. The initial phase consisted of the rapid release of the drugs deposited on the surface of the matrix. The diffusional phase has been resulted in slowly released drugs by the degradation of polymer. The final stage is considered as suddenly occurred release of the drugs due to swelling and disintegration of the matrix. Drug release rate depends on the molecular weight of the polymer, the surface area of the matrix, and drug loads [46-49].

PGA as a degradable polymer can also be used in drug delivery systems. Since ester bonds in PGA backbone can be cleaved under physiological conditions (around pH 7.4), PGA has a special interest in drug delivery applications [50]. Polymers used for controlled drug delivery systems should provide following properties [39];

- 1) Versatility
- 2) Wide range of mechanical, physical and chemical properties
- 3) Non-toxic and good mechanical strength
- 4) Inert to host tissue and compatible with environment.
- 5) Inexpensive and easy to construct

## 2. CONCLUSION

In conclusion, PGA polymers have a big potential in biomedical applications by replacing traditional polymers. PGA in the fields of pharmaceutical and orthopedic applications appears to be very promising. PGA can also contribute in formation of composites, and blends to obtain different properties for different applications especially for drug delivery systems. The use of PGA based biodegradable implants is also expected to grow for development of supplement traditional treatments.

## ACKNOWLEDGMENTS

Ersen Göktürk would like to thank the Scientific and Technological Research Council of Turkey (TUBİTAK) (Project No: 115Z482) for the financial support.

## REFERENCES



- [1] M. Kolybaba, L. G. Tabil, S. Panigrahi, W. J. Crerar, T. Powell, and B. Wang. (2003). Biodegradable Polymers: Past, Present, and Future. Presented at the American Society of Agricultural Engineers (ASAE), Paper Number: RRV03-0007. [online]. Available: [http://www.biodeg.net/fichiers/Biodegradable%20Polymers%20Past,%20Present,%20and%20Future%20\(Eng\).pdf](http://www.biodeg.net/fichiers/Biodegradable%20Polymers%20Past,%20Present,%20and%20Future%20(Eng).pdf).
- [2] C. K. Williams. (13 July 2007). Synthesis of functionalized biodegradable polyesters. *Chem. Soc. Rev.* [online]. 36, pp.1573–1580. Available: <http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLandi ng/2007/CS/b614342n#!divAbstract>.
- [3] N. Lucas, C. Bienaime, C. Belloy, M. Queneudec, F. Silvestre, and J. E. Nava-Saucedo. (September 2008). Polymer biodegradation: mechanisms and estimation techniques. *Chemosphere.* [online]. 73(4), pp. 429–442. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/artic le/pii/S0045653508008333>.
- [4] E. Piskin. (1995). Biodegradable polymers as biomaterials. *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* [online]. 6(9), pp. 775-795. Available: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.116 3/156856295X00175?journalCode=tbsp20>.
- [5] V. Singh and M. Tiwari. (25 September 2010). Structure-Processing-Property Relationship of Poly(Glycolic Acid) for Drug Delivery Systems 1:Synthesis and Catalysis. *Int. J. of Polym. Sci.* [online]. Article ID 652719:23 pages. Available: <https://www.hindawi.com/journals/ijps/201 0/652719/>.
- [6] B. D. Ulery, L. S. Nair, and C. T. Laurencin. (15 June 2011). Biomedical applications of biodegradable polymers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics.* [online]. 49(12), pp. 832–864. Available: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ polb.22259/abstract>.
- [7] A. W. Lloyd. (February 2002). Interfacial bioengineering to enhance surface biocompatibility. *Med. Device Technol.* [online]. 13(1), pp. 18–21. Available: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/119 21776>.
- [8] I. Vroman and L. Tighzert. (1 April 2009). Biodegradable Polymers. *Materials.* [online]. 2(2), pp. 307-344. doi:10.3390/ma2020307. Available: <http://www.mdpi.com/1996-1944/2/2/307>.
- [9] J. Middleton and A. Tipton. (1 March 1998). Synthetic biodegradable polymers as medical devices. *MDDI medical device and diagnostic industry news products and suppliers.* [online]. Available: <http://www.mddionline.com/article/syntheti c-biodegradable-polymers-medical-devices>.
- [10] E. Göktürk, A. G. Pemba, and S. A. Miller. (28 April 2015). Polyglycolic acid from the direct polymerization of renewable C1 feedstocks. *Polym. Chem.* [online]. 6, pp. 3918–3925. Available: <http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLandi ng/2015/PY/c5py00230c#!divAbstract>.
- [11] P. Dobrzynski, J. Kasperczyk, and B. Maciej. (18 June 1999). Application of Calcium Acetylacetonate to the Polymerization of Glycolide and Copolymerization of Glycolide with  $\epsilon$ -Caprolactone and L-Lactide. *Macromolecules.* [online]. 32(14), pp. 4735–4737. Available: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma9819 69z>.

- [12] E. J. Frazza and E. E. Schmitt. (March 1971). A new absorbable suture. *J. Biomed. Mater. Res.* [online]. 5(2), pp. 43-58. Available: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jbm.820050207/abstract>.
- [13] A. R. Katz and R. J. Turner. (October 1970). Evaluation of tensile and absorption properties of polyglycolic acid sutures. *Surg. Gynecol. Obstet.* [online]. 131(4), pp. 701–716. Available: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/5458531>.
- [14] Kuredux Polyglycolic Acid (PGA) Resin, A New Polymer Option, [online]. Available: <http://www.kureha.com/product-groups/pga.htm>.
- [15] E. E. Schmitt and R. A. Polistina. (10 January 1967). Surgical sutures. US patent 3,297,033. [online]. Available: <https://docs.google.com/viewer?url=patentimages.storage.googleapis.com/pdfs/US3297033.pdf>.
- [16] S. W. Shalaby and R. A. Johnson, “Synthetic absorbable polyesters”, *Biomedical polymers: Designed to degrade systems*, S. W. Shalaby, Ed. New York: Hanser, 1994, pp.1-34.
- [17] J. Fu, J. Fiegel and J. Hanes. (25 August 2004). Synthesis and Characterization of PEG-Based Ether–Anhydride Terpolymers: Novel Polymers for Controlled Drug Delivery. *Macromolecules.* [online]. 37(19), pp. 7174–7180. Available: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma049853s>.
- [18] O. Bostman, E. Hirvensalo, S. Vainionpaa, A. Makela, K. Vihtonen, P. Tormala, and P. Rokkanen. (January 1989). Ankle fractures treated using biodegradable internal fixation. *Clin. Orthop. Related Res.* [online]. 238, pp. 195-203. Available: [http://journals.lww.com/corr/Abstract/1989/01000/Ankle\\_Fractures\\_Treated\\_Using\\_Biodegradable.28.aspx](http://journals.lww.com/corr/Abstract/1989/01000/Ankle_Fractures_Treated_Using_Biodegradable.28.aspx).
- [19] O. Bostman, E. Hirvensalo, S. Vainionpaa, K. Vihtonen, P. Tormala, and P. Rokkanen. (1990). Degradable polyglycolide rods for the internal fixation of displaced bimalleolar fractures. *Int. Orthop. (SICOT).* [online]. 14(1), pp: 1-8. Available: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/2160439>.
- [20] E. Hirvensalo. (October 1989). Fracture fixation with biodegradable rods. Forty-one cases of severe ankle fractures. *Acta Orthop. Stand.* [online]. 60(5), pp. 601-606. Available: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/2557718>.
- [21] O. Bostman, E. Hirvensalo, J. Makinen, and P. Rokkanen. (July 1990). Foreign-body reactions to fracture fixation implants of biodegradable synthetic polymers. *J Bone Joint Surg.* [online]. 72(4), pp. 592-596. Available: <http://www.bjj.boneandjoint.org.uk/content/jbjsbr/72-B/4/592.full.pdf>.
- [22] K. A. Athanasiou, G. G. Niederauer, and C. M. Agrawal. (January 1996). Sterilization, toxicity, biocompatibility and clinical applications of polylactic acid/ polyglycolic acid copolymers. *Biomaterials.* [online]. 17(2), pp. 93-102. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0142961296857541>.
- [23] B. K. Behera. (25 November 2013). Pharmaceutical Applications of Lactides and Glycolides: A Review. *Journal of Medical and Pharmaceutical Innovation.* [online]. 1(1), pp. 1-5. Available: <http://www.jmedpharm.com/index.php?journal=JMPI&page=article&op=view&path%5B%5D=4>.
- [24] D. Gilding and A. M. Reed. (December 1979). Biodegradable polymers for use in surgery-polyglycolic/poly(lactic acid) homo- and copolymers: 1. *Polymer.* [online]. 20(12), pp. 1459-1464. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0032386179900090>.
- [25] I. P. Matthews, C. Gibson, and A. H. Samuel. (13 September 1989). Enhancement of the kinetics of the aeration of ethylene oxide sterilized polymers using microwave radiation. *J. Biomed. Mater. Res.* [online]. 23(2), pp. 143-156. Available: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jbm.820230202/pdf>.
- [26] Y. Chen, L. Tan, L. Chen, Y. Yang, and X. Wang. (June 2008). Study on Biodegradable Aromatic/Aliphatic Copolyesters. *Brazilian*

- Journal of Chemical Engineering*. [online]. 25(02), pp. 321-335. Available: <http://www.scielo.br/pdf/bjce/v25n2/a11v25n2.pdf>.
- [27] S. D. Andrew, G. C. Phil, and K. G. Marra. (August 2001). The influence of polymer blend composition on the degradation of polymer/hydroxyapatite biomaterials. *J. Mater. Sci: Mater. Med.* [online]. 12(8), pp. 673–677. Available: <http://link.springer.com/article/10.1023/A:1011204106373>.
- [28] W. Heidemann, S. Jeschkeit, K. Ruffieux, J. H. Fischer, M. Wagner, G. Kruger, and et al. (September 2001). Degradation of poly(D,L)lactide implants with or without addition of calciumphosphates in vivo. *Biomaterials*. [online]. 22(17), pp. 2371–2381. Available: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11511034>.
- [29] J. C. Middleton and A. J. Tipton. (1 December 2000). Synthetic biodegradable polymers as orthopedic devices. *Biomaterials*. [online]. 21(23), pp. 2335-2346. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142961200001010>.
- [30] J. R. Fuchs, B. A. Nasser, and J. P. Vacanti. (August 2001). Tissue engineering: a 21st century solution to surgical reconstruction. *Ann Thorac Surg*. [online]. 72(2), pp. 577-591. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000349750102820X>.
- [31] A. Persidis. (1999). Tissue engineering. *Nat. Biotechnol.* [online]. 17(5), pp. 508-510. Available: [http://www.nature.com/nbt/journal/v17/n5/full/nbt0599\\_508.html](http://www.nature.com/nbt/journal/v17/n5/full/nbt0599_508.html).
- [32] L. G. Griffith and G. Naughton. (08 February 2002). Tissue engineering—current challenges and expanding opportunities. *Science*. [online]. 295(5557), pp. 1009-1014. Available: <http://science.sciencemag.org/content/295/5/557/1009.full>.
- [33] L. G. Cima, J. P. Vacanti, C. Vacanti, D. Ingber, D. Mooney, and R. Langer. (1 May 1991). Tissue engineering by cell transplantation using degradable polymer substrates. *J. Biomech. Eng.* [online]. 113(2), pp. 143-151. Available: <http://biomechanical.asmedigitalcollection.asme.org/article.aspx?articleid=1398574>.
- [34] A. G. Mikos, Y. Bao, L. G. Cima, D. E. Ingber, J. P. Vacanti, and R. Langer. (September 1993). Preparation of poly(glycolic acid) bonded fiber structures for cell attachment and transplantation. *J. Biomed. Mater. Res.* [online]. 27(2), pp. 183-189. Available: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jbm.820270207/pdf>.
- [35] K. Rezwana, Q. Z. Chena, J. J. Blakera, and A. R. Boccaccinia. (June 2006). Biodegradable and bioactive porous polymer/inorganic composite scaffolds for bone tissue engineering. *Biomaterials*. [online]. 27(18), pp. 3413–3431. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142961206001232>.
- [36] S. Joji, H. Muneshige, and Y. Ikuta. (October 1999). Experimental study of mechanical microvascular anastomosis with new biodegradable ring device. *British Journal of Plastic Surgery*. [online]. 52(7), pp. 559–564. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0007122699931314>.
- [37] E. L. Chaikof, H. Matthew, J. Kohn, A. G. Mikos, G. D. Prestwich, and C. M. Yip. (June 2002). Biomaterials and scaffolds in reparative medicine. *Ann NY Acad Sci*. [online]. 961, pp. 96–105. Available: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1749-6632.2002.tb03057.x/abstract>.
- [38] O. C. Farokhzad, J. D. Dimitrakov, J. M. Karp, A. Khademhosseini, M. R. Freeman, and R. Langer. (September 2006). Drug Delivery Systems in Urology-Getting “Smarter”. *Urology*. [online]. 68(3), pp. 463–469. doi:10.1016/j.urology.2006.03.069. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0090429506004997>.
- [39] A. J. Gavasane and H. A. Pawar. (22 September 2014). Synthetic Biodegradable Polymers Used in Controlled Drug Delivery System: An Overview. *Clinical Pharmacology & Biopharmaceutics*. [online]. 3(2), pp. 1-7. Available:



- <https://www.omicsgroup.org/journals/synthetic-biodegradable-polymers-used-in-controlled-drug-delivery-system-2167-065X.1000121.php?aid=31480>.
- [40] V. B. Kotwal, M. Saifee, N. Inamdar, and K. Bhise. (2007). Biodegradable polymers: Which, when and why?. *Indian Journal of Pharmaceutical Sciences*. [online]. 69(5), pp. 616-625. Available: <http://www.ijpsonline.com/articles/biodegradable-polymers-which-when-and-why.html>.
- [41] R. Langer. (30 April 1998). Drug delivery and targeting. *Nature*. [online]. 392(6679), pp. 5-10. Available: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/9579855>.
- [42] H. Rosen and T. Acribat. (May 2005). The rise and rise of drug delivery. *Nat. Rev. Drug Discov*. [online]. 4, pp. 381-385. Available: <http://www.nature.com/nrd/journal/v4/n5/full/nrd1721.html>.
- [43] J. H. Park, M. G. Allen, and M. R. Prausnitz. (May 2006). Polymer Microneedles for controlled-release drug delivery. *Pharmaceutical Research*. [online]. 23(5), pp. 1008-1019. Doi:10.1007/s11095-006-0028-9. Available: <http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs11095-006-0028-9>.
- [44] S. Kempe, H. Metz, and K. Mäder. (24 September 2008). Do in situ forming PLG/NMP implants behave similar in vitro and in vivo? A non-invasive and quantitative EPR investigation on the mechanisms of the implant formation process. *Journal of Controlled Release*. [online]. 130(3), pp. 220-225. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168365908003386>.
- [45] M. R. Shaik, M. Korsapati, and D. Panati. (24 November 2012). Polymers in Controlled Drug Delivery Systems. *International Journal of Pharma Sciences*. [online]. 2(4), pp. 112-116. Available: <http://ijps.aizeonpublishers.net/content/2012/4/ijps112-116.pdf>.
- [46] M. D. T. Yasukawa, H. Kimurab, Y. Tabatac, and Y. Ogurab. (31 October 2001). Biodegradable scleral plugs for vitreoretinal drug delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews*. [online]. 52(1), pp. 25-36. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169409X01001922>.
- [47] C. G. Pitt, M. M. Gratzl, A. R. Jeffcoat, R. Zweidinger, and A. Schindler. (December 1979). Sustained drug delivery systems. II. Factors affecting release rates from poly( $\epsilon$ -caprolactone) and related biodegradable polymers. *J. Pharm. Sci*. [online]. 68(12), pp. 1534-1538. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022354915429557>.
- [48] M. S. Hora, R. K. Rana, J. H. Nunberg, T. R. Tice, R. M. Gilley, and M. E. Hudson. (November 1990). Release of human serum albumin from poly(lactide-co-glycolide) microspheres. *Pharm. Res*. [online]. 7(11), pp. 1190-1194. Available: <http://link.springer.com/article/10.1023/A:1015948829632>.
- [49] L. M. Sanders, J. S. Kent, G. I. Mcrae, B. H. Vickery, T. R. Tice, and D. H. Lewis. (September 1984). Controlled release of a luteinizing hormone-releasing hormone analogue from poly(D,L-lactide-co-glycolide) microspheres. *J. Pharm. Sci*. [online]. 73(9), pp. 1294-1297. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022354915463154>.
- [50] D. A. Wood. (November 1980). Biodegradable drug delivery systems. *International Journal of Pharmaceutics*. [online]. 7(1), pp. 1-18. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0378517380900940>.

	<b>SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ</b> <i>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</i>		
	e-ISSN: 2147-835X Dergi sayfası: <a href="http://dergipark.gov.tr/saufenbilder">http://dergipark.gov.tr/saufenbilder</a>		
	<u>Geliş/Received</u> 08-09-2017 <u>Kabul/Accepted</u> 08-06-2017	<u>Doi</u> 10.16984/saufenbilder.337281	

## Fotonik kristallerde yüzey kipleri özelliklerini kullanarak bağlaştırıcı, demet bölücü ve algılayıcı tasarımları

Fulya Bağcı<sup>\*1</sup>, Barış Akaoglu<sup>1</sup>

### ÖZ

Bu çalışmada Silisyum fotonik kristallerde yüzey düzeni değişikliği yaratılarak, elektromanyetik dalgaların hava ortamından dalga kılavuzuna bağlaşma özellikleri iyileştirilmiş ve fotonik kristal dalga kılavuzu çıkışından havaya demet saçılım profilleri incelenerek odaklayıcı, 1×2 ve 1×3'lük demet bölücüler tasarlanmıştır. Fotonik kristal giriş yüzeyine Silisyum çubuklardan oluşan yüzey tabakası ve kırınım ağı tabakası eklendiğinde, elektromanyetik dalgaların yüzey tabakasıyla oluşturulmuş olan yüzey kipine bağlaşma verimliliğinin arttığı gözlemlenmiştir. Fotonik kristal dalga kılavuzu çıkış yüzeyinde dalga kılavuzunu çevreleyen Silisyum çubuklarda yarıçap değişimi ve nokta kusurları oluşturulduğunda elektromanyetik dalgaların odaklanabildiği veya eşit güçlerde saçılabildiği görülmüştür. İlk defa bu çalışma ile yarıçap değişimi kademeli olarak oluşturulduğunda istenmeyen yan lobların şiddetinde azalma tespit edilmiştir. Ayrıca fotonik kristal dalga kılavuzu çıkış yüzeyindeki belirli periyottaki çubuklarda kırılma indisi değişimi yaratılarak kırılma indisi sensörü uygulamasına yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Yüzey düzeni değiştirilmiş fotonik kristal, yüzey kipi, enine elektrik ve enine manyetik dalgalar, odaklayıcı, demet bölücü, algılayıcı

## Coupler, beam splitter and Sensor designs by using the properties of surface modes in photonic crystals

### ABSTRACT

In this study, coupling properties of electromagnetic waves from air medium to waveguide are improved by creating surface corrugation in silicon photonic crystals and a focuser, 1×2 and 1×3 beam splitters are designed by examining beam scattering properties from photonic crystal waveguide exit to air. When a surface layer and a diffraction grating layer consisting of silicon rods are added to the input surface of photonic crystals, it has been observed that, the surface mode coupling efficiency of electromagnetic waves increases. It has been obtained that when radius variation and point defects are formed in the silicon rods surrounding the waveguide at the exit surface of the photonic crystal waveguide, electromagnetic waves can be focused or scattered at equal powers. For the first time by this study a decrease in the intensity of unwanted side lobes has been detected when radial change is gradually established. In addition, studies

\* Sorumlu Yazar / Corresponding Author

<sup>1</sup> Ankara Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Bölümü, Ankara, Türkiye – [fbagci@eng.ankara.edu.tr](mailto:fbagci@eng.ankara.edu.tr)

regarding a refractive index sensor have been carried out by creating a change in the refraction index at the rods located in a certain periodicity at the exit surface of the photonic crystal waveguide.

**Keywords:** Surface corrugated photonic crystals, surface mode, transverse electric and transverse magnetic waves, focuser, beam splitter, sensor

## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Dalga boyu altı bir metalik yarıktan geçerken ışık çok kez kırınımına uğradığından iletim çok azdır. Fakat metalik yarık periyodik bir desen alacak şekilde tasarlandığında üretilen yüzey plazmonlarının etkisiyle iletimin arttığı geçmişte çok sayıda araştırmacı tarafından ispat edilmiştir [1], [2], [3]. 2004 senesinde Moreno *vd.* metallerde gözlenen bu olgunun fotonik kristallerde de benzer karşılığı olduğunu göstermiştir [4]. Fotonik kristal yüzeyinde uygun yüzey değişikliği yaratıldığında fotonik kristal dilimlerde oluşturulan slitlerde artan iletimin sağlandığı, fotonik kristal dalga kılavuzu (FKD) çıkışında ise ışıma etkisi yaratıldığı gözlemlenmiştir [4]. Bu bağlamda oluklu yüzeydeki bir metalik film ile yüzey düzeni değiştirilmiş bir fotonik kristalin her ikisi de benzer özellik taşımaktadır. Her iki yüzeyde de yüzey üzerinde yerleşmiş elektromanyetik kipler desteklenmektedir [5]. Bu bulgunun sonrasında fotonik kristal dalga kılavuzunun yüzey düzeni değiştirilmiş yapılarıdaki ışıma etkisi üzerine teorik ve deneysel olarak çok sayıda çalışma gerçekleştirilmiştir.

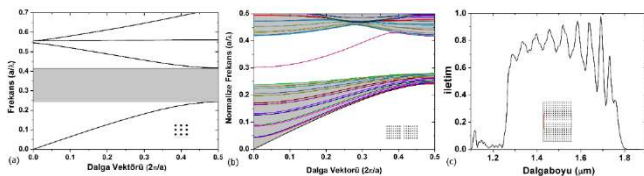
Kuple kip teorisini kullanarak yüzey kiplerinin yardımıyla bir fotonik kristal T-eklem dalga kılavuzu [6] ve  $1 \times 4$  demet bölücü [7] tasarımları gerçekleştirilmiştir. Erim *vd.* fotonik kristalin yüzeyinde kusurlu saçıcılar kullanarak sayısal modelleme ile biyo-sensör [8] ve enine-elektrik (TE) ve enine-manyetik (TM) dalgalar için aynı frekansta yüzey kipini destekleyen, kutupluluktan bağımsız bir fotonik kristal dalga kılavuzu tasarlanmıştır [9]. Metal ile iki boyutlu fotonik kristal arayüzündeki [10] veya iki farklı iki boyutlu fotonik kristaller arasındaki arayüzdeki [11] yüzey kipleri kullanılarak bağlaşım özellikleri iyileştirilmiştir. Dielektrik-fotonik kristal arayüzey özellikleri değiştirilerek frekans ile ışıma yönü değiştirilebilen demet tarayıcı bir fotonik kristal tasarlanmış ve frekansla demet tarama özelliği deneysel olarak gösterilmiştir [12]. Dalga kılavuzunun her iki yanındaki periyodikliğin farklı olması ile demet kılavuz ekseninden farklı doğrultularda yönlendirilmiştir [12].

Metalik yüzeylerdeki yüzey plazmonlarına benzer şekilde, fotonik kristal ile bir başka ortam arasında yerleşen elektromanyetik dalgalara “yüzey dalgaları” denilmektedir. Fotonik kristal yüzeyleri uygun biçimde sonlandırılarak yüzey dalgaları desteklenebilir. Buna ek olarak bant aralığı içerisindeki frekanslarda gelen dalgalar için fotonik kristaller bir ayna görevi görerek bu frekanslardaki dalgaları yansıtmaktadır. Normal FKD’ları yüzey dalgaları barındırmamaktadır. Bu yüzden demetin yönlendirilmesi yüzey dalgasının oluşturulması ile mümkündür. FK yüzeyleri farklı bir madde ile sonlandırılarak yüzey dalgaları oluşturulmuştur [4], [13]. Fakat yüzey dalgasının yüzeye paralel dalga vektörü  $k_{//}$ ,  $\omega/c$  oranından küçük olduğundan yüzey kipini ilerleyen kipe bağlaştırmak için çıkış yüzeyindeki fotonik kristalin şekli veya periyodu değiştirilmiştir [14], [15]. Yüzey düzeni değişikliği yaratmak için Chen *vd.* [16] FKD çıkış yüzeyindeki tek sıradaki silindir çubukların yarıçapını ve kırılma indisini azaltmıştır. Çıkış yüzeyindeki örgü periyodunu değiştirerek odak noktasının kaydığını ve FKD çıkışında asimetri oluşturularak farklı doğrultularda odaklanmayı göstermişlerdir [16]. Fotonik kristal içerisinde farklı kırılma indisli çubuklar yerleştirilmesi pratikte kolay değildir. Ayrıca bu çalışmada FKD çıkışında demetin bölünmesi üzerine bir inceleme yapılmamıştır.

Bu çalışmada fotonik bant aralığı ve yüzey kipleri etkilerinden aynı anda yararlanılarak hava içinde kare örgülü Si dielektrik çubuklardan oluşan bir fotonik kristal yapısı için bir bağlaştırmacı ve demet bölücü tasarlanmıştır. Bu amaçla sayısal modelleme ile fotonik kristal dalga kılavuzu yüzeyinde yüzey kusurları oluşturularak meydana gelen yüzey kiplerinden yararlanılmıştır. Yüzey kusurları FKD girişine yerleştirilerek ışık  $1.5 \mu\text{m}$ 'de dalga kılavuzuna daha verimli bağlaştırmıştır. Yüzey kusurları FKD çıkışına yerleştirilerek ise farklı tasarımlarla gelen ışık demetinin odaklanması, eşit güçte olarak ikiye veya üçe ayrılması veya kırılma indisi değişimi ile iletim frekansının kaydırılması gerçekleştirilmiştir. Tasarlanan bu yapıların entegre optik devrelerde yüksek uygulama potansiyeli bulunmaktadır.

## 2. MATERYAL VE METOD (MATERIAL AND METHOD)

Hava içerisinde Si dielektrik çubuklar 540 nm aralıklarla kare örgüde dizilerek bir fotonik kristal yapısı oluşturulmuştur ( $n_{Si}=3.47$ , örgü sabiti,  $a=540$  nm). Bu noktada şu unutulmamalıdır ki uygun kırılma indisi kullanılarak bu çalışma GaAs, GaInP, InGaAsP gibi malzemelere göre de tasarlanabilir. Dielektrik çubukların yarıçapı 108 nm olduğunda ( $r=0.2a$ )  $1.3 \mu\text{m}$  ( $0.417(a/\lambda)$ ) ile  $2.20 \mu\text{m}$  ( $0.245(a/\lambda)$ ) arasında TM kutuplu dalgalar için bir fotonik bant aralığı oluşmaktadır. Bu fotonik kristal içerisinde bir çizgi kusuru oluşturularak bant aralığı içerisinde kılavuzlanmış bir kip yaratılmıştır. Kare örgülü fotonik kristalin bant diyagramı Şekil 1(a)'da, dalga kılavuzunun bant diyagramı ise Şekil 1(b)'de gösterilmiştir.  $1.285 \mu\text{m}$  ( $0.42(a/\lambda)$ ) ile  $1.8 \mu\text{m}$  ( $0.3(a/\lambda)$ ) arasında değişen dalga boylarında bir kılavuzlanmış bant olduğu Şekil 1(b)'deki bant diyagramından anlaşılmaktadır. Fotonik kristal dalga kılavuzunun zamanda sonlu farklar yöntemi (FDTD) ile hesaplanan iletim spektrumu fotonik kristal dalga kılavuzunun düzlem dalga açılımı yöntemiyle hesaplanan bant diyagramı ile oldukça uyumludur. 15 Si çubuklu bir fotonik kristal yapısında çizgi kusuru oluşturularak elde edilen dalga kılavuzu yapısında Şekil 1(c)'de gösterildiği gibi bant aralığı içinde  $1.25 \mu\text{m}$  ile  $1.8 \mu\text{m}$  arasında iletim gözlenmektedir.

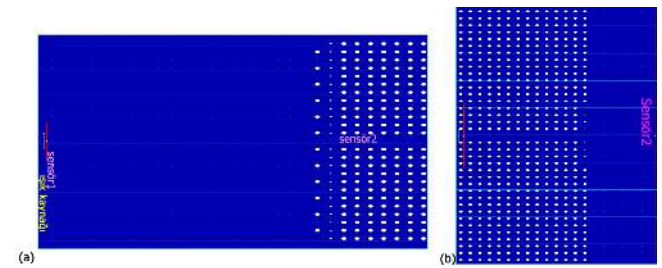


Şekil 1(a)  $r=0.2a$  yarıçaplı Si çubuklu fotonik kristal kare örgünün, (b) fotonik kristal dalga kılavuzunun bant diyagramları, (c) fotonik kristal dalga kılavuzunun iletim spektrumu (Band diagrams of (a) square lattice  $r=0.2a$  Si rod photonic crystals, (b) photonic crystal waveguide, (c) transmission spectrum of photonic crystal waveguide).

Çalışmamızda fotonik bant aralıklarının hesaplanmasında düzlem dalga açılım yöntemini kullanan açık kaynak MPB paket programı kullanılmıştır [17]. Çözünürlük süper hücrenin uzun kenarı boyunca  $a/64$ , bir örgü periyodu olan kenar boyunca ise doğrultuda ise  $a/32$  olarak alınmıştır. İletim eğrilerinin, çalışmamızın demet bölücü kısmında hava tabakası sonundaki sensör boyunca net akı grafiklerinin elde edilmesinde ise PhotonD, CrystalWave ticari fotonik kristal benzetim programının FDTD modülü kullanılmıştır [18]. Elektromanyetik akı olarak

sensör alanından geçen elektrik alan hesaplanmaktadır. Net akı, iletimden yani sensöre pozitif yönde ulaşan elektromanyetik akıdan negatif elektromanyetik akının yani sensöre negatif yönde ulaşan yansıma kaynaklı akının çıkarılmasıyla elde edilmektedir.

Bu çalışma fotonik kristal dalga kılavuzu yapısının girişinde ve çıkışında yüzey kusurları oluşturulması bakımından bağlaştırıcı ve demet bölücü tasarımı olarak ikiye ayrılmaktadır. Bağlaştırıcı tasarımında serbest hava alanından dalga kılavuzuna, demet bölücü tasarımında ise dalga kılavuzundan serbest hava alanına ışığın bağlaşma verimliliği ve farklı bağlaşma konfüğürasyonları incelenmiştir. Bağlaştırıcı tasarımında kullanılan benzetim ortamı yapısı Şekil 2(a)'da, demet bölücü tasarımında kullanılan yapı ise Şekil 2(b)'de gösterilmektedir.



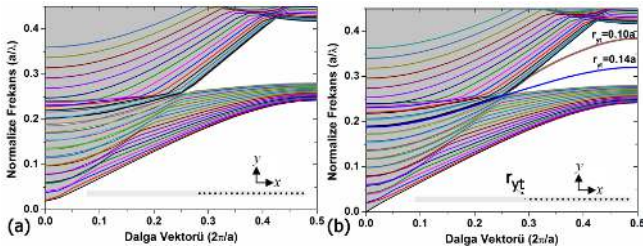
Şekil 2(a) Bağlaştırıcı tasarımında kullanılan benzetim ortamı yapısı, (b) demet bölücü tasarımında kullanılan benzetim ortamı yapısı. Mavi renk hava ortamını göstermektedir. (Simulation environment used for (a) coupler design, (b) beam splitter design)

## 3. BULGULAR (RESULTS)

### 3.1. Fotonik Kristal Dalga Kılavuzuna Işığın Bağlaşdırılması (Coupling of Light to Photonic Crystal Waveguide)

Serbest hava alanından fotonik kristal dalga kılavuzuna ışığın bağlaşması esnasında saçılmadan ötürü oldukça kayıp meydana gelmektedir. Bağlaşım verimliliğini artırmak için yüzey kiplerinden yararlanılabilir. Bu amaçla fotonik kristal bant aralığı içerisinde yüzey kipleri yaratılmalıdır. Örgü yarıçapından daha küçük yarıçaplı Si çubuklardan oluşan bir kusur tabakası fotonik kristalin önüne eklenerek yüzey kipi oluşup oluşmadığı araştırılmıştır. Bu amaçla  $x$  ekseninde  $40a$ ,  $y$  ekseninde  $1a$  boyutlarında dikdörtgen biçiminde bir süper hücre kullanılmış,  $x$  eksenindeki  $20a$  kadarlık mesafe serbest hava alanı bırakılarak ardına bir kusurlu çubuk ve 18 tane kusursuz Si fotonik kristal örgü çubukları eklenmiştir. Yüzeye kusurlu çubuklar eklenmemiş

ve eklenmiş fotonik kristal bant yapıları sırasıyla Şekil 3(a) ve (b)'de, kullanılan süper hücre yapıları ise grafikler içerisinde belirtilmiştir. Fotonik kristal yapısında yüzey tabakası ( $\gamma t$ ) eklenmediğinde beklenildiği gibi bant aralığı içerisinde yüzey kipi yoktur.  $r=0.20a$  yarıçaplı olan kare fotonik kristal örgüsüne  $r_{\gamma t}=0.10a$  yarıçaplı çubuklardan oluşan yüzey tabakası eklendiğinde  $k=0.5(2\pi/a)$ 'da  $0.38(a/\lambda)$  frekansında,  $r=0.14a$  yarıçaplı çubuklardan oluşan yüzey tabakası eklendiğinde ise  $0.34(a/\lambda)$  normalize frekansta yüzey kipleri oluşmaktadır.  $r=0.18a$  yarıçaplı çubuklardan oluşan yüzey tabakası eklendiğinde ise yüzey kipi oluşmamaktadır. Çalışmamızda yüzey kipi oluşturmak için  $r=0.10a$  yarıçaplı Si çubuklar kullanılmıştır.

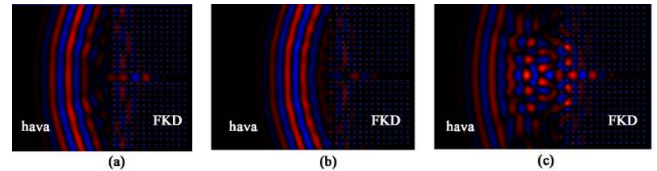


Şekil 3(a) Hava ve fotonik kristalden oluşan yapının dağıtım grafiği, (b) hava ve yüzey kusurlu fotonik kristale sahip yapının dağıtım grafiği. (Dispersion graph of the structure consisting of (a) air and photonic crystal, (b) air and surface corrugated photonic crystal)

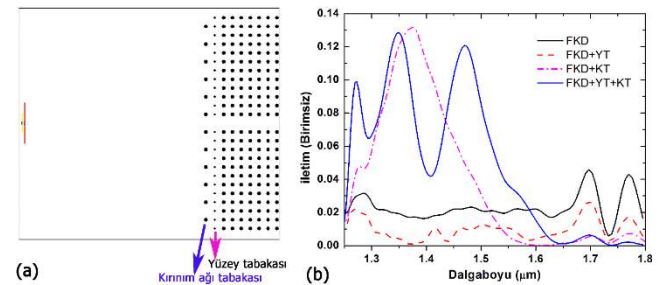
FKD yapısının  $20a$  kadar soluna merkeze  $1.5 \mu m$  dalga boyunda bir düzlem dalga kaynak yerleştirilerek, hava tabakasından sonra ilk durumda FKD, ikinci durumda ise  $r=0.1a$  yarıçaplı Si çubuklardan sonra (yüzey tabakası) FKD eklenmiş ve yapılarında ilerleyen düzlem dalga görüntüleri sırasıyla Şekil 4(a) ve (b)'de verilmiştir. FKD yapısı önüne kusurlu çubuklardan oluşan yüzey tabakası eklenmediğinde düzlem dalga tamamen FKD'nun ilk tabakasından yansımaya uğramaktadır. Yüzey tabakası eklendiğinde ise yüzey tabakasını oluşturan Si çubuklardan yansımaya uğramaktadır. Havada ilerleyen düzlem dalgayı FKD içerisine bağlaştırmak için yüzey tabakası önüne bir kırınım ağı tabakası eklenmelidir. Sadece sıfırıncı ve birinci dereceden kırınımların oluşabilmesi için çalışma dalga boyu merkezi (çalışmamızda  $1.5 \mu m$ ),  $d_g$  kırınım ağı periyodu olmak üzere,  $2d_g/3$  ile  $2d_g$  arasında seçilmelidir [19]. Örgü periyodu fotonik kristal örgü periyodunun iki katı,  $a=0.108 \mu m$  ve yarıçapı fotonik kristal örgü yapısındaki gibi  $r=0.2a$  olan bir kırınım ağı tabakası yüzey tabakası önüne eklenerek serbest hava alanında ilerleyen dalganın

yüzey kipine bağlanması sağlanmıştır. (Diğer kırınım ağı konfigürasyonlarında bağlaşım verimliliği düşmüştür.) Bu durumdaki düzlem dalga ilerlemesi Şekil 4(c)'de gösterilmiştir. Şekil 4(c), Şekil 4(a) ve (b) ile karşılaştırıldığında, ışığın yüzey tabakası ve kırınım ağı tabakası eklendiğinde yüksek oranda dalga kılavuzu içerisine bağlaştırlabildiği ve dalga kılavuzu içerisinde yol aldırılabilirdiği görülmektedir (Şekil 4'deki üç durumda da düzlem dalganın gözlenmesinde aynı parlaklık derecesi kullanılmıştır. Şekil 4(a) ve (b)'de dalga kılavuzu içerisinde ilerleyen düzlem dalganın gücü zayıftır, Şekil 4(c)'de ise düzlem dalga, dalga kılavuzu içinde belirgin olarak görülmektedir.)

Şekil 2(a)'da gösterilen serbest hava alanı ve FKD yapısı için sensör2'ye gelen elektromanyetik akı sensör1'dekine bölünerek iletim grafikleri hesaplanmış ve Şekil 5'de gösterilmiştir. Hesaplamalarda sensör2'nin konumu hep aynı tutulmuş, FKD önüne sadece yüzey tabakası veya yüzey tabakası ve kırınım ağı tabakası birlikte eklenmiştir. Yüzey tabakası (YT) ve kırınım ağı tabakası (KT) birlikte eklendiğinde yüzey kipi oluştuğu dalga boyunda iletim, düz FKD yapısına göre yaklaşık beş kat artış göstermiştir.



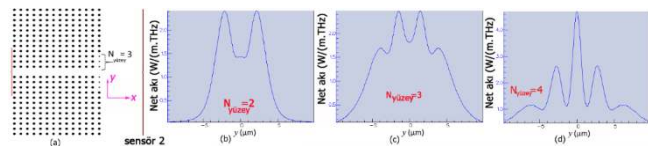
Şekil 4. Işığın havadan (a) fotonik kristal dalga kılavuzuna, (b) yüzey tabakası eklenmiş fotonik kristal dalga kılavuzuna, (c) kırınım ağı ve yüzey tabakası eklenmiş fotonik kristal dalga kılavuzuna bağlanması. (Coupling of light from air to (a) photonic crystal waveguide, (b) surface layer added photonic crystal waveguide, (c) surface and diffraction grating layers added photonic crystal waveguide)



Şekil 5. FKD'nin, YT eklenmiş FKD'nin ve YT ve kırınım ağı tabakası eklenmiş FKD'nun iletim spektrumu. (Transmission spectrum of photonic crystal waveguide, surface layer added photonic crystal waveguide, surface and diffraction grating layers added photonic crystal waveguide)

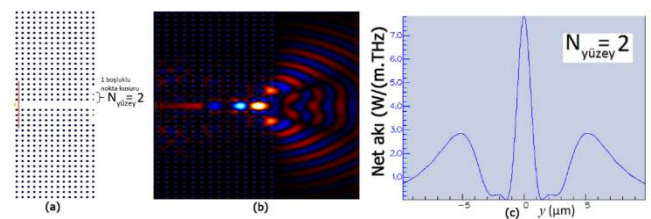
### 3.2. Fotonik Kristal Dalga Kılavuzundan Işığın Havaya Bağlaştırılması (Coupling of Light From Photonic Crystal Waveguide to Air)

Benzer biçimde FKD yapısından serbest hava alanına ışığın verimli bir biçimde bağlaştırılabilmesi için bir yüzey tabakası ve bir kırınım ağı tabakasının FKD sonuna eklenmesi gerektiği aşikârdır. Bu kısımda bir demet bölücü tasarlayabilmek için yüzey kusuru yaratılarak, örgü yarıçapına göre daha küçük yarıçaplı dielektrik çubuklar FKD çıkışına bir tabaka halinde değil, dalga kılavuzunu çevreleyen sırasıyla iki, üç veya dört çubuk olarak eklenmiştir (Şekil 6(a)). FKD çıkışında iki, üç veya dört Si çubuk  $r=0.1a$  yarıçapında tutularak serbest hava alanının sonunda bulunan sensör2'deki elektromanyetik dalga akısı kaynaktan çıkan ışık atmaları tamamen zayıflayıp yok olana kadar toplanmıştır. 7a kadarlık serbest hava alanı sonuna sensör2 eklenmiştir. Bu sensöre ulaşan ışık akısının 20  $\mu\text{m}$  olan sensör uzunluğu boyunca olan saçılım dağılımı grafiği FKD çıkışında iki, üç veya dört kusurlu Si çubuk olması durumları için sırasıyla Şekil 6(b), (c) ve (d)'de verilmiştir.  $N_{\text{yüzey}}=2$  olduğunda merkez boyunca olan akı azalırken  $y=-3$  ve  $+3$   $\mu\text{m}$  mesafelerde akı doruk yapmaktadır. Bu sebeple gelen dalganın kısmen ikiye ayrıldığı söylenebilir.  $N_{\text{yüzey}}=3$  olduğunda  $N_{\text{yüzey}}=2$  durumundaki doruk noktaları birbirine yaklaşmakta ve  $y=-4$   $\mu\text{m}$  ve  $4$   $\mu\text{m}$  konumlarında çok daha zayıf şiddette saçaklar oluşmaktadır.  $N_{\text{yüzey}}=4$  olduğunda ise  $N_{\text{yüzey}}=3$  olduğu duruma göre birbirine yakın olan merkezdeki iki kırınım bandının daha da birbirine yaklaşmasıyla bir doruk oluşmakta ve bu doruğun kenarlarında çok daha zayıf güçte ikinci ve daha da zayıf güçte üçüncü kırınım saçakları meydana gelmektedir. FKD çıkışında demeti odaklayabilmek, eşit güçte ikiye, üçe veya dörde bölebilmek için bu tasarım üzerinde başka kusurların da oluşturulması gerektiği aşikârdır.



Şekil 6(a) FKD çıkışında dalga kılavuzu çevresindeki N sayıdaki Si çubuğun yarıçapları  $r=0.1a$ 'ya azaltıldığında benzetim ortamı yapısı ve sensör2 boyunca gözlenen net akı değişim grafikleri, (b)  $N_{\text{yüzey}}=2$ , (c)  $N_{\text{yüzey}}=3$ , (d)  $N_{\text{yüzey}}=4$ . ((a)Simulation environment when N number of Si rods have  $r=0.1a$  radius, net flux over sensor2 for b)  $N_{\text{surface}}=2$ , (c)  $N_{\text{surface}}=3$ , (d)  $N_{\text{surface}}=4$ )

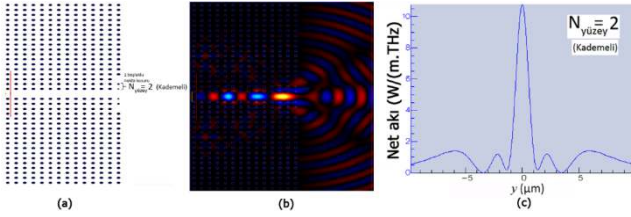
Bu amaçla,  $N_{\text{yüzey}}=2, 3$  ve 4 durumlarının her biri için kusurlu çubukların bitiminden bir sonraki örgü noktasındaki Si çubuk çıkarılarak nokta kusuru oluşturulmuştur. Bir nokta kusurlu  $N_{\text{yüzey}}=2$  için serbest hava alanını da içeren FKD yapısı Şekil 7(a)'da, zamanla düzlem dalga ilerleyişi Şekil 7(b)'de ve sensör2 üzerine düşen toplam akının grafiği Şekil 7(c)'de gösterilmiştir. Bir nokta kusurlu  $N_{\text{yüzey}}=2$  için merkez boyunca ışık dalgaları yoğunlaşmaktadır (odaklama). Dolayısıyla FKD çıkış yüzeyinde dalga kılavuzunu çevreleyen iki dielektrik çubuğun yarıçapı azaltıldığında ve sonrasında bir nokta kusuru oluşturulduğunda sanki dalga kılavuzu içerisinde bir mercek varmış gibi odaklama etkisi olduğu görülmektedir. Fakat merkez bandı çevreleyen zayıf şiddette birer kırınım saçığı bulunmaktadır. Bu saçıkların gücünü daha da zayıflatarak odaklanan ışığın merkezdeki gücünü artırmak için merkezi çevreleyen ikinci Si çubuğun yarıçapı  $r=0.10a$ 'dan  $r=0.125a$ 'ya artırılmıştır. Bu durumdaki benzetim alanı Şekil 8(a)'da, düzlem dalga ilerleyişi Şekil 8(b)'de, sensör2 üzerine düşen toplam akının saçılım dağılımı grafiği ise Şekil 8(c)'de gösterilmiştir. Şekil 8(c)'den merkezde odaklanan ışığın gücü artarken merkez etrafındaki istenmeyen kırınım saçıklarının da Şekil 7(c)'ye göre zayıflatıldığı görülmektedir. Yüzey kusuru oluşturan çubukların kademeli artan yarıçapta seçilmesinin odaklama özelliklerini geliştirdiği ilk defa bu çalışmayla gösterilmiştir. FKD çıkış kısmındaki bölge daha uzun tutularak dalganın önce odaklandığı sonra tekrar dağıldığı Şekil 9 ile daha net gösterilmiştir.



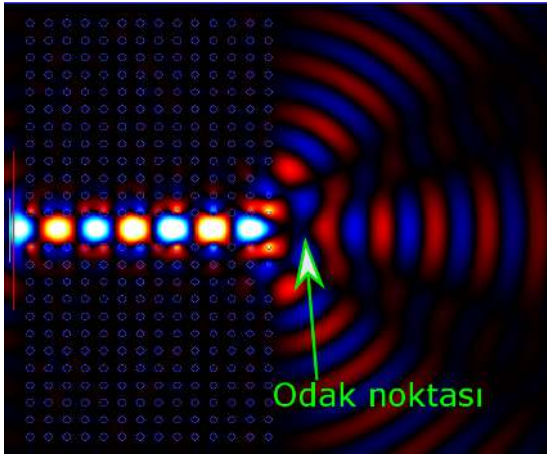
Şekil 7(a) FKD çıkışında  $r=0.1a$ 'lık ikişer Si çubuk ve birer nokta kusuru içeren yapı, (b) bu yapı içerisinde ilerleyen dalgaların havaya bağlanması, (c) sensör2 konumuna bağlı algılanan net akı. (Structure having 2 rods with  $r=0.1a$  radius and a point defect at the waveguide exit, (b)coupling of light propagating in this medium to air, (c) net flux dedected over the position of sensor2)

$N_{\text{yüzey}}=3$  için ise 3 adet kusurlu Si dielektrik çubuktan sonra birer nokta kusuru bırakıldığında (Şekil 10(a)) sensör2 üzerine düşen toplam akının konuma bağlı grafiğinden dalga kılavuzu içerisinde ilerleyen atmanın ikiye yarıldığı anlaşılmaktadır (Şekil 10(c)). İkiye yarılan atmanın kenarlarında ise çok daha zayıf güçte saçıklar oluşmaktadır. Zamana göre dalga

kılavuzundan serbest hava alanına çıkan atmaların profiline bakıldığında da bu ikiye yarıma ve kenarlarda oluşan saçaklar görülmektedir (Şekil 10(b)).



Şekil 8(a) FKD çıkışında  $r=0.1a$  ve  $r=0.125a$  olmak üzere ikişer Si çubuk ve birer nokta kusuru içeren yapı, (b) bu yapı içerisinde ilerleyen dalgaların havaya bağlaşması, (c) sensör2 konumuna bağlı algılanan net akı. (Structure having 2 rods with  $r=0.1a$  and  $r=0.125a$  radius and a point defect at the waveguide exit, (b)coupling of light propagating in this medium to air, (c) net flux dedected over the position of sensor2)

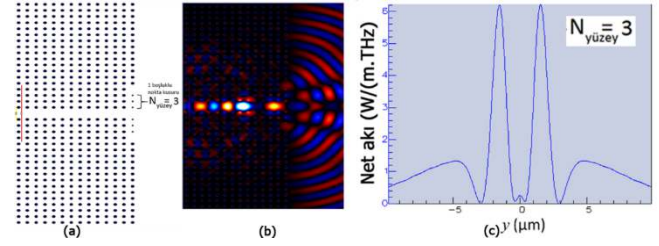


Şekil 9. FKD çıkışında  $r=0.1a$  ve  $r=0.125a$  olmak üzere ikişer Si çubuk ve birer nokta kusuru içeren yapıda düzlem dalgaların odaklanıp açılması (Focusing and expanding of plane waves in a structure having 2 rods with  $r=0.1a$  and  $r=0.125a$  radius and a point defect at the waveguide exit)

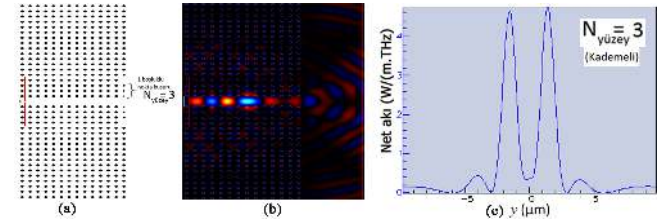
$N_{yüzey}=3$  için de dalga kılavuzu etrafındaki ikinci çubukların yarıçapı  $r=0.10a$ 'dan  $r=0.125a$ 'ya, üçüncü çubukların yarıçapları ise  $r=0.15a$ 'ya artırılmıştır. Bu durumdaki benzetim alanı, düzlem dalga ilerleyişi ve sensör2 üzerine düşen toplam akının saçılım dağınımı grafiği sırasıyla Şekil 11(a), Şekil 11(b) ve Şekil 11(c)'de gösterilmiştir. Şekil 10(c) ve Şekil 11(c)'nin karşılaştırılmasından görüldüğü gibi kademeli yarıçaplı çubukların kılavuz çevresine yerleştirilmesiyle merkezdeki iki bandın etrafındaki kırınım saçaklarının şiddeti azalmaktadır.

$N_{yüzey}=4$  için, benzer biçimde 4 adet kusurlu Si dielektrik çubuktan sonra birer nokta kusuru bırakılmıştır (Şekil 12(a)). Hava tabakası sonuna yerleştirilen sensör2 boyunca toplanan akının

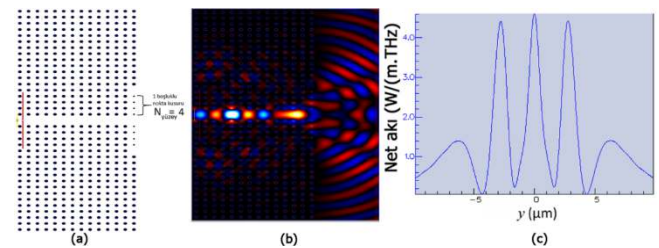
sensör2 uzunluğu boyunca dağılım grafiği incelendiğinde atmanın birbirine çok yakın güçlerde üçe ayrıldığı ve bu üç bandın kenarlarında zayıf güçte saçaklanmaların olduğu gözlenmektedir (Şekil 12(c)). Zamanla ilerleyen ışık dalgalarının sensör2'ye ulaştığı durumdaki profili Şekil 12(b)'de gösterilmiştir ve Şekil 12(c)'deki sensör2 üzerindeki net akı dağılımı grafiğini destekler biçimde olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 10(a) FKD çıkışında  $r=0.1a$ 'lık üçer Si çubuk ve birer nokta kusuru içeren yapı, (b) bu yapı içerisinde ilerleyen dalgaların havaya bağlaşması, (c) sensör2 konumuna bağlı algılanan net akı. (Structure having 3 rods with  $r=0.1a$  radius and a point defect at the waveguide exit, (b)coupling of light propagating in this medium to air, (c) net flux dedected over the position of sensor2)



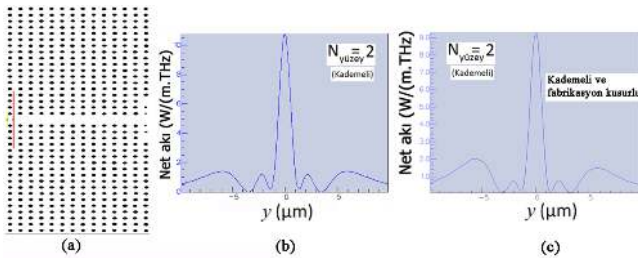
Şekil 11(a) FKD çıkışında  $r=0.1a$ ,  $r=0.125a$  ve  $r=0.15a$  olmak üzere üçer Si çubuk ve birer nokta kusuru içeren yapı, (b) bu yapı içerisinde ilerleyen dalgaların havaya bağlaşması, (c) sensör2 konumuna bağlı algılanan net akı. (Structure having 3 rods with  $r=0.1a$ ,  $r=0.125a$  and  $r=0.15a$  radius and a point defect at the waveguide exit, (b)coupling of light propagating in this medium to air, (c) net flux dedected over the position of sensor2)



Şekil 12(a) FKD çıkışında  $r=0.1a$ 'lık dörder Si çubuk ve birer nokta kusuru içeren yapı, (b) bu yapı içerisinde ilerleyen dalgaların havaya bağlaşması, (c) sensör2 uzunluğunca algılanan net akı değişimi. (Structure having 4 rods with  $r=0.1a$  radius and a point defect at the waveguide exit, (b)coupling of light propagating in this medium to air, (c) net flux dedected over the position of sensor2)

Nokta kusurlu  $N_{yüzey}=4$  için dalga kılavuzu çıkışında ışık demeti dörde ayrılmış, fakat ayrılma farklı güçlerde gerçekleştiğinden bir demet bölücü olarak tasarlanamayacağı fikri ile analizi buraya eklenmemiştir. Nokta kusurlu  $N_{yüzey}=2, 3$  ve 4 durumlarının her birinde de nokta kusuru sayısı birden ikiye çıkartıldığında, benzer şekilde, bölünen ışık demetlerinin güçleri farklı olduğundan karakteristik özellikleri burada belirtilmemiştir. Yüzey kiplerinden yararlanılarak demet ayırıcı analizinde FGD sonrasında  $7a$  yerine  $10a$  veya  $20a$  uzaklık alındığında algılanan akıda düşme olmakla birlikte odaklama ve demet ayırıcı karakteristik özelliklerinde bir değişim olmadığı görülmüştür.

Gerçek yapılarda fotonik kristal çubuklar örgü periyotlarından bir miktar kayma yapabilir. Bu amaçla, tepkinin ne ölçüde değiştiği hususunda fikir kurmak için Şekil 8(a)'da gösterilen fotonik kristal çubuklar örgü merkez noktalarından 10 nm standart sapma ile rastgele kaydırılmıştır. Oluşan yapı Şekil 13(a)'da, yapının sensör2 uzunluğu boyunca demet profili Şekil 8(c)'nin yer aldığı Şekil 13(b) ile birlikte Şekil 13(c)'de verilmiştir. Odaklanan demet akısında bir miktar azalma ve ikincil kırınım saçaklarında bir miktar artış gözlemlense de örgü konumlarından 10 nm'lik standart sapmanın odaklanmaya zarar vermediği ve genel sonuçların korunduğu görülmüştür.

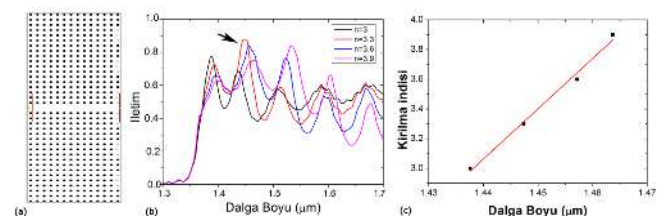


Şekil 13(a) Örgü noktaları olması gereken yerlerinden 10 nm standart sapma ile rastgele oynatılmış ve FGD çıkışında  $r=0.1a$  ve  $r=0.125a$  olmak üzere ikişer Si çubuk ve birer nokta kusuru içeren yapı, (b) kusurlu olmayan yapı için ve (c) kusurlu yapı için sensör2 konumuna bağlı algılanan net akı. (a) Structure having randomly disordered photonic crystal lattice points with 10 nm standard deviation and, 2 rods with  $r=0.1a$  and  $r=0.125a$  radius and a point defect at the waveguide exit, net flux detected over the position of sensor2 for (b) the perfect and (c) defected structure.)

### 3.3. Çıkış Yüzeyindeki Seçici Saçıcılarda Değişiklikler Yapılarak Kırılma İndisi Sensörü Tasarımı (Design of Refractive Index Sensor by Modifying Selective Scatterers at the Exit Surface)

Bu bölümde FGD çıkışındaki bazı Si çubuklar kaldırılarak (1-3., 7.-9. ve 13.-15. çubuklar) yerine

farklı kırılma indisli  $r=0.1a$  yarıçapta çubuklar eklenmiştir. Dalga kılavuzu etrafındaki ikinci, sekizinci ve onördüncü çubuklar örgü noktasından 0.1 μm sola doğru kaydırılarak dalga kılavuzundan çıkan dalganın yüzey saçıcıları ile daha güçlü bağlaşması sağlanmıştır. Çalışılan FGD yapısı, yüzey saçıcıları ile birlikte Şekil 14(a)'da, FGD çıkışındaki sinyalin girişteki sinyale oranından elde edilen iletim spektrumu Şekil 14(b)'de gösterilmiştir. İletim spektrumunda okla gösterilen ikinci doruk noktasının kırılma indisini değiştirilmiş çubukların kırılma indisine bağlı grafiği Şekil 14(c)'de verilmiştir. Kırılma indisini 3.0'den 3.9'a doğru değiştirirken ilgilenilen iletim doruk noktası dalga boyu artış göstermektedir. Bu artış neredeyse doğrusal bir davranış sergilemekte olup, doğrunun eğiminden kırılma indisini duyarlılığı 33.807 nm/KİB (KİB, kırılma indisini birimi) olarak hesaplanmıştır. Kurt vd. fotonik kristal çıkış yüzeyinde kusur oluşturarak farklı kırılma indisini sensörleri tasarlamışlardır [20]. Kare örgülü dielektrik çubuklardan oluşan ilk tasarımda dalga kılavuzu çıkışında örgü çubukları yarıçapından daha büyük yarıçapta halka şeklinde fotonik kristal çubuklar yerleştirilerek deliklerin içi farklı kırılma indisli malzemelerle doldurulmuş ve 93 nm/KİB duyarlılığında bir algılayıcı geliştirilmiştir [20]. Tasarımımızda Fabry-Perot rezonansından kaynaklı saçılmalar azaltılarak ve yarıçapta optimizasyona gidilerek kırılma indisini duyarlılığı artırılabilir. Çubuklu yapılarda bir mikrokanal aracılığıyla kırılma indisini ölçümü yapıldığından hava olan kısmın kırılma indisinin yerel olarak değiştirilmesi uygulama açısından daha pratik sonuçlar doğuracaktır.



Şekil 14(a) Kırılma indisini sensörü için tasarlanan yapı, (b) iletim spektrumu, (c) kırılma indisini değişiminin dalga boyuna göre grafiği ((a) Structure designed for refractive index sensor, (b) transmission spectrum, (c) graph of refractive index change versus wavelength)

## 4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışmada düzlem dalga açılımı ve zamanda sonlu farklar yöntemi ile yüzey düzeni değiştirilmiş fotonik kristalin yüzey kipi özelliğinden yararlanılarak elektromanyetik dalga



bağlaştırıcı, demet bölücü ve algılayıcı tasarımları gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, öncelikle kara örgülü Si dielektrik çubuklardan 1.5 µm dalga boyunda dalgaları kılavuzlayan bir fotonik kristal dalga kılavuzu yapısı oluşturulmuştur. Fotonik kristal dalga kılavuzunun girişine 1.5 µm dalga boyundaki yüzey kipini destekleyen 54 nm yarıçaplı ( $r=0.1a$ ) Si çubuklardan oluşan yüzey tabakası ve ışığı serbest hava alanından yüzey kipine bağlaştırmak için örgü periyodunun iki katı periyotta Si çubuklardan oluşan bir kırınım ağı tabakası eklendiğinde ışığın fotonik kristal dalga kılavuzu içerisine daha iyi bağlaştırıldığı tespit edilmiştir. Herhangi bir fazladan bağlaştırıcı yapıya ihtiyaç duyulmaksızın Si çubuklar kullanılarak ışığın dalga kılavuzuna bağlaştırılması optik haberleşme dalga boyu olan 1.5 µm civarında çalışan optik entegre devrelerde kullanım açısından avantaj yaratmaktadır.

Çalışmanın ikinci kısmında fotonik kristal dalga kılavuzu çıkışında dalga kılavuzunu çevreleyen belirli sayıdaki Si çubukların yarıçapı değiştirilerek fotonik kristal dalga kılavuzu çıkış yüzeyindeki demetin odaklanması veya bölünmesi sağlanmıştır. Dalga kılavuzu etrafında sırasıyla ikişer, üçer veya dörder kusurlu Si çubuk ve sonrasında birer nokta kusuru oluşturularak sırasıyla odaklayıcı, 1×2 veya 1×3 demet bölücü tasarımları gerçekleştirilmiştir. İlk defa bu çalışma ile dalga kılavuzunu çevreleyen kusurlu çubukların yarıçapı kademeli artan biçimde tasarlandığında merkez etrafındaki istenmeyen yan lobların bastırıldığı ortaya konmuştur.

Çalışmanın üçüncü kısmında ise fotonik kristal dalga kılavuzu çıkış yüzeyindeki belirli periyottaki çubukların kırılma indisi değiştirilerek yüzey kiplerinin frekansları kaydırılmış ve iletim spektrumunda etkileri gözlenerek bir kırılma indisi sensörü tasarlanmıştır. Bu basit, üretimi kolay bağlaştırıcı, demet bölücü ve algılayıcı tasarımlarının entegre optik devrelerde önemli bir potansiyel uygulama alanı bulunmaktadır.



## ACKNOWLEDGMENTS

Bu çalışma 16B0443005 ve 17B0443006 numaralı Ankara Üniversitesi BAP projeleri kapsamında desteklenmiştir.

## REFERENCES

- [1] H. J. Lezec, A. Degiron, E. Devaux, R. A. Linke, L. Martin-Moreno, F. J. Garcia-Vidal, T. W. Ebbesen, "Beaming light from a subwavelength aperture," *Science*, vol. 297, pp. 820-822, 2002.
- [2] L. Martin-Moreno, F.J. Garcia-Vidal, H. J. Lezec, A. Degiron, T.W. Ebbesen, "Theory of highly directional emission from a single subwavelength aperture surrounded by surface corrugations", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 90, pp. 167401, 2003.
- [3] F. J. Garcia-Vidal, H. J. Lezec, T.W. Ebbesen, L. Martin Moreno, "Multiple paths to enhance optical transmission through a single subwavelength slit", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 90, pp. 213901-1-4, 2003.
- [4] E. Moreno, F. J. García-Vidal, L. Martín-Moreno, "Enhanced transmission and beaming of light via photonic crystal surface modes", *Phys. Rev. B*, vol. 69, no. 12, pp. 121402, 2004.
- [5] P. Vojtisek, I. Richter, "Surface states in photonic crystals", *EPJ Web of Conferences*, Liberek, Çek Cumhuriyeti, vol. 48, pp. 00030, 2013.
- [6] B. Jiang, W. Zhou, W. Chen, A. Liu, W. Zheng, "Design of surface mode photonic crystal T-junction waveguide using coupled-mode theory", *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 28, no. 8, pp. 2038-2041, 2011.
- [7] B. Jiang, Y. Zhang, Y. Wang, A. Liu, W. Zheng, "Ultracompact 1×4 TM-polarized beam splitter based on photonic crystal surface mode", *Appl. Opt.*, vol. 51, no. 13, pp. 2361-2366, 2012.
- [8] H. Kurt, M. N. Erim, N. Erim, "Various photonic crystal bio-sensor configurations based on optical surface modes", *Sens. Actuators B*, vol. 165, pp. 68– 75, 2012.
- [9] M. N. Erim, N. Erim, H. Kurt, "Optical surface modes of photonic crystals for dual-polarization waveguide", *Photonic Nanostruct.*, vol. 11, pp. 123–131, 2013.
- [10] A. Gaspar-Armenta, F. Villa-Villa, "Coupling of a 2D photonic crystal–metal surface wave to photonic crystal waveguide modes", *J. Opt.*, vol. 16, no. 3, pp. 035501-1-7, 2014.

- [11] J. A. Guel-Tapia, F. Villa-Villa, J. A. Gaspar-Armenta, F. Ramos-Mendieta, A. Mendoza-Suarez, "Coupling of photonic crystal-photonic crystal interface and guided modes in two-dimensional heterostructures", *Opt. Rev.*, vol. 22, pp. 637-646, 2015.
- [12] A. C. Tasolamprou, L. Zhang, M. Kafesaki, T. Koschny, C. M. Soukoulis, "Frequency splitter based on the directional emission from surface modes in dielectric photonic crystal structures", *Opt. Express*, vol. 23, pp. 13972- 13982, 2015.
- [13] R. Moussa, B. Wang, G. Tuttle, Th. Koschny, C.M. Soukoulis, "Effect of beaming and enhanced transmission in photonic crystals", *Phys. Rev. B*, vol. 76, pp. 235417, 2007.
- [14] S. K. Morrison, Y.S. Kivshar, "Engineering of directional emission from photonic-crystal waveguides", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, pp. 081110, 2005.
- [15] S. Wojciech, "Model of light collimation by photonic crystal surface modes", *Phys. Rev. B*, vol. 75, pp. 205430, 2007.
- [16] H. Chen, Y. Zeng, X. Chen, J. Wang, W. Lu, "Modulation of focus using photonic crystal waveguide", *Physics Letters A*, vol. 372, pp. 5096-5100, 2008.
- [17] S. G. Johnson, J. D. Joannopoulos, "Block-iterative frequency-domain methods for Maxwell's equations in a planewave basis", *Opt. Express*, vol. 8, no. 3, pp. 173-190, 2001.
- [18] CrystalWave, Photon Design Software
- [19] D. Maystre, "Photonic crystal diffraction gratings", *Opt. Express*, vol. 8, pp. 209-216, 2001.
- [20] H. Kurt, M. N. Erim, N. Erim, "Various photonic crystal bio-sensor configurations based on optical surface modes", *Sens. Actuators B*, vol. 165, pp. 68- 75, 2012.

	<b>SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ</b> <i>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</i>		
	<b>e-ISSN: 2147-835X</b> <b>Dergi sayfası: <a href="http://dergipark.gov.tr/saufenbilder">http://dergipark.gov.tr/saufenbilder</a></b>		
	<u>Geliş/Received</u> 08-09-2017 <u>Kabul/Accepted</u> 15-06-2017	<u>Doi</u> 10.16984/saufenbilder.337277	

## The generalizations of the Carathèodory Inequality for the holomorphic functions

Bülent Nafi Örnek\*<sup>1</sup>, Tuğba Akyel<sup>2</sup>

### ABSTRACT

In this paper, the results of the Carathèodory inequality have been generalized. C. T. Rajagopal further strengthened the inequality (1.8) by considering the zeros of the function  $f(z)$ . We will obtain more general results for the inequalities (1.8) and (1.9) by considering both the zeros and the poles of the function  $f(z)$ .

Keywords: Holomorphic function, Poles and zeros

### Holomorfik fonksiyonlar için Carathèodory eşitsizliğinin genellemesi

### ÖZ

Bu makalede, Carathèodory eşitsizliğinin sonuçları geliştirilmiştir. C. T. Rajagopal (1.8) eşitsizliğini,  $f(z)$  fonksiyonun sıfırlarını da göz önüne alarak daha da güçlendirmiştir. Biz  $f(z)$  fonksiyonun hem sıfırlarını hem de kutuplarını göz önünde bulundurarak, (1.8) ve (1.9) eşitsizlikleri için daha genel sonuçlar elde edeceğiz.

**Anahtar Kelimeler:** Holomorfik fonksiyon, Kutuplar ve sıfırlar

### 1. INTRODUCTION

Estimation of the holomorphic functions and their derivatives have a significant place in complex analysis and its applications. The real part of the holomorphic functions gets involved in the estimation of majorant. Among these inequalities are the Hadamard-Borel Carathèodory inequality for holomorphic functions in  $D = \{z : |z| < 1\}$  with  $\Re f(z)$  bounded from above

$$|f(z) - f(0)| \leq \frac{2r}{1-r} \sup_{|s| < 1} \Re(f(s) - f(0)), |z| = r \quad (1.1)$$

and

$$|f(z)| \leq \frac{1+r}{1-r} |f(0)| + \frac{2r}{1-r} \sup_{|s| < 1} \Re(f(s)), |z| = r \quad (1.2)$$

frequently called the Borel-Carathèodory inequality [4].

\* Sorumlu Yazar / Corresponding Author

1 Amasya University, Technology Faculty, Department of Computer Engineering, Amasya - nafi.ornek@amasya.edu.tr

2 Amasya University, The Arts and Sciences Faculty, Department of Mathematics, Amasya - tugbaakyel03@gmail.com

Similarly, if the function  $f(z)$  is holomorphic on the unit disc  $D$  with  $f(0)=0$  and  $\Re f(z) \leq A$  for  $|z| < 1$ , then we have

$$|f(z)| \leq \frac{2A|z|}{1-|z|} \tag{1.3}$$

holds for all  $z \in \partial D$ , and moreover

$$|f'(0)| \leq 2A. \tag{1.4}$$

Equality is achieved in (1.3) (for some nonzero  $z \in \partial D$ ) or in (1.4) if and only if  $f(z)$  is the function of the form

$$f(z) = \frac{2Aze^{i\theta}}{1+ze^{i\theta}},$$

where  $\theta$  is a real number ([4], p.3-4).

Sometimes, (1.1) and (1.2), as well as the related inequality for  $\Re f(z)$

$$\Re f(z) \leq \frac{1-r}{1+r}|f(0)| + \frac{2r}{1-r} \sup_{|\zeta| < 1} \Re(f(\zeta)) \tag{1.5}$$

are called Hadamard-Borel-Carathèodory inequality.

Introducing the notation

$$A = \sup_{|z| < 1} \Re f(z), \quad M = \sup_{|z| < 1} |f(z)|.$$

Lindelöf [6] obtained the following two-sided inequality similar to Hadamard-Borel-Carathèodory inequality.

$$\frac{1-r}{1+r} \Re f(0) - \frac{2r}{1-r} A \leq \Re f(z) \leq \frac{1-r}{1+r} \Re f(0) + \frac{2r}{1+r} A \tag{1.6}$$

**Theorem 1.** Let  $f(z)$  be a bounded holomorphic and has no zeros in  $D$  with  $f(0)=1$  and let  $M = \sup_{|z| < 1} |f(z)|$ . Then for any  $z$  with  $|z|=r < 1$  two-sided inequality

$$M^{\frac{-2r}{1-r}} \leq |f(z)| \leq M^{\frac{2r}{1+r}} \tag{1.7}$$

holds ([4], p.14).

A similar estimate for  $|f(z)|$  with  $f(0) \neq 1$  can be obtained from (1.7) with  $f(z)$  replaced by  $\frac{f(z)}{f(0)}$ .

That is;

$$|f(z)| \leq |f(0)|^{\frac{1-r}{1+r}} M^{\frac{2r}{1+r}}. \tag{1.8}$$

Similarly, from (1.7), we take

$$|f(z)| \geq |f(0)|^{\frac{1+r}{1-r}} M^{\frac{-2r}{1-r}}. \tag{1.9}$$

C. T. Rajagopal [5] further strengthened the inequality (1.8) by considering the zeros of the function  $f(z)$ .

Consider the following product:

$$B(z) = \prod_{\lambda=1}^m \frac{z - a_\lambda}{1 - \overline{a_\lambda}z}$$

$B(z)$  is called a finite Blaschke product, where  $a_1, a_2, \dots, a_m \in \mathbb{C}$ .  $B(z)$  is holomorphic in the unit disc  $D$ , and

$$|B(z)| = 1 \text{ for } z \in \partial D,$$

since  $\left| \frac{z - a_\lambda}{1 - \overline{a_\lambda}z} \right| = 1$  when  $|z|=1$ . Therefore, the

Maximum Modul Principle implies

$$|B(z)| < 1 \text{ for } z \in D.$$

Similarly, the extremal function is often given by the Blaschke function

$$B_b(z) = \prod_{k=1}^n \frac{1 - \overline{b_k}z}{z - b_k},$$

which is generally defined for any set  $b_1, b_2, \dots, b_n$  of poles.

The following Theorem 2 is a simple example of the application of the maximum principle for holomorphic functions.

**Theorem 2.** Let  $f(z)$  be a holomorphic function in the unit disc  $D$  except at the poles  $b_1, b_2, \dots, b_n$ . Suppose that none of the limiting values of  $|f(z)|$  as  $z$  approaches the boundary of the unit disc  $D$  exceed 1. Then

$$|f(z)| \leq \prod_{k=1}^n \left| \frac{1 - \overline{b_k}z}{z - b_k} \right|, \quad z \in D. \tag{1.10}$$

Equality at a point  $z$  (not a pole) is attained only if  $f(z)$  is the function of the form

$$f(z) = c \prod_{k=1}^n \frac{1 - \overline{b_k}z}{z - b_k},$$

where  $|c|=1$  and  $|b_k| < 1, k=1, 2, \dots, n$  ([1], p.286).

## 2. MAIN RESULTS

In this section, we will make this kind of improvement for the inequalities (1.8) and (1.9) by considering both the zeros and the poles of the function  $f(z)$ .

**Theorem 3.** Let  $f(z)$  be a holomorphic function in the unit disc  $D$  except at the poles  $b_1, b_2, \dots, b_n$  and  $a_1, a_2, \dots, a_m$  are zeros of  $f(z)$  in the unit disc  $D$ . Suppose that none of the limiting values of  $|f(z)|$  as  $z$  approaches the boundary of the unit disc  $D$  exceed 1. Then for any  $|z|=r$ , we obtain

$$|f(z)| \leq \prod_{k=1}^n \left| \frac{1-\bar{b}_k z}{z-b_k} \right| \prod_{\lambda=1}^m \left| \frac{z-a_\lambda}{1-a_\lambda z} \right| \left( \frac{|f(0)| \prod_{k=1}^n |b_k|}{\prod_{\lambda=1}^m |a_\lambda|} \right)^{\frac{2r}{1+r}}, z \in D. \tag{2.1}$$

**Proof.** Consider the auxiliary function

$$\phi(z) = \frac{f(z)}{\prod_{\lambda=1}^m \frac{z-a_\lambda}{1-a_\lambda z}} \prod_{k=1}^n \frac{z-b_k}{1-\bar{b}_k z}.$$

$\phi(z)$  is a holomorphic function in  $D$  and  $|\phi(z)| \leq 1$  for  $z \in D$ . That is; the function

$$\varphi(z) = f(z) \prod_{k=1}^n \frac{z-b_k}{1-\bar{b}_k z}$$

is a holomorphic in  $D$ . As  $z$  approaches the boundary of  $D$ , the modulus of the limiting values of  $\varphi(z)$  does not exceed 1. Applying the maximum principle implies that for each  $z \in D$  we have  $|\varphi(z)| \leq 1$  (see, Theorem1). Now, consider the function

$$\phi(z) = \frac{\varphi(z)}{B(z)}, \tag{2.2}$$

where  $B(z) = \prod_{\lambda=1}^m \frac{z-a_\lambda}{1-a_\lambda z}$ .  $B(z)$  is a holomorphic function in  $D$ , and  $|B(z)| < 1$  for  $z \in D$ . Therefore, the the maximum principle implies that for each  $z \in D$  we obtain the inequality  $|\varphi(z)| \leq |B(z)|$  ([3], p.192-193). Thus, we have  $|\phi(z)| \leq 1$  for  $z \in D$  and if we apply inequality (1.8) to the function  $\phi(z)$ , we obtain inequality (2.1).

**Theorem 4.** Under the hypotheses of the Theorem 3 and let  $z = 0$  be a simple zero in addition to the zeros in Theorem 3. Then we obtain

$$|f(z)| \leq |z| \prod_{k=1}^n \left| \frac{1-\bar{b}_k z}{z-b_k} \right| \prod_{\lambda=1}^m \left| \frac{z-a_\lambda}{1-a_\lambda z} \right| \left( \frac{|f'(0)| \prod_{k=1}^n |b_k|}{\prod_{\lambda=1}^m |a_\lambda|} \right)^{\frac{2r}{1+r}}, z \in D. \tag{2.3}$$

**Proof.** Consider the function

$$\psi(z) = \frac{f(z)}{z \prod_{\lambda=1}^m \frac{z-a_\lambda}{1-a_\lambda z}} \prod_{k=1}^n \frac{z-b_k}{1-\bar{b}_k z}. \tag{2.4}$$

$\psi(z)$  is a holomorphic function in  $D$  and  $|\psi(z)| \leq 1$  for  $z \in D$  from proof of the Theorem 3. If we apply inequality (1.8) to the function  $\psi(z)$ , we obtain inequality (2.4).

**Theorem 5.** Under the hypotheses of the Theorem 3, we have

$$|f(z)| \geq \prod_{k=1}^n \left| \frac{1-\bar{b}_k z}{z-b_k} \right| \prod_{\lambda=1}^m \left| \frac{z-a_\lambda}{1-a_\lambda z} \right| \left( \frac{|f(0)| \prod_{k=1}^n |b_k|}{\prod_{\lambda=1}^m |a_\lambda|} \right)^{\frac{-2r}{1-r}}, z \in D. \tag{2.5}$$

**Proof.** Applying the inequality (1.9) to the function  $\phi(z)$  which is defined in (2.2), we obtain inequality (2.5).

**Theorem 6.** Under the hypotheses of the Theorem 3 and let  $z = 0$  be a simple zero in addition to the zeros in Theorem 3. Then we obtain

$$|f(z)| \geq |z| \prod_{k=1}^n \left| \frac{1-\bar{b}_k z}{z-b_k} \right| \prod_{\lambda=1}^m \left| \frac{z-a_\lambda}{1-a_\lambda z} \right| \left( \frac{|f'(0)| \prod_{k=1}^n |b_k|}{\prod_{\lambda=1}^m |a_\lambda|} \right)^{\frac{-2r}{1-r}}, z \in D. \tag{2.6}$$

**Proof.** Applying the inequality (1.9) to the function  $\psi(z)$  which is defined in (2.4), we obtain inequality (2.6).

Now, we will make this kind of improvement for the inequalities (1.3) and (1.4) by considering both the zeros and the poles of the function  $f(z)$ .

**Theorem 7.** Let  $f(z)$  be a holomorphic function in the unit disc  $D$  except at the poles  $b_1, b_2, \dots, b_n$ ,  $f(0) = 0$  and  $a_1, a_2, \dots, a_m$  are zeros of  $f(z)$  in the unit disc  $D$  that are different zero. Suppose that none of the limiting values of  $\Re f(z)$  as  $z$  approaches the boundary of the unit disc  $D$  exceed  $A$ . Then, we obtain

$$|f(z)| \leq \frac{2A|z| \prod_{k=1}^n \left| \frac{1-\bar{b}_k z}{z-b_k} \right| \prod_{\lambda=1}^m \left| \frac{z-a_\lambda}{1-a_\lambda z} \right|}{1 - |z| \prod_{k=1}^n \left| \frac{1-\bar{b}_k z}{z-b_k} \right| \prod_{\lambda=1}^m \left| \frac{z-a_\lambda}{1-a_\lambda z} \right|} \tag{2.7}$$

and

$$|f'(0)| \leq \frac{2A \prod_{\lambda=1}^m |a_\lambda|}{\prod_{k=1}^n |b_k|}. \tag{2.8}$$

Equality at a point  $z$  (which is not a pole) is achieved in (2.7) or in (2.8) if and only if  $f(z)$  is the function of the form

$$f(z) = 2A \frac{ze^\theta \prod_{\lambda=1}^m \frac{z-a_\lambda}{1-a_\lambda z} \prod_{k=1}^n \frac{1-\bar{b}_k z}{z-b_k}}{1 + ze^\theta \prod_{\lambda=1}^m \frac{z-a_\lambda}{1-a_\lambda z} \prod_{k=1}^n \frac{1-\bar{b}_k z}{z-b_k}}$$

where  $|a_\lambda| < 1$ ,  $|b_k| < 1$  and  $\theta$  is a real number.

**Proof.** Let

$$\Upsilon(z) = \frac{f(z)}{f(z) - 2A} \prod_{\lambda=1}^m \frac{z-b_k}{1-\bar{b}_k z}.$$

$\Upsilon(z)$  is a holomorphic function in  $D$  and  $|\Upsilon(z)| \leq 1$  for  $z \in D$ . That is; the function

$$w(z) = \frac{f(z)}{f(z) - 2A} \prod_{k=1}^n \frac{z-b_k}{1-\bar{b}_k z}$$

is a holomorphic in  $D$ . Assume that any of limiting values of  $\Re f(z)$  do not exceed  $A$  when  $z$  approaches the boundary of the unit disc  $D$ . Applying the maximum principle implies that for each  $z \in D$  we have  $|w(z)| \leq 1$ . Now, consider the function

$$\Upsilon(z) = \frac{w(z)}{\prod_{\lambda=1}^m \frac{z - a_\lambda}{1 - \overline{a_\lambda}z}}$$

The maximum principle implies that for each  $z \in D$ , we obtain the inequality

$$|w(z)| \leq \prod_{\lambda=1}^m \left| \frac{z - a_\lambda}{1 - \overline{a_\lambda}z} \right|.$$

Therefore, we have  $|\Upsilon(z)| \leq 1$  for  $z \in D$  and  $\Upsilon(0) = 0$ . From the Schwarz lemma ([2], p.329), we take  $|\Upsilon(z)| \leq |z|$  and  $|\Upsilon'(0)| \leq 1$ . So, we get

$$\left| \frac{f(z)}{f(z) - 2A} \frac{\prod_{k=1}^n \frac{z - b_k}{1 - \overline{b_k}z}}{\prod_{\lambda=1}^m \frac{z - a_\lambda}{1 - \overline{a_\lambda}z}} \right| \leq |z|$$

and

$$|f'(0)| \leq \frac{2A \prod_{\lambda=1}^m |a_\lambda|}{\prod_{k=1}^n |b_k|}.$$

Thus, we obtain the inequality (2.7) and (2.8).

Now, we shall show that the inequality (2.7) and (2.8) are sharp. Introducing the notation

$$k = \prod_{\lambda=1}^m \left| \frac{z_0 - a_\lambda}{1 - \overline{a_\lambda}z_0} \right|, \quad \delta = \prod_{k=1}^n \left| \frac{1 - \overline{b_k}z_0}{z_0 - b_k} \right|.$$

If  $|f(z_0)| = 2A \frac{k\delta|z_0|}{1 - k\delta|z_0|}$ , then

$$|f(z_0)| = k\delta|z_0| |f(z_0)| + 2Ak\delta|z_0|. \tag{2.9}$$

We know that,

$$\left| \frac{f(z_0)}{f(z_0) - 2A} \frac{\prod_{k=1}^n \frac{z_0 - b_k}{1 - \overline{b_k}z_0}}{\prod_{\lambda=1}^m \frac{z_0 - a_\lambda}{1 - \overline{a_\lambda}z_0}} \right| \leq |z_0|$$

and

$$|f(z_0)| \leq k\delta|z_0| |f(z_0) - 2A| + 2Ak\delta|z_0| + k\delta|z_0| |f(z_0)|.$$

From (2.9), we take

$$|f(z_0)| = k\delta|z_0| |f(z_0) - 2A|.$$

Therefore, we obtain

$$\left| \frac{f(z_0)}{f(z_0) - 2A} \frac{\prod_{k=1}^n \frac{z_0 - b_k}{1 - \overline{b_k}z_0}}{\prod_{\lambda=1}^m \frac{z_0 - a_\lambda}{1 - \overline{a_\lambda}z_0}} \right| = 1$$



and since  $z_0$  is arbitrary

$$f(z) = 2A \frac{ze^{i\theta} \prod_{\lambda=1}^m \frac{z - a_\lambda}{1 - \overline{a_\lambda}z} \prod_{k=1}^n \frac{1 - \overline{b_k}z}{z - b_k}}{1 + ze^{i\theta} \prod_{\lambda=1}^m \frac{z - a_\lambda}{1 - \overline{a_\lambda}z} \prod_{k=1}^n \frac{1 - \overline{b_k}z}{z - b_k}}.$$

The sharpness of (2.8) can be shown analogously.

### REFERENCES

- [1] V.N. Dubinin, On application of conformal maps to inequalities for rational function, *Izv. Math.* 66, 285-297, 2002.
- [2] G.M. Goluzin, Geometric Theory of Functions of a Complex Variable, 2nd ed. [in Russian], Moscow, 1966.
- [3] L.S. Hahn and B. Epstein, Classical Complex Analysis, Jones and Bartlett Publishers International, 1996.
- [4] G. Kresin and V. Maz'ya, Sharp real-part theorems. A unified approach, Translated from the Russian and edited by T. Shaposhnikova. Lecture Notes in Mathematics, 1903. Springer, Berlin, 2007.
- [5] C.T. Rajagopal, Carathéodory's inequality and allied results, *Math. Student*, 9, 73-77, 1941.
- [6] E. Lindelöf, Mémoire sur certaines inégalités dans la théorie des fonctions monogènes et sur quelques propriétés nouvelles de ces fonctions dans le voisinage d'un point singulier essentiel, *Acta Soc. Sci. Fennicae*, 35, 1-35, 1908.

	<b>SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ</b> <i>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</i>		
	e-ISSN: 2147-835X Dergi sayfası: <a href="http://dergipark.gov.tr/saufenbilder">http://dergipark.gov.tr/saufenbilder</a>		
	<u>Geliş/Received</u> 08-09-2017 <u>Kabul/Accepted</u> 19-06-2017	<u>Doi</u> 10.16984/saufenbilder.337279	

## Evaluation of the pre-irradiation electrical characteristics of the RadFET dosimeters with diverse gate oxides by TCAD simulation program

Ayşegül Kahraman<sup>\*1</sup>, Ercan Yılmaz<sup>2</sup>

### ABSTRACT

The aim of the present study is to determine the pre-irradiation threshold voltages of the RadFET dosimeters with gate oxide composed of high-k dielectrics and compare the results with the traditional sensors, the gate oxide of which is composed of SiO<sub>2</sub>. The effects of the p<sup>+</sup> regions with different concentration, depth and length on the electrical characteristic of the RadFETs were also investigated in the study. For these purposes, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HfO<sub>2</sub> high-k dielectrics and SiO<sub>2</sub> with the thicknesses of 400 nm were used as the sensitive regions of the dosimeters. The sensors were designed in the Silvaco TCAD simulation program. While the lengths of the p<sup>+</sup> regions changed the I<sub>d</sub>-V<sub>g</sub> characteristics of the RADFETs, the depths and concentrations until a certain value of these regions did not play an important role in electrical characteristic. The lowest threshold voltages obtained from the SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and HfO<sub>2</sub>-RadFETs were found to be -5.22, -3.63, and -3.10 V, respectively. These results demonstrated that RadFETs with high-k dielectrics may be promising candidate for the new generated dosimeters in terms of broader measurable dose range providing their radiation tests.

**Keywords:** RadFET, TCAD, high-k, threshold voltage

### Farklı kapı oksitli RadFET dozimetrelerinin ışınlama öncesi elektriksel karakteristiklerinin TCAD benzetim programı ile değerlendirilmesi

### ÖZ

Bu çalışmanın amacı, kapı oksiti yüksek-k'lı dielektriklerden oluşan RadFET dozimetrelerinin ışınlama öncesi eşik gerilimlerini belirlemek ve sonuçları, kapı oksiti SiO<sub>2</sub>'den oluşan geleneksel sensörlerle kıyaslamaktır. Ayrıca çalışmada, farklı konsantrasyonlu, derinlikli ve genişlikli p<sup>+</sup> bölgelerinin RadFET'lerin elektriksel karakteristiği üzerine etkileri de incelenmiştir. Bu amaçla, dozimetrelerin duyar bölgeleri olarak 400 nm kalınlığında yüksek-k'lı Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HfO<sub>2</sub> dielektrikleri ve SiO<sub>2</sub> kullanılmıştır. Sensörler, Silvaco TCAD benzetim programında tasarlanmıştır. p<sup>+</sup> bölgelerinin uzunlukları, I<sub>d</sub>-V<sub>g</sub> karakteristiğini değiştirirken, bu bölgelerin derinlikleri ve belirli bir değere kadar konsantrasyonları elektriksel karakteristikte önemli bir rol oynamamıştır. SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve HfO<sub>2</sub>-RadFET'lerden elde edilen en düşük eşik voltajları sırasıyla, -5.22, -3.63 ve -3.10 V olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar, yüksek-k

<sup>1</sup> Uludağ Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü, 16059, Nilüfer/BURSA-aysegulk@uludag.edu.tr

<sup>2</sup> Abant İzzet Baysal Üniversitesi Nükleer Radyasyon Dedektörleri Uygulama ve Araştırma Merkezi, 14280, BOLU-yilmaz@ibu.edu.tr

dielektrikli RadFET'lerin, radyasyon testlerinin yapılması koşuluyla, daha geniş ölçülebilir doz aralığı açısından yeni nesil dozimetrelere için gelecek vaat eden bir aday olduğunu göstermektedir.

**Anahtar Kelimeler:** RadFET, TCAD, yüksek-k, eşik voltajı

## 1. INTRODUCTION

Radiation Sensing Field Effect Transistors (RadFETs), also known as pMOS transistor or p-MOSFET, has found many application areas such as radiotherapy, space radiation monitoring, high energy physics laboratories following the idea on its usability of ionizing radiation dosimeter or sensor reported by Holmes-Siedle [1-4]. The advantages of these dosimeters are: small size, excellent compatibility with CMOS technology, low power consumption, non-destructive and immediate read-out, wide dose range, etc. [5-6].

Radiation dosimeters are divided into two groups as active and passive dosimeters. TLDs are most commonly used in passive dosimeters. A great change is observed in the sensitivities of TLDs and their use is time consuming due to the complicated annealing mechanism and calibration process [7]. The use of diode detectors depends on dose rate and temperature [7]. However, the response of RadFETs is independent of dose rate up to  $10^8$  Gy/s and is less affected from temperature than diode's response [8-9].

The most important parameter affecting the sensitivity of the RadFET is gate oxide thickness. It is expected that the sensitivity/threshold voltage shift increases with increasing thickness of the gate oxide [10]. For instance, the RadFET with the gate oxide thickness of 100 nm (100 nm-RadFET) for 6 MV X-ray and 6 MeV electron beams obtained from LINAC (Linear Accelerator) showed lower sensitivity compared to 400 nm-RadFET [6]. However, deviation from the linearity is observed with increasing gate oxide thickness ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ) in the lower dose range. Because, more oxide trapped charges occur due to increasing interaction probability of radiation with medium and this case leads to electric field screening [5-6]. Most of the commercial RadFETs have gate oxide thickness of 400 nm due to their linear performances for a wide dose range compared to pMOS with thicker gate oxide and higher sensitivity compared to RadFET with thin gate oxide [5, 11].

The literature studies on RadFET can be separated into a few groups: i) Investigation of the package lid effect on the sensitivity of the sensor [12-13], ii) Determination of the short and long term fading characteristics of pMOS transistor [5, 14], iii) The calculation of the trap densities for pre-irradiation and post-irradiation [15-16], iv) Investigation of the effects of different production parameters such as annealing, boron ion ( $B^+$ ) implantation on the sensitivity of dosimeter [17]. However, most of the studies are based on RadFETs with  $\text{SiO}_2$  (gate oxide/sensitive region) grown by wet-dry oxidation process. The studies on the RadFET with high-k dielectric are very few in the literature [12, 18-19]. The reason of the choice of the  $\text{SiO}_2$  as gate dielectric is the perfect interface formation between the Si and  $\text{SiO}_2$ . The interface between the high-k and Si contains many structural defects due to the lattice mismatch and so, the interface traps increase. However, the post deposition annealing process improves the interface quality and it is possible to fabricate the RadFET with thinner gate oxide by high-k dielectrics due to the larger charge storage capacity of the high-k MOS structure compared to the device with  $\text{SiO}_2$  [20-21]. On the other side, some experimental studies on the MOS capacitors having the oxide with high-k dielectric have shown that their responses to  $^{60}\text{Co}$  gamma source are higher than traditional MOS capacitor with  $\text{SiO}_2$  gate oxide [22-24]. There are also studies showing that MOS capacitors with different dielectrics are less sensitive to radiation compared to the structure with  $\text{SiO}_2$  [25-26]. These results may also be valid for the pMOS transistor including the MOS structure. These findings are crucial in pointing out that RadFETs are sensors that can be designed for their intended use.

Low threshold voltage ( $V_{th}$ ) for pre-irradiation is an important factor in terms of production of RadFET with broader measurable dose range and the studies on zero threshold voltage adjustment of  $\text{SiO}_2$ -RadFET have continued [11, 17]. Therefore, investigation of the electrical characteristics of the RadFETs with high-k dielectrics is quite important to determine the minimum pre-irradiation threshold voltages of different sensors.

The zero threshold voltage adjustment for  $\text{SiO}_2$ -RadFET is made by  $B^+$  ion implantation to the gate



oxide (SiO<sub>2</sub>) [11, 17]. Therefore, fabrication time/step is increasing with this process. However, RadFETs with high-k dielectrics have lower threshold voltages without ion implantation [27] and thus RadFETs with broader measurable dose range can be obtained. On the other hand, the investigation of the effect of the B<sup>+</sup> ion concentrations in p<sup>+</sup> regions on the electrical characteristics of RadFET is also very important for the evaluation of fabrication processes, because the variation in the concentration in these regions can affect the current and threshold voltages. For this reasons, the aims of the present study are: i) to investigate the electrical characteristics of RadFETs with different gate oxide layers and to determine the initial threshold voltages, ii) to examine the effect of B<sup>+</sup> ion concentration on the electrical characteristic of RadFET. In this context, the pre-irradiation threshold voltages of RadFETs with high-k dielectrics of HfO<sub>2</sub> (~25) [28] and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (~9) [29] were investigated by Silvaco TCAD simulation program and the results were compared with the traditional RadFET with SiO<sub>2</sub> (~3.9) [29]. For all of the RadFETs, the effects of the depth, wide and concentrations of the p<sup>+</sup> regions on the current-voltage (I<sub>d</sub>-V<sub>g</sub>) characteristics of RadFETs were also determined. These results form the basis of further experimental works on RadFET with high-k dielectric. In this work, theoretical/simulation results for RadFETs are given.

## 2. THEORY AND STRUCTURE

The RadFET fabricated on n-type Si wafer has four terminals: source, gate, drain and bulk-silicon. Boron is used as p-type dopant for the p<sup>+</sup> regions in these transistors. The channel should be formed between the two p<sup>+</sup> regions for the current transition and number of charge carriers in the channel is controlled by the gate voltage. The events in the structure depending on the applied gate voltage (V<sub>g</sub>) are: i) The negative charges in the Si move to channel with applied positive gate voltage (accumulation regime), ii) The depletion region occurs with the applied negative voltage (depletion regime), iii) By increasing the applied negative voltage, hole concentration exceeds the electron concentration in the channel or near oxide/Si interface (inversion regime). For the positive charge flows, V<sub>g</sub> should be more negative than V<sub>th</sub>. In this study, the intersection of the straight line obtained from linear region of I<sub>d</sub>-V<sub>g</sub>

characteristic curve with voltage axis was taken as threshold voltage of RadFET [30].

The operation principle of the RadFET is based on the electron-hole pairs, occurring as a result of radiation interaction with sensitive region (gate oxide) of RadFET. Few of the electrons and holes recombine within a short time and most of them move under DC voltage. Electrons can easily escape from the traps due to their relatively higher mobility compared to holes. Due to their slow mobility, holes are trapped in the oxide layer or oxide/Si interface. The trapped charges cause the threshold voltage shift of the RadFET and post-irradiation V<sub>th</sub> is more negative than before. The threshold voltage shifts corresponding to each applied dose are determined and these values constitute the calibration curve of the sensor. The schematic structure of the RadFET and radiation induced events are given in Figures 1a and 1b, respectively.

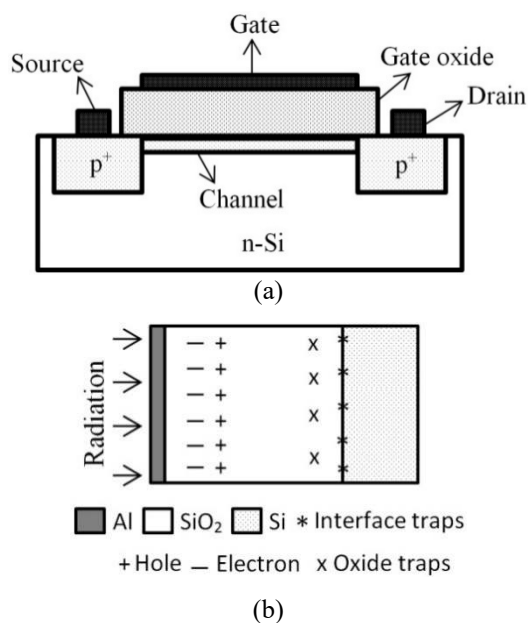


Figure 1. (a) Schematic view of the RadFET, (b) Radiation induced events in the sensor

The minimum detectable dose for SiO<sub>2</sub>-RadFET is 1 cGy and the maximum dose is 1 kGy or higher, depending on the application requirements. There is more than one device in a single chip, and their channel width/length ratios are different. For electron and photon beams, the sensitivity of the sensor increases with decreasing channel length [6]. In the RadFET used in the simulation, the thickness of the Si layer and the channel width were selected as 500 μm and 15 μm, respectively. The length of the channel changed depending on the length of the p<sup>+</sup> regions.

Gaussian distribution was used for the B<sup>+</sup> implantation in the simulation and the concentration is expressed as [31]:

$$N(x) = \frac{\phi}{\sqrt{2\pi}\Delta R_p} \exp\left(-\frac{(x-R_p)^2}{2\Delta R_p^2}\right) \quad (1)$$

Where N(x) is the B<sup>+</sup> concentration from the surface to x (μm) depth, φ is the B<sup>+</sup> ion dose, R<sub>p</sub> is the projected range and ΔR<sub>p</sub> is the standard deviation.

The threshold voltage of a p-type MOSFET (n-type substrate) is expressed as [32]:

$$V_{th} = V_{fb} - 2\phi_F - \frac{\sqrt{2\varepsilon_s q N_d (2\phi_F)}}{C_{ox}} \quad (2)$$

Where V<sub>fb</sub> is the flat band voltage, φ<sub>F</sub> is the Fermi potential, ε<sub>s</sub> is the dielectric permittivity of Si, q is the electric charge, and N<sub>d</sub> is the concentration of donor atoms.

The I<sub>d</sub> current in RadFETs is given by [32]:

$$I_d = \frac{\mu W C_{ox}}{2L_{eff}} (V_g - V_{th})^2 \quad (3)$$

Where μ is the charge-carrier effective mobility, W is the gate width, L is the effective channel length.

### 3. SIMULATION PROCEDURE

Silvaco TCAD simulation program consists of ATHENA and ATLAS simulators. The DeckBuild Command Menu is used to create the input files and activates the sub-programs. ATHENA is used for the process (fabrication steps) simulation and ATLAS is a physically-based device simulator [31, 33]. The electrical characteristics (I<sub>d</sub>-V<sub>g</sub>) of the RadFETs were obtained from the ATLAS. The design steps of the RadFET in the ATLAS are: i) The Si and gate oxide (SiO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) with 400 nm thickness were defined to program as region 1 and region 2, respectively. ii) Gate, source, drain and substrate electrodes of the RadFET were determined on the structure. iii) Uniform n-type doping with 10<sup>15</sup> atoms/cm<sup>3</sup> was applied to previously determined region of the Si (previously labelled as region 1 in the program). So, n-type Si was formed in the program. iv) p-type doping by Gaussian profile with different peak concentrations (10<sup>20</sup>, 10<sup>19</sup>, 10<sup>18</sup>, and 10<sup>17</sup>

atoms/cm<sup>3</sup>) was applied to form the p<sup>+</sup> regions of the RadFET. The junction and length data of the p<sup>+</sup> regions was externally defined to the program for Gaussian distribution. The view of minimized RadFET obtained from Tonyplot of TCAD is given in Figure 2.

### 4. RESULTS AND DISCUSSION

I<sub>d</sub>-V<sub>g</sub> characteristics of the RadFET with SiO<sub>2</sub> were obtained depending on different depths of the p<sup>+</sup> region with 10<sup>20</sup> atoms/cm<sup>3</sup> and the results were given in the Figure 3. As shown in this figure, increasing depths of the p<sup>+</sup> regions did not lead to important variation on the I<sub>d</sub>-V<sub>g</sub> curves and no shifts in the threshold voltages of the SiO<sub>2</sub>-RadFET were observed. This result is in compliance with the literatures [19, 32] since the drain current (I<sub>d</sub>) depends on oxide capacitance, gate and threshold voltages, width and length of the gate/channel area.

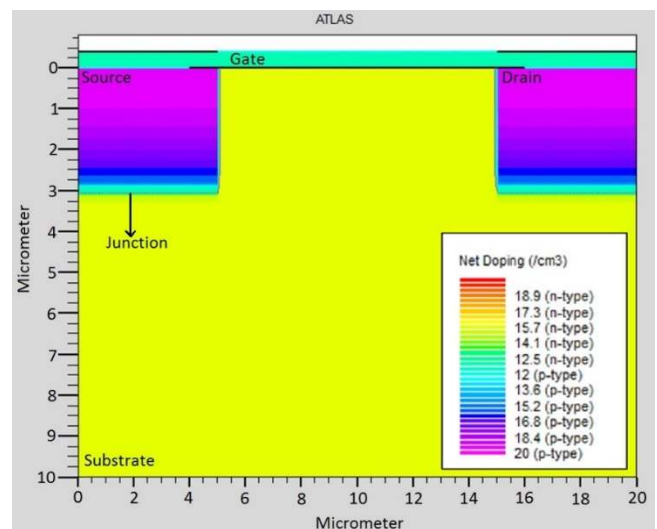


Figure 2. RadFET with the junction of 3 μm obtained from Tonyplot of TCAD (peak concentration of 10<sup>20</sup> atoms/cm<sup>3</sup>)

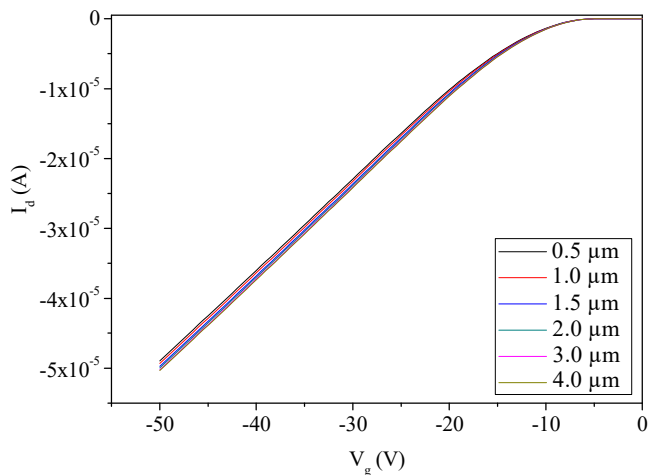


Figure 3.  $I_d$ - $V_g$  characteristics of the  $\text{SiO}_2$ -RadFET with different junctions/depths of the  $p^+$  regions

The  $I_d$ - $V_g$  curves of the RadFETs with the gate oxides of  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{HfO}_2$  for different depth and width of the  $p^+$  regions were presented in Figures 4, 5, and 6, respectively. It can be clearly seen from these figures that drain current increases with increasing dielectric constants ( $k$ ) of the oxides. Because, the capacitance of the MOS structure depends on the dielectric constant of the gate oxide and the charge storage capacity is enhanced with increasing dielectric constant. On the other side,  $I_d$  changed with decreasing channel length or increasing  $p^+$  region's lengths due to easy transportation of the charges from the source to the drain. The obtained results are in agreement with Eq. (3).

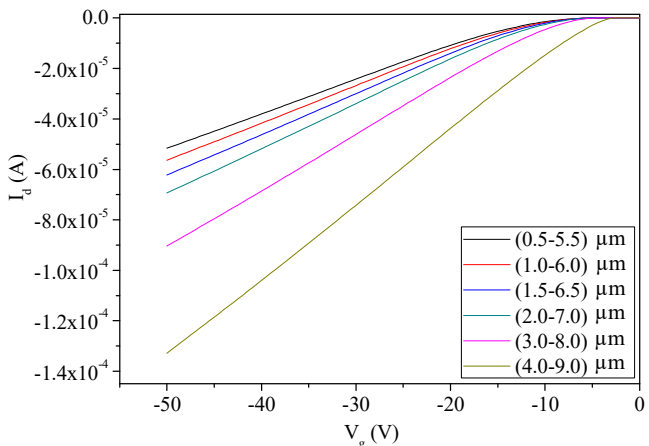


Figure 4.  $I_d$ - $V_g$  characteristics of the  $\text{SiO}_2$ -RadFET with different depths and lengths of the  $p^+$  regions

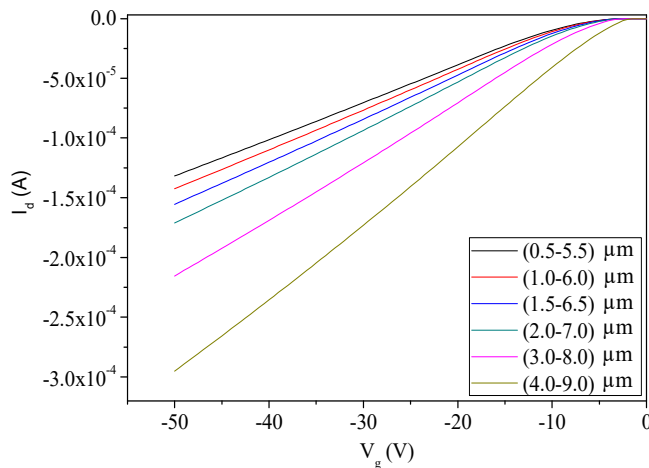


Figure 5.  $I_d$ - $V_g$  characteristics of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -RadFET with different depths and lengths of the  $p^+$  regions

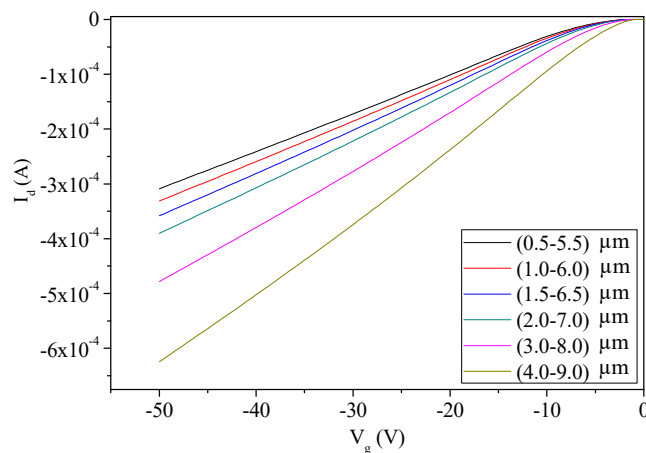


Figure 6.  $I_d$ - $V_g$  characteristics of the  $\text{HfO}_2$ -RadFET with different depths and lengths of the  $p^+$  regions

The threshold voltage results are presented in Table 1. These data demonstrated that the threshold voltage was getting closer to zero with increasing dielectric constant of the oxide. The oxide capacitance ( $C_{ox}$ ) increases with increasing dielectric constant and the threshold voltage decreases as seen from Eq. (2). These results meet the theoretical expectation. The channel between the source and drain can be easily formed in the  $\text{HfO}_2$ -RadFET with the highest dielectric constant compared to others due to increasing charge storage capacity. Therefore, the threshold voltage shifts towards less negative values in the case of  $\text{HfO}_2$ -RadFET than others. The threshold voltages for the RadFETs with the gate oxides of  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{HfO}_2$  were found in the range of -8.96 – -11.59 V, -3.63 – -7.73 V, -3.10 – -5.98 V, respectively. The lowest  $V_{th}$  value was obtained as -3.10 V for  $\text{HfO}_2$ -RadFET with the 4.0  $\mu\text{m}$  depth and 9.0  $\mu\text{m}$  length of  $p^+$  region. The highest  $V_{th}$  value was found to be -11.59 V for  $\text{SiO}_2$ -RadFET with the 0.5  $\mu\text{m}$  depth and 5.5  $\mu\text{m}$  length of  $p^+$  region.

Table 1. Threshold voltages for different RadFETs

Sensor (k)	D-L (µm)	V <sub>th</sub> (V)	Sensor (k)	D-L (µm)	V <sub>th</sub> (V)
SiO <sub>2</sub> -RadFET (~3.9)	0.5-5.5	-11.59	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -RadFET	2.0-7.0	-6.64
	1.0-6.0	-11.11		3.0-8.0	-5.68
	1.5-6.5	-10.76		4.0-9.0	-3.63
	2.0-7.0	-10.16	HfO <sub>2</sub> -RadFET (~25)	0.5-5.5	-5.98
	3.0-8.0	-8.96		1.0-6.0	-5.36
4.0-9.0	-5.22	1.5-6.5		-5.11	
0.5-5.5	-7.73	2.0-7.0		-5.01	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -RadFET (~9)	1.0-6.0	-7.26	3.0-8.0	-4.36	
	1.5-6.5	-6.90	4.0-9.0	-3.10	

The effect of p-type doping concentration on the I<sub>d</sub>-V<sub>g</sub> characteristic of the HfO<sub>2</sub>-RadFETs was investigated and the results are given in Figure 7. No significant change was observed in the I<sub>d</sub>-V<sub>g</sub> curves with increasing p-type doping concentration except 10<sup>17</sup> atoms/cm<sup>3</sup>.

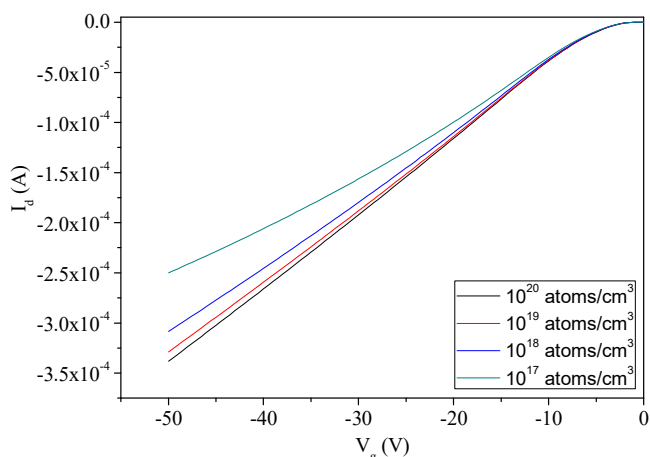


Figure 7. The I<sub>d</sub>-V<sub>g</sub> characteristic of the HfO<sub>2</sub>-RadFET with different p-type doping concentration

### 5. CONCLUSION

In this work, the results of the pre-irradiation threshold voltages of the RadFET dosimeters with SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and HfO<sub>2</sub> gate oxides and the effect of the diverse depths/junctions and lengths of the p<sup>+</sup> regions of the sensor on the I<sub>d</sub>-V<sub>g</sub> characteristics were presented. The depth of the p<sup>+</sup> region of the SiO<sub>2</sub>-RadFET was changed in the range of 0.5-4.0 µm and the electrical characteristic was investigated. The obtained results demonstrated that the depth of the p<sup>+</sup> regions did not change the I<sub>d</sub>-V<sub>g</sub> curves and threshold voltages. The V<sub>th</sub> values were obtained from the I<sub>d</sub>-V<sub>g</sub> curves of the SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and HfO<sub>2</sub>-RadFETs for the diverse depths and lengths of the p<sup>+</sup> regions. Threshold voltages were decreased with decreasing channel length due to easy transition of the charges between the source and drain. Increasing dielectric constant of the gate oxide also caused the threshold voltage to decrease due to higher charge storage capacity of the RadFET with high-k gate oxide compared to

traditional sensor, the sensitive region of which is composed of SiO<sub>2</sub>. In other words, The V<sub>th</sub> value of the sensors was in descending order is: HfO<sub>2</sub>-RadFET>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RadFET>SiO<sub>2</sub>-RadFET. The lowest V<sub>th</sub> was obtained from the HfO<sub>2</sub>-RadFET with 4.0 µm lengths and 9.0 µm depths as -3.10 V. The HfO<sub>2</sub>-RadFETs with the different concentrations of the p<sup>+</sup> regions were designed for evaluation the effect of p<sup>+</sup> region's concentration on the electrical characteristic of the sensor. The results for the p-type doping concentrations varying from 10<sup>17</sup>-10<sup>29</sup> atoms/cm<sup>3</sup> demonstrated that the different concentrations did not lead to an important variation in the I<sub>d</sub>-V<sub>g</sub> characteristic of the HfO<sub>2</sub>-RadFET except 10<sup>17</sup> atom/cm<sup>3</sup>. All of the results show that the RadFETs comprising of high-k dielectrics may play an important role for the dosimeter with broader measurable dose range. In RadFETs formed with high-k dielectrics, it is obvious that the threshold voltage is observed at lower values without applying any implantation process to the gate oxide layer compared to the structure with SiO<sub>2</sub>. This is also very important in terms of shortening the production process. The I<sub>d</sub>-V<sub>g</sub> curves shift to greater negative voltages (shift to the left). Reduction in threshold voltage shift with radiation dose will extend the period of use of the sensor in high radiation dose environment such as space applications. On the other hand, it is essential to develop sensitivity to low doses for environmental measurements (greater shift of threshold voltage). The sensor can be designed to suit the application area with different high-k dielectrics. For these reasons, it is important to perform radiation tests of such sensors in future studies.

### ACKNOWLEDGMENTS


This work is supported by The Scientific and Technological Research Council of Turkey (TÜBİTAK) 1002-Short Term R&D Funding Program under Contract Number: 114F260 and the Ministry of Development of Turkey under Contract Numbers: 2012 K 120360.

### REFERENCES

[1] M.A. Carvajal, S. García-Pareja, D. Guirado, M. Vilches, M. Anguiano, A.J. Palma, A.M. Lallena, "Monte Carlo simulation using the PENELOPE code with an ant colony algorithm to study MOSFET

- detectors,” *Phys. Med. Biol.*, vol. 54, pp. 6263-6276, Oct. 2009.
- [2] J.O. Goldsten, R.H. Maurer, P.N. Peplowski, A.G. Holmes-Siedle, C.C. Herrmann, B.H. Mauk, “The engineering radiation monitor for the radiation belt storm probes mission,” *Space Sci. Rev.*, vol. 179, pp. 485-502, Nov. 2013.
- [3] F. Ravotti, M. Glaser, A.B. Rosenfeld, M.L.F. Lerch, A.G. Holmes-Siedle, G. Sarabayrouse, “Radiation monitoring in mixed environments at CERN: from the IRRAD6 facility to the LHC experiments,” *IEEE T. Nucl. Sci.*, Vol. 54, pp. 1170-1177, Aug. 2007.
- [4] A. Holmes-Siedle, L. Adams, “RadFET-A review of the use of metal-oxide silicon devices as integrating dosimeters,” *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 28, 235-244, 1986.
- [5] G. Ristić, S. Golubović, M. Pejović, “Sensitivity and fading of pMOS dosimeters with thick gate oxide,” *Sensor. Actuat. A-Phys.*, vol. 51, pp. 153-158, Nov. 1995.
- [6] M.S. Martínez-García, J. Torres del Río, A.J. Palma, A.M. Lallena, A. Jaksic, “Comparative study of MOSFET response to photon and electron beams in reference conditions,” *Sensor. Actuat. A-Phys.*, vol. 225, pp. 95-102, Apr. 2015.
- [7] S.J. Cho, W.T. Kim, Y.G. Ki, S.I. Kwon, S.H. Lee, H.D. Huh, K.H. Cho, B.H. Kwon, D.W., Kim, “In Vivo Dosimetry with MOSFET Detector during Radiotherapy,” *IFMBE Proceedings*, vol. 14/3, pp. 1987-1989, 2007.
- [8] A.B. Rosenfeld, “Electronic dosimetry in radiation therapy,” *Radiat. Meas.*, pp. S134-S153, Dec. 2006.
- [9] A. Holmes-Siedle, “Summary of REM’s DOT Dosimeter System Based on the RadFET: Functionality, Stability and Applications. RADFET Probes, Readers, Applications”. [Online]. Available: <http://www.radfet.com/id4.html>
- [10] E. Yilmaz, İ. Doğan, R. Turan, “Use of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer as a dielectric in MOS based radiation sensors fabricated on a Si substrate,” *Nucl. Instrum. Meth. A*, vol. 266, pp. 4896-4898, Nov. 2008.
- [11] A. Jaksic, G. Ristic, M. Pejovic, A. Mohammadzadeh, W. Lane, “Characterisation of radiation response of 400 nm implanted gate oxide RADFETs,” *Proc. 23rd International Conference on Microelectronics (MIEL 2002)*, 2002, pp. 727-730.
- [12] A. Kahraman, E. Yilmaz, S. Kaya, A. Aktag, “Effects of packaging materials on the sensitivity of RadFET with HfO<sub>2</sub> gate dielectric for electron and photon sources,” *Radiat. Eff. Defect. S.*, vol. 170, pp. 832-844, Oct. 2015.
- [13] M. Wind, P. Beck, A. Jaksic, “Investigation of the energy response of RADFET for high energy photons, electrons, protons, and neutrons,” *IEEE T. Nucl. Sci.*, Vol. 56, pp. 3387-3392, Dec. 2009.
- [14] A. Haran, A. Jakšić, N. Refaeli, A. Eliyahu, D. David, J. Barak, “Temperature effects and long term fading of implanted and unimplanted gate oxide RadFETs”, *IEEE T. Nucl. Sci.*, vol. 51, pp. 2917-2921, Oct. 2004.
- [15] G.S. Ristić, N.D. Vasović, M. Kovačević, A.B. Jakšić, “The sensitivity of 100 nm RADFETs with zero gate bias up to dose of 230 Gy(Si),” *Nucl. Instrum. Meth. B*, vol. 269, pp. 2703-2708, Dec. 2011.
- [16] G.S. Ristić, M. Andjelković, A.B. Jakšić, “The behavior of fixed and switching oxide traps of RADFETs during irradiation up to high absorbed doses,” *Appl. Radiat. Isotopes*, vol. 102, pp. 29-34, Aug. 2015.
- [17] S. Wang, P. Liu, J. Zhang, “Simulation of threshold voltage adjustment by B<sup>+</sup> implantation for pMOS-RADFET application,” *Proc. 8th IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems (NEMS)*, 2013, pp. 262-263.
- [18] C. Andersson, C. Rossel, M. Sousa, D.J. Webb, C. Marchiori, D. Caimi, H. Siegwart, Y. Panayiotatos, A. Dimoulas, J. Fompeyrine, “Lanthanum germanate as dielectric for scaled germanium metal-oxide-semiconductor device,” *Microelectron. Eng.*, vol. 86, pp. 1635-1637, Jul.-Sep. 2009.
- [19] W. Zhu, J-P. Han, T.P. Ma, “Mobility measurement and degradation mechanisms of MOSFETs made with ultrathin high-k

- dielectrics”, IEEE T. Electron Dev., vol. 51, pp. 98-105, Jan. 2004.
- [20] H. Wang, Y. Wang, J. Wang, C. Ye, H.B. Wang, J. Feng, B.Y. Wang, Q. Li, Y. Jiang, “Interface control and leakage current conduction mechanism in HfO<sub>2</sub> film prepared by pulsed laser deposition,” Appl. Phys. Lett., vol. 93, pp. 202904-1-3, Nov. 2008.
- [21] A. Kahraman, E. Yilmaz, S. Kaya, A. Aktag, “Effects of post deposition annealing, interface states and series resistance on electrical characteristics of HfO<sub>2</sub> MOS capacitors”, J. Mater. Sci.: Mater. Electron., vol. 26, pp. 8277-8284, Nov. 2015.
- [22] S. Kaya, E. Yilmaz, “Influences of Co-60 gamma-ray irradiation on electrical characteristics of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MOS capacitors,” J. Radioanal. Nucl. Ch., vol. 302, pp. 425-431, Oct. 2014.
- [23] S. Kaya, E. Yilmaz, A. Kahraman, H. Karacali, “Frequency dependent gamma-ray irradiation response of Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MOS capacitors,” Nucl. Instrum. Meth. B, vol. 358, pp. 188-193, Sep. 2015.
- [24] A. Kahraman, E. Yilmaz, A. Aktag, S. Kaya, “Evaluation of radiation sensor aspects of Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MOS capacitors under zero gate bias,” IEEE T. Nucl. Sci., vol. 63, pp. 1284-1293, Apr. 2016.
- [25] S. Maurya, “Effect of zero bias gamma ray irradiation on HfO<sub>2</sub> thin films,” J. Mater. Sci.: Mater. Electron., vol. 27, pp. 12796-12802, Dec. 2016.
- [26] A. Aktağ, E. Yilmaz, N.A.P. Mogaddam, G. Aygün, A. Cantas, R. Turan, “Ge nanocrystals embedded in SiO<sub>2</sub> in MOS based radiation sensors,” Nucl. Instrum. Meth. B, vol. 268, pp. 3417-3420, Nov. 2010.
- [27] N. Miyata, “Study of direct-contact HfO<sub>2</sub>/Si interfaces,” Materials, vol. 5, pp. 512-527, Mar. 2012.
- [28] P.M. Tirmali, A.G. Khairmar, B.N. Joshi, A.M. Mahajan, “Structural and electrical characteristics of RF-sputtered HfO<sub>2</sub> high-k based MOS capacitors,” Solid State Electron., 62, pp. 44-47, Aug. 2011.
- [29] J. Robertson, “High dielectric constant oxides,” Eur. Phys. J. Appl. Phys., vol. 28, pp. 265-291, Dec. 2004.
- [30] A.L.S. Loke, Z-Y. Wu, R. Moallemi, C.D. Cabler, C.O. Lackey, T.T. Wee, B.A. Doybe, “Constant-Current threshold voltage extraction in HSPICE for nanoscale CMOS analog design,” Advanced Micro Devices, Inc., 1-19.
- [31] Silvaco. (2008, Apr.). ATHENA User’s Manual. Silvaco. Santa Clara, CA. [Online]. Available: [http://perso.esiee.fr/~polleuxj/Documents/athena\\_users.pdf](http://perso.esiee.fr/~polleuxj/Documents/athena_users.pdf)
- [32] C.C. Hu, “Modern Semiconductor Devices for Integrated Circuits,” [Online book]. Available: <https://people.eecs.berkeley.edu/~hu/Book-Chapters-and-Lecture-Slides-download.html>
- [33] Silvaco. (2006, Dec.) ATLAS User’s Manual: Device Simulation Software. Silvaco. Santa Clara, CA. [Online]. Available: [http://ridl.cfd.rit.edu/products/manuals/Silvaco/atlas\\_users.pdf](http://ridl.cfd.rit.edu/products/manuals/Silvaco/atlas_users.pdf)

	<b>SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ</b> SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE		
	e-ISSN: 2147-835X Dergi sayfası: <a href="http://dergipark.gov.tr/saufenbilder">http://dergipark.gov.tr/saufenbilder</a>		
	Geliş/Received 02-12-2016 Kabul/Accepted 01-07-2017	Doi 10.16984/saufenbilder.271304	

## Etanol tayini İçin *Boletus edulis* doku homojenatı temelli yeni bir amperometrik biyosensör

Didem Tuncay<sup>\*1</sup>, Hakkı M. Özcan<sup>2</sup>, Hülya Yağar<sup>3</sup>

### ÖZ

Bu çalışmada, yenilebilir bir mantar olan *Boletus edulis*'in doku homojenatı kullanılarak, etanol tayini için doku temelli amperometrik bir biyosensör geliştirildi. Bu amaçla; mantar doku homojenatı, jelatin ve çapraz bağlayıcı ajan glutaraldehit yardımıyla camsı karbon çalışma elektrotu üzerine immobilize edildi. Biyosensör cevabı üzerine pH ve sıcaklığın etkisi araştırıldı. İmmobilizasyon koşullarının optimizasyonu için; doku homojenatı miktarı, jelatin miktarı ve glutaraldehit konsantrasyonu belirlendi. Optimum koşullarda hazırlanan *B. edulis* doku temelli biyosensörün etanol için doğrusal tayin aralığı, 5.0–150 mM ve tayin sınırı, 2.5 mM olarak bulundu. Ayrıca, biyosensörün tekrarlanabilirlik çalışmaları sonucunda, varyasyon katsayısı (V.K.) ve standart sapma (S.S.) değerleri sırasıyla % 0.7212 ve  $\pm 0.7209$  (n=10) olarak hesaplandı. Biyosensörün depo kararlılığı incelendi ve +4 °C'deki depolamanın 20. gününde aktivitesinin % 76.3'ünün koruduğu gözlemlendi. Hazırlanan biyosensör, etanol derişimi bilinen örneklerin analizi için kullanıldı.

**Anahtar Kelimeler:** Doku biyosensörü, Etanol, Amperometrik biyosensör, *Boletus edulis*

## A new amperometric biosensor based on tissue homogenate of *Boletus edulis* for ethanol determination

### ABSTRACT

In this study, an amperometric biosensor based on tissue for ethanol determination was constructed using tissue homogenate of *Boletus edulis* which is an edible mushroom. For this purpose, tissue homogenate of mushroom was immobilized onto the glassy carbon electrode using gelatin and glutaraldehyde which is cross-linking agent. Effects of pH and temperature on biosensor response were investigated. The amounts of tissue homogenate, amounts of gelatin and glutaraldehyde concentration were determined for optimization of immobilization conditions. The linear range for ethanol was 5.0-150 mM and the detection limit was 2.5 mM, of biosensor based on *B. edulis* tissue prepared under optimal conditions. Also, in repeatability studies, variation coefficient (C.V.) and standard deviation (S.D.) were calculated as 0.7212 % and  $\pm 0.7209$ , respectively. The biosensor retained 76.3% of its original activity after 20 days of storage at +4 °C. The prepared biosensor was used for analysis of ethanol samples with known concentrations.

**Keywords:** Tissue biosensor, Ethanol, Amperometric biosensor, *Boletus edulis*

<sup>1</sup> Trakya Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu-dleventer@gmail.com

<sup>2</sup> Trakya Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü-hmevlutozcan@trakya.edu.tr

<sup>3</sup> Trakya Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü-hulyagar@yahoo.com

## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Canlı sistemlerin en önemli bileşenlerinden biri olan enzimler, hücre metabolizmasında gerçekleşen kimyasal dönüşümlerin neredeyse tümünü kataliz etmektedirler. Katalitik aktivitelerinin doğası ve spesifitesi, onları analizler için mükemmel bir araç yapmaktadır. Enzimatik tepkimelerin, spektrofotometrik veya elektrokimyasal metotlarla kolaylıkla izlenebiliyor olması da enzimatik çalışmalar için oldukça önemli bir avantajdır [1].

Enzimler, biyosensörlerde en yaygın kullanılan biyoalgılama materyalleridir. Canlı sistemlerle ilgili birçok maddenin analizinde kullanılabilen binlerce enzimin varlığı, pratik ve ticari uygulamalar için enzim elektrotlarının üstünlüğünü ortaya koymaktadır. Doğada 2.500'den fazla enzim tespit edilmiştir. Ancak, kullanılacak enzimin bulunduğu kaynaktan saf olarak elde edilmesi son derece karmaşık, zaman alıcı, oldukça maliyetli işlemlere gerek duymakta ve enzimlerin aktivitelerinde düşüslere neden olabilmektedir. Aynı zamanda, enzimlerin aktivite gösterebilmesi için reaksiyon ortamında kofaktör/koenzim sistemlerine ihtiyaç vardır [2]. Doku temelli biyosensörler, bu tip güçlüklerle karşı alternatif bir yöntem olarak geliştirilmiştir. Dokular, enzimleri doğal çevreleriyle birlikte bulundurdıkları için saflaştırma, kofaktör vb. gibi maliyetlere gerek duymadan biyosensör tasarımında kullanılabilir [3].

Günümüzde, yenilebilir mantar, bitkisel ve hayvansal dokular kullanılarak tasarlanan farklı doku temelli biyosensörler ile ilgili çalışmalara rastlanmaktadır. *Agaricus bisporus* [3] [4], *Muz kabuğu* [5] şalgam [6], *ispanak* [7], *ebegümece* [8], *farelerin tat alma cisimciği* [9] ile hazırlanan biyosensörler bunlar arasında yer almaktadır.

Şapkalı mantarlar, özellikle hayvansal ve bitkisel artıkların çürüme işlemlerinden sorumlu oksidatif enzimlerin önemli kaynaklarından. *Boletus edulis*, *Boletaceae* familyasından yenilebilen bir şapkalı mantar türüdür. *Bolet*, Latince "üstün mantar"; *edulis*, "yenebilen" anlamındadır. Oldukça lezzetli ve hoş kokulu olan bu mantar türü, Avrupa, Asya ve Amerika'nın kuzey bölgelerinde sıklıkla yetişmektedir. Ülkemizde "Ayı" veya "Çörek" mantarı, yurt dışında "Çörek", "Cep" veya "Porcini" mantarı olarak isimlendirilmektedir. Haziran-Ağustos ayları ile

Eylül-Kasım ayları arasında meşe, huş, kayın, çam, ladin ağaçlarının altında ve çevresinde, asidik yapılı topraklarda, ormanlık yolların kenarlarında ve çürümüş yaprakların altında bol miktarda görülmektedir [10]. Literatür incelendiğinde, *B. edulis* doku temelli etanol biyosensörü ile ilgili bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Etanol tayini, farklı endüstriyel ve biyoteknolojik uygulamalar için oldukça önem taşımaktadır. Bu uygulamalar arasında; alkollü içecekler, gıda maddeleri, kozmetik ve farmasötik ürünlerin analizleri sayılabilir [11-12]. Bunlara ek olarak, klinik ve adli tıpta yapılan analizler, tarım ve çevre ile ilgili analizlere yönelik uygulamalar da önem taşımaktadır [1, 13]. Etanol tayini için; gaz difüzyon sürekli akış enjeksiyon analizi (FIA), [14], elektroanaliz [15], FIA-elektroanalitik tayin [16], Infrared (IR) spektroskopisi [17], amperometrik yöntemler [18], direkt enjeksiyonlu gaz kromatografisi (GC)/alev iyonizasyon dedektörlü (FID) [19], Gaz Fazı Ayrımlı (Head-space) Sıvı Enjeksiyon Sistemli GC/FID [20], yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC)/Fourier Dönüşümlü (FT) IR [21], HPLC [22], filtrelenmiş modlu ışık algılama [23], Gaz Fazı Ayrımlı (Head-space) Sıvı Enjeksiyon Sistemli GC/kütle spektrometresi [24], FT-yakın infrared (NIR) spektrometresi ve FT-Raman spektrometresi [25] gibi birçok analitik metot önerilmiştir. Ancak, bu metotlar zahmetli ekstraksiyon ve ön ayırma işlemlerine gerek duymaktadırlar ve kullanılan cihazlar kompleks ve pahalıdır. Bu nedenle, son yıllarda etanol tayini için basit, ucuz, duyarlı, çabuk sonuç veren ve yüksek seçiciliğe sahip biyosensörler geliştirilmektedir [17]. Literatürde, etanol tayini için; alkol oksidaz [12, 26-27], alkol oksidaz-peroksidaz bienzim sistemi [28-29], alkol dehidrojenaz [1, 11, 30-33] gibi enzim temelli biyosensörler geliştirildiği bildirilmektedir.

Alkol oksidaz (AOX; Alkol:O<sub>2</sub> oksidoredüktaz, EC 1.1.3.13), alkollerin aldehite dönüşümünün katalizinden sorumlu düşük molekül ağırlıklı bir enzimdir. Tepkime sırasında serbest O<sub>2</sub>'ni elektron alıcısı olarak kullanan oligomerik bir flavoproteindir. Eşitlik (1), alkol oksidazın kataliz reaksiyonunu göstermektedir. O<sub>2</sub>'nin güçlü oksitleyici özelliği nedeniyle bu tepkimeler tek yönlüdür. Bu reaksiyon sırasında, flavin adenin dinükleotit molekülü (FAD) kofaktör görevi görerek FADH<sub>2</sub>'ye indirgenir ve moleküler oksijenin hidrojen peroksida dönüşümü ile yeniden doğal formuna yükseltgenir.





Oksidaz katalizli tepkimelerin takibi için kullanılan klasik yollar, O<sub>2</sub> derişimindeki azalma veya H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimindeki artışın ölçülmesidir [34].

Bu çalışmada, etanol tayini için O<sub>2</sub> derişimindeki azalma takip edilerek *B. edulis* doku homojenatı temelli bir biyosensör geliştirilmesi amaçlandı.

Biyosensörün çalışma koşulları (pH, sıcaklık) ve tasarımına ait (doku miktarı, glutaraldehit konsantrasyonu ve jelatin konsantrasyonu) bazı parametreler optimize edildi.

Tasarım ve optimizasyon denemeleri gerçekleştirildikten sonra biyosensörün doğrusal tayin aralığı, tekrarlanabilirlik ve depo kararlılığı gibi analitik özellikleri de belirlendi. Ayrıca, standart ekleme metodu kullanılarak örnek analizi gerçekleştirildi.

## 2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR (ASSAYS)

### 2.1. Kimyasallar (Chemicals)

Bu çalışmada, Kırklareli-Demirköy çevresinden temin edilen, yenilebilir *B. edulis* mantarları kullanıldı. Mantarlar kullanılabildiği kadar -80 °C'de depolandı.

İmmobilizasyon işlemlerinde kullanılan glutaraldehit, jelatin ve diğer kimyasallar Sigma, St. Louis, USA firmasından satın alındı. Etanol (% 99.9 saflıkta) Merck firmasından satın alındı. Çalışmada kullanılan diğer tüm kimyasallar analitik saflıktadır.

### 2.2. Cihazlar (Equipments)

Potansiyostat (PalmSense, Netherlands), camısı karbon elektrot, Pt karşı elektrot ve Ag/AgCl referans elektrotu (Basi, W. Lafayette, USA) kullanıldı. Tüm denemeler, bir termostatlı su banyosu (Nüve BM 302, UK) yardımıyla sabit sıcaklıkta gerçekleştirildi.

### 2.3. Biyosensörün Hazırlanması (Preparing of biosensor)

Biyoaktif tabakanın hazırlanması için, 200 mg *B. edulis* mantarı tartıldı ve 750 µL, 0.2 M sitrat-difosfat tamponu (pH 5.0) ile cam doku homojenizatöründe homojenize edildi. Biyoaktif

tabaka, her gün taze doku örnekleri kullanılarak hazırlandı.

Hazırlanan mantar dokusu homojenatından 300 µL alınarak, 10 mg toz jelatin ile karıştırıldı. Homojenat ve jelatin karışımı, jelatinin çözülmesi için sıcaklığı 38 °C'ye ayarlanan su banyosunda arada çalkalanarak 15 dakika inkübe edildi. Elde edilen jelatin-mantar dokusundan otomatik pipet yardımı ile 30 µL alındı ve camısı karbon elektrot yüzeyine yayıldı. Elektrot, +4 °C'de 30 dakika bekletildi. Süre sonunda elektrot, saf suda hazırlanan, hacimce % 1.25'lik glutaraldehit çözeltisine daldırıldı ve +4 °C'de 15 dakika daha bekletildi. Böylece, glutaraldehit çözeltisi ile biyoaktif tabakanın çapraz bağlanma işlemi gerçekleştirilerek membran kararlılığı sağlandı. İşlem sonunda, hazırlanan biyosensörden aşırı glutaraldehitin uzaklaştırılması için sensör, destile su ile birkaç kez yıkanarak kullanıma hazır hale getirildi.

### 2.4. Ölçüm Yöntemi (The method of measurement)

Geliştirilen biyosensör ile etanol derişimi tayini, mantar dokusunda bulunan alkol oksidazın enzimatik katalizi sırasında tükenen oksijen miktarına bağlı olarak, devreden geçen akımın ölçülmesi ile belirlendi.

Çalışma elektrodu olarak *B. edulis* doku homojenatının immobilize edildiği camısı-karbon elektrot, karşı elektrot olarak Pt ve referans elektrot olarak da Ag/AgCl elektrodu kullanıldı. Bu üç elektrot, çalışma tamponunun içinde bulunduğu termostatik bir reaksiyon hücresine yerleştirildi ve çözelti manyetik karıştırıcı ile sabit hızda sürekli karıştırıldı. Reaksiyon boyunca, -700 mV potansiyel farkı sabit değerde uygulandı. Uygulama başladıktan bir süre sonra sistem akımı sabitlendiğinde, termostatik reaksiyon hücresine etanol çözeltisi enjekte edildi. Enjeksiyon sonrasında, indirgenen oksijen miktarına bağlı olarak akım miktarının azalmaya başladığı ve enzimatik reaksiyonun tamamlanması ile sabit bir değere ulaştığı gözlemlendi. Ölçülen akım değerleri kaydedildi.

Tüm ölçümler en az iki kez tekrarlandı.

### 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

#### 3.1. Doku Biyosensörü için Çalışma Koşullarının Optimizasyonu (Optimization of the assay conditions for the tissue biosensor)

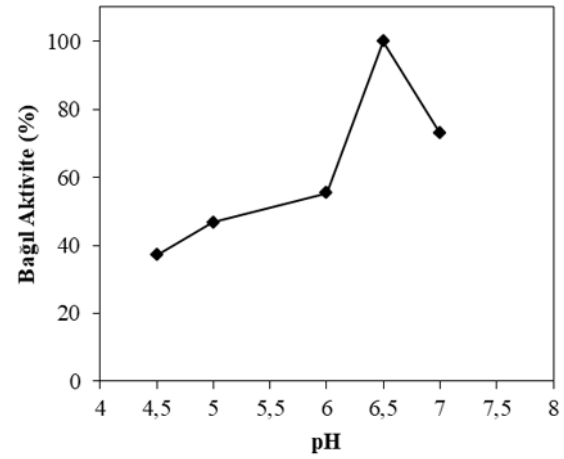
Doku temelli etanol biyosensörünün çalışma koşullarının belirlenmesi için; ölçüm ortamının pH ve sıcaklık değerlerinin biyosensör cevabı üzerine etkisi araştırıldı.

##### 3.1.1. pH Optimizasyonu (Optimization of pH)

Enzimatik doku biyosensörünün substrata karşı gösterdiği aktivite değeri, ölçüm ortamının pH'ına büyük ölçüde bağlıdır. Bu değerlere göre, dokudaki enziminin biyoaktivitesi ve immobilize dokunun davranışları büyük ölçüde değişir. Aşırı koşullar, biyosensörün verdiği akım cevaplarında düşüşlere ve düzensizliklere neden olabilmektedir [2-3, 34].

Optimum pH değerinin belirlenmesi için ölçüm ortamına, pH değeri 4.5.-7.5 aralığında değişen, 0.2 M sitrat-difosfat tamponu eklendi ve doku biyosensörünün 428 mM etanol için verdiği cevaplar belirlendi. Elde edilen akım değişimlerinden yararlanarak, % Aktivite değerleri hesaplandı. Şekil 1'de, en yüksek aktivite değerine karşılık gelen pH değerinin 6.5 olduğunu ve pH 4.5-6.5 aralığındaki aktivite artışının pH 7.0'de düşüşe geçtiği görülmektedir. Literatürde, etanol tayini için hazırlanan *A. bisporus* mantar doku biyosensörünün en yüksek aktivite gösterdiği optimum pH değerinin 7.5 olduğu görülmektedir [3]. Ayrıca maya, fungus ve bitki gibi farklı kaynaklardan elde edilen dokulara bağlı olarak etanol biyosensörlerinin optimum pH değerleri 5.0-9.5 arasında değişebilmektedir. Optimum pH'lardaki bu değişimi farklı immobilizasyon metodlarının kullanılması ile açıklanabilir [35].

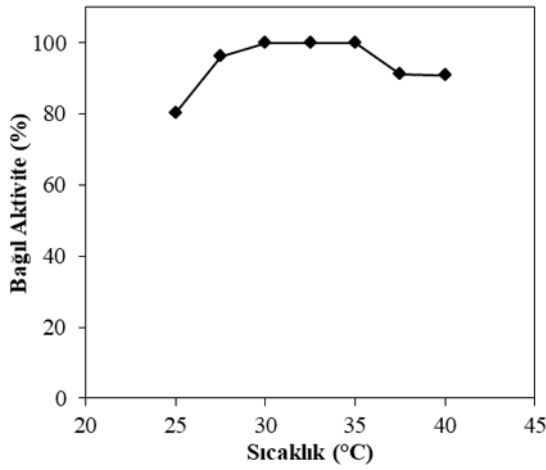
Bu sonuçlara göre, *B. edulis* doku temelli biyosensör için yapılacak tüm denemelerin, pH değeri 6.5 olan 0.2 M sitrat-difosfat tamponu ile gerçekleştirilmesine karar verildi.



Şekil 1. *B. edulis* doku homojenatı temelli biyosensörün aktivitesine pH etkisi, (428 mM etanol için, 30 °C) (The pH effect to activity of biosensor based on tissue homogenate of *B. edulis*, for the ethanol of 428 mM, 30 °C)

##### 3.1.2. Sıcaklık Optimizasyonu (Optimization of temperature)

*B. edulis* doku biyosensörüne çalışma sıcaklığının etkisini incelemek amacıyla, pH değeri 6.5 olan 0.2 M sitrat-difosfat tamponu ile hazırlanan ölçüm ortamının sıcaklığı, 25-40 °C aralığında değiştirildi ve her bir sıcaklık için doku biyosensörünün 428 mM etanole karşı verdiği cevaplar belirlendi. Elde edilen değerler kullanılarak, Sıcaklık-% Bağıl Aktivite grafiği çizildi (Şekil 2). Grafik incelendiğinde, en yüksek aktivite değerine 30 °C'de ulaşıldığı, 32.5 °C ve 35 °C sıcaklıklarda da bu değerlerin sabit kaldığı görülmektedir. Sıcaklık arttırıldığında biyosensörün aktivitesindeki düşüş, biyoaktif tabakada bulunan jelatinin yapısındaki bozulma ile ilişkilendirilebilir. Bu nedenle, en yüksek aktivite değerinin ölçüldüğü en düşük sıcaklık olan 30 °C optimum sıcaklık değeri olarak belirlenmiştir. Bu sıcaklık değerinde, jelatinin yapısındaki bozulmalar önlenebileceğinden biyosensörün kullanım ömrü artmış olacaktır. *A. bisporus* mantar doku biyosensörü için optimum sıcaklık 35 °C olarak belirlenmiş ve 35 °C'ye kadar süren aktivite artışı 40 °C'de düşüş göstermiştir [3]. Bulunan sonuçlar benzerlik göstermektedir.



Şekil 2. *B. edulis* doku homojenatı temelli biyosensörün aktivitesine sıcaklık etkisi, 428 mM etanol için, 0.2 M sitrat-difosfat tamponu, pH 6.5 (The temperature effect to activity of biosensor based on tissue homogenate of *B. edulis*, for the ethanol of 428 mM, citrate-diphosphate buffer of 0.2 M, pH 6.5)

### 3.2. İmmobilizasyon Koşullarının Optimizasyonu (Optimization of the immobilization conditions)

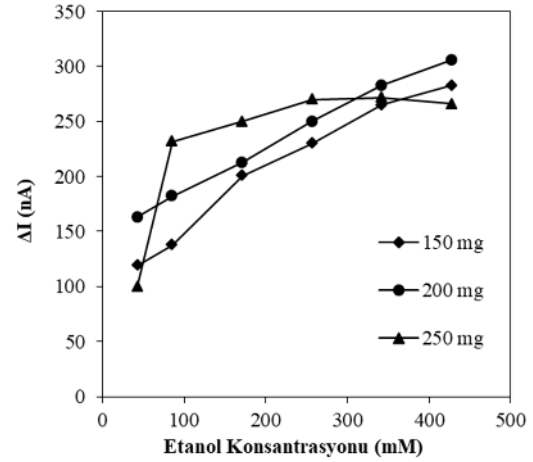
Doku temelli etanol biyosensörünün geliştirilmesinde, optimum immobilizasyon koşullarının belirlenmesi için; mantar dokusu miktarı, jelatin miktarı ve glutaraldehit konsantrasyonunun biyosensör cevabı üzerine etkisi araştırıldı. Tüm denemeler, belirlenen optimum çalışma koşullarında (0.2 M, pH 6.5 sitrat-difosfat tamponu, 30 °C) en az iki kez tekrarlanarak gerçekleştirildi.

#### 3.2.1. Doku Miktarının Etkisi (The effect of tissue amount)

Mantar doku homojenatı miktarının geliştirilen biyosensörün cevabına etkisini incelemek amacıyla, 10 mg jelatin ve % 1.25 glutaraldehit oranı değerleri sabit tutularak, 150, 200 ve 250 mg *B. edulis* mantar doku homojenatı içeren biyosensörler hazırlandı. Şekil 3, hazırlanan biyosensörlerin farklı etanol derişimleri için (42.8, 85.6, 171.2, 256.8, 342.4, 428 mM) verdiği akım derişimlerini nA cinsinden göstermektedir.

Şekil 3'te görüldüğü gibi, doku miktarının 150 mg'dan 200 mg'a çıkarılması ile biyosensör cevabı lineer olarak artmıştır. Doku miktarı 250 mg'a çıkarıldığında ise; etanol konsantrasyonundaki artışın biyosensör cevabına etkilediği, yüksek etanol konsantrasyonlarında biyoaktif tabakanın etanol ile doyduğu

görülmektedir. Bu nedenle, optimum doku homojenatı miktarı 200 mg olarak seçildi.

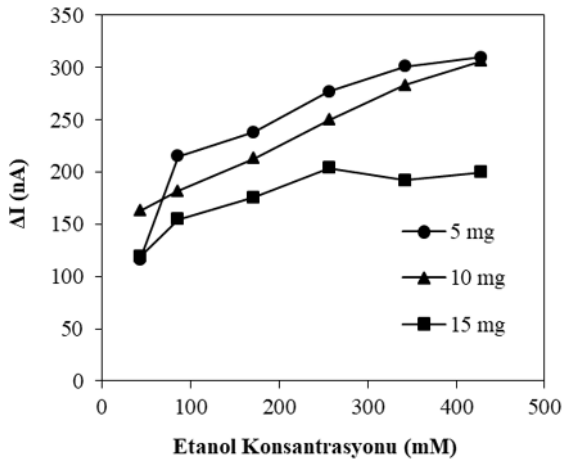


Şekil 3. 300 µL, pH 5.0 0.2 M sitrat-difosfat tamponunda hazırlanan *B. edulis* doku homojenatı miktarının biyosensör cevabı üzerine etkisi (0.2 M sitrat-difosfat tamponu, pH 6.5, 30 °C) (The effect of amount of *B. edulis* tissue homogenate prepared in 0.2 M, 300 µL of citrate-diphosphate buffer at pH 5.0) (0.2 M of citrate-diphosphate buffer, pH 6.5, 30 °C)

*B. edulis* mantar dokusunun farklı bileşimleri, biyosensörün etanole karşı verdiği tepki özelliklerini etkilemektedir. Biyoaktif tabakada bulunan doku miktarı artışı, alkol oksidaz miktarı artışına ve böylece enzim aktivitesindeki yükselmeye nedendir. Bunun yanında, doku miktarının artırılması biyoaktif tabakayı kalınlaştırarak substrat ve O<sub>2</sub> gazı difüzyonunu zorlaştırabilir. Ayrıca, doku miktarının artması ortamdaki protein miktarının, dolayısıyla glutaraldehitin oluşturduğu çapraz bağ sayısının artmasına da yol açar. Bu durum, substratın enzimin aktif merkezine ulaşmasını sterik engel nedeniyle zorlaştırır. Akyılmaz ve Dinçkaya'nın da mantar dokusu homojenatından 200 mg kullandığı belirtilmiştir [3].

#### 3.2.2. Jelatin Miktarının Etkisi (The effect of gelatine amount)

Jelatin miktarının etkisi ile ilgili denemeler, kullanılan doku homojenatı miktarı (200 mg) ve glutaraldehit yüzdesi (% 1.25) sabit tutularak optimum çalışma koşullarında gerçekleştirildi. Sırasıyla 5 mg, 10 mg ve 15 mg jelatin kullanılarak biyosensörler hazırlandı. Glutaraldehit ile çapraz işlemi tamamlandıktan sonra her bir elektrotun etanolün farklı derişimlerine karşı cevapları kaydedildi. Sonuçlar Şekil 4'de verildi.



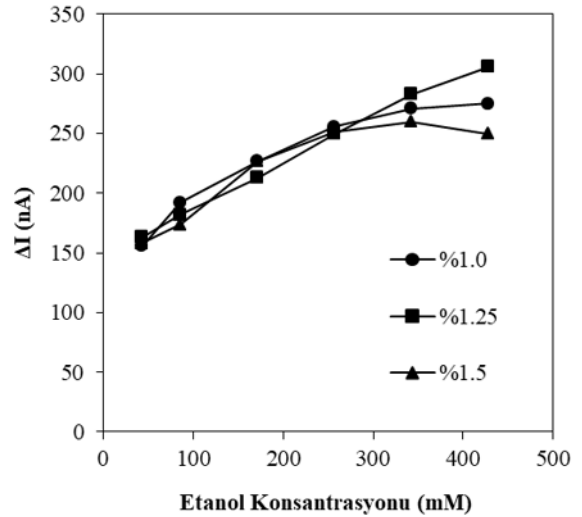
**Şekil 4.** Jelatin miktarının biyosensör cevabı üzerine etkisi (0.2 M sitrat-difosfat tamponu, pH 6.5, 30 °C) (The effect of amount of gelatine on the response of biosensor) (0.2 M of citrate-diphosphate buffer, pH 6.5, 30 °C)

5 mg jelatin kullanılarak hazırlanan biyosensör, hazırlanan diğer biyosensörlere göre daha yüksek cevaplar vermiştir. Ancak, etanol konsantrasyonu düşük tutulduğunda 5 mg jelatin ile hazırlanan biyosensörün cevabının çok düşük olduğu görülmektedir. Biyoaktif tabakanın ince olması, substrat ve O<sub>2</sub> difüzyonunu kolaylaştırmakta ancak kaçan madde miktarını arttırabilmektedir. Özellikle, düşük etanol konsantrasyonları için cevaptaki azalmanın nedeninin bu durum olduğu düşünülmektedir. Aynı zamanda, biyoaktif tabakanın ince olması, tabakanın dayanıklılığını azaltarak biyosensörün tekrarlanabilirlik özelliğini olumsuz yönde etkileyebilir. Tüm bu neden-sonuç ilişkilerine dayanarak, biyosensör tasarımında 10 mg jelatin kullanılmasına karar verildi. Jelatin bazlı doku biyosensörleri için benzer sonuçlar rapor edilmiştir [3-4].

### 3.2.3. Glutaraldehit Derişiminin Etkisi (The effect of glutaraldehyde concentration)

Glutaraldehit, biyolojik moleküllerin katı taşıyıcılar üzerine immobilizasyonu için kullanışlı bir çapraz bağlayıcıdır. Çapraz bağlayıcının yüzdesi, biyoaktif tabakanın elektroda immobilizasyonu için önemli bir parametredir. Bu parametrenin biyosensör cevabına etkisinin belirlenmesi amacıyla, sırasıyla % 1.0, % 1.25 ve % 1.5'lik glutaraldehit çözeltileri kullanılarak önceden belirlenen immobiliz doku biyosensörleri hazırlandı. Hazırlanan biyosensörlerin etanolün farklı derişimleri için verdiği cevaplara bağlı olarak lineer grafikleri çizildi. Denemelerden elde edilen sonuçlara göre çizilen lineer grafik incelendiğinde; etanol derişimi artışının farklı derişimlerde glutaraldehit kullanılarak hazırlanan

biyosensör cevaplarında da benzer oranlarda artışlara neden olduğu görülmektedir (Şekil 5). % 1.25 glutaraldehit kullanılarak hazırlanan biyosensörden elde edilen cevapların daha yüksek olduğu ve bu değerinde daha iyi bir lineerlik gözlemlendiği belirlendi. Bu nedenle, bu çalışma için glutaraldehit derişimi % 1.25'lik (v/v) olarak seçildi. Benzer bir sonuç, muz kabuğu doku temelli biyosensör için rapor edilmiştir [5].



**Şekil 5.** Glutaraldehit konsantrasyonunun biyosensör cevabı üzerine etkisi (0.2 M sitrat-difosfat tamponu, pH 6.5, 30 °C) (The effect of concentration of glutaraldehyde on the response of biosensor) (0.2 M of citrate-diphosphate buffer, pH 6.5, 30 °C)

### 3.3. B. edulis Doku Homojenatı Temelli Biyosensörün Karakterizasyonu (The characterization of biosensor based on B. edulis tissue homogenate)

B. edulis doku temelli biyosensör için karakterizasyon çalışmaları yapıldı. Biyosensör, optimum immobilizasyon koşullarına göre hazırlandı. Yukarıda belirlenen çalışma koşullarında (0.2 M, pH 6.5 sitrat-difosfat tamponu, 30 °C) gerçekleştirilen denemeler ile biyosensörün etanol tayini için lineer aralık tayini gerçekleştirildi, tekrarlanabilirlik, uygulama kararlılığı, depo kararlılığı özellikleri araştırıldı. Konsantrasyonu bilinen etanol örnekleri ile örnek çalışması yapıldı. Tüm denemeler, en az iki kez tekrarlanarak gerçekleştirildi.

#### 3.3.1. Lineer Aralık (Linear range)

Hazırlanan biyosensör ile yapılan çalışmalarda doğru ölçüm alınabilmesi için, ölçüm ortamına analitin belirli miktarlarda ilave edilmesi sonucu, değişen analit konsantrasyonu ile sinyal

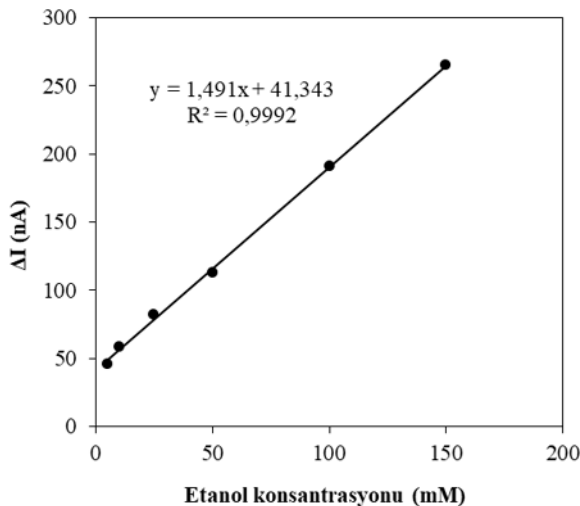
değişimlerinin doğrusal eğilim gösterdiği lineer bölgeyi tanımlamak gerekmektedir.

*B. edulis* doku biyosensörünün lineer aralık tayini için, ölçüm ortamına belirli konsantrasyonlarda her bir etanol çözeltisi eklenmesinden sonra artan etanol konsantrasyonu (M) ile ölçülen akım değişimleri  $\Delta I$  (nA) arasındaki ilişkiyi belirten bir kalibrasyon grafiği çizildi (Şekil 6).  $R^2 = 0.9992$  olmak üzere elde edilen doğrusal grafiğin denklemi  $y = 1.491x + 41.343$  şeklindedir. Denklemden  $y$ , nA cinsinden akımı temsil eder ve  $x$ , mM cinsinden etanol konsantrasyonudur.

Şekil 6, *B. edulis* biyosensörünün etanol için doğrusal cevap aralığının 5.0-150 mM konsantrasyonları arasında olduğunu göstermektedir. Ayrıca biyosensörün tayin sınırı 2.5 mM olarak belirlenmiştir.

Boujtita ve arkadaşları, modifiye karbon pasta elektrota immobilize edilmiş alkol dehidrojenaz temelli amperometrik bir biyosensörün etanol için lineer aralık değerini 0.22-1.25 mM, Akyılmaz ve Dinçkaya mantar dokusu temelli amperometrik bazlı etanol sensörünün lineer aralık değerini 0.2-20 mM, Lubrano ve arkadaşları oksijen ve hidrojen peroksit bazlı alkol sensörünün lineer aralık değerini 3.4-85.95 mM arası olarak tanımlamışlardır [3, 11, 36].

Bu sonuçlarla kıyaslandığında; tasarlanan *B. edulis* biyosensörünün oldukça geniş bir tayin aralığına sahip olduğu söylenebilir.



**Şekil 6.** *B. edulis* doku homojenatı temelli biyosensörün 5.0-150 mM aralığındaki etanol derişimleri için kalibrasyon eğrisi (0.2 M sitrat-difosfat tamponu, pH 6.5, 30 °C) (Calibration curve of biosensor based on tissue homogenate)

for ethanol concentrations ranging from 5.0-150 mM) (0.2 M of citrate-diphosphate buffer, pH 6.5, 30 °C)

Tablo 1, literatürde yayınlanan ve enzimatik olmayan bazı yöntemlerin, analitik performanslarını göstermektedir. Tabloya göre, etanol tayini için en düşük tayin sınırı ve en geniş lineer aralık sonuçları, Tarnowski ve Korzeniewski'nin pulse amperometrisini kullanarak gerçekleştirdiği çalışmada elde edilmiştir. Geliştirdiğimiz biyosensörün lineer tayin aralığı ve tayin sınırı ile karşılaştırıldığında, HPLC/FTIR, fotometrik ve NIR yöntemlerine göre daha iyi sonuçlar elde edildiği görülmektedir. Bu yöntemlerin bazıları hassas ve güvenilir olmakla birlikte, karmaşık ve zaman alan tekniklere, pahalı cihazlara, eğitilmiş operatörlere, damıtma gibi ayırma işlemlerine gerek duymaktadırlar. Bu gibi dezavantajlar, enzimatik biyosensörler ile aşılabilmektedir.

**Tablo 1.** Etanol tayini için kullanılan enzimatik olmayan teknikler (Non-enzymatic techniques use for quantification of ethanol)

Teknik	Tayin Sınırı	Lineer aralık	Ref
Pulse amperometre, Pt elektrot	0.02 mM	0.02-1700 mM	[37]
HPLC/FTIR	-	1-10 mg/mL	[38]
Fotometri, Cr(VI)→Cr(III) (600 nm)	% 5	% 5-40	[39]
NIR, akış enjeksiyonlu	10 g/L	200-500 g/L	[40]

### 3.3.2. Tekrarlanabilirlik (Repeatability)

Doku biyosensörünün tekrarlanabilirlik özelliği, eşit miktarda etanol (100 mM) içeren 10 standart çözelti ile test edildi. Standart sapma (S.S.), varyasyon katsayısı (V.K) ve ortalama değerleri sırasıyla, 0.721, % 0,7212, 99.97 mM olarak hesaplandı. Bu değerler göz önüne alındığında, biyosensörün güvenilirliğinin bir ölçüsü olan varyasyon katsayısı üst sınır değerinin % 5 den oldukça düşük olduğu belirlendi. Bu durum, tasarladığımız biyosensörün etanol tayini için belirtilen sınırlar içerisinde oldukça güvenilir olduğunu göstermektedir.

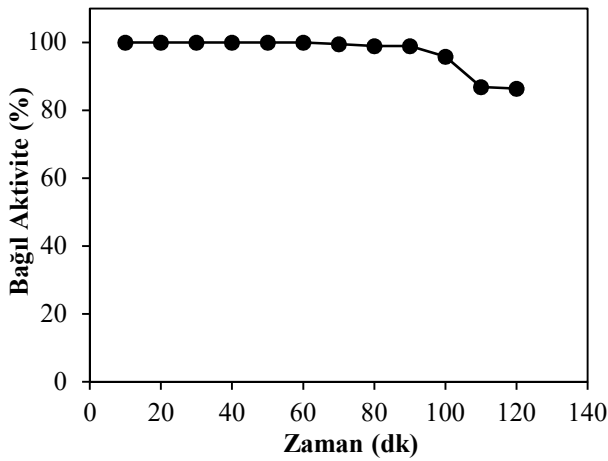
### Uygulama Kararlılığı (Operational stability)

*B. edulis* doku biyosensörünün uygulama kararlılığını belirlemek amacıyla, önceden

belirlenen immobilizasyon şartlarına göre mantar dokusu temelli biyosensör hazırlandı. Optimize edilen çalışma koşullarında (30 °C, 0.2 M sitrat-difosfat tamponu, pH 6.5) hazırlanan biyosensör ile 10 dk aralıklarla sabit etanol derişiminde (100 mM) ölçümler alındı. Elde edilen değerler ile Bağlı Aktivite (%)-Zaman (dk) grafiği çizildi (Şekil 7).

*B. edulis* doku biyosensörünün, 6 ölçüm sonunda aktivitesini % 100 oranında koruduğu belirlendi. Sonuçlar değerlendirildiğinde, 12. ölçüme kadar bağlı aktivite % 86'nın altına düşmemiştir. Bu durum, etanol tayini için geliştirilen biyosensörün uygulama kararlılığının, dolayısıyla biyoaktif tabakanın stabilitesinin yani fiziksel kararlılığının iyi olduğunu göstermektedir.

Akyılmaz ve Dinçkaya'nın geliştirdiği mantar dokusu temelli amperometrik bazlı etanol biyosensörünün, 60 deneme sonunda gösterdiği aktivitenin % 82'sini koruduğu rapor edilmiştir [3].



Şekil 7. Uygulama kararlılığı (Operational stability)

Yapılan literatür çalışmaları sonucunda etanol tayinine yönelik geliştirilen ortamdaki indirgenen O<sub>2</sub> miktarına göre akım cevabı veren biyosensörlerin karakteristikleri Tablo 2'de rapor edilmiştir. Tablo 2 incelendiğinde, AOX temelli ve indirgenen O<sub>2</sub> miktarını ölçen amperometrik biyosensörler ile ilgili az sayıda çalışma bulunduğu görülmektedir. Oksijen esaslı biyosensörlerin avantajı, farklı örneklerdeki bileşenlerden kaynaklı elektrokimyasal parazitleri önlemesidir. Etanol tayini için geliştirdiğimiz doku biyosensörü, diğer çalışmalara göre daha geniş bir aralıkta doğrusal cevap vermektedir. Bu durum, birçok pratik uygulamada etanolün kantitatif analizleri için yöntemin geniş yer bulacağını göstermektedir. Wen ve arkadaşları tarafından geliştirilen biyosensör, uygulama ve depo kararlılığı özellikleri açısından oldukça başarılıdır. *B. edulis* doku temelli biyosensör ile diğer çalışmalar karşılaştırıldığında, immobilizasyon desteği ve yöntemindeki farklılıkların biyosensörlerin karakteristik özelliklerinde yarattığı değişiklikleri ortaya koymaktadır. Ayrıca, bu tip amperometrik sistemlerde O<sub>2</sub> miktarına duyulan bağımlılık, cihazın doğruluğunu ve tekrarlanabilirliğini azaltabilmektedir. Arka plan sinyali yüksek olduğu için, tespit edilebilir minimum konsantrasyon değeri çok düşük değerlere karşı duyarlı değildir [47].

Tablo 2. Çeşitli AOX tabanlı biyosensörlerin performanslarının karşılaştırılması (Comparison of performances of various AOX-based biosensors)

AOX İmmobilizasyon Tekniği	AOX kaynağı	Tayin Sınırı	Lineer aralık	Uygulama Kararlılığı	Depo Kararlılığı	Ref
Jelatin ile homojenize edilen mantar dokusunun GA ile çapraz bağlanması	<i>A. bisporus</i>	0.2 mM	0.2–20 mM	% 82 (60 deneme, 10 saat içinde)	-	[3]
Maya hücrelerinin jelatine GA ile çapraz bağlanması	<i>Candida tropicalis</i>	0.5 mM	0.5–7.5mM	% 50 (7 saat içinde)	% 42 (27 gün)	[44]
Katalaz ile birlikte, GA kullanarak naylon ağa kovalent bağlama	<i>H. polymorpha</i>	1 mg/l	1–25 mg/l	400 deneme (2 hafta)	-	[45]
Kitosan/AOX-yumurta kabuğu (kesikli)	<i>Hansenula sp.</i>	30 µM	0.06-0.8mM	% 100 (20 ölçüm, 8 saat içinde)	% 86.6 (90 gün)	[46]
Jelatin ile homojenize edilen mantar dokusunu GA ile çapraz bağlama	<i>B. edulis</i>	2.5 mM	5.0-150 mM	% 86 (12 deneme)	% 76.3 (20. gün)	Bu çalışma

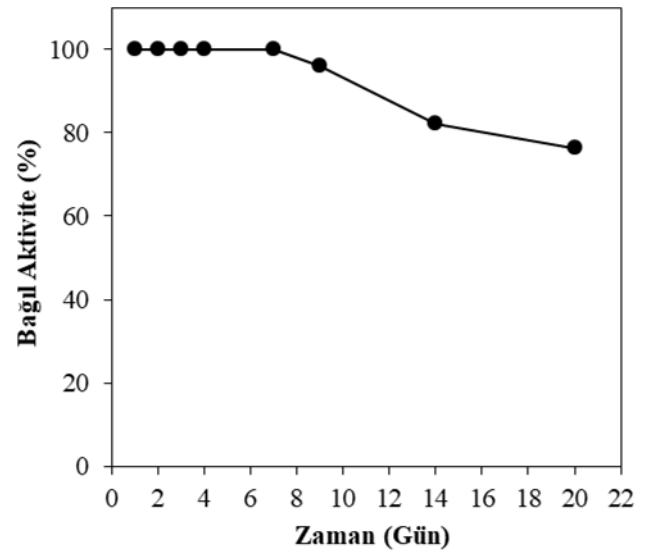
### 3.3.3. Depo Kararlılığı (Storage stability)

Biyosensörün depo kararlılığını belirlemek için, optimum çalışma koşullarında (30 °C ve pH 6.5, 0.2 M sitrat-difosfat tamponu), 20 gün boyunca 85.6 mM'lık etanole verdiği cevaplar incelendi. Periyodik ölçümler dışındaki süreçte, hazırlanan biyosensör yüzeyinin kurumaması için ıslatılmış bir pamuğun bulunduğu beherde +4 °C'de bekletildi. Doku biyosensörünün ilk 7 günlük periyotta, günlük alınan ölçümlere göre aktivitesini kaybetmediği; 9, 14. ve 20. günlerde aktivitesinin sırasıyla % 95.9, % 82 ve % 76.3'ünü koruduğu belirlendi (Şekil 8).

Biyosensörlerin depolama kararlılıkları, kullanılan immobilizasyon yöntemi ile ilişkilidir. Glutaraldehit ile çapraz bağlanmış jelatin ve doku temelli biyosensörler ile gerçekleştirilen çalışmalar incelendiğinde, Topçu ve arkadaşlarının tasarladığı *A. bisporus* mantar doku temelli biyosensörün başlangıç aktivitesinin ilk 4 günde aktivitesinin % 96.6, 14. günde de % 86'sını koruduğu; Özcan ve Sağiroğlu tarafından tasarlanan muz kabuğu doku biyosensörünün ilk 5 gün aktivitesini kaybetmediği, 20. günde aktivitesinin % 76.4' ünü koruduğu belirtilmektedir [4-5]. Sonuçlar, çalışmamız ile benzerlik göstermektedir. Uzun süreli uygulamalar için, biyosensörlerin depo kararlılığı önemli ölçütlerden biridir. Enzimin doğal çevresi ile birlikte immobilize edildiği doku temelli biyosensörler, saf enzim immobilizasyonu ile geliştirilen biyosensörlere oranla daha yüksek depo kararlılığına sahip oldukları belirtilmektedir [41-43].

Genel olarak immobilizasyon materyali olarak jelatinin kullanıldığı biyosensörlerde, uygun koşullarda korunduğu halde tabakanın kısmen

kuruması depo kararlılıklarını 10-30 gün arasında sınırlandırmaktadır [1].



Şekil 8. Depo kararlılığı (Storage stability)

### 3.3.4. Örnek Uygulamaları (Sample assays)

Bu çalışmada, etanol derişimi bilinen örnek çözeltileri kullanılarak (20, 40 ve 75 mM) *B. edulis* temelli doku biyosensörünün verdiği cevapların doğruluğu analiz edildi. Tüm ölçümler, optimum çalışma koşullarında en az üç kez tekrar edilerek gerçekleştirildi. Her bir örnek için elde edilen akım değişimleri  $\Delta I$  (nA) belirlendi. *B. edulis* doku biyosensörü için çizilen kalibrasyon eğrisinin (Şekil 6.) doğru denklemi kullanılarak, elde edilen akım değişimlerine karşılık gelen derişim değerleri hesaplandı.

Tablo 3'de verilen sonuçlar değerlendirildiğinde, 40 ve 75 mM lık etanol örneklerinin doğruluk yüzdesinin daha yüksek olduğu görüldü.

**Tablo 3.** Reaksiyon ortamında bulunan belirli derişimdeki Etanol içeriğinin *B. edulis* doku homojenatı temelli biyosensör ile test edilerek karşılaştırılması (Comparison of ethanol content at specific concentration in the reaction medium with biosensor based on tissue homogenate of *B. edulis*)

Etanol örnekleri	Eklenen miktar (mM)	Kalibrasyon eğrisine göre hesaplanan miktar (mM)*	Doğruluk %
Örnek 1	4. 20	5. 16.85 ± 0.42	6. 84.25
Örnek 2	7. 40	8. 39.01 ± 0.47	9. 97.53
Örnek 3	10. 75	11. 74.22 ± 0.28	12. 98.96

\*Denemeler üç kez tekrarlanmış olup değerler bu ölçümlerin ortalaması ( $\pm$ standart sapma) alınmıştır.

#### 4. SONUÇLAR (CONCLUSION)

Bu çalışmada, ilk kez *B. edulis* yenilebilir mantarı kullanılarak, doku temelli bir amperometrik biyosensör geliştirildi. AOX enzimi açısından aktif 200 mg doku homojenatı, % 1.25 glutaraldehit yardımıyla 10 mg jelatine çapraz bağlanarak camı grafit elektrot üzerine başarıyla immobilize edildi. Geliştirilen doku biyosensörü, biyosensör teknolojisinin pratik ve ekonomik analizlere imkan veren ürün geliştirme stratejisine uygun olarak, enzim, kofaktör gibi maliyetli kimyasallara ihtiyaç duyulmadan, basit bir immobilizasyon işlemi ile hazırlandı.

Karakteristik özellikleri ile ilgili yapılan araştırmalar, biyosensörün etanol tayini için geniş ve doğrusal bir tayin aralığına (5.0-150 mM) sahip olduğunu, uzun süreli ve tekrarlanabilir şekilde kullanılabilirliğini öngörmektedir. Ayrıca, yapılan örnek analizleri, biyosensörün tayin edebilirliğinin uluslararası kabul edilebilir hata kriterleri kapsamına girecek şekilde olduğunu göstermektedir. Geliştirilen bu biyosensörün alkollü içeceklerdeki etanol miktar tayininde kullanım potansiyelini belirlemek için, gerçek alkol numuneleri ile örnek analizleri ve girişim denemelerinin bundan sonraki çalışmalarda yapılması planlanmaktadır.


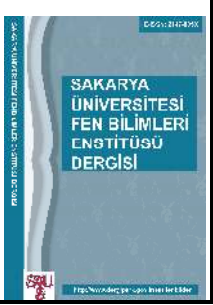
#### KAYNAKÇA (REFERENCES)

- [1] A. M. Azevedo, D. M. F. Prazeres, J. M. S. Cabral, L. P. Fonseca, «Ethanol biosensors based on alcohol oxidase, Rewiev,» *Biosensors and Bioelectronics*, 21, pp. 235–247, 2005.
- [2] G. Wen, Z. Li, M. M. F. Choi, «Detection of ethanol in food: A new biosensor based on bacteria,» *Journal of Food Engineering*, 118, pp. 56-61, 2013.
- [3] E. Akyilmaz, E. Dinckaya, «A mushroom (*Agaricus bisporus*) tissue homogenate based alcohol oxidase electrode for alcohol determination in serum,» *Talanta*, 53, pp. 505-509, 2000.
- [4] S. Topcu, M. K. Sezginurk, E. Dinckaya, «Evaluation of a new biosensor-based mushroom (*Agaricus bisporus*) tissue homogenate: investigation of certain phenolic compounds and some inhibitor effects,» *Biosensors and Bioelectronics*, 20, pp. 592–597, 2004.
- [5] H. M. Ozcan, A. Sagiroglu, «A novel amperometric biosensor based on banana peel (*Musa cavendish*) tissue homogenate for determination of phenolic compounds,» *Artificial Cells, Blood Substitutes, and Biotechnology*, 38, pp. 208-214, 2010.
- [6] N. C. Sekar, L. Ge, S. A. M. Shaeghc, S. H. Ngc, S. N. Tana, «A mediated turnip tissue paper-based amperometric hydrogen peroxide biosensor,» *Sensors and Actuators B*, 210 pp.336–342, 2015.
- [7] M. K. Sezginurk, E. Dinckaya, «A novel amperometric biosensor based on spinach (*Spinacia oleracea*) tissue homogenate for urinary oxalate determination,» *Talanta*, 59, pp. 545-551, 2003.
- [8] M. K. Sezginurk, E. Dinckaya, «Direct determination of sulfite in food samples by a biosensor based on plant tissue homogenate,» *Talanta*, 65, pp. 998-1002, 2005.
- [9] L. Qiao, L. Jiao, G. Pang, J. Xie, «A novel pungency biosensor prepared with fixing taste-bud tissue of rats,» *Biosensors and Bioelectronics*, 68 pp. 454–461, 2015.
- [10] A. Vizzini, A. Mello, S. Ghignone, C. Sechi, P. Ruiu, P. Bonfante, «*Boletus edulis* complex: from phylogenetic relationships to specific primers, » *Pagine di Micologia* 30, pp. 49–52, 2008.
- [11] M. Boujtita, M. Chapleau, N. El Murr, «Biosensors for analysis of ethanol in food: effect liquid of the pasting,» *Analytica Chimica Acta*, 319, pp. 91-96, 1996.
- [12] M. Boujtita, J. P. Hart, R. Pittson, «Development of a disposable ethanol biosensor based on a chemically modified screen-printed electrode coated with alcohol oxidase for the analysis of beer,» *Biosensors & Bioelectronics*, 15, pp. 257–263, 2000.
- [13] H. Liden, A. R. Vijayakumar, L. Gorton, G. Marko-Varga, «Rapid alcohol determination in plasma and urine by column liquid chromatography with biosensor detection,» *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 17 pp. 1111-1128, 1998.
- [14] W. Künnecke, R. D. Schmid, «Gas-diffusion dilution flow-injection method for the determination of ethanol in beverages without sample pretreatment,» *Analytica Chimica Acta*, 234, pp. 213-220.



- [15] W. H. Chan, A.W. M. Lee, P. X. Cai, «Differential-pulse polarographic microdetermination of ethanol and its application to beer analysis.» *Analyst*, 117, pp. 1509-1517, 1992.
- [16] J. Mohns, W. Kunnecke, «Flow analysis with membrane separation and time based sampling for ethanol determination in beer and wine,» *Analytica Chimica Acta*, 305, pp. 241-247.
- [17] A. Perez-Ponce, S. Garrigues, M. Guardia, «Vapour generation-Fourier transform infrared direct determination of ethanol in alcoholic beverages,» *Analyst*, 121, pp. 923-928, 1996.
- [18] D. J. Tarnowski, C. Korzeniewski, «Amperometric detection with membranebased sampling for percent-level determinations of ethanol,» *Analytica Chimica Acta*, 332, pp. 111-121, 1996.
- [19] A. Tangerman, «Highly sensitive gas chromatographic analysis of ethanol in whole blood, serum, urine, and fecal supernatants by the direct injection method,» *Clinical Chemistry*, 43, pp.1003-1009, 1997.
- [20] D. G. McCarver-May, L. Durisin, «An accurate, automated, simultaneous gaschromatographic headspace measurement of whole-blood ethanol and acetaldehyde for human in vivo studies,» *Journal of Analytical Toxicology*, 21, pp. 134-141, 1997.
- [21] R. Vonach, B. Lendl, R. Kellner, «High performance liquid chromatography (HPLC) with real time Fourier transform infrared (FTIR) detection for the determination of carbohydrates, alcohols and organic acids in wines,» *Journal of Chromatography A*, 824, pp. 159-167, 1998.
- [22] T. Yarita, R. Nakajima, S. Otsuka, T. Ihara, A. Takatsu, M. Shibukawa, «Determination of ethanol in alcoholic beverages by high-performance liquid chromatography-flame ionization detection using pure water as mobile phase,» *Journal of Chromatography A*, 976, pp. 387-391, 2002.
- [23] H. Yuan, M. M. F. Choi, W. H. Chan, L. Zhou, K. Wang, «Dual-light source excitation for mode-filtered light detection,» *Analytica Chimica Acta*, 481, pp. 301-310, 2003.
- [24] S. Apers, E. V. Meenen, L. Pieters, A. Vlietinck, «Quality control of liquid herbal drug preparations: ethanol content and test on methanol and 2- propanol,» *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 33, pp. 529-537, 2003.
- [25] L. S. Mendes, F. C. C. Oliveira, P. A. Z Suarez, J. C. Rubim, «Determination of ethanol in fuel ethanol and beverages by Fourier-transform (FT)-near-infra-red and FT Raman spectrometries,» *Analytica Chimica Acta*, 493, pp. 219-231, 2003.
- [26] G. G. Guilbault, B. Danielsson, C. F. Mandenlus, K. Mosbach, «Enzyme electrode and thermistor probes for determination of alcohols with alcohol oxidase,» *Analytical Chemistry*, 55, pp.1582-1585, 1983.
- [27] L. V. Shkotova, A. P. Soldatkin, M. V. Gonchar, W. Schuhmann, S. V. Dzyadevych, «Amperometric biosensor for ethanol detection based on alcohol oxidase immobilized within electrochemically deposited Resydrol film,» *Materials Science and Engineering: C*, 26, pp. 411-414, 2006.
- [28] K. Johansson, G. J. Petterson, L. Gorton, G. Marko-Varga, E. Csoregi, «Reagentless amperometric biosensor for alcohol detection in column liquid chromatography based on co-immobilized peroxidase and alcohol oxidase in carbon paste,» *Journal of Biotechnology*, 31, pp. 301-316, 1993.
- [29] A. R. Vijayakumar, E. Csoregi, A. Heller, L. Gorton, «Alcohol biosensor based on coupled oxidase-peroxidase system,» *Analytica Chimica Acta*, 327, pp. 223-234, 1996.
- [30] C. -X. Cai, K.H. Xue, Y.-M. Zhou, H. Yang, «Amperometric biosensor for ethanol based on immobilization of alcohol dehydrogenase on a nickel hexacyanoferrate modified microband gold electrode,» *Talanta*, 44, pp.339-347, 1997.
- [31] M. Niculescu, T. Erichsen, V. Sukharev, Z. Kerenyi, E. Csöregi, W. Schuhmann, «A quinohemoprotein alcohol dehydrogenase based reagentless amperometric biosensor for ethanol monitoring during wine fermentation,» *Analytica Chimica Acta*, 463, pp. 39-51, 2002.
- [32] M. Niculescu, R. Mieliauskiene, V. Laurinavicius, B. Csöregi, « Simultaneous detection of ethanol, glucose and glycerol in

- wines using pyrroloquinoline quinone dependent dehydrogenases based biosensors,» *Food Chemistry*, 82, pp. 481-489, 2003.
- [33] M. Bilgi, E. Ayranci, «Biosensor application of screen-printed carbon electrodes modified with nanomaterials and a conducting polymer: Ethanol biosensors based on alcohol dehydrogenase,» *Sensors and Actuators B* 237 pp. 849-855, 2016.
- [34] P. Goswami, S. S. R. Chinnadayala, M. Chakraborty, A.K. Kumar, A. Kakoti, «An overview on alcohol oxidases and their potential applications,» *Applied Microbiology and Biotechnology*, 97 pp. 4259-4275, 2013.
- [35] N. C. Sekara, S. A. M. Shaeghb, S. H. Ngb, L. Gec, S. N. Tana, «A paper-based amperometric glucose biosensor developed with Prussian Blue-modified screen-printed electrodes,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, 204 pp. 404-420, 2014.
- [36] G. J. Lubrano, M. H. Faridnia, G. Palleschi, G. G. Guilbault, «Amperometric alcohol electrode with extended linearity and reduced interferences,» *Analytical Biochemistry*, 198-1 pp.97-103, 1991.
- [37] D. J. Tarnowski, C. Korzeniewski, «Amperometric detection with membrane-based sampling for percent-level determinations of ethanol,» *Anal. Chim. Acta*, 332 (2-3), pp. 111-121, 1996.
- [38] R. Vonach, B. Lendl, R. Kellner, «High-performance liquid chromatography with real-time Fourier-transform infrared detection for the determination of carbohydrates, alcohols and organic acids in wines,» *J. Chromatogr. A* 824 (2), pp. 159-167 1998.
- [39] I. L. Mattos, R. P. Sartini, E. A. G. Zagatto, B. F. Reis, «Spectrophotometric flow injection determination of ethanol in distilled spirits and wines involving permeation through a silicon tubular membrane,» *Anal. Sci.* 14, pp. 1005-1008, 1998.
- [40] P. Tipparat, S. Lapanantnoppakhun, J. Jakmune, K. Grudpan, «Determination of ethanol in liquor by near-infrared spectrophotometry with flow injection,» *Talanta* 53, pp. 1199-1204, 2001.
- [41] H. B. Yildiz, L. Toppare, «Biosensing approach for alcohol determination using immobilized alcohol oxidase,» *Biosensors and Bioelectronics*, 21, pp. 2306-2310, 2006.
- [42] N. G. Patel, K. Meier, K. Cammann, G. C. Chemnitz, «Screen printed biosensors using different alcohol oxidases,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, 75 (1-2), pp. 101-110, 2001.
- [43] A. Curulli, F. Valentini, S. Orlanduci, M. L. Terranova, G. Palleschi, «Pt based enzyme electrode probes assembled with Prussian Blue and conducting polymer nanostructures,» *Biosensors and Bioelectronics*, 20 (6), pp. 1223-1232, 2004.
- [44] E. Akyilmaz E. Dinckaya, «An amperometric microbial biosensor development based on *Candida tropicalis* yeast cells for sensitive determination of ethanol,» *Biosensors and Bioelectronics*, 20, pp. 1263-1269, 2005.
- [45] C. Verduyn, J.P. van Dijken, W.A. Scheffers, «A simple, sensitive, and accurate alcohol electrode,» *Biotechnol. Bioeng.* 25 (4), pp. 1049-1055, 1983.
- [46] G. Wen, Y. Zhang, S. Shuang, C. Dong, M.M.F. Choi, «Application of a biosensor for monitoring of ethanol,» *Biosens. Bioelectron.* 23, pp. 121-129, 2007.
- [47] A.W. Bott, «Electrochemical methods for the determination of glucose,» *Curr. Separations* 17 (1), pp. 25-31, 1998.

	<b>SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ</b> <i>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</i>		
	e-ISSN: 2147-835X Dergi sayfası: <a href="http://dergipark.gov.tr/saufenbilder">http://dergipark.gov.tr/saufenbilder</a>		
	<u>Geliş/Received</u> 24-01-2017 <u>Kabul/Accepted</u> 24-07-2017	<u>Doi</u> 10.16984/saufenbilder.287816	

## A first-principles investigation on a Half-Heusler liscpb semiconductor

Yeşim Mogulkoc<sup>\*1</sup> and Yasemin Ciftci<sup>2</sup>

### ABSTRACT

A first-principles study of structural, elastic, electronic, vibrational, thermodynamic and optical properties of a half-Heusler (HH) LiScPb semiconductor has been reported using the plane-wave pseudo-potential technique based on density functional theory (DFT). The elastic properties are represented using second-order elastic constants. The electronic band structure calculations are obtained with partial density of states. Optical properties of HH-LiScPb semiconductor are also investigated and related parameters such as refraction index, extinction coefficient, reflectivity and loss function are determined using dielectric functions in this study. Phonon calculations have been taken into account to evaluate the stability of half-Heusler (HH) LiScPb semiconductor. Also, the system's free energy, entropy and heat capacity were investigated under increasing temperature values.

**Keywords:** First-principles, half-Heusler, elastic properties, electronic properties, LiScPb

### Yarı-Heusler LiScPb yarıiletkeni üzerine bir ilk ilkesel araştırma

### ÖZ

Bir ilk-ilkesel çalışması olan yarı-Heusler (HH) LiScPb yarıiletkeninin yapısal, elastik, elektronik, titreşimsel, termodinamik ve optik özellikleri yoğunluk fonksiyoneli teorisine dayanan düzlem dalga-pseudo potansiyel tekniği kullanılarak rapor edilmiştir. Elastik özellikler ikinci mertebeden elastik sabitleri kullanılarak sunulmuştur. Elektronik bant yapısı hesaplamaları kısmi durum yoğunlukları ile elde edilmiştir. Yarı-Heusler (HH) LiScPb yarıiletkeninin optiksel özellikleri araştırılmıştır ve bu çalışmada kırılma indisi, sönüm katsayısı, yansıma ve kayıp fonksiyonu dielektrik fonksiyonları kullanılarak belirlenmiştir. Yarı-Heusler (HH) LiScPb yarıiletkeninin kararlılığını değerlendirmek için fonon hesaplamaları dikkate alınmıştır. Ayrıca, sistemin serbest enerjisi, entropisi ve ısı sıcaklığı artan sıcaklık değerleri altında araştırılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** İlk-ilkesel, yarı-Heusler, elastik özellikler, elektronik özellikler, LiScPb

\* Sorumlu Yazar / Corresponding Author

<sup>1</sup> Fizik Mühendisliği Bölümü, Ankara Üniversitesi, 06100, Ankara, Türkiye

<sup>2</sup> Fizik Bölümü, Gazi Üniversitesi, 06500, Ankara, Türkiye

## 1. INTRODUCTION

Half-Heusler (HH) compounds have been attracted valuable interests in promising new semiconducting technology. The investigations on HH semiconductors are novel materials for the improvement of these types of technological materials. Generally, half-Heusler compounds XYZ crystallize in a non-centrosymmetric structure corresponding to the space group  $F\bar{3}m$  (space number: 216) [1]. In last years, the HH compounds earned reputation due to their potential applications, such as thermoelectrics, green energy-related fields and spintronics [2]. The temperature dependence of electrical conductivity, Seebeck coefficient, Hall coefficient, and thermal conductivity of Nb-doped  $MNiSn$  ( $M = Ti, Zr$ ) half-Heusler compounds were investigated at different temperature, ranging from room temperature to 1000 K by Muta et al. [3]. Recent progress and advances in the half-Heusler compounds are briefly reviewed by Xie and his friends [4]. Kieven and Klenk present their first principles calculations results in order to find potential of HH materials to use in optoelectronic devices [5]. In addition to, there are some remarkable studies about topological insulators. To exemplify, Xiao and his friends [6] explore the feasibility of converting ternary half-Heusler compounds into a new class of three-dimensional topological insulators. The half-Heusler compound  $LiScPb$  is one of the most interesting HH compound to investigate due to its convenient elastic parameters, electronic, optical, vibrational and thermodynamic properties. Preferred configurations with semiconductor materials are compared for the different half-Heusler compounds by Gruhn [7]. The analysis of lattice parameters, band gaps and static dielectric constants of half-Heusler compounds at ambient pressure are investigated and demonstrated as new candidates for the optoelectronic devices by Mehnane et al. [8]. The structural, electronic and optical properties of half-Heusler compounds of I-II-V and I-III-IV types using first principles calculations based on the density functional theory by Kacimi et al. [9]. Here, we have investigated, presented and compared the structural, elastic, electronic, optical, vibrational and thermodynamic properties of half-Heusler  $LiScPb$  semiconductor. The paper is organized as follows: in Sec. II, computational model and methods are given. Results for the preferred crystal structure are

separately presented in Sec. III for each physical properties of the system.

## 2. MODEL AND METHOD

The first-principles calculations are performed using density functional theory within the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) parametrization of the generalized gradient approximation (GGA) [12, 13] as implemented in the Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) [10-13]. The plane wave based pseudo-potential method has been used for the total energy calculations. The electron-ion interaction and the exchange correlation energy were described under the Projector Augmented Wave (PAW) method and the generalized gradient approximation (GGA) of Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) scheme, respectively [12-13]. For the plane-wave basis set, the kinetic energy cutoff is taken to be 700 eV. Calculations have been performed to ensure convergence of the total energy in terms of the cutoff energy and k-points. The numerical integration of Brillouin zone for optimization, elastic and optical properties is applied using a  $15 \times 15 \times 15$  Monkhorst-Pack k-points sampling procedure for HH- $LiScPb$  semiconductor while  $42 \times 42 \times 42$  k-points for band structure and  $20 \times 20 \times 20$  k-points for partial density of states are employed. Convergence test demonstrated that the values of the k-point and the cutoff energy were selected in the range that guarantees the convergence of the total energy. The convergence criterion for energy is set to  $10^{-7}$  eV between two consecutive steps in the self-consistent field calculations. The atomic positions are relaxed until the Hellmann–Feynman forces are less than  $10^{-5}$  eV/Å. Pressures on the lattice unit cell are decreased to values less than 1.0 kbar.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

#### 3.1. Structural and Elastic Properties

The half-Heusler compounds are composed with ternary XYZ has a 1:1:1 stoichiometry, its space group is  $F\bar{4}3m$  and Pearson symbol is  $C1_b$ . The half-Heusler compounds have eight valance electrons, including a large number of semiconductors with energy gaps vary in a wide range [16].

The crystal structure of LiScPb half-Heusler semiconductor that has face-centered-cubic lattices with Pb is sitting at the unique site as shown in Figure 1 [17]. It can be regarded as a hybrid HH compound of LiSc with the rock-salt structure, and LiPb and PbSc with the zinc blende structures.

We have studied the structural and elastic properties in the framework of Density Functional Theory (DFT). The present lattice constant is estimated to be 6.789Å for LiScPb HH compound. The calculated present lattice constant is good agreement with the other numerical study [18] that it has 6.708Å. These fractionations may arise from the using of GGA and Local Density Approximations (LDA) with different ab-initio codes and methods.

Taking the optimized structure as a reference, a series of constant volume structural optimizations have been proved in order to obtain energy versus volume changes that allow the determination of the equilibrium volume and the bulk modulus by fitting these data to the Murnaghan equation of states (eos), appropriate for crystals at ambient pressure values [19].

The elastic properties have a crucial role in providing valuable information about the binding characteristic between atomic planes. In the framework of our calculations of elastic properties, the second-order elastic constants ( $C_{ij}$ ) are calculated using by “stress-strain method” [20, 21] and these elastic constants are evaluated with respect to Born’s stability criteria that should be satisfied for the stability conditions of crystal lattice [22]. Known and substantial conditions for mechanical stability of cubic crystals are as follow [23]:  $C_{11}>0$ ,  $C_{11}-C_{12}>0$ ,  $C_{44}>0$ ,  $C_{11}+2C_{12}>0$  and  $C_{12}<B<C_{11}$ . According to Born’s stability criteria, the half-Heusler compound LiScPb in half Heusler structure is mechanically stable at zero pressure.

The bulk modulus B is the resistance of a material against volume variation of the system. Our bulk modulus is calculated as 37.39 GPa at zero pressure. Comparing with reference [18] the modulus is found as 41.67 GPa calculated using by LDA but still very good convenient value (see Table 1).

For cubic materials, the shear modulus G is related to the second-order elastic constants by the relation (1) [24]. Calculated shear modulus is given in Table 1. To compare with the other reference is quite convenient using by both approximations theoretically. The Zener anisotropy parameter (Z) is also related to the elastic parameters by the relation (2) [24]. If  $Z<1$ , the material is stiffest along  $\langle 100 \rangle$  cube axis, while  $Z>1$  it is stiffest along  $\langle 111 \rangle$  body diagonals [24]. Taken to account attention to our calculated and references values it could be acceptable situation for  $Z>1$  it is stiffest along  $\langle 111 \rangle$  body diagonals.

Kleinman parameter that describes the relative positions of the cation and anion sublattices under volume conserving strain distortions for which positions are not fixed by symmetry [25]. Kleinman parameter is defined as relation (3) [26]. The evaluated Kleinman parameter is found as 0.59 at zero pressure for the half-Heusler LiScPb compound.

#### 3.2. Electronic and Optical Properties

The electronic structure of half-Heusler LiScPb semiconductor is investigated by the electronic band structures with total and partial density of states that are depicted in Figures 2 and 3 at equilibrium lattice constant.

The calculated band structure of half-Heusler LiScPb compound along the high symmetry directions of the Brillouin zone is shown in Figure 2. It can be seen that LiScPb has a indirect band gap material with a band gap of 0.702 eV at zero pressure for present study while 0.510 eV for Ref. [18] with LDA. According to Figure 2, the top of valance band is located at  $\Gamma$ -point and the bottom of the conduct band is located at X-point are clearly observed. The Fermi energy is set to zero. The total density of states of half-Heusler LiScPb compound is also shown in Figure 2.

The density of states (DOS) of a system describes the number of states at each energy level, which is

available to be occupied in condensed matter physics. We have presented the total density of states and partial density of states (PDOS) of half-Heusler LiScPb compound in Figure 3. As it is clearly illustrated in Figure 3, under the conventional GGA-PBE model, the contribution to the lower valance bands are mainly Li-p states (located at nearly -1 eV), the middle valance bands are mainly the Sc-d states (located at -1 ~ -1.5 eV) and the upper valance bands are dominated by Pb-p states (located at -2 – 0 eV). The conduction bands are mainly from Sc-d states and Pb-d states, partially Li-p states. Sc-d states have a maximum at around 2 eV. The half-Heusler LiScPb compound has a semiconducting behavior due to the fact that it has band gap.

The optical properties of half-Heusler LiScPb semiconductor are also determined and discussed due the fact that it is demonstrated as an optoelectronic device in technological studies. The optical properties of a solid material are usually described by the complex dielectric function by the  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$  relation. The complex dielectric function characterizes the linear response of the material to an electromagnetic radiation. The imaginary part of dielectric function  $\varepsilon_2(\omega)$  represents the optical absorption in the crystal.  $\varepsilon_2(\omega)$  can be calculated using by the momentum matrix elements between the occupied and unoccupied wavefunctions. The real part of dielectric function  $\varepsilon_1(\omega)$  is calculated using Kramers–Kronig relations. The real part of dielectric function is found as the relation (4) in where M is the principle value of the integral.

The imaginary part of the dielectric function is calculated from the matrix elements as relation (5). In the formula (5),  $V$  is the volume of the unit cell,  $e$  is the electron charge,  $m$  is its mass,  $|kn\rangle$  is the wave function of the crystal,  $f(kn)$  is the Fermi-Dirac function distribution,  $n'$  is the incident photon energy,  $n$  refers the unoccupied wave functions and  $n'$  refers the occupied wave functions.

Figure 4 illustrates the calculated dielectric function of the half-Heusler LiScPb compound. It can be seen that the imaginary spectrum of  $\varepsilon(\omega)$  has a prominent absorption peak, located at the photon energy of nearly 2.5 eV.

The expressions of optical properties using by dielectric functions, refractive index  $n(\omega)$ , extinction coefficient  $k(\omega)$ , reflectivity  $R(\omega)$  and energy loss function  $L(\omega)$  are given respectively as relations (6-9) [27, 28]. Using these relations, the determined optical parameters are plotted in Figure 5.

According to the dispersion curve of refractive index at  $\omega=0$ ,  $n(\omega)$  is found to be 4.6 and the extinction coefficient ( $k(\omega)$ ) is estimated as 5.0 as shown in Figure 5. Reflectivity has less peak values in contrast to loss function. The main peak as it is known plasmon frequency ( $\omega_p$ ) is evaluated in the energy loss functions  $L(\omega)$  and is located at nearly 12.5 eV. For reflectivity, the main peak is observed at around 8 eV and second main peak is at around 32 eV.

### 3.3. Vibrational and Thermodynamic Properties

Phonon plays essential roles in vibrational properties, which are basic topics dynamically in the fundamentals of materials science. The first principles phonon calculations cannot be completely emphasized. PHONOPY [29] is an open source code for phonons based calculations. It has been described dynamical properties of materials at finite temperature in this code. Here, we have demonstrated the phonon properties with related phonon dispersion curves.

The phonon dispersion curves in high symmetry directions with 24 atoms have been calculated using 2x2x2 supercell. The obtained results are illustrated in Figure 6 with partial and total density of states of half-Heusler LiScPb compound. There are three optical and six acoustic branches for this compound. As it is seen from the Figure 6, all frequency values of compound are positive and we have concluded that half-Heusler LiScPb compound is dynamically stable. Considering for this HH-compound, it is also depicted that from partial density of states, Li and Sc atoms give a huge contribution to the acoustic part of phonon branches when Pb atom gives a huge contribution to the optical branches of phonons.

After obtaining the phonon density of states (PHDOS), we calculated the thermodynamic properties of LiScPb by means of the quasi-

harmonic approximation and PHONONPY package. The thermodynamic quantities have been studied based on the quasi-harmonic approach and thermal electronic excitation. By using the phonon spectra, the thermodynamic parameters such as free energy ( $F$ ), entropy ( $S$ ) and heat capacity ( $C_V$ ) have been calculated as shown in Figure 7. The free energy of the system is important to get information about thermodynamics of the system which has also known as thermodynamic potential energy. Figure 7 indicates that the entropy of LiScPb increases gradually with the elevated temperature, while the free energy decreases with the increase of temperature. It can be seen from Figure 7 that the heat capacities  $C_V$  of LiScPb increase very rapidly and proportionally to  $T^3$  with elevated temperature in the low temperature region, which obeys Debye's law. When the temperature is above 400K, the  $C_V$  has not been changed with temperature and approaches approximately the Dulong–Petit limit owing to the Debye model ( $C_V \sim 73 \text{ J/(K'mol)}$ ).

#### 4. SUMMARY AND CONCLUSION

The first-principles calculations have been carried out of the structural, elastic properties, electronic properties, optical properties, vibrational properties and thermodynamic properties of half-Heusler LiScPb compound. The obtained results have shown that the half-Heusler LiScPb compound is mechanically stable in considered structure. The mechanical stability and elasticity are also considered and presented. The electronic properties are also investigated and depicted that with partial density of states for LiScPb HH compound. Also, LiScPb has an indirect band gap material with a band gap of 0.702 eV at zero pressure. The general optical parameters are evaluated with convenient values. The refraction index,  $n(\omega)$  is found to be 4.6. According to the vibrational properties, half-Heusler LiScPb compound has been observed dynamically stable. The free energy, entropy and the heat capacity values are also have been carried out for LiScPb HH compound. It is concluded that from the present study reveals that many physical properties of LiScPb HH compound have been evaluated.

## 5. FOOTNOTES, FIGURES AND TABLES

### 5.1. Tables and Figures

Table 1. Structural and elastic parameters for LiScPb HH-compound

LiScPb	$a$ [Å]	$C_{11}$ [GPa]	$C_{12}$ [GPa]	$C_{44}$ [GPa]	$B$ [GPa]	$G$ [GPa]	$Z$ [GPa]
Present	6.789	59.95	28.11	15.82	37.39	15.92	0.99
Theory [18](LDA)	6.708	65.00	30.00	21.00	41.67	17.50	1.20

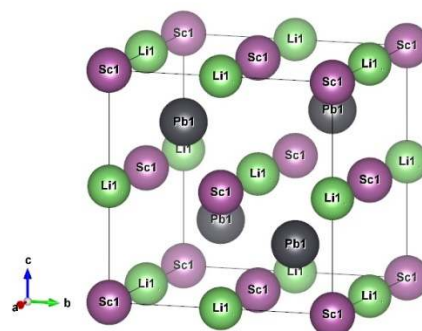


Figure 1. The crystal structure of LiScPb

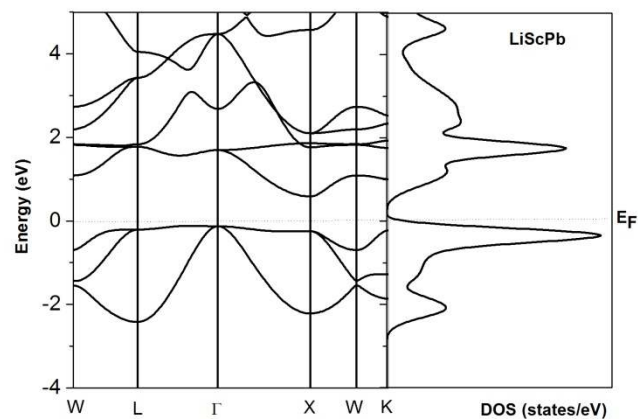


Figure 2. Electronic band structure and density of states of half-Heusler LiScPb compound

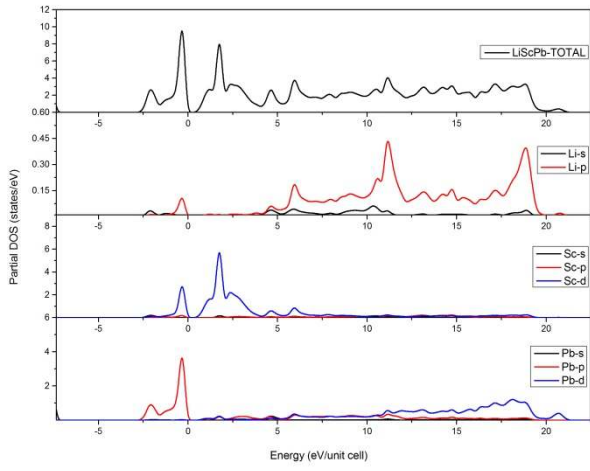


Figure 3. Partial density of states of half-Heusler LiScPb compound

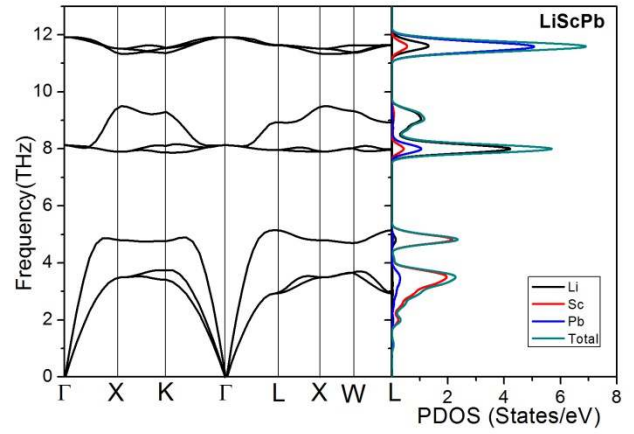


Figure 6. Phonon frequencies and partial and total density of states of half-Heusler LiScPb compound

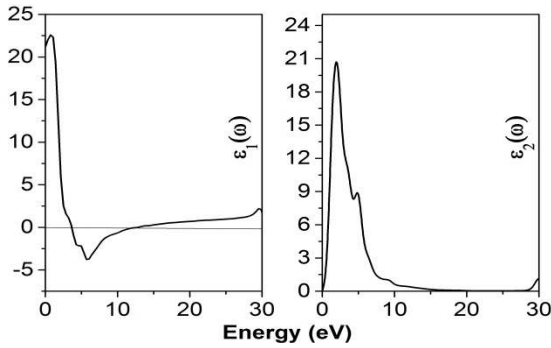


Figure 4. Real part of dielectric function ( $\epsilon_1(\omega)$ ) and imaginary part of dielectric function ( $\epsilon_2(\omega)$ ) of half-Heusler LiScPb compound

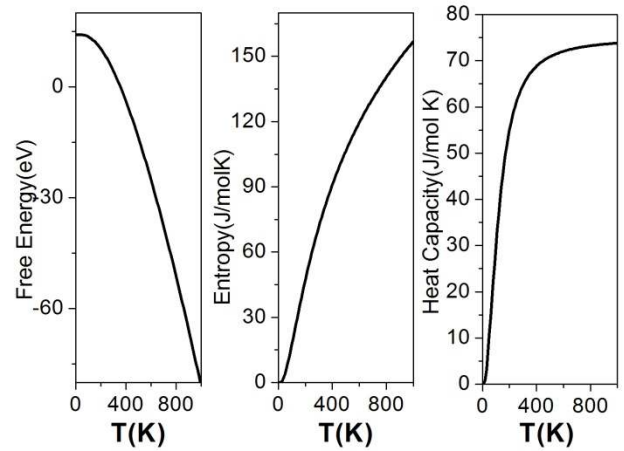


Figure 7. Thermodynamic properties of half-Heusler LiScPb compound

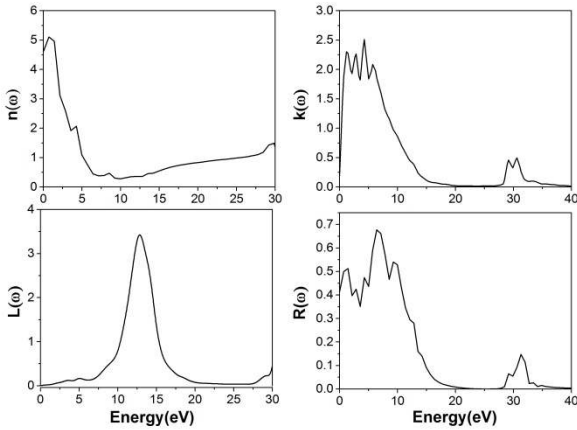


Figure 5. Refractive index  $n(\omega)$ , extinction coefficient  $k(\omega)$ , reflectivity  $R(\omega)$  and energy loss function  $L(\omega)$  of half-Heusler LiScPb compound

## 5.2. Formulas

All formulas are given below:

$$G = \frac{C_{11} - C_{12}}{2} \quad (1)$$

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

$$\xi = \frac{C_{11} + 8C_{12}}{7C_{11} + 2C_{12}} \quad (3)$$

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} M \int_0^\infty \frac{\epsilon_2(\omega') \omega'}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (4)$$

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{Ve^2}{2\pi\hbar m^2 \omega^2} \int d^3k \quad (5)$$

$$\cdot \sum_{n,n'} \left| \langle kn | p | kn' \rangle \right|^2 f(kn)(1 - f(kn')) \delta(E_{kn} - E_{kn'} - \hbar\omega)$$



$$n(\omega) = \left( \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right)^{1/2} \quad (6)$$

$$k(\omega) = \left( \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega)}{2} \right)^{1/2} \quad (7)$$

$$R(\omega) = \left( \frac{(n(\omega)-1)^2 + k(\omega)^2}{(n(\omega)+1)^2 + k(\omega)^2} \right) \quad (8)$$

$$L(\omega) = \left( \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} \right) \quad (9)$$

## ACKNOWLEDGMENTS

The numerical calculations were reported in this paper partially performed at TUBITAK ULAKBIM, High Performance and Grid Computing Center (TRUBA resources).

## REFERENCES

- [1] F. Casper, T. Graf, S. Chadov, B. Balke and C. Felser, "Half-Heusler compounds: novel materials for energy and spintronic applications," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 27, no. 6, pp. 063001, 2012.
- [2] N. Shutoh and S. Sakurada, "Thermoelectric properties of the  $\text{Ti}_x(\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5})_{1-x}\text{NiSn}$  half-Heusler compounds," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 389, pp. 204-208, 2005.
- [3] H. Muta, T. Kanemitsu, K. Kurosaki, S. Yamanaka, "High-temperature thermoelectric properties of Nb-doped  $\text{MNiSn}$  (M= Ti, Zr) half-Heusler compound," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 469, pp. 50-55, 2009.
- [4] W. Xie, A. Weidenkaff, X. Tang, Q. Zhang, J. Poon and T.M. Tritt, "Recent Advances in Nanostructured Thermoelectric Half-Heusler Compounds", *Nanomaterials*, vol. 2, no. 4, pp. 379-412, 2012.
- [5] D. Kieven and R. Klenk, S. Naghavi, C. Felser, and T. Gruhn, "I-II-V half-Heusler compounds for optoelectronics: *Ab initio* calculations," *Physical Review B*, vol. 81, pp. 075208, 2010.
- [6] D. Xiao, Y. Yao, W. Feng, J. Wen, W. Zhu, X-Q. Chen, G.M. Stocks, and Z. Zhang, "Half-Heusler Compounds as a New Class of Three-Dimensional Topological Insulators," *Physical Review Letters*, vol. 105, pp. 096404, 2010.
- [7] T. Gruhn, "Comparative *ab initio* study of half-Heusler compounds for optoelectronic applications," *Physical Review B*, vol. 82, pp. 125210, 2010.
- [8] H. Mehnane, B. Bekkouche, S. Kacimi, A. Hallouche, M. Djermouni, "First-principles study of new half Heusler for optoelectronic applications," *Superlattices and Microstructures* vol. 51, pp. 772-784, 2012.
- [9] S. Kacimi, H. Mehnane, A. Zaoui, "I-II-V and I-III-IV half-Heusler compounds for optoelectronic applications: Comparative *ab initio* study," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 587, pp. 451-458, 2014.
- [10] G. Kresse and J. Hafner, "Ab initio molecular dynamics for liquid metals," *Physical Review B*, vol. 47, pp. 558, 1993.
- [11] G. Kresse and J. Hafner, "Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium," *Physical Review B*, vol. 49, pp. 14251, 1994.
- [12] G. Kresse and J. Furthmüller, "Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set," *Computational Materials Science*, vol. 6 no. 1, pp. 15-50, 1996.
- [13] G. Kresse and J. Furthmüller, "Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set," *Physical Review B*, vol. 54, pp. 11169, 1996.
- [14] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple," *Physical Review Letters*, vol. 77, pp. 3865, 1996.
- [15] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple [Erratum: Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)]," *Physical Review Letters*, vol. 78, pp. 1396, 1997.
- [16] H.C. Kandpal, C. Felser, R. Seshadri, "Covalent bonding and the nature of band gaps in some half-Heusler compounds,"

- Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 39, no. 5, pp. 776-785, 2006.
- [17] K. Momma and F. Izumi, “VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 41, pp. 653-658, 2008.
- [18] A. Roy, “First-Principles Study of Electromechanical and Polar Properties in Perovskite Oxides and Half-Heusler Semiconductors,” *PhD Thesis*, New Brunswick, New Jersey, 2011.
- [19] F.D. Murnaghan, “The Compressibility of Media under Extreme Pressures,” *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 30, pp. 244-247, 1944.
- [20] J.F. Nye, “Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices,” *Clarendon Press*, Oxford, 1985.
- [21] Y.L. Page and P. Saxe, “Symmetry-general least-squares extraction of elastic data for strained materials from *ab initio* calculations of stress,” *Physical Review B*, vol. 65, pp. 104104, 2002.
- [22] M. Born and K. Huang, “Dynamical Theory of Crystal Lattices,” *Clarendon Press*, Oxford, 1956.
- [23] Y. Mogulkoc, Y.O. Ciftci, K. Colakoglu, E. Deligoz, “The structural, electronic, elastic, vibration and thermodynamic properties of GdMg,” *Solid State Sciences*, vol. 16, pp. 168-174, 2013.
- [24] Y. Mogulkoc, Y.O. Ciftci, K. Colakoglu, “Structural, elastic, electronic and thermodynamic properties of Nd<sub>2</sub>Te via first principle calculations,” *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, vol. 13, no. 8, pp. 946 – 951, 2011.
- [25] W.A. Harrison, “Electronic Structure and Properties of Solids,” *Dover*, New York, 1989.
- [26] Y. Mogulkoc, Y.O. Ciftci, M. Kabak, K. Colakoglu, “Ab initio study of the structural, elastic, thermodynamic, electronic and vibration properties of TbMg intermetallic compound,” *Superlattices and Microstructures*, vol.71, pp. 46–61, 2014.
- [27] Y. Shen and Z. Zhou, “Structural, electronic, and optical properties of ferroelectric KTa<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>O<sub>3</sub>KTa<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>O<sub>3</sub> solid solutions,” *Journal of Applied Physics*, vol. 103, pp. 074113, 2008.
- [28] M. Dadsetani and A. Pourghazi, “Optical properties of strontium monochalcogenides from first principles,” *Physical Review B*, vol. 73, pp. 195102, 2006.
- [29] A. Togo, I. Tanaka, “First principles phonon calculations in materials science,” *Scripta Materialia*, vol. 108, pp. 1-5, 2015.

	<b>SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ</b> <i>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</i>		
	<b>e-ISSN: 2147-835X</b> <b>Dergi sayfası: <a href="http://dergipark.gov.tr/saufenbilder">http://dergipark.gov.tr/saufenbilder</a></b>		
	<u>Geliş/Received</u> 21-12-2016 <u>Kabul/Accepted</u> 24-07-2017	<u>Doi</u> 10.16984/saufenbilder.279996	

## The comparison of the methods used for determining of Schottky diode parameters in a wide temperature range

Durmuş Ali Aldemir<sup>\*1</sup>, Ali Kökce<sup>1</sup>, Ahmet Faruk Özdemir<sup>1</sup>

### ABSTRACT

The current-voltage ( $I-V$ ) data of Ni/ $n$ -GaAs Schottky diodes with 50 nm Schottky metal thickness has been measured in the temperature range of 60 K to 320 K. The important contact parameters of Ni/ $n$ -GaAs Schottky diodes have been obtained by using conventional  $I-V$  method, Norde method, generalized Norde method, and Cheung functions for each temperature. Then, the results have been compared each other.

**Keywords:** Schottky diode, conventional  $I-V$  method, Cheung method, Norde method, generalized Norde method, temperature dependence

### Schottky diyot parametrelerini belirlemede kullanılan metotların geniş bir sıcaklık aralığı için kıyaslanması

### ÖZ

50 nm Schottky kontak kalınlığına sahip Ni/ $n$ -GaAs Schottky diyotlarının akım-gerilim ( $I-V$ ) verileri 60 K'den 320 K'e kadar olan geniş bir sıcaklık aralığında ölçüldü. Ni/ $n$ -GaAs Schottky diyotlarının önemli kontak parametreleri geleneksel  $I-V$  metodu, Norde metodu, geliştirilmiş Norde metodu ve Cheung fonksiyonları kullanılarak her bir sıcaklık değeri için ayrı ayrı elde edildi. Daha sonra sonuçlar birbirleriyle kıyaslandı.

**Anahtar Kelimeler:** Schottky diyot, geleneksel  $I-V$  metot, Cheung metot, Norde metot, geliştirilmiş Norde metot, sıcaklık bağılılığı

\* Sorumlu Yazar / Corresponding Author

<sup>1</sup> Süleyman Demirel University, Faculty of Science and Arts, Department of Physics, Isparta-dalialdemir@gmail.com

## 1. INTRODUCTION

Several methods based on thermionic emission theory have been derived for determination of Schottky diode parameters by using forward bias current-voltage ( $I$ - $V$ ) data [1-8]. The conventional  $I$ - $V$  method is the most popular method to obtain the ideality factor and Schottky barrier height (BH) [1,2]. This method loses its reliability when  $\ln I$ - $V$  plot has a narrow linear region because of the high series resistance [3]. Norde has proposed a method which overcomes this problem. The reliable values of Schottky BH and series resistance can be determined by means of this method. However, this method is not suitable to determine the contact parameters of non-ideal Schottky diode since it assumes that the contact is abrupt (i.e. ideal) between metal and semiconductor [3,9]. For non-ideal Schottky diodes, Norde's method has been generalized by Bohlin. The method enables to calculate Schottky BH, ideality factor, and series resistance from one  $I$ - $V$  measurement [4]. Furthermore, Cheung functions have been presented as another way to find series resistance, Schottky BH and  $n$  from the downward curvature region of the forward bias  $\ln I$ - $V$  plot [8].

In this study, the forward bias  $I$ - $V$  measurements of Ni/ $n$ -GaAs Schottky diodes (SDs) which were fabricated by magnetron DC sputtering system were taken in a wide temperature range of 60–320 K. The common analytical tools have been used for data analysis and the contact parameters obtained by using different methods have been compared to each other. In literature there is no comparison of well-known methods used to find the contact parameters in a wide temperature range. This study presents information about the temperature dependence of the contact parameters obtained by different methods and try to explain the inconsistency between the methods.

## 2. EXPERIMENTAL

N-type GaAs (100) wafer with  $1.46 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  donor concentration atoms has been used to fabricate the Schottky diodes. Before the Schottky and ohmic metallization, the wafer was exposed to wet chemical cleaning which has the following steps [10,11]:

- 1) Dipping in trichloroethylene, methanol, and acetone for 3.0 minutes (to remove the organic contamination)
- 2) Etching in a  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :  $\text{H}_2\text{O}_2$ :  $\text{H}_2\text{O}$  (5:1:1) solution for 1.0 minute (to remove the surface damage layer and undesirable impurities),
- 3) Etching in a  $\text{H}_2\text{O}$ :  $\text{HCl}$  (1:1) solution (to remove the metallic contamination and thin oxide layer).

Generally, removing of organic contamination realizes before cleaning of the inorganic contamination because the presence of organic layer can prevent the acidic solutions to reach to the wafer surface [12]. After each process, the wafer was rinsed in deionized water with  $18 \text{ M}\Omega$  resistivity. The drying process of the wafer was realized with the high purity nitrogen gas and then the wafer was taken to the deposition chamber, instantly. Ohmic contact was realized by evaporation of indium (In) at  $10^{-5}$  Torr and then the wafer was annealed at  $380 \text{ }^\circ\text{C}$  for 3 minutes in flowing  $\text{N}_2$  for low resistance ohmic contact. The Schottky metallization of nickel (Ni) was realized by magnetron DC sputtering. Ni contacts with 50 nm thicknesses have a circular shape with a diameter of 1.5 mm. A Keithley 2400 SourceMeter and a Leybold Heraeus closed-cycle helium cryostat were employed to take the temperature dependent  $I$ - $V$  measurements of the diodes. A Windaus MD850 electronic thermometer and a copper constantan thermocouple have been used to control sample temperature.

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

### 3.1. Conventional $I$ - $V$ method

The relationship between current and voltage for Schottky diodes if the dominant mechanism is thermionic emission can be given as [1]:

$$I = AA^* T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_b^{eff}}{kT}\right) \left[ \exp\left(\frac{q(V - IR_s)}{kT}\right) - 1 \right] \quad (1)$$

Here,  $A$  is the contact area,  $A^*$  is the effective Richardson constant ( $8.16 \text{ A/cm}^2\text{K}^2$  for  $n$ -GaAs [1]),  $k$  is the Boltzmann's constant,  $T$  is the absolute temperature in K,  $q$  is the elementary charge,  $\Phi_b^{eff}$  is the effective BH, and  $R_s$  is the series resistance. A bias dependent Schottky BH and other effects which cause the deviation from thermionic emission are included by addition of an ideality factor ( $n$ ) to Eq. (1). The relationship

between  $\Phi_b^{eff}$  and  $n$  is given by the following expression [1,10],

$$\Phi_b^{eff} = \Phi_{b0} + \left(1 - \frac{1}{n}\right)V \quad (2)$$

Here,  $\Phi_{b0}$  is BH under zero bias. For  $V - IR_s > 3kT/q$ , Eq. (1) can be written as the following equation by taking into Eq. 2.

$$I = I_0 \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) \quad (3)$$

$$I_0 = AA * T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_{b0}}{kT}\right) \quad (4)$$

At low and intermediate voltage region, the plot of  $\ln I - V$  is linear and the extrapolating of this plot to  $\ln I$  axis gives the reverse saturation current ( $I_0$ ). The ideality factor can be determined from the slope of  $\ln I - V$  plot in according to the following equation.

$$n = \frac{q}{kT} \frac{dV}{d \ln I} \quad (5)$$

The  $\ln I - V$  characteristics of Ni/n-GaAs Schottky diodes as a function of temperatures are given in Figure 1. It can be said that the dominant mechanism for current transport across Ni/n-GaAs contacts is thermionic emission because the  $\ln I - V$  characteristics are linear over a wide range of current values [11]. For each temperature, the existence of the series resistance which limits the current flow in the diodes causes a downward curvature region in the forward  $\ln I - V$  curves [12]. This effect can be shown in Figure1. The ideality factor and the zero-bias BH values determined from  $\ln I - V$  curves are listed in Table 1.

Table 1. The ideality and the zero-bias barrier height values obtained by using conventional  $I - V$  method

Temperature (K)	$n$	$\Phi_{b0} (I-V) (eV)$
320	1.015	0.720
300	1.026	0.723
280	1.033	0.727
260	1.056	0.735
240	1.048	0.747
220	1.101	0.739
200	1.121	0.739
180	1.113	0.748
160	1.147	0.735
140	1.192	0.709
120	1.321	0.656
100	1.415	0.615
80	1.461	0.588
60	1.934	0.457

In our previous work [13], the temperature dependence of  $\ln I - V$  curves and the parameters obtained from  $I - V$  data was studied in detail. As can be seen from the table, the ideality factor and zero-bias BH values change between 60 K and 180 K and the values show very little fluctuations after 180 K. Real metal-semiconductor interfaces where include low and high barrier height regions have an inhomogeneties barrier height distribution [16]. At low temperatures, since the electrons can only across the regions where include low barriers, the zero-bias BH value decreases and the ideality factor value increases as the temperature decreases. As the temperature increases, the electrons are able to surmount regions including high barrier heights. Therefore, effect of the barrier height inhomogeneties on  $I - V$  characteristic loses its importance and ideality factor and zero-bias height values show very little fluctuations at high temperatures [15,16].

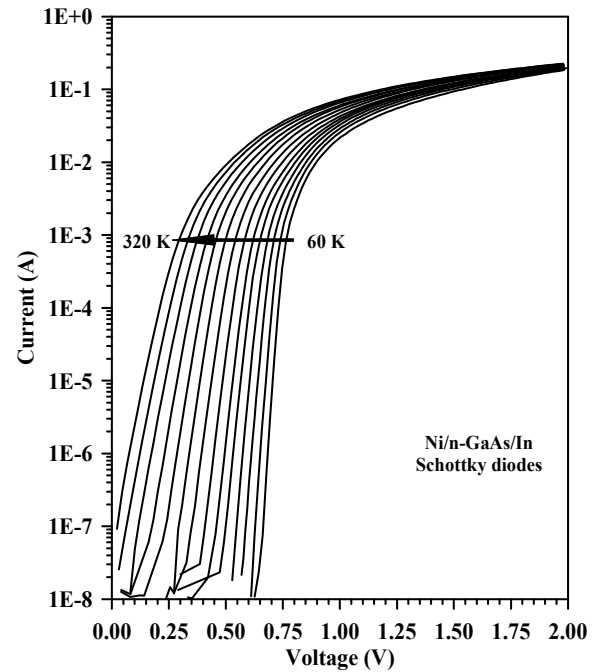


Figure 1. Forward bias  $I - V$  characteristics of Ni/n-GaAs/In Schottky diode for different temperatures

### 3.2. Cheung functions

The series resistance of a diode is the main reason of downward curvature region in an  $\ln I - V$  plot [9]. The most common method to calculate  $R_s$  is the Cheung method [8]. In addition to  $R_s$ ,  $n$  and barrier height ( $\Phi_b$ ) under a bias can be determined from Cheung's functions. The following equations are known as Cheung's functions:

$$\frac{dV}{d \ln I} = IR_s + \frac{nkT}{q} \quad (6)$$

$$H(I) = V - \frac{nkT}{q} \ln\left(\frac{I}{AA^*T^2}\right) \quad (7)$$

$$H(I) = IR_s + n\Phi_b \quad (8)$$

Taking into above the equations,  $dV/d\ln I$  and  $H(I)$  versus  $I$  plots are drawn by using data determined from the downward curvature region of  $\ln I-V$  plot

should be linear.  $R_s$  is determined from slope of these plots.  $n$  and  $\Phi_b$  values is obtained from the y-axis intercept of  $dV/d\ln I$  and  $H(I)$  versus  $I$  plots, respectively. Table 2 summarizes the evaluation of the Ni/ $n$ -GaAs Schottky diode parameters based on Cheung functions is given in Figure 2.

Table 2. Schottky diode parameters obtained by using Cheung functions

Temperature (K)	$dV/d\ln I-I$		$H(I)-I$	
	$n$	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_s$ ( $\Omega$ )	$\Phi_b$ (eV)
320	2.246	5.724	5.724	0.609
300	2.330	5.788	5.783	0.584
280	2.435	5.571	5.560	0.552
260	2.513	5.726	5.725	0.545
240	2.580	5.491	5.493	0.519
220	2.772	5.498	5.485	0.487
200	3.014	5.271	5.251	0.440
180	3.066	5.546	5.527	0.435
160	3.147	5.503	5.512	0.424
140	3.223	5.525	5.514	0.396
120	3.411	5.668	5.675	0.359
100	4.278	5.734	5.722	0.290
80	4.928	6.116	6.110	0.247
60	5.990	6.816	6.845	0.197

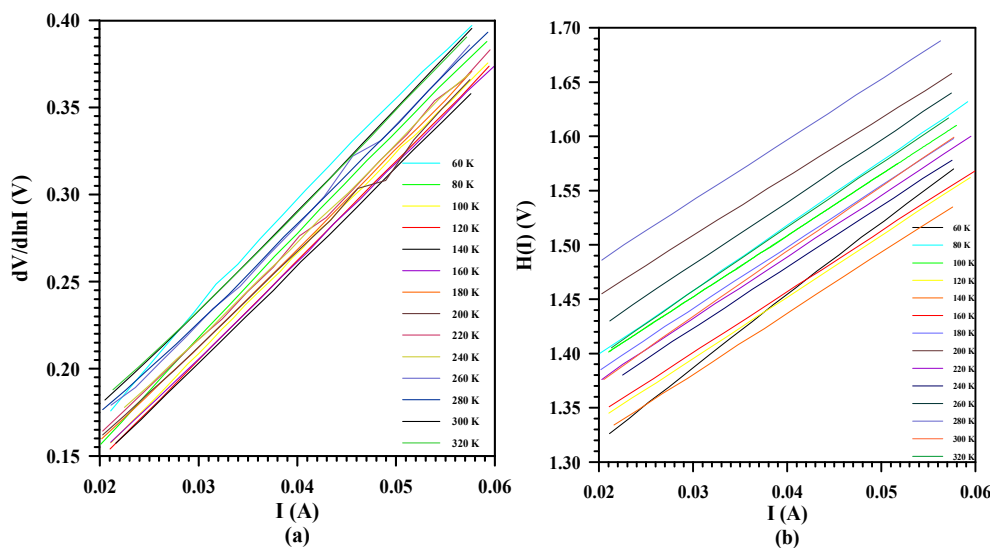


Figure 2. First and second Cheung functions of Ni/ $n$ -GaAs Schottky diodes

### 3.3. Norde and generalized Norde plot

The generalized Norde function has been proposed by Bohlin to calculate  $\Phi_b$  and  $R_s$  values from only one  $I-V$  measurement at a fixed temperature. The generalized Norde function is described as [4]:

$$F(V, \alpha) = \frac{V}{\alpha} - \frac{1}{\beta} \ln\left(\frac{I(V)}{AA^*T^2}\right) \quad (9)$$

$\alpha$  is defined as an arbitrary constant greater than  $n$ ,  $\beta$  is equal to  $q/kT$ ,  $I(V)$  is extracted from the measured  $I-V$  curve.  $\Phi_b$  and  $R_s$  values can be obtained by determining of  $F(V, \alpha)$  against  $V$  plot minimum in according to following equations [4]:

$$\Phi_b = F_{min}(V, \alpha) + \left(\frac{\alpha - n}{n}\right) \left(\frac{V_{min}}{\alpha} - \frac{1}{\beta}\right) \quad (10)$$

$$R_s = \frac{(\alpha - n)}{\beta I_{min}} \quad (11)$$

where  $n$  value is obtained from the  $\ln I-V$  plot.  $F_{min}(V, \alpha)$  is the minimum point  $F(V, \alpha)-V$  plot,  $V_{min}$  and  $I_{min}$  are the corresponding voltage and current, respectively. For  $n=1$  and  $\alpha=2$ , Eqs. (9), (10), and (11) are same for normal Norde method are given in Ref. [3]. Figure 3 shows  $F(V, 2)-V$  plots for different temperatures. Table 3 contains  $\Phi_b$  and  $R_s$  values obtained from Norde and generalized Norde plots.

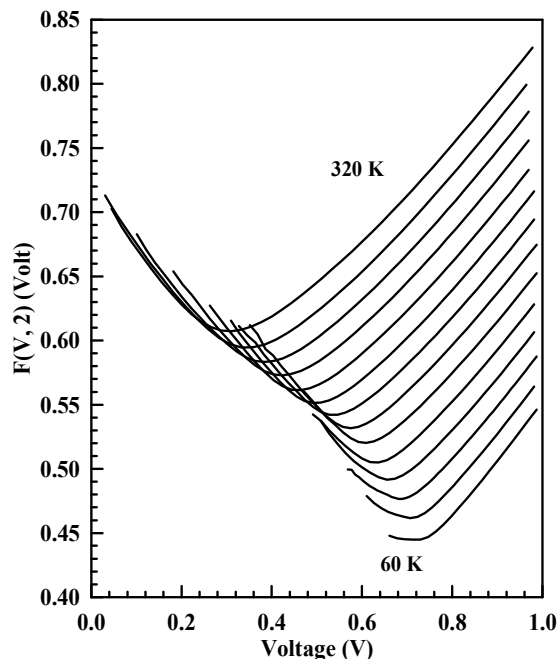


Figure 3. Norde plots of Ni/n-GaAs/In Schottky diodes at different temperatures

Table 3. Schottky diode parameters determined from Norde and generalized Norde method

Temperature (K)	$n$	$\alpha$	(Gen. Norde) $R_s$ ( $\Omega$ )	(Norde) $R_s$ ( $\Omega$ )	(Norde) $\Phi_b$ (eV)	(Gen. Norde) $\Phi_b$ (eV)
320	1.015	2	4.248	4.313	0.757	0.753
300	1.026	2	5.794	5.948	0.756	0.748
280	1.033	2	5.004	5.175	0.770	0.758
260	1.056	2	4.885	5.175	0.780	0.758
240	1.048	2	4.878	5.123	0.789	0.768
220	1.101	2	6.553	7.289	0.791	0.747
200	1.121	2	7.897	8.984	0.800	0.745
180	1.113	2	6.653	7.500	0.814	0.757
160	1.147	2	7.154	8.388	0.819	0.743
140	1.192	2	7.494	9.274	0.818	0.717
120	1.321	2	12.871	18.956	0.813	0.656
100	1.415	2	14.280	24.410	0.811	0.615
80	1.461	2	18.472	34.272	0.809	0.590
60	1.934	2	18.265	276.738	0.796	0.457

### 3.4. The comparison of the methods

Figure 4 shows the temperature dependence of the barrier heights obtained by different methods. As can be seen from the figure, the barrier heights obtained by using the conventional  $I-V$  method are in good agreement with those calculated by using the generalized Norde method. There is an inconsistency between conventional  $I-V$  method and Norde method because Norde method assumes that the contact between metal semiconductor is ideal (i.e,  $n=1$ ). Schottky BH values calculated by Cheung functions exhibit same temperature dependence of Schottky BH values determined by using conventional  $I-V$  method.

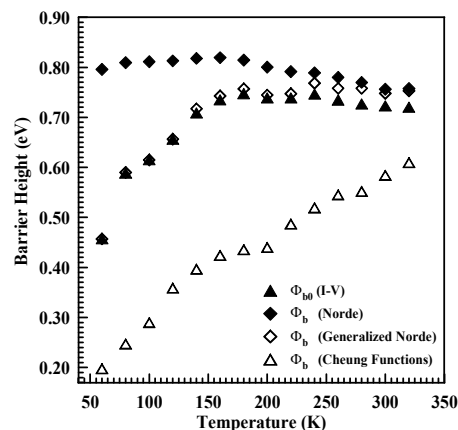


Figure 4. The temperature dependence of barrier height values obtained by different methods

However, BH values calculated from Cheung functions are smaller than those obtained by using conventional  $I-V$  and generalized Norde methods. The traditional  $I-V$  and generalized Norde methods use the data on the linear region of the curve. In this part of the  $I-V$  characteristics the essential effects are interfacial layer and interface states. In the Cheung method the BH values is obtained by using data taken on the nonlinear region of the  $I-V$  characteristics where also  $R_s$  is effective as well as the interfacial layer and interface states. [9,17]. Since the each method use the different regions of  $\ln I-V$  characteristic, the inconsistency between BH values occurs. Same things can be said for ideality factor values obtained by both methods (Figure 5).

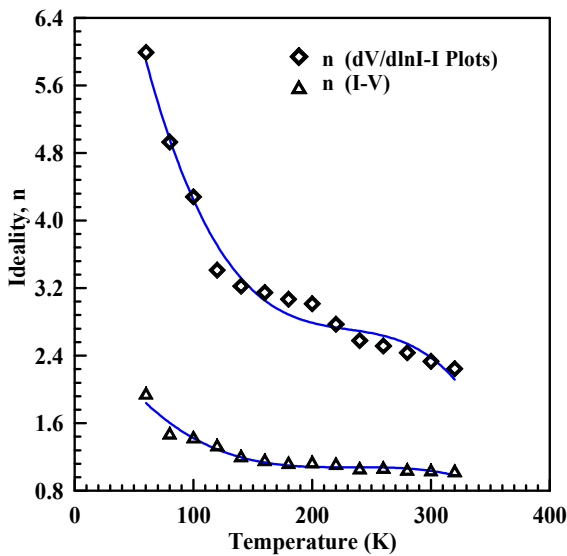


Figure 5. The temperature dependence of ideality factor values obtained by different methods

The temperature dependence of  $R_s$  values obtained by different methods is given in Figure 6.  $R_s$  values calculated by Cheung functions are different from those determined from Norde and generalized Norde plots. Cheung functions are only applied to downward curvature region of  $\ln I-V$  characteristic. But, Norde and generalized Norde functions are applied to the full forward bias region of the  $\ln I-V$  characteristic. Therefore,  $R_s$  values obtained by Norde plots are larger than those determined from Cheung functions [14].

Furthermore, the difficulty in the determination of minimum points of  $F(V,2)-V$  plots is still a problem can cause this inconsistency [8,9]. The Norde method and generalized Norde method determines series resistance value by using  $I-V$  data in the linear region of  $\ln I-V$  characteristic in where the current changes as exponential. Therefore, a little mistake in determining the graphical turning points can affect series resistance value, dramatically. As referring to Figure 4 and

Figure 6, all parameters obtained by different methods approach each other at high temperature region. This result is expected since the ideality factor value approaches to the unity as the temperature increases.

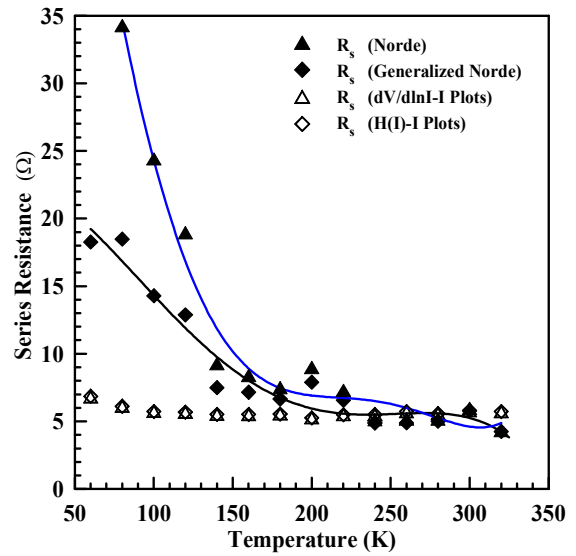


Figure 6. The temperature dependence of series resistance values obtained by different methods (The series resistance value at 60 K determined from Norde plot was excluded for a better visuality)

### 3.5. Conclusion

The Schottky BH values obtained from conventional  $I-V$  and generalized Norde methods show good agreement with each other. If we assume the conventional  $I-V$  method as the reference method, Norde methods lose their reliability at low temperatures. The Schottky BH values calculated by Cheung functions have same temperature dependence of Schottky BH values obtained by the reference method.  $R_s$  values determined from Cheung and generalized Norde (also, Norde) functions exhibit inconsistency because that the different nature of the methods. For the reliable results, the  $I-V$  data must be taken by little voltage steps when the series resistance is calculated by means of Norde and generalized Norde methods.

### ACKNOWLEDGMENTS


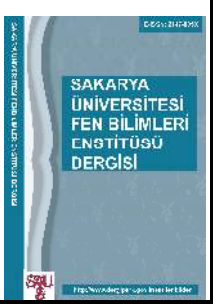
This work was produced from PhD Thesis presented at Graduate School of Natural and Applied Sciences, Süleyman Demirel University and the work was supported by The Management Unit of Scientific Research Projects of Süleyman Demirel University (SDÜBAP) under Project 2143-D-10 and Turkish Scientific and Technical



Research Council (TUBITAK) via 2211-National Scholarship Programme for PhD Students.

## REFERENCES

- [1] E.H. Rhoderick and R.H. Williams, *Metal-Semiconductor Contacts*. Oxford : Oxford University Press, 1988.
- [2] S.M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2nd ed. New York: Wiley, 1981.
- [3] H. Norde, "A modified forward I-V plot for Schottky diodes with high series resistance," *Journal of Applied Physics*, vol. 50, no. 7, pp. 5052-5053, 1979.
- [4] K.E Bohlin, "Generalized Norde plot including determination of the ideality factor," *Journal of Applied Physics*, vol. 60, no. 3, pp. 1223-1224, 1986.
- [5] J.H. Werner, "Schottky barrier and pn-junction I/V plots-Small signal evaluation," *Applied Physics A*, vol. 47, no. 3, pp. 291-300, 1988.
- [6] K. Sato and Y. Yasamura, "Study of forward I-V plot for Schottky diodes with high series resistance," *Journal of Applied Physics*, vol. 58, no. 9, pp. 3655-3657, 1985.
- [7] C.D. Lien, F.C.T. So, and M.A. Nicolet, "An improved I-V method for non-ideal Schottky diodes with high series resistance," *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. ED-31, pp. 1502-1503, 1984.
- [8] S.K. Cheung and N.W. Cheung, "Extraction of Schottky diode parameters from forward current-voltage characteristics," *Solid-State Electronics*, vol. 49, no. 2, pp. 85-87, 1986.
- [9] E. Ayyıldız et al., "Effect of series resistance on the forward current-voltage characteristics of Schottky diodes in the presence of interfacial layer," *Solid-State Electronics*, vol. 39, no. 1, pp. 83-87, 1996.
- [10] H., Korkut, H., Yıldırım, N., Turut, A. Doğan, "Prediction of lateral barrier height in identically prepared Ni/n-type GaAs Schottky barrier diodes," *Applied Surface Science*, vol. 253, no. 18, pp. 7467-7470, 2007.
- [11] M.K. Hudait and S.B. Krupanidhi, "Doping dependence of the barrier height and ideality factor of Au/n-GaAs Schottky diodes at low temperatures," *Physica B Condensed Matter*, vol. 307, no. 1-4, pp. 125-137, 2001.
- [12] W. Kern, *Handbook of semiconductor wafer cleaning technology*. New Jersey: Noyes Publications, 1993.
- [13] M.K. Hudait, P. Venkateswarlu, and S.B. Krupanidhi, "Electrical transport characteristics of Au/n-GaAs Schottky diodes on n-Ge at low temperatures," *Solid-State Electronics*, vol. 45, no. 1, pp. 133-141, 2001.
- [14] S. Zhu et al., "Electrical characteristics of CoSi<sub>2</sub>/n-Si(100) Schottky barrier contacts formed by solid state reaction," *Solid-State Electronics*, vol. 44, no. 10, pp. 1807-1818, 2000.
- [15] D.A. Aldemir, A. Kökce, and A.F. Özdemir, "Temperature dependent ideality factor and barrier height of Ni/n-GaAs/In Schottky diodes," *Microelectronic Engineering*, vol. 98, pp. 6-11, 2012.
- [16] R.T. Tung, "Electron transport of inhomogeneous Schottky barriers," *Applied Physics Letters*, vol. 58, no. 24, pp. 2821-2823, 1991.
- [17] M., Biber, M., Cakar, M., Türüt, A. Sağlam, "The effects of the ageing on the characteristic parameters of polyaniline/p-type Si/Al structure," *Applied Surface Science*, vol. 230, no. 1, pp. 404-410, 2004.
- [18] Ö. Güllü, M. Çankaya, M. Biber, and A. Türüt, "Gamma irradiation-induced changes at the electrical characteristics of organic-based Schottky structures," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 41, no. 13, p. 135103(7 pp), 2008.

	<b>SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ</b> <i>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</i>		
	e-ISSN: 2147-835X Dergi sayfası: <a href="http://dergipark.gov.tr/saufenbilder">http://dergipark.gov.tr/saufenbilder</a>		
	<u>Geliş/Received</u> 08-12-2016 <u>Kabul/Accepted</u> 26-07-2017	<u>Doi</u> 10.16984/saufenbilder.273930	

## A comparative study for magnetic levitation force in Type-II superconductors

İbrahim Karaca \*<sup>1</sup>

### ABSTRACT

Meissner Effect is, of course, an essential characteristic of a superconductor besides the zero resistivity since the discovery by Meissner and Ochsenfeld in 1933. They showed by experiment that the magnetic field inside a superconductor is always zero. This implies that we can think of a superconductor as being a perfectly diamagnetic material. It is highly attractive for the technological applications of the type-II (High temperature) superconductors as  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  and  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ . One important property is the levitation force and its MagLev application. MagLev systems have become very important in the transportation and other applications. These applications are ranging from in an energy efficient prototype of a cryogen transfer line to in space energy storage systems. In this study, we compared that the effect of magnetic levitation force BSCCO and YBCO superconductors. The results were showed that the BSCCO superconductor's family is very poor in case of the levitation force compared with the YBCO superconductors. It may be attributed that the YBCO family superconductors have the high critical current density which occurs in the case of the flux pinning and the high magnetization behavior.

**Keywords:** Ceramic; Superconductor; BSCCO; YBCO; Levitation Force; Maglev

### II Tip süperiletkenlerde manyetik kaldırma kuvveti için karşılaştırmalı inceleme

### ÖZ

Meissner etkisi, 1933'te Meissner ve Ochsenfeld tarafından keşfedildiğinden beri sıfır direncin yanı sıra elbette bir süperiletkenin önemli bir özelliğidir. Deneylerle, bir süper iletken içindeki manyetik alanın daima sıfır olduğunu gösterdiler. Bu, süper iletkeni mükemmel diamanyetik bir malzeme olarak düşünebileceğimizi ima eder.  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  ve  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$  gibi tip-II (Yüksek sıcaklık) süperiletkenleri teknolojik uygulamaları için oldukça caziptir. Önemli bir özellik levitation kuvveti ve MagLev uygulamasıdır. Nakliye ve diğer uygulamalarda MagLev sistemleri çok önemli hale gelmiştir. Bu uygulamalar, kriyojen transfer hattının enerji açısından verimli bir prototipinden uzay enerji depolama sistemlerine kadar değişmektedir. Bu çalışmada, BSCCO ve YBCO süperiletkenlerinin manyetik kaldırma kuvveti etkisini karşılaştırdık. Sonuçlar, BSCCO süper iletken ailesinin YBCO süper iletkenlerine kıyasla levitasyon kuvvetinde çok zayıf olduğunu gösterdi. YBCO ailesindeki süperiletkenlerin, akı sabitlemesi ve yüksek mıknatıslanma davranışı durumunda ortaya çıkan yüksek kritik akım yoğunluğuna sahip olduğu düşünülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** Seramik, süperiletken, BSCCO, YBCO, Kaldırma kuvveti, MagLev

\* Sorumlu Yazar / Corresponding Author

<sup>1</sup> Department of Physics, Niğde Ömer Halisdemir University, 51240 Niğde, Turkey - E-mail: i.karaca@ohu.edu.tr

## 1. INTRODUCTION

Superconductors differ from each other in terms of their critical temperature ( $T_c$ ) and magnetic field ( $H_c$ ), therefore, classified as Type-I and Type-II, also they named as low and high-temperature superconductors. The high purity lead, mercury, and tin are examples of Type-I. YBCO and BSCCO are examples of Type-II [1]-[3].

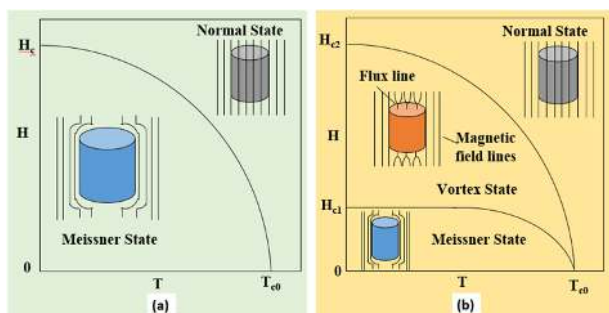


Fig. 1: Superconductor type's relation between the magnetic field and temperature (a) Type-I and (b) Type-II [4].

The superconducting properties originate from the electrical resistance below the transition temperature and the Meissner effect with an applied magnetic field [5]. As well-known as, the high-temperature superconductors with a vortex state which originate the magnetic properties differ from low-temperature superconductors. In this state, magnetic field penetrates a flux tube into the superconductor below the critical temperature. The vortex state of a type II superconductor in an applied field  $H_a > H_{c1}$ , with normal cores threading the bulk of the material. The lattice of cores and associated vortices. The surface current flowing around the periphery maintains the bulk diamagnetism are shown flux line in Fig 2.

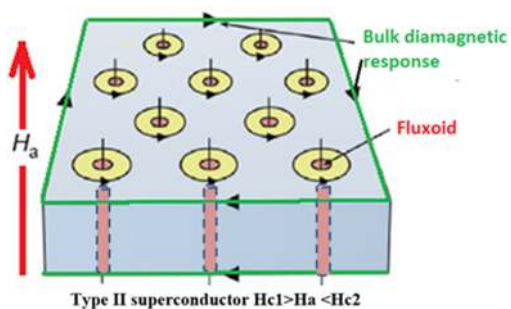


Fig.2: The mixed state of a type II superconductor in an applied field  $H_{c1} > H_a < H_{c2}$ . This modified from Rose-Innes and Rhoderick (1978, p. 186).

The magnetic field associated with each normal core is spread over a region and each normal core is surrounded by a vortex of circulating supercurrents. As like Top seed and Melt quench methods as solidification processes for producing high-temperature superconductors are effective for obtaining a high critical current ( $J_c$ ). A considerable magnetic field can be trapped by a superconductor when it exhibits large flux pinning forces [6]. The force-distance (permanent magnets and superconductor) hysteresis loops during the descending and ascending process expanded with critical current density increases in BSCCO and YBCO. The hysteresis curves strongly depend on the size of grains and their connectivity in these materials.

In this century, because the higher magnetic field can be created with the high-temperature superconductors, they have been an attractive material for technological applications. To achieve this purpose, many researchers investigate the superconducting different materials physical properties. One of them is the research of Wang and et al. They investigated that the critical current density and critical magnetic flux on the melt-textured YBaCuO bulk superconductors. They compare the levitation force over the NdFeB guideway with that over a single cylindrical NdFeB permanent magnet [7]. Based on the energy cost of vortices a model that the flux penetration makes possible the stable levitation of a magnet over a flat superconducting disk was suggested by Hellman [8]. Moon et al. [9] have suggested a useful experimental setup which the measurement of the forces on a permanent magnet levitated above bulk superconductors properties. One of them is magnetic levitation properties which are important for different applications as Maglev. Maglev systems have become very important in the future life is generally based on the superconductor technology ranging from in a superconducting wind turbine generator [10], [11] and a superconducting magnetic energy storage (SMES) [12] to an Infra-Red (IR) sensor leads to Earth Orbit Systems (EOS) [13]

In this study, it is represented that the differences of the levitation force for two (BiPb) SrCaCuO and YBaCuO superconductors using with the handmade system at 77K. The levitation hysteresis has two different behaviors, one is the repulsive and other is the attractive force. The aim of this work is to obtain higher attractive force to determine their certain application.

## 2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

### 2.1 Prepare (BiPb)SrCaCuO Ceramics

The studied samples were prepared by weighing appropriate amounts of high purity starting powders of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbO, SrCO<sub>3</sub>, CaO, and CuO and then using these powders were produced with Bi<sub>1.7</sub>Pb<sub>0.3</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>10</sub> nominal composition by solid state reaction with 5 h grinds to obtain a chemically homogeneous mixture [14]. The samples were calcined at temperatures 700, °C to purify the unexpected oxides and others with KSL-1100X- Compact Muffle Furnace. After the calculations, the resulting powders are mixed and then pressed into a pellet under a pressure of 250 MPa atmospheric pressure. This pellet is placed into a furnace at room temperature and sintered at 845°C in air for 130 h. Then it is directly taken to room temperature. We named the samples as BSCCO samples. The sintering process is depicted in Fig. 1(a). After this sintering process pellet regrinding and the powders at 250 MPa pressure were pressed into cylindrical superconductor a disk with a diameter of 14 mm and height of 3.72 mm. The BSCCO sample was placed into a preheated furnace from 800 °C at a rate of 0.05 °C/min to 845 °C for 100 h annealed then directly cooled to room temperature [15]. The heating process is depicted in Fig.3.

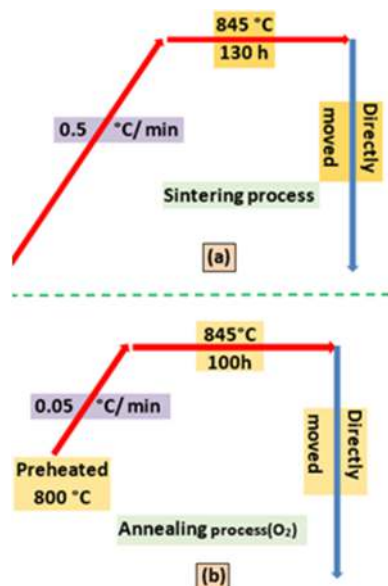


Fig 3: A schematic representation of the heat treatment of the BSCCO growth process.

### 2.2. Prepare YBaCuO Ceramics

The appropriate amounts of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub>, and CuO were mixed in the stoichiometric ratios of

1:2:3 grounding for 2 h. The mixture was calcined at 950°C for 10 h in the air in a KSL-1100X-Compact Muffle Furnace with Programmable Controller. After calcination, the powders were grounded for 2.5 h. Then, the fine powders were pressed into pellet form of 14 mm in diameter and 4 mm in thickness. The YBCO pellet was placed in a preheated furnace at 1030 °C for 50 min, then cooled to 980 °C at a rate of 2 °C/min and then cooled to 930 °C at a rate of 0.02 °C/min. The samples were then allowed to cool to room temperature for 3 °C/min. Finally, the samples were oxygen-annealed at 600 °C for 2 h [16]. A schematic representation of the heat treatment is shown in Fig.4.

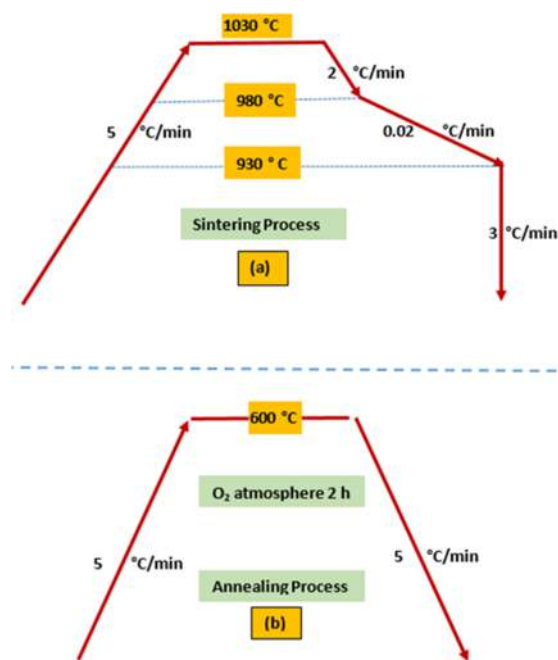


Fig 4: A schematic representation of the heat treatment of the YBCO growth process.

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

If a magnet is lowered towards a superconductor, the movement generates currents and therefore a magnetic field. Type-II superconductors have fundamentally hysteretic behavior which depicted to their having a vortex state. Because in the vortex state (or Shubnikov phase) [17] an applied external field penetration into the body of the superconductor generates the flux line, the superconductor behaves as a quasi-permanent magnet. In other words, for magnetic fields in the vortex state ( $H_{c1} > H_a < H_{c2}$ ), the superconductor is not perfectly diamagnetic. Definitely, a partial penetration of magnetic lines occurs and the field penetrates into the bulk in association with

supercurrents vortices that surround a normal core. They carry a quantum of flux ( $\varphi_0 = h/2e = 2.07 \times 10^{-15}$  Wb) [18]. On the contrary of the Type-I superconductors that the repulsive force reaches its maximum possible value, the repulsive force reduces because of this penetration. If the flux doesn't move, a desirable mechanical stability is realized. Thus, the magnetic flux lines are pinned in the structure of the superconducting material. The large force attributes commonly on the quality of the sample and capability of the sample which is the expulsion of the applied field. According to magnetic force, this is indicated that the greater the repulsion, the higher the critical current ( $J_c$ ) and good connectivity through the grains without weak-links. [19], [20]. So grain size and crystallographic orientation are well done on the structure of bulk superconductor [21].

Magnetic properties were measured by using the magnetic levitation force-distance (between HTS and PM) system at 77 K with Nd-Fe-B magnet in Fig.5. For the zero-field-cooled (ZFC) process in the applied magnetic field, the repulsive and attractive force data is calculated at zero separation distance. They were measured using a homemade levitation measuring device, given in details our previous work [22]. The repelling force effects on the magnet (PM) producing a change in its weight. The change in the magnet weight is directly proportional to the magnetic force which originated from superconductor behavior in this handmade system. [23], [24]. The force can be written as  $F = m (dH/dx)$ , where  $m$  is the magnetic moment related with magnetization  $M$  and the volume of the superconductor and  $dH/dx$  is a field gradient produced by the magnet [24]. Due to the magnetic stress between a trapped field in the sample and the permanent magnet, an attractive force occurs when the sample is moved away from the magnet and a repulsive force occurs when the sample is moved down to the magnet. The calculated data differences between repulsive and attractive force have described the irreversible behavior. This indicates that the occurrence of the basic hysteresis loop. The result can be attributed to the amount of pinning centers increase of the trapped magnetic field inside the samples. In addition, levitation force is a function of the grain size and crystallographic orientation [25], [26].

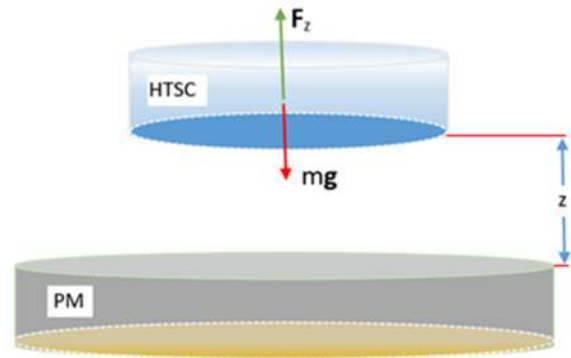


Fig. 5. The magnetic levitation force-distance between HTS and PM, hysteresis loop measurement system schematic view.

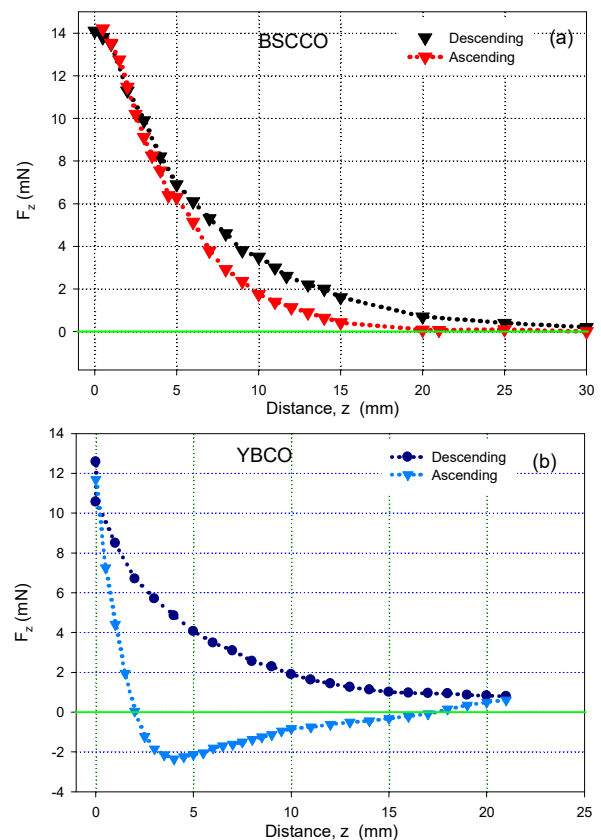


Fig.6. (a) BiSrCaCuO (b) YBaCuO descending and ascending process superconductors at 77 K in ZFC regime.

Fig.6 shows the (a) BiSrCaCuO (b) YBaCuO superconductor's typical hysteresis loops at 77 K in ZFC regime for the axial levitation force between the permanent magnet and superconductors. From the Fig.6.a, BSCCO and YBCO are the two different materials which have completely unlike superconducting properties as critical transition temperature are 110 K (crystal structure is Tetragonal) and 92 K (crystal structure is Orthorhombic) [27], respectively. This difference was shown from the changing of levitation force versus vertical distance data.

During the descending process, calculated force data are a completely positive sign and indicate that a repulsive force occurred between the PM and superconductors. The low repulsive force of superconductor materials can be attributed to intrinsic problems of a superconductor as like the grain boundary weak-link problem and the weak flux pinning problem [25].

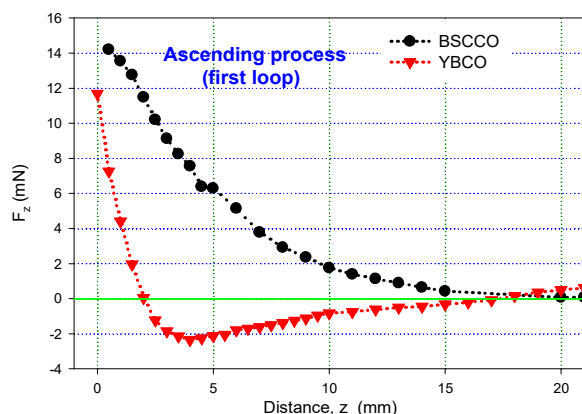


Fig. 7 BiSrCaCuO and YBaCuO superconductor's ascending process at 77 K.

The BiSrCaCuO and YBaCuO superconductor's ascending process at 77 K was seen in Fig.7. This indicates that during the ascending process attractive force which is originated from the flux behavior of the superconductors in the vortex state [28]. The differing of the attractive forces from the BSCCO to YBCO samples is large enough to say that BSCCO sample has less force, magnetization, critical current and grain size than YBCO sample in ZFC regime during the first loop [29]. BSCCO sample has a positive sign of the weakly attractive force [30]. This indicates that the positive magnetization according to the Beans critical state model [31]. But YBCO sample has either positive or negative sign of the force which is attributed to the positive and negative magnetization produced by ascending process in this state. This is clearly related to the change of the orientation and size of the grains in the YBCO sample. This yields to higher critical current and grain connectivity. Thus the higher flux pinning is occurring as expected from YBCO sample [21], [32].

#### 4. CONCLUSION

As a result, the levitation force improvement can be achieved by using or producing Y-based superconductor which has short annealing time with oxygen atmosphere instead of the Bi-based superconductor which has long annealing time.

Because of the large attractive and hysteresis, YBCO sample yields to higher critical current and grain connectivity than BSCCO sample. The results are needed to be a detailed investigation in view of the attractive force enhancement and use of the technological application as Maglev vehicles.

#### REFERENCES

- [1] M. Tinkham, (1996). Introduction to Superconductivity, Second Edition. New York, NY: McGraw-Hill. ISBN 0486435032.
- [2] A. A. Abrikosov, "Type II superconductors and the vortex lattice", Nobel Lecture, December 8, 2003.
- [3] I. A. Parinov, Microstructure and Properties of High-Temperature Superconductors, Berlin, Germany: Springer-Verlag, 2012.
- [4] P. Seidel, Applied Superconductivity: Handbook on Devices and Applications, John Wiley & Sons, 2015.
- [5] W. Meissner, R. Ochsenfeld, (1933)."Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitfähigkeit", Naturwissenschaften, 21(44) 787–788.
- [6] H. Fujimoto, H. Kamijo, Superconducting bulk magnets for magnetic levitation systems, Physica C 335 2000 83–86.
- [7] J.S. Wang, S.Y. Wang, Z.Y. Ren, M. Zhu, H. Jiang, Q.X. Tang, Levitation force of a YBaCuO bulk high-temperature superconductor over a NdFeB guideway, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, Volume: 11, Issue: 1, (2001)
- [8] F. Hellman, E. M. Gyorgy, D. W. Johnson, Jr., H. M. O'Bryan, and R. C. Sherwood, J. Appl.Phys. 63, 477 (1988)
- [9] F. C. Moon, M. M. Yanoviak, and R. Raj, Appl. Phys. Lett. 52, 1534 (1988).
- [10] F. Díaz-González, A. Sumper, O. Gomis-Bellmunt, R. Villafafila-Robles, A review of energy storage technologies for wind power applications, Renewable and Sustainable Energy Reviews 16 (2012) 2154–2171.
- [11] P.N. Barnes, M.D. Sumption, G.L. Rhoads, Review of high power density

- superconducting generators: Present state and prospects for incorporating YBCO windings, *Cryogenics* 45 (2005) 670–686.
- [12] S.A. Pullano, A.S. Fiorillo, A. Morandi, P. L. Ribani, Development of an innovative superconducting magnetic energy storage system, 2015 AEIT International Annual Conference (AEIT), 14-16 Oct. 2015, p. 1-3, DOI:10.1109/AEIT.2015.7415280.
- [13] S. Raouf, Potential aerospace applications of high-temperature superconductors, Hampton Univ., 1994 NASA-HU American Society for Engineering Education (ASEE) Summer Faculty Fellowship Program; pp. 104.
- [14] W. Wong-Ng, L. P. Cook, A. Kearsley, A. Roosen, Roles of melting equilibria in the processing of high Tc superconductors in the BSCCO system, *Physica C: Superconductivity*, Volume 335, Issues 1–4, June 2000, Pages 120–123.
- [15] J.S. Choi, S.Y. Oh, B.H. Jun, H.S. Kim, H.L. Kim, O.B. Hyun, C.J. Kim, Effects of heat-treatment on critical current of BSCCO-2212 superconductor, *Physica C: Superconductivity and its Applications*, Volumes 463–465, 1 October 2007, Pages 452-454.
- [16] S. Kutuk, S. Bolat, C. Terzioglu, S.P. Altintas, An investigation of magnetoresistivity properties of a Y3Ba5Cu8Oy bulk superconductor, *Journal of Alloys and Compounds* 650 (2015) 159e164.
- [17] J. N. Rjabinin, L. W. Shubnikow, (1935). "Magnetic Properties and Critical Currents of Supra-conducting Alloys". *Nature* 135 (3415): 581.
- [18] M. Thinkam, Introduction to Superconductivity (Mc Graw-Hill, New York, 1996), 2 nd ed., pp. 2-9, P. G. de Gennes, Superconductivity of metals and alloys (Addison-Wesley, 1989), pp.3-12.
- [19] A.J. Batista-Leyva, R. Cobas, E. Estevez-Rams, M.T.D. Orlando, C. Noda, E. Altshuler, Hysteresis of the critical current density in YBCO, HBCCO and BSCCO superconducting polycrystals: a comparative study, *Physica C* 331 2000 57–66.
- [20] E. Varguez-Villanueva, V. Rodriguez-Zermeno, and V. Sosa, Calculation of vertical force between finite, cylindrical magnets and superconductors, *REVISTA MEXICANA DE FISICA* 54 (4) ( 2008) 293–298.
- [21] E Yanmaz, S Balci, T Küçükömeroğlu (2002). Magnetic properties of melt textured YBa2Cu3O7- $\delta$  with TiO2 dopant, *Materials Letters* Volume 54, Issues 2–3, May 2002, Pages 191–199.
- [22] İbrahim Karaca (2012). Measurement of Levitation Forces in High-Temperature Superconductors, *Superconductors - Properties, Technology, and Applications*, Dr. Yury Grigorashvili (Ed.), InTech, DOI: 10.5772/38131.
- [23] A. Benlhachemi, S. Golec and J.R. Gavarrı, (1993). Comparative investigation of intrinsic Josephson contacts in HTC superconductors by modulated microwave absorption measurements, *Physica C: Superconductivity*, Volume 209, Issue 4, 1 May 1993, Pages 353-361.
- [24] Karaca, I. (2009). Characterization of a Cylindrical Superconductor Disk Prepared by the Wet Technique with Microstructure Analysis and Levitation Force Measurements Using a Permanent Magnet, *Chinese Journal of Physics*, Vol. 47, No.5, pp. 690-696.
- [25] M. Murakami, (1993). Novel application of high Tc bulk superconductors. *Applied Superconductivity*, 1(7-9), 1157-1173.10.1016/0964-1807 (93)90424-Z.
- [26] S. Çelebi, İ. Karaca, A. Öztürk, and S. Nezir. *J. Alloys and Compounds*. 268,256-260(1998).
- [27] Saxena Ajay Kumar, High-Temperature Superconductors, Springer Series in Materials Science, 2012, p.43-47.
- [28] I.A. Rudnev and Y.S. Ermolaev, Suppression of magnetic levitation force in melt-textured YBa2Cu3O7-x superconductors by a transverse AC magnetic field, 8th European Conference on Applied Superconductivity (EUCAS 2007) IOP Publishing, *Journal of Physics: Conference Series* 97 (2008) 012006 doi:10.1088/1742-6596/97/1/012006.

- [29] K. B. Ma, Y. V. Postrekhin, and W. K. Chu, Superconductor, and magnet levitation devices, *Review of Scientific Instruments*, Volume 74, Number 12 December 2003,
- [30] Pei-Jun Zhuo, Zhao-Xia Zhang, and Xiao-Fan Gou, Chaotic Motion of a Magnet Levitated Over a Superconductor, *IEEE Transactions On Applied Superconductivity*, Vol. 26, No. 2, March 2016.
- [31] C. P. Bean, (1964). The magnetization of high-field superconductors, *Rev. Mod. Phys.*, Vol.36, No. 1, pp. 31-39.
- [32] S. Jin, T. H. Tiefel, R. C. Sherwood, M. E. Davis, R. B. van Dover, G. W. Kammlott, R. A. Fastnacht and H. D. Keith, High critical currents in Y-Ba-Cu-O superconductors, (1988) *Applied Physics Letters*, 52 (24), pp. 2074-2076.
- [30] Pei-Jun Zhuo, Zhao-Xia Zhang, and Xiao-Fan Gou, Chaotic Motion of a Magnet Levitated Over a Superconductor, *IEEE Transactions On Applied Superconductivity*, Vol. 26, No. 2, March 2016.
- [31] C. P. Bean, (1964). The magnetization of high-field superconductors, *Rev. Mod. Phys.*, Vol.36, No. 1, pp. 31-39.
- [32] S. Jin, T. H. Tiefel, R. C. Sherwood, M. E. Davis, R. B. van Dover, G. W. Kammlott, R. A. Fastnacht and H. D. Keith, High critical currents in Y-Ba-Cu-O superconductors, (1988) *Applied Physics Letters*, 52 (24), pp. 2074-2076.



	<b>SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ</b> SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE		
	e-ISSN: 2147-835X Dergi sayfası: <a href="http://dergipark.gov.tr/saufenbilder">http://dergipark.gov.tr/saufenbilder</a>		
	Geliş/Received 16-05-2017 Kabul/Accepted 27-07-2017	Doi 10.16984/saufenbilder.313873	

## Yapı Aktivite İlişkisi (SAR): Bromlanmış 8-hidroksikinolin ve ftalonitril türevlerinin çeşitli kanser hücre hatları üzerine antiproliferatif aktivitelerinin incelenmesi

Salih Ökten<sup>\*1</sup>, Tuğba Kul Köprülü<sup>2</sup>, Osman Çakmak<sup>3</sup>, Şaban Tekin<sup>4</sup>

### ÖZ

Bu çalışmada, 8-hidroksikinolin'den ftalonitriller **6, 7** ve bunların bromlu türevleri **8, 9** sentezlenerek bu moleküllerin C6 (sıçan gliyal tümör), HeLa (insan rahim ağzı kanser hücresi) ve HT29 (insan adenokarsinoma) kanser hücre hatları üzerindeki antiproliferatif ve sitotoksik aktiviteleri araştırılmıştır. 7-Bromo- ve 5,7-dibromo-8-hidroksikinolin türevleri (**2 ve 3**) ile ftalonitril **6, 7** ve bunların bromlu türevleri **8, 9** antiproliferatif ve apoptotik etkileri yapı aktivite ilişkisi (SAR) yönüyle karşılaştırılmıştır. Bromhidroksikinolin **2 ve 3** türevleri, literatür kayıtlarına göre yüksek antiproliferatif aktivite göstermesine rağmen, 8-hidroksikinolinden hazırlanan ftalonitril bileşikleri **6, 7** ve bromlanan **8, 9** türevlerinin antiproliferatif aktiviteyi belirgin bir biçimde azalttığı belirlenmiştir. Kinolin çekirdeğinin C-8 konumundaki yapı aktivite çalışması, antiproliferatif ve apoptotik aktivitenin OH grubunun sebep olduğu ortaya çıkartmıştır. Ayrıca kinolin halkasının OH grubuna alkil ya da sübstitüe halkalı grupların bağlanması ve bromlanması da antiproliferatif aktiviteyi düşürmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** 8-hidroksikinolin, ftalonitril, yapı-aktivite ilişkisi (SAR), antiproliferatif aktivite, apoptotik aktivite

### Structure-Activity Relationship (SAR): The study of antiproliferative activities of brominated 8-hydroxyquinoline and phthalonitrile derivatives on several cancer cell lines

#### ABSTRACT

In this study, phthalonitriles **6, 7** and their corresponding bromo derivatives **8, 9** were synthesized from 8-hydroxyquinoline to investigate antiproliferative and cytotoxic activities on C6 (rat brain tumor), HeLa (human cervix carcinoma) and HT29 (human colon carcinoma) cancer cell lines of these molecules. The antiproliferative and apoptotic effects of 7-bromo- and 5,7-dibromo-8-hydroxyquinoline derivatives (**2 and 3**) and phthalonitrile **6, 7** and their brominated derivatives **8, 9** were compared in terms of Structure Activity Relationship (SAR). Although bromohydroxyquinoline derivatives **2 and 3** exhibited high antiproliferative

\* Sorumlu Yazar / Corresponding Author

<sup>1</sup> Kırıkkale Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Matematik ve Fen Bilimleri Eğitimi Bölümü, Yahşihan, Kırıkkale, sokten@gmail.com

<sup>2</sup> Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Tokat, tugbakul\_koprulu@hotmail.com

<sup>3</sup> İstanbul Gelişim Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Yüksekokulu, Avcılar, İstanbul, cakmak.osman@gmail.com

<sup>4</sup> Gen Mühendisliği ve Biyoteknoloji Enstitüsü, Tübitak MAM, Gebze, Kocaeli, sabant@yahoo.com

activity according to literature, it has been determined that phthalonitrile compounds **6**, **7** and their brominated **8**, **9** derivatives are significantly reduced in antiproliferative activity. The SAR of the quinoline core at C-8 revealed that OH group lead to antiproliferative and apoptotic activity. In addition, biological activity was decreased when alkyl or substituted cyclic groups bounded to OH of quinoline, and the bromination of these derivatives did not increase the antiproliferative activity.

**Keywords:** 8-hydroxyquinoline, phthalonitrile, structure-activity relationship (SAR), antiproliferative activity, apoptotic activity.

## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

8-Hidroksikinolin (8-OHQ, **1**), ticari ismi oksin olan ve tıpta antiseptik olarak kullanılan bir heterosiklik bileşiktir. 8-Hidroksikinolin (**1**) türevleri alzhemier hastalığı gibi nörodejeneratif rahatsızlıkların tedavisi için sentezlenmektedir [1]. Bu bileşiğin ve türevlerinin anti-HIV [2], antifungal [3], antibakteriyel [4], antimalaryal [5] ve hatta antikanser [6-8], gibi çok çeşitli farmakolojik özellikleri literatürde rapor edilmiştir. Güçlü koordinasyon kabiliyeti nedeniyle metal şelat komplekslerinde ligand olarak kullanılmaktadır. 8-OHQ **1** ve türevleri, bu özellikleri nedeniyle metal esaslı antikanser ilaçların geliştirilmesinde ideal bir biyoaktif yapı haline gelmiştir [9].

Araştırma grubumuzda yapılan çalışmalarda, bir seri kinolin ve tetrahidrokinolin türevlerinin sentezi gerçekleştirilerek [10-11] HeLa, HT29 ve C6 kanser hücre hatlarına karşı yüksek antikanser özellikleri belirlenmiştir [11-13]. Grubumuz tarafından sentezlenen ve bir bromlu hidroksi kinolin türevi olan SO-18 kodlu bileşiğin yüksek antiproliferatif ve sitotoksik etkileri ve Topoizomeras I enzimini inhibe etme özelliği bu bileşiğin antikanser ilaç adayı olduğunu göstermiştir [14]. Böylece ilğimiz 8-hidroksikinolin temelli bromlu bileşiklerin farmakolojik profillerini ve yapı aktivite ilişkilerini (SAR) ortaya çıkarmaya yoğunlaşmıştır.

Bu çalışma, grubumuz tarafından rapor edilen 6,8-disübstitüe ve 8-sübstitüe kinolin türevlerinin yüksek antikanser özellikleri ve yapı aktivite ilişkisi çalışmalarının [12-13] devamı niteliğindedir. Bu güncel çalışmada, grubumuz tarafından sentezlenen [15] 8-hidroksikinolinin ftalonitril türevlerinin bazı kanser hücre hatlarına karşı antiproliferatif aktiviteleri incelendi. Yine

grubumuz tarafından sentezlenen [15] ve yüksek antiproliferatif ve sitotoksik etkileri rapor edilen [13] 7-bromo-8-hidroksikinolin (7-Br-8OHQ, **2**) ve 5,7-dibromo-8-hidroksikinolin (5,7-diBr-8OHQ, **3**) türevleri ile yapı aktivite ilişkisi bakımından karşılaştırma yapılmıştır.

## 2. DENEYSEL BÖLÜM (EXPERIMENTAL SECTION)

### 2.1. Ftalonitrillerin Sentezi ve Bromlanması (Synthesis and Bromination of Phthalonitriles)

Bütün reaktif ve çözücüler ticari olarak temin edilmiştir. Grubumuz tarafından literatürde rapor edilen yöntemle [15] 8-hidroksi kinolinden ftalonitriller sentezlenerek ve yapıları IR, <sup>1</sup>H NMR ve <sup>13</sup>C NMR spektrumları ile belirlenerek elde edilen spektral veriler, rapor edilen değerlerle [15] teyit edilmiştir. Kısaca, 4-nitroftalonitril (**4**) ve 4,5-diklorofatolonitril (**5**) ayrı ayrı ve 8-OHQ **1** ile DMF’de çözüldü ve 2 saat içinde (her 30 dakikada bir) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> eklendi. Karışım 24 saat boyunca 50 °C sıcaklıklarda inert atmosferde karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon oda sıcaklığına soğutularak buz içine döküldü. Vakum altında filtre edildikten sonra etanol su karışımında kristallendirildi.

Sentezlenen ftalonitriller literatürdeki yöntemle göre moleküler bromla muamele edilerek bromlu ftalonitril türevleri elde edilmiştir [15]. Kısaca, sentezlenen kinolin ftalonitriller (2 mmol, 1 eq) destile CHCl<sub>3</sub> içinde çözüldü. Bu çözeltiye, CHCl<sub>3</sub> içindeki moleküler brom (1 eq) damla damla ilave edildi. Bu karışım oda sıcaklığında 2 gün boyunca karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra %5’lik NaHCO<sub>3</sub> ile yıkanarak Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinden kurutuldu, çözücüsü vakum altında uzaklaştırıldı. Oluşan ürünler literatürde rapor edilen yöntemle [15] süzülerek saf olarak izole edildi.

## 2.2. Hücre Kültürünün Hazırlanması ve BrdU Cell Proliferasyon ELISA (Cell culture and BrdU Cell Proliferation ELISA Assay)

Sentezleri gerçekleştirilen 6, 7, 8 ve 9'un antikanserojen aktiviteleri BrdU Hücre Proliferasyon ELISA (BCPE) yöntemiyle C6 (sıçan glial tümör, ATCC® CCL-107™), HeLa (insan rahim ağzı kanser hücresi, ATCC® CCL-2™) ve HT29 (insan adenokarsinoma, ATCC® HTB-38™) kanser hücre hatları üzerinde triplike olarak test edilmiştir. Bu adherent hücreler; %5 FBS, %2 penisilin-streptomisin ve 0.22 NaHCO<sub>3</sub> içeren DMEM (Dulbecco's Modified Eagles Medium, High Glucose (4.5 g/L) besiyeri içerisinde, T75 hücre kültür flasklarına ekilmiş ve 37 °C'de, %5 CO<sub>2</sub> içeren ortamda, ortalama 60-72 saat inkübe edilerek büyümeleri sağlanmıştır. Deney için gerekli büyümenin sağlandığı flasklardaki hücreler kaldırılarak, her kuyuda 0.1 mL besiyeri içerisinde  $3 \times 10^3$  hücre olacak şekilde 96 kuyucuklu plate üzerine pipetlenen hücreler 24 saat süreyle inkübasyona bırakılmıştır. Süre sonunda uygun konsantrasyonlarda hazırlanan stok test maddeleri kuyucuklara 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 ve 75 µg/mL konsantrasyonlarda ilave edilmiştir. Pozitif kontrol olarak bir timin analogu olan ve kanser tedavisinde kullanılan 5-florourasil (5-FU) tercih edilmiştir. 24 saatlik sürenin ardından 1:100 oranında BrdU:DMEM eklenerek hazırlanan BrdU labeling reagent, 20 µL/ kuyu şeklinde pipetlenerek 37 °C'de, %95 nem ve %5 CO<sub>2</sub> içeren kültür ortamında 4 saat inkübe edilmiştir. Inkübasyon sonrasında kuyu içerikleri aspire edilerek 100 µL/kuyu olacak şekilde FixDenat solüsyonu eklenmiş ve 45 dakika oda ısısında bekletilmiştir. Aspire edilen kuyular üzerine 50 µL/ kuyu olacak şekilde Anti-BrdU-POD ilave edilerek oda ısısında 2 saat bırakılmıştır. Süre sonunda plate içeriği aspire edilerek 1:10 oranında washing buffer:ddH<sub>2</sub>O şeklinde hazırlanan yıkama solüsyonuyla 200 µL/kuyu olacak şekilde 3 kez yıkama yapılmıştır. Bu işlemin devamında kullanıma hazır olan substrat solüsyonundan her bir kuyuya 50 µL eklenerek 45 dakika süreyle oda ısısında bekletilmiş ve ardından reaksiyonu sonlandırmak için 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'den 25 µL/kuyu ilave edilerek 450-650 nm dalga boyunda spektrofotometrik ELISA mikropate okuyucu ile absorbans değerleri kaydedilmiştir.

## 2.3. DNA Bantlaşma Deneyi ile Apoptoz'un Belirlenmesi (Determination of Apoptosis by DNA Laddering)

Grubumuz tarafından sentezlenen ve antiproliferatif özellikleri belirlenen 7-bromo-8-hidroksikinolin (2) ve 5,7-dibromo-8-hidroksikinolin'in (3) apoptotik özelliklerini değerlendirmek için Gong ve ark. (1994)'nın [16] izlediği DNA bantlaşma yöntemi takip edilmiştir. 75 cm<sup>2</sup>'lik hücre kültür flaskında büyüyen hücreler, 6 mL içerisinde 750 000 hücre olacak şekilde 25 cm<sup>2</sup>'lik küçük kültür flasklarına ekilerek 24 saat süreyle hücre kültür ortamında inkübasyona bırakılmıştır. Süre sonunda IC<sub>50</sub> değeri üzerinden test maddeleri ilave edilerek 24 saat süreyle tekrar inkübasyona bırakılmıştır. Inkübasyon sonrası flask içeriğindeki adherent hücreler, kazıyıcı yardımıyla alınarak 6000 rpm'de 5 dk santrifüj edilmiştir. Oluşan pellet üzerine 200 mL DPBS ilave edilerek, hücrelerin dağılması sağlanmış, ardından üzerlerine 5 mL %70'lik etil alkol ilave edilerek 48 saat boyunca -20 °C'de muhafaza edilmiştir. Süre sonunda alkolden uzaklaştırılan pellet üzerine önce 50 µL fosfat-sitrat tamponu ilave edilerek 30 dakika 37 °C'de inkübe edilmiş ardından DNA'nın bulunduğu süpernatant kısımdan 40 µL alınarak bir eppendorf tüpüne aktarılmıştır. Bu kısım, üzerine 5 µL RNaz A ve 5 µL Tween20 ilave edilerek 37 °C'de 30 dk inkübasyona bırakılmış son olarak üzerine 5 µL proteinaz K ilave edilerek 37 °C'de 30 dakika inkübe edilmiştir. İşlem sonunda örneklerin üzerine 5 µL loading dye eklenerek % 2'lik agaroz jelde yürütülerek görüntülenmiştir.

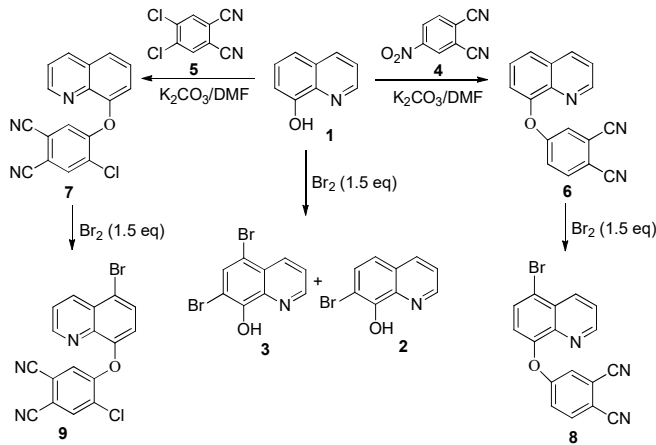
## 2.4. İstatistiksel Analiz (Statistical Analysis)

Çalışmamızda her bir test, kuyular triplike olacak şekilde farklı zamanlarda üç kez tekrarlanarak (3 × 3) yapılmıştır. Elde edilen absorbans değerlerinden % sitotoksisite ve % inhibisyon oranları ve SEM ve ± SD değerleri Microsoft Excel programıyla hesaplanmıştır. Elde edilen % sitotoksisite ve % inhibisyon sonuçları varyans analizi SPSS (Statistic Program for Social and Science) programı yardımıyla, one-way ANOVA testi kullanılarak yapılmıştır. ANOVA testi doğruluk değeri  $p < 0.05$  olarak kabul edilmiştir.

### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

#### 3.1. Kimya (Chemistry)

7-Bromo-8-hidroksikinolin (2) ve 5,7-dibromo-8-hidroksikinolin (3) bileşikleri daha önceki yaptığımız çalışmalarımızda sentezlenerek saf olarak izole edilmeleri rapor edilmiştir [15] (Şema 1). Diğer taraftan, literatürdeki yöntemle [15], 8-hidroksikinolin (1) ile 4-nitroftalonitril (4) ve 4,5-dikloroftalonitril (5) bileşikleri ayrı ayrı baz katalizli kondenzasyon reaksiyonları şartlarında muamele edilerek kinolin ftalonitriller (6-7) sentezlenmiştir. Sentezlenen bu bileşikler literatürdeki [15] bromlama işlemine tabi tutularak bromlu ftalonitril türevleri elde edilmiştir. Grubumuz tarafından rapor edilen [15] bu işlemde, literatürde ilk defa ftalonitrillerin bromlanması gerçekleştirilmiş ve farklı gruplarla süstitüe ftalonitriller için anahtar moleküller sentezlenmiştir (Şema 1).

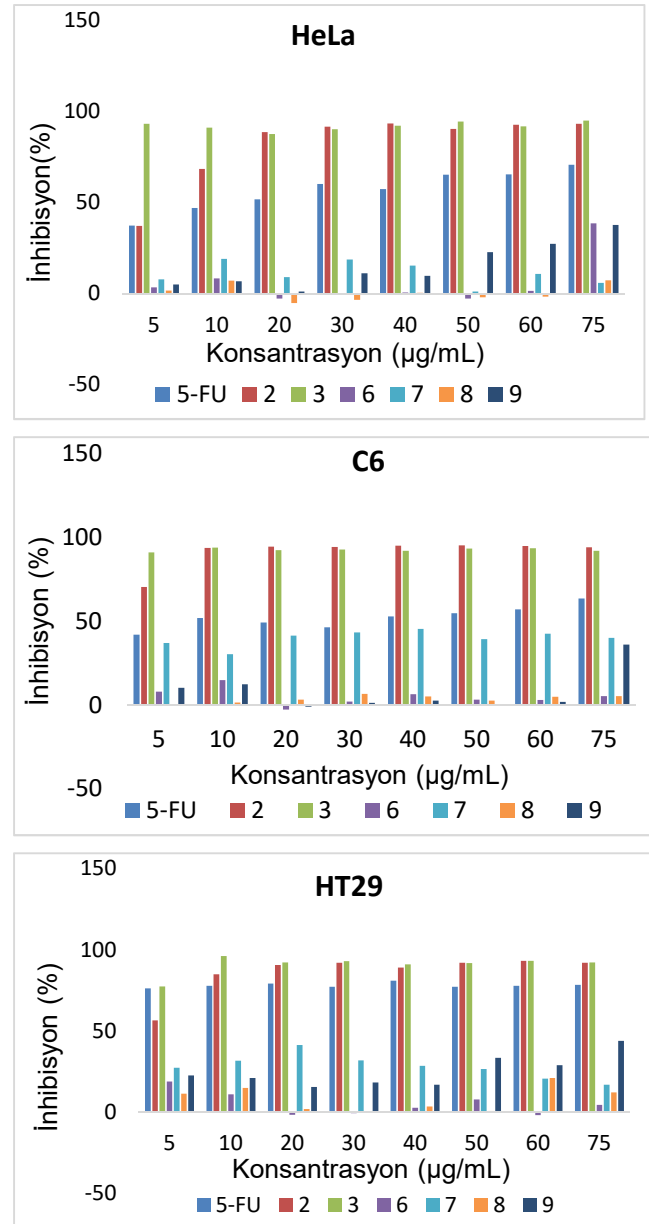


Şema 1. Ftalonitril türevlerinin sentezi ve bromlama reaksiyonu (Synthesis and bromination of Phthalonitrile Derivatives).

#### 3.2. Antikanser Aktivite Çalışmaları (Anticancer Activity Studies)

8-Hidroksikinolin bromlanmış türevleri, 5,7-dibromo-8-hidroksikinolin (3) ve 7-bromo-8-hidroksikinolin (2), grubumuz tarafından rapor edilen çalışmalarda, C6 (sıçan glial tümör hücresi), HeLa (insan rahimağzı kanser hücresi) ve HT29 (insan kolon kanser hücresi) hücre hatlarına karşı 6,7-25,6 µg/mL IC<sub>50</sub> değerleri aralığında (p<0.05) yüksek antiproliferatif ve sitotoksik aktivite gösterdikleri rapor edilmiştir [13]. 8-

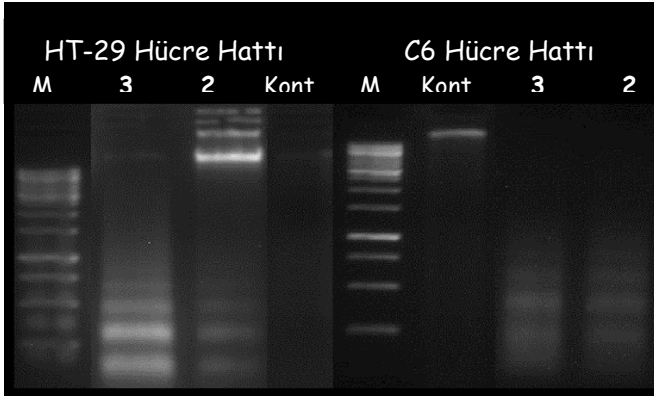
Hidroksikinolin (8-OHQ, 1)'den elde edilen ftalonitrillerin (6-7) ve bromlanmış türevlerinin (8-9) C6, HeLa ve HT29 hücre hatlarına karşı inhibisyon etkileri BrdU Eliza proliferasyon kiti ile test edilerek kontrol bileşiği olan 5-Flourourasil (5-FU) ile kıyaslanmıştır. 8-OHQ 1 ve bromlu türevleri olan 2 ve 3'ün literatür kayıtlarına [6-8, 13] karşın 8-OHQ'den elde edilen ftalonitril türevleri 6 ve 7 kanser hücrelerinin proliferasyonunu engellemedikleri belirlenmiştir (Şekil 1). 5,7-Dibromo-8-hidroksikinolin (3) ve 7-bromo-8-hidroksikinolin (2) bileşiklerinin yüksek antiproliferatif özellikleri yapılarındaki brom atomunun (atomlarının) sebep olup olmadığını test etmek amacıyla ftalonitriller 6 ve 7 brominasyona tabii tutularak bromlu ftalonitril türevleri 8 ve 9 sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin de (8-9) kanser hücrelerinin proliferasyonunu inhibe etmedikleri belirlenmiştir (Şekil 1).



Şekil 1. Bileşik 2, 3, 6, 7, 8 ve 9'un HeLa, HT29 ve C6 hücre hatlarına karşı antiproliferatif aktivite grafikleri.

Hücre proliferasyonu BrdU hücre ELISA kiti kullanılarak hesaplanmıştır. Yüzde inhibisyon değerleri üç bağımsız deneyin triplike tekrarı ile belirlenmiştir ( $p < 0.05$ ).

Kanser hücreleri üzerinde proliferasyonu engellediği belirlenen **2** ve **3** maddelerinin bu özelliklerini hangi hücre yolakları kullanarak yaptıklarına ilişkin araştırmalarda, bir ön araştırma olması amacıyla bu maddelere, DNA bantlaşma testleri uygulanmıştır. Hücre-hücre sinyalizasyonu ve hücre-çevre interaksyonunun daha iyi anlaşılmasına öncülük eden apoptoz, bir nükleer endonükleazın aktivasyonu sonucu DNA'da 180-200 bp'lik kırıklara neden olur. Şekil 2'de görüldüğü gibi **2** ve **3** bileşikleriyle muamele edilen HT29 ve C6 kanser hücrelerinde DNA kırıklarının meydana gelmesi, bu bileşiklerin apoptotik olduklarını göstermektedir.



Şekil 2. Bileşik **2** ve **3**'ün HT29 ve C6 hücre hatlarında DNA bantlaşma deneyi (Apoptoz). Test edilen Hücrelerin DNA'sı izole edilerek 1.5% jel'de elektroforez edilmiştir. Veriler üç farklı deneyin üç kez tekrarı ile elde edilmiştir. (M; 1 kb Markır; Control, madde muamele edilmemiş hücre DNA'sı.

#### 4. SONUÇLAR (CONCLUSION)

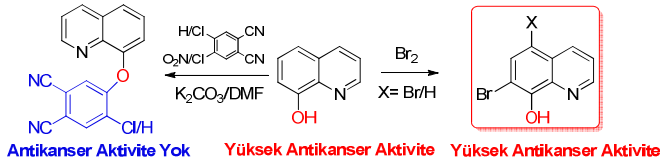
8-Hidroksikinolinler, çeşitli hedefler üzerinde farklı biyolojik etkiler oluşturabilen, bu özellikleri nedeniyle de yeni ilaçların tasarımında yoğun çalışmalar yapılan bileşiklerdir. Çeşitli çalışmalarda 8-hidroksikinolin (8-OHQ, **1**) ve türevlerinin, antimikrobiyal, antioksidant, antikanser, antinörodejenerativite ve antiinflamatuvar gibi pek çok biyolojik aktiviteye sahip olduğu bildirilmiştir [9, 17-18].

Grubumuz tarafından literatürde rapor edilen sentez metodu kullanılarak, 8-hidroksikinolin ile 4-nitroftalonitril (**4**) ve 4,5-dikloro-ftalonitril (**5**) bileşikleri ayrı ayrı muamelesi sonucu kinolin sübtitüe ftalonitril türevler **6** ve **7** elde edildi.

HeLa, HT29 ve C6 hücre hatlarına karşı prelinik testler uygulandı. Konsantrasyona bağlı olarak 5-FU'ya kıyasla 7-Br-8-OHQ **2** ve 5,7-diBr-8-OHQ **3** bileşikleri her üç hücre hattının proliferasyonun önemli derecede inhibe ettiği görüldü (Şekil 2). Hem bromlanmış hem de bromlanmamış ftalonitrillerin (**6-9**) test edilen hücre hatlarında antiproliferatif aktivitelerinin başlangıç molekülleri (**2** ve **3**) ile karşılaştırıldığında önemli derecede azaldığı belirlendi (Şekil 1).

8-Hidroksi bromürler **2**, **3** ve 8-hidroksikinolinden elde edilen ftalonitriller **6-9** test edilen hücre hatlarındaki antiproliferatif ve apoptotik etkileri şu şekilde değerlendirilebilir: Test edilen hücre hatlarına karşı 8-OHQ **1**'in bromlu analogları **2** ve **3** proliferasyonu önemli derecede inhibe ederken, 8-OHQ ftalonitriller bileşiklerine **6**, **7** dönüştürüldüğünde, etki oldukça azalmaktadır. Bileşik **2** ve **3**'ün HT29 ve C6 hücre hatlarında apoptozu uyararak, antiproliferatif etkisinin meydana geldiği tahmin edilmektedir (Şekil 2). Çünkü bu bileşiklerin DNA bantlaşma deneyinde, DNA kırıklarına sebep olduğu Şekil 2'de açıkça görülmektedir. 4-Nitroftalonitril (**4**) ve 4,5-dikloro-ftalonitril (**5**) bileşikleri, 8-hidroksikinolin'in O atomu ile bağ oluşturarak yeni nesil ftalonitril analogları **6** ve **7** sentezlenmiştir. Bu türevlerin antiproliferatif etkisi test edilen kanser hücrelerine karşı önemli derecede azalmıştır (Şema 3). Hatta 7-bromo-8-hidroksikinolin (**2**) ve 5,7-dibromo-8-hidroksikinolin (**3**) antiproliferatif ve apoptotik etkisinin yapılarındaki brom atomlarından kaynaklanıp kaynaklanmadığını test etmek için 8-hidroksikinolinden elde edilen ftalonitriller brominasyona tabi tutuldu. Sentezlenen bromlu ftalonitrillerin (**8** ve **9**) de kanser hücrelerinin proliferasyonun engellemedikleri belirlenmiştir.

Sonuç olarak, bileşik **2** ve **3**'ün antiproliferatif ve apoptotik etkilerinin kinolin halkasındaki bromlardan kaynaklanmadığı aksine yapısındaki hidroksil grubunun kinolin halkasına elektron sağlamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. 8-OHQ **1**'in ftalonitrillere dönüştürülmesi ile oksijen atomunun halkaya elektron vermesinin azalacağından aktivitenin de azalmasına sebep olduğu tahmin edilmektedir (Şema 2).



Şema 2. Bromo 8-OHQ ve ftalonitril bileşiklerinin sentez stratejisi ve antikanser aktiviteleri (Synthetic Strategy of brominated 8-OHQ and Phthalonitrile Derivatives and anticancer activities)



## TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışma yürütülmesi için Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumunun (TÜBİTAK, Proje No: 112T394) maddi olarak desteklerinden dolayı teşekkür ederiz. Bu çalışmada ftalonitril bileşiklerin sentezinde katkılarlarından dolayı Dr. Bahadır Keskin'e (Yıldız Teknik Üniversitesi) ve Dr. Aisha Saddiqa'ya (Pakistan Salkot University) teşekkür ederiz.

## KAYNAKÇA (REFERENCES)

- [1] F. Prati, C. Bergamini, R. Fato, O. Soukup, J. Korabecny, V. Andrisano, M. Bartolini and M. L. Bolognes, "Novel 8-hydroxyquinoline derivatives as multitarget compounds for the treatment of alzheimer's disease," *ChemMedChem*, cilt 11, pp. 1284 – 1295, Jun. 2016.
- [2] F. Zouhiri, M. Danet, C. Benard, M. Normand-Bayle, J.F. Mouscadet, H. Leh, C.M. Thomas, G. Mbemba, J. d'Angelo and D. Desmaele, "HIV-1 replication inhibitors of the styrylquinoline class: Introduction of an additional carboxyl group at the C-5 position of the quinoline," *Tetrahedron Letters*, cilt 46, pp. 2201-2205, March 2005.
- [3] R. Musiol, J. Jampilek, V. Buchta, L. Silva, H. Niedbala, B. Podeszwa, A. Palka, K. Majerz-Maniecka, B. Oleksyn and J. Polanski, "Antifungal properties of new series of quinoline derivatives," *Bioorganic Medicinal Chemistry*, cilt 14, pp. 3592-3598, May. 2006.
- [4] P. Palit, P. Paira, A. Hazra, S. Banerjee, A. Das Gupta, S.G. Dastidar and N.B. Mondal, "Phase transfer catalyzed synthesis of bisquinolines: Antileishmanial activity in experimental visceral leishmaniasis and in vitro antibacterial evaluation," *European Journal of Medicinal Chemistry*, cilt 44, pp. 845-853, Feb. 2009.
- [5] N.A. Negm, S.M.I. Morsy and M.M. Said, "Biocidal activity of some Mannich base cationic derivatives," *Bioorganic Medicinal Chemistry*, cilt 13, pp. 5921-592, Nov. 2005.
- [6] S. Rasoul-Amini, A. Khalaj, A. Shafiee, M. Daneshtalab, A. Madadkar-Sobhani, S. Fouladdel and E. Azizi, "Antitumor activity of new quinoline derivatives in human breast cancer T47D cells," *International Journal of Cancer Research*, cilt 2, pp. 102-108, Apr. 2006.
- [7] V. Moret, Y. Laras, T. Cresteil, G. Aubert, D.Q. Ping, C. Di, M. C. Barthélémy-Requin, Béclin, V. Peyrot, D. Allegro, A. Rolland, F. De Angelis, E. Gatti, P. Pierre, L. Pasquini, E. Petrucci, U. Testa and J.L. Kraus, "Discovery of a new family of bis-8-hydroxyquinoline substituted benzylamines with pro-apoptotic activity in cancer cells: Synthesis, structure–activity relationship, and action mechanism studies," *European Journal of Medicinal Chemistry*, cilt 44, pp. 558-567, Feb. 2009.
- [8] S.H. Chan, C.H. Chui, S.W. Chan, S.H.L. Kok, D. Chan, M.Y.T. Tsoi, P.H.M. Leung, A.K.Y. Lam, A.S.C. Chan, K.H. Lam and J.C. On Tang, "Synthesis of 8-hydroxyquinoline derivatives as novel antitumor agents," *Medicinal Chemistry Letters*, cilt 4, pp. 170-174, Dec. 2013.
- [9] V. Prachayasittikul, S. Prachayasittikul, S. Ruchirawat and V. Prachayasittikul, "8-Hydroxyquinolines: a review of their metal chelating properties and medicinal applications," *Drug Design, Development and Therapy*, cilt 7, pp. 1157-1178, Oct. 2013.
- [10] S. Ökten, D. Eyigün and O. Çakmak, "Synthesis of brominated quinolines," *Sigma Journal of Engineering and Natural Science*, cilt 33, pp. 8-15, March 2015.
- [11] S. Ökten, O. Çakmak, R. Erenler, Ş. Tekin and Ö. Yüce, "Simple and convenient preparation of novel 6,8-disubstituted quinoline derivatives and their promising anticancer activities," *Turkish Journal of Chemistry*, cilt 37, pp. 896-908, Jun. 2013.
- [12] S. Ökten, O. Çakmak and Ş. Tekin, "6,8-Disubstitüé kinolin analoglarının anti kanser ajanlar olarak yapı aktivite (SAR) çalışması," *Turkish Journal of Clinics*

- Labratory, doi: 10.18663/tjcl.292058, 2017, in press.
- [13] S. Ökten, O. Çakmak, Ş. Tekin and T.K. Köprülü, “A SAR Study: Evaluation of bromo derivatives of 8-substituted quinolines as novel anticancer agents”, *Letters in Drug Design and Discovery*, doi: 10.2174/1570180814666170504150050, in press.
- [14] S. Ökten, Ö.Y. Şahin Ş. Tekin and O. Çakmak, “In vitro antiproliferative/cytotoxic activity of novel quinoline compound SO-18 against various cancer cell lines,” *Jounal of Biotechnology*, cilt 185, pp. S106, Oct. 2014.
- [15] S. Ökten, O. Çakmak, A. Saddiqa, B. Keskin, S. Özdemir and M. İnal, “Reinvestigation of bromination of 8-substituted quinolines and synthesis of novel phthalonitriles,” *Organic Communications*, cilt 9, pp. 82-93, Dec. 2016.
- [16] J. Gong, F. Traganos and Z. Darzynkiewicz, “A selective procedure for DNA extraction from apoptotic cells applicable for gel electrophoresis and flow cytometry,” *Analytical Biochemistry*, cilt 218, pp. 314–319, May 1994.
- [17] K.G. Naber, H. Niggemann and G.Stein, “Review of the literature and individual patients’ data meta-analysis on efficacy and tolerance of nitroxoline in the treatment of uncomplicated urinary tract infections,” *BMC Infectious Diseases*, cilt 14, pp. 628–644, Nov. 2014.
- [18] W. Chan-On, N. Huyen, N. Songtawee, W. Suwanjang, S. Prachayasittikul and V. Prachayasittikul, “Quinoline-based clioquinol and nitroxoline exhibit anticancer activity inducing FoxM1 inhibition in cholangiocarcinoma cells,” *Drug Design, Development and Therapy*, cilt 9, pp. 2033–2047, Apr. 2015.

	<b>SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ</b> <i>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</i>		
	e-ISSN: 2147-835X Dergi sayfası: <a href="http://dergipark.gov.tr/saufenbilder">http://dergipark.gov.tr/saufenbilder</a>		
	<u>Geliş/Received</u> 06-02-2017 <u>Kabul/Accepted</u> 27-07-2017	<u>Doi</u> 10.16984/saufenbilder.290357	

## 2,6-Di-*tert*-Bütilfenolün Çeşitli Oksidantlarla [5,10,15,20-Tetrakis(4-karboksifenil)porfirinato]kobalt(II) Katalizörlüğünde Oksidasyonu

Yasemin Çimen<sup>\*1</sup>, Tuğçe Günay<sup>1</sup>

### ÖZ

Bu çalışmada 2,6-di-*tert*-bütilfenolün (DTBP) çeşitli oksidantlarla [5,10,15,20-tetrakis(4-karboksifenil)porfirinato]kobalt(II) ([CoTCPP]) tarafından katalizlenen oksidasyonu araştırılmıştır. Oksidant olarak potasyum peroksimonosülfat (okzon), *tert*-bütilhidroperoksit (Bu'OOH) veya hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) kullanılmış ve reaksiyonlar hacimce %10-15 su içeren metanol çözeltilerinde oda sıcaklığında yürütülmüştür. Oksidasyona substrat, katalizör ve oksidant derişimlerinin etkileri incelenmiştir. Reaksiyon ürünleri gaz kromatografisi-kütle spektrometresiyle (GC-MS) belirlenmiş ve ürünlerin ve reaksiyona girmemiş DTBP miktarları gaz kromatografisi (GC) ile elde edilen kromatogramlardaki pik alanlarından belirlenmiştir. DTBP oksidasyonunda oksidant olarak okzon ve Bu'OOH kullanıldığında [CoTCPP] katalitik aktivite göstermiştir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> varlığında ise [CoTCPP] katalitik aktivite göstermemiştir.

**Anahtar kelimeler:** Oksidasyon; [tetrakis(4-karboksifenil)porfirinato]kobalt(II), 2,6-Di-*tert*-bütilfenol

## Oxidation of 2,6-Di-*tert*-Butylphenol Catalyzed by [5,10,15,20-Tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrinato]cobalt(II) in the Presence of Various Oxidants

### ABSTRACT

In this study, the oxidation of 2,6-di-*tert*-butylphenol (DTBP) catalyzed by [5,10,15,20-tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrinato]cobalt(II) ([CoTCPP]) in the presence of various oxidants has been investigated. Potassium peroxymonosulfate (Oxone), *tert*-butylhydroperoxide (Bu'OOH) or hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) were used as oxidants and the reactions were carried out in 10-15% (v:v) of water-methanol solutions at room temperature. The effects of the concentration of the substrate, catalyst and oxidant on the outcome of the reactions were investigated. The products of the reaction mixtures were identified using GC-MS and the amounts of the products and unreacted DTBP were determined from the peak areas on GC chromatograms. [CoTCPP] showed catalytic activity in the oxidation of DTBP when Oxone or Bu'OOH was used as oxidant. No catalytic activity of [CoTCPP] was observed when the oxidant was H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

**Keywords:** Oxidation, [tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrinato]cobalt(II), 2,6-Di-*tert*-butylphenol

\* Sorumlu Yazar / Corresponding Author

<sup>1</sup> Anadolu Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Eskişehir  
yasemincimen@anadolu.edu.tr



## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Bazı geçiş metali içeren kompleks ve şelatlar moleküler oksijeni aktif hale getirip tersinir olarak metale bağlanmasını sağlar. Geçiş metaline dioksijen bağlanmış kompleks ve şelatlarla sterik engelli fenollerin oksidasyonu, metal dioksijenin oksidasyon sürecinde ara ürün gibi davranmasından dolayı oksijenaz enzim reaksiyonuna uygun bir model oluşturması nedeniyle önemlidir [1]. Bir enzim sınıfı olan Sitokrom P-450, canlı sistemlerde dioksijeni kullanarak hidroksilasyonlara, epoksidasyonlara ve diğer oksidasyonlara etkin ve çok hızlı bir şekilde aracılık eder. Biyolojik sistemler dışında Sitokrom P-450'nin aktivitesini taklit edebilen metaloporfirinler, moleküler oksijeni aktifleştirir ve organik moleküle aktarımını sağlar [2-4].

Endüstride fenol kullanan alanlarının her biri, potansiyel olarak çevre kirletici kaynaktır. Petrokimya tesisleri, ilaç üretim fabrikaları, demir çelik fabrikaları, kömür ocakları, boya ve reçine üretim tesisleri atık sularındaki fenolün başlıca kaynakları olarak sıralanabilir. Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Örgütü (Environmental Protection Agency) yüzey sularındaki fenol miktarının 1 ppb'den daha az olmasını şart koşmaktadır. Sonuçta çevre kirleticisi olan fenollerin giderimi önemli bir konu olup bunların giderimi veya daha zararsız türlere dönüştürülmesi üzerine birçok yöntem geliştirilmiştir [5-7]. Fenolik bileşiklerin giderimi yanında oksidatif dönüşümleri de biyolojik olarak aktif bileşiklerin üretimi açısından önemlidir [8, 9]. Yapılan in vitro çalışmalarda 2,6-di-tert-bütilfenolün (DTBP) oksidasyon ürünü olan 2,6-di-tert-bütil-1,4-benzokinonun; toprak mantarları *Trichoderma koningii*, *Penicillium roseopurpureum* ve *Geomyces pannorum var. pannorum*'un büyümesini, ticari olarak satılan Ketoconazole dan daha iyi inhibe ettiği belirlenmiştir [10].

Literatürde Schiff bazları [11-13], metalloftalosiyeninler [14-18] ve metalloporfirinler [2, 19] DTBP oksidasyonunda yaygın olarak kullanılan katalizörlerdir.

Bu çalışmada DTBP'nin okzon ve Bu'OOH ile oksidasyonu [5,10,15,20-tetrakis(4-karboksifenil)porfirinato]kobalt(II) ([CoTCPP]) katalizörlüğünde çalışılmış ve oksidasyon reaksiyonu üzerine pH, süre, katalizör, substrat ve oksidant miktarlarının etkisi incelenmiştir.

### 1.1. Materyal ve metot (Material and method)

2,6-Di-tert-bütilfenol (Aldrich), potasyum peroksimonosülfat (okzon, Aldrich), tert-bütilhidroperoksit (Bu'OOH, %70) (Aldrich), hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, %35) (Aldrich), metanol (Merck) ve diklorometan (Aldrich) firmalardan sağlandıkları şekilde kullanılmıştır. 5,10,15,20-Tetrakaroksifenilporfirin ([TCPP]) literatürde verildiği şekilde hazırlanmış [20] ve kobalt kompleksinin ([5,10,15,20-tetrakis(4-karboksifenil)porfirinato]kobalt(II) ([CoTCPP])) sentezinde Pasternack yöntemi kullanılmıştır [21]. Diğer çözücü ve maddeler sentez veya analitik saflıkta olup gereken işlemlerde saf su kullanılmıştır.

Reaksiyon karışımlarının nicel analizleri FID dedektörüne sahip Thermo Scientific Trace 1310 gaz kromatografisinde 30 m uzunluğunda 0.32 mm ID ve 0.25 µm film kalınlığına sahip SE-54 (J&W Scientific) kapiler kolon kullanılarak yapılmıştır. Reaksiyon ürünlerinin tayini HP 6890 GC-MS cihazıyla HP-5 (Agilent) kolonu kullanılarak yapılmıştır. UV-görünür bölge spektrumları Shimadzu UV-2450 UV-Görünür Bölge Taramalı Spektrofotometre kullanılarak elde edilmiştir. Deneyle için ayrıca laboratuvarında bulunan diğer araç ve gereçler kullanılmıştır.

### 1.2. DTBP oksidasyonu (Oxidation of DTBP)

Oksidant olarak okzonun kullanıldığı reaksiyonlarda, 25 mL'lik bir balona 1.0×10<sup>-3</sup> mmol [CoTCPP] (0.5 mL sulu çözelti, 2.0×10<sup>-3</sup> M), 0.100 mmol DTBP (4.0 mL metanol çözeltisi, 0.025 M) konulup, bu karışıma 0.200 mmol okzon (0.062 g) eklenmiş ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 200 rpm karıştırma hızında platform çalkalayıcıda (Edmund Bühler GmbH, KS-15 Control) 18 saat karıştırılmıştır. Oksidasyon farklı katalizör, substrat ve oksidant miktarları için de yürütülmüştür. Reaksiyon için belirlenen süre sonunda reaksiyon karışımındaki substrat ve oluşan ürünler CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ile ekstre edilip, GC ile analiz edilmiştir. Oksidant olarak Bu'OOH kullanıldığı durumda 25 mL'lik bir balona 1.0×10<sup>-3</sup> mmol [CoTCPP] (0.5 mL sulu çözelti, 2.0×10<sup>-3</sup> M), 0.225 mmol DTBP (4.0 mL metanol çözeltisi, 0.056 M) konulup, bu karışıma 0.450 mmol Bu'OOH (62 µL) eklenmiş ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 200 rpm karıştırma

hızında platform çalkalayıcıda belli bir süre karıştırılmıştır. Ekstraksiyon ve analiz için DTBP/okzon katalitik sistemi için belirlenen prosedür takip edilmiştir. Oksidant olarak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanıldığı durumda 25 mL'lik bir balona 1.0×10<sup>-3</sup> mmol [CoTCPP] (0.5 mL sulu çözelti, 2.0×10<sup>-3</sup> M), 0.100 mmol DTBP (4.0 mL metanol çözeltisi, 0.025 M) konulup, bu karışıma 0.200 mmol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (17 µL) eklenmiş ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 200 rpm karıştırma hızında platform çalkalayıcıda belli bir süre karıştırılmıştır. Ekstraksiyon ve analiz için DTBP/okzon katalitik sistemi için belirlenen prosedür takip edilmiştir. Katalitik aktivitenin gözlemlendiği DTBP/okzon ve DTBP/Bu'OOH katalitik sistemlerinde katalizör olmaksızın yürütülen oksidasyon reaksiyonlarında dönüşüm gözlenmemiştir.

### 1.3. [CoTCPP]'nin tekrar kullanılabilirliği ve bozunması (Recycling and degradation of [CoTCPP])

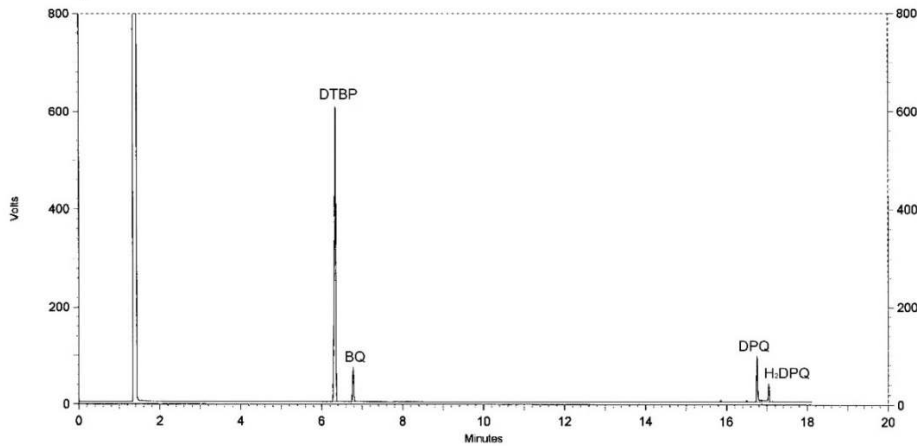
Katalizörün tekrar kullanılabilirlik deneyleri okzon varlığında 1:100:200, Bu'OOH varlığında ise 1:225:450 katalizör:substrat:oksidant mol oranları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. DTBP ve kullanılan oksidantın yeni miktarları reaksiyon ortamına eklenmeden önce organik maddeler

CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ekstraksiyonu ile reaksiyon ortamından alınmıştır. Ardından ekstraksiyon sırasında azalan metanol, reaksiyon ortamına ilave edilerek reaksiyon hacmi 4.5 mL'ye tamamlanmıştır. Katalizörün bozunma deneylerinde her iki oksidant için de; her döngünün ardından reaksiyon ortamına DTBP ve oksidantın yeni miktarları eklenmeden önce, reaksiyon ortamından 0.1 mL karışım alınmış ve bu karışımın UV-görünür bölge spektrumunun absorpsiyonunun Beer-Lambert yasasından sapmasını engellemek (1 değerini aşmaması) için, 8:1 (v:v) metanol-su karışımı ile 10 kez seyreltilerek spektrumları alınmıştır. Bu şekilde katalizörün her bir döngü sonunda reaksiyon ortamında bozunmadan kalan miktarı tespit edilmiştir.

## 2. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

### 2.1. Ürünlerin karakterizasyonu (Characterization of products)

DTBP'nin okzonla [CoTCPP] katalizörü varlığında 8:1 oranında metanol-su karışımında oda sıcaklığında yürütülen oksidasyonuna ait GC kromatogramı Şekil 1'de verilmiştir.



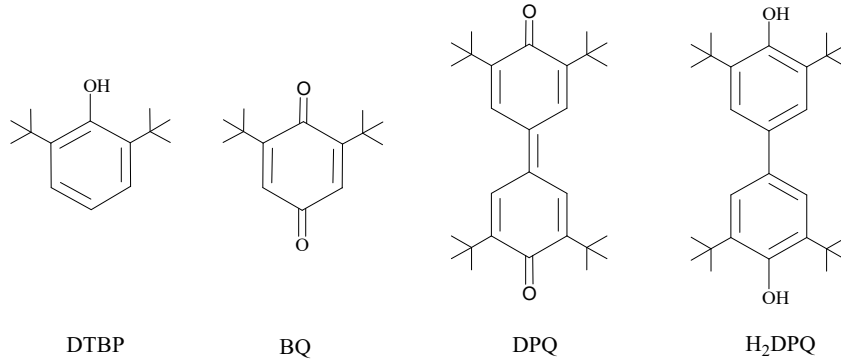
Şekil 1. DTBP'nin okzonla oksidasyonuna ait reaksiyon karışımının GC kromatogramı (The GC chromatogram of the reaction mixture of the DTBP oxidation with oxone)

Birçok araştırmacı DTBP oksidasyonu sonucu 2,6-di-tert-bütül-1,4-benzokinin (BQ) ile 3,3',5,5'-tetra-tert-bütül-4,4'-difenokinin (DPQ) oluştuğunu literatürde bildirmiştir (Şekil 2) [2, 11, 12, 14, 15, 17, 18]. DTBP oksidasyonunda oluşan bu iki ana ürünün yanı sıra Türk ve Çimen [15] 4,4'-dihidroksi-3,3',5,5'-tetra-tert-bütülfenol (H<sub>2</sub>DPQ) oluşumunu da saptamış, DPQ ve

H<sub>2</sub>DPQ karakterizasyonlarını GC-MS dataları yanı sıra NMR sonuçları ile desteklemiş, BQ karakterizasyonunu ise satın alınan BQ'nun GC kromatogramı ve GC-MS datasını kullanarak yapmışlardır. Bu çalışmada yürütülen reaksiyona ait kromatogramdan DTBP oksidasyonu sonucu da 3 temel ürün oluştuğu belirlenmiştir (Şekil 1). Aynı ürünler [CoTCPP]/Bu'OOH katalizör-

oksidant sistemiyle yürütülen reaksiyonlarda da elde edilmiştir. [CoTCPP]/okzon katalizör/oksidant sistemiyle BQ, DPQ ve H<sub>2</sub>DPQ ye ait GC-MS spektrumlarının Türk ve Çimen'in yapmış olduğu çalışma sonuçları ile uyumlu olduğu görülmüştür [15]. BQ: MS, *m/e*:

220 (molekül iyon piki), 205, 192, 177, 163, 149, 135, 121, 107, 91, 77, 67, 51, 41. DPQ: MS, *m/e*: 408 (molekül iyon piki), 393, 366, 351, 337, 323, 309, 295, 281, 57. H<sub>2</sub>DPQ: MS, *m/e*: 410 (molekül iyon piki), 394, 367, 351, 309, 296, 281, 190, 162, 57.



Şekil 2. DTBP ve oksidasyon ürünlerinin kimyasal yapısı (Chemical structures of the DTBP and its oxidation products)

## 2.2. DTBP oksidasyonuna pH etkisi (Effect of the pH on the oxidation of DTBP)

[CoTCPP]/okzon katalizör-oksidant sistemiyle ve diğer katalizör-oksidant sistemleriyle yürütülen 5 saatlik reaksiyonlardan sonra DTBP dönüşümleri ve oluşan ürün dağılımları Tablo 1'de verilmiştir. Okzon varlığında yürütülen deneylerde reaksiyon ortamının kendi pH'ı olan 7.95 değerinin altındaki pH değerlerinde dönüşümün bir miktar azaldığı (Tablo 1, reaksiyon 1-3), yüksek pH değerinde ise dönüşümde pek bir değişiklik olmadığı (Tablo 1, reaksiyon 5) belirlenmiştir. pH taramaları sonucunda ortamın pH'ının değiştirilmesiyle DTBP dönüşümünün olumlu etkilenmediği belirlendiğinden, reaksiyon ortamının kendi pH'ı olan 7.95 optimum pH olarak seçilmiştir. Bu'OOH varlığında ise düşük ve yüksek pH'larda DTBP dönüşümünün, oksidant olarak okzonun kullanıldığı reaksiyonlardaki dönüşümlere göre daha az olduğu (Tablo 1, reaksiyon 6,7,11), pH 5.25-8.04 aralığında ise daha yüksek olduğu saptanmıştır (Tablo 1, reaksiyon 8-10). pH taramaları sonucunda Bu'OOH'nin oksidant olduğu reaksiyonlar için dönüşümün en yüksek olduğu

pH 5.25 optimum pH olarak seçilmiştir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> varlığında yürütülen reaksiyonlarda ise hiç ya da neredeyse sıfıra yakın DTBP dönüşümleri gözlemlendiğinden (Tablo 1, reaksiyon 12-16), [CoTCPP]:DTBP:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> katalitik sistemi ayrıntılı olarak incelenmemiştir. Literatürde farklı katalizörlerin kullanıldığı çalışmalarda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'in etkin bir oksidant olduğuna ilişkin yayınlar vardır. Bunlardan birinde demir tetrasülfoftalosiyenin/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'in görünür bölge ışması ile bazı organik maddelerin gideriminde etkin bir katalizör-oksidant sistemi olduğu bildirilmiştir [22, Xia Tao]. Birçok araştırmacı tarafından fenol oksidasyonunun ilk basamağı olarak fenoksi radikalının oluşumu verilmektedir [23-25]. Porfirin katalizli reaksiyonlarda oksidasyona sebep olan aktif tür olarak [Fe<sup>IV</sup>=O R<sub>4</sub>P<sup>+</sup>•] (R: süstitüent, P:porfirin) radikalik yapı gösterilmektedir [26]. Bu radikalik yapının oluşumu, oksijenin tersinir olarak metale bağlanarak aktifleşmesi yoluyla olmaktadır. Dolayısıyla [CoTCPP]/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılan sistemde tersinir bağlanmayı kolaylaştırabilecek bir parametre olan pH değiştirilmesine rağmen katalitik aktif türün oluşturulamadığı düşünülmüştür.

Tablo 1. [CoTCPP] katalizörlüğünde DTBP oksidasyonunda DTBP dönüşümü ve ürün bileşimine pH'ın etkisi<sup>a</sup> (The effect of pH on the conversion of DTBP and product distribution in the oxidation of DTBP catalyzed by [CoTCPP]<sup>a</sup>)

Reaksiyon	Oksidant Türü	pH	DTBP Dönüşümü(%)	BQ (%)	DPQ <sup>b</sup> (%)	H <sub>2</sub> DPQ <sup>b</sup> (%)	TON <sup>c</sup>	TOF <sup>d</sup> (h <sup>-1</sup> )
1	Okzon	1.57	20.6	5.2	8.5	3.2	20.6	4.1
2	Okzon	1.84	23.1	6.8	9.1	4.2	23.1	4.9

3	Okzon	6.34	24.6	9.8	10.8	4.7	24.6	4.9
4	Okzon	7.95	33.5	7.7	21.0	4.6	33.5	6.7
5	Okzon	8.78	35.6	8.1	20.4	4.1	35.6	7.1
6	Bu'OOH	1.54	12.8	1.3	5.9	3.0	28.8	5.8
7	Bu'OOH	2.14	22.9	1.0	8.3	8.1	51.5	10.3
8	Bu'OOH	5.25	53.3	3.1	29.3	14.7	119.9	24.0
9	Bu'OOH	6.82	51.4	2.8	29.3	11.0	115.6	23.1
10	Bu'OOH	8.04	43.7	2.8	25.5	6.9	98.3	19.7
11	Bu'OOH	9.88	26.6	2.4	15.2	1.7	59.8	12.0
12	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.57	0.0	-	-	-	0.0	0.0
13	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.84	0.0	-	-	-	0.0	0.0
14	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	6.34	1.8	-	-	0.6	1.8	0.4
15	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	7.95	4.0	1.2	-	1.1	4.0	0.8
16	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	8.78	4.2	1.0	-	0.8	4.2	0.8

<sup>a</sup> Reaksiyon koşulları: 0.100 mmol DTBP, 0.200 mmol okzon,  $1.0 \times 10^{-3}$  mmol [CoTCPP] veya 0.225 mmol DTBP, 0.450 mmol Bu'OOH,  $1.0 \times 10^{-3}$  mmol [CoTCPP] veya 0.100 mmol DTBP, 0.200 mmol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,  $1.0 \times 10^{-3}$  mmol [CoTCPP], V=4.5 mL 8:1 metanol-su karışımı, oda sıcaklığı, t=5 saat. Verilen %'ler molce %'sidir.

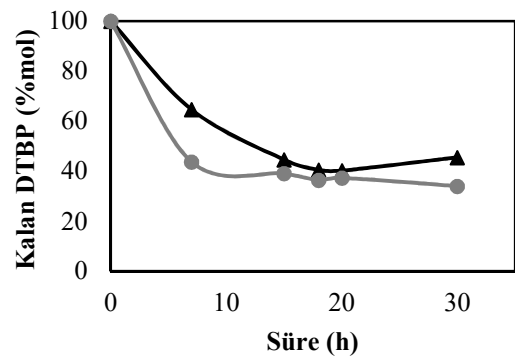
<sup>b</sup> DPQ ve H<sub>2</sub>DPQ üretmek için harcanan DTBP'nin %mol'üdür.

<sup>c</sup> (Substrat mol sayısı / katalizör mol sayısı) × % dönüşüm

<sup>d</sup> TON/süre

### 2.3. DTBP oksidasyonuna zamanın etkisi (Effect of the time on the oxidation of DTBP)

[CoTCPP] ile katalizlenmiş DTBP'nin okzon ve Bu'OOH ile oksidasyonunda reaksiyona girmemiş DTBP'nin zamana göre değişimi katalizör:substrat:oksidant mol oranları okzon için 1:100:200 ve Bu'OOH için 1:225:450 olan reaksiyonlar için Şekil 3'te verilmiştir. Okzon ve Bu'OOH varlığında DTBP'nin ürünlere dönüşümünün reaksiyonun ilk 18 saatinde yaklaşık %60'lara ulaştığı daha sonra reaksiyon hızının zamanla azalması nedeniyle dönüşümün pek fazla değişmediği görülmüştür.



Şekil 3. [CoTCPP] ( $1.0 \times 10^{-3}$  mmol) katalizörlüğünde DTBP oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan DTBP'nin zamana bağlılığı. Hacim 4.5 mL, 8:1 (v/v) metanol-su, oda sıcaklığı.

(▲) Okzon=0.200 mmol ve DTBP = 0.100 mmol, pH=7.95  
(●) Bu'OOH=0.225 mmol ve DTBP = 0.450 mmol, pH=5.25

(Residual DTBP versus time in the oxidation of DTBP catalyzed by [CoTCPP] ( $1.0 \times 10^{-3}$  mmol) in a 4.5 ml volume of 8:1 methanol-water mixture, at room temperature

(▲) Oxone=0.200 mmol ve DTBP = 0.100 mmol, pH=7.95  
(●) Bu'OOH=0.225 mmol and DTBP = 0.450 mmol, pH=5.25)

#### 2.4. DTBP oksidasyonuna katalizör, substrat ve oksidant miktarının etkisi (Effect of the amount of catalyst, substrate and oxidant on the oxidation of DTBP)

[CoTCPP]/okzon ve [CoTCPP]/Bu'OOH katalizör-oksidant sistemleriyle DTBP'nin oksidasyonuna substrat, katalizör ve oksidant derişimlerinin etkileri araştırılmış ve her deney için ürün bileşimi belirlenmiştir. 18 saatlik reaksiyonlardan sonra dönüş DTBP'nin ve oluşan ürünlerin yüzdeleri Tablo 2'de verilmiştir. DTBP'nin okzon ile sabit substrat ve oksidant derişimlerindeki oksidasyonunda, azalan katalizör derişimiyle BQ ve H<sub>2</sub>DPQ verimlerinde pek bir değişiklik olmazken, DTBP dönüşümünün ve özellikle de DPQ veriminin azaldığı gözlenmiştir (Tablo 2, reaksiyon 2,4,5). Sabit katalizör ve oksidant miktarlarında ise artan DTBP miktarıyla dönüşüm yüzdesinin azaldığı, ancak dönüş DTBP miktarının arttığı gözlenmiştir (Tablo 2, reaksiyon 2,6,7). Ayrıca, substrat miktarındaki artmanın sadece H<sub>2</sub>DPQ verimini arttırdığı belirlenmiştir. Sabit DTBP ve [CoTCPP] miktarlarında artan okzon miktarıyla DTBP dönüşümü az bir miktar artarken (~%5), BQ veriminin yaklaşık %10 arttığı, DPQ veriminin yaklaşık %10 azaldığı, H<sub>2</sub>DPQ veriminin ise değişmediği gözlenmiştir (Tablo 2, reaksiyon 1,2,3).

[CoTCPP]/Bu'OOH katalizör-oksidant sistemi kullanılarak gerçekleştirilen DTBP oksidasyonunda ise sabit substrat ve oksidant derişimlerinde DTBP dönüşümünün [CoTCPP] miktarının artmasıyla arttığı saptanmıştır (Tablo 2, reaksiyon 9,11,12). DTBP miktarındaki değişimin DTBP'nin dönüşümündeki etkisine bakıldığında ise, artan DTBP miktarlarında dönüşüm yüzdesinin azaldığı, ancak dönüş DTBP miktarının arttığı gözlenmiştir (Tablo 2, reaksiyon 9,13,14). Sabit DTBP ve [CoTCPP] miktarlarında artan Bu'OOH miktarıyla DTBP dönüşümünün arttığı gözlenmiştir (Tablo 2, reaksiyon 8,9,10 ). Katalizör ve oksidant miktarındaki artışa bağlı olarak, oluşan [Fe<sup>IV</sup>=O R<sub>4</sub>P<sup>+</sup>•] aktif yapının miktarı artacağından, katalizör ve oksidant miktarındaki artışın daha fazla DTBP dönüşümü sağladığı düşünölmüştür.

#### 2.5. CoTCPP] katalizörünün okzon ve Bu'OOH varlığında DTBP oksidasyonu için tekrar kullanılabilirliği ve bozunması (Recycling and degradation of [CoTCPP] for the oxidation of DTBP in the presence of oxone and Bu'OOH)

Okzon varlığında 3 çevrimde tekrarlanan katalizörün tekrar kullanılabilirlik deneylerinde; ilk çevrimde %62.3 olarak belirlenen DTBP dönüşüm miktarı 2. çevrimde de korunmuş 3. çevrimde ise %27.4 olarak belirlenmiştir. Bu'OOH varlığında 3 çevrimde tekrarlanan tekrar kullanılabilirlik deneylerinde ilk çevrimde %63.6 olarak belirlenen DTBP dönüşümü 2. Çevrimde azalmış ve %8.1 olarak gerçekleşmiştir. 3. çevrimde ise katalizörün tamamen etkinliğini yitirdiği görölmüştür.

Şekil 5'te okzon eklenmeden önce ve okzon varlığında yürütölen tekrar kullanılabilirlik deneylerinin ardından ortamda bulunan katalizörün absorpsiyon spektrumları verilmiştir. Okzonun ilavesi ile ilk çevrim sonrasında başlangıçtaki miktarına göre [CoTCPP]'nin absorpsiyonunda önemli bir azalma olmasına rağmen 1. çevrim sonrasında ortamda hala bozulmadan kalan [CoTCPP]'nin olduğu görölmüş ve katalizörün bu nedenle 2. döngüde de aktiflik gösterebildiği bulunmuştur. Absorpsiyon şiddetinde 2. döngüden sonra gözlenen azalmanın katalizörün oksidant tarafından parçalanması nedeniyle olduğu ve bu nedenle katalitik aktivitenin bundan sonraki çevrimlerde sürdürölemediği anlaşılmıştır. [CoTCPP] için benzer bir spektrum Bu'OOH varlığında da elde edilmiş ve [CoTCPP]'nin 2. döngü sonunda tamamen bozunmasının katalizörün 3. çevrimde aktifliğini kaybetmesinin nedeni olduğu bulunmuştur.

Tablo 2. [CoTCPP] katalizörlüğünde DTBP oksidasyonu: Ürün bileşimine katalizör, substrat ve oksidant miktarının etkisi<sup>a</sup>

(Oxidation of DTBP catalyzed by [CoTCPP]: Effect of the concentration of the oxidant, substrate and catalyst on the product distribution)

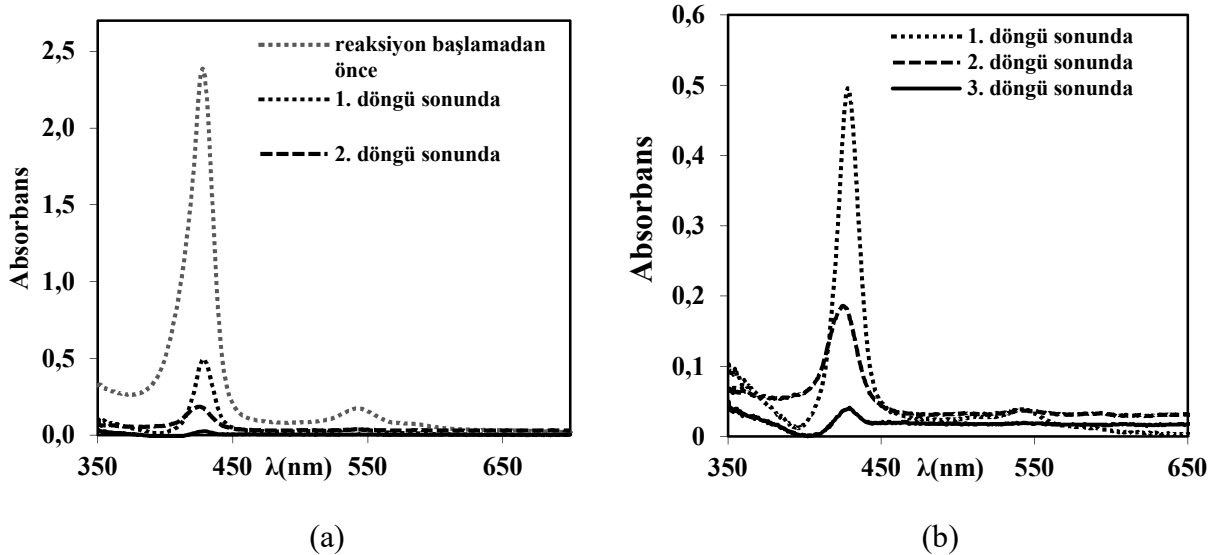
No	Oksidant Türü	[CoTCPP] mmol	DTBP mmol	Oksidant Miktarı mmol	DTBP Dönüşümü <sup>b</sup> (% (mmol))	BQ (%)	DPQ <sup>b</sup> (%)	H <sub>2</sub> DPQ <sup>b</sup> (%)	TON <sup>c</sup>	TOF <sup>d</sup> (h <sup>-1</sup> )
1	Okzon	1.0×10 <sup>-3</sup>	0.100	0.100	42.3	7.8	29.3	5.4	42.3	2.4
2	Okzon	1.0×10 <sup>-3</sup>	0.100	0.200	62.3(0.0623)	17.6	42.0	3.4	62.3	3.5
3	Okzon	1.0×10 <sup>-3</sup>	0.100	0.400	67.9	27.8	32.9	3.1	67.9	3.8
4	Okzon	2.0×10 <sup>-3</sup>	0.100	0.200	82.5	13.8	57.6	3.6	41.2	2.3
5	Okzon	0.5×10 <sup>-3</sup>	0.100	0.200	50.5	14.3	23.2	5.9	101.0	5.6
6	Okzon	1.0×10 <sup>-3</sup>	0.050	0.200	68.6(0.0343)	24.5	38.4	4.3	34.3	1.9
7	Okzon	1.0×10 <sup>-3</sup>	0.200	0.200	53.8(0.1076)	9.2	33.6	11.6	107.6	6.0
8	Bu'OOH	1.0×10 <sup>-3</sup>	0.225	0.225	50.3	2.8	29.8	14.7	113.2	6.3
9	Bu'OOH	1.0×10 <sup>-3</sup>	0.225	0.450	63.6(0.143)	4.1	36.0	15.7	143.1	8.0
10	Bu'OOH	1.0×10 <sup>-3</sup>	0.225	0.900	75.1	6.0	40.5	8.4	169.0	9.4
11	Bu'OOH	2.0×10 <sup>-3</sup>	0.225	0.450	87.5	2.9	56.2	20.4	98.4	5.5
12	Bu'OOH	0.5×10 <sup>-3</sup>	0.225	0.450	44.7	5.7	23.2	7.8	201.2	11.2
13	Bu'OOH	1.0×10 <sup>-3</sup>	0.112	0.450	89.9(0.101)	8.0	54.1	8.7	100.7	5.6
14	Bu'OOH	1.0×10 <sup>-3</sup>	0.450	0.450	42.0(0.189)	2.6	19.4	12.5	189.0	10.5

<sup>a</sup> Reaksiyon koşulları: Okzon varlığında pH=7.95 ve Bu'OOH varlığında pH=5.25, V=4.5 mL 8:1 metanol-su karışımı, oda sıcaklığı, t=18 saat. Verilen %'ler molce %'sidir.

<sup>b</sup> DPQ ve H<sub>2</sub>DPQ üretmek için harcanan DTBP'nin %mol'üdür.

<sup>c</sup> (Substrat mol sayısı / katalizör mol sayısı)× % dönüşüm

<sup>d</sup> TON/süre



Şekil 5. Okzon eklenmeden önce ve üç tekrar kullanılabilirlik deneyleri sonunda (a) ve üç tekrar kullanılabilirlik deneyleri sonunda (b) [CoTCPP]'nin UV-görünür bölge spektrumu (Spektrumlar 8:1 metanol-su çözeltisi ile 10 kez seyreltikten sonra alınmıştır.)  
The UV-visible spectra of the catalyst [CoTCPP] taken before addition of oxone and after three recycling experiments (a) and after three recycling experiments (b). (Spectrums were taken after a ten times dilution with 8:1 (v/v) methanol–water solution.)

### 3. SONUÇ (CONCLUSION)

Fenoller birçok endüstriyel maddenin üretiminde çıkış maddesidir. Ayrıca çevre kirletici olmaları göz önünde bulundurulduğunda fenollerin imhası ya da giderimi önemli bir çevresel problemdir. Bu çalışma kapsamında DTBP'nin oksidasyonu, ürün bileşimi ve optimum oksidasyon koşulları araştırılmıştır. [CoTCPP] hacimce %10-15 su içeren metanol çözeltilerinde DTBP'nin okzon ve Bu'OOH ile oksidasyonunu etkin bir şekilde katalizlerken, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> varlığında katalitik aktivite göstermediği belirlenmiştir. Okzon ile yürütülen oksidasyon reaksiyonlarına ortamın pH'ındaki değişiklik DTBP dönüşüm miktarına etki etmezken, Bu'OOH ile yürütülen oksidasyon reaksiyonlarında DTBP dönüşüm miktarının ortamın pH'ına bağlı olarak değiştiği belirlenmiş ve Bu'OOH kullanılan sistemde en yüksek dönüşüm pH 5.25'te elde edilmiştir.

### Teşekkür (Acknowledgement)

Bu çalışma Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir (Proje No1305F084:). GC-MS analizleri için Anadolu Üniversitesi Bitki İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Merkezi (BİBAM) personeline teşekkür ederiz.


### KAYNAKÇA

- [1] X. Y. Wang, R. J. Motekaitis, and A. E. Martell, "Metallo-tetraphenylporphyrin-catalyzed oxidation of 2,6-di-tert-butylphenol," *Inorganic Chemistry*, vol. 23, no. 3, pp. 271-275, Feb. 1984.
- [2] M. T. Hassanein, S. S. Gerges, M. A. Abdo, and S. H. El-Khalafy, "Studies on the oxidation of 2,6-di-tert-butylphenol by molecular oxygen catalyzed by cobalt(II) tetraarylporphyrins bound to cationic latex," *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, vol. 09, pp. 621-625, Aug. 2005.
- [3] B. Meunier, "Metalloporphyrin-catalysed oxygenation of hydrocarbons," *Bulletin De La Societe Chimique De France*, vol. 4, pp. 578-594, Dec. 1986.
- [4] F. P. Guengerich and T. L. Macdonald, "Chemical mechanisms of catalysis by cytochromes P-450: a unified view," *Accounts of Chemical Research*, vol. 17, no. 1, pp. 9-16, Jan. 1984.
- [5] W. Sokol, "Uptake rate of phenol by pseudomonas putida grown in unsteady state" *Biotechnology and Bioengineering*, vol. 32, no.9, 1097-1103, Oct. 1988.
- [6] F. Cavani, G. Centi, S. Perathoner, and F. Trifirò, *Sustainable Industrial Chemistry: Principles, Tools and Industrial Examples*: John Wiley & Sons, 2009.

- [7] R. A. Sheldon, I. Arends, and U. Hanefeld, *Green Chemistry and Catalysis*: John Wiley & Sons, 2007.
- [8] E. I. Solomon, U. M. Sundaram, and T. E. Machonkin, "Multicopper oxidases and oxygenases," *Chemical Reviews*, vol. 96, no. 7, pp. 2563-2606, Nov. 1996.
- [9] N. Kitajima and Y. Moro-oka, "Copper-Dioxygen Complexes. Inorganic and Bioinorganic Perspectives," *Chemical Reviews*, vol. 94, no. 3, pp. 737-757, May. 1994.
- [10] R. Bernini, E. Mincione, M. Barontini, G. Fabrizi, M. Pasqualetti, and S. Tempesta, "Convenient oxidation of alkylated phenols and methoxytoluenes to antifungal 1, 4-benzoquinones with hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)/methyltrioxorhenium (CH<sub>3</sub>ReO<sub>3</sub>) catalytic system in neutral ionic liquid," *Tetrahedron*, vol. 62, no. 33, pp. 7733-7737, Aug. 2006.
- [11] A. Pui and J.-P. Mahy, "Synthesis, characterization and catalytic activity of halo-methyl-bis(salicylaldehyde)ethylenediamine cobalt(II) complexes," *Polyhedron*, vol. 26, no. 13, pp. 3143-3152, Aug. 2007.
- [12] A. Pui, I. Berdan, I. Morgenstern-Badarau, A. Gref, and M. Perrée-Fauvet, "Electrochemical and spectroscopic characterization of new cobalt(II) complexes. Catalytic activity in oxidation reactions by molecular oxygen," *Inorganica Chimica Acta*, vol. 320, no. 1-2, pp. 167-171, Aug. 2001.
- [13] J. J. Bozell, J. O. Hoberg, and D. R. Dimmel, "Catalytic oxidation of para-substituted phenols with nitrogen dioxide and oxygen," *Tetrahedron Letters*, vol. 39, no. 16, pp. 2261-2264, Apr. 1998.
- [14] M. Hassanein, M. Sakaran, and S. Shendy, "Oxidation of 2,6-Di-tert-butylphenol by dioxygen catalyzed by tetrasodium phthalocyaninatocobalt(II) tetrasulfonate in aqueous micellar media," *Journal of the Iranian Chemical Society*, vol. 7, no. 1, pp. 128-133, Feb. 2010.
- [15] H. Türk and Y. Çimen, "Oxidation of 2,6-di-tert-butylphenol with tert-butylhydroperoxide catalyzed by cobalt(II) phthalocyanine tetrasulfonate in a methanol-water mixture and formation of an unusual product 4,4'-dihydroxy-3,3',5,5'-tetra-tert-butylbiphenyl," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 234, no. 1-2, pp. 19-24, Jun. 2005.
- [16] Y. Çimen and H. Türk, "Oxidation of 2,6-di-tert-butylphenol with tert-butyl hydroperoxide catalyzed by iron phthalocyanine tetrasulfonate in a methanol-water mixture," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 265, no. 1-2, pp. 237-243, Mar. 2007.
- [17] H. Turk and W. T. Ford, "Autoxidation of 2, 6-di-tert-butylphenol in water catalyzed by cobalt phthalocyaninetetrasulfonate bound to polymer colloids," *The Journal of Organic Chemistry*, vol. 53, no.2, pp. 460-462, 1988.
- [18] W. T. Ford, R. Chandran, and H. Turk, "Catalysts supported on polymer colloids," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 60, no. 3, pp. 395-400, 1988.
- [19] X. Y. Wang, R. J. Motekaitis, and A. E. Martell, "Metallo-tetraphenylporphyrin-catalyzed oxidation of 2, 6-di-tert-butylphenol," *Inorganic Chemistry*, vol. 23, no.3, pp. 271-275, Feb. 1984.
- [20] F. R. Longo, M. G. Finarelli, and J. B. Kim, "The synthesis and some physical properties of ms-tetra(pentafluorophenyl)-porphin and ms-tetra(pentachlorophenyl)porphin," *Journal of Heterocyclic Chemistry*, vol. 6, pp. 927-931, Dec. 1969.
- [21] R. F. Pasternack, L. Francesconi, D. Raff, and E. Spiro, "Aggregation of nickel(II), copper(II), and zinc(II) derivatives of water-soluble porphyrins," *Inorganic Chemistry*, vol. 12, no. 11, pp. 2606-2611, Nov. 1973.
- [22] X. Tao, W. Ma, T. Zhang and J. Zhao, "A Novel approach for the oxidative degradation of organic pollutants in aqueous solutions mediated by iron tetrasulfophthalocyanine under visible light radiation," *Chemistry - A European Journal*, vol. 8, no. 6, pp.1321-1326, Mar. 2002.
- [23] I. G. Kolesnik, E. G. Zhizhina and K. I. Matveev, "Catalytic oxidation of 2,6-dialkylphenols to the corresponding 2,6-dialkyl-1,4-benzoquinones by molecular oxygen in the presence of P-Mo-V heteropoly acids," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 153, no. 1-2, pp. 147-154, Mar. 2000.



- [24] N. N. Trukhan, V. N. Romannikov, E. A. Paukshtis, A. N. Shmakov, and O. A. Kholdeeva, "Oxidation of 2,3,6-Trimethylphenol over Ti- and V-Containing Mesoporous Mesophase Catalysts: Structure–Activity/Selectivity Correlation," *Journal of Catalysis*, vol. 202, no. 1, pp. 110-117, Aug. 2001.
- [25] M. Palacio, P. I. Villabrille, G. P. Romanelli, P. G. Vázquez and C. V. Cáceres, "Preparation, characterization and use of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> mixed xerogels as catalysts for sustainable oxidation with hydrogen peroxide of 2,3,6-trimethylphenol," *Applied Catalysis A: General* vol. 417-418, pp. 273-280, Feb. 2012.
- [26] K. C. Christoforidis, E. Serestatidou, M. Louludi, I. K. Konstantinou, E. R. Milaeva, Y. Deligiannakis, "Mechanism of catalytic degradation of 2,4,6-trichlorophenol by a Fe-porphyrin catalyst," *Applied Catalysis B: Environmental* vol. 101, no. 3-4, pp. 417-424, Jan. 2011.

	<b>SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ</b> <i>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</i>		
	e-ISSN: 2147-835X Dergi sayfası: <a href="http://dergipark.gov.tr/saufenbilder">http://dergipark.gov.tr/saufenbilder</a>		
	<u>Geliş/Received</u> 24-04-2017 <u>Kabul/Accepted</u> 01-08-2017	<u>Doi</u> 10.16984/saufenbilder.308097	

## Stability and boundedness of solutions of nonlinear fourth order differential equations with bounded delay

Erdal Korkmaz \*<sup>1</sup>

### ABSTRACT

In this paper, we determine sufficient conditions for the boundedness, uniformly asymptotically stability of the solutions to a certain fourth-order non-autonomous differential equations with bounded delay by considering second method of Lyapunov. The results obtain essentially improve, include and complement the consequences in the current literature.

**Keywords:** Stability, Boundedness, Lyapunov functional, Delay differential equations, Fourth order.

## Dördüncü mertebeden sınırlı gecikmeli nonlineer diferansiyel denklemlerin çözümlerinin kararlılığı ve sınırlılığı

### ÖZ

Bu makalede Lyapunov'un ikinci metodu kullanılarak dördüncü mertebeden otonom olmayan değişken gecikmeli diferansiyel denklemlerin çözümlerinin düzgün asimptotik kararlılığı ve sınırlılığı için yeterli şartları veririz. Elde edilen sonuçlar literatürdeki sonuçları tamamlar, kapsar ve geliştirir.

**Anahtar Kelimeler:** Kararlılık, Sınırlılık, Lyapunov fonksiyonu, Gecikmeli diferansiyel denklemler, Dördüncü mertebe.

<sup>1</sup> Muş Alparslan Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Matematik Bölümü, korkmazerdal36@hotmail.com

### 1. INTRODUCTION

Differential equations with higher-order have been widely used in mechanics, vibration theory, electromechanical systems of physics and engineering. Solutions of the boundedness and stability problem associated to differential equation in fourth-order is one of the most prominent issue and it has been found highly remarkable for many authors. Very interesting results related to the solutions have been obtained. Particularly, majority of these results were obtained using the second method to the Lyapunov, which is thought as the most result-oriented and secured methods (see, Lyapunov [13] and Yoshizawa [28]). However, [4,5,16] include such a useful content about the qualitative behaviors of differential equations without or with delay. To gain much better perspective on the boundedness and stability, see the papers of Ezeilo [6,7], Hara [8], Harrow [9,10], Tunç [22,23,24,25,26], Remili et al. [15,17,18], Wu and Xiong [27] and others and their references. As motive from references, we obtain some new consequences on the uniformly asymptotically stability and boundedness of the solutions by means of the Lyapunov's functional approach. Our results differ from that obtained in the literature (see, [1]-[28] and the references therein). By this way, this paper enrich to the current literature and contribute future studies by presenting useful information for the solutions of higher-order functional differential equation's qualitative behaviors. In view of all the mentioned information, it can be checked the novelty and originality of the current paper.

In this paper, we seek sufficient condition to obtain the uniformly asymptotically stability of the solutions for  $p(t, x, x', x'', x''') \equiv 0$  and boundedness of solutions to the fourth order nonlinear differential equation with bounded variable delay

$$\begin{aligned} & (g(x(t))x''(t))'' + a(t)(k(x(t))x''(t))' \\ & + b(t)(q(x(t))x'(t))' + c(t)f(x(t))x'(t) \\ & + d(t)h(x(t-r(t))) = p(t, x, x', x'', x'''). \end{aligned} \tag{1}$$

For convenience, we let

$$\theta_1(t) = \frac{g'(x(t))}{g^2(x(t))} x'(t), \quad \theta_2(t) = \frac{k'(x(t))}{g^2(x(t))} x'(t)$$

and

$$\theta_3(t) = \frac{q'(x(t))}{g^2(x(t))} x'(t), \quad \theta_4(t) = \frac{f'(x(t))}{g^2(x(t))} x'(t).$$

We write (1) in the system form

$$\begin{aligned} x' &= y, \\ y' &= \frac{1}{g(x)} z, \\ z' &= w, \\ w' &= -a(t) \frac{k(x)}{g(x)} w \\ &+ \left( a(t)k(x)\theta_1(t) - b(t) \frac{q(x)}{g(x)} - a(t)g(x)\theta_2(t) \right) z \\ &- \left( b(t)g^2(x)\theta_3(t) + c(t)f(x) \right) y - d(t)h(x) \\ &+ d(t) \int_{t-r(t)}^t h'(x(\eta))y(\eta)d\eta + p(t, x, y, z, w), \end{aligned} \tag{2}$$

where  $r(t)$  is a bounded delay,  $0 \leq r(t) \leq \Omega$ ,  $r'(t) \leq \lambda$ ,  $0 < \lambda < 1$ ,  $\lambda$  and  $\Omega$  some positive constants,  $\Omega$  which will be determined later, the functions  $a, b, c, d$  are continuously differentiable functions and the functions  $f, h, g, q, k$  and  $p$  are continuous functions depending only on the arguments shown. Also derivatives  $g'(x), g''(x), k'(x), q'(x), f'(x)$  and  $h'(x)$  exist and are continuous. The continuity of the functions  $a, b, c, d, g, g', g'', k, k', q, q', f, p$  and  $h$  guarantees the existence of the solutions of equation (1). If the right-hand side of the system (2) satisfies a Lipchitz condition in  $x(t), y(t), z(t), w(t)$  and  $x(t-r(t))$  and exists of solutions of system (2), then it is unique solution of system (2).

Assuming

$a_0, b_0, c_0, d_0, f_0, g_0, q_0, k_0, a_1, b_1, c_1, d_1, f_1, g_1, q_1, k_1, m, M$ , and  $\delta$  are constants then, following assumptions hold:

$$\begin{aligned} \text{(A1)} \quad & 0 < a_0 \leq a(t) \leq a_1; \\ & 0 < b_0 \leq b(t) \leq b_1; 0 < c_0 \leq c(t) \leq c_1; \\ & 0 < d_0 \leq d(t) \leq d_1 \text{ for } t \geq 0. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{(A2)} \quad & 0 < f_0 \leq f(x) \leq f_1; \\ & 0 < g_0 \leq g(x) \leq g_1; 0 < k_0 \leq k(x) \leq k_1; \\ & 0 < q_0 \leq q(x) \leq q_1 \quad \text{for } x \in R \quad \text{and} \\ & 0 < m < \min\{f_0, k_0, g_0, 1\}, \\ & M > \max\{f_1, g_1, k_1, 1\}. \end{aligned}$$

(A3)  $\frac{h(x)}{x} \geq \delta > 0$  for  $x \neq 0$ ,  $h(0) = 0$ .

(A4)  $|p(t, x, y, z, w)| \leq |e(t)|$ .

### 2. PRELIMINARIES

We also consider the functional differential equation

$$\dot{x} = f(t, x_t), \quad x_t(\theta) = x(t + \theta), \quad -r \leq \theta \leq 0, \quad t \geq 0. \quad (3)$$

where  $f : IxC_H \rightarrow R^n$  is a continuous mapping,  $f(t, 0) = 0$ ,  $C_H := \{\phi \in (C[-r, 0], R^n) : \|\phi\| \leq H\}$ , and for  $H_1 < H$ , there exists  $L(H_1) > 0$ , with  $|f(t, \phi)| < L(H_1)$  when  $\|\phi\| < H_1$ .

**Theorem 2.1.** Let  $V(t, \phi) : IxC_H \rightarrow R$  be a continuous functional satisfying a local Lipchitz condition,  $V(t, 0) = 0$ , and wedges  $W_i$  such that :

- 1)  $W_1(\|\phi\|) \leq V(t, \phi) \leq W_2(\|\phi\|)$ .
- 2)  $V'_{(3)}(t, \phi) \leq -W_3(\|\phi\|)$ .

Then, it implies that the equation (3) is uniformly asymptotically stable for the zero solution (Burton [4]).

### 3. MAIN RESULTS

**Lemma 3.1.** Let  $h(0) = 0$ ,  $xh(x) > 0$  ( $x \neq 0$ ) and  $\delta(t) - h'(x) \geq 0$ , ( $\delta(t) > 0$ ), then  $2\delta(t)H(x) \geq h^2(x)$ , where  $H(x) = \int_0^x h(s)ds$  (Hara [8])

**Theorem 3.1.** Besides to the fundamental assumptions imposed on the functions  $a, b, c, d, g, k, q, f$  and  $h$  let we suppose that there exists non-negative constants  $h_0, \delta_0, \nu_1, \nu_2, \eta_1, \eta_2, \eta_3$  and  $\eta_4$  so that the following statements are hold:

- i.  $\frac{h_0}{m} - \frac{a_0 m \delta_0}{d_1} \leq h'(x) \leq \frac{h_0}{2M}$ ,  $|g'(x)| < \eta_4$  for  $x \in R$ .
- ii.  $b_0 q_0 > \max\{\nu_1, \nu_2\}$  where
 
$$\begin{cases} \nu_1 = \frac{a_1 h_0 d_1 M^2}{c_0 m^3} + \frac{M^3 (c_1 + \delta_0)}{a_0 m^2} + a_0 a_1 m (M - 1) \\ \nu_2 = \frac{2d_1 h_0 a_0}{c_0 (M - 1)} \left(\frac{1}{m} - \frac{1}{M}\right)^2 + \frac{2c_0 M}{a_0} \\ \quad + \frac{2a_1 d_1 h_0 M}{c_0 m^3} + \frac{c_0 c_1 (M^2 + 2)mM}{d_1 h_0} \end{cases}$$

- iii.  $\int_0^\infty (|a'(t)| + |b'(t)| + |c'(t)| + |d'(t)|) dt < \eta_1$ .
- iv.  $\int_{-\infty}^{+\infty} (|g'(s)| + |k'(s)| + |q'(s)| + |f'(s)|) ds < \eta_2$ .
- v.  $\int_0^\infty |e(t)| dt < \eta_3$ .

Then any solution  $x(t)$  equation (1) are bounded and trival solution of equation (1) for  $p(t, x, x', x'', x''') \equiv 0$  is uniformly asymptotically stability, if

$$\Omega < \frac{2(1 - \lambda)}{d_1 h_1} \min \left\{ \frac{\varepsilon c_0 m}{\alpha + \beta(2 - \lambda) + 1}, \frac{\varepsilon a_0 m}{M\alpha(1 - \lambda)}, \frac{m^2 (b_0 q_0 - \nu_1) - \varepsilon M^2 (a_1 + c_1 m M)}{M m^2} \right\}.$$

**Proof** We take a Lyapunov functional for the usage of basic tool for the proof,

$$W = W(t, x, y, z, w) = e^{-\frac{1}{\eta} \int_0^t \gamma(s) ds} V, \quad (4)$$

where

$$\begin{aligned} \gamma(t) = & |a'(t)| + |b'(t)| + |c'(t)| + |d'(t)| \\ & + |\theta_1(t)| + |\theta_2(t)| + |\theta_3(t)| + |\theta_4(t)|, \end{aligned}$$

and

$$\begin{aligned} 2V = & 2\beta d(t)H(x) + c(t)g(x)f(x)y^2 \\ & + ab(t)\frac{q(x)}{g(x)}z^2 + a(t)\frac{k(x)}{g(x)}z^2 \\ & + 2\beta a(t)\frac{k(x)}{g(x)}yz + [\beta b(t)q(x) - ah_0 d(t)]y^2 \\ & - \beta \frac{1}{g(x)}z^2 + \alpha w^2 + 2d(t)g(x)h(x)y \\ & + 2\alpha d(t)h(x)z + 2\alpha c(t)f(x)yz \\ & + 2\beta yw + 2zw + \sigma \int_{-r(t)}^0 \int_{t+s}^t y^2(\gamma) d\gamma ds \end{aligned}$$

with  $H(x) = \int_0^x h(s)ds$ ,  $\alpha = \frac{M}{a_0 m} + \varepsilon$ ,  $\beta = \frac{d_1 h_0}{c_0 m} + \varepsilon$ , and  $\eta$  are non-negative constants to be described later. We can rewrite it in the form  $2V$  as

$$\begin{aligned}
 2V = & a(t)k(x) \left[ \frac{w}{a(t)k(x)} + z + \beta \frac{1}{g(x)} y \right]^2 \\
 & + c(t)f(x) \left[ \frac{d(t)h(x)}{c(t)f(x)} + y + \alpha z \right]^2 \\
 & + c(t)f(x) \left[ (g(x)-1)y + \frac{d(t)h(x)}{c(t)f(x)} \right]^2 \\
 & + 2\epsilon d(t)H(x) \\
 & + \sigma \int_{-r(t)}^0 \int_{t+s}^t y^2(\gamma) d\gamma ds + L_1 + L_2 + L_3,
 \end{aligned}$$

where

$$\begin{aligned}
 L_1 = & 2d(t) \int_0^x h(s) \left[ \frac{d_1 h_0}{c_0 m} - 2 \frac{d(t)}{c(t)f(x)} h'(s) \right] ds, \\
 L_2 = & \left[ ab(t) \frac{q(x)}{g(x)} - \beta \frac{1}{g(x)} - \alpha^2 c(t)f(x) \right. \\
 & \left. + a(t)k(x) \left( \frac{1}{g(x)} - 1 \right) \right] z^2, \\
 L_3 = & \left[ \beta b(t)q(x) - \alpha h_0 d(t) - \beta^2 a(t) \frac{k(x)}{g^2(x)} \right. \\
 & \left. - c(t)f(x)(g^2(x) - 3g(x) + 2) \right] y^2 \\
 & + \left[ \alpha - \frac{1}{a(t)k(x)} \right] w^2 + 2\beta \left( 1 - \frac{1}{g(x)} \right) yw.
 \end{aligned}$$

Let

$$\epsilon < \min \left\{ \frac{M}{a_0 m}, \frac{d_1 h_0}{c_0 m}, \frac{m^2(b_0 q_0 - \nu_1)}{M^2(a_1 + mMc_1)} \right\} \quad (5)$$

then

$$\frac{M}{a_0 m} < \alpha < \frac{2M}{a_0 m}, \quad \frac{d_1 h_0}{c_0 m} < \beta < 2 \frac{d_1 h_0}{c_0 m}. \quad (6)$$

Considering conditions (A1)-(A3), (i)-(ii) and inequalities (5), (6) we have

$$\begin{aligned}
 L_1 \geq & 4d(t) \frac{d_1}{c_0 m} \int_0^x h(s) \left[ \frac{h_0}{2M} - h'(s) \right] ds \geq 0, \\
 L_2 \geq & \alpha \left( \frac{b_0 q_0}{M} - \left( \frac{d_1 h_0}{c_0 m} + \epsilon \right) \frac{a_1}{m} - \left( \frac{M}{a_0 m} + \epsilon \right) c_1 m \right. \\
 & \left. - \frac{a_1 a_0 m}{M} (M-1) \right) z^2 + \beta \left( \alpha \frac{a_0}{M} - \frac{1}{m} \right) z^2
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \geq & \alpha \left( \frac{b_0 q_0}{M} - \frac{d_1 h_0 a_1}{c_0 m^2} - \frac{c_1 M^2}{a_0 m} - a_1 \frac{a_0 m}{M} (M-1) \right. \\
 & \left. - \frac{\epsilon}{m} (a_1 + c_1 mM) \right) z^2, \\
 \geq & \frac{\alpha}{Mm} (m(b_0 q_0 - \nu_1) - \epsilon M (a_1 + c_1 mM)) z^2 \geq 0,
 \end{aligned}$$

and

$$\begin{aligned}
 L_3 \geq & \beta \left( b_0 q_0 - \frac{\alpha}{\beta} h_0 d_1 - \beta a_1 \frac{M}{g^2(x)} \right. \\
 & \left. - \frac{c_1 M (M^2 + 2)}{\beta} \right) y^2 + \left( \frac{M-1}{a_0 m} \right) w^2 \\
 & + 2\beta \left( 1 - \frac{1}{g(x)} \right) yw \\
 \geq & \beta \left( b_0 q_0 - 2 \frac{Mc_0}{a_0} - 2a_1 \frac{d_1 h_0 M}{c_0 m^3} \right. \\
 & \left. - \frac{c_0 c_1 (M^2 + 2)mM}{d_1 h_0} \right) y^2 + \left( \frac{M-1}{a_0 m} \right) w^2 \\
 & + 2\beta \left( 1 - \frac{1}{g(x)} \right) yw \\
 \geq & \beta \frac{2d_1 h_0 a_0}{c_0 (M-1)} \left( \frac{1}{m} - \frac{1}{M} \right)^2 y^2 + \left( \frac{M-1}{a_0 m} \right) w^2 \\
 & + 2\beta \left( 1 - \frac{1}{g(x)} \right) yw,
 \end{aligned}$$

and by calculating the discriminant, we obtain

$$\begin{aligned}
 \Delta = & \beta^2 \left( 1 - \frac{1}{g(x)} \right)^2 - \beta \frac{2d_1 h_0}{c_0 m} \left( \frac{1}{m} - \frac{1}{M} \right)^2 \\
 \Delta \leq & \beta \left[ \frac{2d_1 h_0}{c_0 m} \left( \frac{1}{m} - \frac{1}{M} \right)^2 - \frac{2d_1 h_0}{c_0 m} \left( \frac{1}{m} - \frac{1}{M} \right)^2 \right] = 0.
 \end{aligned}$$

Thus

$$L_3 \geq 0.$$

From the above inequalities, there exists non-negative constant  $D_0$  so that

$$2V \geq D_0 (y^2 + z^2 + w^2 + H(x)). \quad (7)$$

Considering Lemma 3.1, (A3) and (i), we find a positive constant  $D_1$  such that

$$2V \geq D_1 (x^2 + y^2 + z^2 + w^2) \quad (8)$$

In this way  $V$  is positive definite. In consideration of (A1)-(A3), we can have a positive constant  $U_1$  such that

$$V \leq U_1(x^2 + y^2 + z^2 + w^2). \tag{9}$$

Considering the condition (iv), we write

$$\begin{aligned} \int_0^t \sum_{i=1}^4 |\theta_i(s)| ds &= \int_{\alpha_1(t)}^{\alpha_2(t)} \frac{|g'(u)| + |k'(u)|}{g^2(u)} du \\ &\quad + \int_{\alpha_1(t)}^{\alpha_2(t)} \frac{|q'(u)| + |f'(u)|}{g^2(u)} du \\ &\leq \frac{1}{m^2} \int_{-\infty}^{+\infty} (|g'(u)| + |k'(u)|) du \tag{10} \\ &\quad + \frac{1}{m^2} \int_{-\infty}^{+\infty} (|q'(u)| + |f'(u)|) du \\ &< \frac{\eta_2}{m^2} < \infty \end{aligned}$$

where  $\alpha_1(t) = \min\{x(0), x(t)\}$  and  $\alpha_2(t) = \max\{x(0), x(t)\}$ . From inequalities (5), (9) and (10), it follows that

$$W \geq D_2(x^2 + y^2 + z^2 + w^2) \tag{11}$$

where  $D_2 = \frac{D_1}{2} e^{-\frac{1}{\eta}(\eta_1 + \frac{\eta_2}{m^2})}$ .

Also, it is easy to see that there is a positive constant  $U_2$  such that

$$W \leq U_2(x^2 + y^2 + z^2 + w^2) \tag{12}$$

for all  $x, y, z, w$  and all  $t \geq 0$ .

Now our goal is to show that  $\dot{W}$  is negative definite function. For the function  $V$  taking derivative with respect to  $t$  yields to obtain following statement along any solution  $(x(t), y(t), z(t), w(t))$  of the system (2)

$$\begin{aligned} 2\dot{V}_{(2)} &= -2\epsilon c(t)f(x)y^2 + L_4 + L_5 + L_6 + L_7 \\ &\quad + L_8 + L_9 + 2(\beta y + z + \alpha w)p(t, x, y, z, w) \end{aligned}$$

where

$$\begin{aligned} L_4 &= -2 \left( \frac{d_1 h_0}{c_0 m} c(t)f(x) - d(t)g(x)h'(x) \right) y^2 \\ &\quad - 2\alpha d(t) \left( \frac{h_0}{g(x)} - h'(x) \right) yz, \end{aligned}$$

$$L_5 = -2 \left( \frac{b(t)q(x)}{g(x)} - \alpha c(t) \frac{f(x)}{g(x)} - \beta a(t) \frac{k(x)}{g^2(x)} \right) z^2,$$

$$L_6 = -2 \left( \alpha \frac{a(t)k(x)}{g(x)} - 1 \right) w^2,$$

$$\begin{aligned} L_7 &= 2\alpha d(t)w \int_{t-r(t)}^t h'(x(\eta))y(\eta)d\eta \\ &\quad + 2\beta d(t)y(t) \int_{t-r(t)}^t h'(x(\eta))y(\eta)d\eta \\ &\quad + 2d(t)z(t) \int_{t-r(t)}^t h'(x(\eta))y(\eta)d\eta \\ &\quad + \sigma y^2(t) - \sigma(1-r'(t)) \int_{t-r(t)}^t y^2(\eta)d\eta \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} L_8 &= \theta_1(a(t)k(x)z^2 - \alpha b(t)q(x)z^2 \\ &\quad + c(t)f(x)g^2(x)y^2 + \beta z^2 \\ &\quad + 2d(t)g^2(x)h(x)y + 2\alpha a(t)k(x)zw) \\ &\quad - b(t)\theta_3 g(x)(\alpha z^2 + 2\alpha g(x)zw + \beta g(x)y^2 \\ &\quad + 2g(x)yz) - a(t)\theta_2 g(x)(z^2 + 2\alpha zw) \\ &\quad + \theta_4(c(t)g^3(x)y^2 + 2\alpha c(t)g^2(x)yz), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} L_9 &= d'(t)[2\beta H(x) - \alpha h_0 y^2 + 2g(x)h(x)y + 2\alpha h(x)z] \\ &\quad + c'(t)[g(x)f(x)y^2 + 2\alpha f(x)yz] \\ &\quad + b'(t) \left[ \alpha \frac{q(x)}{g(x)} z^2 + \beta q(x)y^2 \right] \\ &\quad + a'(t) \left[ \frac{k(x)}{g(x)} z^2 + 2\beta \frac{k(x)}{g(x)} yz \right]. \end{aligned}$$

By regarding conditions (A1), (A2), (i), (ii) and inequality (6), (7) we have the following

$$\begin{aligned} L_4 &\leq -2d(t)g(x) \left[ \frac{h_0}{g(x)} - h'(x) \right] y^2 \\ &\quad - 2\alpha d(t) \left[ \frac{h_0}{g(x)} - h'(x) \right] yz \\ &\leq 2d(t)m \left[ \frac{h_0}{g(x)} - h'(x) \right] \left[ \left( y + \frac{\alpha}{2m} z \right)^2 - \left( \frac{\alpha}{2m} z \right)^2 \right] \\ &\leq \frac{\alpha^2}{2m} d(t) \left[ \frac{h_0}{m} - h'(x) \right] z^2. \end{aligned}$$

In that case,

$$L_4 + L_5 \leq -2 \left[ \frac{b_0 q_0}{M} - \left( \frac{M}{a_0 m} + \epsilon \right) \frac{c_1 M}{m} \right] z^2,$$

$$\begin{aligned}
 & -\left(\frac{d_1 h_0}{c_0 m} + \varepsilon\right) \frac{a_1 M}{m^2} - \frac{\alpha^2}{4m} (a_0 \delta_0) \Big] z^2 \\
 & \leq -2 \left[ \frac{b_0 q_0}{M} - \frac{M^2}{a_0 m^2} c_1 - \frac{d_1 h_0 a_1 M}{c_0 m^3} \right. \\
 & \quad \left. - \frac{M^2 \delta_0}{a_0 m^2} - \varepsilon \frac{M}{m} \left( \frac{a_1}{m} + c_1 \right) \right] z^2 \\
 & \leq -\frac{2}{M m^2} \left[ m^2 (b_0 q_0 - \nu_1) - \varepsilon M^2 (a_1 + c_1 m) \right] z^2 \leq 0,
 \end{aligned}$$

and

$$L_6 \leq -2 \left[ \alpha \frac{a_0 m}{M} - 1 \right] w^2 = -2\varepsilon \frac{a_0 m}{M} w^2 \leq 0.$$

By taking  $h_1 = \max \left\{ \frac{h_0}{m} - \frac{a_0 m \delta_0}{d_1}, \frac{h_0}{2M} \right\}$  we get

$$\begin{aligned}
 L_7 \leq & d_1 h_1 r(t) (\alpha w^2 + \beta y^2 + z^2) + \sigma r(t) y^2 \\
 & + [d_1 h_1 (\alpha + \beta + 1) - \sigma (1 - \lambda)] \int_{t-r(t)}^t y^2(s) ds
 \end{aligned}$$

If we choose  $\sigma = \frac{d_1 h_1}{(1-\lambda)} (\alpha + \beta + 1)$ , we get

$$\begin{aligned}
 L_7 \leq & \frac{d_1 h_1 r(t)}{1-\lambda} \left[ (1-\lambda) \alpha w^2 \right. \\
 & \left. + (\alpha + \beta (2 - \lambda) + 1) y^2 + z^2 \right]
 \end{aligned}$$

Thus, there exists a positive constant  $D_3$  such that

$$\begin{aligned}
 -2\varepsilon c(t) f(x) y^2 + L_4 + L_5 + L_6 + L_7 \\
 \leq -2D_3 (y^2 + z^2 + w^2).
 \end{aligned}$$

From (7), and the Cauchy Schwartz inequality, we obtain

$$\begin{aligned}
 L_8 \leq & |\theta_1| (a(t) k(x) z^2 + \alpha b(t) q(x) z^2 \\
 & + c(t) f(x) g^2(x) y^2 + \beta z^2 \\
 & + d(t) g^2(x) (h^2(x) + y^2) + \alpha a(t) k(x) (z^2 + w^2)) \\
 & + |\theta_4| (c(t) g^3(x) y^2 + \alpha c(t) g^2(x) (y^2 + z^2)) \\
 & + a(t) |\theta_2| g(x) (z^2 + \alpha (z^2 + w^2)) \\
 & + b(t) |\theta_3| g(x) (\alpha z^2 + \alpha g(x) (z^2 + w^2)) \\
 & + \beta g(x) y^2 + g(x) (y^2 + z^2)) \\
 \leq & \lambda_1 (|\theta_1| + |\theta_2| + |\theta_3| + |\theta_4|) (y^2 + z^2 + w^2 + H(x)) \\
 \leq & 2 \frac{\lambda_1}{D_0} (|\theta_1| + |\theta_2| + |\theta_3| + |\theta_4|) V,
 \end{aligned}$$

where

$$\begin{aligned}
 \lambda_1 = & \max \{ d_1 h_0 M, b_1 M (\alpha + \alpha M + M + \beta M), \\
 & \beta + M (a_1 + \alpha b_1 + \alpha a_1), M^2 (d_1 + \alpha c_1 + c_1 M) \}.
 \end{aligned}$$

Using condition (i) and Lemma 3.1, we can write

$$\begin{aligned}
 |L_9| \leq & |d'(t)| [2\beta H(x) + \alpha h_0 y^2 \\
 & + g(x) (h^2(x) + y^2) + \alpha (h^2(x) + z^2)] \\
 & + |c'(t)| f(x) [g(x) y^2 + \alpha (y^2 + z^2)] \\
 & + |b'(t)| q(x) \left[ \alpha \frac{1}{g(x)} z^2 + \beta y^2 \right] \\
 & + |a'(t)| \frac{k(x)}{g(x)} [z^2 + \beta (y^2 + z^2)] \\
 \leq & \lambda_2 [ |a'(t)| + |b'(t)| + |c'(t)| + |d'(t)| ] (y^2 + z^2 \\
 & + w^2 + H(x)) \\
 \leq & 2 \frac{\lambda_2}{D_0} [ |a'(t)| + |b'(t)| + |c'(t)| + |d'(t)| ] V,
 \end{aligned}$$

such that

$$\lambda_2 = \max \left\{ 2\beta + h_0 \left( 1 + \frac{\alpha}{M} \right), \alpha h_0 + M (\alpha + M + 1), \frac{M}{m} (\alpha + \beta + 1) \right\}.$$

By taking  $\frac{1}{\eta} = \frac{1}{D_0} \max \{ \lambda_1, \lambda_2 \}$ , we have

$$\begin{aligned}
 \dot{V}_{(2)} \leq & -D_3 (y^2 + z^2 + w^2) \\
 & + (\beta y + z + \alpha w) p(t, x, y, z, w) \\
 & + \frac{1}{\eta} ( |a'(t)| + |b'(t)| + |c'(t)| \\
 & + |d'(t)| + |\theta_1| + |\theta_2| + |\theta_3| + |\theta_4| ) V.
 \end{aligned} \tag{13}$$

From (A4), (iii), (iv), (10), (11), (13) and the Cauchy Schwartz inequality, we get

$$\begin{aligned}
 \dot{W}_{(2)} = & \left( \dot{V}_{(2)} - \frac{1}{\eta} \gamma(t) V \right) e^{-\frac{1}{\eta} \int_0^t \gamma(s) ds} \\
 \leq & \left( -D_3 (y^2 + z^2 + w^2) + (\beta y + z \right. \\
 & \left. + \alpha w) p(t, x, y, z, w) \right) e^{-\frac{1}{\eta} \int_0^t \gamma(s) ds} \\
 \leq & (\beta |y| + |z| + \alpha |w|) |p(t, x, y, z, w)| \\
 \leq & D_4 (|y| + |z| + |w|) |e(t)| \\
 \leq & D_4 (3 + y^2 + z^2 + w^2) |e(t)| \\
 \leq & D_4 \left( 3 + \frac{1}{D_2} W \right) |e(t)| \\
 \leq & 3D_4 |e(t)| + \frac{D_4}{D_2} W |e(t)|
 \end{aligned} \tag{14}$$

$$\leq 3D_4 |e(t)| + \frac{D_4}{D_2} W |e(t)| \tag{15}$$

where  $D_4 = \max\{\alpha, \beta, 1\}$ . Integrating (15) from 0 to  $t$  and using the condition (v) and the Gronwall inequality, we have

$$\begin{aligned} W &\leq W(0, x(0), y(0), z(0), w(0)) + 3D_4\eta_3 \\ &\quad + \frac{D_4}{D_2} \int_0^t W(s, x(s), y(s), z(s), w(s)) |e(s)| ds \\ &\leq (W(0, x(0), y(0), z(0), w(0)) + 3D_4\eta_3) e^{\frac{D_4}{D_2} \int_0^t |e(s)| ds} \\ &\leq (W(0, x(0), y(0), z(0), w(0)) + 3D_4\eta_3) e^{\frac{D_4}{D_2} \eta_3} \quad (16) \\ &= K_1 < \infty \end{aligned}$$

Because of inequalities (11) and (16), we write

$$(x^2 + y^2 + z^2 + w^2) \leq \frac{1}{D_2} W \leq K_2, \quad (17)$$

where  $K_2 = \frac{K_1}{D_2}$ . Clearly (17) implies that

$$\begin{aligned} |x(t)| &\leq \sqrt{K_2}, \quad |y(t)| \leq \sqrt{K_2}, \\ |z(t)| &\leq \sqrt{K_2}, \quad |w(t)| \leq \sqrt{K_2} \text{ for all } t \geq 0. \end{aligned}$$

Thus, by using conditions (A2), (i) and (17) with the system (2) we have

$$\begin{aligned} |x(t)| &\leq \sqrt{K_2}, \quad |x'(t)| \leq \sqrt{K_2}, \\ |x''(t)| &\leq |y'(t)| = \left| \frac{1}{g(x)} z(t) \right| \leq \frac{1}{g_0} \sqrt{K_2}, \\ |x'''(t)| &\leq \frac{1}{g(x)} |w(t)| + \left| \frac{g'(x)}{g^2(x)} y(t) z(t) \right| \quad (18) \\ &\leq \frac{1}{g_0} \sqrt{K_2} + \frac{\eta_4}{g_0^2} K_2 \text{ for all } t \geq 0. \end{aligned}$$

In this case  $x(t), x'(t), x''(t)$  and  $x'''(t)$  are bounded.

By taking  $p(t, x, y, z, w) \equiv 0$  in the inequality (14) obtained

$$\begin{aligned} \dot{W}_{(2)} &= \left( \dot{V}_{(2)} - \frac{1}{\eta} \gamma(t)V \right) e^{-\frac{1}{\eta} \int_0^t \gamma(s) ds} \\ &\leq -D_3(y^2 + z^2 + w^2) e^{-\frac{1}{\eta} \int_0^t \gamma(s) ds} \\ &\leq -\mu(y^2 + z^2 + w^2), \end{aligned}$$

where  $\mu = D_3 e^{-\frac{\eta_1 + \eta_2}{\eta}}$ . It can also be observed that the only solution of system (2) for which  $\dot{W}_{(2)}(t, x, y, z, w) = 0$  is the solution  $x = y = z = w = 0$ . In this way, trivial solution of

equation (1) is uniformly asymptotically stable and are bounded solutions of equation (1).

## ACKNOWLEDGMENTS


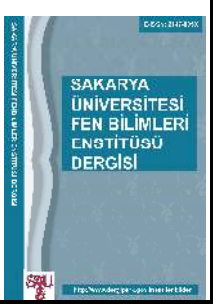
The author would like to present his sincere thanks to the referee(s) for the detailed read and valuable input on the manuscript.

## REFERENCES

- [1] A. M. A. Abou-Ela-Ela and A. I. Sadek, "A stability result for certain fourth order differential equations," *Ann. Differential Equations*, vol. 1, no. 6, pp. 1-9, 1990.
- [2] O. A. Adesina and B. S. Ogundare, "Some new stability and boundedness results on a certain fourth order nonlinear differential equation.," *Nonlinear Stud.*, vol. 3, no. 19, pp. 359-369, 2012.
- [3] H. Bereketoğlu, "Asymptotic stability in a fourth order delay differential equation.," *Dynam. Systems Appl.*, vol. 1, no. 7, pp. 105-115, 1998.
- [4] T. A. Burton, *Stability and periodic solutions of ordinary and functional differential equations*. Mathematics in science and engineering, 1985.
- [5] L. Elsgolts, *Introduction to the Theory of Differential Equations with Deviating Arguments*. Translated from the Russian by Robert J. McLaughlin Holden-Day, Inc. San Francisco Calif.-London-Amsterdam, 1966.
- [6] J. O. C. Ezeilo and H. O. Tejumola, "On the boundedness and the stability properties of solutions of certain fourth order differential equations," *Ann. Mat. Pura Appl.*, vol. 4, no. 95, pp. 131-145, 1973.
- [7] J. O. C. Ezeilo, "Stability results for the solutions of some third and fourth order differential equations," *Ann. Mat. Pura Appl.*, vol. 4, no. 66, pp. 233-249, 1964.
- [8] T. Hara, "On the asymptotic behavior of the solutions of some third and fourth order nonautonomous differential equations," *Publ. RIMS, Kyoto Univ.*, no. 9, pp. 649-673, 1974.
- [9] M. Harrow, "Further results on the boundedness and the stability of solutions of some differential equations of the fourth



- order," *SIAM J. Math. Anal.*, no. 1, pp. 189-194, 1970.
- [10] M. Harrow, "A Stability result for Solutions of a Certain Fourth Order Homogeneous Differential Equations," *J. London Math. Soc.*, no. 42, pp. 51-56, 1967.
- [11] Z. Körpınar. "Kesirli Klein-Gordon denklemi için residual power seri metodu." *SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 21 (3), 285-293, 2017.
- [12] N. N. Krasovskii, "On the stability in the large of the solution of a nonlinear system of differential equations (Russian)," *Prikl. Mat. Meh.*, no. 18, pp. 735-737, 1954.
- [13] A. M. Lyapunov, The general problem of the stability of motion. Translated from Edouard Davaux's French translation (1907) of the 1892 Russian original and edited by A. T. Fuller., London: Taylor & Francis, Ltd., 1992.
- [14] MM Al Qurashi, ZS Korpınar, M. Inc, "Approximate solutions of bright and dark optical solitons in birefringent fibers," *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, 140, 45-61, 2017.
- [15] M. Rahmane and M. Remili, "On Stability and Boundedness of Solutions of Certain Non Autonomous Fourth-Order Delay Differential Equations," *Acta Universitatis Matthiae Belii, series Mathematics Issue*, no. 17-30, 2015.
- [16] R. Reissig, G. Sansone and R. Conti, Non-linear Differential Equations of Higher Order. Translated from the German., Leyden: Noordhoff International Publishing, 1974.
- [17] M. Remili and M. Rahmane, "Boundedness and square integrability of solutions of nonlinear fourth-order differential equations," *Nonlinear Dynamics and Systems Theory*, vol. 2, no. 16, pp. 192-205, 2016.
- [18] M. Remili and M. Rahmane, "Sufficient conditions for the boundedness and square integrability of solutions of fourth-order differential equations," *Proyecciones Journal of Mathematics.*, vol. 1, no. 35, pp. 41-61, 2016.
- [19] A. Shair, "Asymptotic properties of linear fourth order differential equations," *American mathematical society*, vol. 1, no. 59, pp. 45-51, 1976.
- [20] A. S. C. Sinha, "On stability of solutions of some third and fourth order delay-differential equations," *Information and Control*, no. 23, pp. 165-172, 1973.
- [21] H. O. Tejumola, "Further results on the boundedness and the stability of certain fourth order differential equations," *Atti Accad. Naz. Lincei Rend. Cl. Sci. Fis. Mat. Natur.*, vol. 8, no. 52, pp. 16-23, 1972.
- [22] C. Tunç, "Some remarks on the stability and boundedness of solutions of certain differential equations of fourth-order," *Computational and Applied Mathematics*, vol. 1, no. 26, pp. 1-17, 2007.
- [23] C. Tunç, "Some stability and boundedness results for the solutions of certain fourth order differential equations," *Acta Univ. Palack. Olomuc. Fac. Rerum Natur. Math.*, no. 44, pp. 161-171, 2005.
- [24] C. Tunç, "Some stability results for the solutions of certain fourth order delay differential equations," *Differential Equations and Applications*, no. 4, pp. 165-174, 2004.
- [25] C. Tunç, "Stability and boundedness of solutions to certain fourth order differential equations," *Electronic Journal of Differential Equations*, no. 35, pp. 1-10, 2006.
- [26] C. Tunç, "Stability and boundedness of solutions to certain fourth order differential equations," *Electron. J. Differential Equations*, no. 35, p. 10pp., 2006.
- [27] X. Wu and K. Xiong, "Remarks on stability results for the solutions of certain fourth-order autonomous differential equations," *Internat. J. Control*, vol. 2, no. 69, p. 353, 1998.
- [28] T. Yoshizawa, Stability Theory by Liapunov's Second Method, Tokyo,: The Mathematical Society of Japan, 1966.

	<b>SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ</b> <i>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</i>		
	e-ISSN: 2147-835X Dergi sayfası: <a href="http://dergipark.gov.tr/saufenbilder">http://dergipark.gov.tr/saufenbilder</a>		
	Geliş/Received 13-04-2017 Kabul/Accepted 01-08-2017	Doi 10.16984/saufenbilder.306021	

## Review of earthworm (Clitellata: Lumbricidae, Criodrilidae, Acanthodrilidae) biodiversity of thrace in Bulgaria, Turkey and Greece

Hristo Valchovski<sup>1</sup>, İbrahim Mete Mısırlıoğlu\*<sup>2</sup>

### ABSTRACT

In this study, earthworm biodiversity of the Thrace which is a historical and geographic region in Southeastern Europe, centered on the modern borders of Bulgaria, Turkey and Greece were presented. The study underlines earthworm diversity of Thrace and provides a general overview of their distribution and zoogeographical position. We establish the first list of all known earthworm taxa (Lumbricidae; Criodrilidae; Acanthodrilidae) of Thrace. Currently, 40 species, belonging to 16 genera, are registered from the whole territory of the Thrace region. The earthworm fauna of Thrace is dominated by peregrine species. The degree of endemism is relatively high: 20%. Autochthonous species take part with 38% of all earthworm taxa.

**Key words:** Thrace, Earthworms, Clitellata, Bulgaria, Turkey, Greece.

### Bulgaristan, Türkiye ve Yunanistan'da bulunan Trakya (Clitellata: Lumbricidae, Criodrilidae, Acanthodrilidae) bölgesinin topraksolucanı çeşitliliğinin gözden geçirilmesi

### ÖZ

Bu çalışmada, Güneydoğu Avrupa'da tarihi ve coğrafik bir bölge olan ve Bulgaristan, Türkiye ve Yunanistan'ın modern sınırları içinde yer alan Trakya bölgesinin topraksolucanı çeşitliliği sunulmuştur. Çalışma, Trakya'daki topraksolucanı çeşitliliğinin altını çizmekte ve türlerin dağılımı ve zoocoğrafik durumuna genel bir bakış sağlamaktadır. Çalışmada, Trakya bölgesinin bilinen tüm topraksolucanı (Lumbricidae; Criodrilidae; Acanthodrilidae) taksonlarının ilk listesi oluşturulmuştur. Şu ana kadar, Trakya bölgesinin tüm alanlarından 16 cinse ait 40 tür kaydedilmiştir. Trakya topraksolucanı faunasında peregrin türler hakimdir. Endemizm derecesi nispeten yüksektir: % 20. Otokton türler, tüm topraksolucanı taksonlarının % 38'ini kapsar.

**Anahtar Kelimeler:** Trakya, Topraksolucanları, Clitellata, Bulgaristan, Türkiye, Yunanistan.

\* Sorumlu Yazar / Corresponding Author

1- Institute of Soil Science, Agrotechnologies and Plant Protection "N. Poushkarov", 7 Shosse Bankya Str., 1080 Sofia, Bulgaria. [h\\_valchovski@abv.bg](mailto:h_valchovski@abv.bg)

2- Eskişehir Osmangazi University, Faculty of Science and Letters, Department of Biology, Eskişehir, Turkey. [metem@ogu.edu.tr](mailto:metem@ogu.edu.tr)

## 1. INTRODUCTION

Thrace is situated in the eastern part of the Balkan Peninsula, in European Turkey, Bulgaria, and Greece (Fig. 1). The areas it comprises are southeastern Bulgaria (Northern Thrace), northeastern Greece (Western Thrace), and the European part of Turkey (Eastern Thrace). Northern Thrace is located in Southern Bulgaria and refers to the whole territory south of the Balkan Mountains and east of the Mesta River, to the Greek and Turkish borders in the south and the Black Sea in the east. It encompasses Sredna Gora Mountain, the Upper Thracian Lowland and the Rhodopes, Sakar and part of Istranca (Strandza) Mountains. The portion of Thrace that is now part of Greece is bounded by the Néstos River to the west, the Rhodope Mountains to the north, and the Maritsa River to the east. Western Thrace takes part with 8.578 km<sup>2</sup>. The Lower Thracian Lowland, Gallipoli Peninsula, Tekirdağ and Istranca (Strandza) Mountain constitute Turkish side of Thrace. Eastern Thrace is approximately 23.764 km<sup>2</sup> [1]. About 2/3 of Thrace lies in Bulgaria; 1/4 of Thrace take part in Turkey, and 1/10 is on the territory of Greece. Annual precipitation totals 400–500 mm, and there are summer droughts. The natural vegetation is a deciduous secondary brushwood formation. A Mediterranean climate prevails in southern part and is modified by continental influences in northern part of the region [2].



Figure 1: Map of the Thrace region.

The first study of earthworm fauna of Northern Thrace was published by Černosvitov (1934, 1937) [3, 4]. Since then his work was continued by Plisko (1963) [5], Mihailova (1964, 1966) [6, 7] and Šapkarev (1986) [8]. Recently Uzunov (2010) [9], Valchovski (2012) [10], Szederjesi (2013) [11] and Valchovski, Szederjesi

(2016) [12] added new records to the biodiversity of the Bulgarian side of the region. Western Thrace was investigated by Michalis (1987) [13] and Szederjesi, Csuzdi (2012) [14]. The intensive exploration of earthworm populations in Eastern Thrace was launched by Omodeo (1952) [15]. The explorations of the European part of Turkey were followed by Zicsi (1973) [16], Omodeo, Rota (1989) [17] and Szederjesi *et al.* (2014) [18].

The aim of the study is to present earthworm fauna of Thrace in Bulgaria, Turkey, and Greece.

## 2. RESULTS AND DISCUSSION

According to the previous studies, altogether 40 species established the first list of the Thrace region from the territory of Bulgaria, Turkey and Greece (Table 1). The highest biodiversity is registered in Northern Thrace - 32 species. The Bulgarian part of Thrace is biggest, so it is expected to have huge earthworm fauna. Approximately 82% of the taxa of the region occurs in Bulgarian Thrace. Despite this many parts of Rhodopes and Istranca (Strandza) Mountains of Bulgarian side of Thrace needs more detailed investigations. In Western Thrace are registered 20 taxa. Nevertheless, it is little size; Greek Thrace is a territory of considerable species richness. Eastern Thrace takes part with 15 earthworm species. In spite of the some exploratory works, European part of Turkey remained an unexplored, especially Istranca (Strandza Mountain) is a white spot on the Balkan Peninsula. Western Thrace earthworm fauna hasn't been studied so far; there are only sporadic data from this region. Some common peregrine species like *Allolobophora chlorotica*, *Aporrectodea caliginosa*, *Aporrectodea rosea* and *Octolasion lacteum* have not been recorded from Turkish part of Thrace. These cosmopolitan earthworms are widely distributed in the other parts of the Thrace region and most probably they will also be recorded on the European side of Turkey in the future. Neither any members of Spermophorodrilinae (*Healyella* and *Spermophorodrilus*) nor Criodrilidae and Megascolecidae species were not recorded on Turkish Thrace until now.

Table 1. List of earthworm species of Thrace from Bulgaria, Turkey and Greece.

Species	Bulgaria	Turkey	Greece
<b>Family LUMBRICIDAE RAFINESQUE-SCHMALTZ, 1815</b>			
<i>Allolobophora chlorotica</i> (SAVIGNY, 1826)	MİHAİLOVA 1966; ŠAPKAREV 1986	-	MİCHALIS, 1987
<i>Allolobophoridella eiseni</i> (LEVINSEN, 1884)	MİHAİLOVA 1966	-	SZEDERJESI & CSUZDI 2012
<i>Aporrectodea caliginosa</i> (SAVIGNY, 1826)	MİHAİLOVA 1966; ŠAPKAREV 1986; VALCHOVSKI & SZEDERJESI 2016	-	MİCHALIS 1987
<i>Aporrectodea handlirschi</i> (ROSA, 1897)	MİHAİLOVA 1966	-	-
<i>Aporrectodea jassyensis</i> (MICHAELSEN, 1891)	MİHAİLOVA 1966; ŠAPKAREV 1986; SZEDERJESI 2013; VALCHOVSKI & SZEDERJESI 2016	SZEDERJESI et al. 2014	MİCHALIS 1987; SZEDERJESI & CSUZDI 2012
<i>Aporrectodea trapezoides</i> (DUGÈS, 1828)	MİHAİLOVA 1966; ŠAPKAREV 1986	OMODEO & ROTA 1989	MİCHALIS 1987
<i>Aporrectodea longa</i> (UDE, 1885)	MİHAİLOVA 1966	-	-
<i>Aporrectodea rosea</i> (SAVIGNY, 1826)	MİHAİLOVA 1964; 1966; ŠAPKAREV 1986; VALCHOVSKI & SZEDERJESI 2016	-	MİCHALIS 1987
<i>Cernosvitovia biserialis</i> (ČERNOSVITOV, 1937)	MİHAİLOVA 1966	-	-
<i>Cernosvitovia bulgarica</i> (ČERNOSVITOV, 1934)	ČERNOSVITOV 1934; MİHAİLOVA 1968	-	-
<i>Cernosvitovia rebeli</i> (ROSA, 1897)	ČERNOSVITOV 1934; MİHAİLOVA 1966; SZEDERJESI 2013	-	-
<i>Dendrobaena alpina alpina</i> (ROSA, 1884)	ČERNOSVITOV 1937; MİHAİLOVA 1966; SZEDERJESI 2013	-	SZEDERJESI & CSUZDI 2012
<i>Dendrobaena attemsi</i> (MICHAELSEN, 1902)	ČERNOSVITOV 1934; MİHAİLOVA 1966; SZEDERJESI 2013	-	-
<i>Dendrobaena byblica byblica</i> (ROSA, 1893)	SZEDERJESI 2013	ZICSI 1973; SZEDERJESI et al. 2014	-
<i>Dendrobaena cognettii</i> (MICHAELSEN, 1903)	-	SZEDERJESI et al. 2014	-
<i>Dendrobaena hauseri</i> ZICSI, 1973	-	ZICSI 1973	-
<i>Dendrobaena hortensis</i> (MICHAELSEN, 1890)	SZEDERJESI 2013	OMODEO & ROTA 1989; SZEDERJESI et al. 2014	-
<i>Dendrobaena hrabei</i> (ČERNOSVITOV, 1934)	ČERNOSVITOV 1934	-	-
<i>Dendrobaena michalisi</i> (KARAMAN, 1972)	-	-	MİCHALIS 1987

<i>Dendrobaena octaedra</i> (SAVIGNY, 1826)	UZUNOV 2010; SZEDERJESI 2013	-	-
<i>Dendrobaena rhodopenis</i> (ČERNOSVITOV, 1937)	ČERNOSVITOV 1937; PLİSKO 1963	-	-
<i>Dendrodrilus rubidus rubidus</i> (SAVIGNY, 1826)	ČERNOSVITOV 1934; MİHAİLOVA 1966; VALCHOVSKI & SZEDERJESI 2016	SZEDERJESI et al. 2014	MİCHALIS 1987
<i>Dendrodrilus rubidus subrubicundus</i> (EISEN, 1874)	PLİSKO 1963; MİHAİLOVA 1966; ŠAPKAREV 1986	-	MİCHALIS 1987
<i>Dendrobaena veneta veneta</i> (ROSA, 1884)	-	ZICSI 1973, SZEDERJESI et al. 2014	-
<i>Eisenia andrei</i> BOUCHÉ, 1972	VALCHOVSKI & SZEDERJESI 2016	-	-
<i>Eisenia fetida</i> (SAVIGNY, 1826)	MİHAİLOVA 1966; ŠAPKAREV 1986; VALCHOVSKI & SZEDERJESI 2016	OMODEO & ROTA 1989; SZEDERJESI et al. 2014	MİCHALIS 1987
<i>Eisenia lucens</i> (WAGA, 1857)	ČERNOSVITOV 1937; PLİSKO 1963; MİHAİLOVA 1964; SZEDERJESI 2013	-	SZEDERJESI & CSUZDI 2012
<i>Eiseniella tetraedra</i> (SAVIGNY, 1826)	ČERNOSVITOV 1934; MİHAİLOVA 1966; ŠAPKAREV 1986; UZUNOV 2010; SZEDERJESI 2013 VALCHOVSKI & SZEDERJESI 2016	OMODEO & ROTA 1989	MİCHALIS 1987; SZEDERJESI & CSUZDI 2012
<i>Fitzingeria loebli</i> Zicši, 1985	-	-	SZEDERJESI & CSUZDI 2012
<i>Lumbricus rubellus</i> HOFFMEISTER, 1843	ČERNOSVITOV 1934; MİHAİLOVA 1966; ŠAPKAREV 1986; UZUNOV 2010	OMODEO & ROTA 1989; ZICSI 1973	MİCHALIS 1987
<i>Lumbricus terrestris</i> LINNAEUS, 1758	SZEDERJESI 2013	-	-
<i>Octodrilus complanatus</i> (DUGÈS, 1828)	MİHAİLOVA 1966; VALCHOVSKI 2012; SZEDERJESI 2013	ZICSI 1973, SZEDERJESI et al. 2014	MİCHALIS 1987; SZEDERJESI & CSUZDI 2012
<i>Octodrilus transpadanus</i> (ROSA, 1884)	SZEDERJESI 2013	OMODEO & ROTA 1989; ZICSI 1973	MİCHALIS 1987; SZEDERJESI & CSUZDI 2012
<i>Octolasion lacteum</i> (ÖRLEY, 1881)	ČERNOSVITOV 1937; MİHAİLOVA 1966; ŠAPKAREV 1986; SZEDERJESI 2013	-	MİCHALIS, 1987
<i>Proctodrilus antipai</i> (MICHAELSEN, 1891)	MİHAİLOVA 1966	-	-

<i>Proctodrilus tuberculata</i> (ČERNOSVITOV, 1935)	MİHAİLOVA 1966	OMODEO & ROTA 1989	-
<i>Spermophorodrilus antiquus</i> (ČERNOSVITOV, 1938)	-	-	SZEDERJESI & CSUZDI 2012
<b>Family CRİODRİLİDAE VEJDOVSKY, 1884</b>			
<i>Criodrilus lacuum</i> HOFFMEISTER, 1845	UZUNOV 2010	-	-
<b>Family ACANTHODRİLİDAE CLAUS, 1880</b>			
<i>Microscolex phosforeus</i> (DUGES, 1837)	-	OMODEO 1952	-
<i>Microscolex dubius</i> (FLETCHER, 1887)	-	-	MİCHALIS 1987

The most common species in Thrace are: *Aporrectodea jassyensis*, *Aporrectodea trapezoides*, *Lumbricus rubellus* and *Octodrilus transpadanus*. Eight taxa were registered both to the Northern, Western and Eastern parts of Thrace - *Aporrectodea jassyensis*, *Aporrectodea trapezoides*, *Dendrodrilus rubidus rubidus*, *Eisenia fetida*, *Eiseniella tetraedra*, *Lumbricus rubellus*, *Octodrilus complanatus* and *Octodrilus transpadanus*. The genus *Dendrobaena* with ten species is the one of the dominant faunal components of earthworm fauna of Thrace. Seven taxa of genus *Dendrobaena* are registered from Northern Thrace; five of them occurs in Eastern Thrace, and only two are recorded from Western Thrace. The richness of *Dendrobaena* species is not surprising because one of the distribution centers of the genus is the Carpatho-Balkan area. Another important component of earthworm biodiversity of Thrace is genus *Aporrectodea*. It is comprised six taxa in the region, mainly widely distributed Peregrines, and Trans-Aegean species. All of them are registered from Bulgarian Thrace, four taxa occur in Greek Thrace, and only two species are recorded from the European part of Turkey. *Aporrectodea* species are dominant in the agriculture regions of the Thracian Lowlands. Earthworm fauna of Thrace is enriched by 14 other genus: *Cernosvitovia* (3 taxa), *Eisenia* (3 taxa), *Dendrodrilus* (2 taxa), *Lumbricus* (2 taxa), *Octodrilus* (2 taxa), *Proctodrilus* (2 taxa), *Microscolex* (2 taxa), *Allolobophora* (1 taxon), *Allolobophoridella* (1 taxon), *Eiseniella* (1 taxon), *Fitzingeria* (1 taxon), *Octolasion* (1 taxon), *Spermophorodrilus* (1 taxon) and *Criodrilus* (1 taxon).

According to zoogeographical position earthworm fauna of Thrace is highly peregrine. From the 40 species 19 taxa (47.5%) belongs to the Peregrine. Endemic species take part with eight

taxa = 20%. Also important components of earthworm biodiversity are Trans-Aegean (3 taxa = 7.5%) and Mediterranean species (3 taxa = 7.5%). Central European (2 taxa = 5%), Balkanic-Alpine (2 taxa = 5%), Levantine (1 taxon = 2.5%), Holarctic (1 taxon = 2.5%) and Palearctic earthworms (1 taxon = 2.5%) are less numerous.

In the studied region are recorded eight endemic species: *Cernosvitovia biserialis*, *Cernosvitovia bulgarica*, *Cernosvitovia rebeli*, *Dendrobaena hrabei*, *Dendrobaena michalisi*, *Dendrobaena rhodopensis*, *Spermophorodrilus antiquus* and *Fitzingeria loebli*. The mainly part the endemics in the region belongs to genus *Cernosvitovia*, which spread primarily throughout the Rhodope tectonic plate. Five of endemic species are from the Bulgarian part of Thrace, and three of them are from Greek Thrace. Peregrines are the dominant part of earthworm fauna in the region. They belongs to the genus *Aporrectodea* (4 taxa), *Dendrobaena* (3 taxa), *Dendrodrilus* (2 taxa), *Lumbricus* (2 taxa), *Eisenia* (2 taxa), *Microscolex* (2 taxa), *Allolobophora* (1 taxon), *Eiseniella* (1 taxon), *Octolasion* (1 taxon), and *Criodrilus* (1 taxon). Peregrine species are mainly distributed in secondary forests and agricultural lands. Also, Trans-Aegean (*Aporrectodea handlirschi*, *Aporrectodea jassyensis* and *Proctodrilus tuberculata*) and Mediterranean (*Dendrobaena byblica*, *Dendrobaena cognettii* and *Octodrilus complanatus*) taxa are an important part of earthworm fauna of Thrace.

Earthworm richness (32 taxa) of Northern Thrace is a major component of Bulgarian earthworm fauna. 50 species are registered from the whole territory of Bulgaria [10], and approximately 2/3 of the taxa are registered from Bulgarian Thrace. Most of the endemic species of the region are recorded from Northern Thrace, especially from Rhodopes and Istanca (Strandza) Mountains. Among Thrace endemics is *Cernosvitovia bulgarica* which is recorded only in Bulgaria.

The analysis of the all published records of Turkish earthworm fauna indicates the presence of 80 species in the country. Approximately 1/3 of them are endemic in Turkey [19, 20, 21, 22]. We are aware of the presence of 14 species of the family Lumbricidae one of family Acanthodrilidae in the European part of Turkey. Eastern Thrace consists about 18.75% of species in Turkey. Some of them are rare like *Dendrobaena hauseri*. It is a unique record of Thracian species which was

recorded only in one locality in Thracian part of Istanbul. This species have Levantine origin.

The estimated number of earthworm fauna of Western Thrace is 20 species. SZEDERJESI (2015) reported 59 earthworm taxa from Greece [23]. It is about 1/3 of species richness of the country. Most of the earthworms of Greek Thrace are peregrines. *Fitzingeria loebli* is an endemic species which is the first record from Greece and for the whole territory of the Balkan Peninsula.

More detailed investigation is needed because large areas of Thrace have not been yet explored properly for earthworm diversity. It is to be expected that in future research new species will be found, especially in Eastern Thrace.

### 3. CONCLUSION

The present review paper of the earthworm fauna of Thrace performs 40 earthworm species. Eight taxa were registered both to the Northern, Western and Eastern parts of Thrace. Currently, in the studied region are recorded eight endemic species: *Cernosvitovia biserialis*, *Cernosvitovia bulgarica*, *Cernosvitovia rebeli*, *Dendrobaena hrabei*, *Dendrobaena michalisi*, *Dendrobaena rhodopensis*, *Spermophorodrilus antiquus* and *Fitzingeria loebli*. The most common species in Thrace are: *Aporrectodea jassyensis*, *Aporrectodea trapezoides*, *Lumbricus rubellus* and *Octodrilus transpadanus*. Earthworm fauna of Thrace is dominated by peregrine species.

### ACKNOWLEDGMENTS


We would like to thank kindly Tímea Szederjesi (Hungarian Academy of Sciences, Plant Protection Institute) for helpful information about Western part of Thrace. We also thank to Dr. Tomas Pavlíček (Institute of Evolution, University of Haifa, Israel) for his kind review on the manuscript of the paper.

### REFERENCES

- [1] İ. Atalay, K. Mortan. Türkiye Bölgesel Coğrafyası. İnkılap Yayınevi, İstanbul, 1995, p. 631.
- [2] N. Michev, C. Mihailov, I. Vapcarov and S. Kiradziev. Geographical dictionary of Bulgaria. Sofia, Bulgaria. (in Bulgarian). Nauka i izkustvo, Sofia, 1980, pp. 561.
- [3] L. Černosvitov. - Die Lumbriciden Bulgariens. *Mitteilungen aus den Königlich Naturwissenschaftlichen Instituten in Sofia*, 7: 71–78, 1934.
- [4] L. Černosvitov. Die Oligochaetenfauna Bulgariens. *Mitteilungen aus den Königlich Naturwissenschaftlichen Instituten in Sofia*, 10: 62–92, 1937.
- [5] G. Plisko. Materialien zur Kenntnis der Regenwürmer (Oligochaeta, Lumbricidae) Bulgariens. - *Fragmenta Faunistica, Warsawa*, 10: 425–440, 1963.
- [6] P. Mihailova. Njakoj vidove ot semejstvo Lumbricidae (Oligochaeta) novi za faunata na Blgarija. - *Annuaire de Université de Sofia*, 57: 163–169, 1964, (In Bulgarian, English summary).
- [7] P. Mihailova. Dzdovni cervi Lumbricidae (Oligochaeta) v Trakija. *Fauna na Trakja, Bulgarian Academy of Science, Sofia*, 3: 181–200, 1966. (In Bulgarian, English summary).
- [8] J. Šapkarev. Earthworm fauna of Bulgaria (Oligochaeta: Lumbricidae). - *Fragmenta Balcanica*, 13: 77–94, 1986.
- [9] Y. Uzunov. Aquatic Oligochets (Oligochaeta Limicola). - In: Deltchev C., Z. Hubenov, Z. and D. Dobrev (Eds.), *Catalogus Faunae Bulgaricae*. Professor Marin Drinov Academic Publishing House, Sofia, 2010, 7: 118 pp.
- [10] H. Valchovski. Checklist of earthworms (Oligochaeta: Lumbricidae) from Bulgaria – a review. - *Zootaxa*, 3458: 86–102, 2012.
- [11] T. Szederjesi. New earthworm records from Bulgaria (Oligochaeta, Lumbricidae). - *Opuscula Zoologica, Budapest* 44: 77–83, 2013.
- [12] H. Valchovski, T. Szederjesi. New and additional records of earthworms (Oligochaeta: Lumbricidae) from Bulgaria: first finding place of endemic species *Cernosvitovia munteniana* on the Balkan Peninsula. *North-Western Journal of Zoology*, 12 (2): 356–360, 2016.
- [13] K. Michalis. Contribution to the systematic and ecological study of the earthworms (Oligochaeta,

Lumbricidae) of the Western Thrace. *Arquivos do Museu Bocage*, 1(5): 59–69, 1987.

- [14] T. Szederjesi, Cs. Csuzdi. New and little known earthworm species from Greece (Oligochaeta: Lumbricidae, Acanthodrilidae). - *Zootaxa*, 3304: 25-42, 2012.
- [15] P. Omodeo. Oligocheti della Turchia. - *Annuario Dell'istituto Museo Di Zoologia Della Universita Di Napoli*, 4: 1–20, 1952.
- [16] A. Zicsi. Regenwürmer (Oligochaeta: Lumbricidae) aus der Türkei. - *Acta Zoologica Academiae Scientiarum Hungaricae*, 19: 217–232, 1973.
- [17] P. Omodeo, E. Rota. Earthworms of Turkey. *Bollettino de Zoologia*, 56: 167-199, 1989.
- [18] T. Szederjesi, T. Pavlicek, Y. Coşkun and Cs. Csuzdi. New earthworm records from Turkey, with description of three new species (Oligochaeta: Lumbricidae). - *Zootaxa* 3764 (5): 555–570, 2014.
- [19] Cs. Csuzdi, A. Zicsi and M. Mısırlıoğlu. An annotated checklist of the earthworm fauna of Turkey (Oligochaeta: Lumbricidae). - *Zootaxa*, 1175: 1–29, 2006.
- [20] T. Pavlíček, Cs. Csuzdi, M. Mısırlıoğlu M. and B. Vilenkin. Faunistic similarity and endemism of earthworms in East Mediterranean, Biodiversity and Conservation. 19 (7): 1989-2001, 2010.
- [21] M. Mısırlıoğlu, T. Pavlíček and Cs. Csuzdi. Earthworm Biodiversity in Turkey: An Overview, 3<sup>rd</sup> International Oligochaeta Taxonomy Meeting. 2007.
- [22] M. Mısırlıoğlu. *Topraksolucanları, Biyolojileri, Ekolojileri ve Türkiye Türleri*, Nobel yayıncılık, 2011, 92 p.
- [23] T. Szederjesi. New earthworm records from various parts of Greece (Oligochaeta: Lumbricidae, Acanthodrilidae, Megascolecidae, Ocnerodrilidae) *Opusc. Zool. Budapest*, 2015, 46(2): 143–152, 2015.

	<b>SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ</b> SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE		
	e-ISSN: 2147-835X Dergi sayfası: <a href="http://dergipark.gov.tr/saufenbilder">http://dergipark.gov.tr/saufenbilder</a>		
	Geliş/Received 27-03-2017 Kabul/Accepted 01-08-2017	Doi 10.16984/saufenbilder.301136	

## Monthly variation of oribatid mite subspecies *Eremaeus hepaticus cordiformis* Grandjean, 1934(Acari)

Tunahan Bezci<sup>1</sup>, Ayhan Altun<sup>2</sup>, Şule Baran<sup>\*1</sup>

### ABSTRACT

This study comprises the relationship between the climatic factors and the monthly distribution of oribatid mite subspecies *Eremaeus hepaticus cordiformis*. The analysis put in evidence that there is a strong negative correlation between temperature (both air and soil) and number of individual, as the temperature increases the number of individual decreases. There is a weak positive correlation between rainfall and number of individual. The number of individual increases at the humidity increases.

**Keywords:** Acari, Oribatida, *Eremaeus hepaticus cordiformis*, monthly distribution, Turkey

### Oribatid akar alttürü *Eremaeus hepaticus cordiformis* Grandjean, 1934 (Acari)'in aylık dağılışı

### ÖZ

Bu çalışmada oribatid akar alttürü *Eremaeus hepaticus cordiformis* Grandjean, 1934 (Acari)'in aylık dağılışı ile iklimsel faktörler arasındaki ilişki incelenmiştir. Yapılan analizler sıcaklık (hava ve toprak sıcaklığı) ile birey sayısı arasında güçlü bir negatif korelasyon olduğunu, dolayısıyla sıcaklık arttığında birey sayısının azaldığını ortaya koymuştur. Yağış ve birey sayısı arasında ise zayıf pozitif korelasyon bulunduğu tespit edilmiştir. Nem arttığında birey sayısının da arttığı belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Acari, Oribatida, *Eremaeus hepaticus cordiformis*, aylık dağılışı, Türkiye

\* Sakarya University, Arts and Sciences Faculty, Department of Biology, Sakarya, Turkey

<sup>1</sup> Sakarya University, Arts and Sciences Faculty, Department of Biology, Sakarya, Turkey

<sup>2</sup> İskenderun Teknik Üniversitesi, Deniz Bilimleri ve Teknolojisi Fakültesi, İskenderun, Hatay, Turkey



## 1. INTRODUCTION

Oribatid mites are one of the most important components of soil fauna in undisturbed and forested habitats. They play important role in ecosystem functioning, on account of their importance in nutrient cycling processes and decomposition [1] [2] [3].

Temperature has a great effect on oribatid mites because like other invertebrates they are exothermic. Moisture was the second abiotic factor that affects oribatid mites [4]. Variable tolerance to moisture differs one species to another and the different life stages within a species. Oribatid mites that are more frequently found to inhabit the upper layers of the soil are more tolerant to desiccation [5].

The family Eremaeidae Oudemans, 1900 have generally Holarctic distribution and lots of their genera tend to prefer cold environments. While in the more temperate areas their species restricted to forest habitats, in the tundra zone of the Northern Hemisphere and mountainous areas of the Holarctic they are common on open fields [6].

This family comprises 6 genera, 72 species, 4 subspecies. Eremaeid mites are typical occupier of the litter of various types of forests in temperate and arctic regions [7]. Members of this family are known to feed primarily on fungi. The genus *Eremaeus* Koch 1835, is one of the members of family Eremaeidae and includes 26 species and two subspecies. The main characteristics of the genus are: median part of prodorsum with parallel and longitudinal costula, 10 or 11 pairs of notogastral setae, tuberculate or granulate cerotegument on body surface, notogaster without posteromarginal sclerite, ventral plate without postanal process, 4–10 pairs of anal, 4–7 pairs of adanal setae [8] [9] [10].

This study comprises the relationship between the climatic factors and the monthly distribution of the subspecies *Eremaeus hepaticus cordiformis* is investigated in this study. While is a strong negative correlation between temperature (both soil and air) and number of individual, there is a weak positive correlation between rainfall and number of individual.

## 2. MATERIAL AND METHODS

This study carried out for 12 months between April 2013 and March 2014. Mites were extracted by a Tullgren funnel apparatus from the soil samples collected from Sakarya province monthly. They were fixed and stored in 70% ethanol. Mites were sorted from the samples under a stereomicroscope (Olympus SZX51) and mounted on slides in modified Hoyer's medium or 35% lactic acid.

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

Hitherto two species and one species belonging to this genus *Eremaeus hepaticus hepaticus* Koch, 1836, *Eremaeus hepaticus cordiformis* Grandjean, 1934 and *Eremaeus translamellatus* Hammer, 1952 were recorded from Turkey [11] [12, 13]. In this study monthly abundance of the subspecies *Eremaeus hepaticus cordiformis* have been investigated. SEM images of the investigated subspecies *Eremaeus hepaticus cordiformis* are given in Figure 1.

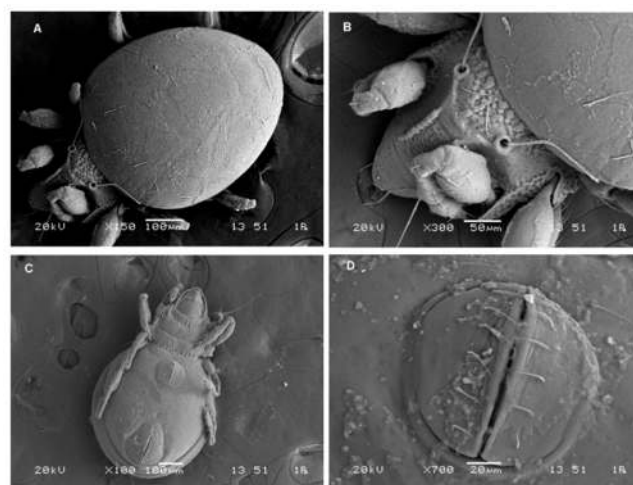


Figure 1. *Eremaeus hepaticus cordiformis*, SEM images A- dorsal view, B- Prodorsum, C- ventral view, D- genital plate

The graphs showing the relationship between the occurrence of *E. hepaticus cordiformis* and rainfall and humidity is given in Figure 3 and Figure 4 and the graphs showing the relationship between occurrence of *E. hepaticus cordiformis* and air temperature and soil temperature is given in Figure 2.

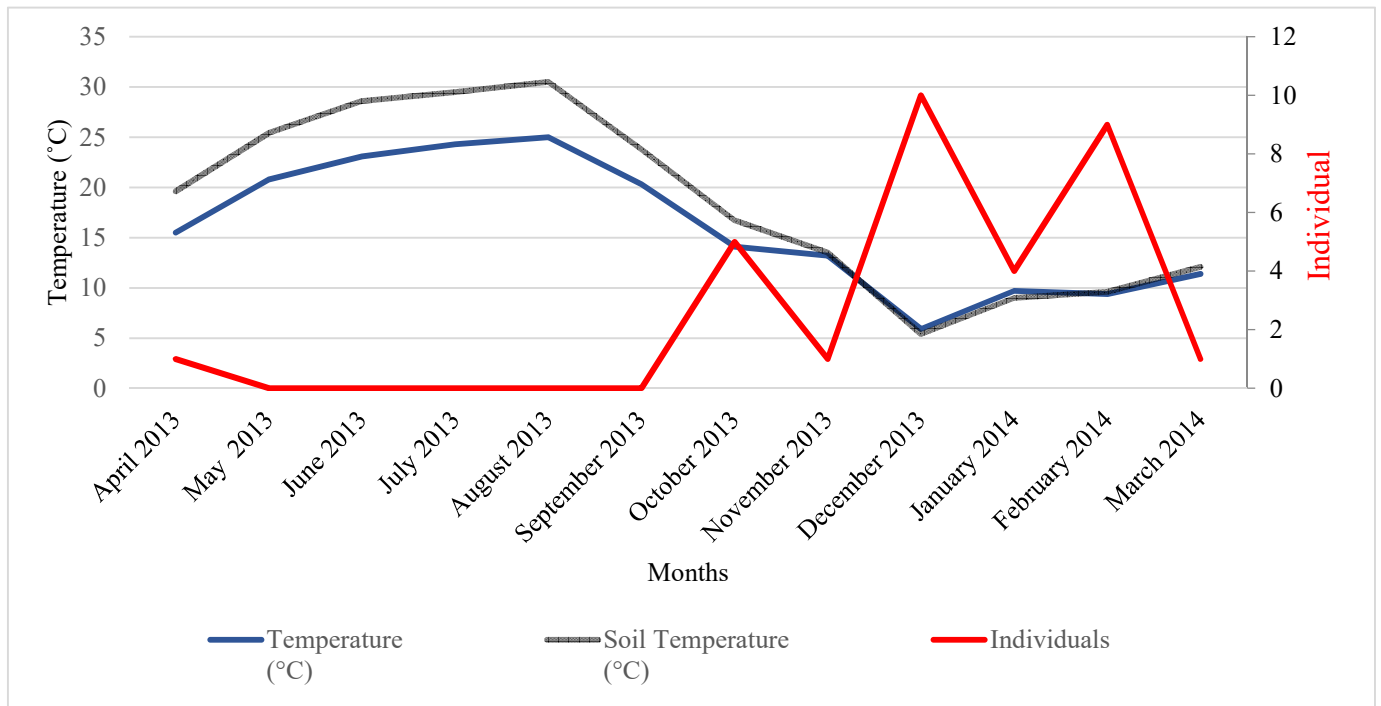


Figure 2. Relationship between occurrence of *Eremaeus hepaticus cordiformis* and air and soil temperature

Results of the analysis indicates that there are correlation between the number of individuals and the environmental conditions such as air and soil temperature, rainfall and humidity. Investigation has revealed that there is a considerable relation with temperature. Correlation between temperature and the number of individuals is negative. The correlation coefficient depending on temperature is -0.793 for air temperature and -0.775 for soil temperature. Correlation coefficient are 0.224 for humidity and 0.213 for monthly rainfall (Table 1).

As a result it can be claimed that the number of individuals decreases as the temperature increases (Figure 2). However, the amount of humidity and rainfall in the environment doesn't seem to have a great effect on the occurrence of the species (Figure 3 and 4). Nevertheless, there is a slight positive correlation between the amount of water as humidity and rainfall, and the number of individuals.

Table 1. The correlation coefficient between environmental conditions and the occurrence of *Eremaeus hepaticus cordiformis*

	Temperature (°C)	Humidity (%)	Rainfall (mm/month)	Soil Temperature (°C)	Individuals
Temperature (°C)	1,000				
Humidity (%)	-0,289	1,000			
Rainfall (mm/month)	-0,241	0,468	1,000		
Soil Temperature (°C)	0,996	-0,280	-0,213	1,000	
Individuals	-0,793	0,224	0,213	-0,775	1,000

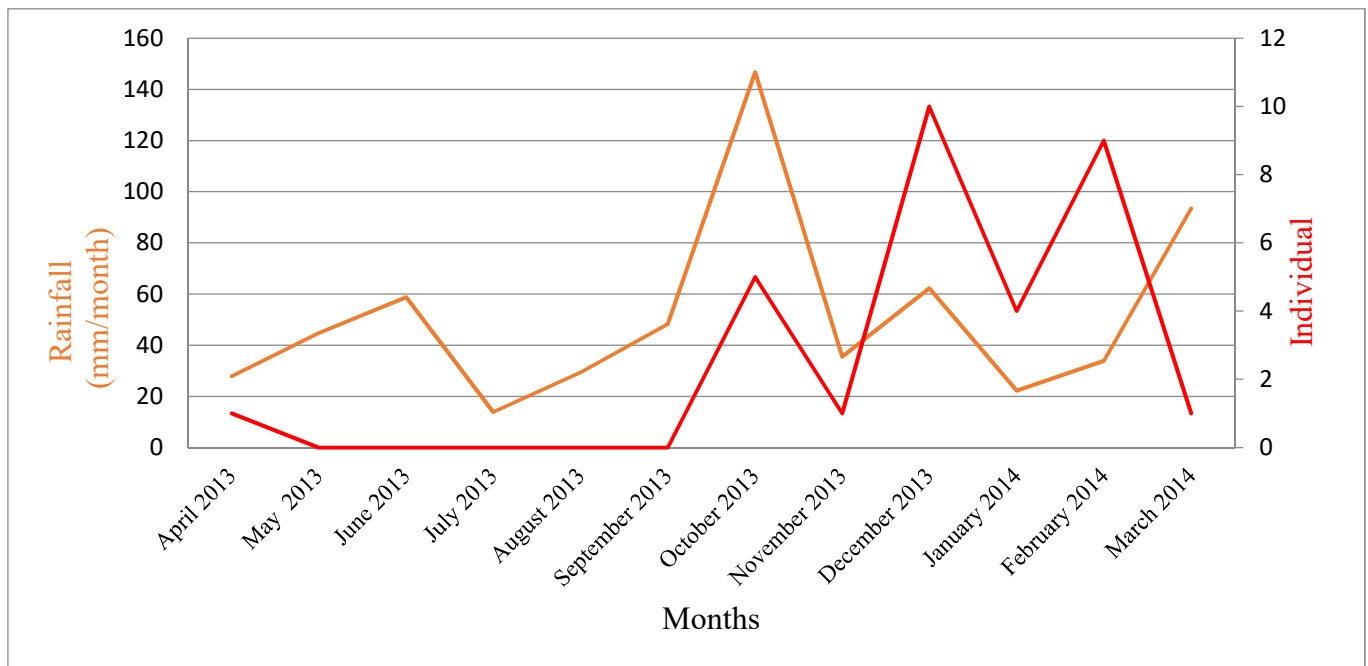


Figure 3. Relationship between occurrence of *Eremaeus hepaticus cordiformis* and rainfall (mm/month)

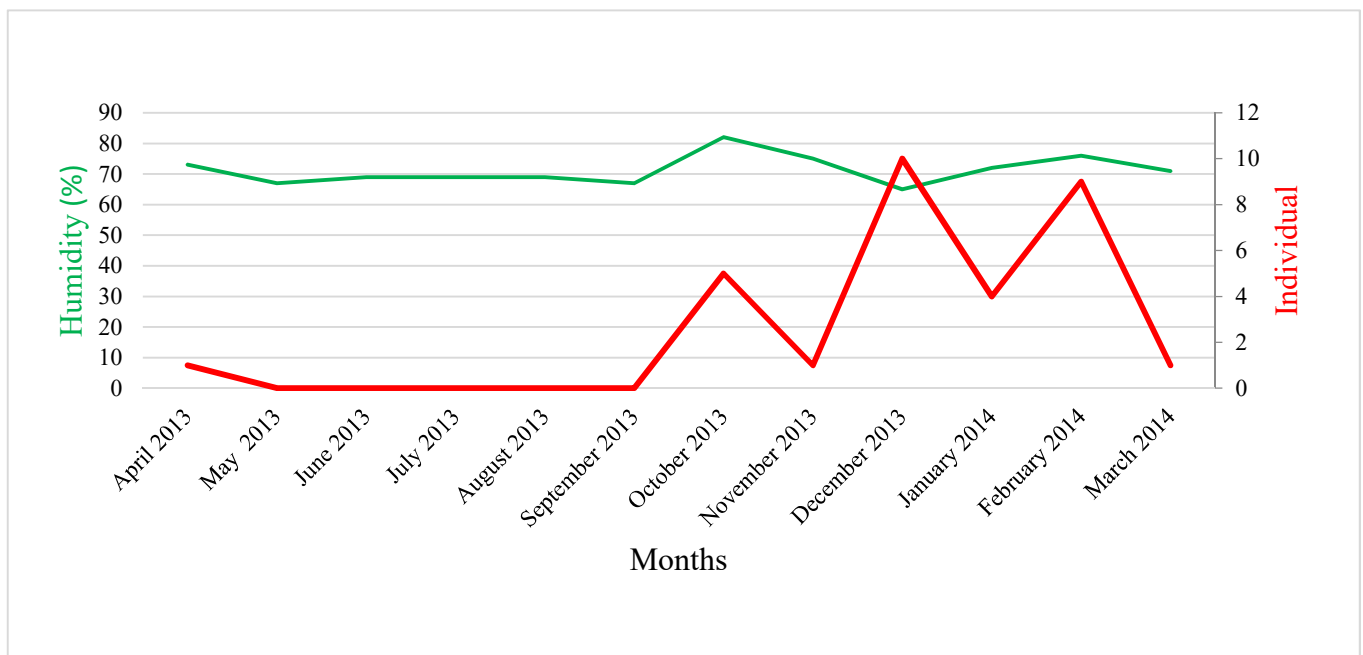


Figure 4. Relationship between occurrence of *Eremaeus hepaticus cordiformis* and humidity (%)

Variable tolerance to temperature differs one species to another and the different life stages within a species. It seems that *E. hepaticus cordiformis* prefer cold environmental conditions and the amount of water in the environment doesn't have an important effect on the occurrence of the species. According to Woas [5] many of the genera of oribatid mite family Eremaeidae tend to prefer cold environments, our findings confirms this previous data.


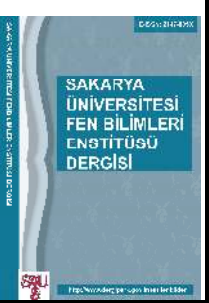
#### 4. ACKNOWLEDGEMENT

This study was presented as a poster in International Conference on Biological Science (20-23 October 2016, Konya, Turkey).

#### REFERENCES

- [1] R. Norton, «Aspects of the biology and systematics of soil arachnids, particular

- saprophagous and mycophagous mites,» *Quaestiones Entomologicae*, no. 21, pp. 523-541, 1985.
- [2] V. Behan-Pelletier, «The insects, spiders and mites of Cape Breton Highlands National Park. Agri. Can. Publ.,» pp. 30-39, 1987.
- [3] V. Behan-Pelletier, «Oribatid mite biodiversity in agroecosystems: role for bioindication. Agriculture Ecosystems and Environment,» <http://dx.doi.org/10.1515/biolog-2015-0155>, no. 74, pp. 411-423, 1999.
- [4] M. Mitchell, «Effects of physical parameters and food resources on oribatid mites in forest soils,» *Recent Advances in Acarology Volume 1. Academic Press, New York*, cilt volume 1, pp. 585-592, 1979.
- [5] M. Jordan, «Population dynamics of oribatid mites (Acari: Oribatida) on horse pastures of North Central Florida,» *Unpublished M.Sc. Thesis, University of Florida*, p. 105, 2001.
- [6] S. Woas, «Acari: Oribatida. In: Adis, J. (Ed.), Amazonian Arachnida and Myriapoda,» *Pensoft Publishers, Sofia*, pp. 21-29, 2002.
- [7] L. Subías, «Listado sistematico, sinonimico y biogeografico de los acaros oribatidos (Acariformes: Oribatida) del Mundo (Excepto fosiles),» <http://www.ucm.es/info/zoo/Artropodos/Catalogo.Pdf>, 2004.
- [8] P. B. J. Balogh, «The Oribatid Mites genera of the World,» *Hungarian National History Museum, Budapes*, cilt vol I, p. 263, 1992.
- [9] M. N. Behan-Pelletier, «Eremaeidae (Acari: Oribatida) of North America,» *Memoirs of the Entomological Society of Canada*, no.168, pp. 1-193, 1993.
- [10] G. Weigmann, «Hornmilben (Oribatida). In: Dahl,» *Tierwelt Deutschlands 76. Goecke & Evers, Kelternp*, p. 520, 2006.
- [11] a. N. A. S. Per, «Systematic investigations on epiphytic oribatid mites (Acari) of Erciyes Mountain (Kayseri),» *I. Turkish journal of Entomology*, no. 29, pp. 69-80, 2005.
- [12] A. S. a. S. K. S. Seniczak, «Morphology of juvenile stages and ontogeny of three species and genera of Eremaeidae (Acari, Oribatida),» *International Journal of Acarology*, cilt 6, no. 39, pp. 439-461, 2013.
- [13] K. P. S. Denli, «Kılıçkaya tepesinden (Geyve-Sakarya) Türkiye faunası için yeni bir kayıt: *Eremaeus translamellatus* Hammer, 1952 (Acari; Oribatida; Eremaeidae),» %1 içinde 23. *Ulusal Biyoloji Kongresi 452*, gaziantep, 2016.

	<b>SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ</b> <i>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</i>		
	e-ISSN: 2147-835X Dergi sayfası: <a href="http://dergipark.gov.tr/saufenbilder">http://dergipark.gov.tr/saufenbilder</a>		
	Geliş/Received 09-03-2017 Kabul/Accepted 01-08-2017	Doi 10.16984/saufenbilder.297047	

## The de Groot Dual of time scales

Soley Ersoy<sup>\*1</sup>, Hilal Polat<sup>2</sup>, Ayşenur Türkoğlu<sup>3</sup>

### ABSTRACT

In this paper, we investigate the de Groot dual topology of time scales. The de Groot dual topology is related to the concept of potential infinity instead of actual infinity. Whenever the real number line  $\mathbb{R}$  denotes time then its dual space  $\mathbb{R}^*$  is compact and this provides insight that time is unbounded but finite in the sense of compact. On the other hand time scales are arbitrary non-empty closed subsets of  $\mathbb{R}$  (not only the real intervals or discrete sets) and include the real numbers.  $\mathbb{R}^*$  has the usual topology on every bounded time scales but its topological structure differs when time scales are unbounded. Therefore, we state the topological properties of a time scale with respect the de Groot dual topology and determine the connectedness conditions of it. Moreover, we illustrate our results with known examples of discrete and continuous time scales.

**Keywords:** Time-scale, de Groot Dual Topology, Topological Properties

### Zaman skalalarının de Groot Duali

### ÖZ

Bu çalışmada, zaman skalasının de Groot dual topolojisini inceledik. De Groot dual topolojisi fiili sonsuzluk yerine potansiyel sonsuzluk ile ilgilidir.  $\mathbb{R}$  reel sayı doğrusu zamanı göstermek üzere onun de Groot duali olan  $\mathbb{R}^*$  kompakttır ve zamanın sınırsız ancak kompaktlık açısından sonlu olduğu fikrini verir. Diğer taraftan zaman skalaları da sadece reel aralıklar veya ayrık kümeleri değil  $\mathbb{R}$ 'nin tüm kapalı alt kümeleridir ve reel sayıları da içermektedir.  $\mathbb{R}^*$  tüm sınırlı zaman skalaları üzerinde alışılmış topolojiye sahip olur fakat zaman skalaları sınırsız iken topolojik yapısı farklılaşır. Bu nedenle zaman skalasının de Groot dual topolojisine göre topolojik özelliklerini inceledik ve bağlantılılık koşullarını belirledik. Ayrıca sonuçlarımızı bilinen ayrık ve sürekli zaman skalaları ile örnekledik.

**Anahtar Kelimeler:** Zaman Skalası, de Groot Dual Topolojisi, Topolojik Özellikler

\* Sorumlu Yazar / Corresponding Author

<sup>1</sup> Sakarya University, Faculty of Arts and Sci., Depart. of Mathematics, Sakarya, Turkey, [sersoy@sakarya.edu.tr](mailto:sersoy@sakarya.edu.tr)

<sup>2</sup> Sakarya University, Faculty of Arts and Sci., Depart. of Mathematics, Sakarya, Turkey, [hilal.polat2@ogr.sakarya.edu.tr](mailto:hilal.polat2@ogr.sakarya.edu.tr)

<sup>3</sup> Sakarya University, Faculty of Arts and Sci., Depart. of Mathematics, Sakarya, Turkey, [aysenur.turkoglu1@ogr.sakarya.edu.tr](mailto:aysenur.turkoglu1@ogr.sakarya.edu.tr)

## 1. INTRODUCTION

Let  $(X, \tau)$  be a topological space. The topology generated by the family of all compact saturated sets of  $X$  taken as the closed base is called de Groot dual (or co-compact) topology and denoted by  $\tau^d$ . A set  $A \subset X$  is said to be saturated if it is the intersection of open sets. In  $T_1$ -spaces every set is saturated. Hence the dual operator  $d$  coincides with the well-known compactness operator  $\rho$  of de Groot et al [1] and the dual operator  $d$  is known as de Groot dual. The idea of the dual topology appeared in [2] and this notion is treated systematically by [3-9].

It is known that the de Groot dual topology  $\tau^d$  is weaker than the original topology  $\tau$  and also it is compact, superconnected,  $T_1$  and non-Hausdorff [2]. Inspiring from this point an alternative topology for Minkowski space-time is proposed and it is mentioned that the de Groot dual topology may be regarded as more fundamental for the natural world than the Euclidean topology of Minkowski space-time in [6]

On the other hand, the theory of time scales, which goes back to its founder S. Hilger [10], is an area of mathematics that has recently received a lot of attention. Since then remarkable number of papers appeared in the theory [11, 12]. The time scale and its applications to dynamic equations are introduced by M. Bohner and A. Peterson in [13, 14]. Also, this theory can be found in [15, 16, 17] which summarize the basic notions. In the way of time scales, the results related to the set of real numbers or to the set of integers are revealed. The

Fell topology on the space of time scale for dynamic equations and the convergence of time scales under the Fell topology are studied in [18] and [19], respectively.

[8] has inspired the present study to execute the topological properties of a time scale with respect the de Groot dual

## 2. PRELIMINARIES

For the convenience of the reader, some common definitions and notations of the time scales calculus are given in this section.

**Definition 1.** *A time scale is an arbitrary nonempty closed subset  $\mathbb{T}$  of the real numbers  $\mathbb{R}$ . The set  $\mathbb{T}$  inherits the standard topology of  $\mathbb{R}$  [10].*

Examples of time scales include the real numbers  $\mathbb{R}$ , the natural numbers  $\mathbb{N}$ , the integers  $\mathbb{Z}$ , the Cantor set, and any finite union of closed intervals of  $\mathbb{R}$ .

**Definition 2.** *Let  $\mathbb{T}$  be a time scale. For any  $t \in \mathbb{T}$  the mappings  $\parallel$*

$\sigma, \rho: \mathbb{T} \rightarrow \mathbb{T}$ , such that

$$\sigma(t) = \inf \{s \in \mathbb{T} : s > t\} \text{ and}$$

$$\rho(t) = \sup \{s \in \mathbb{T} : s < t\}$$

*are called jump operators. In the case  $\mathbb{T}$  is bounded above, we denote the definition by  $\sigma(\max \mathbb{T}) := \max \mathbb{T}$  and hence  $\rho(\min \mathbb{T}) := \min \mathbb{T}$  if  $\mathbb{T}$  is bounded below, [15], [17].*

If  $\sigma(t) > t$ , we say that  $t$  is right-scattered, while if  $\rho(t) < t$  we say that  $t$  is left-scattered [15, 17]. Points that are both right-scattered and left-scattered are isolated. Also if  $t < \sup \mathbb{T}$  and  $\sigma(t) = t$ , then  $t$  is called right-dense, if  $t > \inf \mathbb{T}$  and  $\rho(t) = t$  then  $t$  is called left-dense. Points that are both right-dense and left-dense at the same time are called dense [15].

Finally, if  $f: \mathbb{T} \rightarrow \mathbb{R}$  is a function, then we define the function  $f^\sigma: \mathbb{T} \rightarrow \mathbb{R}$

$$f^\sigma(t) = f(\sigma(t))$$

for all  $t \in \mathbb{T}$  [15].

**Definition 3.** The mapping  $\mu: \mathbb{T} \rightarrow [0, \infty)$  such that  $\mu(t) := \sigma(t) - t$  is called graininess function [15].

**Example 1.** Let us consider the two examples  $\mathbb{T} = \mathbb{R}$  and  $\mathbb{T} = \mathbb{Z}$ .

i. If  $\mathbb{T} = \mathbb{R}$ , then we have for any  $t \in \mathbb{R}$

$$\sigma(t) = \inf \{s \in \mathbb{R} : s > t\} = \inf (t, \infty) = t$$

and similarly  $\rho(t) = t$ . Hence every point  $t \in \mathbb{R}$  is dense. The graininess function  $\mu$  is found as  $\mu(t) = 0$  for all  $t \in \mathbb{T}$ .

ii. If  $\mathbb{T} = \mathbb{Z}$ , then we have for any  $t \in \mathbb{Z}$

$$\sigma(t) = \inf \{s \in \mathbb{Z} : s > t\} = \inf \{t+1, t+2, \dots\} = t+1$$

and similarly  $\rho(t) = t-1$ . Hence every point  $t \in \mathbb{Z}$  is isolated. The graininess function  $\mu$  is concluded to be  $\mu(t) = 1$  for all  $t \in \mathbb{T}$  [15].

### 3. THE DE GROOT DUAL OF TIME SCALES

Let  $\mathfrak{F}$  be a closed topology base of the usual topological space of the real numbers  $\mathbb{R}$  and  $\mathfrak{F}^d$  be the collection of all compact sets in  $\mathbb{R}$ . Hence  $\mathfrak{F}^d$  becomes a closed topology base of the de Groot dual topological space on  $\mathbb{R}$  which will be denoted by  $\mathbb{R}^*$ . It is well known that  $\mathbb{R}$  is a non-compact,  $T_2$ -space. However,  $\mathbb{R}^*$  is compact, non-Hausdorff,  $T_1$ -space [2].

Let us denote the hyperspace of closed subsets by  $CL(\mathbb{R}) = \{\mathbb{T} \subset \mathbb{R} \mid \mathbb{T} \neq \emptyset \text{ and } \mathbb{T} \text{ is closed in } \mathbb{R}\}$ . Any subset  $\mathbb{T} \in CL(\mathbb{R})$  is a time scale (or measure chain) since the concept of time scale is introduced as arbitrary non-empty closed subset of  $\mathbb{R}$  [18, 19]. Then each time scale is compact in  $\mathbb{R}^*$ . A time scale needs not to be always finite in  $\mathbb{R}$ , however it is finite in the sense of compact in  $\mathbb{R}^*$ .  $\mathbb{R}^*$  has the usual topology of  $\mathbb{R}$  on every bounded time scale. On the other hand, topological properties of an unbounded time scale differ with respect to the de Groot dual topology.

**Theorem 1.** Let  $\mathbb{T}$  be a time scale. Then

$$cl_* \mathbb{T} = \begin{cases} \mathbb{T}, & \text{if } \sigma(\max \mathbb{T}) = \max \mathbb{T} \text{ and } \rho(\min \mathbb{T}) = \min \mathbb{T} \text{ in } \mathbb{R} \\ \mathbb{R}^*, & \text{if } \sigma(\max \mathbb{T}) \neq \max \mathbb{T} \text{ or } \rho(\min \mathbb{T}) \neq \min \mathbb{T} \text{ in } \mathbb{R} \end{cases}$$

where  $cl_* \mathbb{T}$  denotes closure of  $\mathbb{T}$  in  $\mathbb{R}^*$  and  $\sigma, \rho$  are jump operators.

*Proof.* If  $\sigma(\max \mathbb{T}) = \max \mathbb{T}$  and  $\rho(\min \mathbb{T}) = \min \mathbb{T}$ , then  $\mathbb{T}$  is bounded i.e., compact in  $\mathbb{R}$ . Therefore,  $\mathbb{T}$  is closed in  $\mathbb{R}^*$ . Hence  $cl_* \mathbb{T} = \mathbb{T}$ . Suppose that  $cl_* \mathbb{T} \neq \mathbb{R}^*$  when  $\sigma(\max \mathbb{T}) \neq \max \mathbb{T}$  or  $\rho(\min \mathbb{T}) \neq \min \mathbb{T}$ . Then  $\mathbb{T}$  is not dense in  $\mathbb{R}^*$  and there is a non-empty open set  $U$  in  $\mathbb{R}^*$  such that  $\mathbb{T} \cap U = \emptyset$ . Since  $\mathbb{R} \setminus U$  is a closed proper subset of  $\mathbb{R}^*$ , it is compact in  $\mathbb{R}$ . This means that  $\mathbb{R} \setminus U$  is bounded in  $\mathbb{R}^*$ . Thereby this contradicts with  $\mathbb{T}$  is unbounded and  $\mathbb{T} \subset \mathbb{R} \setminus U$ .

**Corollary 1.** *If a time scale unbounded in  $\mathbb{R}$ , then it is dense with respect to the de Groot dual topology.*

**Example 2.**  $\mathbb{T} = \mathbb{N}$  is nowhere dense in  $\mathbb{R}$  but it is dense in  $\mathbb{R}^*$  since it is unbounded. Also this implies that  $\mathbb{R}^*$  is separable.

Cantor set is an another example of time scale which is nowhere dense in  $\mathbb{R}$  and  $\mathbb{R}^*$ , since it is bounded in  $\mathbb{R}$ .

**Theorem 2.** *Let  $\mathbb{T}$  be a time scale. Then*

$$int_* \mathbb{T} = \begin{cases} int \mathbb{T}, & \text{if } \sigma(\max(\mathbb{S})) = \max(\mathbb{S}) \text{ and } \rho(\min(\mathbb{S})) = \min(\mathbb{S}) \\ \emptyset, & \text{if } \sigma(\max(\mathbb{R} \setminus \mathbb{T})) \neq \max(\mathbb{R} \setminus \mathbb{T}) \text{ or } \rho(\min(\mathbb{R} \setminus \mathbb{T})) \neq \min(\mathbb{R} \setminus \mathbb{T}) \end{cases}$$

Here,  $int_* \mathbb{T}$  denotes the interior of  $\mathbb{T}$  in  $\mathbb{R}^*$ ,

$\mathbb{S} = cl(\mathbb{R} \setminus \mathbb{T})$  and  $\sigma, \rho$  are jump operators.

*Proof.*

Assume that  $\sigma(\max(cl(\mathbb{R} \setminus \mathbb{T}))) = \max(cl(\mathbb{R} \setminus \mathbb{T}))$

and  $\rho(\min(cl(\mathbb{R} \setminus \mathbb{T}))) = \min(cl(\mathbb{R} \setminus \mathbb{T}))$ . Then

$cl(\mathbb{R} \setminus \mathbb{T})$  is bounded and it is compact in  $\mathbb{R}$  since it is also closed in  $\mathbb{R}$ . Thus it is closed in  $\mathbb{R}^*$ . Therefore  $\mathbb{R} \setminus cl(\mathbb{R} \setminus \mathbb{T}) = int \mathbb{T}$  is an open set in  $\mathbb{R}^*$  and  $int_* \mathbb{T} = int \mathbb{T}$ . On the other hand, suppose that  $int_* \mathbb{T}$  is non-empty subset of  $\mathbb{R}^*$  when  $\sigma(\max(\mathbb{R} \setminus \mathbb{T})) \neq \max(\mathbb{R} \setminus \mathbb{T})$  or  $\rho(\min(\mathbb{R} \setminus \mathbb{T})) \neq \min(\mathbb{R} \setminus \mathbb{T})$  which means that  $\mathbb{R} \setminus \mathbb{T}$  is unbounded. Then  $\mathbb{R} \setminus int_* \mathbb{T} \neq \mathbb{R}$  shows that  $\mathbb{R} \setminus int_* \mathbb{T}$  is a proper closed subset of  $\mathbb{R}^*$ . Hence  $\mathbb{R} \setminus int_* \mathbb{T}$  is compact in  $\mathbb{R}$  i.e., it is bounded in  $\mathbb{R}$ . Besides it is known  $\mathbb{R} \setminus \mathbb{T} \subset \mathbb{R} \setminus int_* \mathbb{T}$ .  $\mathbb{R} \setminus int_* \mathbb{T}$  is bounded however  $\mathbb{R} \setminus \mathbb{T}$  is unbounded. This is a contradiction.

**Corollary 2.** *If the closure of complement of a time scale is unbounded in  $\mathbb{R}$ , it has empty interior with respect to the de Groot dual topology.*

**Example 3.**  $\mathbb{T} = [0, \infty)$  is a time scale. Since  $(-\infty, 0]$  is unbounded in  $\mathbb{R}$ ,  $\mathbb{T}$  has no interior in  $\mathbb{R}^*$ .

**Theorem 3.**

$$\partial_* \mathbb{T} = \begin{cases} \mathbb{T}, & \text{if } \mathbb{T} \text{ is bounded in } \mathbb{R}, \\ cl(\mathbb{R} \setminus \mathbb{T}), & \text{if } cl(\mathbb{R} \setminus \mathbb{T}) \text{ is bounded in } \mathbb{R}, \\ \mathbb{R}^*, & \text{if } \mathbb{T} \text{ and } \mathbb{R} \setminus \mathbb{T} \text{ are unbounded in } \mathbb{R}. \end{cases}$$

Here,  $\partial_* \mathbb{T}$  denotes the boundary of  $\mathbb{T}$  in  $\mathbb{R}^*$ .

*Proof.* Let time scale  $\mathbb{T}$  be bounded in  $\mathbb{R}$ . According to Theorem 1,  $cl_* \mathbb{T} = \mathbb{T}$ . Also,  $cl_*(\mathbb{R} \setminus \mathbb{T}) = \mathbb{R}^*$  since  $\mathbb{R} \setminus \mathbb{T}$  is unbounded. Therefore  $\partial_* \mathbb{T} = cl_* \mathbb{T} \cap cl_*(\mathbb{R} \setminus \mathbb{T}) = \mathbb{T}$ . Similarly, if we call  $cl(\mathbb{R} \setminus \mathbb{T}) = \mathbb{S}$ , then  $\mathbb{S}$  is a time scale



since it is closed in  $\mathbb{R}$ . Again, by virtue of Theorem 3.1 when  $\mathbb{S}$  is bounded in  $\mathbb{R}$ ,  $cl_*(\mathbb{S}) = \mathbb{S}$  and  $cl_*(\mathbb{R} \setminus \mathbb{S}) = \mathbb{R}^*$ . It is easily seen that  $\partial_*\mathbb{T} = \mathbb{S}$ .

If the time scale  $\mathbb{T}$  and its complement are unbounded sets in  $\mathbb{R}$  then as a direct consequence of Theorem 1 and 2, we get  $\partial_*\mathbb{T} = cl_*\mathbb{T} \setminus int_*(\mathbb{T}) = \mathbb{R}$ .

**Corollary 3.** *If  $\partial\mathbb{T} = \partial_*\mathbb{T}$ , then the time scale  $\mathbb{T}$  is bounded in  $\mathbb{R}$  and the set  $\mathbb{R} \setminus \mathbb{T}$  is dense in  $\mathbb{R}$ .*

**Example 4.** *Cantor set is a bounded time scale and its complement is dense. Then its boundary is the same in both  $\mathbb{R}$  and  $\mathbb{R}^*$*

**Theorem 4.** *The de Groot dual topology on a time scale is finer the subspace topology induced from the de Groot dual of usual topology of real numbers to the time scale.*

*Proof.* Let  $\mathbb{T}^*$  denotes the de Groot dual space of  $\mathbb{T}$  where  $\mathbb{T}$  inherits the usual topology of  $\mathbb{R}$  and  $\hat{\mathbb{T}}$  be a set with relative topology induced by  $\mathbb{R}^*$ . If  $A$  is a closed proper subset of  $\hat{\mathbb{T}}$ , then there exists a proper closed subset  $F$  in  $\mathbb{R}^*$  such that  $A = \mathbb{T} \cap F$ . Then  $F$  is compact in  $\mathbb{R}$ . Thus  $A = \mathbb{T} \cap F$  is compact in  $\mathbb{R}$ . This implies that  $A$  is closed in  $\mathbb{T}^*$ . On the other hand if  $A$  is closed in  $\mathbb{T}^*$  then it is compact, that is, closed in  $\mathbb{T}$ . There exists a proper closed subset  $F$  in  $\mathbb{R}$  such that  $A = \mathbb{T} \cap F$  and  $F$  is compact in  $\mathbb{T}^*$ . By the way  $A = \mathbb{T} \cap F$  is closed in  $\hat{\mathbb{T}}$ .

**Example 5.** *Let us consider the time scale  $\mathbb{Z} \subset \mathbb{R}$ . It is well known that the subspace topology on  $\mathbb{Z}$*

*is the discrete topology. Then the de Groot dual space  $\mathbb{Z}^*$  is the set of integers with co-finite topology.*

**Corollary 4.** *The de Groot dual topology on a bounded time scale coincides with the subspace topology induced from the de Groot dual of usual topology of real numbers to the time scale.*

**Theorem 5.** *If  $\sigma(\max\mathbb{T}) \neq \max\mathbb{T}$  or  $\rho(\min\mathbb{T}) \neq \min\mathbb{T}$  is satisfied for a time scale  $\mathbb{T}$  in  $\mathbb{R}$ , then  $\mathbb{T}$  is connected in  $\mathbb{R}^*$ .*

*Proof.* Let  $\sigma(\max\mathbb{T}) \neq \max\mathbb{T}$  or  $\rho(\min\mathbb{T}) \neq \min\mathbb{T}$  i.e.,  $\mathbb{T}$  be unbounded time scale in  $\mathbb{R}$ . Suppose that  $\mathbb{T}$  is not connected in  $\mathbb{R}^*$ . There are closed sets  $F$  and  $K$  in  $\mathbb{R}^*$  such that  $(F \cap \mathbb{T}) \cup (K \cap \mathbb{T}) = \mathbb{T}$ ,  $(F \cap \mathbb{T}) \neq \emptyset$  and  $(K \cap \mathbb{T}) \neq \emptyset$ . Since the sets  $F$  and  $K$  are closed proper subsets of  $\mathbb{R}^*$ , they are bounded sets in  $\mathbb{R}$ . Thus the sets  $(F \cap \mathbb{T})$  and  $(K \cap \mathbb{T})$  are bounded subsets  $\mathbb{R}$  and this contradicts with unboundedness of  $\mathbb{T}$ .


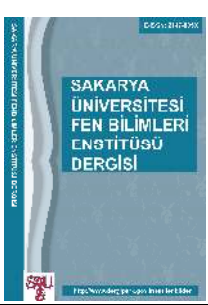
On the other hand if  $\mathbb{T}$  is an interval in  $\mathbb{R}$ , then it is connected  $\mathbb{R}$  and since the usual topology of  $\mathbb{R}$  is stronger than its de Groot dual is also connected in  $\mathbb{R}^*$ .

**Corollary 5.** *If a time scale  $\mathbb{T}$  is an interval or unbounded in  $\mathbb{R}$ , then it is connected in  $\mathbb{R}^*$*

## REFERENCES

- [1] J. de Groot, G.E. Strecker and E. Wattel, The compactness operator in general topology, in: *Proceedings of the Second Prague*

- Topological Symposium*, Prague, pp. 161–163, 1966.
- [2] J. de Groot, An isomorphism principle in general topology, *Bull. Amer. Math. Soc.*, 73, pp. 465–467, 1967.
- [3] R. Kopperman, Asymmetry and duality in topology, *Topology Appl.*, 66 (1), pp. 1–39, 1995.
- [4] M. M. Kovár, At most 4 topologies can arise from iterating the de Groot dual, *Topology Appl.*, 130 (1), pp. 175–182, 2003.
- [5] M. M. Kovár, On iterated de Groot dualizations of topological spaces, *Topology Appl.*, 146 (147), pp. 83–89, 2005.
- [6] M. M. Kovár, A new causal topology and why the universe is co-compact, *arXiv:1112.0817* [math-ph], 2013.
- [7] J. D. Lawson and M. Mislove, Problems in domain theory and topology, in: J. Van Mill, G.M. Reed (Eds.), *Open Problems in Topology*, North-Holland, Amsterdam, pp. 349–372, 1990.
- [8] N. Liden, k-Spaces, Their Anti-spaces and Related Maps, Washington Uni., Phd Thesis, 1973.
- [9] T. Yokoyama, A counterexample for some problem for de Groot dual iterations. *Topology Appl.* 156(13), pp. 2224–2225, 2009.
- [10] S. Hilger, Ein Maßkettenkalkül mit Anwendung auf Zentrumsmannigfaltigkeiten, Ph.D. Thesis, Universität Würzburg, Würzburg, 1988.
- [11] B. Aulbach and S. Hilger, A unified approach to continuous and discrete dynamics, *Qualitative Theory of Differential Equations* (Szeged, 1988), *Colloq. Math. Soc. Janos. Bolyai*, North Holland, Amsterdam, pp.37–56, 1990.
- [12] S. Hilger, Analysis on measure chains—a unified approach to continuous and discrete calculus, *Results Math.*, 18, no. 1-2, pp. 18–56, 1990.
- [13] M. Bohner and A. Peterson, *Dynamic equations on time scale. An introduction with applications*, Birkhauser, Boston, 2001
- [14] M. Bohner and A. Peterson, *Advances in dynamic equations on time scales*. Birkhauser, Boston, 2003.
- [15] R. P. Agarwal and M. Bohner, Basic calculus on time scale and some of its applications, *Results Math.*, 35, no. 1-2, pp. 3–22, 1999.
- [16] G. Sh. Guseinov, Integration on time scale, *J. Math. Anal. Appl.*, 285, pp.107-127. 2003.
- [17] T. V. Gray, Opial’s inequality on time scales and an application, Georgia Southern University, Electronic Theses & Dissertations, (2007), Paper 652.
- [18] N. Esty and S. Hilger, Convergence of time scales under the fell topology, *J. Difference Equ. Appl.* 15, no. 10, pp. 1011–1020, 2009.
- [19] R. Oberste-Vorth, The Fell topology on the space of time scale for dynamic equations, *Adv. Dyn. Syst. Appl.*, 3, no. 1, pp. 177–18, 2008.

	<b>SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ</b> <b>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</b>		
	<b>e-ISSN: 2147-835X</b> <b>Dergi sayfası: <a href="http://dergipark.gov.tr/saufenbilder">http://dergipark.gov.tr/saufenbilder</a></b>		
	<u>Geliş/Received</u> 22-02-2017 <u>Kabul/Accepted</u> 01-08-2017	<u>Doi</u> 10.16984/saufenbilder.293313	

## Covalent Immobilization of $\alpha$ -Amylase from Thermophilic *Geobacillus sp.* TF14 on Chitosan Beads

Şaban Keskin<sup>\*1</sup>, Nagihan Sağlam Ertunga<sup>2</sup>, Kadriye İnan Bektaş<sup>3</sup>

### ABSTRACT

In this study,  $\alpha$ -amylase formerly purified from *Geobacillus sp.* TF14 strain was covalently immobilized onto chitosan beads. Chitosan beads were prepared by dissolving chitosan powder in 5% acetic acid solution and by addition dropwise to 1 M NaOH solution. The consisted beads were washed to remove excessive amount of NaOH. Immobilization was carried out in two steps. Firstly, chitosan beads were activated by reacting with 2.5% Glutaraldehyde solution. Next, activated chitosan beads were mixed with enzyme solution to complete immobilization. Biochemical characterization of immobilized  $\alpha$ -amylase was also carried out. It was found that immobilized  $\alpha$ -amylase achieved maximum activity at pH 9.00 and the enzyme was quite stable at this pH over a period of 48 h. Temperature optimum of the enzyme was determined as 95 °C. It was also determined that the enzyme protected 50% of its initial activity after incubation of 48 h at this temperature. While  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  and EDTA almost completely inhibited the enzyme, other metal ions showed inhibitory effects at different ratio. In the presence of some detergents the enzyme conserved its initial activity. It can be concluded that the immobilized  $\alpha$ -amylase may find application in many fields of starch based industries.

**Keywords:**  $\alpha$ -Amylase, Immobilization, Chitosan, Characterization, *Geobacillus sp.*

### Termofilik *Geobacillus sp.* TF14'ten saflaştırılan $\alpha$ -Amilaz enziminin Kitosan boncuklara kovalent immobilizasyonu

### ÖZ

Bu çalışmada, daha önce *Geobacillus sp.* TF14'den saflaştırılmış  $\alpha$ -amilaz enzimi, kitosan boncuklara kovalent olarak immobilize edildi. Kitosan boncuklar, toz haldeki kitosanın % 5'lik asetik asit çözeltisinde çözülmesi ve 1 M NaOH çözeltisine damla damla eklenmesiyle elde edildi. Daha sonra boncuklar NaOH'in fazlasının giderilmesi için ard arda saf su ile yıkandı. Immobilizasyon iki aşamada gerçekleştirildi. Öncelikle, % 2,5 Gluteraldehit çözeltisi ile reaksiyona sokularak kitosan boncuklar aktive edildi. Aktive edilmiş kitosan boncuklar immobilizasyonun tamamlanması için enzim çözeltisi ile karıştırıldı. Immobilize edilen  $\alpha$ -amilazın biyokimyasal karakterizasyonu da gerçekleştirildi. Immobilize  $\alpha$ -amilazın pH 9,00'da maksimum aktiviteye ulaştığı ve enzimin 48 saatlik bir sürede bu pH'da oldukça kararlı olduğu tespit edildi. Immobilize enzimin optimum sıcaklık değeri 95 °C olarak belirlendi. Enzimin, bu sıcaklıkta 48 saat inkübasyon işleminden sonra başlangıçtaki aktivitesinin % 50'sini koruduğu tespit edildi.  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  ve EDTA'nın immobilize enzim aktivitesini neredeyse tamamen inhibe ettiği, diğer metal iyonlarının farklı oranlarda inhibisyona neden olduğu belirlendi. Bazı deterjanlar varlığında enzimin aktivitesini koruduğu tespit edildi. Immobilize edilen  $\alpha$ -amilazın nişasta esaslı birçok sanayi alanında kullanılabileceği sonucuna varılabilir.

**Anahtar Kelimeler:**  $\alpha$ -Amylase, Immobilizasyon, Kitosan, Karakterizasyon, *Geobacillus sp.*

<sup>1</sup> Yazar 1 Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü

<sup>2</sup> Yazar 2 Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü

<sup>3</sup> Yazar 3 Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Fakültesi, Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü

## 2. MATERIAL AND METHODS

### 1. INTRODUCTION

Microbial enzymes and their applications in various industrial processes are of great importance due to their unique properties as higher reaction rates, reaction specificity and regulation capacity [1]. Hydrolases are the major class of enzymes dominated the market because of their industrial importance. They have a major application area of hydrolyzing biopolymers such as starch, pectin, cellulose and proteins [2].  $\alpha$ -Amylases (E.C 3.2.1.1) are extracellular, endo acting enzymes that hydrolyze  $\alpha$ -1, 4-glycosidic linkages in starch yielding linear and branched oligosaccharides in different length. Thermostable  $\alpha$ -amylases are essential for starch industry in starch saccharification and liquefaction process.  $\alpha$ -Amylases have application not only in starch hydrolysis but also in several industrial process such as textile, paper, detergent, fermentation, pharmaceutical, sugar and bakery [3].

One of the main problems of enzyme usage in industry is low stability of enzymes at harsh reaction conditions. Despite of their unique catalytic properties, their stabilities need to be improved for industrial applications. Immobilization is one of the most exploited ways for improving the stability of enzymes. It is stated that immobilized enzymes may exhibit much better functional properties than the corresponding soluble forms including possible increase in stability, good catalytic activity, easier product and enzyme recovery, continuous operation of enzymatic processes, convenience in handling, reusability and reduced susceptibility to microbial contamination [4, 5].

Main scope of this study was the immobilization of formerly purified  $\alpha$ -amylase [6] onto Chitosan beads. Biochemical characterization of immobilized enzyme was also carried out. Industrial application potential of immobilized enzyme was also discussed by comparing biochemical properties of free and immobilized enzyme.

### 2.1. Materials

Chitosan powder, NaOH, Acetic acid, Soluble starch, DNS (3,5 dinitrosalicylic acid), Glutaraldehyde, disodium hydrogen phosphate, Tris and Glycine were purchased from Sigma Aldrich. Ultra pure water was supplied by using Milipore pure water system.  $\alpha$ -Amylase was formerly purified from *Geobacillus* sp. TF14. All other chemicals were of analytical grade.

### 2.2. Preparation of Chitosan beads

Chitosan beads were prepared according to Rodrigues and co-worker's method [7]. Briefly, 2 g of chitosan powder was dissolved in 5% acetic acid solution. This solution was transferred into a chromatography column and added dropwise into the 1M NaOH solution. The composed beads were filtered and washed with pure water to remove excess amount of NaOH.

### 2.3. Modifying Chitosan Beads by Glutaraldehyde

Prepared chitosan beads were suspended into 50 mM pH 8.00 Tris-HCl buffer including 2.5% glutaraldehyde solution. The suspension was gently mixed for 4 h at room temperature to complete the reaction between chitosan beads and glutaraldehyde. At the end of the period chitosan beads were filtered and washed with pure water to remove excessive amount of glutaraldehyde [8].

### 2.4. Immobilization of $\alpha$ -Amylase onto Chitosan Beads

Formerly purified  $\alpha$ -amylase from *Geobacillus* sp. TF14 [6] was added on to glutaraldehyde activated chitosan beads suspended in 50 mM pH 8.00 Tris-HCl buffer. Immobilization was carried out at room temperature for 12 h. At the end of the reaction period beads were filtered and washed with 50 mM pH 8.00 Tris-HCl buffer. Filtrate (washing solution) was collected and the amount of unbound protein was determined by using Bradford's dye binding method [9]. The yield of immobilization was calculated with the following equation;

$$\text{Immobilization Yield} = [(A-B)/A] \times 100,$$

Where A is the initial protein (mg), B is the total unbound protein (mg) [10].

## 2.5. Characterization of Immobilized $\alpha$ -Amylase

Characterization assays were given by means of three separate experiments.  $\pm$  Deviations are given on the graphs. Amylase activity assay was performed spectrophotometrically according to DNS method [10]. One unit (U) of enzyme activity was defined as the amount of enzyme that liberated 1  $\mu$ M of reducing sugar as glucose equivalents in 1 min under the assay conditions.

### 2.5.1. The Effect of pH on Enzyme Activity and pH Stability

In order to determine the optimum pH, activity assays were conducted with immobilized enzyme by using 50 mM McIlvaine buffers between pH 3.00 to pH 8.00 and 50 mM Glycine-NaOH buffers between pH 9.00 to pH 11.00. Relative activity was calculated by considering the highest activity as 100% [7]. pH stability of immobilized enzyme was determined for pH 6.00 and 9.00 by the time course. For this, immobilized enzyme was separately mixed with pH 6.00 and 9.00 buffers in five different Eppendorf tubes and kept at room temperature. Activity assays were carried out after incubation of 6, 12, 24 and 48 h and results were calculated by comparing with non-incubated enzyme activities [5].

### 2.5.2. Optimum Temperature and Thermal Stability

To determine optimum temperature, activity assays were carried out at different temperatures ranging from 65 to 105 °C at optimal conditions. Results were calculated as relative activity by considering the highest activity as 100 %. Thermal stability of immobilized  $\alpha$ -amylase was determined by incubating the enzyme immobilized beads at 75 °C and 95 °C in Eppendorf tubes separately. After the incubation of 6, 12, 24 and 48 h, the tubes were rapidly cooled to room temperature and enzyme activities were determined at standard assay conditions. Results were calculated by comparing with non-incubated enzyme activity [5].

### 2.5.3. Determination of Kinetic Parameters

Kinetic parameters of immobilized  $\alpha$ -amylase were obtained by measuring the rate of starch hydrolysis at various substrate concentrations in the standard reaction mixture ranging from 0.25 mg/mL to 25 mg/mL. The Michaelis–Menten

constant ( $K_m$ ) and maximum velocity ( $V_{max}$ ) values were determined from the Lineweaver–Burk plot [11].

### 2.5.4. Effect of Some Chemicals on Enzyme Activity

The effect of metal ions on the enzyme activity was separately investigated by adding  $Cl^-$  salt solutions of  $Ca^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  ions and EDTA directly to the standard reaction mixture in a final concentration of 5 mM. The effect of SDS, Triton X100, Triton X114 and Tween 20 on enzyme activity at a final concentration of 1% was also determined. Enzyme activity determined in the absence of chemicals was defined as 100% [6].

### 2.5.5. Reusability of Immobilized Enzyme

The reusability of immobilized amylase was studied for 8 cycles in standard assay conditions with 10 mg/mL of starch as the substrate. After each activity measurement, the immobilized enzymes were recovered by fast centrifugation and washed with buffer solution for use in second cycle and so on. Results were calculated as relative activity by comparing with the first cycle starch hydrolysis [5].

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

### 3.1. Immobilization of $\alpha$ -Amylase on Chitosan Beads

Chitosan beads were used as solid support for covalent immobilization of  $\alpha$ -amylase. Purified  $\alpha$ -amylase (4.36 mg) was added into chitosan beads suspended in 50 mM pH 8.00 Tris-HCl buffer. After 12 h of reaction beads were filtered and washed with the same buffer. Filtrate was collected and total unbound protein content was determined as 2.63 mg. Immobilization yield was calculated as 39%.

### 3.2. Effect of pH on Enzyme Activity and pH Stability

To determine the optimum pH of immobilized enzyme, activity assays were carried out at different pHs ranging from 3.00 to 11.00. Results were calculated as relative activity. The pH activity profile of immobilized enzyme was given

in Figure 1A. It can be seen from the figure that optimum pH of the immobilized enzyme remained the same but the activity of the enzyme around neutral pHs was highly increased. Similar results were reported in literature [12, 13]. It is stated that the optimum pH may undergo apparent shifts after the immobilization as the alteration of side chain ionization around the active site [14, 15].

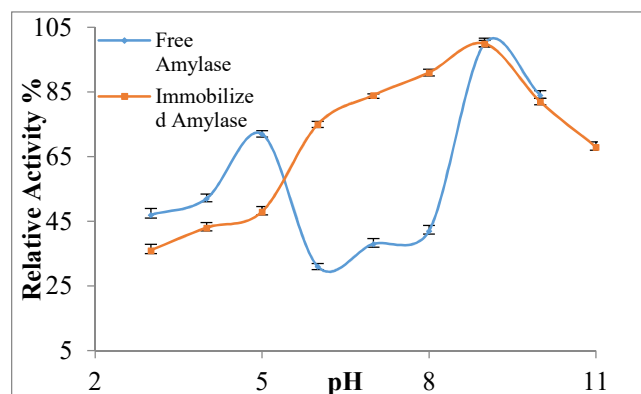


Figure 1 A: Effect of pH on Enzyme Activity

The pH stability of immobilized enzyme was also examined and it was found that immobilized enzyme was more stable at pH 9.00 than at pH 6.00 (Figure 1B). Chitosan immobilized  $\alpha$ -amylase retained 85% and 65% of its starting activity at pH 9.00 after 12 and 48 h of incubation respectively. Free enzyme retained only 50% of its initial activity after incubation of 48 h at pH 9.00 [6]. These results clearly show that immobilization enhanced the pH stability of the enzyme.

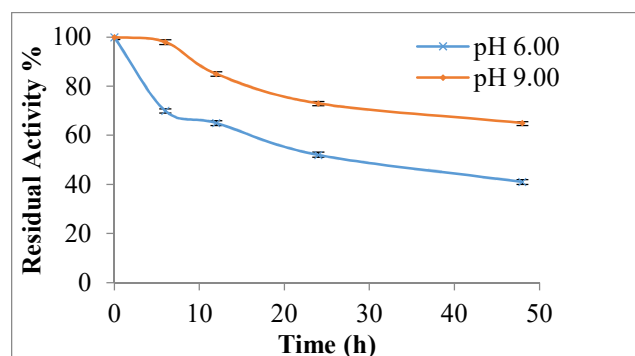


Figure 1B: pH Stability of Immobilized  $\alpha$ -Amylase

### 3.3. Optimum Temperature and Thermal Stability

The effect of temperature on the immobilized enzyme activity was determined by measuring its activity at different temperatures ranging 65 to 105 °C. Results were calculated as relative activity and given in Figure 2A. It was found that

temperature optimum of the  $\alpha$ -amylase was shifted from 75 °C to 95 °C after the immobilization. This result quite consistent with the fact that immobilization is the one way of improving the operational conditions of the enzymes [16]. Kahraman *et al.* reported that temperature optima of  $\alpha$ -amylase shifted from 30 to 50 °C after immobilization on glass beads [17]. El-Banna *et al.* reported that 20 °C increment of temperature optima was achieved both for Dowex and Ca-Alginate immobilized  $\alpha$ -amylases [18].

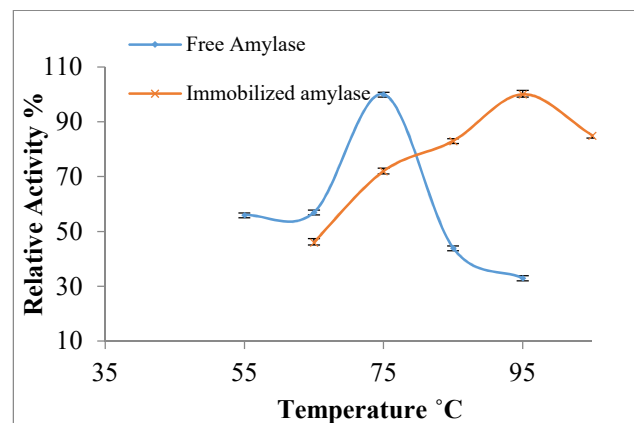


Figure 2 A: Effect of Temperature on Enzyme Activity

Thermal stability of the immobilized enzyme was also tested and results were given in Figure 2B. It was found that the immobilized  $\alpha$ -amylase conserved around 50% of its initial activities after 48 h of incubation at 75 and 95 °C. It was previously found that purified  $\alpha$ -amylase was highly thermostable and preserved nearly all its starting activity at 90 °C for 48 h [6]. It was reported that  $\alpha$ -amylase from *Bacillus subtilis* separately immobilized on Dowex and chitin lost more than half of its initial activity after incubation at 60 °C for 1 h [18]. Chen *et al.* reported that  $\alpha$ -amylase immobilized on NIPAAm matrix retained 46% of initial activity after incubation at 70 °C for 35 min [19]. It can be concluded from these results that immobilization of purified  $\alpha$ -amylase on chitosan beads barely enhanced the heat stability of the enzyme and this result was much better than some of the other results reported in literature in terms of heat stability.

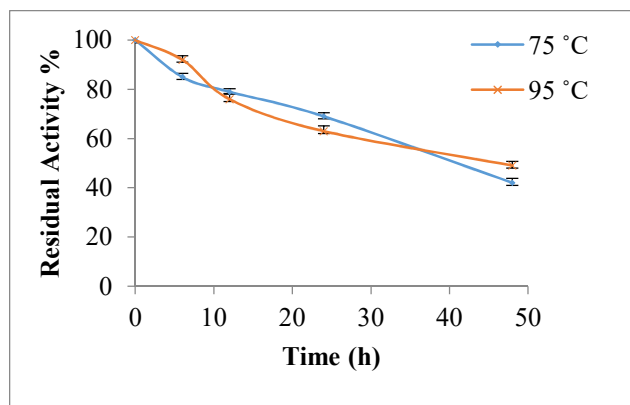


Figure 2 B: Thermal Stability of the Immobilized  $\alpha$ -Amylase

### 3.4. Determination of Kinetic Parameters

Kinetic parameters of immobilized  $\alpha$ -amylase were determined by conducting activity assays at different soluble starch concentrations ranging from 0.25 mg/mL to 25 mg/mL. Substrate saturation graphic of immobilized  $\alpha$ -amylase represents typical Michaelis-Menten reaction rate for the hydrolysis of soluble starch.  $K_m$  and  $V_{max}$  values for immobilized enzyme were determined from the Lineweaver–Burk plot as 0.526 mg/mL and 526.316 U/mg respectively (Figure 3).  $V_{max}$  and  $K_m$  values of free enzyme were calculated formerly as 5000 U/mg and 3.5 mg/mL [6]. Decreasing  $V_{max}$  value with immobilization may be due to the steric hindrance of solid support.

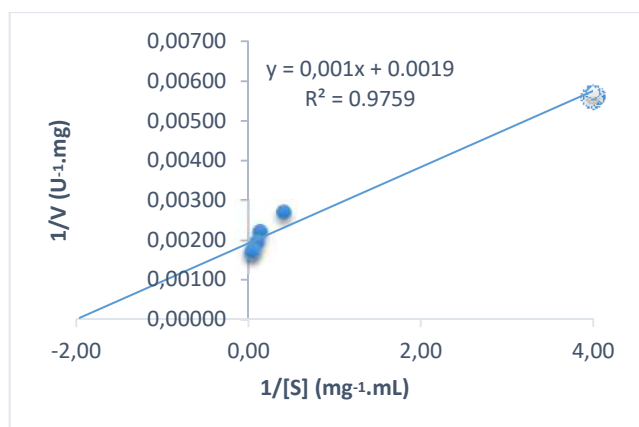


Figure 3: Lineweaver–Burk Plots of Starch Hydrolysis

### 3.5. Effect of Some Chemicals on Enzyme Activity

The effect of various metal ions and some detergents on immobilized  $\alpha$ -amylase was determined. It was found that  $Mn^{2+}$  and  $Co^{2+}$  completely inhibited immobilized  $\alpha$ -amylase whereas all other tested metal ions showed lower inhibitory effect. It was also found that only  $Fe^{3+}$  activated immobilized  $\alpha$ -amylase (Table 1). The effect of some detergents was also tested and it

was found that immobilized  $\alpha$ -amylase conserved its initial activity in the presence of 1 % detergent concentrations. These results clearly showed that immobilization enhanced the stability of the enzyme in the presence of detergents.

Table 1: Effect of Some Metal Ions and Detergent on Immobilized  $\alpha$ -Amylase

Chemical	Relative Activity % (Immobilized enzyme)	Relative Activity %* (Free Enzyme)
None (Control)	100	100
$Ca^{2+}$	70	173
$Co^{2+}$	6	47
$Cu^{2+}$	59	4
$Fe^{3+}$	130	58
$Hg^{2+}$	60	49
$Mg^{2+}$	25	37
$Mn^{2+}$	2	2
$Ni^{2+}$	41	65
$Zn^{2+}$	95	52
EDTA	7	90
Triton X100	108	48
Triton X114	124	45
Tween 20	103	52
SDS	83	55

\*Relative activity % for free enzyme was obtained from the reference 6.

### 3.6. Reusability of Immobilized Enzyme

Applications of enzymes at industrial scale are possible in case they are stabilized against harsh reaction conditions. Immobilization is the one way of stabilization of enzymes [16] and enables using enzymes several times. The reusability of immobilized amylase was studied for 8 cycles in standard assay conditions with 10 mg/mL of starch as the substrate. The activity observed after each cycle was compared with initial activity,

considering that it was 100%. After 6 cycles the immobilized  $\alpha$ -amylase conserved nearly all of its initial activity (Figure 4). At the end of 8 cycle 50% of initial activity was conserved. Chen *et al.* reported 46% decrease of initial activity after 12 cycles [19] and Sharma *et al.* reported 22% decrease of initial activity after 6 run [20]. Singh *et al.* reported 40% decrease of initial activity after 30 cycles for commercial  $\alpha$ -amylase immobilized on NIPAAm film [5]. It is clear that immobilized  $\alpha$ -amylase is quite stable in terms of reuse and this result indicates that immobilized  $\alpha$ -amylase may be favorable for using continuous process.

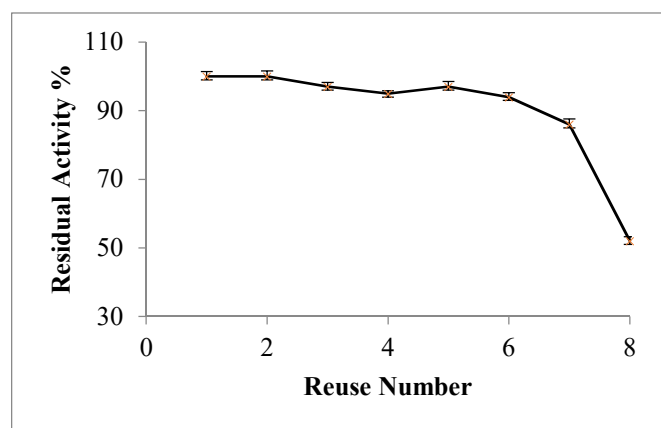


Figure 4: Reusability of Immobilized  $\alpha$ -Amylase

#### 4. CONCLUSION

In this study covalent immobilization of  $\alpha$ -amylase purified from *Geobacillus* sp. TF14 on chitosan beads and biochemical characterization of immobilized enzyme was reported. Immobilized enzyme was active and stable at basic pHs. Additionally, it was highly active in the presence of some surfactants. These results shows that immobilized  $\alpha$ -amylase may be a candidate for detergent industry. Thermal stability of the enzyme was highly enhanced after immobilization. This property is very important in starch hydrolysis processes. Immobilization also contributed to reuse of enzyme for several times making it possible to use in continuous processes for starch hydrolysis.

#### Acknowledgment


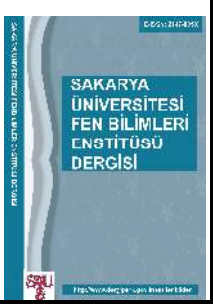
We gratefully appreciate the financial support of this work with project code of 11549 by KTÜ-BAP.

#### 5. REFERENCES

- [1]. Jose L.Adrio and Arnold. L. Demain, «Microbial Enzymes: Tools for Biotechnological Processes,» *Biomolecules*, cilt 4, no. 1, pp. 117-139, 2014.
- [2]. Adler-Nissen Jens, «Limited Enzymatic Degredation of proteins: A new aproach in the industrial application of hydrolases,» *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, cilt 32, no. 1, pp. 138-156, 1982.
- [3]. Archana Sharma and T. Satyanarayana, «Microbial Acid Stable  $\alpha$ -amylases: Characteristics, Genetic Engineering and Aplications,» *Process Biochemistry*, cilt 48, no. 2, pp. 201-211, 2013.
- [4]. Cesar Mateo, Jose M. Palomo, Gloria Fernandez-Lorente, Jose M. Guisan and Roberto Fernandez-Lafuente, «Improvement of enzyme activity, stability and selectivity via immobilization techniques,» *Enzyme and Microbial Technology*, cilt 40, no. 6, pp. 1451-1463, 2007.
- [5]. Singh K, Srivastava G, Talat M, Srivastava O. N. and Kayastha A. M., « $\alpha$ -Amylase immobilization onto functionalized graphene nanosheets as scaffolds: Its characterization, kinetics and potential applications in starch based industries,» *Biochemistry and Biophysics*, cilt 3, pp. 18-25, 2015.
- [6]. Şaban KESKİN, *Termofilik Geobacillus sp.TF14'ten Endüstriyel Öne me Sahip  $\alpha$ -Amilazın Saflaştırılması, İmmobilizasyonu ve Karakterizasyonu, Doktora tezi*, Trabzon: Fen Bilimleri Enstitüsü, Karadeniz Teknik Üniversitesi, 2015.
- [7]. Rodrigues D. S., Mendes A. A., Adriano W. S., Gonçalves L. R. B. and Giordano R. L.C., «Multipoint covalent immobilization of microbial lipase on chitosan and agarose activated by different methods,» *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, cilt 51, pp. 100-109, 2008.
- [8]. Lorena B., Fernando L-G., Aurelio H., Noelia A-M., Gisela D-O. C. M., Roberto F-L. and Jose M.G., «Different mechanisms of protein immobilization on glutaraldehyde activated support: Effect of support activation and immobilization conditions,» *Enzyme and Microbial Technology*, cilt 39, pp. 877-882, 2006.



- [9]. M. M. Bradford, «Rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding,» *Analytical Biochemistry*, cilt 72, pp. 248-254, 1976.
- [10]. Kapish G., Asim K. J., Sandeep K. and Mithu M., «Immobilization of  $\alpha$ -amylase and amyloglucosidase onto ion-exchange resin beads and hydrolysis of natural starch at high concentrations,» *Bioprocess Biosyst Eng*, cilt 36, pp. 1715-1724, 2013.
- [11]. Lineweaver H. and Burk D., «The Determination of Enzyme Dissociation Constants,» *Journal of the American Chemical Society*, cilt 56, no. 3, pp. 658-666, 1934.
- [12]. Hasirci N., Aksoy S. and Tunturk H., «Activation of poly(dimer acid-co-alkyl polyamine) particles for covalent immobilization of  $\alpha$ -amylase,» *Reactive & Functional Polymers*, cilt 66, pp. 1546-1551, 2006.
- [13]. Zhongjie W., Wei Q., Mengfan W., Yuefei W., Rongxin S. and Zhimin H., «Chelate immobilization of amylase on metal ceramic powder : Preparation, characterization and application,» *Biochemical Engineering Journal*, cilt 77, pp. 190-197, 2013.
- [14]. Gashtasbi F., Ahmadian G. and Noghab K. A., «New insights into the effectiveness of  $\alpha$ -amylase enzyme presentation on the Bacillus subtilis spore surface by adsorption and covalent immobilization,» *Enzyme and Microbial Technology*, cilt 64, no. 65, pp. 17-23, 2014.
- [15]. Sachin Talekar and Sandeep Chavare, «Optimization of immobilization of  $\alpha$ -amylase in alginate gel and its comparative biochemical studies with free  $\alpha$ -amylase,» *Recent Research in Science and Technology*, cilt 4, no. 2, pp. 01-05, 2012.
- [16]. Padma V. I. and Laxmi A., «Enzyme stability and stabilization Aqueous and non-aqueous environment,» *Process Biochemistry*, cilt 43, pp. 1019-1032, 2008.
- [17]. Kahraman M. V., Bayramoğlu G., Kayaman A.N. and Güngör A., « $\alpha$ -amylase immobilization on functionalized glass beads by covalent attachment, » *Food Chemistry*, cilt 104, pp. 1385–1392, 2007.
- [18]. El-Banna T. E., Abdel-Aziz A. A., Abou-Dobara M. I. and Ibrahim R. I., «Production and immobilization of  $\alpha$ -amylase from *Bacillus subtilis*, » *Pakistan J. of Biological Sciences*, cilt 10, no. 12, pp. 2039-2047, 2007.
- [19]. Chen J. P., Chu D. H. and Sun Y. M., «Immobilization of  $\alpha$ -Amylase to Temperature Responsive Polymers by Single or Multiple Point Attachments,» *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, cilt 69, pp. 421-428, 1997.
- [20]. Manu Sharma, Vinay Sharma and Dipak K. Majumdar, «Entrapment of  $\alpha$ -Amylase in Agar Beads for Biocatalysis of Macromolecular Substrate,» *International Scholarly Research Notices*, cilt vol. 2014, p. 8 pages, 2014.

	<b>SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ</b> <i>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</i>		
	e-ISSN: 2147-835X Dergi sayfası: <a href="http://dergipark.gov.tr/saufenbilder">http://dergipark.gov.tr/saufenbilder</a>		
	Geliş/Received 05-05-2017 Kabul/Accepted 15-08-2017	Doi 10.16984/saufenbilder.310730	

## Çoklu doğrusal bağlantı durumunda doğrusal karma modelin kullanımı ve bir uygulama

Melike Bahçecitapar<sup>\*1</sup>, Serpil Aktaş<sup>2</sup>

### ÖZ

Doğrusal Karma Model (DKM), doğrusal regresyon modelinin bir uzantısıdır ve sabit etkilere ilave olarak rastgele etkilerin modele eklenmesi durumunda ortaya çıkan istatistiksel bir modeldir. Son yıllarda, DKM'ler özellikle, aynı birimlerin zaman boyunca gözlemlenmesi ile edilen uzun süreli verilerin analizi için sık kullanılmaktadır. DKM, bir bağımlı değişken ve birden fazla bağımsız değişken arasındaki ilişkiyi homojen olmayan birimlerin birim-özel etkilerini hesaba katarak inceleyebilmektedir. Bu çalışmanın amaçları, literatürdeki çalışmalardan farklı olarak, zaman noktasının bir olduğu durumda DKM'in kullanımını araştırmak ve bağımsız değişkenlerin birbiriyle ilişkili olması olarak tanımlanan çoklu doğrusal bağlantı sorununun olması durumunda DKM ile çoklu doğrusal regresyon modelini karşılaştırmaktır. Bu çalışmada, 2015 yılında Uluslararası Öğrenci Değerlendirme Programı (PISA)'na katılan ülkelerin fen bilimleri okuryazarlığı ortalama puanları ve bu puanlar üzerinde etkisi olduğu düşünülen bazı sosyoekonomik değişkenlerin verileri kullanılarak, DKM ile bir modelleme çalışması yapılmış ve çoklu doğrusal bağlantı sorununun DKM ve çoklu doğrusal regresyon modeli ile hesaplanan parametre kestirimleri üzerinde nasıl bir etkisi olduğu incelenmiştir. Çoklu doğrusal bağlantı sorunu ortadan kaldırıldığında, çoklu doğrusal regresyon modeli ile DKM'in oldukça benzer sonuçlar verdiği görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** doğrusal karma model, çoklu doğrusal regresyon modeli, çoklu doğrusal bağlantı, PISA 2015 fen bilimleri puanları

## Use of linear mixed model in multicollinearity and an application

### ABSTRACT

A linear mixed model (LMM) is an extension of linear regression model to include both fixed effects and random effects. Recently, LMMs have been widely used especially for the analysis of longitudinal data taken from same subjects over time. The LMM can analyze the relationship between a dependent variable and two or more independent variables by taking into account subject-specific effects of nonhomogeneous subjects. Unlike previous studies, the aims of this study are to analyze the data taken at one time point by LMM and to compare LMM and multiple linear regression model in the presence of multicollinearity problem which occurs when two or more independent variables in the model are correlated with each other.

\* Sorumlu Yazar / Corresponding Author

<sup>1</sup> Hacettepe Üniversitesi, Fen Fakültesi, İstatistik Bölümü, Beytepe, Ankara, 06800 – [mlk@hacettepe.edu.tr](mailto:mlk@hacettepe.edu.tr)

<sup>2</sup> Hacettepe Üniversitesi, Fen Fakültesi, İstatistik Bölümü, Beytepe, Ankara, 06800 – [spxl@hacettepe.edu.tr](mailto:spxl@hacettepe.edu.tr)

We interpret the parameter estimates with application to the data set from Programme for International Student Assessment (PISA) in 2015. In this study, statistical analysis was performed for mean success scores of countries at science in PISA 2015 and data for some socioeconomic variables of countries which can be thought as factors affecting countries' scores at science. A modeling study was conducted by taking into account of effect of multicollinearity problem. According to the findings of the study, both models have similar results without multicollinearity problem.

**Keywords:** linear mixed model, multiple linear regression model, multicollinearity, PISA 2015 science scores

## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Doğrusal Karma Model (DKM) (Linear Mixed Model) [1], genel doğrusal modellerin özel bir türüdür ve bağımlı değişkenin ( $Y$ ) normal dağılım gösterdiği durumlar için kullanılan bir karma modeldir. Karma model olarak adlandırılmasının nedeni,  $k$  tane bağımsız değişkenin incelendiği bir doğrusal modelde sabit etkilere ( $\beta_j, j=1, \dots, k$ ) rastgele etkilerin ( $\gamma_i, i=1, \dots, m$ ) de eklenmesidir. Rastgele etkiler, her bir birimin ( $i=1, \dots, m$ ) birim-özel etkileridir. DKM, bazı yönleri bakımından klasik çoklu doğrusal regresyon modele benzerken, sabit etkilerin yanısıra rastgele etkileri de analizde dikkate alabilme özelliklerinden dolayı çoklu doğrusal regresyondan farklı olmaktadır. Son yıllarda, tekrarlı ölçümlü (repeated), uzun süreli (longitudinal) ya da çok aşamalı (multilevel) gibi çeşitli yapılarıdaki verilerin analizi için farklı DKM'ler kullanılmaktadır [2-4].

Uzun süreli veriler, aynı birimlerin farklı zaman noktalarında gözlemlenmesi ile elde edilen verilerdir. Uzun süreli verilerin DKM analizi, birimlerin zaman boyunca gösterdikleri bireysel değişimlerin detaylıca yorumlanmasını sağlar. Modele bir rastgele etki eklenmesi ile birimlerin farklı bir başlangıç değerine sahip olduğu varsayılır. Her bir bağımlı değişken için, farklı rastgele kesim noktaları varsayılarak, bireysel farklılıklar modellenir. DKM'de hata terimi ( $\varepsilon_i$ ) ile birim-içi değişim, rastgele etkiler ile birimden birime bireysel değişimin nasıl farklılık gösterdiğini açıklayan birim-arası değişim ayrı ifade edilebilmektedir [5]. DKM'de parametre tahmini en küçük kareler, en çok olabilirlik (maximum likelihood, ML) ve kısıtlandırılmış en çok olabilirlik (restricted maximum likelihood, REML) gibi yöntemlere dayanmaktadır [6,7]. DKM'de rastgele etkiler dikkate alınarak, sabit etkilerin genelleştirilmiş en küçük kareler tahminleri elde edilir. Rastgele etkilerin tahmini

için ampirik Bayes yöntemleri ve varyans-kovaryans parametrelerin tahmini için olabilirliğe dayalı yöntemlerden birisi tercih edilmektedir. Olabilirlik fonksiyonlarının çözümü karmaşıktır ve Beklenti Maksimizasyonu (Expectation Maximization EM), Newton-Raphson ve Fisher Skorlama (Fisher Scoring) gibi iteratif algoritmalar gerektirmektedir [1,8]. DKM'in uygulanabilmesi için rastgele etkilerin ve hataların birbirinden bağımsız olması ve normal dağılım göstermeleri, birimlerin birbirinden bağımsız olması, hataların sabit varyansa sahip olması ve bağımlı değişken ile bağımsız değişkenlerin doğrusal olarak ilişkili olması gibi temel varsayımların geçerli olması gerekir [1]. Normal dağılım göstermeyen, özellikle kesikli verilerin analizi için genelleştirilmiş karma modeller kullanılmaktadır [9].

Normal dağılım gösteren bağımlı değişkenlerin analizinde yaygın olarak kullanılan istatistiksel yöntemlerden bir diğeri klasik doğrusal regresyon analizidir. Çoklu doğrusal regresyon analizinde, bir bağımlı değişken ve bağımlı değişkeni açıkladığı varsayılan iki veya daha fazla bağımsız değişken arasındaki ilişkiyi açıklamak için bir doğrusal regresyon modeli kullanılır. Çoklu doğrusal regresyonda parametreler genellikle en küçük kareler (EKK) ve en çok olabilirlik yöntemleri ile tahmin edilir. Çoklu doğrusal regresyon modelinin temel varsayımları, hata teriminin sıfır ortalama ve sabit varyans ile normal dağılım göstermesi, hata terimleri arasında otokorelasyonun olmaması, hata terimi ile bağımsız değişkenler arasında bir ilişkinin olmaması, bağımsız değişkenler arasında çoklu doğrusal bağlantı durumunun olmaması; yani, bağımsız değişkenler arasında doğrusal bir ilişkinin bulunmaması şeklinde ifade edilebilir [10].

DKM ve çoklu doğrusal regresyon modeli ile analizlerin amacı, aralarında sebep-sonuç ilişkisi bulunan birden fazla değişken arasındaki ilişkiyi ortaya çıkararak tahminler yapmak ve bu

tahminler yardımıyla değişkenler arasındaki fonksiyonel ilişkiyi matematiksel olarak modellemektir. Tahmin edilen modelin doğru modele yaklaşması için tüm varsayımların sağlanıp sağlanmadığı kontrol edilmelidir. Eğer varsayımlarda bozulmalar söz konusu olursa, modelden yapılacak yorumlar güvenilir olmayacaktır.

Çoklu doğrusal bağlantı sorunu, çok sayıda bağımsız değişkenin incelendiği çalışmalarda en çok karşılaşılan sorunlardan birisidir. İncelenen değişkenlerden bazıları arasında gerçekten ilişki olması ve araştırmacıdan kaynaklanan hatalar çoklu bağlantıya neden olabilir. Çoklu bağlantı durumunda, regresyon katsayıları tahminlerinin varyans ve kovaryans değerleri olması gerekenden büyük olacak, dolayısıyla güven aralıkları genişleyecek ve önem kontrollerinde hesaplanan test istatistik değerleri olması gerekenden küçük çıkacaktır. Bunun yanı sıra, bir veya daha fazla regresyon katsayısının tahminleri yanlış işaretli olabilecektir. Bu durum, modeldeki parametre tahminlerinin yanlış işaretli olmasına bağlı olarak, yapılan yorumların hatalı olmasına neden olabilecektir [11,12]. Çoklu doğrusal bağlantı sorunun ortaya çıkması durumunda, ilgili bağımsız değişken veya değişkenler modelden çıkartılabilir, temel bileşenler regresyonu ya da Ridge regresyon yöntemi kullanılabilir [11,13,14].

Bu çalışmada, DKM'in genel kullanımından farklı olarak tekrar sayısının olmadığı; yani, zaman noktasının bir olduğu durum için DKM'in bir uygulaması yapılmış ve çoklu doğrusal bağlantı durumunda DKM ile çoklu doğrusal regresyon analizi karşılaştırılmıştır. Uygulama için, 2015 yılında Uluslararası Öğrenci Başarılarını Değerlendirme Programı (Programme for International Student Assessment: PISA)'na katılan ülkelerin fen bilimleri okuryazarlığındaki ortalama puanları ve bu puanları etkilediği düşünülen bazı sosyoekonomik değişkenlerin 2014 yılına ait verileri kullanılmıştır [15]. PISA'da araştırmaya katılan ülkelerdeki 15 yaş grubu öğrencilerin matematik okuryazarlığı, fen bilimleri okuryazarlığı ve okuma becerileri alanlarında aldığı puanlar değerlendirilerek ülkelerin eğitim sistemleri karşılaştırılmaktadır. Literatürde, ülkelerin ortalama puanları üzerinde öğrencilerin kendisi, aile ve okul ortamları ile ilgili değişkenlerin etkisi ki-kare analizi, lojistik regresyon modeli, aşamalı doğrusal modeller, yapısal eşitlik modeli, çoklu regresyon analizi vb. çok sayıda istatistiksel yöntem ile incelenmiştir

[16-21]. Buna karşın, ülkelerin sosyoekonomik özelliklerinin puanlar üzerindeki etkisini analiz etmeye yönelik yürütülen çalışma sayısının az olduğu görülmüştür.

Bu çalışmanın amaçları, zaman noktasının bir olduğu durumda çoklu doğrusal bağlantı sorununu dikkate alarak DKM ile bir modelleme çalışması yapmak, DKM ile çoklu doğrusal regresyon modelini karşılaştırmak ve literatürdeki çalışmalardan farklı olarak, ülkelerin PISA araştırmalarında özellikle dikkate alınan sosyoekonomik değişkenlerinin ortalama fen bilimleri başarı puanlarındaki etkisini DKM ile incelemektir.

## 2. MATERYAL VE YÖNTEMLER (MATERIAL AND METHODS)

Bu çalışmada, 2015 yılında PISA'ya katılan ülkelerin “kişi başına düşen gayri safi milli hasılası”, “6-15 yaş grubundaki öğrenci başına kümülatif harcaması”, “yüksek öğrenimli 35-44 yaş arasındaki bireylerin yüzdesi”, “dezavantajlı sosyoekonomik kökenli öğrencilerin payı” ve “15 yaş grubundaki göçmen öğrencilerin oranı” gibi beş sosyoekonomik değişkenin ortalama fen bilimleri başarı puanları üzerindeki etkisi çoklu doğrusal regresyon modeli ve DKM ile incelenmiştir. İncelenebilecek başka birçok sosyoekonomik değişken bulunmasına rağmen, bu çalışmanın kapsamı 2009 yılından itibaren PISA çalışmalarında özellikle dikkate alınan değişkenlerle sınırlandırılmıştır [15].

### 2.1. Çoklu Doğrusal Regresyon Modeli (Multiple Linear Regression Model)

Çoklu doğrusal regresyon modeli  $i$ . ülke için,

$$Y_i = \beta_0 + \beta_1 X_{i1} + \dots + \beta_5 X_{i5} + \varepsilon_i, \quad (1)$$

şeklinde ifade edilmiştir. Eşitlik (1)'de,  $Y_i$ ,  $i=1, \dots, m$ ,  $i$ . ülkenin fen bilimleri puanı,  $X_{ij}$ ,  $j=1, \dots, 5$ ,  $i$ . ülkenin  $j$ . bağımsız değişken değeri ve  $\varepsilon_i$ , rastgele hata terimidir. Eşitlik (1)'de ifade edilen regresyon denkleminin sabit terimi  $\beta_0$ ,  $X_{ij}=0$  iken  $Y_i$ 'nin alacağı değeri ve  $j$ . regresyon katsayısı  $\beta_j$ ,  $X_{ij}$ 'deki bir birim değişimin  $Y_i$ 'de yaratacağı değişmeyi gösterir. Eşitlik (1) matris formunda,

$$Y = X\beta + \varepsilon$$

şeklinde ifade edilir. Burada,  $Y$ ,  $m \times 1$  boyutlu bağımlı değişken vektörü,  $X$ ,  $m \times 6$  boyutlu bağımsız değişkenler matrisi,  $\beta$ ,  $6 \times 1$  boyutlu

bilinmeyen regresyon katsayıları vektörü ve  $\varepsilon$ ,  $m \times 1$  boyutlu hata terimleri vektörüdür.

$\beta$ 'nin en küçük kareler (EKK) tahmin edicisi

$$\hat{\beta}=(X'X)^{-1}X'Y$$

şeklinde bulunur ve  $E(\hat{\beta})=\beta$ 'dir. EKK'in uygun bir tahmin edici olabilmesi için aşağıdaki temel varsayımların geçerli olması gerekmektedir [10]:

- Bağımlı ve bağımsız değişkenler arasındaki ilişki doğrusaldır.
- Hata terimlerinin beklenen değeri sıfırdır ( $E(\varepsilon|X)=\mathbf{0}_{m \times 1}$ ).
- Hata terimlerinin varyansı sabittir ve aralarında otokorelasyon yoktur ( $E(\varepsilon\varepsilon')=\sigma^2 I_{m \times 1}$ ).
- Bağımsız değişkenler ile hata terimleri arasında bir ilişki yoktur ( $E(X'\varepsilon)=\mathbf{0}$ ).
- $X$  açıklayıcı değişken matrisinin sütunları birbirinden bağımsızdır, yani, çoklu doğrusal bağlantı sorunu yoktur.
- Hata terimleri normal dağılıma sahiptir ( $\varepsilon \sim N(\mathbf{0}, \sigma^2 I)$ ).

Yukarıdaki varsayımlardan birisinin sağlanmaması durumunda EKK tahmin edicisi yanlış, tutarsız ve etkisiz olmaktadır [22]. Hataların normal dağılıp dağılmadığı çarpıklık ve basıklık ölçüleri, grafik yöntemi ve normallik testleri ile araştırılabilir. Değişen varyanslılık sorununun araştırılmasında grafik yöntemi, Glejser testi ve Spearman sıra korelasyon testi kullanılabilir. Otokorelasyon sorunun ortaya çıkarılmasında grafik yöntemi ve Durbin-Watson (d) ile Von-Neumann testleri sık kullanılan yöntemlerdir. Değişen varyanslılık durumunda regresyon katsayıları yansız olmasına karşın büyük standart hatalara sahip olacağından, parametrelere ilişkin güven aralıkları genişleyecek ve katsayılara ilişkin testler yanlış yorumlanacaktır. Hatalar arasında otokorelasyon varlığı regresyon katsayılarının standart hatalarının olması gerekenden düşük çıkmasına neden olabilir [11]. Çok sayıda bağımsız değişkenin incelendiği çalışmalarda bağımsız değişkenlerin ilişkili olması; yani, çoklu doğrusal bağlantı sorunu sık karşılaşılan bir durumdur. Çoklu doğrusal bağlantı sorununun tespit edilmesi için basit korelasyon katsayısı, varyans artış değişkenü (Variance Inflation Factors-VIF), tolerans değeri (T), bağımsız değişkenlere ilişkin korelasyon matrisinin özdeğerleri ( $\lambda_j$ ) ve bu özdeğerlere ilişkin koşul endeksleri (Condition Index=CI) hesaplanabilir. Çoklu bağlantıya neden olduğu düşünülen

bağımsız değişkenlerin modele alınmaması, gerekli başka bir değişkenin modele eklenmesi, gözlem sayısının artırılması, modelin matematiksel kalıbının değiştirilmesi veya Ridge regresyon analizi çoklu doğrusal bağlantı durumunda tercih edilen bazı yöntemlerdir [11, 22-25].

## 2.2. Doğrusal Karma Model (Linear Mixed Model)

Doğrusal karma model (DKM),  $i$ . ülke için Eşitlik (2)'deki gibi ifade edilmiştir:

$$Y_i = \beta_0 + \beta_1 X_{i1} + \dots + \beta_5 X_{i5} + \gamma_i + \varepsilon_i. \quad (2)$$

Eşitlik (2)'de,  $Y_i$ ,  $i=1, \dots, m$ ,  $i$ . ülkenin ortalama fen bilimleri puanı,  $X_{ij}$ ,  $i$ . ülkeye ilişkin  $j$ . bağımsız değişkenin değeri,  $\beta_j$ ,  $j=1, \dots, 5$ ,  $j$ . bağımsız değişkenin bilinmeyen regresyon katsayısı,  $\gamma_i$ ,  $i$ . ülkenin rastgele etkisi ve  $\varepsilon_i$  rastgele hata terimidir. Eşitlik (2)'de verilen  $i$ . ülkeye ilişkin DKM'de,  $\gamma_i$  rastgele etkilerin ve  $\varepsilon_i$  rastgele hataların 0 ortalama ve sırasıyla,  $\sigma_\gamma^2$  ve  $\sigma^2$  varyansları ile normal dağıldıkları ( $\gamma_i \sim N(0, \sigma_\gamma^2)$ ,  $\varepsilon_i \sim N(0, \sigma^2)$ ) ve birbirinden bağımsız olduğu varsayılmaktadır.

Eşitlik (2)'de ifade edilen DKM matris formunda,

$$Y = X\beta + Z\gamma + \varepsilon \quad (3)$$

şeklinde ifade edilir. Eşitlik (3)'te,  $Y$ ,  $m \times 1$  boyutlu bağımlı değişken vektörü,  $X$ ,  $m \times 6$  boyutlu modeldeki sabit etkilere ilişkin tasarım matrisi ( $\text{rank}(X) \leq m$ ),  $\beta$ ,  $6 \times 1$  boyutlu bilinmeyen sabit etkiler vektörü,  $Z$ , elemanları 1 olan  $m \times 1$  boyutlu modeldeki rastgele etkilere ilişkin bir tasarım vektörü,  $\gamma$ ,  $1 \times m$  boyutlu rastgele etkiler vektörü ve  $\varepsilon$ ,  $m \times 1$  boyutlu hata vektörüdür.

Tek bir zaman noktasında elde edilen verilerin analizi için kullanılan DKM'in varsayımları çoklu doğrusal regresyon modeli varsayımlarına benzerdir. DKM'de  $\gamma$  ve  $\varepsilon$  terimleri,  $\gamma \sim N(0, \Omega)$  ve  $\varepsilon \sim N(0, A)$  olan normal dağılıma sahip rastlantı değişkenleridir.  $\Omega$  ve  $A$ , sırasıyla, rastgele etkilere ve rastgele hatalara ilişkin varyans-covaryans matrisidir ve DKM için  $\text{Cov}(\varepsilon, \gamma) = \mathbf{0}_{m \times 1}$  'dir. DKM'de,

$$E(Y) = X\beta, \quad (4)$$

$$\text{Cov}(Y) = Z\Omega Z' + A = \Sigma \quad (5)$$

'dir. Eşitlik (4) ve Eşitlik (5)'ten,  $Y \sim N(X\beta, \Sigma)$  olarak ifade edilir.  $I/\beta$ ,  $\beta$ 'nin tahmin edilebilir bir fonksiyonu olmak üzere ve  $\Omega$  ve  $A$  bilindiğinde,

$l'\beta$  genelleştirilmiş en küçük kareler tahmin edicisi (GEKK) ile tahmin edilebilir.

$$\hat{\beta}=(X'\Sigma^{-1}X)^{-1}X'\Sigma^{-1}Y$$

olmak üzere,  $l'\beta$  'nın GEKK tahmin edicisi  $l'\hat{\beta}$  'dır. DKM varsayımları altında,  $l'\hat{\beta}\sim N(l'\beta, l'(X'\Sigma^{-1}X)^{-1}l)$  'dir. Genellikle,  $\Omega$  ve  $\Lambda$  bilinmez.  $\Omega$  ve  $\Lambda$  'nin en çok olabilirlik veya kısıtlandırılmış en çok olabilirlik tahminleri altında,  $\hat{\Sigma}=\mathbf{Z}\hat{\Omega}\mathbf{Z}'+\hat{\Lambda}$  ve

$$\hat{\beta}_{\hat{\Sigma}}=(X'\hat{\Sigma}^{-1}X)^{-1}X'\hat{\Sigma}^{-1}Y$$

olmak üzere,  $l'\beta$  'nın GEKK tahmin edicisi  $l'\hat{\beta}_{\hat{\Sigma}}$  ile tahmin edilir [2,26]. Bu çalışmada, DKM 'de kısıtlandırılmış en çok olabilirlik fonksiyonlarının çözümü için Fisher Skorlama algoritması kullanılmıştır.

### 3. BULGULAR (RESULTS)

PISA 2015 araştırmasına katılan ülkelerin fen bilimleri okuryazarlığı alanında aldıkları ortalama puanların ve bu puanları etkilediği düşünülen beş sosyoekonomik değişkenin istatistiksel analizi IBM SPSS 20 programı yardımıyla yapılmıştır.

Bu çalışmada kullanılan bağımlı değişken;

Y: Ortalama fen bilimleri puanı (FEN),

ve bağımsız değişkenler;

$X_1$ : Kişi başı gayri safi milli hasıla (PPP kullanarak dönüştürülmüş bin \$) (GSMH),

$X_2$ : 6-15 yaş grubundaki öğrenci başına kümülatif harcama (PPP kullanarak dönüştürülmüş bin \$) (KHarcama),

$X_3$ : 35-44 yaş arasındaki yüksek öğrenimli bireylerin yüzdesi (%) (YÖBY),

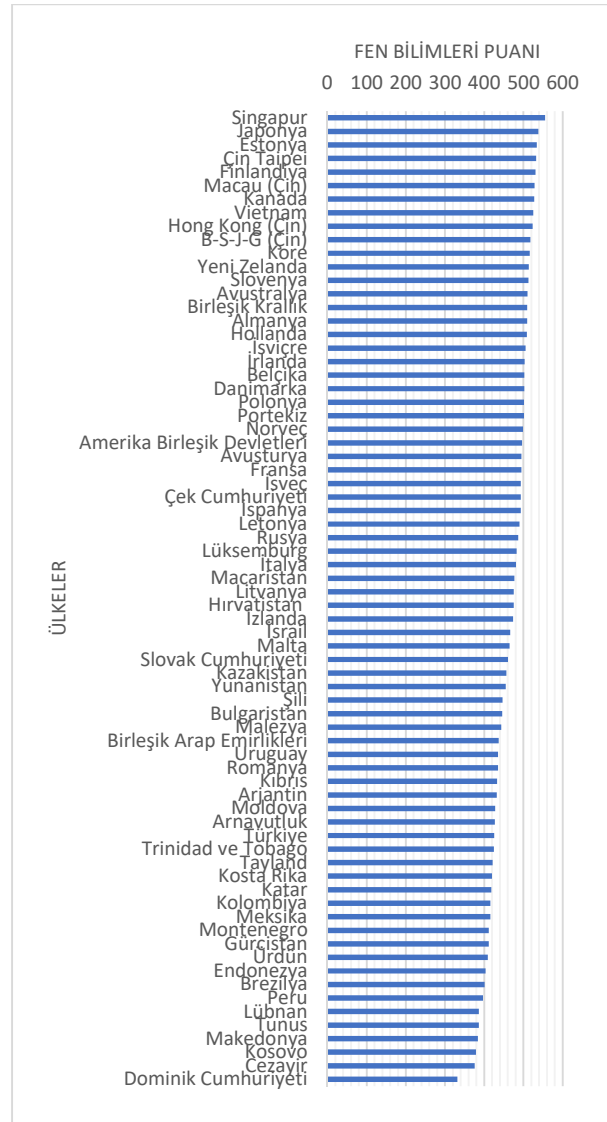
$X_4$ : Dezavantajlı sosyoekonomik kökenli öğrencilerin payı (%) (DSKÖP),

$X_5$ : 15 yaş grubundaki göçmen öğrencilerin oranı (%) (GÖO),

olarak tanımlanmıştır.

Şekil 1 'de, PISA 2015 araştırmasına katılan toplam 72 ülkenin fen bilimleri okuryazarlığındaki ortalama başarı puanları gösterilmiştir. Singapur, Japonya ve Estonya en başarılı ülkelerdir. Bunun yanı sıra, Uzakdoğu ülkelerinin üst sıralarda yer aldığı görülmektedir. Örneğin, Singapur 556, Japonya 538, Çin (Tapei) 532, Macau (Çin) 529 ve Vietnam 525 puanlarına sahiptir. Türkiye'nin

PISA 2015 fen bilimleri puanı 425 olup birçok ülkenin gerisinde kalmıştır.



Şekil 1. PISA 2015 araştırmasına katılan 72 ülkenin fen bilimleri okuryazarlığı ortalama puanları (Mean scores at science of 72 countries in PISA 2015)

Türkiye'nin bağımlı ve bağımsız değişkenlere ilişkin değerleri Tablo 1 'de ve tüm ülkelerin bağımlı ve bağımsız değişkenlerinin değerleri üzerinden hesaplanan bazı tanımlayıcı istatistikler Tablo 2 'de gösterilmektedir.

Tablo 1. Türkiye için bağımlı ve bağımsız değişkenlerin değerleri (Values of dependent and independent variables for Turkey)

Değişken	Değerler
FEN	425
GSMH	19788
KHarcama	32752
YÖBY	15.90
DSKOP	64.40
GÖO	0.30

Tablo 2. Tanımlayıcı istatistikler (Descriptive statistics)

Değişken	<i>m</i>	En Küçük Değer	En Büyük Değer	Ortalama ± St. Sapma
FEN	72	332 (Dominik Cum.)	556 (Singapur)	465.19 ± 49.455
GSMH	71	4983 (Moldova)	138050 (Katar)	33555.17 ± 24674.629
KHarcama	53	11704 (Gürcistan)	187459 (Lüksemburg)	76976.68 ± 39794.364
YÖBY	41	8.50 (Endonezya)	60.60 (Kanada)	35.8268 ± 13.297
DSKÖP	72	1.60 (İzlanda)	80.40 (Vietnam)	25.4139 ± 19.470
GÖO	72	0.00 (Vietnam ve Cezayir)	40.00 (Katar)	4.8264 ± 7.397

*m*: Ülke sayısı

Tablo 3. Değişkenler arasındaki Pearson korelasyon katsayıları (*r*) ve önem kontrolleri (Pearson correlation coefficients (*r*) between variables and statistical significance tests)

	Y (FEN)	X <sub>1</sub> (GSMH)	X <sub>2</sub> (KHarcama)	X <sub>3</sub> (YÖBY)	X <sub>4</sub> (DSKÖP)	X <sub>5</sub> (GÖO)
Y (FEN)	1	0.478**	0.562**	0.612**	-0.792**	0.321*
X <sub>1</sub> (GSMH)		1	0.923**	0.616**	-0.585**	0.729**
X <sub>2</sub> (KHarcama)			1	0.582**	-0.625**	0.669**
X <sub>3</sub> (YÖBY)				1	-0.695**	0.569**
X <sub>4</sub> (DSKÖP)					1	-0.363**
X <sub>5</sub> (GÖO)						1

\*\* :  $p < 0.01$

\* :  $p < 0.05$

Tablo 1 ve Tablo 2’den, kişi başına düşen gayri safi milli hasıla (bin \$) (GSMH), 6-15 yaş grubundaki öğrenci başına yapılan kümülatif harcama (bin \$) (KHarcama) ve 35-44 yaş arasındaki yüksek öğrenimli bireylerin yüzdesi (%) (YÖBY) bağımsız değişkenleri ve FEN bağımlı değişkeni bakımından Türkiye’nin genel ortalamanın çok altında değerlere sahip olduğu görülmektedir. Buna karşın, Türkiye’deki dezavantajlı sosyoekonomik kökenli öğrencilerin payı (DSKÖP) %64.4’tür ve genel ortalamadan (%25.41) oldukça yüksektir. PISA 2015 araştırmasında en düşük fen puanına sahip olan ülke Dominik Cumhuriyeti’dir. Vietnam’da PISA 2015 araştırmasına katılan göçmen öğrencilerin oranı (GÖO) sıfır olmasına karşın, DSKÖP %80 olup, en yüksek orana sahip olan ülkedir.

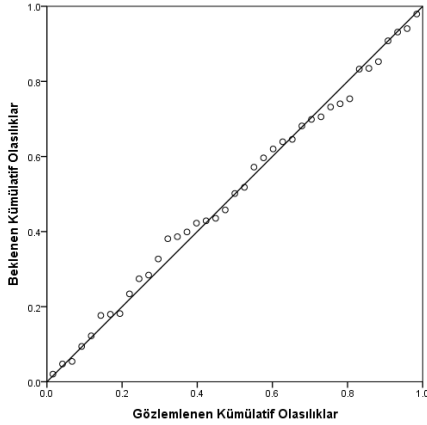
Çoklu doğrusal regresyon ve DKM kayıp gözleme duyarlı olduğundan, SPSS programı, tüm bağımsız değişkenler bakımından kayıp gözlem içermeyen 39 ülkenin verilerini analiz etmiştir. Analizlere başlamadan önce, Pearson korelasyon katsayısı (*r*) ile değişkenler arasındaki ilişkilerin yönü ve derecesi incelenmiştir.

Tablo 3’te korelasyon katsayıları ve önem kontrollerinden görüldüğü gibi, ülkelerin fen bilimleri okuryazarlığındaki başarı puanları ve tüm bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiler önemlidir ( $p < 0.01$  ve  $p < 0.05$ ). Bağımlı değişken FEN ile en yüksek ilişkiye sahip olan bağımsız

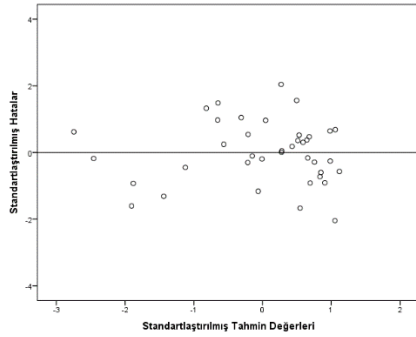
değişkenin DSKÖP olduğu bulunmuştur. FEN bağımlı değişkeni ve DSKÖP bağımsız değişkeni arasında negatif yönde anlamlı bir ilişki söz konusudur ( $r = -0.792$ ,  $p < 0.01$ ). DSKÖP arttıkça, fen puanları azalmaktadır. Bunun yanı sıra, GSMH, KHarcama, YÖBY ve GÖO bağımsız değişkenleri fen puanıyla pozitif ilişkilidir. Bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiler incelendiğinde, GSMH ve KHarcama bağımsız değişkenleri arasında 0.90’ın üzerinde önemli derecede pozitif yönlü bir ilişki bulunmaktadır ( $r = 0.923$ ,  $p < 0.01$ ). Bu durum, çoklu bağlantı sorununun olabileceğini göstermektedir. Diğer bağımsız değişkenler arasında ise düşük ve orta düzeyde fakat önemli bir ilişki vardır.

Analizler için gerekli olan regresyon modeli varsayımlarının sağlanıp sağlanmadığı kontrol edilmiştir. Normallik ve sabit varyans varsayımları standartlaştırılmış hatalar kullanılarak test edilmiştir. Şekil 2’de Normal P-P grafiğinde hataların doğru etrafında toplanması ve Şekil 3’te saçılım grafiğinde tahmin edilen puanlar ile standartlaştırılmış hatalar arasındaki ilişkinin düz bir doğru şeklinde olması hataların normal dağıldığını ve hataların sabit varyansa sahip olduğunu göstermektedir. Otokorelasyon varsayımı Durbin-Watson test istatistiği ile kontrol edilmiştir. Durbin-Watson istatistiği  $d = 1.899$  olup, Durbin-Watson tablosunda anlamlılık düzeyi  $\alpha = 0.05$ , gözlem sayısı  $m = 39$  ve bağımsız değişken sayısı  $k = 5$  için kritik değerler olan  $d_L = 1.033$  ve

$d_U=1.583$  ile karşılaştırıldığında, hataların birbirinden bağımsız olduğu söylenebilir.



Şekil 2.  $m=39$  ve  $k=5$  için standartlaştırılmış artıkların Normal P-P grafiği (Normal P-P graphics for standardized residuals, when  $m=39$  and  $k=5$ )



Şekil 3.  $m=39$  and  $k=5$  için standartlaştırılmış tahmin değerleri ve hataların saçılım grafiği (Scatter plot for standardized predicted values and residuals, when  $m=39$  and  $k=5$ )

Çoklu doğrusal bağlantı sorununun olup olmadığını tespit etmek için ilk olarak VIF ve T değerleri hesaplanmıştır. Tablo 4’te modelde yer alan bağımsız değişkenlerin VIF değerleri 10’dan büyük ve T değerleri 0.10’dan küçük olmadığı için değişkenler arasında güçlü bir çoklu bağlantının olmadığına karar verilmiştir [26]. Ancak, GSMH ve KHarcama değişkenlerinin tolerans değerleri 0.10’a çok yakın bir değerlerdir (GSMH için

$T=0.121$ , KHarcama için  $T=0.135$ ). Bu nedenle, VIF ve T değerlerine ilaveten, çoklu bağlantının olup olmadığını tespit edilmesinde kullanılan diğer yöntemlerden bağımsız değişkenlere ait korelasyon matrisinin özdeğerleri ve koşul endeksleri (Condition Index:CI) hesaplanmıştır.

Tablo 4’te görüldüğü gibi, son iki özdeğer sıfıra çok yakındır. Bunun yanısıra, özdeğerlerin terslerinin toplamı  $\sum_{j=1}^5 1/\lambda_j=187.333$  olup, değişken sayısı 5’ten oldukça büyüktür. Bu iki durum çoklu bağlantının varlığını güçlendirmektedir. Koşul endeksleri değerlendirildiğinde, son iki koşul endeksinin 15 ile 30 arasında olması, modelde orta derecede çoklu bağlantı sorununun varlığını göstermektedir [23, 24, 26]. En son özdeğere ilişkin varyans oranlarına bakıldığında, GSMH ve KHarcama değişkenlerinin çoklu doğrusal bağlantı sorununa neden olduğu söylenebilir.

PISA 2015 fen puanlarının çoklu doğrusal regresyon modeli ve DKM ile yapılan analiz sonuçları Tablo 5’te gösterilmektedir. Analizlerde tüm bağımsız değişkenler aynı anda regresyon denkleminde alınmıştır. Anlamlılık düzeyi olarak 0.05 belirlenmiş ve katsayılar buna göre yorumlanmıştır. Tablo 5’te, çoklu doğrusal regresyon analizinde çoklu korelasyon katsayısı  $R=0.812$  ve çoklu belirlilik katsayısı  $R^2=0.660$  olarak bulunmuştur. Fen puanı ile tüm bağımsız değişkenler arasında %80’lik bir ilişki söz konusudur.  $R^2$  değerine göre, fen puanlarındaki değişimin %66’sı GSMH, KHarcama, YÖBY, DSKÖP ve GÖO bağımsız değişkenleri ile açıklanmaktadır. Tablo 5’teki varyans analizi sonuçlarından görüldüğü gibi, tahmin edilen regresyon modeli istatistiksel olarak anlamlıdır ( $F$ -istatistiği=12.812,  $p=0.000<0.05$ ). Bağımsız değişkenler ile FEN bağımlı değişkeni arasında doğrusal bir ilişki olduğuna karar verilmiştir.

Tablo 4. Bağımsız değişkenlerin VIF ve Tolerans (T) değerleri, korelasyon matrisi özdeğerleri ( $\lambda_j$ ), koşul endeksleri (CI) ve varyans oranları (VIF, Tolerance (T) values, eigenvalues of correlation matrix, conditional index and variance proportions for independent variables)

Değişken	VIF	T	$\lambda_j$	CI	Varyans Oranları					
					Sabit Etki	GSMH	KHarcama	YÖBY	DSKOP	GÖO
GSMH	8.259	0.121	0.738	2.588	0.00	0.00	0.00	0.00	0.16	0.06
KHarcama	7.425	0.135	0.228	4.652	0.01	0.00	0.00	0.02	0.11	0.56
YÖBY	2.536	0.394	0.067	8.567	0.01	0.05	0.08	0.29	0.02	0.08
DSKÖP	2.481	0.403	0.015	18.006	0.82	0.17	0.01	0.55	0.55	0.30
GÖO	2.438	0.410	0.010	21.758	0.16	0.77	0.90	0.14	0.15	0.00



Tablo 5. Çoklu doğrusal regresyon modeli ve DKM ile hesaplanan katsayı tahminleri, önem kontrolleri ve bazı istatistikler (Coefficient estimates, significance tests and some statistics obtained by multiple linear regression model and LMM)

Parametre	Çoklu Doğrusal Regresyon Modeli				DKM			
	Tahmin	St. Hata	<i>t</i> -istatistiği	<i>p</i>	Tahmin	St. Hata	<i>t</i> -istatistiği	<i>p</i>
Sabit terim	494.090	22.974	21.506	0.000*	531.884	12.3898	42.929	0.000*
GSMH	-0.001	0.001	-1.324	0.195	3.341E-5	0.0003	0.102	0.919
KHarcama	0.000	0.000	1.545	0.132	4.622E-5	0.0001	0.338	0.737
YÖBY	0.414	0.428	0.967	0.340	0.1163	0.2208	0.527	0.602
DSKÖP	-1.330	0.330	-4.027	0.000*	-0.6085	0.1847	-3.293	0.002*
GÖÖ	-0.029	1.061	-0.027	0.979	-0.3434	0.5439	-0.631	0.532
<i>m</i> =39, <i>R</i> =0.812, <i>R</i> <sup>2</sup> =0.66, <i>F</i> =12.812 ( <i>p</i> =0.000)					$\hat{\sigma}_Y^2=4.2007$ , St. Hata=0.600, Wald Z=0.70 ( <i>p</i> =0.484)			

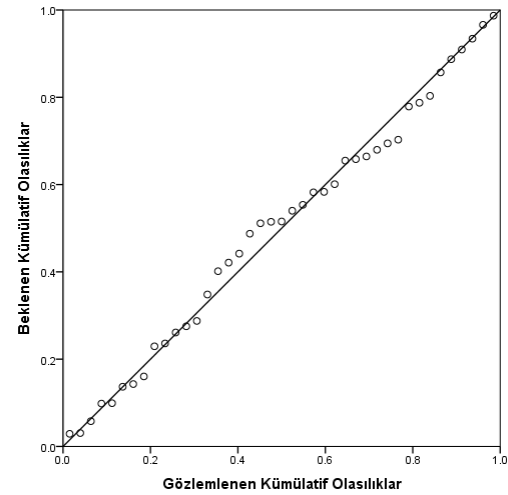
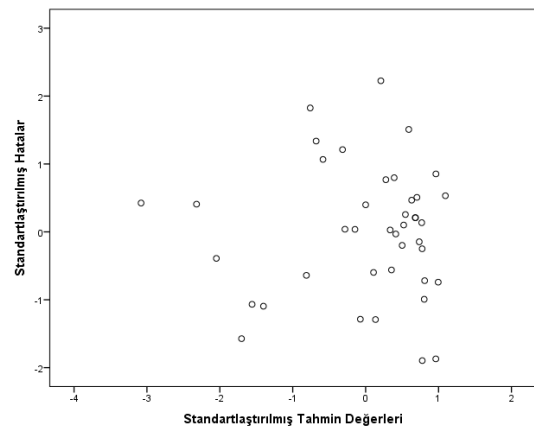
\* : *p*<0.05

Tablo 5'te, çoklu doğrusal regresyon modeli ve DKM için, sırasıyla, standartlaştırılmamış regresyon katsayıları tahminleri ( $\hat{\beta}_j$ ),  $\hat{\beta}_j$ 'lerin standart hatası, *t*-istatistiği ve önem kontrolleri gösterilmektedir. Her iki modelde fen puanları ve değişkenler arasındaki ilişkilerin benzer olduğu görülmektedir. GSMH, DSKÖP ve GÖÖ değişkenleri negatif regresyon katsayılarına sahip iken, KHarcama ve YÖBY değişkenleri fen puanları için pozitif regresyon katsayılarına sahiptir. GSMH, DSKÖP ve GÖÖ bağımsız değişkenleri ile fen puanları arasındaki ilişki ters orantılıdır. Ülkelerin DSKÖP ve GÖÖ arttıkça, fen bilimleri okuryazarlığındaki başarıları azalmaktadır. Buna karşın, KHarcama ve YÖBY bağımsız değişkenleri ile fen puanları arasındaki ilişki doğru orantılıdır ve bu değişkenlerdeki artış fen puanlarındaki başarıyı artırmaktadır.

Tablo 5'te verilen sonuçlara göre, sosyo-ekonomik değişkenlerin PISA 2015 fen bilimleri puanları üzerindeki etkisinin incelendiği her iki modelde, DSKÖP değişkeninin *t* testine göre 0.05 anlamlılık düzeyinde istatistiksel olarak anlamlı olduğu görülmektedir. Fen puanlarını etkileyen en önemli değişken DSKÖP olarak bulunmuştur. Sadece DSKÖP bağımsız değişkeninin regresyona önemli bir katkısı vardır ve DSKÖP fen puanları ile negatif yönde anlamlı ilişkiye sahiptir. DSKÖP'daki artış ülkelerin fen bilimleri okuryazarlığındaki başarısını önemli derecede azaltmaktadır. Bunun yanısıra, KHarcama ve YÖBY değişkenleri fen puanları ile pozitif yönde ilişkiye sahiptir, ancak bu değişkenlere ilişkin regresyon katsayı tahminleri istatistiksel olarak anlamlı bulunmamıştır (*p*>0.05).

Tablo 5'te görüldüğü gibi, DKM sonuçlarının çoklu doğrusal regresyon modeli sonuçlarıyla uyumlu olduğu söylenebilir. Ancak, DKM ile hesaplanan standart hatalar çoklu doğrusal regresyon modeli ile hesaplanan standart

hatalardan daha küçüktür ve tahmin değerleri birbirinden oldukça farklıdır. Tablo 5'te, birim-arası değişimi ifade eden,  $\gamma_i$  rastgele etkilerin varyans tahmini  $\hat{\sigma}_Y^2=4.2007$  (*p*=0.484>0.05) olarak elde edilmiştir.

Şekil 4. *m*=41 ve *k*= 3 için standartlaştırılmış artıkların normal P-P grafiği (Normal P-P graphics for standardized residuals, when *m*=41 and *k*=3)Şekil 5. *m*=41 and *k*=3 için standartlaştırılmış tahmin değerleri ve hataların saçılım grafiği (Scatter plot for standardized predicted values and residuals, when *m*=41 and *k*=3)

Tablo 5 ve Tablo 1 karşılaştırıldığında, Tablo 1'de çoklu korelasyon matrisinde GSMH ile FEN ve GÖÖ ile FEN değişkenleri arasında pozitif yönlü

bir ilişki görülmesine rağmen, Tablo 5’te çoklu doğrusal regresyon analizinde GSMH ve GÖO değişkenlerinin fen puanı üzerinde negatif bir etkiye sahip olduğu bulunmuştur. GSMH’nın fen puanları üzerinde negatif etkisi olması en dikkat çekici sonuçtur. Bu durumun değişkenler arasındaki orta derecede çoklu doğrusal bağlantıdan kaynaklandığı söylenebilir. Çoklu doğrusal bağlantı sorununu ortadan kaldırmak için gerekli analizler yapılmış ve bu soruna neden olduğu görülen GSMH ve KHarcama değişkenleri her iki modele dahil edilmemiştir. YÖBY, DSKÖP ve GÖO değişkenleri bakımından kayıp gözlem içermeyen 41 ülkenin verileri çoklu doğrusal regresyon ve DKM ile tekrar analiz edilmiştir.

Şekil 4 ve Şekil 5’te, 41 ülkenin verilerinin normallik ve sabit varyans varsayımları sağlanmaktadır. Hatalar arasında otokorelasyon olmaması varsayımını araştırmak için Durbin-Watson testi hesaplanmış ve modelde otokorelasyon olmadığına karar verilmiştir ( $d=1.892>d_U=1.659$ ,  $\alpha=0.05$ ,  $m=41$ ,  $k=3$ ). FEN bağımlı değişkeni ve YÖBY, DSKÖP ve GÖO bağımsız değişkenlerine ilişkin çoklu korelasyon matrisi Tablo 6’da gösterilmiştir.

Tablo 6. FEN bağımlı değişkeni ve YÖBY, DSKÖP ve GÖO bağımsız değişkenleri arasındaki Pearson korelasyon katsayıları ve önem kontrolleri (Pearson correlation coefficients between dependent variable FEN and independent variables YÖBY, DSKÖP and GÖO and their significance tests)

	Y (FEN)	X <sub>3</sub> (YÖBY)	X <sub>4</sub> (DSKÖP)	X <sub>5</sub> (GÖO)
Y (FEN)	1	0.664**	-0.814**	0.351*
X <sub>3</sub> (YÖBY)		1	-0.729**	0.580**
X <sub>4</sub> (DSKÖP)			1	-0.386**
X <sub>5</sub> (GÖO)				1

\*\* :  $p < 0.01$

\* :  $p < 0.05$

Tablo 6’da fen puanları ile en yüksek ilişkiye sahip olan bağımsız değişkenin DSKÖP olduğu görülmektedir. FEN ve DSKÖP değişkenleri arasında negatif yönlü ve önemli bir ilişki söz konusudur ( $r=-0.814$ ,  $p<0.05$ ). Bağımsız değişkenler arasında orta derecede önemli bir ilişki vardır. Aralarında en yüksek ilişkiye sahip olan bağımsız değişkenler YÖBY ve DSKÖP olarak bulunmuştur ( $r=-0.729$ ,  $p<0.05$ ).

Tablo 7. YÖBY, DSKÖP ve GÖO bağımsız değişkenlerinin VIF ve Tolerans (T) değerleri, korelasyon matrisi özdeğerleri ( $\lambda_j$ ) ve koşul endeksleri (CI) (VIF, Tolerance (T) values, eigenvalues of correlation matrix, conditional index)

Bağımsız Değişkenler	VIF	T	$\lambda_j$	CI
X <sub>3</sub> (YÖBY)	2.748	0.364	0.717	2.064
X <sub>4</sub> (DSKÖP)	2.142	0.467	0.212	3.797
X <sub>5</sub> (GÖO)	1.513	0.661	0.018	12.904

Ancak, Tablo 7’de VIF, Tolerans ve koşul endeks değerleri ile YÖBY, DSKÖP ve GÖO değişkenlerine ait korelasyon matrisinin özdeğerleri birlikte değerlendirildiğinde, önemsenmeyecek derecede çoklu doğrusal bağlantı sorununun olduğu görülmektedir ( $VIF_j \neq 1$ ,  $VIF_j < 5$ ,  $T_j > 0.10$ , CI değerleri  $< 15$ ,  $\sum_{j=1}^3 1/\lambda_j = 56.95$ ) [11].

Çoklu doğrusal bağlantı sorununun olmadığına karar verilerek incelenen doğrusal regresyon modeli ve DKM’ne göre regresyon katsayı tahminleri Tablo 8’de verilmiştir. Tablo 8’de doğrusal regresyon denkleminin belirlilik katsayısı  $R^2=0.67$  olarak verilmiştir.

Fen puanlarındaki değişimin %67’si YÖBY, DSKÖP ve GÖO bağımsız değişkenleri ile açıklanmaktadır. Bu model için  $F$ -test istatistiği anlamlıdır ve FEN bağımlı değişkeni ile YÖBY, DSKÖP ve GÖO bağımsız değişkenleri arasında doğrusal ilişki olduğuna karar verilmiştir ( $F=25.437$ ,  $p<0.001$ ).

Tablo 8’de görüldüğü gibi, parametre tahminleri ve standart hatalar bakımından, çoklu doğrusal bağlantı sorunu olmadığına DKM ve çoklu doğrusal regresyon modeli oldukça benzer sonuçlar vermektedir.

Seçilen 0.05 anlamlılık düzeyinde, DSKÖP’nın fen puanları üzerinde önemli bir etkisi olduğu bulunmuştur ( $p<0.05$ ). YÖBY ve GÖO bağımsız değişkenlerine ait regresyon katsayıları anlamsız çıkmıştır ( $p>0.05$ ).

Tablo 8 ve Tablo 5 karşılaştırılmak istenirse, Tablo 5’te çoklu doğrusal bağlantı durumunda elde edilen sonuçlara benzer olarak, her iki modelde, sadece DSKÖP bağımsız değişkenine ait regresyon katsayısı anlamlı bulunmuştur. Tablo 8’de fen puanlarını DSKÖP ve GÖO değişkenleri negatif yönde etkilerken, YÖBY değişkeni pozitif yönde etkilediği görülmektedir.

**Tablo 8.** Çoklu doğrusal bağlantı olmaksızın çoklu doğrusal regresyon modeli ve DKM ile hesaplanan katsayı tahminleri, önem kontrolleri ve bazı istatistikler (Coefficient estimates, significance tests and some statistics for multiple linear regression and LMM without multicollinearity)

Parametre	Çoklu Doğrusal Regresyon Modeli				DKM			
	Tahmin	St. Hata	t-istatistiği	p	Tahmin	St. Hata	t-istatistiği	p
Sabit terim	497.238	18.225	27.283	0.000*	497.292	18.193	27.333	0.000*
YÖBY	0.428	0.419	1.021	0.314	0.442	0.420	1.052	0.300
DSKÖP	-1.362	0.266	-5.111	0.000*	-1.344	0.270	-4.970	0.000*
GÖO	-0.086	0.831	-0.104	0.918	-0.099	0.830	-0.119	0.906
$m=41, R=0.821, R^2=0.673, F=25.437 (p=0.000)$					Var( $\gamma_i$ )=0.1390, St. Hata=0.1715, Wald Z=0.081( $p=0.935$ )			

\*:  $p < 0.05$

#### 4. TARTIŞMA VE SONUÇ (DISCUSSION AND CONCLUSION)

Bu çalışmada, önceki çalışmalardan farklı olarak, zaman noktasının bir olduğu durum için DKM'in kullanımı araştırılmış ve çoklu doğrusal bağlantı durumunda DKM ve çoklu doğrusal regresyon modeli karşılaştırılmıştır. Parametre tahminleri ve standart hataları bakımından çoklu doğrusal bağlantı sorunu varlığında, çoklu doğrusal regresyon modeli ile DKM birbirinden oldukça farklı sonuçlar vermektedir. DKM'de hesaplanan standart hatalar çoklu doğrusal regresyon modeline göre daha küçüktür. Buna karşın, çoklu doğrusal bağlantı sorunu olmadığında her iki modelden elde edilen parametre tahminleri ve standart hatalar birbirine oldukça benzerdir.

Uygulama için 2015 yılında PISA araştırmasına katılan ülkelerin fen bilimleri okuryazarlığı puanları ve kişi başına düşen gayri safi milli hasıla, 6-15 yaş grubundaki öğrenci başına yapılan kümülatif harcama, 35-44 yaş arasındaki yüksek öğrenimli bireylerin yüzdesi, dezavantajlı sosyoekonomik kökenli öğrencilerin payı ve 15 yaş grubundaki göçmen öğrencilerin oranı gibi beş sosyoekonomik değişken incelenmiştir. Bu değişkenlerin fen bilimleri puanları üzerindeki etkisi DKM modeli ile açıklanmaya çalışılmıştır.



DKM ile çoklu doğrusal regresyon modelinden elde edilen benzer sonuçlara göre, dezavantajlı sosyoekonomik kökenli öğrencilerin payının PISA 2015 fen puanları üzerinde istatistiksel olarak anlamlı ve negatif yönlü bir etkiye sahip olduğu bulunmuştur. Ülkelerin fen puanları üzerinde 35-44 yaş arasındaki yüksek öğrenimli bireylerin yüzdesi pozitif ve göçmen öğrencilerin oranı ise negatif yönlü bir etkiye sahiptir, ancak istatistiksel olarak bu etkiler anlamlı bulunmamıştır.

Türkiye, PISA kapsamında gerçekleştirilen fen puanları değerlendirilmelerinde birçok ülkenin gerisindedir. Uzakdoğu ülkelerinden Singapur, Japonya, Çin (Tapai), Çin (Macao) ve Vietnam en üst sıralarda yer almaktadır. Dezavantajlı sosyoekonomik kökenli öğrencilerin payının fen puanları üzerinde oldukça etkili olduğu düşünülürse, eğitimde fırsat eşitliği her gelişmekte olan ülke için sağlanması gereken en temel koşullardan birisidir. Türkiye fen bilimleri alanında öğrencilerin başarılarını artırmaya yönelik strateji ve politikalar geliştirmelidir.

#### KAYNAKÇA (REFERENCES)

- [1] N. M. Laird ve J. H. Ware, "Random-effects models for longitudinal data," *Biometrics*, cilt 38, no. 4, pp. 963-974, 1982.
- [2] G. Verbeke ve G. Molenberghs, *Linear Mixed Models for Longitudinal Data*, New York: Springer, 2000.
- [3] S. Raudenbush ve A. S. Bryk, *Hierarchical Linear Models: Applications and Data Analysis Methods*, Thousand Oaks, CA: SAGE Publications, Inc., 2002.
- [4] J. W. R. Twisk, *Applied Multilevel Analysis: A Practical Guide for Medical Researchers*, Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2006.
- [5] M. Bahçecitapar, *Uzun Süreli Verilerin Analizinde Kullanılan İstatistiksel Modeller*, Ankara: Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2006.
- [6] H. T. R. Patterson, "Recovery of interblock information when block sizes are unequal," *Biometrika*, pp. 545-554, 58 1971.
- [7] D. A. Harville, "Maximum likelihood approaches to variance component

- estimation and to related problems," *Journal of the American Statistical Association*, pp. 320-338, 358 72 1977.
- [8] F. N. Gumedze ve T. T. Dunne, "Parameter estimation and inference in the linear mixed model," *Linear Algebra Applications*, cilt 435, pp. 1920-1944, 435 2011.
- [9] J. W. Hardin ve J. M. Hilbe, *Generalized Linear Models and Extensions*, 3rd edition,, College Station: TX: Stata Press, 2012.
- [10] T. Yamane, *Statistics: An Introductory Analysis*, New York: Harper&Row, 1969.
- [11] R. Alpar, *Uygulamalı Çok Değişkenli İstatistiksel Yöntemler*, Ankara: Detay Yayıncılık, 2011.
- [12] E. Bulut ve A. Alın, "Kısmi en küçük kareler regresyon yöntemi algoritmalarından nıpls ve pls - kernel algoritmalarının karşılaştırılması ve bir uygulama," *Dokuz Eylül Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*, cilt 24, no. 2, pp. 127-138, 2009.
- [13] K. Özkan, "Toprağın tarla kapasitesi değişiminin toprak türüne göre temel bileşenler regresyon analizi ile modellenmesi," *Süleyman Demirel Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, cilt A, no. 2, pp. 1-9, 2009.
- [14] A. S. Albayrak, *Uygulamalı Çok Değişkenli İstatistik Teknikleri*, Ankara: Asil Yayın Dağıtım, 2006.
- [15] OECD, *PISA 2015 Results (Volume I): Excellence and Equity in Education*, Paris: OECD Publishing, 2016.
- [16] P. Aşkar ve S. Olkun, "PISA 2003 sonuçları açısından bilgi ve iletişim teknolojileri kullanımı," *Eurasian Journal of Educational Research*, cilt 19, pp. 15-34, 2005.
- [17] F. K. Çelen, A. Çelik ve S. S. Seferoğlu, "Türk Eğitim Sistemi ve PISA Sonuçları," *Akademik Bilişim Konferansı, İnönü Üniversitesi*, Malatya, 2011.
- [18] S. Gürsakal, "PISA 2009 öğrenci başarı düzeylerini etkileyen faktörlerin değerlendirilmesi," *Süleyman Demirel Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*, cilt 17, no. 1, pp. 441-452, 2012.
- [19] D. Anıl, "Uluslararası öğrenci başarılarını değerlendirme programı(PISA)'da Türkiye'deki öğrencilerin fen bilimleri başarılarını etkileyen faktörler," *Eğitim ve Bilim*, cilt 34, no. 152, pp. 87-100, 2009.
- [20] Y. Özer ve D. Anıl, "Öğrencilerin fen ve matematik başarılarını etkileyen faktörlerin yapısal eşitlik modeli ile incelenmesi," *H.Ü. Eğitim Fakültesi Dergisi*, cilt 41, pp. 313-324, 2011.
- [21] M. Özmuşul ve A. Kaya, "Türkiye'nin PISA 2009 ve 2012 sonuçlarına ilişkin karşılaştırmalı bir analiz," *Journal of European Education*, cilt 4, no. 1, pp. 23-40, 2014.
- [22] A. S. Albayrak, "Çoklu doğrusal bağlantı halinde en küçük kareler tekniğinin alternatifi yanlı tahmin teknikleri ve bir uygulama," *ZKÜ Sosyal Bilimler Dergisi*, cilt 1, no. 1, pp. 105-126, 2005.
- [23] D. Gujarati, *Basic Econometrics*, 3rd Edition, New York: McGraw-Hill International Editions, 1995.
- [24] N. Orhunbile, *Uygulamalı Regresyon ve Korelasyon Analizi*, 2. Baskı, İstanbul: İ.Ü. Basım Yayın, 2002.
- [25] M. Topal, E. Eydurhan, A. M. Yağanoğlu, A. Y. Sönmez ve S. Keskin, "Çoklu doğrusal bağlantı durumunda ridge ve temel bileşenler regresyon analiz yöntemlerinin kullanımı," *Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, cilt 41, no. 1, pp. 53-57, 2010.
- [26] D. E. Johnson, "An Introduction to the analysis of mixed models," *SUGI 28 Proceedings*, Seattle, Washington, 2003.

	<b>SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ</b> <i>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</i>		
	<b>e-ISSN: 2147-835X</b> <b>Dergi sayfası: <a href="http://dergipark.gov.tr/saufenbilder">http://dergipark.gov.tr/saufenbilder</a></b>		
	Geliş/Received 29-03-2017 Kabul/Accepted 17-08-2017	Doi 10.16984/saufenbilder.302423	

## Dijital radyografi sistemlerinde gürültünün konum ve frekans uzayında irdelenmesi

Turan OLGAR<sup>\*1</sup>

### ÖZ

Dijital radyografi görüntüsündeki gürültü miktarı, düşük kontrasttaki lezyonların saptanmasına önemli ölçüde sınırlama getirir. Bu çalışmanın amacı bir dijital radyografi görüntüsünde, gürültü bileşenlerinin hem konum hem de frekans uzayında saptanmasıdır. Konum uzayında gürültü analizi bağıl gürültü varyansı analiz yöntemi ile, frekans uzayında gürültü analizi ise normalize gürültü güç spektrumunun ölçülmesi aracılığıyla gerçekleştirilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Gürültü, Varyans, Gürültü Güç Spektrumu

### Investigation of the noise in spatial and frequency domain for digital radiography systems

#### ABSTRACT

Noise amount in digital radiographic image puts a limitation on detection of low contrast lesions. The aim of this study is to investigate of the noise component in digital radiographic image in both spatial and frequency domain. Noise analysis in spatial and frequency domain was performed by using relative noise variance and noise power spectra measurement methods, respectively.

**Keywords:** Noise, Variance, Noise Power Spectra

### 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Dijital radyografi sistemleri, radyolojik görüntüleme uzun yıllardır kullanılan film ekran sistemlerinin yerini almıştır [1]. Dijital

sistemlerin kullanılmasıyla hasta dozu-görüntü kalitesi optimizasyonu son yıllardaki çalışmaların büyük bir kısmını oluşturmaktadır. Görüntü kalitesi kontrast, uzaysal ayırma gücü ve gürültü açısından incelenebilir [2]. Bu görüntü kalitesi parametreleri arasında gürültü ayrı bir öneme

<sup>1</sup> Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Fizik Mühendisliği Bölümü, 06100, Tandoğan/ANKARA

sahiptir. Çünkü görüntülenen herhangi bir bölgedeki düşük kontrastaki bir lezyon, dedektördeki gürültü miktarının yüksek olması durumunda doğru bir şekilde görüntülenemeyebilir. Ayrıca lezyonun boyutlarının da saptanması zorlaşır. Gürültü, bir görüntüde incelenen anatomik bölge ile ilgisi olmayan rasgele sinyaller olarak ifade edilir [3]. Eğer görüntüleme de kullanılan dijital radyografi dedektörü kuantum istatistiksel gürültü (Poisson) ile sınırlı ise yani ilave gürültü kaynakları içermiyorsa, mutlak gürültü, bir dijital görüntüde seçilen ilgili bir bölgedeki piksel değerinin standart sapması olarak alınabilir.

$$\sigma = \sqrt{N} \quad (1)$$

Burada  $\sigma$  standart sapma ve N de her bir pikseldeki kaydedilen ortalama x-ışını foton sayısıdır. Görüntü oluşumunda kullanılan x-ışın miktarı arttırılırsa, x-ışın şiddetinin karekökü olan standart sapma da artacaktır. Bu nedenle görüntü kalitesi değerlendirmelerinde bağıl gürültüye bakılır. Bağıl gürültü (BG), bir dijital görüntüde seçilen ilgili bölgedeki standart sapmanın ortalama piksel değerine bölümüdür [4].

$$BG = \frac{\sigma}{N} \quad (2)$$

Dolayısıyla görüntüyü oluşturmak için kullanılan x-ışın şiddetinin arttırılması bağıl gürültüyü azaltacaktır. Fakat görüntüdeki gürültünün bu yolla azaltılması, artan hasta dozuna karşılık geleceği unutulmamalıdır. Bir dijital dedektörün kuantum istatistiksel (Poisson) gürültüsü ile sınırlı sayılabilmesi için, kuantum gürültüsü bileşeninin tüm gürültü miktarının en az %50 sini oluşturması gerekir. Klinik radyoloji incelemelerinde de dijital dedektörlerin kuantum gürültüsü ile sınırlı olduğu dedektör doz aralığında çalıştırılması gerekir [5]. Bir dijital dedektörde kuantum gürültüsüne ek olarak ilave gürültü kaynakları olabilir. Avrupa birliğinin dijital mamografi sistemlerindeki gürültü analizi ile ilgili ölçüm yönteminde, sadece kuantum gürültüye ek gürültü kaynağının olup olmadığı saptanabilmektedir. Ancak ilave gürültünün

karakteristiği ve frekansı hakkında herhangi bir bilgi elde edilememektedir [6]. Bir dijital görüntüdeki kuantum gürültüsüne ek gürültü kaynaklarının varlığının saptanmasına yönelik literatürde çeşitli yöntemler önerilmiştir [5-10]. Bir dijital görüntüde gürültü kaynakları üç ana başlıkta incelenebilir. Bunlar kuantum, elektronik ve yapısal gürültüdür. Dolayısıyla denklem 1 de verilen ifade şu şekilde yeniden yazılabilir [5].

$$\sigma = \sqrt{\sigma_e^2 + \sigma_q^2 + \sigma_s^2} \quad (3)$$

Burada  $\sigma_e$ ,  $\sigma_q$  ve  $\sigma_s$  standart sapmaları sırasıyla elektronik, kuantum (x-ışın foton sayısı) ve yapısal gürültüyü göstermektedir. Kuantum gürültüsü daha önce de ifade edildiği gibi ortalama piksel değerinin kareköküdür. Bir dijital dedektörde linerizasyon işleminden sonra piksel değeri dedektör dozu ile orantılı hale gelir. Dolayısıyla N yerine dedektör dozu K kullanılırsa kuantum gürültüsü,

$$\sigma_q = k_q \sqrt{K} \quad (4)$$

ile verilir. Burada  $k_q$  bir sabittir. Elektronik gürültü dijital dedektördeki elektronik devrelerin işleyişinden kaynaklı gürültüdür. Elektronik gürültünün miktarı offset kalibrasyonu ile bir miktar azaltılsa da tamamen yok etmek mümkün değildir. Elektronik gürültü görüntüyü oluşturmada kullanılan x-ışın fotonu sayısının düşük olduğu durumlarda baskındır ve dedektör dozundan bağımsızdır. Elektronik gürültü aşağıdaki gibi verilebilir.

$$\sigma_e = k_e \quad (5)$$

Burada  $k_e$  bir sabittir. Yapısal gürültü ise dedektör kristalinin bir kısmındaki çatlama, kırılma yada kristale bağlı herhangi bir devre elemanındaki bozukluktan kaynaklanmaktadır. Kazanç kalibrasyonu ile bu gürültü miktarı belirli bir dereceye kadar düşürülebilir fakat elektronik gürültüde olduğu gibi tamamen yok edilemez. Yapısal gürültü, yüksek dedektör dozlarında yani görüntüyü oluşturmak için kullanılan x-ışın foton sayısının yüksek olması durumunda baskındır. Yapısal gürültü aşağıdaki gibi verilebilir.

$$\sigma_s = k_s K \quad (6)$$

Burada  $k_s$  bir sabittir Bu gürültü kaynaklarının dedektör dozuna bağlı irdelenmesi, bağlı gürültü varyansı ile gerçekleştirilebilir. Bağlı gürültü varyansı [6],

$$(BG)^2 = \left(\frac{\sigma}{K}\right)^2 = \left(\frac{k_e}{K}\right)^2 + \frac{k_q^2}{K} + k_s^2 \quad (7)$$

bağıntısı ile verilir.  $k_q$ ,  $k_e$  ve  $k_s$  sabitleri sırasıyla görüntüdeki kuantum, elektronik ve yapısal gürültü bileşenlerinin katkılarını göstermektedir. Konum uzayında yapılan gürültü analizi gürültünün frekansı hakkında bilgi vermemektedir. Gürültünün frekansı hakkında bilgi elde edebilmek için gürültü güç spektrumu (GGS) ölçümü gerçekleştirilmektedir. Ayrıca gürültünün frekans uzayında incelenmesi ile gürültünün korele olup olmadığı (görüntüde bir noktadaki gürültünün diğer bir noktadaki gürültü ile ilintili olması yada olmaması) hakkında bilgi elde edilebilir. Gürültü güç sepektrumunun ölçümünde kullanılan yöntemler literatürde geniş bir şekilde yer almaktadır [10-13]. Gürültü güç spektrumu,

$$GGS(f_x, f_y) = \frac{|HFT\{\delta(x_i, y_j)\}|^2}{MN_x N_y} \Delta_x \Delta_y \quad (8)$$

bağıntısı ile verilir. Burada HFT, hızlı Fourier dönüşümüdür.  $\delta(x_i, y_j) = [P(x_i, y_j) - S(x_i, y_j)]$  olarak verilir.  $P(x_i, y_j)$ , sayısal hale getirilen gerçek görüntünün  $(x_i, y_j)$  noktasındaki pikselinin sayısal olarak değeri ve  $S(x_i, y_j)$ , görüntüdeki düşük frekanslı ya da homojen olmayan gürültünün (heel etkisi gibi) gerçek görüntüden kaldırılması için görüntüye uygulanan iki boyutlu alçak frekans geçiren filtrenin  $(x_i, y_j)$  noktasındaki değeridir.  $N_x$  ve  $N_y$  görüntünün yatay ve dikey yöndeki piksel sayısıdır ve  $128 \times 128$ ,  $256 \times 256$  ya da  $512 \times 512$  olarak verilir.  $\Delta_x$  ve  $\Delta_y$  ise yatay ve dikey yönde piksel boyutunu ifade etmektedir.  $M$ , gürültü güç spektrumunun kaç tane ilgili alan üzerinden

hesaplanıp ortalandığını göstermektedir. Gürültü güç spektrumunun dedektör sinyalinin karesine bölünmüş haline (linerizasyondan sonra görüntünün elde edildiği dedektör doz değeri) normalize gürültü güç spektrumu denir ve aşağıdaki ifade ile verilir.

$$NGGS(f_x, f_y) = \frac{GGS(f_x, f_y)}{K^2} \quad (9)$$

Frekans uzayında gürültü bileşenlerini saptamak için gürültü güç spektrumu verilerinin aşağıdaki formüle fit edilmesiyle elde edilir [6].

$$NGGS(f_x, f_y, K) = NGGS_e\left(f_x, f_y, \frac{1}{K^2}\right) + NGGS_q\left(f_x, f_y, \frac{1}{K}\right) + NGGS_s(f_x, f_y) \quad (10)$$

Gürültünün frekans uzayında farklı frekanslarda değerlendirilmesi ile ilgili sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır ve genellikle mamografik incelemelerde kullanılan dijital sistemlerde çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma ise radyografik incelemelerde kullanılabilen dijital bir sistemde gerçekleştirilmiştir.

## 2. MATERYAL VE METOT (MATERIAL AND METHODS)

Bu çalışma, Ankara Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü Görüntüleme Laboratuvarında kurulu GE Silhouette VR x-ışın sistemi ile Carestream DRX-1C dijital dedektörü (CsI(Tl)) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Dedektör Tl (Talyum) katkılandırılmış Sezyum İyodür (CsI) kristalinden oluşmuştur. Dedektör boyutu  $35 \times 43$  cm x cm ( $3072 \times 2560$  piksel x piksel) ve piksel boyutu  $139 \mu\text{m}$  dir. Görüntüyü oluşturmada kullanılan dedektör dozlarının (K) ölçümünde Radcal Accu-Pro 9096 (RADCAL, Monrovia USA) marka elektrometre ile Radcal Accu-Pro 6 cc'lik iyon odası kullanılmıştır. Gürültü analizi için elde edilen homojen görüntülere lineer sistem teorisini uygulamak için linerizasyon işlemi

gerçekleştirilmiştir. Bu nedenle doz değerlerine karşılık görüntüde 20x20mm'lik ilgi alanlarından Image-J programıyla hesaplanan piksel değerleri çizdirilerek sinyal transfer fonksiyonu (STP) elde edilmiştir [14]. STP değerlerinin tersi görüntüye uygulanmasıyla, görüntüdeki piksel değerleri doz bilgisine dönüştürülmüştür. Linerizasyon işlemi ile görüntüdeki olası offset piksel değerleri ortadan kaldırılmış ve kazanç değerinin 1 olması temin edilmiş olmaktadır. Ayrıca bu işlem sonucunda piksel değerleri dedektör girişinde ölçülen K değerine eşit hale getirilmiş olmaktadır. Dedektör dozu ile lineer hale getirilen görüntüler üzerinden Image-J yazılımı ile 20x20 mm'lik ilgili alan seçilerek buradan ortalama piksel değeri ve standart sapma değerleri hesaplanmıştır. Elektronik, kuantum ve yapısal gürültü bileşenleri, denklem 7 de doza karşılık sadece ilgili gürültü bileşeni grafiğinin çizdirilmesinden elde edilmiştir.

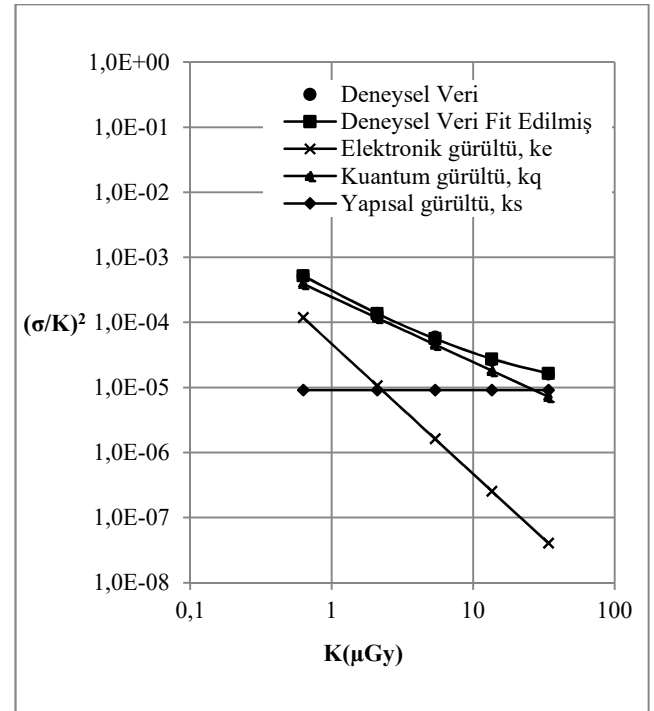
Gürültü analizinde kullanılan radyografik görüntüler, medikal görüntüleme en yaygın kullanılan RQA7 demet kalitesi kullanılmıştır [15]. Dedektör farklı dozlarda ışınlanarak artan dedektör dozuna karşılık bağıl gürültü grafiği çizdirilmiştir. Elde edilen grafik verileri denklem 7 de verilen bağıntıya Graphpad 5.03 yazılımı kullanılarak fit edilmiştir. RQA7 demet kalitesi belirli bir pikkilovoltaj değerine karşılık geldiğinden farklı dedektör dozları, tüp akımı (mA) ve ışınlama süresinin (s) çarpımı olan mAs arttırılarak elde edilmiştir.

Gürültünün frekans uzayında analizi, NHSBSP (National Health Service Breast Screening Programme) tarafından geliştirilen OBJ\_IQ yazılımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir [16]. RQA7 demet kalitesinde alınan homojen görüntüden 128 x 128 boyutlarında ilgili alanlar alınarak her bir ilgili alan için NGGS hesaplanmış ve bu ilgili alanlardan elde edilen normalize gürültü güç spektrumlarının ortalaması alınmıştır. Normalize gürültü güç spektrumu verileri denklem 10'e fit edilmiştir. Her bir gürültü bileşeni, doza karşılık sadece o gürültü bileşeni bağıntısına fit işlemi uygulanarak elde edilmiştir. Gürültü güç spektrumu belirli bir

dedektör dozunda, frekansa karşılık gürültü miktarını vermektedir. Gürültüyü farklı frekanslarda analiz etmek için, farklı dozlarda ama aynı frekanslarda elde edilen gürültü değerleri çizdirilmiştir. Böylece gürültü, Nyquist frekansına kadar kademeli olarak farklı frekanslarda analiz edilmiştir.

### 3. TARTIŞMA VE SONUÇ (DISCUSSION AND RESULTS)

Farklı gürültü kaynakları katsayılarının dedektör dozu ile değişimi Şekil 1 de verilmiştir.

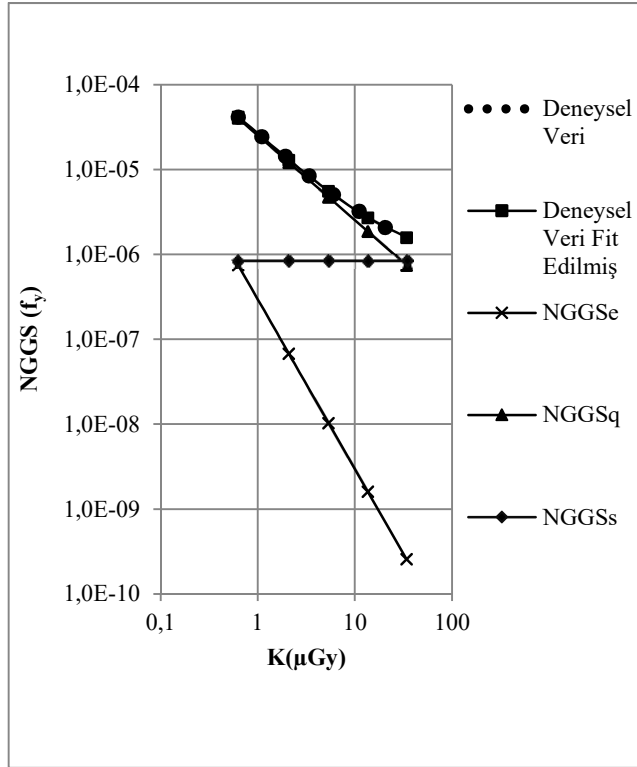


Şekil 1. Bağıl gürültü varyansı analiz yöntemi ile gürültü bileşenlerinin konum uzayında irdelenmesi

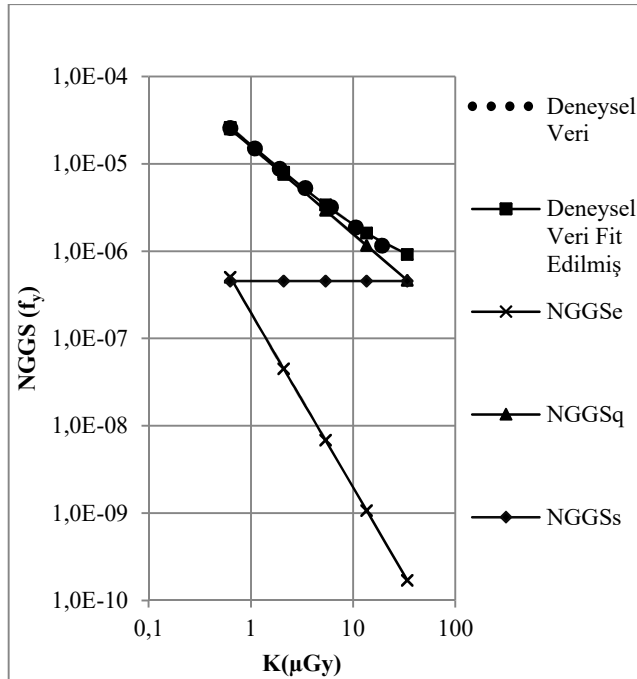
Fit edilmiş deneysel veriler ile dedektörde sadece kuantum gürültüsü varmış gibi çizdirilen eğri incelendiğinde, eğriler birbirinden hafif bir şekilde ayrılmıştır. Yüksek dozlara gidildikçe bu ayrılma daha da belirginleşmiştir. Bu da yüksek dozlara baskın olmaya başlayan yapısal gürültünün varlığına işaret etmektedir. Şekil 1'den de görülebileceği gibi artan dedektör dozu ile yapısal gürültüde hafif bir artış gözlenmektedir. Aynı şekilden artan dedektör dozu ile elektronik gürültüde önemli ölçüde



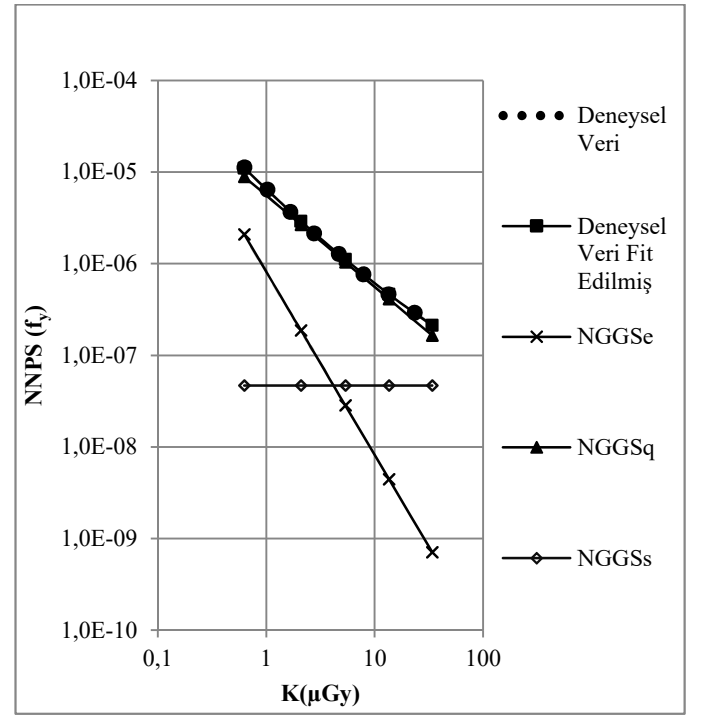
azalma olduğu saptanmıştır. Benzer sonuçlar Rivetti ve arkadaşları tarafından da rapor edilmiştir [8,9]. Şekil 2a-e’de frekans uzayında gürültü analizinin, normalize gürültü güç dağılımı metodu ile irdelenmesi verilmiştir.



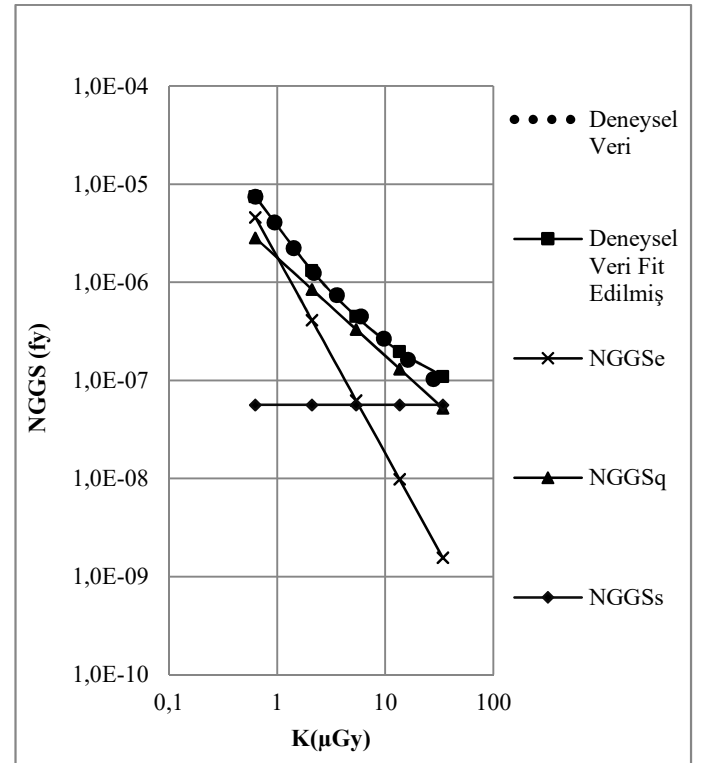
a)



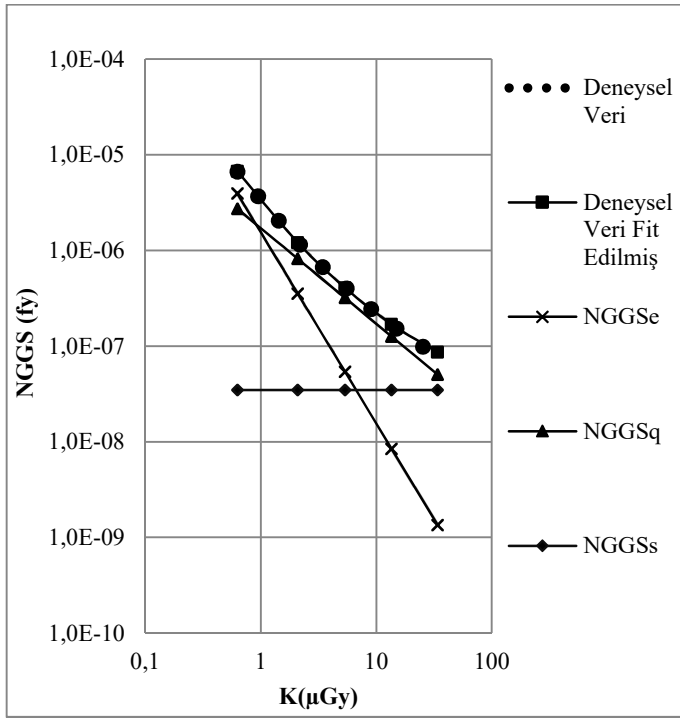
b)



c)



d)



e)

Şekil 2. Gürültü güç spektrumu analiz yöntemi ile frekans uzayında gürültü bileşenlerinin a)  $0.5 \text{ mm}^{-1}$  b)  $1 \text{ mm}^{-1}$  c)  $2 \text{ mm}^{-1}$  d)  $3 \text{ mm}^{-1}$  ve e) Nyquist frekansında irdelenmesi.

Şekil 2'den de görülebileceği gibi elektronik gürültü bileşeninin şiddeti artan frekans ile artmaktadır. Zaten elektronik gürültü yüksek frekans karakterlidir. Yapısal gürültü bileşeninin şiddeti de artan frekans ile düşmektedir. Yapısal gürültü de genellikle düşük frekans karakterlidir. Borasi ve arkadaşları dijital görüntüleme dedektörleri ile yaptığı çalışmada artan dedektör dozu ile yapısal gürültü bileşeninin de arttığını göstermiştir [10]. Ayrıca artan dedektör dozu ile yapısal gürültü bileşeninin artışını NGGS grafiklerinde  $0.5 \text{ mm}^{-1}$  uzaysal frekans değerinin altındaki frekans değerlerinde gözlemlenmiştir. Ravaglia ve arkadaşları, dijital mamografi sistemleri ile yaptığı çalışmada yapısal ve kuantum gürültüsü bileşenlerinin frekans ile değiştiğini ve bunun sebebinin, heel etkisi gibi düşük frekanslarda gözlenebilen etkiden kaynaklandığını göstermişlerdir [6]. Bu çalışmada, Şekil 1 ve 2 incelendiğinde, hemen hemen tüm dedektör dozlarında ve uzaysal frekanslarda dedektördeki baskın gürültü bileşeninin kuantum istatistiksel (Poisson) gürültü bileşeni olduğu görülmektedir. Şekil 1'den de görüleceği gibi, sadece ölçümlerde

kullanılan en yüksek dedektör dozunda (yaklaşık  $34 \mu\text{Gy}$ ) yapısal gürültü bileşeni en baskın gürültü bileşeni olmaya başlamıştır. Fakat bu dedektör dozu klinik incelemeler için gerçekçi değildir. Çünkü günlük klinik dijital radyografi incelemelerinde kullanılan dedektör dozları 2 ile  $5 \mu\text{Gy}$  aralığındadır. Ölçümlerde  $34 \mu\text{Gy}$  gibi yüksek dedektör doz değerinin kullanılmasının nedeni, dedektörün kuantum istatistiksel gürültü sınırlı çalıştığı doz aralığını belirlemek içindir. Şekil 2 incelendiğinde ise hemen hemen tüm frekanslarda sadece  $0.6 \mu\text{Gy}$  dedektör doz değerinde elektronik gürültü bileşeni, baskın gürültü bileşeni olarak gözükmemektedir. Daha önce de bahsedildiği üzere, klinik incelemelerde de bu kadar düşük dedektör dozu kullanılmamaktadır. Sonuç olarak, bu çalışmada incelenen dijital radyografi dedektörünün  $1\text{-}33 \mu\text{Gy}$  dedektör doz aralığında kuantum istatistiksel gürültü sınırlı davrandığı sonucuna varılabilir.

## KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] M. J. Yaffe and J A Rowlands, "X-ray detectors for digital radiography," *Phys. Med. Biol.*, Vol.42, pp. 1–39, 1997.
- [2] E. Samei, "Performance of digital radiographic detectors: quantification and assessment methods", In: Samei E, Flynn MJ, editors. "Syllabus: advances in digital radiography-categorical course in diagnostic radiology physics," *Oak Brook, IL: Radiological Society of North America*. pp. 37-47, 2003.
- [3] M.B. Williams, P.A. Mangiafico, P.U. Simoni, "Noise power spectra of images from digital mammography detectors," *Med Phys*, vol. 26, no. 7, pp. 1279-1293, 1999.
- [4] J.T. Bushberg, J.A. Seibert, E.M. Leidholdt, J.M. Boone, "The Essential Physics of Medical Imaging. 2nd ed.," *Philadelphia, Pa: Lippincott Williams & Wilkins*, 2001. ISBN: 0-683-30118-7.
- [5] N.W. Marshall, P. Monnin, H. Bosmans, F.O. Bochud, F.R. Verdun, "Image quality assessment in digital mammography: part I. Technical characterization of the systems," *Phys Med Biol*, vol. 56, no. 14, pp. 4201-4220, 2011.

- [6] V. Ravaglia, R. Bouwman, K. Young, R. Van Engen and B. Lazzari, "Noise analysis of full field digital mammography systems," *Proc. of SPIE*, vol. 7258 : 72581B, pp 1-11, 2009.
- [7] A. Burgess, "On the noise variance of a digital mammography system," *Med Phys*, vol. 31, no. 7, pp. 1987-1995, 2004.
- [8] S. Rivetti, N. Lanconelli, R. Campanini, M. Bertolini, G. Borasi, A. Nitrosi, C. Danielli, L. Angelini, S. Maggi, "Comparison of different commercial FFDM units by means of physical characterization and contrast-detail analysis," *Med Phys*, vol. 33, no. 11, pp. 4198-4209, 2006.
- [9] S. Rivetti, N. Lanconelli, M. Bertolini, D. Acchiappati, "A new clinical unit for digital radiography based on a thick amorphous selenium plate: physical and psychophysical characterization," *Med Phys*, vol. 38, no. 8, pp. 4480-4488, 2011.
- [10] G. Borasi, A. Nitrosi, P. Ferrari, D. Tassoni, "On site evaluation of three flat panel detectors for digital radiography," *Med Phys.*, vol. 30, no. 7, pp. 1719-1731, 2003.
- [11] IEC 62220-1, "Medical electrical equipment - Characteristics of digital x-ray imaging devices - Part 1: Determination of the detective quantum efficiency," *IEC International Electrotechnical Commission (IEC), Geneva: Switzerland*, 2003.
- [12] J.T. III. Dobbins, E. Samei, N.T. Ranger, Y. Chen, "Intercomparison of methods for image quality characterization. II. Noise power spectrum," *Med Phys.*, vol. 33, no. 5, pp. 1466-1475, 2006.
- [13] N.W. Marshall, "A comparison between objective and subjective image quality measurements for a full field digital mammography system," *Phys Med Biol.*, vol. 51, no. 10, pp. 2441-2463, 2006.
- [14] <https://imagej.nih.gov/ij/>
- [15] U. Neitzel, S. Günther-Kohfahl, G. Borasi, E. Samei, "Determination of the detective quantum efficiency of a digital x-ray detector: comparison of three evaluations using a common image data set," *Med Phys*, vol. 31, no. 8, pp. 2205-2211, 2004.
- [16] NHSBSP (National Health Service Breast Screening Programme), "Calculation of quantitative image quality parameters," *NHSBSP Equipment Report 0902 (Sheffield: NHSBSP Publications)*, 2009.

	<b>SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ</b> <i>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</i>		
	e-ISSN: 2147-835X Dergi sayfası: <a href="http://dergipark.gov.tr/saufenbilder">http://dergipark.gov.tr/saufenbilder</a>		
	<u>Geliş/Received</u> 11-04-2017 <u>Kabul/Accepted</u> 22-08-2017	<u>Doi</u> 10.16984/saufenbilder.305632	

## On the solution of a nonlinear Volterra integral equation with delay

Aynur Şahin<sup>\*1</sup>, Zeynep Kalkan<sup>2</sup>, Hakan Arısoy<sup>3</sup>

### ABSTRACT

In this paper, we show that the iterative sequence which is a simplified form of the iteration method introduced by Ullah and Arshad (SpringerPlus, (2016)5:1616), is convergent strongly to the solution of a nonlinear Volterra integral equation with delay in a complete metric space. Furthermore, we prove a data dependence result for the solution of this integral equation.

**Keywords:** Volterra integral equations, fixed point, data dependence, iteration methods

## Gecikmeli lineer olmayan bir Volterra integral denkleminin çözümü

### ÖZ

Bu makalede, Ullah ve Arshad (SpringerPlus (2016)5:1616) tarafından tanımlanan iterasyon metodunun basitleştirilmiş hali olan bir iteratif dizisinin gecikmeli lineer olmayan bir Volterra integral denkleminin çözümüne kuvvetli yakınsadığı gösterilmiştir. Dahası bu integral denklemin çözümü için bir veri bağımlılığı sonucu ispatlanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Volterra integral denklemleri, sabit nokta, veri bağımlılığı, iterasyon metotları

\* Sorumlu Yazar / Corresponding Author

<sup>1</sup> Department of Mathematics, Sakarya University, Sakarya, 54050, Turkey-ayuce@sakarya.edu.tr

<sup>2</sup> Department of Mathematics, Sakarya University, Sakarya, 54050, Turkey-zeynepyildiz28@gmail.com

<sup>3</sup> Department of Mathematics, Sakarya University, Sakarya, 54050, Turkey-hakanarisoy34@hotmail.com

### 1. INTRODUCTION AND PRELIMINARIES

Let  $I = [a, b]$  be a fixed finite interval such that  $a < b$ . We consider the following metric on  $C(I)$ , the space of the complex-valued continuous functions on  $I$ ,

$$d(u, v) = \sup_{x \in I} \frac{|u(x) - v(x)|}{\varphi(x)}$$

where  $\varphi: I \rightarrow (0, \infty)$  is a non-decreasing continuous function. It is clear that  $(C(I), d)$  is a complete metric space (cf., e.g., [1]).

In 2013, Castro and Guerra [2] proved the existence and uniqueness of the solution of a nonlinear Volterra integral equation with delay as follows.

**Theorem 1.** (see [2, Theorem 2.1]) Let us consider continuous given functions  $\mu: I \times I \rightarrow [0, \infty)$  and  $\eta: I \times I \rightarrow [0, \infty)$ . Moreover, assume that  $g \in C(I)$ ,  $f: I \times I \times \mathbb{C} \times \mathbb{C} \rightarrow \mathbb{C}$  is a continuous function,  $\alpha: I \rightarrow I$  is a continuous delay function fulfilling  $\alpha(x) \leq x$  for all  $x \in I$  and  $\psi: C(I) \rightarrow C(I)$  is a bounded function in the sense that there exists a constant  $K > 0$  such that

$$d(\psi(h_1), \psi(h_2)) \leq K d(h_1, h_2).$$

In addition, suppose that there are constants  $\beta, \gamma \in [0, 1)$  such that  $\int_a^x \mu(x, t)\varphi(t)dt \leq \beta\varphi(x)$  and  $\int_a^x \eta(x, t)\varphi(t)dt \leq \gamma\varphi(x)$ , and that

$$\left| f(x, t, u(t), u(\alpha(t))) - f(x, t, v(t), v(\alpha(t))) \right| \leq \mu(x, t)|u(t) - v(t)| + \eta(x, t)|u(\alpha(t)) - v(\alpha(t))|$$

for all  $x, t \in I$ ,  $u, v \in C(I)$ . If  $K(\beta + \gamma) < 1$ , then there is a unique solution  $y_0 \in C(I)$  of the nonlinear Volterra integral equation

$$y(x) = g(x) + \psi \left( \int_a^x f(x, t, y(t), y(\alpha(t))) dt \right) \quad (1)$$

for all  $x \in I$ .

Very recently, Ullah and Arshad [3] introduced the following iteration method in a Banach space:

$$\begin{cases} x_{n+1}^{(1)} = Tx_n^{(2)}, \\ x_n^{(2)} = T \left( (1 - \alpha_n^{(1)})x_n^{(3)} + \alpha_n^{(1)}Tx_n^{(3)} \right), \\ x_n^{(3)} = T \left( (1 - \alpha_n^{(2)})x_n^{(1)} + \alpha_n^{(2)}Tx_n^{(1)} \right), \end{cases} \quad n \in \mathbb{N} \quad (2)$$

where  $\{\alpha_n^{(1)}\}$  and  $\{\alpha_n^{(2)}\}$  are real sequences in  $[0, 1]$ .

Putting  $\alpha_n^{(1)} = 1$  for all  $n \in \mathbb{N}$  in (2), Ertürk et al. [4] studied an iteration method as follows:

$$\begin{cases} x_{n+1}^{(1)} = Tx_n^{(2)}, \\ x_n^{(2)} = T(Tx_n^{(3)}), \\ x_n^{(3)} = T \left( (1 - \alpha_n^{(2)})x_n^{(1)} + \alpha_n^{(2)}Tx_n^{(1)} \right), \end{cases} \quad n \in \mathbb{N}. \quad (3)$$

They showed that the iteration method (3) is faster than all Picard [5], Mann [6], Ishikawa [7], Noor [8], S [9], Normal-S [10], CR [11], Picard-S [12], Modified-SP [13], Thakur et al. [14], Vatan two-step [15], Abbas and Nazir [16], S\* [17] and Ullah and Arshad [3] iteration methods.

In this paper, we prove the strong convergence and data dependence theorems for the nonlinear Volterra integral equation with delay (1) by using the iteration method (3). Also we present an example to support our results.

We end this section with the following lemma which will be needed in the sequel.

**Lemma 1.** (see [18]) Let  $\{a_n\}_{n=1}^\infty$  be a non-negative real sequence and there exists  $n_0 \in \mathbb{N}$  such that for all  $n \geq n_0$  satisfying the following condition:

$$a_{n+1} \leq (1 - \mu_n)a_n + \mu_n\eta_n$$

where  $\mu_n \in (0, 1)$  such that  $\sum_{n=1}^\infty \mu_n = \infty$  and  $\eta_n \geq 0$ . Then the following inequality holds:

$$0 \leq \limsup_{n \rightarrow \infty} a_n \leq \limsup_{n \rightarrow \infty} \eta_n.$$

### 2. MAIN RESULTS

We first give the strong convergence theorem of the iterative sequence  $\{x_n^{(1)}\}$  defined by (3) for the nonlinear Volterra integral equation (1) in the complete metric space  $(C(I), d)$ .

**Theorem 2.** Let  $\{\alpha_n^{(2)}\}$  be a real sequence in  $[0, 1]$  satisfying  $\sum_{n=1}^\infty \alpha_n^{(2)} = \infty$ . Under the assumptions of Theorem 1, the equation (1) has a unique solution, say  $y_0$ , in  $C(I)$  and the iteration method (3) is convergent strongly to  $y_0$ .

**Proof.** Let  $\{x_n^{(1)}\}$  be an iterative sequence generated by the iteration method (3) for the operator  $T: C(I) \rightarrow C(I)$  defined by

$$T(u)(x) = g(x) + \psi \left( \int_a^x f(x, t, u(t), u(\alpha(t))) dt \right). \quad d(x_n^{(3)}, y_0) = \sup_{x \in I} \frac{|x_n^{(3)}(x) - y_0(x)|}{\varphi(x)}$$

$$= \sup_{x \in I} \frac{|T((1 - \alpha_n^{(2)})x_n^{(1)} + \alpha_n^{(2)}Tx_n^{(1)})(x) - Ty_0(x)|}{\varphi(x)}$$

We will show that  $x_n^{(1)} \rightarrow y_0$  as  $n \rightarrow \infty$ . From (1), (3) and the assumptions of Theorem 1, we obtain

$$= \sup_{x \in I} \frac{\left| \psi \left( \int_a^x f(x, t, ((1 - \alpha_n^{(2)})x_n^{(1)} + \alpha_n^{(2)}Tx_n^{(1)})(t), ((1 - \alpha_n^{(2)})x_n^{(1)} + \alpha_n^{(2)}Tx_n^{(1)})(\alpha(t))) dt \right) - \psi \left( \int_a^x f(x, t, y_0(t), y_0(\alpha(t))) dt \right) \right|}{\varphi(x)}$$

$$\leq K \sup_{x \in I} \frac{\left| \int_a^x f(x, t, ((1 - \alpha_n^{(2)})x_n^{(1)} + \alpha_n^{(2)}Tx_n^{(1)})(t), ((1 - \alpha_n^{(2)})x_n^{(1)} + \alpha_n^{(2)}Tx_n^{(1)})(\alpha(t))) dt - \int_a^x f(x, t, y_0(t), y_0(\alpha(t))) dt \right|}{\varphi(x)}$$

$$\leq K \sup_{x \in I} \frac{\int_a^x \left| f(x, t, ((1 - \alpha_n^{(2)})x_n^{(1)} + \alpha_n^{(2)}Tx_n^{(1)})(t), ((1 - \alpha_n^{(2)})x_n^{(1)} + \alpha_n^{(2)}Tx_n^{(1)})(\alpha(t))) - f(x, t, y_0(t), y_0(\alpha(t))) \right| dt}{\varphi(x)}$$

$$\leq K \sup_{x \in I} \frac{\int_a^x (\mu(x, t) |((1 - \alpha_n^{(2)})x_n^{(1)} + \alpha_n^{(2)}Tx_n^{(1)})(t) - y_0(t)| + \eta(x, t) |((1 - \alpha_n^{(2)})x_n^{(1)} + \alpha_n^{(2)}Tx_n^{(1)})(\alpha(t)) - y_0(\alpha(t))|) dt}{\varphi(x)}$$

$$= K \sup_{x \in I} \frac{\int_a^x \mu(x, t) \varphi(t) \frac{|((1 - \alpha_n^{(2)})x_n^{(1)} + \alpha_n^{(2)}Tx_n^{(1)})(t) - y_0(t)|}{\varphi(t)} dt + \int_a^x \eta(x, t) \varphi(\alpha(t)) \frac{|((1 - \alpha_n^{(2)})x_n^{(1)} + \alpha_n^{(2)}Tx_n^{(1)})(\alpha(t)) - y_0(\alpha(t))|}{\varphi(\alpha(t))} dt}{\varphi(x)}$$

$$\leq K \left[ \sup_{t \in I} \frac{|((1 - \alpha_n^{(2)})x_n^{(1)} + \alpha_n^{(2)}Tx_n^{(1)})(t) - y_0(t)|}{\varphi(t)} \sup_{x \in I} \frac{\int_a^x \mu(x, t) \varphi(t) dt}{\varphi(x)} \right. \\ \left. + \sup_{t \in I} \frac{|((1 - \alpha_n^{(2)})x_n^{(1)} + \alpha_n^{(2)}Tx_n^{(1)})(\alpha(t)) - y_0(\alpha(t))|}{\varphi(\alpha(t))} \sup_{x \in I} \frac{\int_a^x \eta(x, t) \varphi(\alpha(t)) dt}{\varphi(x)} \right]$$

$$\leq K \left[ d \left( (1 - \alpha_n^{(2)})x_n^{(1)} + \alpha_n^{(2)}Tx_n^{(1)}, y_0 \right) \cdot \beta + d \left( (1 - \alpha_n^{(2)})x_n^{(1)} + \alpha_n^{(2)}Tx_n^{(1)}, y_0 \right) \cdot \gamma \right]$$

$$= K(\beta + \gamma) d \left( (1 - \alpha_n^{(2)})x_n^{(1)} + \alpha_n^{(2)}Tx_n^{(1)}, y_0 \right)$$

$$\leq K(\beta + \gamma) \left( (1 - \alpha_n^{(2)}) d(x_n^{(1)}, y_0) + \alpha_n^{(2)} d(Tx_n^{(1)}, y_0) \right) \tag{4}$$

and

$$d(Tx_n^{(1)}, y_0) = \sup_{x \in I} \frac{|Tx_n^{(1)}(x) - Ty_0(x)|}{\varphi(x)} = \sup_{x \in I} \frac{\left| \psi \left( \int_a^x f(x, t, x_n^{(1)}(t), x_n^{(1)}(\alpha(t))) dt \right) - \psi \left( \int_a^x f(x, t, y_0(t), y_0(\alpha(t))) dt \right) \right|}{\varphi(x)}$$

$$\leq K \sup_{x \in I} \frac{\left| \int_a^x f(x, t, x_n^{(1)}(t), x_n^{(1)}(\alpha(t))) dt - \int_a^x f(x, t, y_0(t), y_0(\alpha(t))) dt \right|}{\varphi(x)}$$

$$\leq K \sup_{x \in I} \frac{\int_a^x \left| f(x, t, x_n^{(1)}(t), x_n^{(1)}(\alpha(t))) - f(x, t, y_0(t), y_0(\alpha(t))) \right| dt}{\varphi(x)}$$

$$\leq K \sup_{x \in I} \frac{\int_a^x (\mu(x, t) |x_n^{(1)}(t) - y_0(t)| + \eta(x, t) |x_n^{(1)}(\alpha(t)) - y_0(\alpha(t))|) dt}{\varphi(x)}$$

$$= K \sup_{x \in I} \frac{\int_a^x \mu(x, t) \varphi(t) \frac{|x_n^{(1)}(t) - y_0(t)|}{\varphi(t)} dt + \int_a^x \eta(x, t) \varphi(\alpha(t)) \frac{|x_n^{(1)}(\alpha(t)) - y_0(\alpha(t))|}{\varphi(\alpha(t))} dt}{\varphi(x)}$$

$$\leq K \left[ \sup_{t \in I} \frac{|x_n^{(1)}(t) - y_0(t)|}{\varphi(t)} \sup_{x \in I} \frac{\int_a^x \mu(x, t) \varphi(t) dt}{\varphi(x)} + \sup_{t \in I} \frac{|x_n^{(1)}(\alpha(t)) - y_0(\alpha(t))|}{\varphi(\alpha(t))} \sup_{x \in I} \frac{\int_a^x \eta(x, t) \varphi(\alpha(t)) dt}{\varphi(x)} \right]$$

$$\leq K \left[ d(x_n^{(1)}, y_0) \cdot \beta + d(x_n^{(1)}, y_0) \cdot \gamma \right]$$

$$= K(\beta + \gamma) d(x_n^{(1)}, y_0). \tag{5}$$

Combining (4) and (5), we have

$$d(x_n^{(3)}, y_0) \leq K(\beta + \gamma) \left( 1 - \alpha_n^{(2)}(1 - K(\beta + \gamma)) \right) d(x_n^{(1)}, y_0).$$

Also, we get

$$d(x_n^{(2)}, y_0) = \sup_{x \in I} \frac{|T(Tx_n^{(3)})(x) - Ty_0(x)|}{\varphi(x)} = \sup_{x \in I} \frac{\left| \psi \left( \int_a^x f(x, t, Tx_n^{(3)}(t), Tx_n^{(3)}(\alpha(t))) dt \right) - \psi \left( \int_a^x f(x, t, y_0(t), y_0(\alpha(t))) dt \right) \right|}{\varphi(x)}$$

$$\leq K \sup_{x \in I} \frac{\left| \int_a^x f(x, t, Tx_n^{(3)}(t), Tx_n^{(3)}(\alpha(t))) dt - \int_a^x f(x, t, y_0(t), y_0(\alpha(t))) dt \right|}{\varphi(x)}$$

$$\begin{aligned}
 &\leq K \sup_{x \in I} \frac{\int_a^x |f(x,t, Tx_n^{(3)}(t), Tx_n^{(3)}(\alpha(t))) - f(x,t, y_0(t), y_0(\alpha(t)))| dt}{\varphi(x)} \\
 &\leq K \sup_{x \in I} \frac{\int_a^x (\mu(x,t) |Tx_n^{(3)}(t) - y_0(t)| + \eta(x,t) |Tx_n^{(3)}(\alpha(t)) - y_0(\alpha(t))|) dt}{\varphi(x)} \\
 &= K \sup_{x \in I} \frac{\int_a^x \mu(x,t) \varphi(t) \frac{|Tx_n^{(3)}(t) - y_0(t)|}{\varphi(t)} dt + \int_a^x \eta(x,t) \varphi(\alpha(t)) \frac{|Tx_n^{(3)}(\alpha(t)) - y_0(\alpha(t))|}{\varphi(\alpha(t))} dt}{\varphi(x)} \\
 &\leq K \left[ \sup_{t \in I} \frac{|Tx_n^{(3)}(t) - y_0(t)|}{\varphi(t)} \sup_{x \in I} \frac{\int_a^x \mu(x,t) \varphi(t) dt}{\varphi(x)} + \sup_{t \in I} \frac{|Tx_n^{(3)}(\alpha(t)) - y_0(\alpha(t))|}{\varphi(\alpha(t))} \sup_{x \in I} \frac{\int_a^x \eta(x,t) \varphi(\alpha(t)) dt}{\varphi(x)} \right] \\
 &\leq K(\beta + \gamma) d(Tx_n^{(3)}, y_0)
 \end{aligned}$$

and

$$\begin{aligned}
 d(Tx_n^{(3)}, y_0) &= \sup_{x \in I} \frac{|Tx_n^{(3)}(x) - Ty_0(x)|}{\varphi(x)} = \sup_{x \in I} \frac{|\psi(\int_a^x f(x,t, x_n^{(3)}(t), x_n^{(3)}(\alpha(t))) dt) - \psi(\int_a^x f(x,t, y_0(t), y_0(\alpha(t))) dt)|}{\varphi(x)} \\
 &\leq K \sup_{x \in I} \frac{|\int_a^x f(x,t, x_n^{(3)}(t), x_n^{(3)}(\alpha(t))) dt - \int_a^x f(x,t, y_0(t), y_0(\alpha(t))) dt|}{\varphi(x)} \\
 &\leq K \sup_{x \in I} \frac{\int_a^x |f(x,t, x_n^{(3)}(t), x_n^{(3)}(\alpha(t))) - f(x,t, y_0(t), y_0(\alpha(t)))| dt}{\varphi(x)} \\
 &\leq K \sup_{x \in I} \frac{\int_a^x (\mu(x,t) |x_n^{(3)}(t) - y_0(t)| + \eta(x,t) |x_n^{(3)}(\alpha(t)) - y_0(\alpha(t))|) dt}{\varphi(x)} \\
 &= K \sup_{x \in I} \frac{\int_a^x \mu(x,t) \varphi(t) \frac{|x_n^{(3)}(t) - y_0(t)|}{\varphi(t)} dt + \int_a^x \eta(x,t) \varphi(\alpha(t)) \frac{|x_n^{(3)}(\alpha(t)) - y_0(\alpha(t))|}{\varphi(\alpha(t))} dt}{\varphi(x)} \\
 &\leq K \left[ \sup_{t \in I} \frac{|x_n^{(3)}(t) - y_0(t)|}{\varphi(t)} \sup_{x \in I} \frac{\int_a^x \mu(x,t) \varphi(t) dt}{\varphi(x)} + \sup_{t \in I} \frac{|x_n^{(3)}(\alpha(t)) - y_0(\alpha(t))|}{\varphi(\alpha(t))} \sup_{x \in I} \frac{\int_a^x \eta(x,t) \varphi(\alpha(t)) dt}{\varphi(x)} \right] \\
 &\leq K(\beta + \gamma) d(x_n^{(3)}, y_0).
 \end{aligned}$$

Then, we have

$$d(x_n^{(2)}, y_0) \leq [K(\beta + \gamma)]^3 \left(1 - \alpha_n^{(2)}(1 - K(\beta + \gamma))\right) d(x_n^{(1)}, y_0). \tag{6}$$

Similarly, we obtain

$$\begin{aligned}
 d(x_{n+1}^{(1)}, y_0) &= \sup_{x \in I} \frac{|Tx_n^{(2)}(x) - Ty_0(x)|}{\varphi(x)} = \sup_{x \in I} \frac{|\psi(\int_a^x f(x,t, x_n^{(2)}(t), x_n^{(2)}(\alpha(t))) dt) - \psi(\int_a^x f(x,t, y_0(t), y_0(\alpha(t))) dt)|}{\varphi(x)} \\
 &\leq K \sup_{x \in I} \frac{|\int_a^x f(x,t, x_n^{(2)}(t), x_n^{(2)}(\alpha(t))) dt - \int_a^x f(x,t, y_0(t), y_0(\alpha(t))) dt|}{\varphi(x)} \\
 &\leq K \sup_{x \in I} \frac{\int_a^x |f(x,t, x_n^{(2)}(t), x_n^{(2)}(\alpha(t))) - f(x,t, y_0(t), y_0(\alpha(t)))| dt}{\varphi(x)} \\
 &\leq K \sup_{x \in I} \frac{\int_a^x (\mu(x,t) |x_n^{(2)}(t) - y_0(t)| + \eta(x,t) |x_n^{(2)}(\alpha(t)) - y_0(\alpha(t))|) dt}{\varphi(x)} \\
 &= K \sup_{x \in I} \frac{\int_a^x \mu(x,t) \varphi(t) \frac{|x_n^{(2)}(t) - y_0(t)|}{\varphi(t)} dt + \int_a^x \eta(x,t) \varphi(\alpha(t)) \frac{|x_n^{(2)}(\alpha(t)) - y_0(\alpha(t))|}{\varphi(\alpha(t))} dt}{\varphi(x)} \\
 &\leq K \left[ \sup_{t \in I} \frac{|x_n^{(2)}(t) - y_0(t)|}{\varphi(t)} \sup_{x \in I} \frac{\int_a^x \mu(x,t) \varphi(t) dt}{\varphi(x)} + \sup_{t \in I} \frac{|x_n^{(2)}(\alpha(t)) - y_0(\alpha(t))|}{\varphi(\alpha(t))} \sup_{x \in I} \frac{\int_a^x \eta(x,t) \varphi(\alpha(t)) dt}{\varphi(x)} \right] \\
 &\leq K(\beta + \gamma) d(x_n^{(2)}, y_0). \tag{7}
 \end{aligned}$$

From (6) and (7), we get

$$d(x_{n+1}^{(1)}, y_0) \leq [K(\beta + \gamma)]^4 \left(1 - \alpha_n^{(2)}(1 - K(\beta + \gamma))\right) d(x_n^{(1)}, y_0).$$

Since  $K(\beta + \gamma) < 1$ , then we have

$$d(x_{n+1}^{(1)}, y_0) \leq \left(1 - \alpha_n^{(2)}(1 - K(\beta + \gamma))\right) d(x_n^{(1)}, y_0).$$

Thus, by induction, we get

$$d(x_{n+1}^{(1)}, y_0) \leq d(x_0^{(1)}, y_0) \prod_{k=0}^n [1 - \alpha_k^{(2)}(1 - K(\beta + \gamma))]. \tag{8}$$

Since  $\alpha_k^{(2)} \in [0,1]$  for all  $k \in \mathbb{N}$  and  $K(\beta + \gamma) < 1$ , then we obtain

$$0 \leq \alpha_k^{(2)}(1 - K(\beta + \gamma)) \leq 1.$$

Having regard to the fact that  $1 - x \leq e^{-x}$  for all  $x \in [0,1]$ , we can write (8) as

$$d(x_{n+1}^{(1)}, y_0) \leq d(x_0^{(1)}, y_0) e^{-[1-K(\beta+\gamma)]\sum_{k=0}^n \alpha_k^{(2)}}$$

which yields  $\lim_{n \rightarrow \infty} d(x_n^{(1)}, y_0) = 0$ . This completes the proof.

A direct application of Theorem 2 for the particular case  $\psi(g) = \lambda g$ , for some parameter  $\lambda$ , yields the following corollary for corresponding linear Volterra integral equations.

**Corollary 1.** Let  $\{\alpha_n^{(2)}\}$  be the same as in Theorem 2, and let  $\mu: I \times I \rightarrow [0, \infty)$  and  $\eta: I \times I \rightarrow [0, \infty)$  be continuous functions. Moreover, assume that  $g \in C(I)$ ,  $f: I \times I \times \mathbb{C} \times \mathbb{C} \rightarrow \mathbb{C}$  is a continuous function and  $\alpha: I \rightarrow I$  is a continuous delay function fulfilling  $\alpha(x) \leq x$  for all  $x \in I$ . In addition, suppose that there are constants  $\beta, \gamma \in [0,1]$  such that  $\int_a^x \mu(x, t)\varphi(t)dt \leq \beta\varphi(x)$  and  $\int_a^x \eta(x, t)\varphi(t)dt \leq \gamma\varphi(x)$ , and that

$$\begin{aligned} &|f(x, t, u(t), u(\alpha(t))) - f(x, t, v(t), v(\alpha(t)))| \\ &\leq \mu(x, t)|u(t) - v(t)| + \eta(x, t)|u(\alpha(t)) - v(\alpha(t))| \end{aligned}$$

for all  $x, t \in I$ ,  $u, v \in C(I)$ . If  $|\lambda|(\beta + \gamma) < 1$ , then there is a unique solution  $y_0 \in C(I)$  of the linear Volterra integral equation

$$y(x) = g(x) + \lambda \int_a^x f(x, t, y(t), y(\alpha(t))) dt$$

and the iterative sequence  $\{x_n^{(1)}\}$  defined by (3) is convergent strongly to  $y_0$ .

**Example 1.** Let us consider the function  $f(x, t, y(t), y(\alpha(t))) = \frac{1}{x}(y(t) + y(\alpha(t)))$  with the delay function  $\alpha(t) = t$  for  $t \in [1,10]$ . Let be  $g(x) = \frac{1}{2x} + \frac{x}{2}$  and  $\lambda = \frac{1}{2}$ . Moreover, let us take  $\alpha_n^{(2)} = \frac{1}{n}$  for all  $n \in \mathbb{N}$  and  $\varphi: [1,10] \rightarrow (0, \infty)$  such that  $\varphi(x) = x^2$ . We can see that all the considered functions are under the conditions of Corollary 1. Namely:

- $g: [1,10] \rightarrow \mathbb{C}$  is continuous;

- $\alpha: [1,10] \rightarrow [1,10]$  is continuous and such that  $\alpha(x) \leq x$  for all  $x \in [1,10]$ ;
- $f: [1,10] \times [1,10] \times \mathbb{C} \times \mathbb{C} \rightarrow \mathbb{C}$  is continuous and such that
 
$$\begin{aligned} &|f(x, t, u(t), u(\alpha(t))) - f(x, t, v(t), v(\alpha(t)))| \\ &= \left| \frac{1}{x}(u(t) + u(\alpha(t))) - \frac{1}{x}(v(t) + v(\alpha(t))) \right| \\ &\leq \frac{1}{x}|u(t) - v(t)| + \frac{1}{x}|u(\alpha(t)) - v(\alpha(t))|; \end{aligned}$$
- From previous item, we can see that the functions  $\mu: [1,10] \times [1,10] \rightarrow [0, \infty)$  and  $\eta: [1,10] \times [1,10] \rightarrow [0, \infty)$  are such that  $\mu(x, t) = \eta(x, t) = \frac{1}{x}$ . The functions  $\mu$  and  $\eta$  are continuous;
- Now, we compute  $\beta$  and  $\gamma$ . Since  $\mu(x, t) = \eta(x, t) = \frac{1}{x}$ , then we have
 
$$\begin{aligned} \int_1^x \mu(x, t)\varphi(t)dt &= \int_1^x \eta(x, t)\varphi(t)dt \\ &= \int_1^x \frac{1}{x}t^2dt = \frac{1}{x}\left(\frac{x^3}{3} - \frac{1}{3}\right) \\ &= \frac{1}{3}x^2\left(1 - \frac{1}{x^3}\right) \leq \frac{1}{3}\varphi(x) \end{aligned}$$
 for all  $x, t \in [1,10]$ . Thus, we may take  $\beta = \gamma = \frac{1}{3} \in [0,1]$ ;
- $|\lambda|(\beta + \gamma) = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{3} + \frac{1}{3}\right) = \frac{1}{3} < 1$ .

In addition, the exact solution of the equation

$$y(x) = \frac{1}{2x} + \frac{x}{2} + \frac{1}{2} \int_1^x \frac{1}{x}(y(t) + y(\alpha(t))) dt$$

for all  $x \in [1,10]$ , is the function  $y_0(x) = x$ . Indeed,

$$\begin{aligned} \frac{1}{2x} + \frac{x}{2} + \frac{1}{2} \int_1^x \frac{1}{x}(t + t)dt &= \frac{1}{2x} + \frac{x}{2} + \frac{1}{x} \int_1^x tdt \\ &= \frac{1}{2x} + \frac{x}{2} + \frac{1}{x}\left(\frac{x^2}{2} - \frac{1}{2}\right) = x. \end{aligned}$$

We now prove the data dependence theorem of the solution for the nonlinear Volterra integral equation (1) with the help of the iteration method (3). In this theorem we shall use the following notations:

$$T(u)(x) = g(x) + \psi \left( \int_a^x f(x, t, u(t), u(\alpha(t))) dt \right) \tag{9}$$

and

$$\check{T}(u)(x) = \check{g}(x) + \psi \left( \int_a^x \check{f}(x, t, u(t), u(\alpha(t))) dt \right) \tag{10}$$

where  $g, \check{g} \in C(I)$  and  $f, \check{f}: I \times I \times \mathbb{C} \times \mathbb{C} \rightarrow \mathbb{C}$  are continuous functions.



**Theorem 3.** Let  $f, g, \alpha$  and  $\psi$  be the same as in Theorem 1. Let  $\{x_n^{(1)}\}$  and  $\{\check{x}_n^{(1)}\}$  be two iterative sequences defined by (3) and

$$\begin{cases} \check{x}_{n+1}^{(1)} = \check{T}\check{x}_n^{(2)}, \\ \check{x}_n^{(2)} = \check{T}(\check{T}\check{x}_n^{(3)}), \\ \check{x}_n^{(3)} = \check{T}\left((1 - \alpha_n^{(2)})\check{x}_n^{(1)} + \alpha_n^{(2)}\check{T}\check{x}_n^{(1)}\right), \quad n \in \mathbb{N}, \end{cases} \quad (11)$$

respectively, where  $\{\alpha_n^{(2)}\}$  is a real sequence in  $[0,1]$  satisfying (i)  $\frac{1}{2} \leq \alpha_n^{(2)}$  for all  $n \in \mathbb{N}$ . Also, we suppose that there exist non-negative constants

$\varepsilon_1$  and  $\varepsilon_2$  such that (ii)  $|g(x) - \check{g}(x)| \leq \varepsilon_1$  and  $|f(x, t, u(t), u(\alpha(t))) - \check{f}(x, t, u(t), u(\alpha(t)))| \leq \frac{\varepsilon_2}{b-a}$  for all  $x, t \in I, u \in C(I)$ . If  $y_0$  and  $\check{y}_0$  are solutions of corresponding equations (9) and (10), respectively, then we obtain

$$d(y_0, \check{y}_0) \leq \frac{9M(\varepsilon_1 + K\varepsilon_2)}{1 - K(\beta + \gamma)}$$

where  $M = \sup_{x \in I} \frac{1}{\varphi(x)}$ .

**Proof.** From (3), (9), (10), (11) and hypothesis in Theorem 1 and (ii), we obtain

$$\begin{aligned} d(x_n^{(3)}, \check{x}_n^{(3)}) &= \sup_{x \in I} \frac{|x_n^{(3)}(x) - \check{x}_n^{(3)}(x)|}{\varphi(x)} = \sup_{x \in I} \frac{|T\left((1 - \alpha_n^{(2)})x_n^{(1)} + \alpha_n^{(2)}Tx_n^{(1)}\right)(x) - \check{T}\left((1 - \alpha_n^{(2)})\check{x}_n^{(1)} + \alpha_n^{(2)}\check{T}\check{x}_n^{(1)}\right)(x)|}{\varphi(x)} \\ &\leq \sup_{x \in I} \frac{|g(x) - \check{g}(x)| + \left| \psi\left(\int_a^x f\left(x, t, \left((1 - \alpha_n^{(2)})x_n^{(1)} + \alpha_n^{(2)}Tx_n^{(1)}\right)(t), \left((1 - \alpha_n^{(2)})x_n^{(1)} + \alpha_n^{(2)}Tx_n^{(1)}\right)(\alpha(t))\right) dt\right) \right.}{\varphi(x)} \\ &\quad \left. - \psi\left(\int_a^x \check{f}\left(x, t, \left((1 - \alpha_n^{(2)})\check{x}_n^{(1)} + \alpha_n^{(2)}\check{T}\check{x}_n^{(1)}\right)(t), \left((1 - \alpha_n^{(2)})\check{x}_n^{(1)} + \alpha_n^{(2)}\check{T}\check{x}_n^{(1)}\right)(\alpha(t))\right) dt\right) \right|}{\varphi(x)} \\ &\leq \sup_{x \in I} \frac{\varepsilon_1}{\varphi(x)} + K \sup_{x \in I} \frac{\left| \int_a^x f\left(x, t, \left((1 - \alpha_n^{(2)})x_n^{(1)} + \alpha_n^{(2)}Tx_n^{(1)}\right)(t), \left((1 - \alpha_n^{(2)})x_n^{(1)} + \alpha_n^{(2)}Tx_n^{(1)}\right)(\alpha(t))\right) dt \right.}{\varphi(x)} \\ &\quad \left. - \int_a^x \check{f}\left(x, t, \left((1 - \alpha_n^{(2)})\check{x}_n^{(1)} + \alpha_n^{(2)}\check{T}\check{x}_n^{(1)}\right)(t), \left((1 - \alpha_n^{(2)})\check{x}_n^{(1)} + \alpha_n^{(2)}\check{T}\check{x}_n^{(1)}\right)(\alpha(t))\right) dt \right|}{\varphi(x)} \\ &\leq \varepsilon_1 \cdot M + K \sup_{x \in I} \frac{\left| \int_a^x f\left(x, t, \left((1 - \alpha_n^{(2)})x_n^{(1)} + \alpha_n^{(2)}Tx_n^{(1)}\right)(t), \left((1 - \alpha_n^{(2)})x_n^{(1)} + \alpha_n^{(2)}Tx_n^{(1)}\right)(\alpha(t))\right) dt \right.}{\varphi(x)} \\ &\quad \left. - \int_a^x \check{f}\left(x, t, \left((1 - \alpha_n^{(2)})\check{x}_n^{(1)} + \alpha_n^{(2)}\check{T}\check{x}_n^{(1)}\right)(t), \left((1 - \alpha_n^{(2)})\check{x}_n^{(1)} + \alpha_n^{(2)}\check{T}\check{x}_n^{(1)}\right)(\alpha(t))\right) dt \right|}{\varphi(x)} \\ &\quad + K \sup_{x \in I} \frac{\left| \int_a^x f\left(x, t, \left((1 - \alpha_n^{(2)})\check{x}_n^{(1)} + \alpha_n^{(2)}\check{T}\check{x}_n^{(1)}\right)(t), \left((1 - \alpha_n^{(2)})\check{x}_n^{(1)} + \alpha_n^{(2)}\check{T}\check{x}_n^{(1)}\right)(\alpha(t))\right) dt \right.}{\varphi(x)} \\ &\quad \left. - \int_a^x \check{f}\left(x, t, \left((1 - \alpha_n^{(2)})x_n^{(1)} + \alpha_n^{(2)}Tx_n^{(1)}\right)(t), \left((1 - \alpha_n^{(2)})x_n^{(1)} + \alpha_n^{(2)}Tx_n^{(1)}\right)(\alpha(t))\right) dt \right|}{\varphi(x)} \\ &\leq \varepsilon_1 \cdot M + K \sup_{x \in I} \frac{\int_a^x \left( \mu(x, t) \left| \left( (1 - \alpha_n^{(2)})x_n^{(1)} + \alpha_n^{(2)}Tx_n^{(1)} \right)(t) - \left( (1 - \alpha_n^{(2)})\check{x}_n^{(1)} + \alpha_n^{(2)}\check{T}\check{x}_n^{(1)} \right)(t) \right| \right.}{\varphi(x)} \\ &\quad \left. + \eta(x, t) \left| \left( (1 - \alpha_n^{(2)})x_n^{(1)} + \alpha_n^{(2)}Tx_n^{(1)} \right)(\alpha(t)) - \left( (1 - \alpha_n^{(2)})\check{x}_n^{(1)} + \alpha_n^{(2)}\check{T}\check{x}_n^{(1)} \right)(\alpha(t)) \right| \right) dt}{\varphi(x)} \\ &\quad + K \sup_{x \in I} \int_a^x \frac{\varepsilon_2}{b-a} \cdot \frac{1}{\varphi(x)} dt \\ &\leq \varepsilon_1 \cdot M + K \sup_{x \in I} \frac{\int_a^x \mu(x, t) \varphi(t) \left| \left( (1 - \alpha_n^{(2)})x_n^{(1)} + \alpha_n^{(2)}Tx_n^{(1)} \right)(t) - \left( (1 - \alpha_n^{(2)})\check{x}_n^{(1)} + \alpha_n^{(2)}\check{T}\check{x}_n^{(1)} \right)(t) \right|}{\varphi(t)} dt}{\varphi(x)} \\ &\quad + \int_a^x \eta(x, t) \varphi(\alpha(t)) \left| \left( (1 - \alpha_n^{(2)})x_n^{(1)} + \alpha_n^{(2)}Tx_n^{(1)} \right)(\alpha(t)) - \left( (1 - \alpha_n^{(2)})\check{x}_n^{(1)} + \alpha_n^{(2)}\check{T}\check{x}_n^{(1)} \right)(\alpha(t)) \right|}{\varphi(\alpha(t))} dt}{\varphi(x)} + K\varepsilon_2 \cdot M \\ &\leq M(\varepsilon_1 + K\varepsilon_2) \\ &\quad + K \left[ \frac{\sup_{t \in I} \left| \left( (1 - \alpha_n^{(2)})x_n^{(1)} + \alpha_n^{(2)}Tx_n^{(1)} \right)(t) - \left( (1 - \alpha_n^{(2)})\check{x}_n^{(1)} + \alpha_n^{(2)}\check{T}\check{x}_n^{(1)} \right)(t) \right|}{\varphi(t)} \sup_{x \in I} \frac{\int_a^x \mu(x, t) \varphi(t) dt}{\varphi(x)} \right. \\ &\quad \left. + \frac{\sup_{t \in I} \left| \left( (1 - \alpha_n^{(2)})x_n^{(1)} + \alpha_n^{(2)}Tx_n^{(1)} \right)(\alpha(t)) - \left( (1 - \alpha_n^{(2)})\check{x}_n^{(1)} + \alpha_n^{(2)}\check{T}\check{x}_n^{(1)} \right)(\alpha(t)) \right|}{\varphi(\alpha(t))} \sup_{x \in I} \frac{\int_a^x \eta(x, t) \varphi(\alpha(t)) dt}{\varphi(x)} \right] \\ &\leq M(\varepsilon_1 + K\varepsilon_2) + K(\beta + \gamma) d\left(\left(1 - \alpha_n^{(2)}\right)x_n^{(1)} + \alpha_n^{(2)}Tx_n^{(1)}, \left(1 - \alpha_n^{(2)}\right)\check{x}_n^{(1)} + \alpha_n^{(2)}\check{T}\check{x}_n^{(1)}\right) \end{aligned}$$

$$\leq K(\beta + \gamma) \left( (1 - \alpha_n^{(2)}) d(x_n^{(1)}, \check{x}_n^{(1)}) + \alpha_n^{(2)} d(Tx_n^{(1)}, \check{T}\check{x}_n^{(1)}) \right) + M(\varepsilon_1 + K\varepsilon_2) \tag{12}$$

and

$$\begin{aligned} d(Tx_n^{(1)}, \check{T}\check{x}_n^{(1)}) &= \sup_{x \in I} \frac{|Tx_n^{(1)}(x) - \check{T}\check{x}_n^{(1)}(x)|}{\varphi(x)} \\ &\leq \sup_{x \in I} \frac{|g(x) - \check{g}(x)| + |\psi(\int_a^x f(x, t, x_n^{(1)}(t), x_n^{(1)}(\alpha(t))) dt) - \psi(\int_a^x \check{f}(x, t, \check{x}_n^{(1)}(t), \check{x}_n^{(1)}(\alpha(t))) dt)|}{\varphi(x)} \\ &\leq \sup_{x \in I} \frac{\varepsilon_1}{\varphi(x)} + K \sup_{x \in I} \frac{|\int_a^x f(x, t, x_n^{(1)}(t), x_n^{(1)}(\alpha(t))) dt - \int_a^x \check{f}(x, t, \check{x}_n^{(1)}(t), \check{x}_n^{(1)}(\alpha(t))) dt|}{\varphi(x)} \\ &\leq \varepsilon_1 M + K \sup_{x \in I} \frac{\int_a^x |f(x, t, x_n^{(1)}(t), x_n^{(1)}(\alpha(t))) - f(x, t, \check{x}_n^{(1)}(t), \check{x}_n^{(1)}(\alpha(t)))| dt}{\varphi(x)} \\ &\quad + K \sup_{x \in I} \frac{\int_a^x |f(x, t, \check{x}_n^{(1)}(t), \check{x}_n^{(1)}(\alpha(t))) - \check{f}(x, t, \check{x}_n^{(1)}(t), \check{x}_n^{(1)}(\alpha(t)))| dt}{\varphi(x)} \\ &\leq \varepsilon_1 \cdot M + K \sup_{x \in I} \frac{\int_a^x (\mu(x, t) |x_n^{(1)}(t) - \check{x}_n^{(1)}(t)| + \eta(x, t) |x_n^{(1)}(\alpha(t)) - \check{x}_n^{(1)}(\alpha(t))|) dt}{\varphi(x)} + K \sup_{x \in I} \int_a^x \frac{\varepsilon_2}{b-a} \cdot \frac{1}{\varphi(x)} dt \\ &\leq \varepsilon_1 \cdot M + K \sup_{x \in I} \frac{\int_a^x \mu(x, t) \varphi(t) \frac{|x_n^{(1)}(t) - \check{x}_n^{(1)}(t)|}{\varphi(t)} dt + \int_a^x \eta(x, t) \varphi(\alpha(t)) \frac{|x_n^{(1)}(\alpha(t)) - \check{x}_n^{(1)}(\alpha(t))|}{\varphi(\alpha(t))} dt}{\varphi(x)} + K\varepsilon_2 \cdot M \\ &\leq M(\varepsilon_1 + K\varepsilon_2) + K \left[ \sup_{t \in I} \frac{|x_n^{(1)}(t) - \check{x}_n^{(1)}(t)|}{\varphi(t)} \sup_{x \in I} \frac{\int_a^x \mu(x, t) \varphi(t) dt}{\varphi(x)} \right. \\ &\quad \left. + \sup_{t \in I} \frac{|x_n^{(1)}(t) - \check{x}_n^{(1)}(t)|}{\varphi(\alpha(t))} \sup_{x \in I} \frac{\int_a^x \eta(x, t) \varphi(\alpha(t)) dt}{\varphi(x)} \right] \\ &\leq M(\varepsilon_1 + K\varepsilon_2) + K(\beta + \gamma) d(x_n^{(1)}, \check{x}_n^{(1)}). \tag{13} \end{aligned}$$

Combining (12) and (13), we get

$$d(x_n^{(3)}, \check{x}_n^{(3)}) \leq K(\beta + \gamma) (1 - \alpha_n^{(2)}(1 - K(\beta + \gamma))) d(x_n^{(1)}, \check{x}_n^{(1)}) + K(\beta + \gamma)\alpha_n^{(2)}M(\varepsilon_1 + K\varepsilon_2) + M(\varepsilon_1 + K\varepsilon_2). \tag{14}$$

Also, we have

$$\begin{aligned} d(x_n^{(2)}, \check{x}_n^{(2)}) &= \sup_{x \in I} \frac{|T(Tx_n^{(3)})(x) - \check{T}(\check{T}\check{x}_n^{(3)})(x)|}{\varphi(x)} \\ &\leq \sup_{x \in I} \frac{|g(x) - \check{g}(x)| + |\psi(\int_a^x f(x, t, Tx_n^{(3)}(t), Tx_n^{(3)}(\alpha(t))) dt) - \psi(\int_a^x \check{f}(x, t, \check{T}\check{x}_n^{(3)}(t), \check{T}\check{x}_n^{(3)}(\alpha(t))) dt)|}{\varphi(x)} \\ &\leq \sup_{x \in I} \frac{\varepsilon_1}{\varphi(x)} + K \sup_{x \in I} \frac{|\int_a^x f(x, t, Tx_n^{(3)}(t), Tx_n^{(3)}(\alpha(t))) dt - \int_a^x \check{f}(x, t, \check{T}\check{x}_n^{(3)}(t), \check{T}\check{x}_n^{(3)}(\alpha(t))) dt|}{\varphi(x)} \\ &\leq \varepsilon_1 M + K \sup_{x \in I} \frac{\int_a^x |f(x, t, Tx_n^{(3)}(t), Tx_n^{(3)}(\alpha(t))) - f(x, t, \check{T}\check{x}_n^{(3)}(t), \check{T}\check{x}_n^{(3)}(\alpha(t)))| dt}{\varphi(x)} \\ &\quad + K \sup_{x \in I} \frac{\int_a^x |f(x, t, \check{T}\check{x}_n^{(3)}(t), \check{T}\check{x}_n^{(3)}(\alpha(t))) - \check{f}(x, t, \check{T}\check{x}_n^{(3)}(t), \check{T}\check{x}_n^{(3)}(\alpha(t)))| dt}{\varphi(x)} \\ &\leq \varepsilon_1 \cdot M + K \sup_{x \in I} \frac{\int_a^x (\mu(x, t) |Tx_n^{(3)}(t) - \check{T}\check{x}_n^{(3)}(t)| + \eta(x, t) |Tx_n^{(3)}(\alpha(t)) - \check{T}\check{x}_n^{(3)}(\alpha(t))|) dt}{\varphi(x)} + K \sup_{x \in I} \int_a^x \frac{\varepsilon_2}{b-a} \cdot \frac{1}{\varphi(x)} dt \\ &\leq \varepsilon_1 \cdot M + K \sup_{x \in I} \frac{\int_a^x \mu(x, t) \varphi(t) \frac{|Tx_n^{(3)}(t) - \check{T}\check{x}_n^{(3)}(t)|}{\varphi(t)} dt + \int_a^x \eta(x, t) \varphi(\alpha(t)) \frac{|Tx_n^{(3)}(\alpha(t)) - \check{T}\check{x}_n^{(3)}(\alpha(t))|}{\varphi(\alpha(t))} dt}{\varphi(x)} + K\varepsilon_2 \cdot M \\ &\leq M(\varepsilon_1 + K\varepsilon_2) + K \left[ \sup_{t \in I} \frac{|Tx_n^{(3)}(t) - \check{T}\check{x}_n^{(3)}(t)|}{\varphi(t)} \sup_{x \in I} \frac{\int_a^x \mu(x, t) \varphi(t) dt}{\varphi(x)} \right. \\ &\quad \left. + \sup_{t \in I} \frac{|Tx_n^{(3)}(\alpha(t)) - \check{T}\check{x}_n^{(3)}(\alpha(t))|}{\varphi(\alpha(t))} \sup_{x \in I} \frac{\int_a^x \eta(x, t) \varphi(\alpha(t)) dt}{\varphi(x)} \right] \\ &\leq M(\varepsilon_1 + K\varepsilon_2) + K(\beta + \gamma) d(Tx_n^{(3)}, \check{T}\check{x}_n^{(3)}) \end{aligned}$$

and

$$\begin{aligned}
 d\left(Tx_n^{(3)}, \check{T}\check{x}_n^{(3)}\right) &= \sup_{x \in I} \frac{|Tx_n^{(3)}(x) - \check{T}\check{x}_n^{(3)}(x)|}{\varphi(x)} \\
 &\leq \sup_{x \in I} \frac{|g(x) - \check{g}(x)| + \left| \psi\left(\int_a^x f(x, t, x_n^{(3)}(t), x_n^{(3)}(\alpha(t))) dt\right) - \psi\left(\int_a^x \check{f}(x, t, \check{x}_n^{(3)}(t), \check{x}_n^{(3)}(\alpha(t))) dt\right) \right|}{\varphi(x)} \\
 &\leq \sup_{x \in I} \frac{\varepsilon_1}{\varphi(x)} + K \sup_{x \in I} \frac{\left| \int_a^x f(x, t, x_n^{(3)}(t), x_n^{(3)}(\alpha(t))) dt - \int_a^x \check{f}(x, t, \check{x}_n^{(3)}(t), \check{x}_n^{(3)}(\alpha(t))) dt \right|}{\varphi(x)} \\
 &\leq \varepsilon_1 M + K \sup_{x \in I} \frac{\int_a^x |f(x, t, x_n^{(3)}(t), x_n^{(3)}(\alpha(t))) - \check{f}(x, t, \check{x}_n^{(3)}(t), \check{x}_n^{(3)}(\alpha(t)))| dt}{\varphi(x)} \\
 &\quad + K \sup_{x \in I} \frac{\int_a^x |f(x, t, \check{x}_n^{(3)}(t), \check{x}_n^{(3)}(\alpha(t))) - \check{f}(x, t, \check{x}_n^{(3)}(t), \check{x}_n^{(3)}(\alpha(t)))| dt}{\varphi(x)} \\
 &\leq \varepsilon_1 \cdot M + K \sup_{x \in I} \frac{\int_a^x (\mu(x, t) |x_n^{(3)}(t) - \check{x}_n^{(3)}(t)| + \eta(x, t) |x_n^{(3)}(\alpha(t)) - \check{x}_n^{(3)}(\alpha(t))|) dt}{\varphi(x)} + K \sup_{x \in I} \int_a^x \frac{\varepsilon_2}{b-a} \cdot \frac{1}{\varphi(x)} dt \\
 &\leq \varepsilon_1 \cdot M + K \sup_{x \in I} \frac{\int_a^x \mu(x, t) \varphi(t) \frac{|x_n^{(3)}(t) - \check{x}_n^{(3)}(t)|}{\varphi(t)} dt + \int_a^x \eta(x, t) \varphi(\alpha(t)) \frac{|x_n^{(3)}(\alpha(t)) - \check{x}_n^{(3)}(\alpha(t))|}{\varphi(\alpha(t))} dt}{\varphi(x)} + K \varepsilon_2 \cdot M \\
 &\leq M(\varepsilon_1 + K\varepsilon_2) + K \left[ \begin{aligned} &\sup_{t \in I} \frac{|x_n^{(3)}(t) - \check{x}_n^{(3)}(t)|}{\varphi(t)} \sup_{x \in I} \frac{\int_a^x \mu(x, t) \varphi(t) dt}{\varphi(x)} \\ &+ \sup_{t \in I} \frac{|x_n^{(3)}(\alpha(t)) - \check{x}_n^{(3)}(\alpha(t))|}{\varphi(\alpha(t))} \sup_{x \in I} \frac{\int_a^x \eta(x, t) \varphi(\alpha(t)) dt}{\varphi(x)} \end{aligned} \right] \\
 &\leq M(\varepsilon_1 + K\varepsilon_2) + K(\beta + \gamma) d\left(x_n^{(3)}, \check{x}_n^{(3)}\right).
 \end{aligned}$$

Then, we have

$$d(x_n^{(2)}, \check{x}_n^{(2)}) \leq [K(\beta + \gamma)]^2 d\left(x_n^{(3)}, \check{x}_n^{(3)}\right) + K(\beta + \gamma)M(\varepsilon_1 + K\varepsilon_2) + M(\varepsilon_1 + K\varepsilon_2). \tag{15}$$

Substituting (14) in (15), we get

$$\begin{aligned}
 d\left(x_n^{(2)}, \check{x}_n^{(2)}\right) &\leq [K(\beta + \gamma)]^3 \left(1 - \alpha_n^{(2)}(1 - K(\beta + \gamma))\right) d\left(x_n^{(1)}, \check{x}_n^{(1)}\right) + [K(\beta + \gamma)]^3 \alpha_n^{(2)} M(\varepsilon_1 + K\varepsilon_2) \\
 &\quad + [K(\beta + \gamma)]^2 M(\varepsilon_1 + K\varepsilon_2) + K(\beta + \gamma)M(\varepsilon_1 + K\varepsilon_2) + M(\varepsilon_1 + K\varepsilon_2).
 \end{aligned} \tag{16}$$

Similarly, we obtain

$$\begin{aligned}
 d(x_{n+1}^{(1)}, \check{x}_{n+1}^{(1)}) &= \sup_{x \in I} \frac{|Tx_n^{(2)}(x) - \check{T}\check{x}_n^{(2)}(x)|}{\varphi(x)} \\
 &\leq \sup_{x \in I} \frac{|g(x) - \check{g}(x)| + \left| \psi\left(\int_a^x f(x, t, x_n^{(2)}(t), x_n^{(2)}(\alpha(t))) dt\right) - \psi\left(\int_a^x \check{f}(x, t, \check{x}_n^{(2)}(t), \check{x}_n^{(2)}(\alpha(t))) dt\right) \right|}{\varphi(x)} \\
 &\leq \sup_{x \in I} \frac{\varepsilon_1}{\varphi(x)} + K \sup_{x \in I} \frac{\left| \int_a^x f(x, t, x_n^{(2)}(t), x_n^{(2)}(\alpha(t))) dt - \int_a^x \check{f}(x, t, \check{x}_n^{(2)}(t), \check{x}_n^{(2)}(\alpha(t))) dt \right|}{\varphi(x)} \\
 &\leq \varepsilon_1 \cdot M + K \sup_{x \in I} \frac{\int_a^x |f(x, t, x_n^{(2)}(t), x_n^{(2)}(\alpha(t))) - \check{f}(x, t, \check{x}_n^{(2)}(t), \check{x}_n^{(2)}(\alpha(t)))| dt}{\varphi(x)} \\
 &\quad + K \sup_{x \in I} \frac{\int_a^x |f(x, t, \check{x}_n^{(2)}(t), \check{x}_n^{(2)}(\alpha(t))) - \check{f}(x, t, \check{x}_n^{(2)}(t), \check{x}_n^{(2)}(\alpha(t)))| dt}{\varphi(x)} \\
 &\leq \varepsilon_1 \cdot M + K \sup_{x \in I} \frac{\int_a^x (\mu(x, t) |x_n^{(2)}(t) - \check{x}_n^{(2)}(t)| + \eta(x, t) |x_n^{(2)}(\alpha(t)) - \check{x}_n^{(2)}(\alpha(t))|) dt}{\varphi(x)} + K \sup_{x \in I} \int_a^x \frac{\varepsilon_2}{b-a} \cdot \frac{1}{\varphi(x)} dt \\
 &\leq \varepsilon_1 \cdot M + K \sup_{x \in I} \frac{\int_a^x \mu(x, t) \varphi(t) \frac{|x_n^{(2)}(t) - \check{x}_n^{(2)}(t)|}{\varphi(t)} dt + \int_a^x \eta(x, t) \varphi(\alpha(t)) \frac{|x_n^{(2)}(\alpha(t)) - \check{x}_n^{(2)}(\alpha(t))|}{\varphi(\alpha(t))} dt}{\varphi(x)} + K \varepsilon_2 \cdot M \\
 &\leq M(\varepsilon_1 + K\varepsilon_2) + K \left[ \begin{aligned} &\sup_{t \in I} \frac{|x_n^{(2)}(t) - \check{x}_n^{(2)}(t)|}{\varphi(t)} \sup_{x \in I} \frac{\int_a^x \mu(x, t) \varphi(t) dt}{\varphi(x)} \\ &+ \sup_{t \in I} \frac{|x_n^{(2)}(\alpha(t)) - \check{x}_n^{(2)}(\alpha(t))|}{\varphi(\alpha(t))} \sup_{x \in I} \frac{\int_a^x \eta(x, t) \varphi(\alpha(t)) dt}{\varphi(x)} \end{aligned} \right] \\
 &\leq M(\varepsilon_1 + K\varepsilon_2) + K(\beta + \gamma) d\left(x_n^{(2)}, \check{x}_n^{(2)}\right).
 \end{aligned} \tag{17}$$

Combining (16) and (17), we get

$$\begin{aligned}
 d(x_{n+1}^{(1)}, \check{x}_{n+1}^{(1)}) &\leq [K(\beta + \gamma)]^4 \left(1 - \alpha_n^{(2)}(1 - K(\beta + \gamma))\right) d\left(x_n^{(1)}, \check{x}_n^{(1)}\right) + [K(\beta + \gamma)]^4 \alpha_n^{(2)} M(\varepsilon_1 + K\varepsilon_2) \\
 &\quad + [K(\beta + \gamma)]^3 M(\varepsilon_1 + K\varepsilon_2) + [K(\beta + \gamma)]^2 M(\varepsilon_1 + K\varepsilon_2) + K(\beta + \gamma)M(\varepsilon_1 + K\varepsilon_2) + M(\varepsilon_1 + K\varepsilon_2).
 \end{aligned}$$

Since  $K(\beta + \gamma) < 1$ , then we have

$$d(x_{n+1}^{(1)}, \check{x}_{n+1}^{(1)}) \leq (1 - \alpha_n^{(2)}(1 - K(\beta + \gamma)))d(x_n^{(1)}, \check{x}_n^{(1)}) + \alpha_n^{(2)}M(\varepsilon_1 + K\varepsilon_2) + 4M(\varepsilon_1 + K\varepsilon_2) \\ = (1 - \alpha_n^{(2)}(1 - K(\beta + \gamma)))d(x_n^{(1)}, \check{x}_n^{(1)}) + 4M\varepsilon_1 + \alpha_n^{(2)}M\varepsilon_1 + 4MK\varepsilon_2 + \alpha_n^{(2)}MK\varepsilon_2. \quad (18)$$

Using assumption (i), we obtain

$$\frac{1}{\alpha_n^{(2)}} \leq 2 \quad \text{for all } n \in \mathbb{N}.$$

Hence, from (18), we get

$$d(x_{n+1}^{(1)}, \check{x}_{n+1}^{(1)}) \leq (1 - \alpha_n^{(2)}(1 - K(\beta + \gamma)))d(x_n^{(1)}, \check{x}_n^{(1)}) + \alpha_n^{(2)}(1 - K(\beta + \gamma))\frac{9M(\varepsilon_1 + K\varepsilon_2)}{1 - K(\beta + \gamma)}. \quad (19)$$

It is clear that the inequality (19) satisfies all conditions in Lemma 1, and hence it follows that

$$d(y_0, \check{y}_0) \leq \frac{9M(\varepsilon_1 + K\varepsilon_2)}{1 - K(\beta + \gamma)}.$$

**Remark 1.** The results of Theorems 2 and 3 can be proved similarly for the iteration method (2).

### ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank the editor and referees their careful reading and valuable comments and suggestions which led to the present form of the paper. This paper was supported by Sakarya University Scientific Research Projects Coordination Unit. (Project Number: 2017-02-00-003).

### REFERENCES

[1] L. Cădariu, L. Găvruta and P. Găvruta, "Weighted space method for the stability of some nonlinear equation," *Appl. Anal. Discrete Math.*, vol. 6, no. 1, pp. 126-139, 2012.

[2] L. P. Castro and R. C. Guerra, "Hyers-Ulam-Rassias stability of Volterra integral equations within weighted spaces," *Libertas Math. (new series)*, vol. 33, no. 2, pp. 21-35, 2013.

[3] K. Ullah and M. Arshad, "On different results for the new three step iteration process in Banach spaces," *SpringerPlus*, vol. 5, no. 1616, 15 pages, 2016.

[4] M. Ertürk, F. Gürsoy, V. Karakaya, M. Başarır and A. Şahin, "Some convergence and data dependence results by a simpler and faster iterative scheme," *Appl. Comput. Math.* submitted, 2017.

[5] E. M. Picard, "Memorie sur la theorie des equations aux derivees partielles et la

methode des approximations successives," *J. Math. Pure Appl.* vol. 6, pp. 145-210, 1890.

[6] W. R. Mann, "Mean value methods in iterations," *Proc. Amer. Math. Soc.* vol. 4, no. 3, pp. 506-510, 1953.

[7] S. Ishikawa, "Fixed point by a new iteration method," *Proc. Amer. Math. Soc.* vol. 41, no. 1, pp. 147-150, 1974.

[8] M. A. Noor, "New approximation schemes for general variational inequalities," *J. Math. Anal. Appl.* vol. 251, no. 1, pp. 217-229, 2000.

[9] R. P. Agarwal, D. O'Regan and D. R. Sahu, "Iterative construction of fixed points of nearly asymptotically nonexpansive mappings," *J. Nonlinear Convex Anal.* vol. 8, no. 1, pp. 61-79, 2007.

[10] D. R. Sahu, "Applications of S iteration process to constrained minimization problems and split feasibility problems," *Fixed Point Theory*, vol. 12, no.1, pp. 187-204, 2011.

[11] R. Chugh, V. Kumar and S. Kumar, "Strong convergence of a new three step iterative scheme in Banach space," *Amer. J. Comput. Math.* vol. 2, no. 4, pp. 345-357, 2012.

[12] F. Gürsoy and V. Karakaya, "A Picard-S hybrid type iteration method for solving a differential equation with retarded argument," *arXiv:1403.2546v2 [math. FA]*, <https://arxiv.org/abs/1403.2546v2>, 2014.

[13] N. Kadioğlu and I. Yıldırım, "Approximating fixed points of nonexpansive mappings by a faster iteration process," *J. Adv. Math. Stud.* vol. 8, no. 2, pp. 257-264, 2015.

[14] D. Thakur, B. S. Thakur and M. Postolache, "New iteration schme for numerical

reckoning fixed points of nonexpansive mapping,” *J. Inequal. Appl.* vol. 2014, no. 1, 5 pages, 2014.

V. Karakaya, N. E. H. Bouzara, K. Doğan and

[15] Y. Atalan, “On different results for a new two-step iteration method under weak-contraction mapping in Banach spaces,”

[17] I. Karahan and M. Özdemir, “A general iterative method for approximation of fixed points and their applications,” *Adv. Fixed Point Theory*, vol. 3, no. 3, pp. 510-526, 2013.

[18] Ş. M. Şoltuz and T. Grosan, “Data dependence for Ishikawa iteration when dealing contractive like operators,” *Fixed Point Theory Appl.* vol. 2008, no. 242916, 7 pages, 2008.

*arXiv:1507.00200v1* [maths.FA],  
<https://arxiv.org/abs/1507.00200v1>, 2015.

[16] M. Abbas and T. Nazır, “A new faster iteration process applied to constrained minimization and feasibility problems,” *Mat. Vesnik*, vol. 66, no. 2, pp. 223-234, 2014.

	<b>SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ</b> <i>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</i>		
	<b>e-ISSN: 2147-835X</b> <b>Dergi sayfası: <a href="http://dergipark.gov.tr/saufenbilder">http://dergipark.gov.tr/saufenbilder</a></b>		
	<u>Geliş/Received</u> 08-09-2017 <u>Kabul/Accepted</u> 01-09-2017	<u>Doi</u> 10.16984/saufenbilder.337254	

## N,N'-bis(salisiliden)-2-aminobenzilaminonikel(II) Kompleksinin poli(pirol-ko-o-anisidin) kompozit filmlerinin yüzeyine immobilizasyonu ve NO<sub>2</sub><sup>-</sup> iyonu tayini

Süleyman Yalçınkaya<sup>\*1</sup>, Didem Çakmak<sup>2</sup>,

### ÖZ

Bu çalışmada, poli(pirol-ko-o-anisidin)kitosan kompozit filmleri pirol ve o-anisidinin farklı monomer mol oranlarındaki çözeltilerinde (pirol : o-anisidin; 7:3, 1:1 ve 3:7) elektrokimyasal olarak sentezlendiler. Kompozit filmlerin sentezi dönüşümlü voltametri tekniği ile gerçekleştirildi. Kompozit filmleri FT-IR, dönüşümlü voltametri ve SEM teknikleri ile karakterize edildi. SEM analiz sonuçları o-anisidin oranı arttıkça kompozit filmlerin parçacık büyüklüklerinin giderek azaldığını ve oran daha da arttıkça düz bir yüzey halini aldığını göstermiştir. Ayrıca elektrokimyasal çalışmalar 3:7 oranındaki kompozit filminin elektrokimyasal olarak iyi bir kararlılığa sahip olduğunu ortaya koymuştur. N,N'-bis(salisiliden)-2-aminobenzilaminonikel(II) [NiL] kompleksinin kompozit film yüzeylerine immobilizasyon işlemi 0.15 M asetonitril-LiClO<sub>4</sub> çözeltisinde 0.2-2.0 V potansiyel aralığında dönüşümlü voltametri tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Schiff bazı metal kompleksinin kompozit filmlerinin yüzeyine immobilizasyonunun gerçekleştiği SEM görüntülerinden belirlenmiştir. SEM görüntüleri Schiff bazı metal kompleksinin kompozit film yüzeylerine immobilizasyonunun açık bir şekilde gerçekleştiğini göstermiştir. Metal kompleksi immobilizasyonu gerçekleştirilmiş poli(pirol-ko-o-anisidin)/kitosan kompozit filmlerinin elektrokatalitik aktivite çalışmaları NO<sub>2</sub><sup>-</sup> iyonu için denenmiştir. Elektrokatalitik çalışmalar 3:7 oranındaki modifiye kompozit filminin NO<sub>2</sub><sup>-</sup> iyonunun katalizlenmesinde oldukça yüksek bir aktiviteye sahip olduğunu göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Pirol, o-anisidin, Kitosan, Kompozit, Elektrokimyasal Sentez

### Immobilization of N,N'-bis(salicylidene)-2-aminobenzylaminonickel(II) complex on surfaces of poly(pyrrole-co-o-anisidine)/chitosan composite films and determination of NO<sub>2</sub><sup>-</sup> ion

### ABSTRACT

In this study, poly(pyrrole-co-o-anisidine)/chitosan composite films were electrochemically synthesized in various monomers feed ratio (pyrrole : o-anisidine; 7:3, 1:1 and 3:7) of pyrrole and o-anisidine on the platinum electrode. Electrochemical synthesis of the composite films was carried out via cyclic voltammetry technique. They were characterized by FT-IR, cyclic voltammetry, SEM. The SEM results indicated that the particle size of the composite decreases with increasing o-anisidine ratio and the films became more likely to be smooth morphology. Also, electrochemical studies exhibited that the 3:7 composite film has good electrochemical stability. Immobilization process of N,N'-bis(salicylidene)-2-aminobenzylaminonickel(II) [NiL] complex on the composite films was achieved in 0.15 M acetonitrile-LiClO<sub>4</sub> via cyclic voltammetry technique at 0.2-2.0 V potential range. The immobilization of the Schiff

<sup>1</sup> Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Hatay, Türkiye

<sup>2</sup> Didem ÇAKMAK

base metal complex, was determined by SEM micrographs. The SEM results clearly showed that the Schiff base metal complex was immobilized on the surface of composite films. Also, after the immobilization process, electrochemical stability studies exhibited that modified electrodes not show any degradation. Electrocatalytic activities of poly(pyrrole-co-o-anisidine)/chitosan composite films immobilized metal complex experimented for NO<sub>2</sub><sup>-</sup> ion. The electrocatalytic studies show that the modified composite film (3:7) is highly active for catalysis of NO<sub>2</sub><sup>-</sup> ion in pH=7 buffer solution.

**Keywords:** Pyrrole, o-anisidine; chitosan; composite; electrochemical synthesis

## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

İletken polimerlerin elektrokromik ve fotoelektrokimyasal cihazlar, şarj olabilen piller, korozyonu önlemeye yönelik ve sensör uygulamaları gibi çok sayıda uygulama alanı mevcuttur [1,2,3,4]. İletken polimerler elektrokimyasal yöntemle metal yüzeyinde kararlı filmler oluşturabilirler. Son yıllarda metal yüzeyine oluşturulmuş iletken polimer filmlerin destek materyal olarak katalitik uygulamalarda kullanımıyla ilgili çok sayıda çalışma yapılmaktadır [5]. İletken polimerlerin mekanik ve termal özellikleri zayıf olduğundan, bu durum uygulamada dezavantaj oluşturmaktadır. İletken polimerlerin elektronik özelliklerine ve kitosan gibi biyopolimerlerin biyo uyumluluk özelliklerine sahip metal yüzeyinde oluşturulacak kompozit filmlerin geliştirilmesiyle katalitik uygulamalarda destek materyal olarak iyi alternatif olabilecek yüzeyler elde edilebilir. Kitosan tek başına elektrokimyasal olarak film oluşturamazken, kimyasal yöntemle yüksek bir film oluşturabilme özelliğine sahiptir ve elde edilen bu filmler iyi termal ve mekanik özellikler gösterirler[6]. Kimyasal olarak hazırlanmış kitosan filmlerin çok sayıda uygulama alanı mevcuttur. Özellikle son yıllarda bu filmlerinin katalitik ve sensör uygulamalarında katı destek olarak kullanıldığı çalışmalara sıklıkla rastlanmaktadır [7]. Sensor uygulamalarında genellikle hazırlanan iletken polimer filmlere enzim immobilizasyonu gerçekleştirilerek duyarlı elektrotlar hazırlanır. Ancak enzimler zor izole edilebildiklerinden ve kolay bozunduklarından bunlar yerine termal kararlılığı ve katalitik özellikleri yüksek olan Schiff bazı metal kompleksleri iyi bir alternatif olarak düşünülebilir [8].

Bu çalışmada; polipirol filmleri yüksek iletkenliğe sahip ve kolay sentezlenebildiğinden, poli(o-anisidin)'in metal yüzeyinde kararlı filmler oluşturduğu bilindiğinden ve kitosandan elde edilen filmlerin biyolojik etkileşimi, mekanik ve termal kararlılığının yüksek olduğu düşünülerek,

bu özellikleri sağlayabilecek poli(pirol-ko-o-anisidin)/kitosan kompozit filmleri hazırlandı. Filmler platin elektrot yüzeyine üç elektrot yöntemi kullanılarak, dönüşümlü voltametri tekniği (CV) ile toplam monomer derişimi 0.1 M olacak şekilde farklı monomer mol oranları (pirol:o-anisidin; 7:3, 5:5 ve 3:7) içeren 0.3 M okzalik asit çözeltisinde, 0.2-1.4 V potansiyel aralığında sentezlendi . Kompozit filmlerinin karakterizasyon işlemleri ise Dönüşümlü Voltametri (CV), FT-IR, SEM teknikleri ile yapıldı. Daha sonra bu kompozit filmleri ile kaplanmış elektrotlara, literatürden bilinen [9, 10] ve hazır şekilde temin edilen, N,N'-bis(salisiliden)-2-aminobenzilaminonikel(II) kompleksinin [NiL] immobilizasyon işlemi yine dönüşümlü voltametri tekniği ile -0.2-0.2 V potansiyel aralığında gerçekleştirildi. Bu işlemde elektrolit çözelti olarak 0.15 M LiClO<sub>4</sub>' ın asetonitrildeki çözeltisinde çözünmüş 0.05 g metal kompleksi içeren çözeltileri kullanıldı. Immobilizasyon işleminden sonra hazırlanan elektrotların NO<sub>2</sub><sup>-</sup> iyonu üzerinde elektro katalitik aktivitesi incelendi.

## 2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR (EXPERIMENTAL)

### 2.1 Kompozit filmlerinin sentezi (Synthesis of the composite films)

Kompozit filmleri, pirol ve o-anisidin monomerlerinin toplam monomer derişimi 0.1 M olacak şekilde, 0.1 g kitosan katılmış farklı monomer mol oranlarındaki (pirol:o-anisidin: 7:3, 5:5 ve 3:7 ) çözeltisinde dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak sentezlendi. Karşı ve çalışma elektrotu olarak platin elektrot (yüzey alanı 2x1 cm<sup>2</sup> ) referans elektrot olarak da Ag/AgCl elektrotun kullanıldığı üç elektrot yönteminden yararlanıldı. Bütün sentez işlemleri 50 mV/s tarama hızı uygulanarak gerçekleştirildi. Elektrolit çözeltisi olarak 0.3 M okzalik asitin sulu çözeltisi kullanıldı. Sentez işleminden yapılan denemeler sonucunda film gelişimi için uygun potansiyel aralığı 0.2-1.4 V olarak belirlendi. Film gelişimi deneylerinden önce karakterizasyon amaçlı aynı

çözeltide -0.6-1.4 V arasında 3 tam döngü alınarak voltamogramlar elde edildi. Film gelişiminde 25 tam döngü alındı.

## 2.2[NiL] kompleksinin immobilizasyonu: (Immobilization of [NiL] complex)

Literatürden bilinen [9, 10] ve hazır şekilde temin edilen, NiL kompleksinin kompozit filmlerinin yüzeyine immobilizasyon işlemi dönüşümlü voltametri tekniği ile üç elektrot yöntemi kullanılarak gerçekleştirildi. Karşıt elektrot olarak platin levha (1 cm<sup>2</sup>) ve referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot kullanıldı. Yapılan denemeler sonucunda immobilizasyon işlemi için potansiyel aralığı 0-2.0 V olarak belirlendi. Sentez çözeltisi olarak lityum perkloratın (LiClO<sub>4</sub>) asetonitrildeki (CH<sub>3</sub>CN) çözeltisi (0.15 M) kullanıldı. İmmobilizasyon işlemi 0.05 g metal kompleksi çözünmüş 50 ml 0.15 M CH<sub>3</sub>CN- LiClO<sub>4</sub> çözeltisinde gerçekleştirildi. Farklı monomer mol oranlarındaki çözeltilerde Platin elektrot yüzeyinde oluşturulan kompozit (Cz) filmleri 50 °C' de etüvde 24 saat bekletilerek kurutulduktan sonra asetonitrilde hazırlanan çözeltiliye daldırıldı ve 50 mV/s tarama hızında 25 tam çevrim alındı. İmmobilizasyon işlemi bittikten sonra modifiye elektrotlar saf su ile yıkanıp 50 °C' de, etüvde 24 saat bekletilerek kurutuldu. Bu şekilde elektrotlar katalizör uygulamalarında kullanılmak üzere hazır hale getirilmiş oldu.

## 2.3 Kompozit Filmlerin Karakterizasyonu (Characterization of composite films)

Kompozit filmleri immobilizasyon işleminden önce FT-IR, dönüşümlü voltametri ve SEM teknikleri ile karakterize edildi. İmmobilizasyon işleminden sonra kompozit film yüzeylerinin SEM görüntüleri alınarak NiL metal kompleksinin yüzeye tutunup tutunmadığı belirlendi. FT-IR ölçümlerinde Perkin Elmer Spectrum Two' model cihaz kullanıldı. Bütün elektrokimyasal ölçümler CHI 604E model cihaz kullanılarak gerçekleştirildi. SEM görüntüleri elektrot yüzeyinden JEOL JSM-5500LV marka/model SEM cihazı kullanılarak alındı.

## 2.4 Nitrit (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) tayini (Determination of nitrite ion)

Çalışmalarda pozitif ve negatif yönde potansiyel taramaları ile yükseltgenme ve indirgenme yönünde elektrokimyasal davranışların belirlenmesine olanak sağladığından dolayı

öncelikli olarak dönüşümlü voltametri metodu kullanıldı. Sonraki aşamada duyarlılık çalışmalarında üstünlük gösteren türler için daha duyarlı bir elektrokimyasal analiz yöntemi olması dolayısı ile kantitatif tayin çalışmalarında daha çok tercih edilen kare dalga voltametri (SWV) metodu kullanıldı. Öncelikle uygun cihaz parametrelerini (frekans, genlik, potansiyel artış aralığı) belirlemek için denemeler yapıldı. Çalışmalar sırasında biyolojik pH'ya ve mevcut analiz ortamlarının fizyolojisine uygunluk göstermesi dolayısı ile literatürde öncelikli olarak tercih edildiği dikkat çeken pH=7 fosfat tamponu destek elektrolit olarak seçildi. Çalışmalar sırasında 0.1 M, 0.01 M ve 0.001 M analit çözeltilerinden belirlenmiş olan pH=7 değerindeki destek elektrolit çözeltisine standart eklemeler yapılarak, kaplamasız Pt elektrot, kompozit kaplı elektrot ve metal komplekslerinin immobilizasyonu ile hazırlanan modifiye elektrotların NO<sub>2</sub><sup>-</sup> iyonunun elektrokimyasal davranışları üzerindeki etkileri karşılıklı olarak değerlendirildi. NO<sub>2</sub><sup>-</sup> iyonu için en iyi elektrokatalitik etkinlik gösteren modifiye elektrot belirlendikten sonra, bu elektrotun çalışma elektrotu olarak kullanıldığı durum için analit konsantrasyonu akım değişimi incelenerek, duyarlılık grafikleri oluşturuldu. Daha sonra doğrusal çalışma aralıkları, LOD değerleri belirlendi.

## 3. TARTIŞMA (DISCUSSION)

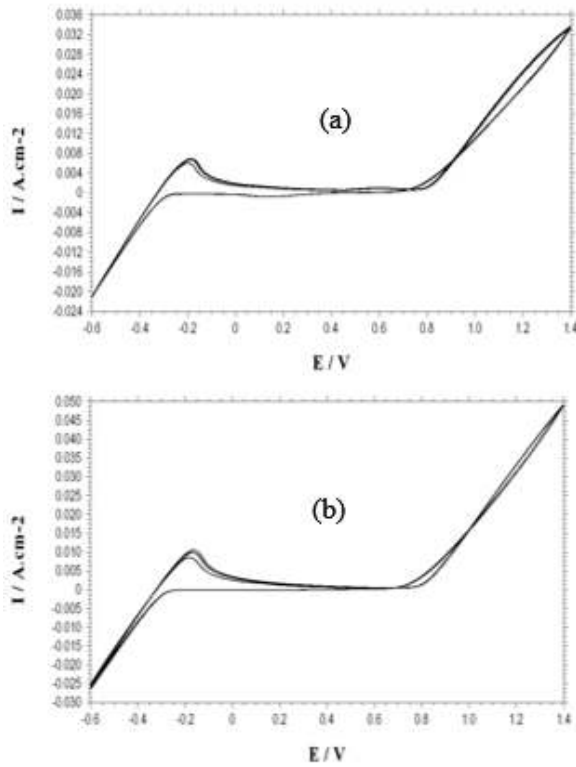
### 3.1. Kompozit (Cz) film sentezi (Synthesis of composite film)

Platin elektrot yüzeyinde polimer sentez mekanizmasını daha iyi anlayabilmek için öncelikle platin elektrotun sentez sırasında kullanılan elektrolit çözeltisindeki elektrokimyasal davranışlarının belirlenmesi gerekir. Bu amaçla Platin elektrodun 0.3 M okzalik asit çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramı şekil 1.(a)' da verilmiştir. Voltamogram incelendiğinde, -0.3 V dolayında anodik yönde yüzeye adsorbe olan hidrojen molekülünün yükseltgenmesi (H<sub>2</sub> → 2H<sup>+</sup>) ile ilgili pik, geri çevrimlerde ise katodik yönde hidrojen çıkışına (2H<sup>+</sup>→H<sub>2</sub>) ait pik görülmektedir. Ayrıca 0.8 V dolayında da hızlı bir akım artışı görülmektedir. Bu akım artışı oksijen gazı çıkışı ile ilgilidir [11].

Kitosanın elektrolit ortamdaki davranışlarını belirlemek amacı ile 0.3 M okzalik asit ve 0.1 g kitosan içeren çözeltide üç tam çevrim alındı. Şekil



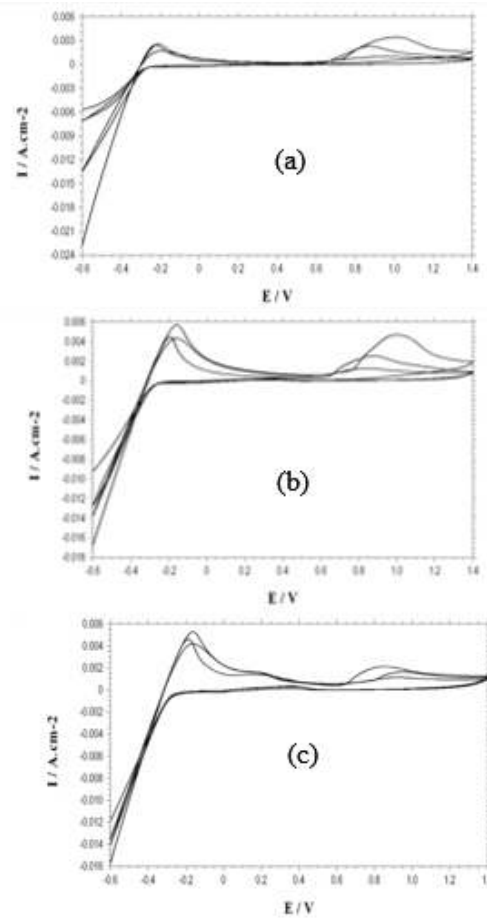
1.(b)' de elde edilen voltamogram analiz edildiğinde Platin elektrotun okzalik asit çözeltisindeki voltamogramına benzediği görülmektedir. Deney sırasında aynı şekilde elektrotların yüzeyinde şiddetli hidrojen ve oksijen gaz çıkışları gözlenmiştir. Bu durum kitosanın yeterince elektroaktif bir madde olmadığını ve dolayısıyla tek başına elektrokimyasal yoldan platin elektrot yüzeyinde herhangi bir film oluşturmadığını açıkça göstermektedir [12].



Şekil 1. Platin elektrota ait 0,3 M okzalik asit (a) ve 0.1 g kitosan içeren 0.3 M okzalik asit (b) çözeltilerinde 50 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramlar (The voltammograms recorded for Pt in 0.3 M oxalic acid(a) and 0.3 M oxalic acid containing 0.1 g chitosan (b), scan rate; 50 mV/s).

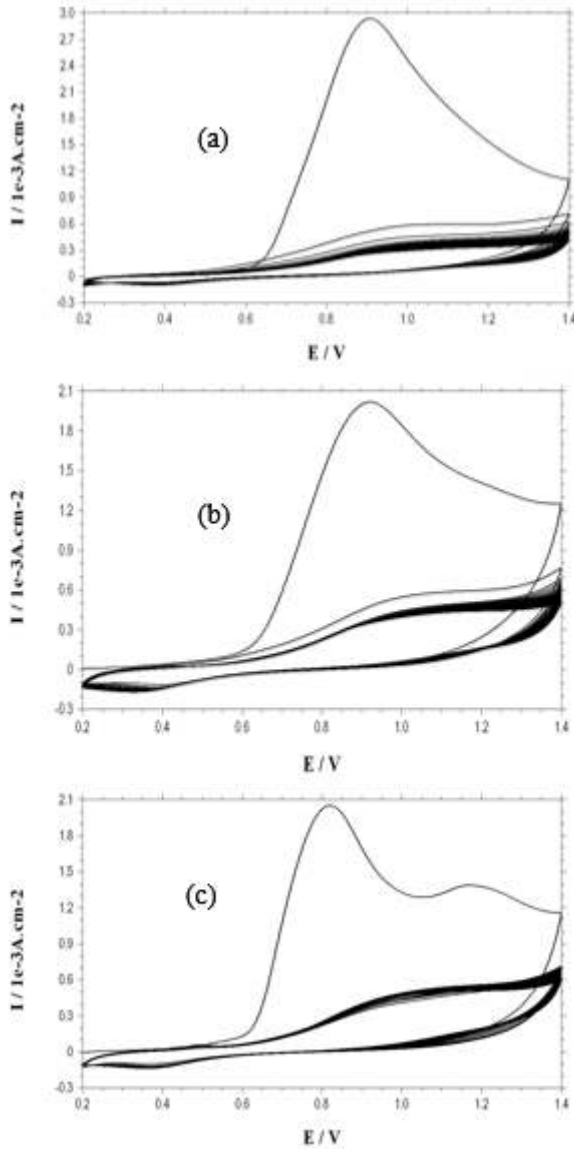
Kompozit film (Cz) sentez mekanizmasını açıklamak için, şekil 1.(a)' da, verilen Pt elektrodun 0.3 M okzalik asit çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramı ve şekil 1.(b)' de verilen 0.3 M okzalik asit ve 0.1 g kitosan içeren çözeltide alınan voltamogram ile şekil 2.' de verilen farklı monomer mol oranlarında pirol:o-anisidin [7:3 (a), 5:5(b), 3:7(c)] ile 0.1 g kitosan içeren okzalik asit çözeltisinde alınan voltamogramlar birlikte değerlendirilmelidir. Şekil 2.' de verilen voltamogramlar incelendiğinde şekil 1.' deki voltamogramlardan farklı olarak, farklı monomer oranlarındaki çözeltilerde alınan bütün voltamogramlarda monomer oksidasyonunun 0.6

V civarında başladığı görülmektedir. Voltamogramlarda en dikkat çekici nokta sentez çözeltisinde o-anisidin miktarı arttıkça (pirol:o-anisidin; 7:3 oranındaki çözeltiden 3:7 oranındaki çözeltiye doğru) katodik yönde hidrojen gazı çıkışına ait akım değişimlerinin ilk çevrimden sonraki çevrimlerde giderek şiddetlenmeleridir. Bu da pirol miktarı azaldıkça yani o-anisidin miktarı arttıkça platin elektrot yüzeyinde kompozit (Cz) film gelişiminin zorlaştığı düşüncesini destekleyen önemli kanıt niteliğindedir. Ayrıca monomer mol oksidasyonuna ait en yüksek akım değerleri pirol oranının en yüksek olduğu 7:3 oranında monomer içeren çözeltiye ait olan voltamogramda gözlemlenmiştir.



Şekil 2. Platin elektrota ait 0.07 M pirol, 0.03 M o-anisidin ile 0.1 g kitosan (a), 0.05 M pirol, 0.05 M o-anisidin ile 0.1 g kitosan (b) 0.03 M pirol, 0.07 M o-anisidin ile 0.1 g kitosan içeren 0.3 M okzalik asit çözeltilerinde 50 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramlar.(The voltammograms recorded for Pt in 0.3 M oxalic acid containing 0.07 M pyrrole , 0.03 M o-anisidine and 0.1 g chitosan (a), 0.05 M pyrrole , 0.05 M o-anisidine and 0.1 g

chitosan(b), 0.03 M pyrrole , 0.07 M o-anisidine and 0.1 g chitosan(c), scan rate; 50 mV/s).



Şekil 3. Platin elektrot yüzeyinde poli(pirol-ko-o-anisidin)/Kitosan kompozit filmlerinin [pirol:o-anisidine; 7:3(a), 5:5(b), 3:7(c)] gelişimleri sırasında 50 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltammogramlar. (The voltammograms recorded for during the poly(pyrrole-co-o-anisidine)/chitosan composite films [pyrrole:o-anisidine; 7:3(a), 5:5(b), 3:7(c)] growth on Pt electrode, scan rate; 50 mV/s).

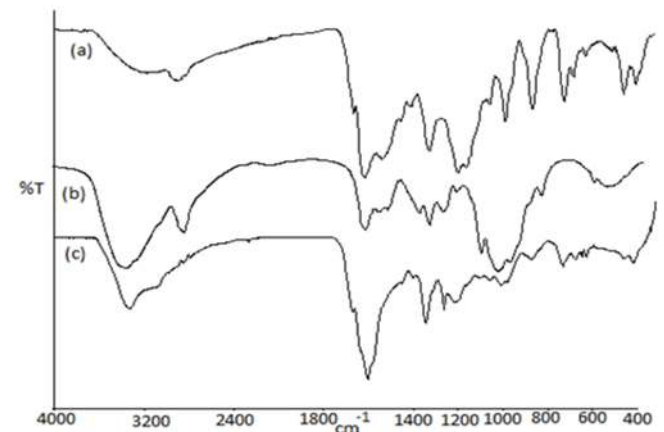
#### 4. GENERAL REQUIREMENTS

Sonuç olarak 25 tam çevrim sonunda platin elektrot yüzeyinde farklı monomer oranlarında (pirol:o-anisidin; 7:3, 5:5, 3:7) bütün çözeltilerde gözle görülebilir düzeyde ve yüzeyi kapatıcı ince kompozit filmleri elde edilmiştir.

#### 3.2. FT-IR Sonuçları (FT-IR Results)

Poli(pirol-ko-o-anisidin) (kopolimer), kitosan ve 3:7 monomer mol oranındaki kompozit (Cz)

filmlerine ait FT-IR spektrumları şekil 4.' te verilmiş olup, spektrumlarda gözlenen bazı önemli pikler tablo.1' de listelenmiştir. Spektrumlar incelendiğinde, kopolimerin spektrumunda 3200 cm<sup>-1</sup> civarında N-H gerilmelerine ait geniş bir pik gözlemlenmektedir. Bu pik kompozit filmlerinin spektrumlarında 3350 cm<sup>-1</sup> civarında kitosanın bu bölgedeki O-H ve N-H gerilmelerine ait olan keskin bir pik ile birleşik tek bir omuz şeklinde ortaya çıkmaktadır. Kompozit filmlerinin ve kitosanın spektrumunda 1320 cm<sup>-1</sup> dolaylarında görülen ve kitosanın yapısında bulunan amin grubunun C-N bağı titreşimlerine karşılık gelen karakteristik pik kopolimerin spektrumunda görülmemektedir [12]. Bunun yanında, kitosan spektrumuna göre daha zayıf şiddette olsa da 1070 cm<sup>-1</sup> civarında kompozit filmlerinin spektrumlarında görülen ve kitosanın yapısında bulunan C-O bağlarının titreşimlerine karşılık gelen pik, kopolimer spektrumunda gözlemlenmemektedir [12].



Şekil 4. Poli(pirol-ko-o-anisidin) (kopolimer) (a), kitosan (b) ve kompozit (pirol:o-anisidin; 3:7) (c) filmlerine ait FT-IR spektrumları. (FT-IR spectrum of poly(pyrrole-co-o-anisidine) (copolymer) (a), chitosan(b) and the composite (pyrrole:o-anisidine; 3:7).

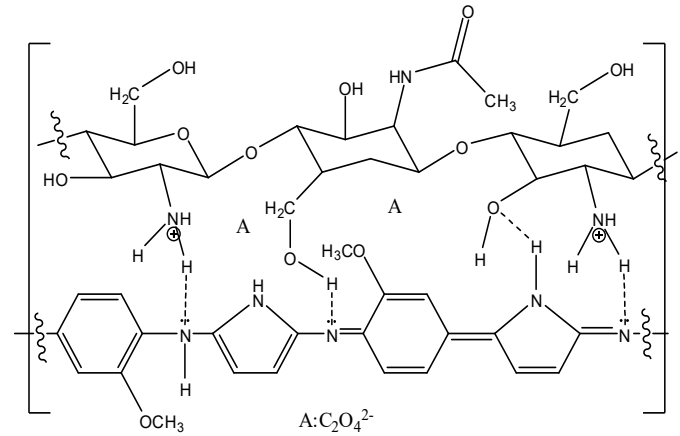
Ayrıca kitosanın yapısında bulunan  $\beta$ (1-4) glikozit bağlarının gerilme titreşimlerine ait 1150 cm<sup>-1</sup> civarında gözlemlenen karakteristik pik [13], kompozit filmlerinin spektrumlarında küçük bir omuz şeklinde görünmektedir. Kitosana ait bu pikin kompozit örneğinin spektrumunda görülmesi, kitosanın kopolimer yapısına girdiğini, yani kompozit film oluşumunu destekleyen önemli birer kanıt niteliğindedir. Ayrıca kopolimerin spektrumunda görülen ve benzen halkasına ait olduğu bilinen 720 cm<sup>-1</sup> ve 790 cm<sup>-1</sup> civarında gözlemlenen orto sübstitüsyon piklerinin kitosanın spektrumunda gözlenmezken kopolimer ve kompozit spektrumlarında gözlemlenmesi

kompozit oluşumuna dair bir başka önemli kanıt niteliği taşımaktadır (Tablo.1).

Tablo.1 Poli(pirol-ko-o-anisidin)(kopolimer), Kitosan ve (pirol:o-anisidin;3:7) kompozit filmlerine ait FT-IR spektrumlarındaki bazı karakteristik pikler.

Polimer Filmler	Dalga Sayısı, cm <sup>-1</sup>	Fonksiyonel Grup
Kopolimer	3200	N-H gerilmesi
	720,790	Aromatik Substitüsyon
	1400-1580	Aromatik C=C gerilmeleri
	1660	C-N gerilmeleri
	1720, 1280	COO <sup>-</sup> grubu (okzalal)
Kitosan	3390	N-H, OH gerilmeleri
	1320	C-N (amin) gerilmeleri
	1150	β(1-4) glikozit gerilmeleri
	1579	N-H gerilmeleri
	1655	C-O (amid) gerilmeleri
Kompozit(3:7)	3350	N-H, OH gerilmeleri
	1320	C-N (amin) gerilmeleri
	720, 790	Aromatik Substitüsyon
	1150	β(1-4) glikozit gerilmeleri
	1650	C-N, C=C ve C=O gerilmeleri
1720, 1278	COO <sup>-</sup> grubu (okzalal)	

Kopolimer ve kompozit filmlerinin spektrumlarında küçük bir omuz şeklinde 1720 cm<sup>-1</sup> civarında gözlemlenen zayıf pik ile yine her iki spektrumda 1280 cm<sup>-1</sup> civarında görülen pik okzalal iyonlarının karboksil gruplarına aittir [14]. Bu piklerin gözlenmesi okzalal iyonlarının kompozit filminin yapısına tutunduğunu göstermektedir. Kitosanın yapısında bulunan amid gruplarının C=O gerilmeleri kitosanın spektrumunda 1655 cm<sup>-1</sup> civarında görülürken, kompozitin spektrumunda C-N, C=C gerilmeleri ile örtüşmüş olarak 1650 cm<sup>-1</sup> dolaylarında şiddetli bir pik şeklinde ortaya çıkmaktadır. Bu sonuçlara göre ve literatür bilgileri doğrultusunda [6, 12] sentezlenen kompozit filmi için önerilen muhtemel yapı şekil 5.' te verilmiştir.

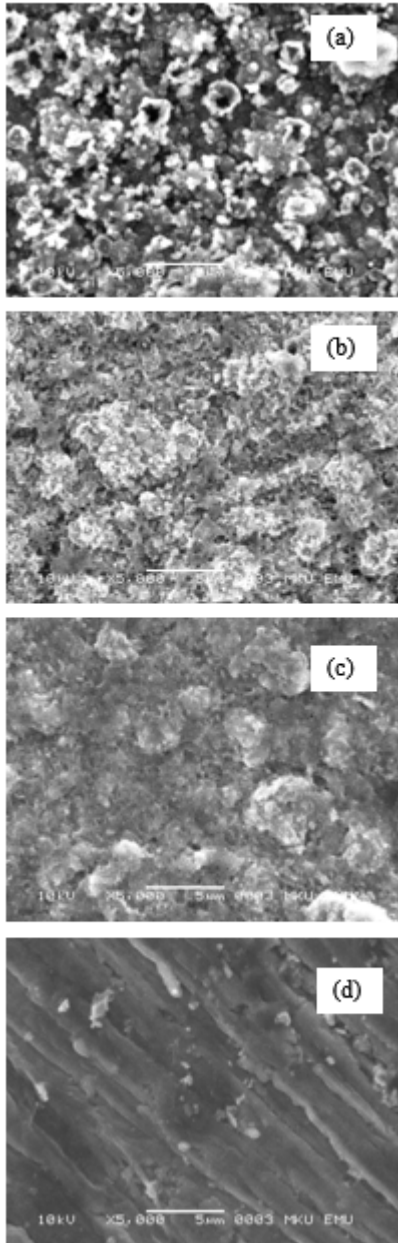


Şekil 5. Kompozit filminin muhtemel yapısı (Structural representation of the composite)..

### 3.3 Kompozit(Cz) Filmlerinin SEM Görüntüleri (SEM Images of Composite Films)

Poli(pirol-ko-o-anisidin) kopolimerine ve farklı monomer mol oranlarındaki çözeltilerde oluşturulan (pirol:o-anisidin; 7:3, 5:5 3:7) kompozit filmlerine ait SEM görüntüleri şekil 6.'da verilmiştir. Polipirol filmi bilindiği gibi karnabahar yapısı göstermektedir [3]. Polianilin türevlerinin filmleri ise küresel yapılara benzemektedirler [4]. Kitosan elektrokimyasal olarak metal yüzeyinde film oluşturamamakla birlikte kimyasal olarak elde edilen kitosan filminin görüntüsünün düz bir yüzey şeklinde olduğu bilinmektedir [12]. Şekil 6.(a)' da verilen kopolimere ait SEM görüntüsü incelendiğinde polipirol ve tek başına anilin türevlerinin küresel yapısından farklılık gösterdiği ve oldukça gözenekli bir yapıda olduğu görülmektedir. Kopolimerin SEM görüntüsü kompozit filmlerinin görüntüleri ile kıyaslandığında ise, kompozit filmlerinin yüzeylerinin kopolimer yüzeyine göre, kitosanın yapıya girmesiyle daha farklı ve daha düz bir yüzey yapısında olduğu açıkça görülmektedir. Şekil 6.' da verilen farklı monomer mol oranlarındaki çözeltilerde oluşturulan [pirol:o-anisidin; 7:3(b), 5:5(c), 3:7(d)] kompozit filmlerine ait SEM görüntüleri incelendiğinde ve kendi aralarında kıyaslandığında, monomer oranları değişikçe yüzey morfolojilerinin değişiklik gösterdiği açıkça görülmektedir. Pirol miktarı azaldıkça ve buna bağlı olarak o-anisidin miktarı arttıkça kompozit filmlerin gözenek yapısının küçüldüğü ve yüzeyin daha düz bir şekil almaya başladığı görülmektedir. Sonuç olarak SEM görüntüleri, kompozit film oluşumunun gerçekleştiğine dair önemli bir kanıt niteliği taşımaktadır. Bunun yanında kompozit filmlerinin gözenek yapısının ve dolayısıyla yüzey

morfolojinin monomer oranları değişikçe farklılaştığını açık bir şekilde ortaya koymaktadır.

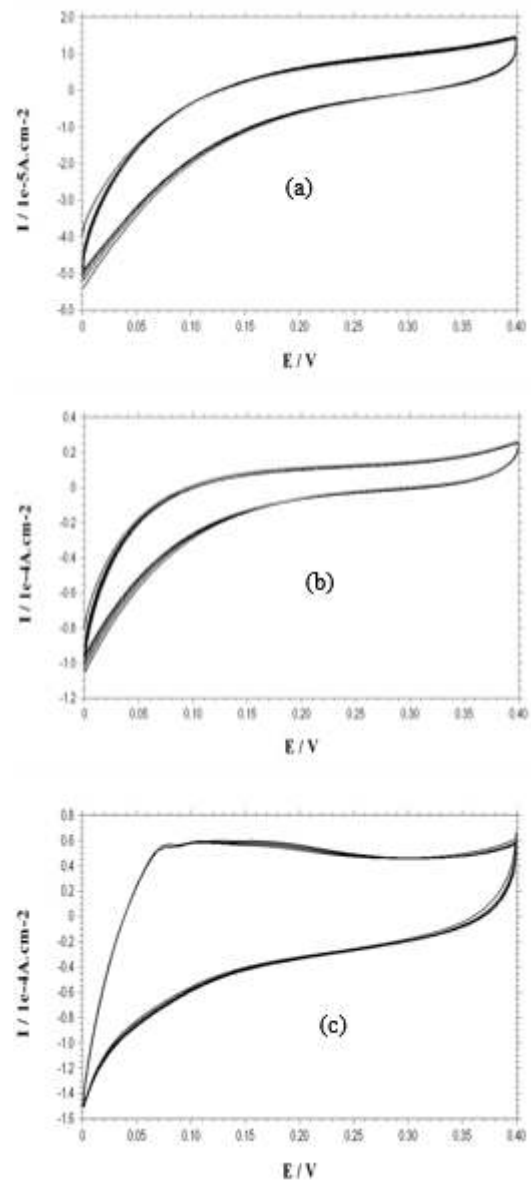


Şekil 6. Poli(pirol-ko-o-anisidin) kopolimerine (a) ve farklı monomer oranlarındaki [pirol:o-anisidin; 7:3(b), 5:5(c), 3:7(d)] kompozit filmlerine ait SEM görüntüleri . (SEM images of poly(pyrrrole-co-o-anisidine) copolymer and different monomer mol ratio [pyrrrole:o-anisidine; 7:3(b), 5:5(c), 3:7(d)] of the composite films.)

### 3.4.Kompozit(Cz) Filmlerinin Elektrokimyasal Davranışları (Electrochemical Behaviour of Composite films)

Metal yüzeyine kaplanmış polimer filmi kararlı ise; kaplanmış bir elektrotun elektrolit çözeltisinde alınan voltamogramında anodik veya katodik yönde ardı ardına gelen çevrimlerde akım değişimleri olmamalıdır. Özellikle akım düşüşünün olması filmin bozulduğunun ve elektrokimyasal kararlılığını (yük depolama ve boşaltma) kaybetmeye başladığının işaretidir [11].Platin yüzeyine kaplanmış farklı monomer

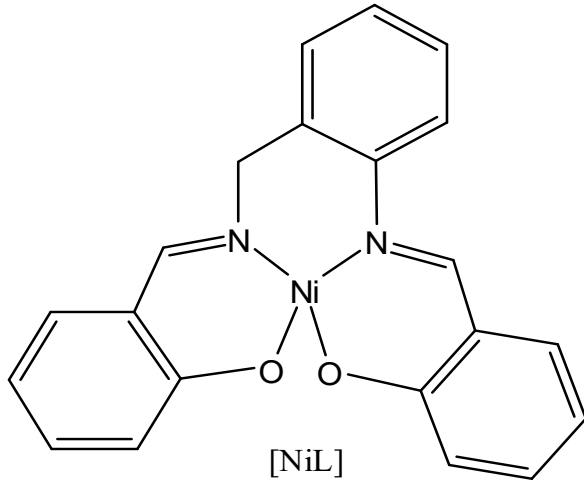
mol oranlarındaki (pirol/o-anisidin; 7:3, 5:5, 3:7) kompozit filmlerin elektrokimyasal davranışlarını incelemek için, % 3.5 KCl çözeltisinde 0-0.4V aralığında dönüşümlü voltamogramları alınmıştır. Şekil 7.' de verilen bu dönüşümlü voltamogramlar incelendiğinde, anisidin oranının yüksek olduğu oranındaki kompozit filminin (pirol:o-anisidin; 3:7) voltamogramındaki kapasitif akım değerlerinin pirol oranının yüksek (pirol:o-anisidin; 7:3) ve eşit olduğu (pirol:o-anisidin; 5:5) diğer filmlere göre daha büyük olduğu ve bu filmin daha iyi kararlılık gösterdiği görülmektedir. Bu sonuçlara göre, o-anisidin' in kompozit filmlerinin elektrokimyasal kararlılığını artırdığı söylenebilir.



Şekil 7. Platin elektrot yüzeyine kaplanmış kompozit filmlerinin [ 7:3(a), 5:5(b), 3:7(c)] % 3.5 KCl çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramları (Successive CVs recorded for [ 7:3(a), 5:5(b), 3:7(c)]. Composite coated films on Pt electrode in 3.5% KCl).

### 3.5. İmmobilizasyon İşlemi (Immobilization Process)

Farklı monomer mol oranlarındaki çözeltilerde [pirrol:o-anisidin; 7:3(a), 5:5(b), 3:7(c)] elde edilen Cz filmlerinin 0.05 g NiL metal kompleksi (şekil 8) çözünmüş 0.15 M CH<sub>3</sub>CN-LiClO<sub>4</sub> çözeltisinde alınan voltamogramları şekil 9.' da verilmiştir.

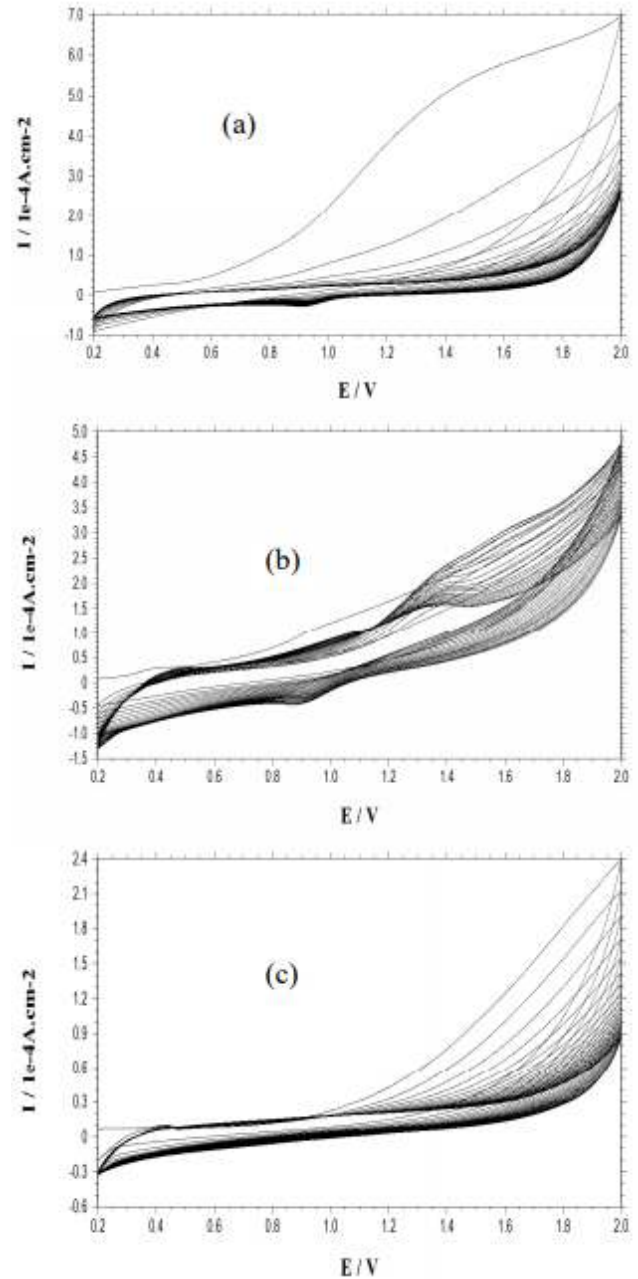


Şekil 8. (NiL) kompleksinin yapısı (Structure of NiL complex).

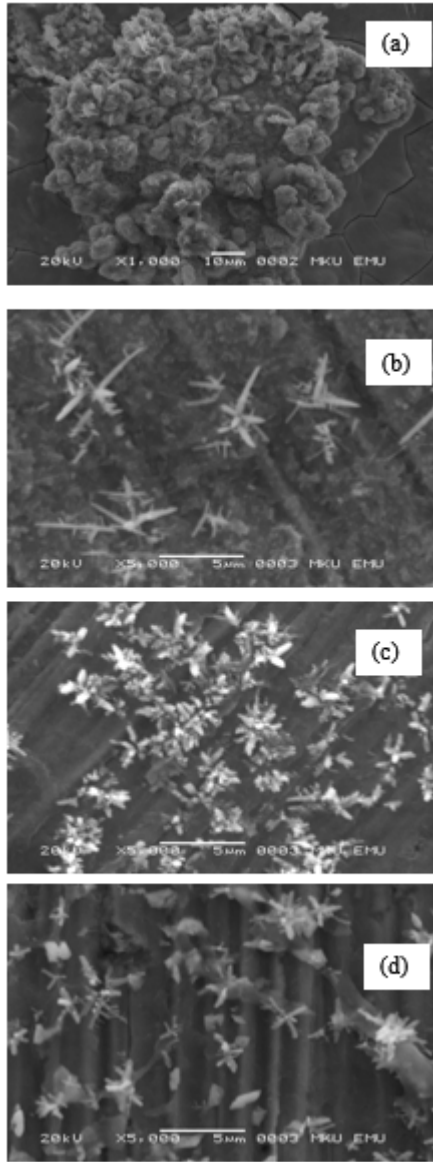
### Kompozit Filmlerine Ait SEM Sonuçları (SEM Results of Composite Films After Immobilization process)

NiL filmine şekil 10.(a) ve immobilizasyon işlemi gerçekleştirildikten sonra alınan Kompozit filmlerine (Cz-NiL) (7:3, 5:5, 3:7) ait SEM görüntüleri şekil 10.' da verilmiştir.

Görüntüler incelendiğinde NiL kompleksinin SEM görüntüsündeki yapıya benzer çiçek ya da yıldız şeklindeki kristal benzeri yapıların immobilizasyon işleminden sonra Cz filmlerinin yüzeyine dağınık bir şekilde tutunduğu açıkça görülmektedir. Bunun yanında immobilizasyon işleminden sonra alınan SEM görüntüleri kendi aralarında kıyaslandığında, kompozit filmlerinin farklı yapılarda olması immobilizasyon işlemi sırasında NiL kompleksinin yüzeyde tutunma miktarını ve şeklini oldukça etkilediği açıkça görülmektedir. Sonuç olarak elde edilen SEM görüntüleri NiL kompleksinin farklı monomer mol oranlarındaki Cz filmlerine immobilizasyon işleminin gerçekleştiğine dair çok önemli bir kanıt niteliği taşımaktadır.



Şekil 9. Platin elektrot yüzeyine kaplanmış poli(pirrol-ko-o-anisidin) filmlerine ait [pirrol:o-anisidin; 7:3(a), 5:5(b), 3:7(c)] NiL immobilizasyonu sırasında 0.15 M CH<sub>3</sub>CN-LiClO<sub>4</sub> çözeltisinde 50 mV tarama hızında alınan voltamogramlar. (The voltammograms recorded for poly(pyrrole-co-o-anisidine) films [pyrrole:o-anisidine; 7:3(a), 5:5(b), 3:7(c)] coated on platinum electrode during the NiL immobilization process in 0.15 M CH<sub>3</sub>CN-LiClO<sub>4</sub>, scan rate; 50 mV/s).

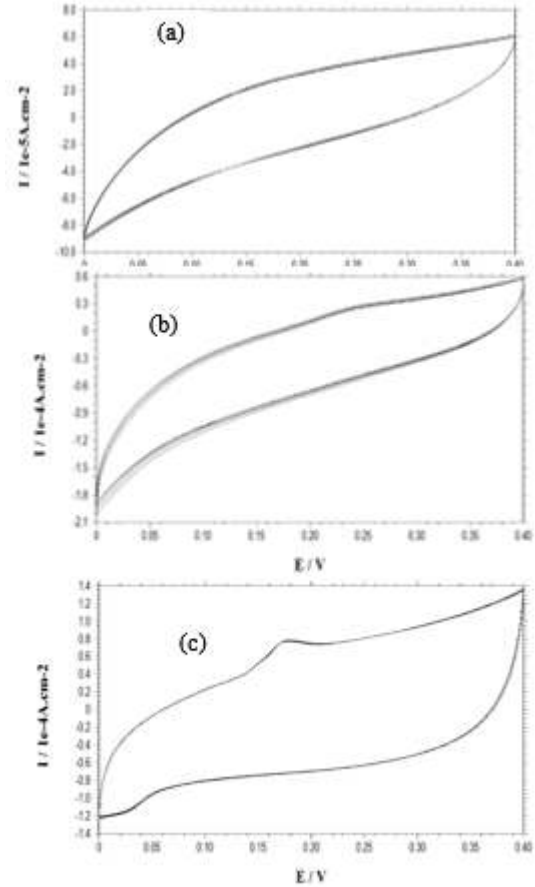


Şekil 8. NiL metal kompleksi filmi (a) ve immobilizasyon işleminden sonra poli(pirrol-ko-o-anisidin)/kitosan filmlerine ait (pirrol:o-anisidin; 7:3(b), 5:5 (c), 3:7(d)) SEM görüntüleri (SEM images of NiL metal complex film and poly(pyrrole-co-o-anisidine)/chitosan films after immobilization process [pyrrole:o-anisidine; 7:3(b), 5:5 (c), 3:7(d)])

### 3.7. İmmobilizasyon İşlemi Gerçekleştirilmiş Kompozit Filmlerin Elektrokimyasal Davranışları (Electrochemical Behavior of Immobilized composite films)

Farklı monomer mol oranlarındaki çözeltilerde Platin elektrot yüzeyinde sentezlenen kompozit (Cz) filmlerine NiL kompleksinin immobilizasyon işlemi gerçekleştirildikten sonra filmlerin kararlılıklarını incelemek amacı ile % 3.5 KCl çözeltisinde dönüşümlü voltamogramları alınmıştır. Şekil 11.'de verilen voltamogramlar incelendiğinde birinci çevrimden sonra gelen çevrimlerde çok belirgin akım değişimleri görülmemiştir. Akım değerlerindeki bu değişmezlik immobilizasyon işlemi

gerçekleştirilmiş Cz-NiL filmlerinin elektrokimyasal olarak oldukça kararlı olduklarını göstermektedir. Ayrıca akım değerlerinin kararlılığı Platin elektrot yüzeyine kaplanmış olan Cz filmlerinin immobilizasyon işlemi sırasında bozulmadığını gösteren önemli bir kanıt niteliğindedir.

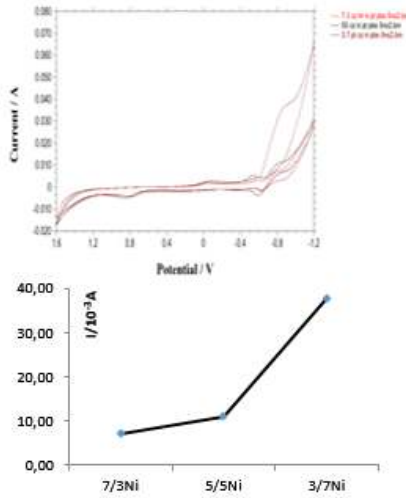


Şekil 9. Pt elektrot yüzeyine kaplanmış kompozit filmlerinin [7:3(a), 5:5(b), 3:7(c)] immobilizasyon işleminden sonra % 3.5 KCl çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramları (Successive CVs recorded for [7:3(a), 5:5(b), 3:7(c)] Composite coated films on the Pt electrode after the immobilization process in 3.5% KCl).

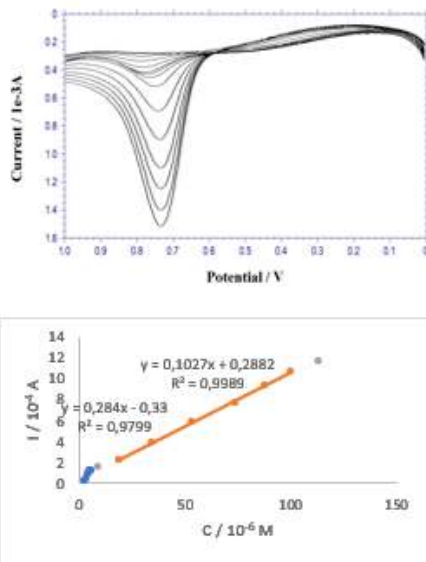
### 3.8. Nitrit İyonu Tayini: (Determination of Nitrite ion)

Biyolojik pH ortamı olduğundan pH=7 fosfat tampon ortamı literatürde çoğunlukla tercih edilmektedir. Bu nedenle bu çalışmada da daha anlamlı olacağı düşünülerek NO<sub>2</sub><sup>-</sup> tayininde aynı pH ortamında çalışılmıştır.Yapılan dönüşümlü voltametri çalışmalarından alınan sonuçlar dikkate alınarak (şekil 12.) NO<sub>2</sub><sup>-</sup> iyonunun elektrokimyasal yükseltgenmesine ait en yüksek akım değerine sahip olduğu görülen 3:7 Cz yüzeyine Ni metal kompleksinin immobilizasyonu ile hazırlanan modifiye elektrot diğer oranlardaki

elektrotlar (5:5, 7:3) arasından NO<sub>2</sub><sup>-</sup> tayininde yöntemin duyarlılık belirleme çalışmasında kullanılmak üzere seçilmiştir.



Şekil 10. pH=7 fosfat tamponu ortamındaki Ni metal kompleksi immobilizasyonu ile hazırlanan modifiye elektrodun farklı kompozit oranlarında NO<sub>2</sub><sup>-</sup> üzerinde katalitik aktivitesinin incelenmesi (Grafik NO<sub>2</sub><sup>-</sup> iyonuna ait -0.8 V civarındaki elektrokatalitik indirgenme pik akımları esas alınarak çizilmiştir). (Investigation of electrocatalytic activity on NO<sub>2</sub><sup>-</sup> for NiL metal complex immobilized [7:3, 5:5, 3:7] composite films coated Pt electrode in pH 7.0 Phosphate Buffer solution medium). (Graph was drawn according to peak currents of electrocatalytic reduction belongs to NO<sub>2</sub><sup>-</sup> at approximately -0.8 V).



Şekil 11. pH=7 fosfat tamponu ortamında 3:7 Cz-NiL modifiye elektrot ile NO<sub>2</sub><sup>-</sup> iyonunun Kare Dalga Voltamogramları ve kalibrasyon grafiği. (The SWVs (a) and the calibration curve (b) of NO<sub>2</sub><sup>-</sup> at the 3/7 Cz-NiL modified electrode in pH 7.0 phosphate buffer solution medium).

Nitrit iyonuna ait SWV yöntemi kullanılarak yapılan çalışmada, nitrit iyonuna ait CV yöntemi kullanıldığı koşullarda ortaya çıkan katalitik indirgenme dalgasına rastlanmamıştır. Bu durum, katalitik indirgenme dalgasının, elektrot

yüzeylerindeki kaplama ile ilişkili olarak, elektrot yüzeyinde pozitif yönde tarama sırasında yükseltgenen tür üzerindeki elektrokatalitik etki sonucu ortaya çıktığını düşündürmüştür. Bu veri ışığında SWV ile yapılan çalışmalarda nitrit iyonuna ait yükseltgenme piki üzerinden değerlendirme yapılmıştır. Şekil 13.' te verilen voltamogramdan 3:7 Cz-NiL modifiye elektrot ile pH=7 tampon ortamında NO<sub>2</sub><sup>-</sup> konsantrasyon artışı akım değişimi ilişkisi incelenmiş, iki doğrusal çalışma aralığı gözlenmiştir. 1. Doğrusal çalışma aralığı için LOD değeri  $8.3 \times 10^{-7}$  M, doğrusal çalışma aralığı  $2 \times 10^{-6}$  –  $6 \times 10^{-6}$  M olarak, 2. Doğrusal çalışma aralığı için ise LOD değeri  $6.3 \times 10^{-6}$  M, doğrusal çalışma aralığı  $2 \times 10^{-5}$  –  $1 \times 10^{-4}$  M olarak belirlenmiştir. 2. Doğrusal çalışma aralığının R=0,9989 değeri ile daha geçerli olduğu görünmektedir.

Çalışma sonuçlarının literatürdeki doğrusal çalışma aralıkları (Tablo 2) ile uyumlu olduğu [15, 16, 17, 18], yalnız nispeten daha dar bir doğrusal aralık gösterdiği belirlenmiştir.

Tablo 2. Bazı NO<sub>2</sub><sup>-</sup> sensörlerinin Cz-NiL elektrot ile karşılaştırılması (Comparison of some NO<sub>2</sub><sup>-</sup> sensors with Cz-NiL electrode).

Elektrot	pH	Doğrusal Aralık (µM)	LOD	Ref
Grafen/GCE(Pd)	4.1	0.04-108.0	0.016	Zhang Vd.2014
Poly(dialildimetil amonyum)/GO	7.4	0.5-2000	0.20	XuVd. (2014)
Karbon nanotüp /Kitosan(Cu)	5.0	0.1-2500	0.024	Yang Vd.(2010)
Camsı Karbon /Co(II) Forfirin(Au)	7.2	0.5-4700	0.060	Muhtukumar Vd. (2014)
3:7 Cz-NiL	7.0	2.0-6.0	0.083	Yapılan Çalışma (1.Bölge)
3:7 Cz-NiL	7.0	20-100	6.3	Yapılan Çalışma (2. Bölge)

#### 4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bütün oranlardaki çözeltilerde (pirrol:o-anisidin; 7:3, 1:1, 3:7) yüzeyi kapatıcı Kompozit filmler elde edildi. Ancak, voltamogramlardan elde edilen bilgiler ışığında o-anisidin oranı arttıkça metal

yüzeyinde hidrojen gaz çıkışının ilk çevrimden sonraki çevrimlerde de gözlemlendiği ve dolayısıyla kompozit filmlerinin yüzeyde oluşumunun pirol oranı yüksek olan çözeltiye göre daha yavaş olduğu görülmüştür. Farklı monomer mol oranlarındaki çözeltilerde (pirol:o-anisidin; 7:3, 1:1, 3:7) hazırlanan kompozit filmlerin SEM görüntüleri kendi aralarında karşılaştırıldıklarında monomer mol oranları değiştikçe kompozit filmlerin yüzey yapılarının farklı olduğu görülmüştür. Monomerlerden o-anisidin oranı arttıkça yüzeyde oluşan kompozit filminin gözenek büyüklüklerinin azaldığı ve dolayısıyla yüzeyin giderek daha düz bir yapıda olduğu belirlenmiştir. Kompozit filmlerin elektrokimyasal kararlılığının belirlenmesi çalışmalarında elde edilen voltamogramlardan, o-anisidin oranı yüksek çözeltide (3:7) sentezlenen kompozit filminin elektrokimyasal kararlılığının diğer çözeltilerde (1:1, 7:3) hazırlanan filmlerden daha iyi olduğu belirlenmiştir. İmmobilizasyon işleminin gerçekleştiği SEM görüntüleri ile teyit edilmiştir. Bunun yanı sıra, metal komplekslerinin filmlerinin SEM görüntülerinde gözlemlenen yapılar, immobilizasyon işleminden sonra kompozit filmlerin yüzeyinde çok net bir şekilde görülmüştür. Elektrokatalitik çalışmalar sonucunda, metal kompleksi immobilizasyonu gerçekleştirilmiş kompozit filmlerin pH=7 fosfat tamponu ortamında NO<sub>2</sub><sup>-</sup> iyonuna karşı duyarlı bir katalitik etki gösterdiğini ortaya koymuştur. CV tekniği ile pH=7 fosfat tamponu ortamında NO<sub>2</sub><sup>-</sup> iyonu için iyi bir katalitik aktivite gösterdiği belirlenen 3:7 oranındaki elektrotun SWV yöntemi ile konsantrasyon-akım değerleri ilişkisi incelenmiş ve tayin yöntemine ait doğrusal aralıklar ve dedeksiyon limitleri (LOD) değerleri belirlenmiştir.

### TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)


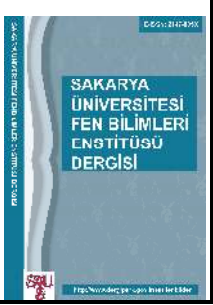
Bu çalışmanın gerçekleştirilebilmesi için sağladığı maddi destekten dolayı Türkiye Bilimsel ve Teknoloji Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK) (Proje No: 112T523) teşekkür ederiz. Ayrıca N,N'-bis(salisiliden)-2-aminobenzilaminonikel(II) kompleksini önceki proje çalışmalarında hazırlayıp kullanımımıza sunan Doç. Dr. Cahit DEMETGÜL'e (MKÜ Kimya Bölümü.) teşekkür ederiz.

### KAYNAKÇA (REFERENCES)

- [1] A. L. Sharma, V. Saxena, S. Annapoorni ve B. D. Malhotra, «Synthesis and characterization of a copolymer: Poly(Aniline-co-Fluoroaniline),» *Journal of Applied Polymer Science*, cilt 81, pp. 1460-1466, 2001.
- [2] P. Herrasti, F. J. Recio, P. Ocon ve E. Fatas, «Effect of the polymer layers and bilayers on the corrosion behaviour of mild steel: comparison with polymers containing Zn microparticles,» *Progress in Organic Coating*, cilt 54, pp. 285-291, 2005.
- [3] S. Ivanov, P. Mokreva, V. Tsakova ve L. Terlemezyan, «Electrochemical and surface structural characterization of chemically and electrochemically synthesized polyaniline coating»,» *Healthcare Quarterly*, cilt 441, pp. 44-49, 2003.
- [4] T. Jeevananda, S. Siddaramaiah, S. Seetharamu, S. Saravanan ve L. D'Souza , «Synthesis and characterization of poly(aniline-co-acrylonitrile) using organic benzoyl peroxide by inverted emulsion method,» *Synthetic Metals*, cilt 140, pp. 247-260, 2004.
- [5] D. D. Borole, U. R. Kapadi, P. P. Mahulikar ve D. G. Hundivale, «Glucose oxidase electrodes of a terpolymer Poly(aniline-co-o-anisidine-o-toluidine) as biosensor,» *European Polymer Journal*, cilt 41, pp. 2183-2188, 2005.
- [6] A. G. Yavuz, A. Uygun ve V. R. Bhethanabotla, «Substituted polyaniline/chitosan composites: synthesis and characterization,» *Carbohydrate Polymers*, cilt 75, pp. 448-453, 2008.
- [7] D. D. Hu, Q. Z. Shi, Z. X. Tang, Y. Fang ve J. F. Kennedy, «CoSalen immobilized to chitosan and its electrochemical behavior,» *Carbohydrate Polymers*, cilt 45, pp. 385-394, 16 Ekim 2001.
- [8] D. Deletioğlu, S. Yalçınkaya, C. Demetgül , M. Timur ve S. Serin, «Electropolymerization of Cu<sup>II</sup>-(N,N'-bis(3-methoxysalicylidene)-2-aminobenzylamine) on platinum electrode: application to the electrocatalytic reduction of hydrogen peroxide,» *Materials Chemistry and Physics*, cilt 128, pp. 500-506, 2011.



- [9] M. Asadi, M. Mohammadikish ve K. Mohammadi, «Metallation of tetradentate N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Schiff base with Mn(II), Co(II), Cu(II) and Zn(II): synthesis, characterization and formation constants measurement,» *Central European Journal of Chemistry*, cilt 8, no. 2, pp. 291-299, 2010.
- [10] S. Meghdadi, M. Amirnasr, M. Bagheri, F. A. Najafabadi, K. Mereiter, K. Schenk ve J. F. Ziaee, «Synthesis, crystal structure, and electrochemical properties of Ni(II) and Cu(II) complexes with two unsymmetrical N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Schiff base ligands,» *J. Iran Chem. Soc.*, cilt 11, pp. 985-991, 2014.
- [11] S. Yalçınkaya, T. Tüken, B. Yazici ve M. Erbil, «Electrochemical synthesis of poly(pyrrole-co-o-toluidine),» *Progress in Organic Coatings*, cilt 63, pp. 424-433, 2008.
- [12] S. Yalçınkaya, C. Demetgül, M. Timur ve N. Çolak, «Electrochemical synthesis and characterization of polypyrrolechitosan composite on platinum electrode its electrochemical and thermal behaviors,» *Carbohydrate Polymers*, cilt 79, no. 4, pp. 908-913, 2010.
- [13] F. Tian, Y. Liu, K. Hu ve B. Zhao, «Study of the depolymerization behaviour of chitosan by hydrogen peroxide,» *Carbohydrate Polymers*, cilt 57, pp. 31-37, 2004.
- [14] V. Shinde, S. R. Sainkar ve P. P. Patil, «Corrosion protective poly(o-toluidine) coatings on copper,» *Corrosion Science*, cilt 42, pp. 1352-1369, 2005.
- [15] Y. Zang, Y. Zhao, S. Yuan, H. Wang ve C. He, «Electrocatalysis and dedection of nitrite on a reduced graphene/Pd nanocomposite modified glassy carbon electrode,» *Sensor and Actuators B : Chemical*, cilt 185, pp. 602-607, 2013.
- [16] F. Xu, M. Deng, Y. Liu, X. Ling, X. Deng ve L. Wang, «Facile preparation of poly(diallyldimethylammonium chloride) modified reduced graphene oxide for sensitive dedection of nitrite,» *Electrochemistry Communications*, cilt 47, pp. 33-36, 2014.
- [17] S. Yang, X. Liu, X. Zeng, B. Xia, J. Gu ve S. Luo, «Fabrication of nano-copper/carbon nanotubes/chitosan film by one-step electrodeposition and its sensitive determination of nitrite,» *Sensors and Actuators B:Chemical*, cilt 145, pp. 762-768, 2010.
- [18] P. Muthukumar ve S. A. John, «Gold nanoparticles decorated on cobalt porphyrin-modified glassy carbon electrode for the sensitive determination of nitrite ion,» *journal of Colloid and Interface Science*, cilt 421, pp. 78-84, 2014.

	<b>SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ</b> SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE		
	e-ISSN: 2147-835X Dergi sayfası: <a href="http://dergipark.gov.tr/saufenbilder">http://dergipark.gov.tr/saufenbilder</a>		
	Geliş/Received 07-06-2017 Kabul/Accepted 05-09-2017	Doi 10.16984/saufenbilder.319522	

## Continuous dependence of a coupled system of Wave-Plate Type

Yasemin Başcı<sup>\*1</sup>, Şevket Gür<sup>2</sup>

### ABSTRACT

In this study, we prove continuous dependence of solutions on coefficients of a coupled system of wave-plate type.

**Keywords:** Wave-plate type, continuous dependence.

### Wave-Plate Tipi denklem sisteminin sürekli bağımlılığı

### ÖZ

Bu çalışmada, wave-plate tipi denklem sisteminin çözümlerinin katsayılarına sürekli bağımlılığı ispatlanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Wave-plate tipi, sürekli bağımlılık.

### 1. INTRODUCTION

In this paper, we consider the following coupled system of wave-plate type:

$$\alpha u_{tt} - \Delta u - \mu \Delta u_t + a \Delta v = 0, \quad x \in \Omega, \quad t > 0 \quad (1)$$

$$\beta v_{tt} + \gamma \Delta^2 v + a \Delta u - h \Delta v_t = 0, \quad x \in \Omega, \quad t > 0 \quad (2)$$

$$(u(x, 0), v(x, 0)) = (u_0(x), v_0(x)), \quad x \in \Omega, \quad (3)$$

$$(u_t(x, 0), v_t(x, 0)) = (u_1(x), v_1(x)), \quad x \in \Omega, \quad (4)$$

$$u = v = \frac{\partial v}{\partial \nu} = 0, \quad x \in \partial \Omega, \quad t > 0. \quad (5)$$

Here  $\Omega$  is a open set of  $R^n$  with smooth boundary  $\partial \Omega$ ;  $\alpha, \beta, \gamma, \mu, a$  and  $h$  are positive constants.

Continuous dependence of solutions of problems in partial differential equations on coefficients in the equations is a type of structural stability, which reflects the effect of small changes in coefficient of equations on the solutions. This type has been extensively studied in recent years for a variety of problems. Many results of this type can be found in the literature (see, 1-14, 16, 17, 20-22, 24). Most

\* Sorumlu Yazar / Corresponding Author

<sup>1</sup> Abant İzzet Baysal Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Matematik Bölümü, 14280 Gölköy Bolu

<sup>2</sup> Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Matematik Bölümü, 54050 Serdivan Sakarya

of the paper in the literature study structural stability for various systems in a finite region. For a review of such works, one can refer to [4, 18-20] and papers cited therein. Also, many papers in the literature have studied the Brinkman, Darcy, Forchheimer and Brinkman Forchheimer equations, see [2, 3, 8-16].

In [15], Santos and Munoz Rivera studied the analytic property and the exponential stability of the  $C_0$ -semigroup associated with the following coupled system of wave-plate type with thermal effect:

$$\rho_1 u_{tt} - \Delta u - \mu \Delta u_t + \alpha \Delta v = 0, \tag{6}$$

$$\rho_2 v_{tt} + \gamma \Delta^2 v + a \Delta u + m \Delta \theta = 0, \tag{7}$$

$$\tau \theta_t + k \Delta \theta - m \Delta v = 0, \tag{8}$$

where the functions  $u$  and  $v$  represent the vertical deflections of the membrane and the plate, respectively,  $\theta$  is the difference between the two temperatures and finally  $\rho_1, \rho_2, \mu, \gamma, k, m$  and  $\tau$  are positive constants. The above model can be used to describe the evolution of a system consisting of an elastic membrane and an elastic plate, subject to a thermal effect and attracting each other by an elastic force with coefficient  $\alpha > 0$ .

In 2014, Tang, Liu and Liao [23] studied the spatial behavior of the following coupled of the wave-plate type:

$$\rho_1 u_{tt} - \Delta u - \mu \Delta u_t + a \Delta v = 0, \tag{9}$$

$$\rho_2 v_{tt} + \gamma \Delta^2 v + a \Delta u - \frac{m^2}{k} \Delta v_t = 0. \tag{10}$$

The authors got the alternative results of Phragmen-Lindelof type in terms of an area measure of the amplitude in question based on a first-order differential inequality. They also got the spatial decay estimates based on a second-order differential inequality.

Throughout in paper,  $\|\cdot\|$  and  $(\cdot, \cdot)$  denote the norm and inner product  $L^2(\Omega)$ .

## 2. A PRIORI ESTIMATES

**Theorem 1.** Let  $u$  and  $v$  be the solutions of the problem (1)-(5). Then the following estimate holds:

$$\begin{aligned} \|u_{tt}\|^2 &\leq D_1(t), \|v_{tt}\|^2 \leq D_2(t), \\ \|\nabla u_t\|^2 &\leq D_3(t), \|\Delta v_t\|^2 \leq D_4(t), \end{aligned} \tag{11}$$

where  $D_1(t) = \frac{2}{\alpha} D_0(t)$ ,  $D_2(t) = \frac{2}{\beta} D_0(t)$ ,

$$D_3(t) = 2D_0(t), D_4(t) = \frac{2}{\gamma} D_0(t), \text{ and } D_0(t) \text{ is a}$$

function depending on the initial data and the parameters of (1)-(2).

**Proof.** Firstly, we differentiate (1) and (2) with respect to  $t$ :

$$\alpha u_{ttt} - \Delta u_t - \mu \Delta u_{tt} + a \Delta v_t = 0, \tag{12}$$

and

$$\beta v_{ttt} + \gamma \Delta^2 v_t + a \Delta u_t - h \Delta v_{tt} = 0. \tag{13}$$

Multiplying (12) and (13) by  $u_{tt}$  and  $v_{tt}$  in  $L^2(\Omega)$ , respectively we get

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} E_1(t) + \mu \|\nabla u_{tt}\|^2 + h \|\nabla v_{tt}\|^2 = \\ a(\nabla u_t, \nabla v_{tt}) + a(\nabla v_t, \nabla u_{tt}), \end{aligned} \tag{14}$$

where

$$E_1(t) = \frac{\alpha}{2} \|u_{tt}\|^2 + \frac{\beta}{2} \|v_{tt}\|^2 + \frac{1}{2} \|\nabla u_t\|^2 + \frac{\gamma}{2} \|\Delta v_t\|^2.$$

Using the Cauchy's inequality with  $\varepsilon$  and the Sobolev inequality two terms on the right hand side of (14) we obtain

$$a(\nabla u_t, \nabla v_{tt}) \leq \varepsilon_1 \|\nabla v_{tt}\|^2 + \frac{a^2}{4\varepsilon_1} \|\nabla u_t\|^2 \tag{15}$$

and

$$\begin{aligned} a(\nabla v_t, \nabla u_{tt}) &\leq \varepsilon_2 \|\nabla u_{tt}\|^2 + \frac{a^2}{4\varepsilon_2} \|\nabla v_t\|^2 \\ &\leq \varepsilon_2 \|\nabla u_{tt}\|^2 + \frac{a^2}{4\varepsilon_2} d_1 \|\Delta v_t\|^2, \end{aligned} \tag{16}$$

where  $d_1$  is the positive constant in the Sobolev inequality. From (15) and (16) with  $\varepsilon_1$  and  $\varepsilon_2$  are selected sufficiently small we obtain

$$\frac{d}{dt} E_1(t) \leq M_1 E_1(t), \tag{17}$$

where  $M_1$  is a positive constant depending on the parameters of (1) and (2). So

$$\|u_{tt}\| \leq \frac{2}{\alpha} D_0(t), \quad \|v_{tt}\| \leq \frac{2}{\beta} D_0(t),$$

$$\|\nabla u_t\| \leq 2D_0(t), \quad \|\Delta v_t\| \leq \frac{2}{\gamma} D_0(t),$$

where  $D_0(t) = E_1(0)e^{M_1 t}$ . Therefore (11) is satisfied.

### 3. CONTINUOUS DEPENDENCE ON PARAMETERS

In this section, we prove that the solution of the problem (1)-(5) depends continuously on  $\mu$  and  $h$ .

Now assume that  $(u_1, v_1)$  is the solution of the problem

$$\alpha(u_1)_{tt} - \Delta u_1 - \mu_1 \Delta(u_1)_t + a \Delta v_1 = 0 \quad x \in \Omega, \quad t > 0$$

$$\beta(v_1)_{tt} + \gamma \Delta^2 v_1 + a \Delta u_1 - h \Delta(v_1)_t = 0 \quad x \in \Omega, \quad t > 0$$

$$(u_1(x, 0), v_1(x, 0)) = (u_0(x), v_0(x)) \quad x \in \Omega,$$

$$((u_1)_t(x, 0), (v_1)_t(x, 0)) = (u_1(x), v_1(x)) \quad x \in \Omega,$$

$$u_1 = v_1 = \frac{\partial v_1}{\partial \nu} = 0, \quad x \in \partial\Omega, \quad t > 0$$

and  $(u_2, v_2)$  is the solution of the following problem

$$\alpha(u_2)_{tt} - \Delta u_2 - \mu_2 \Delta(u_2)_t + a \Delta v_2 = 0 \quad x \in \Omega, \quad t > 0,$$

$$\beta(v_2)_{tt} + \gamma \Delta^2 v_2 + a \Delta u_2 - h \Delta(v_2)_t = 0 \quad x \in \Omega, \quad t > 0,$$

$$(u_2(x, 0), v_2(x, 0)) = (u_0(x), v_0(x)) \quad x \in \Omega,$$

$$((u_2)_t(x, 0), (v_2)_t(x, 0)) = (u_2(x), v_2(x)) \quad x \in \Omega,$$

$$u_2 = v_2 = \frac{\partial v_2}{\partial \nu} = 0, \quad x \in \partial\Omega,$$

Let  $u = u_1 - u_2$ ,  $v = v_1 - v_2$  and  $\mu = \mu_1 - \mu_2$ . Then  $(u, v)$  satisfies the problem

$$\begin{aligned} \alpha u_{tt} - \Delta u - \mu_1 \Delta u_t - \mu \Delta(u_2)_t \\ + a \Delta v = 0 \quad x \in \Omega, \quad t > 0, \end{aligned} \tag{18}$$

$$\beta v_{tt} + \gamma \Delta^2 v + a \Delta u - h \Delta v_t = 0 \quad x \in \Omega, \quad t > 0, \tag{19}$$

$$(u(x, 0), v(x, 0)) = (0, 0) \quad x \in \Omega, \tag{20}$$

$$(u_t(x, 0), v_t(x, 0)) = (0, 0) \quad x \in \Omega, \tag{21}$$

$$u = v = \frac{\partial v}{\partial \nu} = 0, \quad x \in \partial\Omega, \quad t > 0. \tag{22}$$

Firstly the following theorem establishes continuous dependence of the solution of (1)-(5) on the coefficient  $\mu$ .

**Theorem 2.** Let  $u$  and  $v$  be the solutions of the problem (18)-(22). Then the following estimate holds:

$$\|u_t\|^2 + \|v_t\|^2 + \|\Delta v\|^2 + \|\nabla u\|^2 \leq (\mu_1 - \mu_2)^2 A_1(t), \quad \forall t > 0 \tag{23}$$

**Proof.** Multiplying (18) and (19) by  $u_t$  and  $v_t$  in  $L^2(\Omega)$ , respectively and adding the obtained relations, we get

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} E_2(t) + \mu_1 \|\nabla u_t\|^2 + h \|\nabla v_t\|^2 + \\ \mu (\nabla(u_2)_t, \nabla u_t) - a (\nabla u_t, \nabla v) - \\ a (\nabla v_t, \nabla u) = 0, \end{aligned} \tag{24}$$

where

$$E_2(t) = \frac{\alpha}{2} \|u_t\|^2 + \frac{\beta}{2} \|v_t\|^2 + \frac{\gamma}{2} \|\Delta v\|^2 + \frac{1}{2} \|\nabla u\|^2.$$

Using the Cauchy's inequality with  $\varepsilon$  for sufficiently small  $\varepsilon_1 > 0$ ,  $\varepsilon_2 > 0$  and  $\varepsilon_3 > 0$ , we can write the following inequality:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} E_2(t) + (\mu_1 - \varepsilon_1 - \varepsilon_2) \|\nabla u_t\|^2 + (h - \varepsilon_3) \|\nabla v_t\|^2 \leq \\ \frac{\mu^2}{2\varepsilon_1} \|\nabla(u_2)_t\|^2 + \frac{a^2}{2\varepsilon_2} \|\nabla v\|^2 + \frac{a^2}{4\varepsilon_3} \|\nabla u\|^2. \end{aligned} \tag{25}$$

Then there exist  $\mu_1 \geq \varepsilon_1 + \varepsilon_2$  and  $h \geq \varepsilon_3$  such that

$$\frac{d}{dt} E_2(t) \leq \frac{\mu^2}{2\varepsilon_1} \|\nabla(u_2)_t\|^2 + \frac{a^2}{2\varepsilon_2} \|\nabla v\|^2 + \frac{a^2}{4\varepsilon_3} \|\nabla u\|^2. \tag{26}$$

So, by using the Sobolev inequality in (25) we find

$$\frac{d}{dt} E_2(t) \leq \frac{\mu^2}{2\varepsilon_1} \|\nabla(u_2)_t\|^2 + \frac{a^2 d_2}{2\varepsilon_2} \|\Delta v\|^2 + \frac{a^2}{4\varepsilon_3} \|\nabla u\|^2, \tag{27}$$

where  $d_2$  is a positive constant in the Sobolev inequality. Inequality (26) implies

$$\frac{d}{dt} E_2(t) \leq \frac{\mu^2}{2\varepsilon_1} \|\nabla(u_2)_t\|^2 + M_2 E_2(t), \tag{28}$$

where  $M_2 = a^2 \max \left\{ 1, \frac{d_2}{\varepsilon_2 \gamma}, \frac{1}{2\varepsilon_3} \right\}$ . If we choose

$\varepsilon_1 = \frac{\mu_1}{2}$ , then we can write

$$\frac{d}{dt} E_2(t) - M_2 E_2(t) \leq \frac{\mu^2}{\mu_1} \|\nabla(u_2)_t\|^2. \quad (29)$$

Finally, Gronwall's inequality gives

$$E_2(t) \leq \mu^2 A_1(t),$$

where

$$A_1(t) = \frac{1}{\mu_1} e^{M_2 t} \int_0^t \|\nabla(u_2)_s\|^2 ds.$$

Hence the statement of the theorem holds and we have

$$\|u_t\|^2 + \|v_t\|^2 + \|\Delta v\|^2 + \|\nabla u\|^2 \rightarrow 0$$

as  $\mu \rightarrow 0$ .

Finally, we show that the solution of the problem (1)-(5) depends continuously on the coefficient

$h$ . Assume that  $(u_1, v_1)$  is the solution of the problem

$$\begin{aligned} \alpha(u_1)_{tt} - \Delta u_1 - \mu \Delta(u_1)_t + a \Delta v_1 &= 0 \quad x \in \Omega, \quad t > 0, \\ \beta(v_1)_{tt} + \gamma \Delta^2 v_1 + a \Delta u_1 - h_1 \Delta(v_1)_t &= 0 \quad x \in \Omega, \quad t > 0, \end{aligned}$$

$$(u_1(x, 0), v_1(x, 0)) = (u_0(x), v_0(x)) \quad x \in \Omega,$$

$$((u_1)_t(x, 0), (v_1)_t(x, 0)) = (u_1(x), v_1(x)) \quad x \in \Omega,$$

$$u_1 = v_1 = \frac{\partial v_1}{\partial \nu} = 0, \quad x \in \partial \Omega, \quad t > 0,$$

and  $(u_2, v_2)$  is the solution of the following problem

$$\alpha(u_2)_{tt} - \Delta u_2 - \mu \Delta(u_2)_t + a \Delta v_2 = 0 \quad x \in \Omega, \quad t > 0,$$

$$\beta(v_2)_{tt} + \gamma \Delta^2 v_2 + a \Delta u_2 - h_2 \Delta(v_2)_t = 0 \quad x \in \Omega, \quad t > 0,$$

$$(u_2(x, 0), v_2(x, 0)) = (u_0(x), v_0(x)) \quad x \in \Omega,$$

$$((u_2)_t(x, 0), (v_2)_t(x, 0)) = (u_2(x), v_2(x)) \quad x \in \Omega,$$

$$u_2 = v_2 = \frac{\partial v_2}{\partial \nu} = 0, \quad x \in \partial \Omega, \quad t > 0.$$

Let  $u = u_1 - u_2$ ,  $v = v_1 - v_2$  and  $h = h_1 - h_2$ . Then  $(u, v)$  satisfies the problem

$$\alpha u_{tt} - \Delta u - \mu \Delta u_t + a \Delta v = 0 \quad x \in \Omega, \quad t > 0, \quad (30)$$

$$\beta v_{tt} + \gamma \Delta^2 v + a \Delta u - h_1 \Delta v_t - h \Delta(v_2)_t = 0 \quad x \in \Omega, \quad t > 0, \quad (31)$$

$$(u(x, 0), v(x, 0)) = (0, 0) \quad x \in \Omega, \quad (32)$$

$$(u_t(x, 0), v_t(x, 0)) = (0, 0) \quad x \in \Omega, \quad (33)$$

$$u = v = \frac{\partial v}{\partial \nu} = 0, \quad x \in \partial \Omega, \quad t > 0. \quad (34)$$

The last result of this section is the following theorem.

**Theorem 3.** Let  $u$  and  $v$  be the solutions of the problem (30)-(34). Then the following inequality holds:

$$\|u_t\|^2 + \|v_t\|^2 + \|\Delta v\|^2 + \|\nabla u\|^2 \leq (h_1 - h_2)^2 A_2(t), \quad \forall t > 0. \quad (35)$$

**Proof.** Multiplying (30) and (31) by  $u_t$  and  $v_t$  in  $L^2(\Omega)$ , respectively and adding the obtained relations, we obtain

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} E_2(t) + \mu \|\nabla u_t\|^2 + h_1 \|\nabla v_t\|^2 + h (\nabla(v_2)_t, \nabla v_t) + \\ a (\nabla u_t, \nabla v) - a (\nabla v_t, \nabla u) = 0. \end{aligned} \quad (36)$$

Similar to the proof of Theorem 2, we obtain the following inequality from (36):

$$\frac{d}{dt} E_2(t) \leq \frac{h^2}{h_1} \|\nabla(v_2)_t\|^2 + M_3 E_2(t), \quad (37)$$


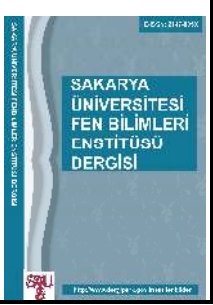
and so, this completes the proof of Theorem 3.

Here  $E_2(t) = \frac{\alpha}{2} \|u_t\|^2 + \frac{\beta}{2} \|v_t\|^2 + \frac{\gamma}{2} \|\Delta v\|^2 + \frac{1}{2} \|\nabla u\|^2$  and  $M_3$  is a positive constant depending on the parameters of (1)-(2).

## REFERENCES

[1] K.A. Ames, L.E. Payne, "Continuous dependence results for solutions of the Navier-Stokes equations backward in time," *Nonlinear Anal. Theor. Math. Appl.*, 23, 103-113, 1994.

- [2] A.O. Çelebi, V.K. Kalantarov, D. Uğurlu, "On continuous dependence on coefficients of the Brinkman-Forchheimer equations," *Appl. Math. Lett.*, 19, 801-807, 2006
- [3] A.O. Çelebi, V.K. Kalantarov, D. Uğurlu, "Continuous dependence for the convective Brinkman-Forchheimer equations," *Appl. Anal.* 84 (9), 877-888, 2005.
- [4] Changhao Lin, L.E. Payne, "Continuous dependence of heat flux on spatial geometry for the generalized Maxwell-Cattaneo system," *Z. Angew. Math. Phys.* 55, 575-591, 2004.
- [5] F. Franchi, B. Straughan, "A continuous dependence on the body force for solutions to the Navier- Stokes equations and on the heat supply in a model for double-diffusive porous convection," *J. Math. Anal. Appl.* 172, 117-129, 1993.
- [6] F. Franchi, B. Straughan, "Continuous dependence on the relaxation time and modelling, and unbounded growth," *J. Math. Anal. Appl.* 185, 726-746, 1994.
- [7] F. Franchi, B. Straughan, "Spatial decay estimates and continuous dependence on modelling for an equation from dynamo theory," *Proc. R. Soc. Lond. A* 445, 437-451, 1994.
- [8] F. Franchi, B. Straughan, "Continuous dependence and decay for the Forchheimer equations," *Proc. R. Soc. Lond. Ser. A* 459, 3195-3202, 2003.
- [9] Yan Li, C. Lin, "Continuous dependence for the nonhomogeneous Brinkman-Forchheimer equations in a semi-infinite pipe," *Appl. Mathematics and Computation* 244, 201-208, 2014.
- [10] C. Lin, L.E. Payne, "Continuous dependence on the Soret coefficient for double diffusive convection in Darcy flow," *J. Math. Anal. Appl.* 342, 311-325, 2008.
- [11] Y. Liu, "Convergence and continuous dependence for the Brinkman-Forchheimer equations," *Math. Comput. Model.* 49, 1401-1415, 2009.
- [12] Y. Liu, Y. Du, C.H. Lin, "Convergence and continuous dependence results for the Brinkman equations," *Appl. Math. Comput.* 215, 4443-4455, 2010.
- [13] L.E. Payne, J.C. Song and B. Straughan, "Continuous dependence and convergence results for Brinkman and Forchheimer models with variable viscosity," *Proc. R. Soc. Lond. A* 45S, 2173-2190, 1999.
- [14] L.E. Payne, B. Straughan, "Convergence and continuous dependence for the Brinkman-Forchheimer equations," *Stud. Appl. Math.* 102, 419-439, 1999.
- [15] M.L. Santos, J.E. Munoz Rivera, "Analytic property of a coupled system of wave-plate type with thermal effect," *Differential Integral Equations* 24(9-10), 965-972, 2011.
- [16] N.L. Scott, "Continuous dependence on boundary reaction terms in a porous medium of Darcy type," *J. Math. Anal. Appl.* 399, 667-675, 2013.
- [17] N.L. Scott, B. Straughan, "Continuous dependence on the reaction terms in porous convection with surface reactions," *Quart. Appl. Math.* (in press).
- [18] B. Straughan, "The Energy Method, Stability and Nonlinear Convection," *Appl. Math. Sci. Ser.*, second ed., vol. 91, Springer, 2004.
- [19] B. Straughan, "Stability and Wave Motion in Porous Media," *Appl. Math. Sci. Ser.*, vol. 165, Springer, 2008.
- [20] B. Straughan, "Continuous dependence on the heat source in resonant porous penetrative convection," *Stud. Appl. Math.* 127, 302-314, 2011.
- [21] M. Yaman, Ş. Gür, "Continuous dependence for the pseudo parabolic equation," *Bound. Value Probl.*, Art. ID 872572, 6 pp., 2010.
- [22] M. Yaman, Ş. Gür, "Continuous dependence for the damped nonlinear hyperbolic equation," *Math. Comput. Appl.* 16 (2), 437-442, 2011.
- [23] G. Tang, Y. Liu, W. Liao, "Spatial behavior of a coupled system of wave-plate type," *Abstract and Applied Analysis* volume 2014, Article ID 853693, 13 pages.
- [24] H. Tu, C. Lin, "Continuous dependence for the Brinkman equations of flow in double-diffusive convection," *Electron. J. Diff. Eq.* 92, 1-9, 2007.

	<b>SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ</b> SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE		
	e-ISSN: 2147-835X Dergi sayfası: <a href="http://dergipark.gov.tr/saufenbilder">http://dergipark.gov.tr/saufenbilder</a>		
	Geliş/Received 02-03-2017 Kabul/Accepted 05-09-2017	Doi 10.16984/saufenbilder.295879	

## Sıralı küme örnekleme altında farklı bootstrap yöntemleri ile yığın ortalaması için güven aralığı

Nurdan Yeniay <sup>\*1</sup>, Yaprak Arzu Özdemir<sup>2</sup>, Fikri Gökçınar<sup>3</sup>

### ÖZ

Sıralı Küme Örnekleme, ilgili değişken bakımından örnekleme birimlerini ölçmenin maliyet veya zaman bakımından zor olduğu durumlarda Basit Tesadüfi Örnekleme'ye göre daha etkin bir örnekleme yöntemidir. Güven aralığı ve hipotez testi gibi istatistiksel çıkarımlar yapılırken dağılım varsayımına ihtiyaç duyulur. Dağılım bilgisinin olmadığı veya istatistiksel çıkarımın mümkün olmadığı durumlarda ise yeniden örnekleme teknikleri kullanılabilir. Bootstrap yöntemi de bunlardan biridir. Bu çalışmada, Sıralı Küme Örneklemesinde yığın ortalamasına ilişkin güven aralığı üç farklı bootstrap yöntemi kullanılarak ele alınmıştır. Bu yöntemler kullanılarak güven aralığı kapsama olasılıkları ve güven aralığı genişlikleri farklı dağılımlar kullanılarak simülasyon yoluyla elde edilmiştir. Simetrik olmayan dağılımlara göre simetrik dağılımlar için elde edilen güven aralığı kapsama olasılıklarının belirlenen güvenilirlik düzeyine daha yakın sonuçlar verdiği görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** Sıralı Küme Örnekleme, Bootstrap, Monte Carlo Simülasyonu

### Confidence interval for the population mean using different bootstrap methods under ranked set sampling

### ABSTRACT

Ranked Set Sampling is a more effective sampling method than Simple Random Sampling when it is difficult to measure sampling units in terms of cost or time. When statistical inferences such as confidence interval and hypothesis testing are performed, distributional assumption is required. Resampling techniques can be used when there is no distributional information or it is impossible to make statistical inference. The bootstrap method is one of these techniques. In this study, the confidence interval for the population mean in Ranked Set Sampling are considered by using three different bootstrap techniques. By using these methods, confidence interval coverage probabilities and confidence interval widths are obtained by simulation using different distributions. It is observed that confidence interval coverage probabilities under symmetrical distributions are closer to the nominal level than confidence interval coverage probabilities under nonsymmetrical distributions..

**Keywords:** Ranked Set Sampling, Bootstrap, Monte Carlo Simulation

\* Sorumlu Yazar / Corresponding Author

<sup>1</sup> Gazi Üniversitesi, Fen Fakültesi, İstatistik Bölümü, Beşevler, Ankara – [nurdanyeniay@gazi.edu.tr](mailto:nurdanyeniay@gazi.edu.tr)

<sup>2</sup> Gazi Üniversitesi, Fen Fakültesi, İstatistik Bölümü, Beşevler, Ankara - [yaprak@gazi.edu.tr](mailto:yaprak@gazi.edu.tr)

<sup>3</sup> Gazi Üniversitesi, Fen Fakültesi, İstatistik Bölümü, Beşevler, Ankara - [fikri@gazi.edu.tr](mailto:fikri@gazi.edu.tr)

## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Sıralı Küme Örnekleme (SKÖ), örnekleme birimlerini ölçmenin zor veya maliyetli olduğu ancak bu birimleri yüksek maliyet ve zaman gerektirmeyen yöntemlerle sıralamanın kolay olduğu durumlarda tercih edilen etkin bir örnekleme tekniğidir. SKÖ, McIntyre [1] tarafından meralardaki ortalama ürün miktarını tahmin etmek amacıyla Basit Tesadüfi Örnekleme (BTÖ)'ye alternatif olarak önerilmiştir. Takahasi ve Wakimoto [2] ise bu örnekleme yönteminin matematiksel teorisini çalışmışlardır. Aynı örnek çapı kullanılarak yığın ortalamasına ilişkin SKÖ ile elde edilen yansız tahmin edicinin BTÖ ile elde edilen yansız tahmin ediciden daha küçük varyansa sahip olduğunu göstermişlerdir. Ayrıca Dell ve Clutter [3] sıralama hatasının olduğu durumda yığın ortalaması için tahmin edicinin etkinliğinde azalma olduğunu göstermişlerdir. SKÖ altında yığın parametrelerinin etkin tahmin edicilerini elde etmek mümkündür. Örneğin Shen [4], log-normal dağılım için yığın ortalamasının tahminini SKÖ altında inceleyerek, yığına ilişkin değişim katsayısı bilindiğinde BTÖ'ye göre elde edilen tahmin ediciden daha etkin bir tahmin edici elde etmiştir. Bhoj ve Absanullah [5] ise genelleştirilmiş geometrik dağılıma ilişkin yığın parametrelerini SKÖ altında tahmin etmiştir. Bu çalışmada, örnek seçimi SKÖ'ye göre yapıldığında  $\mu$  ve  $\sigma^2$  parametrelerinin en iyi doğrusal tahmin edicilerini elde etmişlerdir. Ayrıca SKÖ altında yığın parametreleri için güven aralığı ve hipotez testi çalışmaları da yapılmıştır. Örneğin sonlu bir yığının kuantilleri için parametrik olmayan güven aralığı Deshpande ve diğ. [6] tarafından oluşturulmuştur. Muttlak ve diğ. [7] lojistik dağılımın konum ve ölçek parametreleri için en çok olabilirlik tahmin edicisinin, farklı pivotlar kullanarak güven aralığını oluşturmuşlardır. SKÖ ile elde edilen güven aralıklarının BTÖ'ye göre elde edilen güven aralıklarından daha dar ve daha küçük standart hataya sahip olduğunu göstermişlerdir.

Albatineh ve diğ. [8] yığının değişim katsayısı için güven aralığını SKÖ altında incelemişlerdir. Dört farklı güven aralığı için güven aralığı kapsama olasılıklarını ve güven aralığı genişliklerini simülasyon çalışması ile elde etmişlerdir. Aissia ve diğ. [9], SKÖ ve BTÖ altında Pareto dağılımının şekil parametresi için oluşturulan

güven aralıklarının kapsama olasılıkları ve güven aralığı genişlikleri bakımından karşılaştırmışlardır. SKÖ altında elde edilen güven aralığı kapsama olasılıklarının BTÖ altında elde edilen kapsama olasılıklarından daha yüksek olduğunu göstermişlerdir. Ayrıca iki yığın ortalamasının farkı için SKÖ altında yeni bir test istatistiği Özdemir ve diğ. [10] tarafından önerilmiştir. Bu çalışmada normallik varsayımının sağlandığı ve sağlanmadığı durumlar için testin I. tip hatası ve testin gücü Monte Carlo simülasyon çalışması ile incelenmiş ve SKÖ ile elde edilen güç değerlerinin BTÖ ile elde edilen güç değerlerinden daha yüksek olduğu gösterilmiştir. Aynı zamanda sıralama hatasının olduğu durumda da önerilen test istatistiğinin performansının BTÖ'ye göre elde edilen test istatistiğinin performansından daha iyi olduğuna işaret edilmiştir.

Parametre hakkında istatistiksel sonuç çıkarımı yaparken, kullanılacak istatistiğin dağılım bilgisine ihtiyaç duyulur. Birçok durumda bu istatistiğin kesin dağılımı belirlenemeyebilir. Bu gibi durumlarda asimptotik yöntemlere başvurulur. Ancak örnek çapı küçük olduğunda, testin veya güven aralığının güvenilirliği düşeceğinden asimptotik yöntemleri kullanmak yerine yeniden örnekleme teknikleri tercih edilebilir. Bootstrap tekniği yeniden örnekleme yöntemleri içinde en bilinen yöntemlerden biridir. Bootstrap ilk olarak 1979 yılında Bradley Efron [11] tarafından tanıtılmıştır. Bu yöntem eldeki örnekten yeniden örnekler üreterek kullanılan istatistiğin yapay dağılımını oluşturmaya dayanmaktadır. Temel bootstrap yöntemi herhangi bir dağılım varsayımı gerektirmedikinden istatistiksel sonuç çıkarımı için oldukça kullanışlıdır.

Bootstrap yöntemi, orijinal veri setinden yeniden örnekleme yapan bir yöntemdir. Bootstrap yönteminde gözlenen veri seti içinden yerine koyarak her biri aynı çapta B tane örnek seçilerek ilgili istatistik hesaplanır. Hesaplanan istatistikler bir bootstrap dağılımı oluşturur. Bootstrap yöntemi güven aralıklarının tahmininde, tahmin edicinin standart hatasının tahmininde ve hipotez testlerinde sıklıkla kullanılan bir yöntemdir [11].

SKÖ yöntemi birçok durumda küçük örnek çapları ile çalışmaktadır. Bu nedenle dağılım bilgisinin olmadığı durumlarda istatistiksel sonuç çıkarımı için asimptotik yöntemler yerine Bootstrap gibi



yeniden örnekleme yöntemlerinin kullanılması uygun olacaktır. Hui ve diğ. [12], Bootstrap yöntemini kullanarak yığın ortalamasının SKÖ altında regresyon tahmin edicisi ile güven aralığını oluşturmuşlardır. Ayrıca simülasyon çalışması ile doğrusallık varsayımı altında önerilen yöntemin performansının oldukça iyi olduğunu göstermişlerdir. Ayrıca Modarres ve diğ. [13], SKÖ altında yığın ortalaması için kapsama olasılıklarını, Bootstrap ile üç farklı örnek seçme yöntemi kullanılarak incelenmişlerdir. Bu çalışmada kapsama olasılıkları Ramberg-Schmeiser-Tukey (RST)  $\lambda$  dağılım ailesi için elde edilmiştir. Ancak bu dağılım ailesi literatürde yaygın olarak kullanılan bir dağılım ailesi değildir. Bu nedenle kapsama olasılıklarını güncel hayatta daha sık karşılaşılan dağılımlar kullanarak elde etmek daha uygun olacaktır. Bunun yanında güven aralığı ile ilgili çalışmalarda sadece kapsama olasılıkları değil, aralık genişlikleri de oldukça önemli bir parametredir.

Bu çalışmanın amacı, SKÖ’de bootstrap yöntemi kullanılarak bilinen farklı dağılımlar altında, yığın ortalaması için güven aralığının kapsama olasılıklarını ve genişliklerini incelemektir. Çalışmanın 2. Bölümünde SKÖ’ de güven aralığı kavramı açıklanarak SKÖ altında bootstrapa dayalı örnek seçim yöntemleri tanıtılacaktır. 3. Bölümde kapsama olasılıkları ve genişliklerine dayalı Monte Carlo simülasyon çalışması sonuçlarına yer verilecektir. Ayrıca 4. Bölümde bootstrapa dayalı örnek seçim yöntemleri kullanılarak gerçek veri seti üzerinden güven aralıkları oluşturulacaktır. Son bölümde ise sonuçlar ve tartışma yer alacaktır.

## 2. YIĞIN ORTALAMASI İÇİN SIRALI KÜME ÖRNEKLEMESİNE DAYALI GÜVEN ARALIĞI (CONFIDENCE INTERVAL BASED ON RANKED SET SAMPLING FOR POPULATION MEAN)

Bu bölümde, öncelikle SKÖ ile elde edilen örnekten yığın ortalaması için oluşturulacak güven aralığı ele alınacaktır. Daha sonra SKÖ altında bootstrap örnek seçme yöntemleri tanıtılacaktır. Ancak bu yöntemler verilmeden önce SKÖ’de örnek seçimi verilecektir.

SKÖ’de örnek seçim işlemi iki aşamada gerçekleşir. Birinci aşamada ilgili sonlu yığından  $m$  çaplı  $m$  küme BTÖ ile seçilir. Daha sonra görsel yolla ya da kesin ölçüm gerektirmeyen bir

yöntemle birimler ilgili değişken bakımından küçükten büyüğe sıralanır. İkinci aşamada ilk kümeden ilk sıradaki birim, ikinci kümeden ikinci sıradaki birim ve bu şekilde devam edilerek  $m$ . kümeden  $m$ . sıradaki birim alınıp ilgilenilen değişken bakımından istenilen hassaslıktaki bir ölçümle ölçülerek sıralı küme örneği oluşturulur. Bu işlem  $r$  kez tekrarlandığında  $n=mr$  çaplı sıralı küme örneği elde edilir. Elde edilen sıralı küme örneği Tablo 1’de verildiği gibidir.

Tablo 1.  $n=mr$  çaplı sıralı küme örneği

Küme	Tekrar			
	1	2	...	$r$
1	$X_{(1)1}$	$X_{(1)2}$	...	$X_{(1)r}$
2	$X_{(2)1}$	$X_{(2)2}$	...	$X_{(2)r}$
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
$m$	$X_{(m)1}$	$X_{(m)2}$	...	$X_{(m)r}$

Burada  $X_{(i)j}$ ; i.küme ve j. tekrardaki X değişkeni bakımından i. sıra istatistiğini ifade eder. Buna göre sıralı küme örneğinden elde edilecek yığın ortalamasına ilişkin tahmin edici

$$\bar{X}_{SKÖ} = \frac{1}{mr} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^r X_{(i)j} \quad (1)$$

şeklinde tanımlanır [2].

Bu tahmin edicinin beklenen değeri

$$E(\bar{X}_{SKÖ}) = \mu_x \quad (2)$$

olacaktır. Burada  $\mu_x$ ; X değişkeni bakımından yığın ortalamasıdır.

$\bar{X}_{SKÖ}$ ’ye ilişkin varyans ise aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$Var(\bar{X}_{SKÖ}) = \frac{\sigma^2}{mr} - \frac{1}{m^2 r} \sum_{i=1}^m (\mu_{i,m} - \mu_x)^2 \quad (3)$$

Burada,  $\mu_{i,m}$ ;  $m$  çaplı kümedeki i. sıra istatistiğinin ortalamasını,  $\sigma^2$ ; yığın varyansını ifade eder.

SKÖ’de yığın ortalaması hakkında istatistiksel sonuç çıkarımı yapmak için kullanılacak tahmin edici Eş(1)’de verildiği gibidir. Yığın ortalaması için hipotez testi ve güven aralığı gibi istatistiksel

sonuç çıkarımı yapılırken Eş(1)' deki tahmin edicinin dağılım varsayımına ihtiyaç duyulur. Bununla birlikte Eş(1)' de verilen ifade sıra istatistiklerinin bir fonksiyonu olduğundan bu ifadenin dağılımını elde etmek birçok durumda oldukça zor hatta imkansızdır. Örnek çapının yüksek olduğu durumlarda istatistiksel sonuç çıkarımı için asimptotik yaklaşımlar kullanılabilir. Yığın ortalaması için SKÖ altında asimptotik güven aralığı aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$(\bar{X}_{SKÖ} \pm Z_{1-\frac{\alpha}{2}} \sqrt{Var(\bar{X}_{SKÖ})}) \quad (4)$$

Burada  $Z_{1-\alpha/2}$ ; standart normal dağılım için  $1 - \alpha / 2$ 'ye karşılık gelen tablo değeridir.

SKÖ' de örnek seçim işlemi gerçekleştirilirken, özellikle sıralamanın görsel yolla yapılması durumunda, sıralamadaki hatayı azaltmak için küçük örnek çapları ile çalışılması tercih edilir. Bu nedenle yukarıda açıklanan asimptotik güven aralığının kullanılması uygun olmayacaktır. Bu durumda, Bootstrap gibi yeniden örnekleme yöntemleri kullanılabilir. Modarres ve diğ. [13] tarafından verilen SKÖ'de Bootstrap yöntemine dayalı üç farklı örnek seçim yöntemi aşağıda ayrıntılı olarak verilmiştir. 1. yöntem Tablo 1'de verilen sıralı küme örneğinin her bir satırından yerine koyarak rastgele tekrar sayısı kadar örnek seçme temeline dayanır. Bu yöntemin algoritması aşağıda verildiği gibidir:

### 1. Yöntem

1.  $X_{(i)1}^*, \dots, X_{(i)r}^*$  Bootstrap örneğini oluşturmak için Tablo 1'deki  $i$ . satırdan ( $i=1, 2, \dots, m$ )  $r$  tane birim  $\frac{1}{r}$  olasılıkla yerine koyarak rastgele seçilir.

2.  $\{X_{(i)j}^*\}$  bootstrap sıralı küme örneğini oluşturmak için Adım 1,  $i=1, 2, \dots, m$  için  $m$  kez tekrar edilir.

Modarres ve diğ. [13] tarafından önerilen 2.Yöntem ise Tablo 1'de verilen sıralı küme örneğinden yerine koyarak küme çapı kadar rastgele örnek seçilip, örneğin küçükten büyüğe sıralanması temeline dayanır. Diğer bir deyişle sıra istatistikleri arasından yerine koyarak rastgele örnekler elde edilir. Bu yöntemin algoritması aşağıdaki gibi ifade edilir.

### 2. Yöntem

1. Tablo 1'teki sıralı küme örneğindeki her bir birime  $\frac{1}{mr}$  olasılığı atanır.

2.Tablo 1'teki birimlerden rastgele  $m$  birim seçilir. Bu birimler  $y_1, y_2, \dots, y_m \sim F_n$  olmak üzere, birimler küçükten büyüğe sıralanır.  $y_{(1)} \leq y_{(2)} \leq \dots \leq y_{(m)}$  olmak üzere  $X_{(i)1}^* = y_{(i)}$  elde edilir.

3. Adım 2  $i=1, 2, \dots, m$  kez tekrar edilir.

4. Adım 2 ve Adım 3,  $\{X_{(i)j}^*\}$  yi elde etmek için  $r$  kez tekrar edilir.

Bu yöntemin 1. yöntemden farklılığı, seçilen örneğin bir kez daha sıralanmasıdır.

3. yöntemde ise Tablo 1'de verilen sıralı küme örneğinin her bir satırından yerine koyarak rastgele bir örnek seçilir ve seçilen örnekler küçükten büyüğe sıralanır.

### 3. Yöntem

1. Tablo 1'deki  $i$ . satırdan  $y_1^*, y_2^*, \dots, y_m^*$  örneğini oluşturmak için  $\frac{1}{r}$  olasılıkla bir birim seçilir. ( $i=1, 2, \dots, m$ )

2. Seçilen  $y_1^*, y_2^*, \dots, y_m^*$  örneği küçükten büyüğe sıralanır. Buna göre  $y_1^* \leq y_2^* \leq \dots \leq y_m^*$  ve  $X_{(i)1}^* = y_{(i)}^*$  oluşturulur.

3. Adım 1 ve Adım 2  $X_{(1)1}^*, X_{(2)1}^*, \dots, X_{(m)1}^*$  örneğini elde etmek için  $i=1, 2, \dots, m$  kez tekrar edilir.

4. Adım 1-3,  $\{X_{(i)j}^*\}$  yi elde etmek için  $r$  kez tekrar edilir.

SKÖ altında yığın ortalaması hakkında sonuç çıkarımı yapmak için kullanılacak bootstrap yöntemlerinin güven aralığındaki performanslarını incelemek amacıyla Monte Carlo simülasyon çalışması yapılmıştır. Simülasyon çalışması sonucunda verilen üç farklı bootstrap örnek seçim algoritmasına dayalı olarak oluşturulan güven aralığı şu şekilde elde edilmiştir.

1. Yığın dağılımından  $m$  küme çaplı  $r$  tekrara sahip SKÖ örneği seçilir.

2.Bölüm 2'de tanımlanan yöntemler ile bootstrap sıralı küme örnekleri elde edilir.

3. Oluşturulan her bir örnek için örnek ortalaması istatistiği hesaplanır. Hesaplanan ortalamalar küçükten büyüğe sıralanır ve B bootstrap tekrarını göstermek üzere sıralı verinin  $(B+1)*\alpha$  'ya karşılık gelen değeri alt sınır,  $(B+1)*(1-\alpha)$  'ya karşılık gelen değeri üst sınır olarak belirlenir.

4. Tüm bootstrap tekrarları için alt ve üst sınır belirlenerek güven aralığı kapsama olasılıkları ve ortalama güven aralığı genişliği elde edilir.

Yukarıda açıklanan bootstrap yöntemlerini daha detaylı olarak incelemek bakımından izleyen bölümde simülasyon çalışmasına yer verilecektir.

### 3. SİMÜLASYON ÇALIŞMASI (SIMULATION STUDY)

Bu simülasyon çalışmasında, ikinci bölümde ele alınan SKÖ'de Bootstrapa dayalı örnek seçim yöntemleri kullanılarak, yığın ortalaması için güven aralığı kapsama olasılıkları ve güven aralığı genişlikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçları karşılaştırmak amacıyla asimptotik yaklaşıma göre de sonuçlar elde edilmiştir. Küme çapı  $m=2,3,4,5,6$  ve tekrar sayısı  $r=2,4,6,8,10$  olmak üzere, simetrik dağılımlar için Normal ve Uniform simetrik olmayanlar için ise Gamma ve Ters Gauss dağılımları kullanılmıştır. Bu dağılımlar için aynı çarpıklık değerini elde etmek üzere farklı parametreler kullanılmıştır. Dağılımlara ilişkin parametreler ve çarpıklık değerleri Tablo 2' deki gibidir.

Tablo 2. Kullanılan dağılımlara ait parametreler ve çarpıklık değerleri

Dağılımlar	Parametre	Çarpıklık değerleri
Normal ( $\mu, \sigma^2$ )	(0,1)	0
Uniform ( $a,b$ )	(0,1)	0
Gamma ( $\alpha, \beta$ )	(0.1,1)	6.32
	(0.5,1)	2.82
	(1,1)	2
	(4,1)	1
Ters Gauss ( $\mu, \lambda$ )	(1,0.22)	6.32
	(1,1.13)	2.82
	(1,2.27)	2
	(1,9.09)	1

Tablo 2'de verilen dağılımlar kullanılarak Bootstrap tekrar sayısı (B) 2000 ve genel tekrar sayısı (T) 10000 olmak üzere örnekler elde edilmiştir. Yığın ortalaması için oluşturulan tüm güven aralıklarında güvenilirlik düzeyi %95 olarak alınmıştır. Simülasyon çalışması MATLAB programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kullanılan program kodları ek (1)'de yer almaktadır. Elde edilen sonuçlar Tablo 3-12 'de verilmiştir.

Tablo 3'te Normal dağılıma göre elde edilen güven aralığı kapsama olasılıkları ve güven aralığı genişlikleri Tablo 5 ve Tablo 9'da en yüksek çarpıklık değerine sahip Gamma (0.1,1) ve Ters Gauss (1,0.22) dağılımına ait sonuçlar yer almaktadır. Burada çarpıklık değeri fazla iken, küme çapı m ve tekrar sayısı r'nin küçük olduğu durumda Ters Gauss dağılımından elde edilen güven aralığı kapsama olasılıkları yüksek olmakla birlikte, m ve r arttıkça Gamma ve Ters Gauss dağılımları için elde edilen güven aralığı kapsama olasılıkları birbirine yaklaşmaktadır. Bununla birlikte Gamma dağılımı ile elde edilen güven aralığı genişliğinin Ters Gauss dağılımı ile elde edilen güven aralığı genişliğine göre oldukça dar olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca Tablo 6 ve Tablo 10, Tablo 7 ve Tablo 11, Tablo 8 ve Tablo 12 çiftleri aynı çarpıklık değerine sahip dağılımların sonuçlarını içermektedir. Bu tablolar incelendiğinde ise çarpıklık değeri azaldıkça Gamma ve Ters Gauss dağılımları için güven aralığı kapsama olasılıkları birbirine oldukça yaklaşmaktadır. Bunun yanında dağılımın çarpıklığı azaldıkça; güven aralığı genişliği bakımından incelendiğinde ise Ters Gauss dağılımı için elde edilen güven aralığı genişliğinin Gamma dağılımı ile elde edilen güven aralığı genişliğine göre oldukça daraldığı gözlemlenmiştir.

verilmiştir. Tablo 3'ten görüldüğü gibi küme çapı  $m=2$  iken 1. yöntem, 2. yöntem ve asimptotik yöntemle hemen hemen aynı sonucu vermekte olup, 3. yöntem oldukça düşük kapsama olasılığı vermiştir. Bununla birlikte, küçük tekrar sayılarında tüm yöntemlerin nominal güvenilirlik düzeyi %95'ten oldukça uzak sonuçlar verdiği görülmektedir. Özellikle 3. yöntem kapsama olasılığı bakımından nominal güvenilirlik düzeyinden oldukça düşük sonuçlar vermiştir. Küme çapı artarken özellikle küçük tekrar sayılarında asimptotik yöntemin güvenilirlik düzeyi çok fazla artmazken, 1. ve 2. yöntemin güvenilirlik düzeyinin nominal güvenilirlik

düzeyine oldukça yaklaştığı görülmektedir. 1. ve 2. yöntemin güvenilirlik düzeyinin asimptotik yöntemle göre daha yüksek olduğu ve bu farklılığın % 5'e yakın olduğu bkz. (m=5, r=2) gözlemlenmiştir. Ayrıca bu farklılığın tekrar sayısı arttıkça azaldığı görülmektedir.

Tablo 4 Uniform dağılımına ait sonuçları içermektedir. Uniform dağılım için de normal dağılıma benzer şekilde m=2 için 1. ve 2. yöntemin asimptotik yöntemle yakın sonuçlar verdiği, fakat küme çapı arttıkça özellikle düşük tekrar sayılarında 1. ve 2. yöntemin daha yüksek güvenilirliğe sahip olduğu söylenebilir.

Özetle, incelenen simetrik dağılımlarda küme çapı ve tekrar sayısı arttıkça özellikle 1. ve 2. yöntemin kapsama olasılıklarının %95 düzeyine yaklaştığı görülmektedir. Bununla birlikte, kullanılan yöntemler arasında 3. yöntemin uygun sonuçlar vermediği görülmektedir.

Tablo 5-8 incelendiğinde, Gamma dağılımının şekil parametresi çok düşük olduğu zaman(0.1 ve 0.5), tüm yöntemlerin kapsama olasılıklarının beklenildiği gibi oldukça düşük sonuçlar verdiği gözlemlenmiştir. Bununla birlikte şekil parametresi arttıkça diğer bir deyişle dağılım simetrikleştikçe kapsama olasılıkları artmakta ve

%95'e yakınsamaktadır. Şekil parametresi arttıkça tüm yöntemlerin kapsama olasılıkları artmasına rağmen, özellikle küçük tekrar sayılarında 1. ve 2. yöntemin asimptotik yöntemle göre oldukça yüksek kapsama olasılığına sahip olduğu gözlemlenmiştir. Örneğin Gamma(1,1) için m=6 ve r=2 alındığında 1. ve 2. yöntemin kapsama olasılıklarının %88'den fazla, asimptotik yöntemin ise %83 civarında olduğu gözlemlenmiştir. Dolayısıyla aralarında %5'den fazla farklılık olduğu söylenebilir.

Tablo 9-12 Ters Gauss dağılımına ait sonuçları içermektedir. Ters Gauss dağılımı için, çarpıklık katsayısı düştükçe, diğer bir deyişle şekil parametresi arttıkça, kapsama olasılıkları tüm yöntemler için artmaktadır. Bununla birlikte özellikle küçük tekrar sayılarında 1. ve 2. yöntemin asimptotik yöntemle göre daha yüksek güvenilirlik düzeyine sahip olduğu söylenebilir. 3. yöntemle göre güven aralığı kapsama olasılıkları oldukça düşüktür. Güven aralığı genişlikleri ise diğer yöntemlere göre elde edilen güven aralığı genişliklerinden daha yüksektir. Bu anlamda 3. yöntemin iyi bir bootstrap örnek seçim yöntemi olduğu söylenemez.

Tablo 3. Normal (0,1) dağılıma ilişkin güven aralığı kapsama olasılığı ve genişliği

		Normal (0,1) dağılıma ilişkin güven aralığı kapsama olasılığı ve genişliği							
		Asimptotik yöntem		1.yöntem		2.yöntem		3.yöntem	
		Kapsama Olasılığı	Genişliği	Kapsama Olasılığı	Genişliği	Kapsama Olasılığı	Genişliği	Kapsama Olasılığı	Genişliği
m=2	r=2	0.8502	1.4246	0.8340	1.3833	0.8314	1.3833	0.6487	0.8741
	r=4	0.9072	1.0613	0.9065	1.0613	0.9048	1.0619	0.8347	0.8603
	r=6	0.9209	0.8922	0.9200	0.8892	0.9204	0.8891	0.8657	0.7532
	r=8	0.9301	0.7836	0.9282	0.7805	0.9284	0.7806	0.8840	0.6747
	r=10	0.9361	0.7035	0.9365	0.7031	0.9361	0.7032	0.8933	0.6125
m=3	r=2	0.8756	1.0117	0.8973	1.0821	0.8970	1.0821	0.6727	0.6318
	r=4	0.9156	0.7881	0.9274	0.7935	0.9263	0.7935	0.9263	0.5937
	r=6	0.9230	0.6391	0.9303	0.6536	0.9303	0.6536	0.8477	0.5136
	r=8	0.9305	0.5591	0.9342	0.5686	0.9342	0.5686	0.8615	0.4569
	r=10	0.9385	0.5036	0.9434	0.5104	0.9429	0.5105	0.8828	0.4153
m=4	r=2	0.8817	0.7866	0.9155	0.8744	0.9169	0.8743	0.6758	0.4920
	r=4	0.9177	0.5974	0.9369	0.6294	0.9366	0.6292	0.8191	0.4473
	r=6	0.9351	0.4980	0.9428	0.5150	0.9429	0.5150	0.8555	0.3857
	r=8	0.9344	0.4371	0.9393	0.4488	0.9400	0.4487	0.8591	0.3439
	r=10	0.9386	0.3940	0.9421	0.4022	0.9426	0.4020	0.8637	0.3122
m=5	r=2	0.8926	0.6458	0.9310	0.7314	0.9319	0.7316	0.6906	0.4015
	r=4	0.9219	0.4908	0.9418	0.5223	0.9404	0.5223	0.7982	0.3576
	r=6	0.9281	0.4108	0.9411	0.4276	0.9423	0.4276	0.8284	0.3088
	r=8	0.9418	0.3595	0.9470	0.3705	0.9464	0.3703	0.8472	0.2737
	r=10	0.9348	0.3241	0.9417	0.3316	0.9437	0.3316	0.8399	0.2489
m=6	r=2	0.8873	0.5465	0.9350	0.6319	0.9366	0.6314	0.6817	0.3362
	r=4	0.9241	0.4174	0.9441	0.4466	0.9437	0.4466	0.7894	0.2973
	r=6	0.9289	0.3492	0.9430	0.3650	0.9432	0.3650	0.8148	0.2561
	r=8	0.9391	0.3057	0.9452	0.3162	0.9458	0.3160	0.8401	0.2272
	r=10	0.9412	0.2758	0.9469	0.2826	0.9485	0.2827	0.8425	0.2062

Tablo 4. Uniform (0,1) dağılıma ilişkin güven aralığı kapsama olasılığı ve genişliği

		Asimptotik yöntem		1. yöntem		2. yöntem		3. yöntem	
		Kapsama Olasılığı	Genişliği	Kapsama Olasılığı	Genişliği	Kapsama Olasılığı	Genişliği	Kapsama Olasılığı	Genişliği
m=2	r=2	0.8561	0.4198	0.8489	0.4204	0.8467	0.4200	0.6520	0.2472
	r=4	0.9054	0.3107	0.9115	0.3121	0.9099	0.3121	0.8315	0.2445
	r=6	0.9237	0.2574	0.9302	0.2590	0.9305	0.2590	0.8700	0.2124
	r=8	0.9273	0.2248	0.9348	0.2266	0.9341	0.2266	0.8828	0.1894
	r=10	0.9317	0.2023	0.9404	0.2329	0.9415	0.2031	0.8908	0.1721
m=3	r=2	0.8859	0.2945	0.9115	0.3214	0.9115	0.3211	0.6698	0.1757
	r=4	0.9116	0.2176	0.9305	0.2288	0.9298	0.2288	0.8152	0.1615
	r=6	0.9268	0.1815	0.9402	0.1876	0.9407	0.1875	0.8500	0.1400
	r=8	0.9327	0.1586	0.9440	0.1625	0.9432	0.1626	0.8618	0.1242
	r=10	0.9358	0.1427	0.9454	0.1458	0.9465	0.1457	0.8682	0.1127
m=4	r=2	0.8965	0.2265	0.9350	0.2553	0.9355	0.2553	0.6732	0.1344
	r=4	0.9208	0.1686	0.9469	0.1802	0.9464	0.1802	0.8008	0.1193
	r=6	0.9294	0.1402	0.9434	0.1464	0.9433	0.1465	0.8198	0.1025
	r=8	0.9370	0.1225	0.9505	0.1267	0.9494	0.1266	0.8368	0.0907
	r=10	0.9377	0.1104	0.9466	0.1133	0.9457	0.1133	0.8419	0.0823
m=5	r=2	0.8941	0.1841	0.9371	0.2111	0.9376	0.2110	0.6743	0.1069
	r=4	0.9279	0.1376	0.9491	0.1478	0.9487	0.1478	0.7857	0.0934
	r=6	0.9325	0.1144	0.9467	0.1202	0.9485	0.1203	0.8079	0.0799
	r=8	0.9364	0.0999	0.9492	0.1038	0.9492	0.1038	0.8213	0.0707
	r=10	0.9361	0.0902	0.9445	0.0927	0.9450	0.0937	0.8234	0.0641
m=6	r=2	0.8961	0.1545	0.9479	0.1800	0.9477	0.1800	0.6598	0.0879
	r=4	0.9231	0.1159	0.9489	0.1253	0.9486	0.1253	0.7635	0.0760
	r=6	0.9284	0.0967	0.9501	0.1018	0.9495	0.1018	0.7864	0.0650
	r=8	0.9345	0.0847	0.9487	0.0879	0.9491	0.0879	0.8029	0.0575
	r=10	0.9432	0.0761	0.9543	0.0785	0.9546	0.0785	0.8146	0.0521

Tablo 5. Gamma (0,1,1) dağılımına ilişkin güven aralığı kapsama olasılığı ve genişliği

		Asimptotik yöntem		1.yöntem		2. yöntem		3. yöntem	
		Kapsama Olasılığı	Genişliği	Kapsama Olasılığı	Genişliği	Kapsama Olasılığı	Genişliği	Kapsama Olasılığı	Genişliği
m=2	r=2	0.4785	0.2784	0.4779	0.2270	0.4783	0.2282	0.3803	0.1606
	r=4	0.6073	0.2614	0.6138	0.2339	0.6141	0.2338	0.5955	0.2214
	r=6	0.6772	0.2371	0.6886	0.2129	0.6870	0.2129	0.6732	0.2061
	r=8	0.7163	0.2204	0.7243	0.2024	0.7246	0.2025	0.7133	0.1963
	r=10	0.7453	0.2055	0.7578	0.1915	0.7578	0.1945	0.7496	0.1868
m=3	r=2	0.5432	0.2363	0.5787	0.2362	0.5783	0.2368	0.4309	0.1455
	r=4	0.6712	0.2201	0.6862	0.2068	0.6855	0.2075	0.6599	0.1905
	r=6	0.7281	0.2006	0.7416	0.1887	0.7417	0.1897	0.7206	0.1776
	r=8	0.7618	0.1858	0.7736	0.1767	0.7717	0.1768	0.7536	0.1680
	r=10	0.7929	0.1723	0.8086	0.1654	0.8093	0.1667	0.7932	0.1583
m=4	r=2	0.5838	0.2077	0.6377	0.2211	0.6360	0.2218	0.4696	0.1336
	r=4	0.7085	0.1959	0.7284	0.1902	0.7283	0.1902	0.6858	0.1709
	r=6	0.7618	0.1733	0.7758	0.1674	0.7766	0.1673	0.7456	0.1541
	r=8	0.7966	0.1592	0.8082	0.1545	0.8091	0.1546	0.7835	0.1442
	r=10	0.8245	0.1492	0.8353	0.1456	0.8357	0.1455	0.8150	0.1371
m=5	r=2	0.6091	0.1869	0.6682	0.2066	0.6691	0.2067	0.4866	0.1240
	r=4	0.7331	0.1747	0.7565	0.1738	0.7562	0.1738	0.7075	0.1525
	r=6	0.7927	0.1555	0.8101	0.1533	0.8101	0.1533	0.7730	0.1382
	r=8	0.8116	0.1416	0.8263	0.1394	0.8270	0.1394	0.7974	0.1280
	r=10	0.8220	0.1360	0.8354	0.1290	0.8400	0.1290	0.8090	0.1170
m=6	r=2	0.6320	0.1727	0.7021	0.1967	0.7019	0.1967	0.5138	0.1171
	r=4	0.7509	0.1559	0.7749	0.1573	0.7752	0.1573	0.7133	0.1356
	r=6	0.8053	0.1405	0.8240	0.1400	0.8233	0.1400	0.7811	0.1245

$r=8$	0.8267	0.1279	0.8378	0.1272	0.8382	0.1272	0.8000	0.1151
$r=10$	0.8444	0.1181	0.8560	0.1173	0.8544	0.1173	0.8217	0.1074

Tablo 6. Gamma (0.5,1) dağılımına ilişkin güven aralığı kapsama olasılığı ve genişliği

		Asimptotik yöntem		1.yöntem		2. yöntem		3. yöntem	
		Kapsama Olasılığı	Genişliği	Kapsama Olasılığı	Genişliği	Kapsama Olasılığı	Genişliği	Kapsama Olasılığı	Genişliği
$m=2$	$r=2$	0.7105	0.8509	0.7004	0.7740	0.7011	0.7695	0.5405	0.5015
	$r=4$	0.8260	0.7169	0.8206	0.6897	0.8267	0.6801	0.7710	0.5972
	$r=6$	0.8542	0.6201	0.8518	0.5970	0.8505	0.5945	0.8190	0.5396
	$r=8$	0.8793	0.5700	0.8842	0.5592	0.8792	0.5560	0.8525	0.5090
	$r=10$	0.8878	0.5100	0.8880	0.4900	0.8870	0.4916	0.8624	0.4554
$m=3$	$r=2$	0.7575	0.6732	0.7910	0.7133	0.7908	0.7133	0.5736	0.4190
	$r=4$	0.8254	0.5516	0.8381	0.5519	0.8389	0.5520	0.7614	0.4550
	$r=6$	0.8692	0.4773	0.8781	0.4761	0.8774	0.4760	0.8217	0.4084
	$r=8$	0.8780	0.4199	0.8872	0.4184	0.8871	0.4184	0.8374	0.3662
	$r=10$	0.8926	0.3822	0.8964	0.3804	0.8969	0.3805	0.8557	0.3371
$m=4$	$r=2$	0.7674	0.5484	0.8186	0.6083	0.8182	0.6084	0.5915	0.3516
	$r=4$	0.8456	0.4465	0.8622	0.4576	0.8627	0.4575	0.7742	0.3630
	$r=6$	0.8792	0.3883	0.8899	0.3932	0.8905	0.3930	0.8231	0.3265
	$r=8$	0.8625	0.3446	0.8994	0.3467	0.8998	0.3467	0.8416	0.2946
	$r=10$	0.9030	0.3146	0.9069	0.3157	0.9088	0.3158	0.8541	0.2718
$m=5$	$r=2$	0.7871	0.4630	0.8389	0.5260	0.8392	0.5259	0.6046	0.3015
	$r=4$	0.8603	0.3812	0.8825	0.3977	0.8820	0.3976	0.7803	0.3062
	$r=6$	0.8785	0.3261	0.8934	0.3341	0.8926	0.3340	0.8142	0.2701
	$r=8$	0.9009	0.2923	0.9096	0.2969	0.9108	0.2968	0.8405	0.2468
	$r=10$	0.9038	0.2639	0.9107	0.2668	0.9098	0.2667	0.8488	0.2239
$m=6$	$r=2$	0.7907	0.4037	0.8487	0.4697	0.8490	0.4698	0.6112	0.2649
	$r=4$	0.8584	0.3321	0.8834	0.3511	0.8827	0.3511	0.7670	0.8641
	$r=6$	0.8892	0.2856	0.9015	0.2944	0.9012	0.2945	0.8164	0.2333
	$r=8$	0.9053	0.2548	0.9158	0.2605	0.9163	0.2606	0.8412	0.2117
	$r=10$	0.9125	0.2312	0.9175	0.2350	0.9171	0.2349	0.8535	0.1937

Tablo 7. Gamma (1,1) dağılımına ilişkin güven aralığı kapsama olasılığı ve genişliği

		Asimptotik yöntem		1.yöntem		2. yöntem		3. yöntem	
		Kapsama Olasılığı	Genişliği	Kapsama Olasılığı	Genişliği	Kapsama Olasılığı	Genişliği	Kapsama Olasılığı	Genişliği
$m=2$	$r=2$	0.7728	1.3192	0.7682	1.2507	0.7687	1.2530	0.5801	0.7827
	$r=4$	0.8444	1.0481	0.8495	1.0169	0.8487	1.0167	0.7844	0.8612
	$r=6$	0.8781	0.8881	0.8793	0.8682	0.8792	0.8679	0.8356	0.7635
	$r=8$	0.8848	0.7880	0.8879	0.7739	0.8878	0.7743	0.8497	0.6930
	$r=10$	0.8982	0.7148	0.8997	0.7036	0.8996	0.7036	0.8662	0.6367
$m=3$	$r=2$	0.8094	0.9796	0.8372	1.0404	0.8381	1.0397	0.6215	0.6108
	$r=4$	0.8673	0.7733	0.8817	0.7861	0.8796	0.7856	0.7872	0.6208
	$r=6$	0.8871	0.6592	0.8961	0.6638	0.8949	0.6637	0.8265	0.5503
	$r=8$	0.8983	0.5827	0.9032	0.5860	0.9045	0.5861	0.8479	0.4965
	$r=10$	0.9117	0.5313	0.9145	0.5326	0.9141	0.5325	0.8624	0.4577
$m=4$	$r=2$	0.8190	0.7787	0.8572	0.8623	0.8571	0.8621	0.6299	0.4948
	$r=4$	0.8779	0.6247	0.8986	0.6501	0.8963	0.6502	0.7876	0.4928
	$r=6$	0.8943	0.5281	0.9045	0.5387	0.9054	0.5387	0.8253	0.4305
	$r=8$	0.9101	0.4681	0.9177	0.4750	0.9174	0.4752	0.8481	0.3884
	$r=10$	0.9151	0.4247	0.9217	0.4296	0.9221	0.4296	0.8591	0.3561
$m=5$	$r=2$	0.8277	0.6569	0.8752	0.7461	0.8764	0.7459	0.6337	0.4193
	$r=4$	0.8763	0.5243	0.9005	0.5511	0.8999	0.5512	0.7820	0.4065

m=6	r=6	0.9020	0.4449	0.9133	0.4589	0.9137	0.4589	0.8181	0.3565
	r=8	0.9119	0.3933	0.9210	0.4016	0.9207	0.4016	0.8411	0.3199
	r=10	0.9198	0.3559	0.9242	0.3617	0.9246	0.3616	0.8470	0.2922
	r=2	0.8310	0.5692	0.8881	0.6576	0.8890	0.6575	0.6458	0.3646
	r=4	0.8851	0.4516	0.9070	0.4807	0.9058	0.4806	0.7765	0.3452
	r=6	0.9051	0.3845	0.9201	0.3984	0.9210	0.3985	0.8227	0.3030
	r=8	0.9163	0.3378	0.9230	0.3469	0.9243	0.3469	0.8408	0.2700
	r=10	0.9233	0.3064	0.9288	0.3125	0.9281	0.3126	0.8501	0.2473

Tablo 8. Gamma (4,1) dağılımına ilişkin güven aralığı kapsama olasılığı ve genişliği

		Asimptotik yöntem		1.yöntem		2. yöntem		3. yöntem	
		Kapsama Olasılığı	Genişliği	Kapsama Olasılığı	Genişliği	Kapsama Olasılığı	Genişliği	Kapsama Olasılığı	Genişliği
m=2	r=2	0.8202	2.7868	0.8124	2.7013	0.8134	2.6999	0.6200	1.6913
	r=4	0.8875	2.1281	0.8889	2.0954	0.8903	2.0954	0.8201	1.7212
	r=6	0.9045	1.7793	0.9037	1.7641	0.9030	1.7646	0.8534	1.5088
	r=8	0.9155	1.5700	0.9169	1.5593	0.9159	1.5580	0.8709	1.3596
	r=10	0.9251	1.4155	0.9238	1.4074	0.9232	1.4071	0.8875	1.2408
m=3	r=2	0.8560	2.0105	0.8781	2.1401	0.8793	2.1404	0.6621	1.2537
	r=4	0.9023	1.5382	0.9138	1.5790	0.9137	1.5784	0.8117	1.2001
	r=6	0.9169	1.2862	0.9247	1.3109	0.9245	1.3111	0.8462	1.0453
	r=8	0.9252	1.1306	0.9299	1.1466	0.9287	1.1465	0.8623	0.9360
	r=10	0.9297	1.0234	0.9340	1.0336	0.9345	1.0337	0.8775	0.8552
m=4	r=2	0.8709	1.5785	0.9074	1.7484	0.9084	1.7484	0.6724	0.9903
	r=4	0.9046	1.2107	0.9210	1.2721	0.9225	1.2726	0.8067	0.9198
	r=6	0.9179	1.0123	0.9287	1.0456	0.9284	1.0457	0.8331	0.7966
	r=8	0.9238	0.8938	0.9328	0.9145	0.9338	0.9146	0.8520	0.7149
	r=10	0.9341	0.8050	0.9368	0.8200	0.9368	0.8199	0.8626	0.6500
m=5	r=2	0.8700	1.3028	0.9142	1.4789	0.9141	1.4794	0.6708	0.8154
	r=4	0.9027	0.9986	0.9258	1.0629	0.9255	1.0625	0.7931	0.7415
	r=6	0.9203	0.8400	0.9320	0.8726	0.9326	0.8729	0.8230	0.6443
	r=8	0.9303	0.7391	0.9393	0.7609	0.9380	0.7611	0.8495	0.5757
	r=10	0.9346	0.6672	0.9409	0.6824	0.9424	0.6825	0.8565	0.5243
m=6	r=2	0.8739	1.1049	0.9195	1.2720	0.9183	1.2716	0.6688	0.6865
	r=4	0.9147	0.8548	0.9349	0.9136	0.9349	0.9138	0.7890	0.6226
	r=6	0.9247	0.7164	0.9350	0.7483	0.9350	0.7483	0.8181	0.5386
	r=8	0.9298	0.6323	0.9367	0.6517	0.9375	0.6519	0.8312	0.4816
	r=10	0.9304	0.5705	0.9371	0.5843	0.9356	0.5845	0.8404	0.4380

Tablo 9. Ters Gauss (1,0.22) dağılımına ilişkin güven aralığı kapsama olasılığı ve genişliği

		Asimptotik yöntem		1.yöntem		2. yöntem		3. yöntem	
		Kapsama Olasılığı	Genişliği	Kapsama Olasılığı	Genişliği	Kapsama Olasılığı	Genişliği	Kapsama Olasılığı	Genişliği
m=2	r=2	0.5706	2.0530	0.5721	1.7832	0.5714	1.7815	0.4293	1.1972
	r=4	0.6742	1.8087	0.67	1.6558	0.6787	1.6555	0.6479	1.5268
	r=6	0.7307	1.6407	0.7383	1.5149	0.7365	1.5147	0.7123	1.4290
	r=8	0.7506	1.4775	0.7615	1.3806	0.7612	1.3807	0.7441	1.3163
	r=10	0.7709	1.3898	0.7821	1.3096	0.7822	1.3103	0.7660	1.2584
m=3	r=2	0.6117	1.6730	0.6469	1.7016	0.6458	1.7050	0.4769	1.0444
	r=4	0.7064	1.4714	0.7202	1.4096	0.7209	1.4096	0.6693	1.2553
	r=6	0.7578	1.3473	0.7671	1.2889	0.7682	1.2881	0.7316	1.1803
	r=8	0.7953	1.2244	0.8052	1.1766	0.8046	1.1768	0.7746	1.0942
	r=10	0.8071	1.1307	0.8180	1.0916	0.8170	1.0913	0.7958	1.0254
m=4	r=2	0.6344	1.4478	0.6827	1.5549	0.6826	1.5556	0.5040	0.9376

$m=5$	$r=4$	0.7437	1.3104	0.7604	1.2878	0.7594	1.2879	0.7012	1.1222
	$r=6$	0.7759	1.1527	0.7902	1.1227	0.7910	1.1230	0.7455	1.0097
	$r=8$	0.8122	1.0478	0.8234	1.0238	0.8227	1.0237	0.7901	0.9356
	$r=10$	0.8289	0.9553	0.8413	0.9353	0.8400	0.9349	0.8070	0.8631
	$r=2$	0.6414	1.2605	0.6965	1.3921	0.6954	1.3909	0.5035	0.8374
$m=6$	$r=4$	0.7928	1.1415	0.7772	1.1455	0.7765	1.1450	0.7017	0.9773
	$r=6$	0.7945	1.0122	0.8089	1.0012	0.8076	1.0011	0.7622	0.8856
	$r=8$	0.8296	0.9232	0.8343	0.9087	0.8338	0.9098	0.7937	0.8204
	$r=10$	0.8360	0.8439	0.8467	0.8327	0.8463	0.8326	0.8100	0.7593
	$r=2$	0.6624	1.1270	0.7291	1.2814	0.7282	1.2815	0.5289	0.7599
$m=6$	$r=4$	0.7658	1.0298	0.7919	1.0494	0.7915	1.0494	0.7145	0.8809
	$r=6$	0.8057	0.9045	0.8220	0.9032	0.8210	0.9028	0.7659	0.9028
	$r=8$	0.8273	0.8223	0.8415	0.8164	0.8416	0.8168	0.7974	0.7277
	$r=10$	0.8504	0.7590	0.8608	0.7542	0.8605	0.7543	0.8200	0.6795

Tablo 10. Ters Gauss (1,1.13) dağılımına ilişkin güven aralığı kapsama olasılığı ve genişliği

		Asimptotik yöntem		1.yöntem		2. yöntem		3. yöntem	
		Kapsama Olasılığı	Genişliği	Kapsama Olasılığı	Genişliği	Kapsama Olasılığı	Genişliği	Kapsama Olasılığı	Genişliği
$m=2$	$r=2$	0.7414	1.1762	0.7376	1.0941	0.7360	1.0916	0.5684	0.7022
	$r=4$	0.8111	0.9549	0.8157	0.9140	0.8170	0.9143	0.7519	0.7922
	$r=6$	0.8491	0.8168	0.8493	0.7906	0.8499	0.7907	0.8074	0.7067
	$r=8$	0.8681	0.7302	0.8683	0.7108	0.8703	0.7111	0.8388	0.6468
	$r=10$	0.8800	0.6636	0.8824	0.6483	0.8819	0.6482	0.8520	0.5960
$m=3$	$r=2$	0.7683	0.8911	0.8025	0.8357	0.8013	0.9356	0.5941	0.5578
	$r=4$	0.8454	0.7204	0.8551	0.7211	0.8542	0.7212	0.7734	0.5892
	$r=6$	0.8652	0.6250	0.8727	0.6230	0.8740	0.6228	0.8094	0.5311
	$r=8$	0.8803	0.5486	0.8856	0.5462	0.8862	0.5465	0.8363	0.4750
	$r=10$	0.8946	0.5027	0.8991	0.5001	0.8989	0.5000	0.8564	0.4409
$m=4$	$r=2$	0.7884	0.7189	0.8264	0.7886	0.8265	0.7886	0.6057	0.4658
	$r=4$	0.835	0.5881	0.8696	0.6047	0.8699	0.6048	0.7697	0.4752
	$r=6$	0.8786	0.5090	0.8873	0.5156	0.8873	0.5157	0.8135	0.4262
	$r=8$	0.8883	0.4498	0.8956	0.4528	0.8943	0.4530	0.8314	0.3829
	$r=10$	0.9034	0.4103	0.9067	0.4119	0.9084	0.4120	0.8517	0.3532
$m=5$	$r=2$	0.7931	0.6117	0.8428	0.6912	0.8442	0.6915	0.6122	0.3960
	$r=4$	0.8586	0.4981	0.8787	0.5191	0.8797	0.5191	0.7683	0.3978
	$r=6$	0.8845	0.4298	0.8962	0.4392	0.8949	0.4393	0.8157	0.3549
	$r=8$	0.8931	0.3788	0.9037	0.3848	0.9026	0.3847	0.8332	0.3176
	$r=10$	0.9070	0.3479	0.9116	0.3514	0.9098	0.3515	0.8493	0.2951
$m=6$	$r=2$	0.7927	0.5308	0.8504	0.6099	0.8490	0.6098	0.6167	0.3462
	$r=4$	0.8583	0.4343	0.8823	0.4572	0.8848	0.4571	0.7642	0.3434
	$r=6$	0.8882	0.3757	0.8995	0.3865	0.9015	0.3866	0.8113	0.3067
	$r=8$	0.9056	0.3315	0.9121	0.3383	0.9107	0.3383	0.8375	0.2746
	$r=10$	0.9085	0.3035	0.9148	0.3079	0.9155	0.3078	0.8453	0.2542

Tablo 11. Ters Gauss (1,2.27) dağılımına ilişkin güven aralığı kapsama olasılığı ve genişliği

		Asimptotik yöntem		1.yöntem		2. yöntem		3. yöntem	
		Kapsama Olasılığı	Genişliği	Kapsama Olasılığı	Genişliği	Kapsama Olasılığı	Genişliği	Kapsama Olasılığı	Genişliği
$m=2$	$r=2$	0.7803	0.8697	0.7795	0.8268	0.7799	0.8271	0.5894	0.5239
	$r=4$	0.8533	0.6948	0.8563	0.6740	0.8544	0.6741	0.7862	0.5693
	$r=6$	0.8794	0.5881	0.8799	0.5748	0.8802	0.5749	0.8326	0.5046
	$r=8$	0.9005	0.5205	0.9013	0.5121	0.9016	0.5120	0.8628	0.4575
	$r=10$	0.9039	0.4717	0.9029	0.4655	0.9033	0.4655	0.8720	0.4202
$m=3$	$r=2$	0.8045	0.652	0.8342	0.6812	0.8349	0.6806	0.6177	0.4041



$m=4$	$r=4$	0.8771	0.5154	0.8908	0.5243	0.8906	0.5246	0.7984	0.4136
	$r=6$	0.8948	0.4382	0.9021	0.4415	0.9016	0.4415	0.8314	0.3657
	$r=8$	0.9028	0.3829	0.9078	0.3846	0.9076	0.3845	0.8498	0.3254
	$r=10$	0.9053	0.3485	0.9117	0.3497	0.9110	0.3496	0.8602	0.2998
	$r=2$	0.8250	0.5213	0.8600	0.5730	0.8617	0.5735	0.6398	0.3321
$m=5$	$r=4$	0.8753	0.4096	0.8940	0.4251	0.8957	0.4252	0.7880	0.3222
	$r=6$	0.9027	0.3498	0.9137	0.3573	0.9138	0.3572	0.8270	0.2856
	$r=8$	0.9115	0.3097	0.9198	0.3146	0.9211	0.3147	0.8502	0.2575
	$r=10$	0.9169	0.2780	0.9227	0.2811	0.9233	0.2811	0.8615	0.2330
	$r=2$	0.8310	0.4302	0.8754	0.4850	0.8739	0.4851	0.6418	0.2746
$m=6$	$r=4$	0.8826	0.3463	0.9055	0.3628	0.9065	0.3626	0.7902	0.2685
	$r=6$	0.9035	0.2928	0.9149	0.3017	0.9139	0.3016	0.8263	0.2348
	$r=8$	0.9132	0.2599	0.9172	0.2648	0.9185	0.2649	0.8383	0.2119
	$r=10$	0.9213	0.2341	0.9245	0.2376	0.9257	0.2377	0.8527	0.1925
	$r=2$	0.8289	0.3713	0.8824	0.4273	0.8830	0.4273	0.6287	0.2374
$m=6$	$r=4$	0.8913	0.2995	0.9094	0.3170	0.9100	0.3169	0.7815	0.2296
	$r=6$	0.9029	0.2537	0.9159	0.2628	0.9150	0.2629	0.8112	0.2006
	$r=8$	0.9160	0.2237	0.9260	0.2293	0.9260	0.2294	0.8372	0.1795
	$r=10$	0.9251	0.2030	0.9371	0.2070	0.9329	0.2069	0.8534	0.1645

Tablo 12. Ters Gauss (1,9.09) dağılımına ilişkin güven aralığı kapsama olasılığı ve genişliği

		Asimptotik yöntem		1.yöntem		2. yöntem		3. yöntem	
		Kapsama Olasılığı	Genişliği	Kapsama Olasılığı	Genişliği	Kapsama Olasılığı	Genişliği	Kapsama Olasılığı	Genişliği
$m=2$	$r=2$	0.8286	0.4624	0.8205	0.4466	0.8197	0.4475	0.6341	0.2818
	$r=4$	0.8875	0.3518	0.8839	0.3459	0.8836	0.3460	0.8139	0.2845
	$r=6$	0.9078	0.2951	0.9075	0.2931	0.9069	0.2929	0.8571	0.2506
	$r=8$	0.9203	0.2601	0.9198	0.2585	0.9195	0.2585	0.8799	0.2256
	$r=10$	0.9202	0.2341	0.9224	0.2330	0.9214	0.2329	0.8820	0.2054
$m=3$	$r=2$	0.8547	0.3323	0.8792	0.3536	0.8786	0.3535	0.6559	0.2079
	$r=4$	0.8977	0.2535	0.9117	0.2609	0.9105	0.2611	0.8059	0.1980
	$r=6$	0.9136	0.2149	0.9203	0.2185	0.9201	0.2185	0.8438	0.1751
	$r=8$	0.9202	0.1875	0.9255	0.1900	0.9258	0.1900	0.8599	0.1554
	$r=10$	0.9350	0.1701	0.9366	0.1718	0.9376	0.1719	0.8806	0.1424
$m=4$	$r=2$	0.8683	0.2626	0.9057	0.2907	0.9040	0.2906	0.6697	0.1659
	$r=4$	0.9074	0.2011	0.9281	0.2111	0.9274	0.2111	0.8089	0.1531
	$r=6$	0.9225	0.1686	0.9314	0.1738	0.9305	0.1739	0.8386	0.1331
	$r=8$	0.9267	0.1478	0.9325	0.1513	0.9348	0.1513	0.8579	0.1185
	$r=10$	0.9299	0.1337	0.9356	0.1361	0.9375	0.1361	0.8577	0.1082
$m=5$	$r=2$	0.8706	0.2160	0.9172	0.2454	0.9167	0.2453	0.6740	0.1355
	$r=4$	0.9059	0.1655	0.9296	0.1756	0.9286	0.1757	0.7926	0.1231
	$r=6$	0.9261	0.1396	0.9379	0.1448	0.9386	0.1449	0.8327	0.1073
	$r=8$	0.9342	0.1230	0.9401	0.1261	0.9413	0.1261	0.8492	0.0960
	$r=10$	0.9350	0.1108	0.9398	0.1133	0.9398	0.1133	0.8495	0.0874
$m=6$	$r=2$	0.8719	0.1843	0.9226	0.2122	0.9223	0.2122	0.6661	0.1152
	$r=4$	0.9108	0.1422	0.9326	0.1517	0.9319	0.1516	0.7878	0.1039
	$r=6$	0.9222	0.1193	0.9378	0.1244	0.9390	0.1245	0.8187	0.0899
	$r=8$	0.9288	0.1050	0.9391	0.1082	0.9392	0.1082	0.8353	0.0802
	$r=10$	0.9328	0.0945	0.9399	0.0968	0.9400	0.0968	0.8425	0.0728

#### 4. UYGULAMA (APPLICATION)

Bu bölümde 2. Bölümde tanıtılan bootstrap örnek seçim yöntemleri ve asimptotik yöntem kullanılarak gerçek bir veri seti üzerinde güven aralıkları oluşturulacaktır. Bunun için Keban Baraj Gölü'nde yaşayan *Alburnus mossulensis* Heckel 1843 balık türünün otolit biyometrisi verileri kullanılmıştır [14]. Balığın yaşının tespit edilmesi için otolit kemiğinin çıkarılıp gerekli bazı ölçümlerin laboratuvar ortamında yapılması gerekmektedir. Bu durum hem balığın ölmesine sebep olmakta hem de maliyeti artırarak zaman kaybına sebep olmaktadır. Ancak balık yaşının balık boyu ve balık ağırlığı ile yüksek derecede ilişkili olduğu bilinmektedir [14]. Bu anlamda balık boyu değişkeni dikkate alınarak balığın yaşı tahmin edilebilir.

Uygulama verisi olarak balıkların boyu ilgilenilen değişken değeri olarak alınmıştır. Küme çapı  $m=4$  ve tekrar sayısı  $r=4$  olacak şekilde SKÖ ile elde edilen örnek Tablo 13'te verilmiştir.

Tablo 13.  $m=4, r=4$  olan *Alburnus mossulensis* Heckel 1843 balık türünün boy (mm.) verileri

115	125	121	125
123	127	125	123
127	124	128	127
133	128	138	137

Oluşturulan SKÖ örneğinden faydalanarak 2. Bölümde tanıtılan üç farklı bootstrap örnek seçim yöntemi ve asimptotik yöntem kullanılarak güven aralığı alt ve üst sınırları bulunmuştur. Güven aralığı genişlikleri üst sınır ile alt sınır farkı alınarak oluşturulmuştur. Sonuçlar Tablo 14'te verilmiştir.

Tablo 14. Bootstrap örnek seçim yöntemlerine ve asimptotik yönteme dayalı güven aralığı alt- üst sınırları ve genişlikleri

	Alt sınır	Üst sınır	Genişlik
Asimptotik Yöntem	123.8921	126.9826	3.0908
1. Yöntem	124.1250	126.8125	2.6825
2. Yöntem	123.7500	127.2500	3.3750
3. Yöntem	124.3125	126.6250	2.3125

Uygulama çalışması tek bir örnek üzerinden yapıldığı için güven aralığı kapsama olasılıklarına yer verilememiştir. Tablo 14'te sadece güven aralığı alt- üst sınırları ve genişlikleri yer almaktadır. Güven aralığı genişliklerine bakıldığında en dar aralığın 3. Yönteme ait olduğu bununla birlikte 1. Yöntemin asimptotik yöntem ve 2. Yöntemden daha dar bir aralığa sahip olduğu söylenebilir.

#### 5. SONUÇ VE ÖNERİLER (RESULTS AND SUGGESTIONS)

Bu çalışmada SKÖ altında farklı Bootstrap yöntemleri kullanılarak bilinen farklı simetrik ve simetrik olmayan dağılımlar altında yığın ortalaması için güven aralığı kapsama olasılığı ve güven aralığı genişliği incelenmiştir. Yapılan simülasyon çalışmasında simetrik dağılımlar için özellikle 1. ve 2. yöntemin küçük küme çapında asimptotik yöntemle benzer, küme çapı arttığında ise asimptotik yöntemle göre daha yüksek güvenilirliğe sahip sonuçlar verdiği gözlemlenmiştir. Simetrik olmayan dağılımlarda ise özellikle çarpıklık katsayısının fazla olduğu durumda tüm yöntemlerin kapsama olasılıklarının oldukça düşük olduğu, çarpıklık katsayısı azaldıkça ise (dağılım simetrikleştikçe) tüm yöntemlerin güvenilirlik düzeyinin yükseldiği görülmüştür. Ayrıca aynı çarpıklık katsayısına sahip Gamma ve Ters Gauss dağılımlarının güven aralığı kapsama olasılıkları ve genişliklerine bakıldığında, Gamma dağılımının  $m$  küme çapı arttıkça daha iyi sonuçlar verdiği gözlemlenmiştir. İleriki çalışmalarda bootstrap seçim yöntemleri düzenlenerek daha yüksek kapsama olasılığı veren yöntemler elde edilebilir.

#### KAYNAKLAR

- [1] McIntyre, G.A., "A method of unbiased selective sampling using ranked sets". Australian Journal of Agricultural Research, vol. 3, 385-390, 1952.
- [2] Takahasi, K.; Wakimoto, K., "On Unbiased estimates of the population mean based on the sample stratified by means of ordering". Annals of The Institute of Statistical Mathematics, vol. 21, 249-255, 1968.
- [3] Il, D.R.; Clutter, J.L., "Ranked set sampling theory with order statistics background". Biometrics, vol. 28, 545-555, 1972

[4] Shen, W. H., "On estimation of a log-normal mean using a ranked set sample". Sankhya, vol. 54,B :323-333, 1994.

[5] Bhoj, D.S.; Absanullah, M., "Estimation of parameters of the generalized geometric distribution using ranked set sampling". Biometrics, 52: 685-694, 1996.

[6] Deshpande, JV; Frey, J.; Öztürk, Ö., "Nonparametric ranked-set sampling confidence intervals for quantiles of a finite population". Environmental and Ecological Statistics, vol. 13, no. 1, pp. 25-40, 2006.

[7] Muttlak, H. A.; Abu-Dayyeh, W. A.; Al-Sawi, E.; Al-Momani. "Confidence interval estimation of the location and scale parameters of the logistic distribution using pivotal method". Journal of Statistical Computaion and Simulation. vol. 81 Issue: 4 Pages: 391-409, 2011.

[8] Albatineh, A.N.; Golam Kibria, B.M.; Meredith L Wilcox; Bashar Zogheib, "Confidence interval estimation for the population coefficient of variation using ranked set sampling: a simulation study". Journal of Applied Statistics, 41:4, 733-751, 2014.

[9] Aissa, A.O.; Ibrahim, K; Abu Dayyeh, W; Zin, W.Z.W. "On the comparison of the interval estimation of the pareto parameter under simple random sampling and ranked set sampling", 2nd ISM Conference 2014, Malaysia.

[10] Özdemir, Y.A.; Ebeğil, M; Gökpınar, F., "A test statistic based on ranked set sampling for two normal means" Journal of Communications in Statistics - Simulation and Computation (in press).2016.

[11] Efron, B. Bootstrap methods: Another look at Jackknife, Institute Of Mathematical Statistics, 7, 1-26, 1979.

[12] Hui, T.P.; Modarres, R; Zheng, G., "Bootstrap confidence interval estimation of mean via ranked set sampling linear regression" Journal of the Statistical Computaion and Simulation. vol. 75 Issue:7 Pages:543-553,2005.

[13] Modarres, R.; Hui, T.P.; Zheng, G., "Resampling methods for ranked set samples",

Computational Statistics and Data Analysis, 51, 1039-1050,2006.

[14] Bütün, S., "Keban Baraj Gölü'nde Yaşayan Alburnus mossulensis Heckel, 1843'de Otolit Biyometrisi" Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2013.

#### Ek (1): Kullanılan algoritmaların MATLAB program kodları

##### Asimptotik Yöntem

```
function [diff, alt,
ust]=asymptotic_tekgrup_ga(x1,alfa)
[n r]=size(x1);
y2=mat2vec(x1);
y3=mean(y2);
z=std(y2)^2;
y4=mean(x1,2);
y5=(y4-y3);
y6=y5.^2;
y7=sum(y6);
y8=y7/n;
se=(z-y8)/(n*r);
alt=y3-norminv(1-alfa)*sqrt(se);
ust=y3+norminv(1-alfa)*sqrt(se);
diff=ust-alt;
```

##### 1. Yöntem

```
function [diff, alt,
ust]=algoritml1_tekgrup_ga(x1,den,alfa)
[n r]=size(x1);
for s=1:den
for j=1:n
y=randsample(x1(j,1:r),r,'true');
x2(j,:)=y;
end
y2=mat2vec(x2);
meanx=mean(y2);
x5(s,:)=meanx;
end
y3=sort(x5);
alt=y3(ceil((den+1)*alfa));
ust=y3(fix((den+1)*(1-alfa)));
diff=ust-alt;
```

##### 2. Yöntem

```
function [diff, alt,
ust]=algoritm2_tekgrup_ga(x1,den,alfa)
[n r]=size(x1);
z=[];e=[];g=[];
for s=1:den
for t=1:r
for l=1:n
for k=1:r
z=[z; x1(:,k)];
end
end
end
```

```

        y=randsample(z,n,'true');
        e(:,1)=y;
    end
    f=sort(e);
    d=diag(f);
    g(:,t)=d;
end
y2=mat2vec(g);
meanx=mean(y2);
x5(s,:)=meanx;
end
y3=sort(x5);
alt=y3(ceil((den+1)*alfa));
ust=y3(fix((den+1)*(1-alfa)));

diff=ust-alt;

```


### 3. Yöntem

```

function [diff, alt,
ust]=algoritm3_tekgrup_ga(x1,den,alfa)
[n, r]=size(x1);
for c=1:den
    for t=1:r
        for l=1:n
            for j=1:n

y=randsample(x1(j,1:r),1,'true');
                x2(j,:)=y;
            end
            x3(:,1)=x2;
        end
        s=sort(x3);
        d=diag(s);
        b(:,t)=d;
    end
    y2=mat2vec(b);
    meanx=mean(y2);
    x5(c,:)=meanx;
end
y3=sort(x5);
alt=y3(ceil((den+1)*alfa));
ust=y3(fix((den+1)*(1-alfa)));
diff=ust-alt;

```

	<b>SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ</b> <i>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</i>		
	<b>e-ISSN: 2147-835X</b> <b>Dergi sayfası: <a href="http://dergipark.gov.tr/saufenbilder">http://dergipark.gov.tr/saufenbilder</a></b>		
	<u>Geliş/Received</u> 25-08-2017 <u>Kabul/Accepted</u> 11-09-2017	<u>Doi</u> 10.16984/saufenbilder.336128 <u>Online Access</u>	

## Lacunary statistical delta 2 quasi Cauchy sequences

Şebnem YILDIZ<sup>1</sup>

### ABSTRACT

The notion of a lacunary statistical  $\delta^2$ -quasi-Cauchyness of sequence of real numbers is introduced and investigated. In this work, we present interesting theorems related to lacunary statistically  $\delta^2$ -ward continuity. A function  $f$ , whose domain is included in  $\mathbb{R}$ , and whose range included in  $\mathbb{R}$  is called lacunary statistical  $\delta^2$  ward continuous if it preserves lacunary statistical  $\delta^2$  quasi-Cauchy sequences, i.e.  $(f(x_k))$  is a lacunary statistically  $\delta^2$  quasi-Cauchy sequence whenever  $(x_k)$  is a lacunary statistically  $\delta^2$  quasi-Cauchy sequence, where a sequence  $(x_k)$  is called lacunary statistically  $\delta^2$  quasi-Cauchy if  $(\Delta^2 x_k)$  is a lacunary statistically quasi-Cauchy sequence. We find out that the set of lacunary statistical  $\delta^2$  ward continuous functions is closed as a subset of the set of continuous functions.

**Keywords:** summability, quasi Cauchy sequence, lacunary statistical convergence, continuity

## İstatistiksel boşluklu delta 2 quasi Cauchy dizileri

### ÖZ

Bu makalede istatistiksel boşluklu  $\delta^2$ -quasi-Cauchy dizisi kavramı tanımlanmış ve araştırılmıştır. Bu çalışmada istatistiksel boşluklu  $\delta^2$ -süreklilik ile ilgili ilgi çekici teoremler ispatlanmıştır.  $(\Delta^2 x_k)$  istatistiksel boşluklu quasi Cauchy dizisi olduğunda  $(x_k)$  dizisine istatistiksel boşluklu  $\delta^2$ -quasi-Cauchy dizisi dendiğine göre, reel sayılar kümesinin bir alt kümesi üzerinde tanımlı reel değerli bir  $f$  fonksiyonuna eğer terimleri  $A$  da olan istatistiksel boşluklu  $\delta^2$ -quasi-Cauchy dizilerini koruyor ise, yani  $(x_k)$  dizisi terimleri  $A$  da olan istatistiksel boşluklu  $\delta^2$ -quasi-Cauchy dizisi olduğunda  $(f(x_k))$  dizisi de istatistiksel boşluklu  $\delta^2$ -quasi-Cauchy dizisi oluyor ise istatistiksel boşluklu  $\delta^2$ -ward süreklidir denir. İstatistiksel boşluklu  $\delta^2$ -ward sürekli fonksiyonların kümesinin sürekli fonksiyonlar uzayının kapalı bir alt kümesi olduğu ortaya çıkarılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** toplanabilme, quasi Cauchy dizisi, istatistiksel boşluklu yakınsaklık, süreklilik

<sup>1</sup>Ahi Evran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi / Matematik sebnemyildiz@ahievran.edu.tr

### 1. INTRODUCTION

Cakalli introduced a generalization of compactness, a generalization of connectedness via a sequential method in [2] and [3], respectively. In [6] Fridy and Orhan introduced the notion of lacunary statistical convergence in the manner that a sequence  $(x_k)$  of points in  $R$  is called lacunary statistically convergent, or  $S_\theta$ -convergent, to an element  $L$  of  $R$  if

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \frac{1}{h_r} |\{k \in I_r : |x_k - L| \geq \varepsilon\}| = 0$$

for every positive real number  $\varepsilon$  where

$$I_r = (k_{r-1}, k_r]$$

and  $k_0 = 0$ ,  $h_r : k_r - k_{r-1} \rightarrow \infty$  as  $r \rightarrow \infty$  and  $\theta = (k_r)$  is an increasing sequence of positive integers (see also [1], and [7]). In this case we write  $S_\theta\text{-lim} x_k = L$ . The set of lacunary statistically convergent sequences of points in  $R$  is denoted by  $S_\theta$ . In this paper, we will always assume that  $\liminf_r q_r > 1$ . A sequence  $(x_k)$  in  $R$  is called lacunary statistically quasi-Cauchy if  $S_\theta\text{-lim } \Delta x_k = 0$ , where  $\Delta x_k = x_{k+1} - x_k$  for each positive integer  $k$ . The set of lacunary statistically quasi-Cauchy sequences will be denoted by  $\Delta S_\theta$ . The aim of this paper is to investigate the notion of lacunary statistical  $\delta^2$  ward continuity.

### 2. MAIN RESULTS

A sequence  $(x_k)$  in  $R$  is called lacunary statistically  $\delta$  quasi-Cauchy if

$S_\theta\text{-lim } \Delta^2 x_k = 0$ , where  $\Delta^2 x_k = x_{k+2} - 2x_{k+1} + x_k$  for each positive integer  $k$ . The set of lacunary statistically  $\delta$  quasi-Cauchy sequences of points in  $R$  is denoted by  $\Delta^2 S_\theta$ . If we put  $|\Delta^3 x_k|$  instead of  $|\Delta^2 x_k|$  in the above definition given in [5] we have:

Definition 1. A sequence  $(x_k)$  in  $R$  is called lacunary statistically  $\delta^2$  quasi-Cauchy, or  $S_\theta - \delta^2$  quasi Cauchy if the sequence  $(\Delta^2 x_k)$  is lacunary statistically quasi-Cauchy, i.e.

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \frac{1}{h_r} |\{k \in I_r : |\Delta^3 x_k| \geq \varepsilon\}| = 0$$

for every positive real number  $\varepsilon$ , where  $\Delta^3 x_k = x_{k+3} - 3x_{k+2} + 3x_{k+1} - x_k$  for each positive integer  $k$ .

We note that any  $S_\theta$ -quasi Cauchy sequence is also  $S_\theta - \delta^2$ -quasi Cauchy, so is a slowly oscillating sequence, so is a Cauchy sequence, so is a

convergent sequence, but the converses are not always true. Thus the inclusions

$C \subset \Delta S_\theta \subset \Delta^3 S_\theta$  hold strictly, where  $\Delta^3 S_\theta$  denotes the set of  $S_\theta - \delta^2$ -quasi-Cauchy sequences, and  $C$  denotes the set of Cauchy sequences of points in  $R$ .

Proposition 1. If  $(x_k)$  and  $(y_k)$  are lacunary statistically  $\delta^2$  quasi-Cauchy sequences, then  $(x_k + y_k)$  is a lacunary statistically  $\delta^2$  quasi-Cauchy sequence.

Proof. Let  $(x_k)$  and  $(y_k)$  be lacunary statistically  $\delta^2$  quasi-Cauchy sequences. To prove that  $(x_k + y_k)$  is a lacunary statistically  $\delta^2$  quasi-Cauchy sequence, take any  $\varepsilon > 0$ . Then we have

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \frac{1}{h_r} |\{k \in I_r : |\Delta^3 x_k| \geq \frac{\varepsilon}{2}\}| = 0$$

and

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \frac{1}{h_r} |\{k \in I_r : |\Delta^3 y_k| \geq \frac{\varepsilon}{2}\}| = 0.$$

Hence

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \frac{1}{h_r} |\{k \in I_r : |\Delta^3 (x_k + y_k)| \geq \varepsilon\}| = 0.$$

This completes the proof.

Definition 2. A real valued function  $f$  defined on a subset  $A$  of  $R$  is called lacunary statistically  $\delta^2$  ward continuous, or  $S_\theta - \delta^2$  ward continuous on  $A$  if it preserves lacunary statistically  $\delta^2$  quasi-Cauchy sequences in  $A$ .

The set of lacunary statistical  $\delta^2$  ward continuous functions on  $A$  will be denoted

by  $\Delta^3 CS_\theta(A)$ .

Proposition 2. If  $f \in \Delta^3 CS_\theta(A)$ ,  $g \in \Delta^3 CS_\theta(A)$ , then  $f + g \in \Delta^3 CS_\theta(A)$ .

Proof. Let  $f \in \Delta^3 CS_\theta(A)$ ,  $g \in \Delta^3 CS_\theta(A)$ . To prove that the sum  $f + g$  is lacunary statistically  $\delta^2$  ward continuous on  $A$ , take any  $(x_k) \in \Delta^3 S_\theta$ . Then  $(f(x_k)) \in \Delta^3 S_\theta$  and  $(g(x_k)) \in \Delta^3 S_\theta$ . Let  $\varepsilon > 0$  be given. Since  $(f(x_k)) \in \Delta^3 S_\theta$  and  $(g(x_k)) \in \Delta^3 S_\theta$ , we have

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \frac{1}{h_r} |\{k \in I_r : |\Delta^3 f(x_k)| \geq \frac{\varepsilon}{2}\}| = 0$$

and

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \frac{1}{h_r} |\{k \in I_r : |\Delta^3 g(x_k)| \geq \frac{\varepsilon}{2}\}| = 0.$$

Hence

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \frac{1}{h_r} |\{k \in I_r : |\Delta^3 (f(x_k) + g(x_k))| \geq \varepsilon\}| = 0.$$

This completes the proof.

On the other hand, the product of a constant real number and  $f \in \Delta^3 CS_\theta$  is an element of  $\Delta^3 CS_\theta$ . Thus  $\Delta^3 S_\theta$  is a vector space.

In connection with lacunary statistically  $\delta^2$ -quasi-Cauchy sequences and convergent sequences the

problem arises to investigate the following types of continuity of functions on R:

$$(\delta^2 S_\theta \delta^2): (x_n) \in \Delta^3 S_\theta \Rightarrow (f(x_n)) \in \Delta^3 S_\theta$$

$$(\delta^2 S_{\theta c}): (x_n) \in \Delta^3 S_\theta \Rightarrow (f(x_n)) \in c$$

$$(S_\theta): (x_n) \in S_\theta \Rightarrow (f(x_n)) \in S_\theta$$

$$(\Delta S_\theta): (x_n) \in \Delta S_\theta \Rightarrow (f(x_n)) \in \Delta S_\theta$$

$$(c): (x_n) \in c \Rightarrow (f(x_n)) \in c$$

$$(cS_\theta \delta^2): (x_n) \in c \Rightarrow (f(x_n)) \in \Delta^3 S_\theta$$

We see that  $(\delta^2 S_\theta \delta^2)$  is lacunary statistically  $\delta^2$ -ward continuity of  $f$ ,  $(S_\theta)$  is  $S_\theta$ -sequential continuity of  $f$ , and  $(c)$  is the ordinary continuity of  $f$ . It is easy to see that  $(\delta^2 S_{\theta c})$  implies  $(\delta^2 S_\theta \delta^2)$ , and  $(\delta^2 S_\theta \delta^2)$  does not imply  $(\delta^2 S_{\theta c})$ ; and  $(\delta^2 S_\theta \delta^2)$  implies  $(c S_\theta \delta^2)$ , and  $(c S_\theta \delta^2)$  does not imply  $(\delta^2 S_\theta \delta^2)$ ;  $(\delta^2 S_{\theta c})$  implies  $(c)$ , and  $(c)$  does not imply  $(\delta^2 S_{\theta c})$ .

Now we give the implication  $(\delta^2 S_\theta \delta^2)$  implies  $(\Delta S_\theta)$ .

Theorem 1. If  $f \in \Delta^3 CS_\theta(A)$ , then  $f \in \Delta CS_\theta(A)$ .

Proof. Suppose that  $f \in \Delta^3 CS_\theta(A)$ . Let  $(x_n) \in \Delta S_\theta(A)$ . Then the sequence

$(x_1, x_1, x_1, x_2, x_2, x_2, \dots, x_{n-1}, x_{n-1}, x_{n-1}, x_n, x_n, x_n \dots)$  is in  $\Delta S_\theta(A)$ , so is in  $\Delta^2 S_\theta(A)$ . Since  $f$  is in  $\Delta^2 CS_\theta(A)$ , the sequence

$(y_n) = (f(x_1), f(x_1), f(x_1), f(x_2), f(x_2), f(x_2), \dots, f(x_{n-1}), f(x_{n-1}), f(x_{n-1}), f(x_n), f(x_n), f(x_n) \dots)$

is in  $\Delta^2 S_\theta(A)$ . Then  $(f(x_n)) \in \Delta S_\theta(A)$ .

Corollary 1. If  $f \in \Delta^3 CS_\theta(A)$ , then  $f$  is continuous.

Proof. The proof follows immediately from the preceding theorem and [14, Corollary 2], so is omitted.

We note that any lacunary statistically  $\delta^2$  ward continuous function is G-sequentially continuous for any regular subsequential sequential method G (see [2]).

Theorem 2. If a real valued function  $f$  is uniformly continuous on a subset  $A$  of  $R$ , then  $(f(x_n))$  is lacunary statistically  $\delta^2$  quasi-Cauchy whenever  $(x_n)$  is a quasi-Cauchy sequence of points in  $A$ .

Proof. Let  $f$  be uniformly continuous on  $A$ . Take any quasi-Cauchy sequence  $(x_n)$  of points in  $A$ . Let  $\epsilon$  be any positive real number. Since  $f$  is uniformly continuous, there exists  $\delta > 0$  such that  $|f(x) - f(y)| < \frac{\epsilon}{5}$  whenever  $|x - y| < \delta$ .

As  $(x_k)$  is a quasi-Cauchy sequence, for this  $\delta$  there exists an  $n_0 \in \mathbb{N}$  such that  $|x_{k+1} - x_k| < \delta$  for  $k \geq n_0$ . Therefore  $|f(x_{k+1}) - f(x_k)| < \frac{\epsilon}{5}$  for  $n \geq n_0$ , so the number of indices  $k$  for which  $|f(x_{k+1}) - f(x_k)| \geq \frac{\epsilon}{5}$  is less than  $n_0$ . Hence

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \frac{1}{h_r} |\{k \in I_r: |\Delta^3 f(x_k)| \geq \epsilon\}|$$

$$= \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{1}{h_r} |\{k \in I_r: |f(x_{k+3}) - 3f(x_{k+2}) + 3f(x_{k+1}) - f(x_k)| \geq \epsilon\}|$$

$$\leq \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{1}{h_r} |\{k \in I_r: |f(x_{k+3}) - f(x_{k+2})| \geq \frac{\epsilon}{5}\}|$$

$$+ \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{1}{h_r} |\{k \in I_r: |2f(x_{k+2}) - 2f(x_{k+1})| \geq \frac{\epsilon}{5}\}|$$

$$+ \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{1}{h_r} |\{k \in I_r: |f(x_{k+1}) - f(x_k)| \geq \frac{\epsilon}{5}\}|$$

$$\leq \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{n_0}{h_r} + \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{2n_0}{h_r} + \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{n_0}{h_r} = 0 + 0 + 0 = 0.$$

This completes the proof of the theorem.

Theorem 3. The uniform limit of sequence of lacunary statistically  $\delta^2$  ward continuous functions is lacunary statistically  $\delta^2$  ward continuous.

Proof. Let  $(f_n)$  be a sequence of lacunary statistically  $\delta^2$  ward continuous functions on a subset  $A$  of  $R$  and  $(f_n)$  is uniformly convergent to a function  $f$ . To prove that  $f$  is lacunary statistically  $\delta^2$  ward continuous on  $A$ , take a lacunary statistically  $\delta^2$  quasi-Cauchy sequence  $(x_k)$  of points in  $A$ , and let  $\epsilon$  be any positive real number. By the uniform convergence of  $(f_n)$ , there exists a positive integer  $n_1$  such that  $|f(x) - f_{n_1}(x)| < \frac{\epsilon}{5}$  for  $n \geq n_1$  and every  $x \in A$ . As  $f_{n_1}$  is lacunary statistically  $\delta^2$  ward continuous on  $A$ , it follows that

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \frac{1}{h_r} |\{k \in I_r: |f_{n_1}(x_{k+3}) - 3f_{n_1}(x_{k+2}) + 3f_{n_1}(x_{k+1}) - f_{n_1}(x_k)| \geq \frac{\epsilon}{5}\}| = 0.$$

Now

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \frac{1}{h_r} |\{k \in I_r: |f(x_{k+3}) - 3f(x_{k+2}) + 3f(x_{k+1}) - f(x_k)| \geq \epsilon\}|$$

$$= \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{1}{h_r} |\{k \in I_r: |f(x_{k+3}) - 3f(x_{k+2}) + 3f(x_{k+1}) - f(x_k) - [f_{n_1}(x_{k+3}) - 3f_{n_1}(x_{k+2}) + 3f_{n_1}(x_{k+1}) - f_{n_1}(x_k)] + [f_{n_1}(x_{k+3}) - 3f_{n_1}(x_{k+2}) + 3f_{n_1}(x_{k+1}) - f_{n_1}(x_k)]| \geq \frac{\epsilon}{5}\}|$$

$$\leq \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{1}{h_r} |\{k \in I_r: |f(x_{k+3}) - f_{n_1}(x_{k+3})| \geq \frac{\epsilon}{5}\}|$$

$$+ \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{1}{h_r} |\{k \in I_r: |-3f(x_{k+2}) + 3f_{n_1}(x_{k+2})| \geq \frac{\epsilon}{5}\}|$$

$$+ \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{1}{h_r} |\{k \in I_r: |3f(x_{k+1}) - 3f_{n_1}(x_{k+1})| \geq \frac{\epsilon}{5}\}|$$

$$\begin{aligned}
 & + \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{1}{h_r} |\{k \in I_r : |f(x_k) - f_{n_1}(x_k)| \geq \frac{\varepsilon}{5}\}| \\
 & + \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{1}{h_r} |\{k \in I_r : |f_{n_1}(x_{k+3}) - 3f_{n_1}(x_{k+2}) \\
 & \quad + 3f_{n_1}(x_{k+1}) - f_{n_1}(x_k)| \geq \frac{\varepsilon}{5}\}| \\
 & = 0 + 0 + 0 + 0 + 0 = 0.
 \end{aligned}$$

So f preserves lacunary statistically  $\delta^2$  quasi-Cauchy sequences. This completes the proof of the theorem.

Theorem 4. The set of lacunary statistically  $\delta^2$  ward continuous functions on a subset A of R is closed as a subset of the set of continuous functions on A.

Proof. Let f be an element in the closure of the set of lacunary statistically  $\delta^2$  ward continuous functions on A. Then there exists a sequence  $(f_n)$  of points in the set of lacunary statistically  $\delta^2$  ward continuous functions such that  $\lim_{n \rightarrow \infty} f_n = f$ . To show that f is lacunary statistically  $\delta^2$  ward continuous, consider a lacunary statistically  $\delta^2$  quasi Cauchy-sequence  $(x_k)$  of points in A. Since  $(f_k)$  converges to f, there exists a positive integer N such that for all  $x \in A$  and for all  $n \geq N$ ,  $|f_k(x) - f(x)| < \frac{\varepsilon}{12}$ . As  $f_N$  is lacunary statistically  $\delta^2$  ward continuous on A, we have that

$$\begin{aligned}
 \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{1}{h_r} |\{k \in I_r : |f_N(x_{k+3}) - 3f_N(x_{k+2}) \\
 \quad + 3f_N(x_{k+1}) - f_N(x_k)| \geq \frac{\varepsilon}{5}\}| \\
 = 0.
 \end{aligned}$$

Now

$$\begin{aligned}
 & \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{1}{h_r} |\{k \in I_r : |f(x_{k+3}) - 3f(x_{k+2}) \\
 & \quad + 3f(x_{k+1}) - f(x_k)| \geq \varepsilon\}| \\
 & = \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{1}{h_r} |\{k \in I_r : |f(x_{k+3}) - 3f(x_{k+2}) \\
 & \quad + 3f(x_{k+1}) - f(x_k) - [f_N(x_{k+3}) \\
 & \quad - 3f_N(x_{k+2}) + 3f_N(x_{k+1}) \\
 & \quad - f_N(x_k)] + [f_N(x_{k+3}) \\
 & \quad - 3f_N(x_{k+2}) + 3f_N(x_{k+1}) \\
 & \quad - f_N(x_k)]| \geq \frac{\varepsilon}{5}\}| \\
 & \leq \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{1}{h_r} |\{k \in I_r : |f(x_{k+3}) - f_N(x_{k+3})| \geq \frac{\varepsilon}{5}\}| \\
 & \quad + \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{1}{h_r} |\{k \in I_r : |-3f(x_{k+2}) \\
 & \quad + 3f_N(x_{k+2})| \geq \frac{\varepsilon}{5}\}|
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{1}{h_r} |\{k \in I_r : |3f(x_{k+1}) - 3f_N(x_{k+1})| \geq \frac{\varepsilon}{5}\}| \\
 & \quad + \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{1}{h_r} |\{k \in I_r : |f(x_k) - f_N(x_k)| \geq \frac{\varepsilon}{5}\}| \\
 & + \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{1}{h_r} |\{k \in I_r : |f_N(x_{k+3}) - 3f_N(x_{k+2}) \\
 & \quad + 3f_N(x_{k+1}) - f_N(x_k)| \geq \frac{\varepsilon}{5}\}|. \\
 & = 0 + 0 + 0 + 0 + 0 = 0.
 \end{aligned}$$

Thus f preserves lacunary statistically  $\delta^2$  quasi-Cauchy sequences. This completes the proof of the theorem.

Corollary 2. The set of lacunary statistically  $\delta^2$  ward continuous functions on a subset A of R is complete as a subset of the set of continuous functions on A.

Theorem 5. The set of functions on a subset A of R which map quasi Cauchy sequences to lacunary statistically  $\delta^2$  quasi Cauchy sequences is closed as a subset of the set of continuous functions on A.

Proof . It is easy to see that any function which maps quasi Cauchy sequences to lacunary statistically  $\delta^2$  quasi Cauchy sequences is continuous. Let f be an element in the closure of the set of functions on A which map quasi Cauchy sequences to lacunary statistically  $\delta^2$  quasi Cauchy sequences. Then there exists a sequence  $(f_n)$  of points in the set of functions on a subset A of R which map quasi Cauchy sequences to lacunary statistically  $\delta^2$  quasi Cauchy sequences such that  $\lim_{n \rightarrow \infty} f_n = f$ . To show that f maps quasi Cauchy sequences to lacunary statistically  $\delta^2$  quasi Cauchy sequences, consider a quasi Cauchy-sequence  $(x_k)$  of points in A. Since  $(f_k)$  converges to f, there exists a positive integer N such that for all  $x \in A$  and for all  $n \geq N$ ,  $|f_k(x) - f(x)| < \frac{\varepsilon}{5}$ . As  $f_N$  maps quasi Cauchy sequences to lacunary statistically  $\delta^2$  quasi Cauchy sequences, we have that

$$\begin{aligned}
 \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{1}{h_r} |\{k \in I_r : |f_N(x_{k+3}) - 3f_N(x_{k+2}) \\
 \quad + 3f_N(x_{k+1}) - f_N(x_k)| \geq \frac{\varepsilon}{5}\}| \\
 = 0.
 \end{aligned}$$

Now

$$\begin{aligned}
 \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{1}{h_r} |\{k \in I_r : |f(x_{k+3}) - 3f(x_{k+2}) \\
 \quad + 3f(x_{k+1}) - f(x_k)| \geq \varepsilon\}|
 \end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
 &= \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{1}{h_r} |\{k \in I_r : |f(x_{k+3}) - 3f(x_{k+2}) \\
 &\quad + 3f(x_{k+1}) - f(x_k) - [f_N(x_{k+3}) \\
 &\quad - 3f_N(x_{k+2}) + 3f_N(x_{k+1}) \\
 &\quad - f_N(x_k)] + [f_N(x_{k+3}) \\
 &\quad - 3f_N(x_{k+2}) + 3f_N(x_{k+1}) \\
 &\quad - f_N(x_k)]| \geq \frac{\varepsilon}{5}\} | \\
 &\leq \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{1}{h_r} |\{k \in I_r : |f(x_{k+3}) - f_N(x_{k+3})| \geq \frac{\varepsilon}{5}\} | \\
 &\quad + \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{1}{h_r} |\{k \in I_r : |-3f(x_{k+2}) \\
 &\quad + 3f_N(x_{k+2})| \geq \frac{\varepsilon}{5}\} | \\
 &+ \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{1}{h_r} |\{k \in I_r : |3f(x_{k+1}) - 3f_N(x_{k+1})| \geq \frac{\varepsilon}{5}\} | \\
 &\quad + \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{1}{h_r} |\{k \in I_r : |f(x_k) - f_N(x_k)| \geq \frac{\varepsilon}{5}\} | \\
 &\quad + \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{1}{h_r} |\{k \in I_r : |f_N(x_{k+3}) - 3f_N(x_{k+2}) \\
 &\quad + 3f_N(x_{k+1}) - f_N(x_k)| \geq \frac{\varepsilon}{5}\} |. \\
 &= 0 + 0 + 0 + 0 + 0 = 0.
 \end{aligned}$$

Corollary 3. The set of functions that map quasi Cauchy sequences to lacunary statistically  $\delta^2$  quasi Cauchy sequences in  $A$  is complete in the set of continuous functions on  $A$ .



### ACKNOWLEDGMENTS

A part of this study is to be presented in the 15th International Conference of Numerical Analysis

and Applied Mathematics, ICNAAM 2017, 25-30 September 2017, The MET Hotel, Thessaloniki, Greece.

### REFERENCES

- [1] H. Cakalli, "Lacunary statistical convergence in topological groups", *Indian J. Pure Appl. Math.*, vol. 26 no. 2, pp. 113-119, 1995.
- [2] H. Cakalli, "Sequential definitions of compactness", *Appl. Math. Lett.* vol. 21 no. 6, pp. 594-598, 2008.
- [3] H. Cakalli, "Sequential definitions of connectedness", *Appl. Math. Lett.*, vol. 25 no. 3, pp. 461-465, 2012.
- [4] H. Cakalli, C.G. Aras, and A. Sonmez, "Lacunary statistical ward continuity", *AIP Conf. Proc.*, vol. 1676, 020042, 2015. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4930468>
- [5] H. Cakalli, and H. Kaplan, "A variation on lacunary statistical quasi Cauchy sequences", *Commun.Fac.Sci.Univ.Ank.Series A1*, vol. 66, no. 2, pp. 71-79, 2017.
- [6] J.A. Fridy, and C. Orhan, "Lacunary statistical convergence", *Pacific J. Math.*, vol. 160 no. 1, pp. 43-51, 1993.
- [7] J.A. Fridy, and C. Orhan, "Lacunary statistical summability", *J. Math. Anal. Appl.*, vol. 173 no. 2, pp. 497-504, 1993.

	<b>SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ</b> <b>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</b>		
	e-ISSN: 2147-835X Dergi sayfası: <a href="http://dergipark.gov.tr/saufenbilder">http://dergipark.gov.tr/saufenbilder</a>		
	<u>Geliş/Received</u> 25-03-2017 <u>Kabul/Accepted</u> 11-09-2017	<u>Doi</u> 10.16984/saufenbilder.300635	

**Farklı Mevsimlerde Yetiştirilen Kafkas (*Apis mellifera caucasica*), İtalyan (*Apis mellifera ligustica*) Irkı ve Anadolu Arısı Ege Ekotipi (*Apis mellifera ataloliaca*) Ana Arıların Bazı Feromon Miktarlarının Belirlenmesi**

Aytül Uçak Koç<sup>1</sup>

**ÖZ**

Bu çalışmada, bal arılarında mandibular feromonlar üzerine ana arı genotipi ve yetiştirme mevsiminin etkileri belirlenmiştir. Bu amaçla, üç farklı dönemde (Nisan, Haziran ve Eylül) Kafkas ırkı, İtalyan ırkı ve Anadolu arısı Ege ekotipi ana arılar yetiştirilmiştir. Yumurtlamaya başladıktan sonraki 8-10. günlerde çiftleştirme kutularından toplanan ana arıların mandibular bezlerindeki 9-oksodekanoik asit (9 ODA), 9-hidroksidekanoik asit (9 HDA), metil-p-hidroksibenzoat (HOB) ve 4-hidroksi-3-metil-oksi-feniletanol (HVA) miktarları gaz kromatografisi (GC) ile belirlenmiştir. Araştırma sonuçlarına göre; 9 ODA ve 9 HDA miktarları üzerine ana arı genotipinin etkisi önemli ( $P<0.01$ ), ancak, yetiştirme mevsiminin etkisi önemsiz ( $P>0.05$ ) bulunmuştur. HOB ve HVA bakımından ise, yetiştirme mevsimi, genotip ve mevsim\*genotip interaksiyon etkileri önemli ( $P<0.01$ ) bulunmuştur. Kafkas ırkı, Ege ekotipi ve İtalyan ırkında 9 ODA miktarı sırasıyla;  $76.35\pm 5.71$   $\mu\text{g}$ ,  $70.76\pm 4.92$   $\mu\text{g}$  ve  $148.96\pm 4.63$   $\mu\text{g}$ , 9 HDA miktarları yine sırasıyla  $26.34\pm 3.67$   $\mu\text{g}$ ,  $30.38\pm 3.16$   $\mu\text{g}$  ve  $73.61\pm 2.98$   $\mu\text{g}$  olarak belirlenmiştir. HOB ve HVA miktarları ise; Kafkas ırkında  $5.87\pm 0.61$  ve  $0.77\pm 0.15$   $\mu\text{g}$ ; Ege ekotipinde  $5.15\pm 0.50$  ve  $1.05\pm 0.13$   $\mu\text{g}$  İtalyan ırkında ise  $7.47\pm 0.52$  ve  $1.74\pm 0.14$   $\mu\text{g}$  olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak, bu çalışmada mandibular ana arı feromonlarının genotip ve mevsime bağlı olarak değiştiği saptanmıştır.

**Anahtar kelimeler:** 9-ODA-HOB-HVA-9-HDA, mevsim, ana arı, genotip

**Determining the Amount of Some Pheromones of Anatolian Honeybee Aegean Ecotype (*Apis mellifera ataloliaca*), Caucasian (*Apis mellifera caucasica*) and Italian (*Apis mellifera ligustica*) Queens Reared in Different Seasons**

**ABSTRACT**

In this study, the effects of queen genotype and breeding season on the amount of mandibular pheromone in honeybees were determined. For this purpose, in three different seasons (April, June and September), Caucasian, Italian and Aegean ecotype of Anatolian honeybee queens was reared. 9-oxodec-2-enoic acid (9 ODA), 9-hydroxydec-2-enoic acid (9 HDA), methyl p-hydroxybenzoate (HOB) and 4-hydroxy-3-methyloxphenyethanol (HVA) quantities in the mandibular glands of the queens collected from nucs after

<sup>1</sup> Sorumlu Yazar / Corresponding Author

Adnan Menderes Üniversitesi, Koçarlı Meslek Yüksekokulu, Güney Kampüsü, 09100, Aydın, Türkiye  
[aucak@adu.edu.tr](mailto:aucak@adu.edu.tr)

8-10 days from they start laying eggs were determined by GC instruments. According to the results of this study, the effect of the queen genotype on the amount of 9 ODA and 9 HDA was determined to be significant ( $P<0.01$ ), however, the effect of queen rearing season was not significant ( $P>0.05$ ). In terms of HOB and HVA, the effects of queen rearing season, genotypes and season \* genotype interactions were detected to be significant ( $P<0.01$ ). In Caucasian, Aegean ecotype and Italian races, the amount of 9 ODA were  $76.35 \pm 5.71 \mu\text{g}$ ,  $70.76 \pm 4.92 \mu\text{g}$  and  $148.96 \pm 4.63 \mu\text{g}$ ; the amounts of HDA were  $26.34 \pm 3.67 \mu\text{g}$ ,  $30.38 \pm 3.16 \mu\text{g}$  and  $73.61 \pm 2.98 \mu\text{g}$ , respectively. The amounts of HOB and HVA were determined to be  $5.87 \pm 0.61$  and  $0.77 \pm 0.15 \mu\text{g}$  in Caucasian;  $5.15 \pm 0.50$  and  $1.05 \pm 0.13 \mu\text{g}$  in the Aegean ecotype and  $7.47 \pm 0.52$  and  $1.74 \pm 0.14 \mu\text{g}$  in Italian races, respectively. In conclusion, in this study, it was determined that the mandibular pheromones of queen bees were differed depending on genotype and season.

**Keywords:** 9-ODA-HOB-HVA-9-HDA, season, queen honeybee, genotype

## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Sosyal böcekler arasında önemli iletişim yollarından biri olan feromonlar [1] dış salgı bezlerinden salgılanan, aynı türün bireyleri tarafından algılanıp, davranışsal ve fizyolojik olarak değişim meydana getiren bileşiklerdir [2]. Balarısı kolonisinde sosyal organizasyonunu sağlayan başlıca faktör ana arının ürettiği feromonlar ve bu feromonların kolonide dağılımını sağlayan biyofiziksel mekanizmalardır. Ana arı vücudunun baş, göğüs, karın bez ve bazı bölümlerinden ürettiği ve vücut dışına yaydığı çok sayıda bileşik olduğu bazı araştırmacılar tarafından bildirilmiştir [3], [4], [5]. İşçi arılara çekici gelen ana arı bileşikleri, ana arının etrafında bir grup işçi arının toplanmasını sağlar. Bu topluluğa ana arı maiyeti ya da ana arı heyeti denmektedir. Ana arıyı kabul eden ilk grup arı, koloninin diğer bireylerine feromonları aktarmada anahtar bir rol oynar ([6]-[8]).

Ana arı feromonlarıyla ilgili çalışmalar 1960'lı yıllarda başlamıştır. O yıllarda yapılan çalışmalarda, 9-oksodekanoik asitin (9 ODA) ana arının başlıca mandibular feromonu olduğu ve kolonideki fonksiyonel rolleri tanımlanmıştır [9]. Daha sonra, ana arının mandibular bezlerinden salgılanan 9-ODA'dan başka, 9-ODA'nın 2 enantiyameri (R) ve (S)- 9 hidroksidekanoik asit (9 HDA) ile metilhidroksibenzoat (HOB) ve 4-hidroksi-3-metiloksifeniletanol (HVA) adlı dört bileşik belirlenmiş ve 9-ODA ile birlikte sinerjik etkiye sahip olduğu saptanmıştır [10]. Ana arı mandibular feromonlarının, koloni içinde ana arıdan işçi arılara ve işçi arılardan diğer işçi arılara anten, vücut teması ve beslenme vasıtasıyla aktarıldığı Naumann [11] tarafından bildirilmiştir. Daha sonraki yıllarda, ana arının

baş, göğüs ve karından metil oleat, koniferil alkol, palmitil alkol ve linolenik asit adlı dört bileşenin daha salgılandığı, bunların önceki belirlenen 5 bileşik ile sinerjik etkiye sahip olduğu ve toplam dokuz bileşimin ana arı maiyet feromonlarını oluşturduğu bildirilmiştir [8]. Ana arı feromonları, işçi arılarda çeşitli fizyolojik ve davranışsal değişikliklere yol açarak, ana arının üreme üstünlüğünün korunması ve sosyal hiyerarşinin kurulması sonucu koloninin öz dengesini sağlar. Bu bileşenler işçi arı uyumunun sürdürülmesi, ana arı yetiştirme davranışının baskılanması, işçi arıların yumurtalık gelişiminin engellenmesi ve işçi arı aktivitelerinin (temizlik, petek yapımı, savunma, nektar ve polen toplama ve yavru yetiştirme vb) uyarılmasında etkilidir. Ana arı yaşlandığında, hastalandığında (ana arı feromonu azalır) ya da öldüğünde (ana arı feromonu yok olur) işçi arılar 12-24 saat içinde genç larvalardan ana arı yetiştirmeye başlar [12]. Yumurtlayan bir ana arının yaklaşık olarak 200  $\mu\text{g}$  9 ODA, 80  $\mu\text{g}$  HDA, 20  $\mu\text{g}$  HOB ve 2  $\mu\text{g}$  HVA salgıladığı bildirilmiştir [13]. Ana arı feromonlarının miktarı ana arının yaşına [13], çiftleşme durumuna ([14]-[16]) mevsime [17], koloninin işçi arı popülasyonuna [18] gibi birçok faktöre bağlıdır. En önemlilerinden biri de ana arının ırkı olup ırklara göre ana arı feromon düzeyleri de değişmektedir [16].

Türkiye, dünyada ekonomik özellikleri bakımından en önemli dört Avrupa bal arısı içinde yer alan Kafkas arısının yayılma alanı içindedir. Kökeni Orta Kafkasların yüksek vadileri olan Kafkas arısı, ülkemizde Kuzeydoğu Anadolu'nun sert iklim koşullarına adapte olmuş, gerek bal tüketiminin az olması gerekse petek üzerinde sessiz ve sakin oluşu gibi birçok özelliği

nedeniyle ülkemizde tercih nedeni olmuştur. Bunların dışında Ege Bölgesi'nin güneyinde Akdeniz ikliminin egemen olduğu coğrafyada gerek yerli gerekse yabancı araştırmacıların yaptığı çalışmalarda farklı üreme deseni, morfolojik, fizyolojik ve davranış özellikleri gösteren genotipin varlığı konusunda görüş birliği vardır. Muğla arısı olarak da bilinen Anadolu arısı Ege ekotipi, özellikle yavru yetiştirme gücü ve bal verimi bakımından farklı bir populasyon olarak tanımlanmıştır ([19]-[26]). Dünyada en önemli arı ırklarının başında gelen İtalyan ırkı, uysallığı ve yüksek bal verimi ile dünyada tanınmış, son yüzyıl içinde büyük bir yayılma göstermiştir. İtalyan arısı ülkemize 1990'lı yıllarda ticari bir firma tarafından getirilmiş ve ilk kez Akdeniz Bölgesinde denenmiştir. Resmi kanallardan ise, Ege Tarımsal Araştırma Enstitüsü tarafından 2000 yılında, bir proje kapsamında getirilerek bölge arıcılarına dağıtılmıştır.

Bu çalışma ile Türkiye arıcılığında önemli yeri olan Kafkas ırkı (*Apis mellifera anatoliaca*), Anadolu arısı Ege ekotipi (*Apis mellifera anatoliaca*) ve İtalyan ırkı (*Apis mellifera ligustica*) ana arılar, üç farklı dönemde (Nisan-Haziran-Eylül) yetiştirilerek mandibular feromon (9 ODA, 9 HDA, HOB ve HVA) miktarları belirlenmiştir.

## 2. METOTLAR (METHODS)

Bu çalışma, 2014 yılının Nisan-Haziran-Eylül aylarında aşılama yöntemi ile yetiştirilen Kafkas, İtalyan ırkı ve Anadolu arısı Ege ekotipi ana arılar ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmaya materyal olan Kafkas damızlık kolonileri, Artvin-Borçka-Camili Havzası'nda TEMA Vakfı ve bazı kamu kurumlarının da desteği ile Kafkas arısını koruma amacı ile başlatılan "Saf Kafkas Ana Arı Yetiştirme" projesinden sağlanan Kafkas ana arı ile oluşturulmuştur. 12.12.2004 tarihinde Kafkas arısı tescili 25668 sayılı resmi gazetede 2004-39 nolu tebliğ ile yayınlamıştır. İtalyan damızlık kolonileri ise, İsrail'de "Tsrifin Bee Research Center" adlı Araştırma Merkezi'nden sağlanan yapay tohumlanmış ana arı ile oluşturulmuştur. Anadolu arısı Ege ekotipi ana arıları Adnan Menderes Üniversitesi Ziraat Fakültesi arılığında uzun yıllardır birçok çalışmaya da materyal sağlamış yapay tohumlama ile oluşturulmuş damızlık kolonilerden sağlanmıştır ([26]-[31]). Aşılama yöntemi ile yetiştirilen ana arılar yumurtlamaya başladıktan sonraki 8-10. gününde

her genotipten 10 adet ana arı toplanarak ana arı mandibular feromonları (9-ODA-HOB-HVA-9-HDA) belirleninceye kadar -20 °C'de depolanmışlardır.

Analiz öncesi, derin dondurucudan (-20 °C) alınan ana arının başı ayrılarak 200 µl metanol ve 100 µl dekanolik asit (250 ng/µl; iç standart) içinde ekstrakte edilmiştir. Örnekler buz üzerinde soğultularak, cam bir çubuk ile 2 dakika ezilmiş ve santirifüj edilmiştir (4 °C'de 2500 x g 20 dak). Santrifüj sonrası üstte kalan sıvı toplanarak, bu sıvının toplam hacmi belirlenmiştir. Hacmi belirlenen toplam sıvıdan 20 µl örnek ependorf tüpüne alınarak nitrojen akımı altında sıvı kısmı uçurulmuştur. Daha sonra 5 µl BSTFA (bistrimetilsilyltrifluraacetamid) ile türevlendirilmiş ve solüsyon çalkalanarak 40 dakika oda sıcaklığında bekletilmiştir. Bekletilen örnek 100 µl isohexan ile seyreltilmiş, solüsyondan mikro enjeksiyon ile 1 µl çekilerek hızlıca gas kromatograma enjekte edilmiştir (split-splitless inlet, flame ionization dedector ve capillary column; equity-5; 15 m x0.10 mm, 0.10 µm film thickness). Örnekler split moda enjekte edilerek, taşıyıcı gaz olarak kolon akımında 0.52 ml min<sup>-1</sup> de Hidrojen, fırın sıcaklığı 100 °C'ye ayarlanarak, 100 °C'den 200 °C'ye 40°C min<sup>-1</sup> 'de ve 200 °C'den 250 °C'ye 10 °C min<sup>-1</sup> ve 250 °C'de 2 dak tutulmuştur. Ana arı feromonlarının her birinin standard solüsyonları BSTFA ile türevlendirilerek aletin ayarını kalibre etmede kullanılmıştır. HOB, 9-ODA, HVA, 9-HDA tanımlanması ve miktarlarının ölçülmesi sentetik bileşiklerin alıkonulma süresi (retention time) ile belirlenmiştir [32]. Verilerin istatistik olarak değerlendirilmesinde SAS paket programı kullanılmıştır.

## 3. BULGULAR (RESULTS)

Araştırmada, üç farklı mevsimde yetiştirilen Kafkas ırkı, Anadolu arısı Ege ekotipi ve İtalyan ırkı toplam 90 ana arıdan elde edilen verilere uygulanan varyans analizine göre; 9 ODA ve 9 HDA miktarları üzerinde mevsimin etkisi önemsiz, genotiplerin etkileri ise önemli bulunmuştur (P<0.01). HOB ve HVA bakımından ise, mevsim, gonotip ve mevsim\*genotip interaksiyonu önemli bulunmuştur (P<0.01). Farklı mevsimlerde yetiştirilen ana arılara ait 9 ODA, 9 HDA, HOB ve HVA verilerden oluşturulan değerler Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1’de de görüldüğü gibi, Nisan ayında yetiştirilen ana arılarda 9 ODA miktarı İtalyan ırkında  $147.97 \pm 7.99$   $\mu\text{g}$ , Kafkas ırkında  $87.10 \pm 9.06$   $\mu\text{g}$  ve Ege ekotipinde de  $74.99 \pm 7.99$   $\mu\text{g}$  olarak belirlenmiştir. İstatistik olarak önemsiz bulunmasına karşın Haziran döneminde yetiştirilen ana arılarda 9 ODA miktarı her üç genotipte de (Kafkas ırkı;  $71.83 \pm 9.78$   $\mu\text{g}$ ; Ege ekotipi;  $73.78 \pm 8.47$   $\mu\text{g}$  ve İtalyan ırkı;  $139.26 \pm 7.58$   $\mu\text{g}$ ) Nisan döneminde yetiştirilen ana arılara göre azalmıştır. Eylül döneminde ise 9 ODA miktarı Haziran ayına göre Kafkas ırkında ( $70.11 \pm 10.72$   $\mu\text{g}$ ) ve Ege ekotipinde ( $63.52 \pm 9.06$   $\mu\text{g}$ ) azalırken, İtalyan ırkında ( $159.72 \pm 8.47$   $\mu\text{g}$ ) artmıştır. Her üç dönemde de yetiştirilen Kafkas ırkı ( $76.35 \pm 5.71$   $\mu\text{g}$ ) ve Ege ekotipi ana arıları ( $70.76 \pm 4.92$   $\mu\text{g}$ ) 9 ODA bakımından birbirine benzer, İtalyan ırkı ( $148.96 \pm 4.63$ ) ise her iki genotipten de farklı bulunmuştur ( $P < 0.01$ ).

Bu çalışmada 9 HDA bakımından genotipler arasında farklar önemli bulunmuştur ( $P < 0.01$ ). Nisan grubunda 9 HDA miktarı Kafkas ırkı, Ege ekotipi ve İtalyan ırkı ana arılarda sırasıyla;  $23.82 \pm 5.82$   $\mu\text{g}$ ,  $26.98 \pm 5.14$   $\mu\text{g}$ ,  $67.80 \pm 5.14$   $\mu\text{g}$  olarak belirlenmiştir. Haziran döneminde ise 9 HDA değerleri (Kafkas ırkı;  $22.64 \pm 6.30$ , Ege ekotipi;  $27.48 \pm 5.45$ , İtalyan ırkında  $73.82 \pm 4.88$

$\mu\text{g}$ ) Nisan ayındaki değerler ile benzerlik göstermiştir. Yine Eylül döneminde yetiştirilen ana arılarda da 9 HDA değerleri (Kafkas ırkı;  $32.55 \pm 6.90$ , Ege ekotipi;  $36.69 \pm 5.83$ , İtalyan ırkı;  $79.20 \pm 5.45$   $\mu\text{g}$ ) diğer iki döneme benzer bulunmuştur. Her üç dönemde de yetiştirilen Kafkas ırkı ( $26.34 \pm 3.67$   $\mu\text{g}$ ) ve Ege ekotipi ana arıları ( $30.38 \pm 3.16$   $\mu\text{g}$ ) 9 HDA bakımından birbirine benzer, İtalyan ırkı ( $73.61 \pm 2.98$   $\mu\text{g}$ ) ise her iki genotipten de farklı bulunmuştur ( $P < 0.01$ ).

HOB miktarları bakımından mevsimler arasında farklar önemli bulunmuştur ( $P < 0.05$ ). HOB değerleri genel olarak Nisan döneminde ( $1.72 \pm 1.04$ ,  $3.86 \pm 0.77$ ,  $5.82 \pm 0.77$ ), Haziran ( $4.69 \pm 0.95$ ,  $6.93 \pm 0.88$ ,  $6.86 \pm 0.88$ ) ve Eylül dönemine ( $11.20 \pm 1.56$ ,  $5.12 \pm 0.95$ ,  $9.73 \pm 1.04$ ) göre daha düşüktür. HOB miktarı bakımından Nisan ve Haziran döneminde yetiştirilen üç genotipteki ana arılar birbirine benzer iken, Eylül döneminde yetiştirilen ana arılarda Kafkas ve İtalyan ırkı birbirine benzer, Ege ekotipi ise bu ikisinden farklı ve önemli bulunmuştur ( $P < 0.05$ ). En yüksek HVA miktarı Haziran döneminde İtalyan ırkı ana arılarda  $3.12 \pm 0.24$   $\mu\text{g}$ , en düşük HVA miktarı da  $0.39 \pm 0.24$   $\mu\text{g}$  ile Eylül dönemindeki İtalyan ırkı ana arılardan elde edilmiştir.

Tablo 1. Yetiştirme mevsimine göre ana arıların feromon miktarları,  $\mu\text{g}$  ( Pheromone amounts of queen bees according to queen rearing season,  $\mu\text{g}$ )

Mevsimler	Genotip	9 ODA	9 HDA	HOB	HVA
İlkbahar (Nisan)	Kafkas ırkı (n=10)	$87.10 \pm 9.06^{Aa}$	$23.82 \pm 5.82^{Aa}$	$1.72 \pm 1.04^a$	$0.51 \pm 0.22^a$
	Ege ekotipi (n=10)	$74.99 \pm 7.99^{Aa}$	$26.98 \pm 5.14^{Aa}$	$3.86 \pm 0.77^a$	$0.58 \pm 0.21^a$
	İtalyan ırkı (n=10)	$147.97 \pm 7.99^{Bb}$	$67.80 \pm 5.14^{Bb}$	$5.82 \pm 0.77^a$	$1.72 \pm 0.24^b$
	Genel(n=30)	$103.43 \pm 8.34$	$39.53 \pm 5.36$	$3.80 \pm 0.86$	$1.66 \pm 0.23$
Yaz (Haziran)	Kafkas ırkı (n=10)	$71.83 \pm 9.78^{Aa}$	$22.64 \pm 6.30^{Aa}$	$4.69 \pm 0.95^a$	$1.37 \pm 0.27^a$
	Ege ekotipi (n=10)	$73.78 \pm 8.47^{Aa}$	$27.48 \pm 5.45^{Aa}$	$6.93 \pm 0.88^a$	$1.62 \pm 0.27^a$
	İtalyan ırkı (n=10)	$139.26 \pm 7.58^{Bb}$	$73.82 \pm 4.88^{Bb}$	$6.86 \pm 0.88^a$	$3.12 \pm 0.24^b$
	Genel(n=30)	$95.10 \pm 8.61$	$41.31 \pm 5.55$	$6.16 \pm 0.90$	$2.05 \pm 0.26$
Sonbahar (Eylül)	Kafkas ırkı (n=10)	$70.11 \pm 10.72^{Aa}$	$32.55 \pm 6.90^{Aa}$	$11.20 \pm 1.56^b$	$0.44 \pm 0.27^a$
	Ege ekotipi (n=10)	$63.52 \pm 9.06^{Aa}$	$36.69 \pm 5.83^{Aa}$	$5.12 \pm 0.95^a$	$0.97 \pm 0.24^a$
	İtalyan ırkı (n=10)	$159.72 \pm 8.47^{Bb}$	$79.20 \pm 5.45^{Bb}$	$9.73 \pm 1.04^b$	$0.39 \pm 0.24^a$
	Genel(n=30)	$97.80 \pm 9.42$	$49.48 \pm 6.06$	$8.71 \pm 1.18$	$0.60 \pm 0.25$
Genel	Kafkas ırkı (n=10)	$76.35 \pm 5.71^A$	$26.34 \pm 3.67^A$	$5.87 \pm 0.61^A$	$0.77 \pm 0.15^A$
	Ege ekotipi (n=10)	$70.76 \pm 4.92^A$	$30.38 \pm 3.16^A$	$5.15 \pm 0.1^A$	$1.05 \pm 0.13^A$
	İtalyan ırkı (n=10)	$148.96 \pm 4.63^B$	$73.61 \pm 2.98^B$	$7.47 \pm 0.52^A$	$1.74 \pm 0.14^A$

a, b:  $P < 0.05$

A, B:  $P < 0.01$

#### 4. TARTIŞMA VE SONUÇ (DISCUSSION AND CONCLUSION)

Balarısı kolonisinde sosyal organizasyonunu sağlayan başlıca faktörlerden biri ana arının ürettiği feromonlar ve bu feromonların kolonide dağılımını sağlayan biyofiziksel mekanizmalardır. Ana arılarda mandibular bez feromonları üzerinde ana arının genotipi, yaşı, çiftleşme durumu, yumurtlama süresi, bulunduğu kolonideki işçi arı popülasyonu gibi birçok faktör etkilidir. Ayrıca, feromonları oluşturan kimyasal bileşiklerin karmaşık yapısı, bağlamsal ilişkisi ve sinerjik olmaları, tanımlanmalarını ve fonksiyonlarının net olarak ortaya konmasını zorlaştırmaktadır. Bunlara ek olarak feromonların belirlenmesinde kullanılan yöntem ve aletlerin de bu sonuçlar üzerinde etkili olduğu düşünülmektedir. Bu nedenle önceki araştırma sonuçları ile bu çalışmada elde edilen sonuçların karşılaştırılması çok sağlıklı olmayacaktır. Ancak bu çalışmada elde edilen değerlerin literatürdeki yerinin ifade edilmesi açısından yine de önceki çalışmalarla tartışılmıştır.

Bu çalışmada genel olarak Kafkas ırkı ( $76.35 \pm 5.71 \mu\text{g}$ ) ve Ege ekotipi ( $70.76 \pm 4.92 \mu\text{g}$ ) ana arıları birbirine benzer, İtalyan ırkı ana arıları ise bu iki genotipten yaklaşık 2 kat daha fazla 9 ODA üretmişlerdir. 9 ODA için bulunan bu değerler literatürde belirtilen değerler içindedir. Ancak bu çalışmada yaklaşık 10 gündür yumurtlayan ana arılar için bildirilen ortalama  $150 \mu\text{g}$  değerinden [13] Kafkas ırkı ve Ege ekotipi oldukça düşük değerlere sahip olmuştur. Yapılan birçok çalışmada 9 ODA miktarında varyasyonun oldukça geniş olduğu belirlenmiştir ([10], [11], [13], [14], [15], [17], [18], [33]). Örneğin bir çalışmada İtalyan arısında 23 günlük yaşta çiftleşmemiş ana arılarda nisan ayında  $117.8 \mu\text{g}$ , eylül ayında  $220 \mu\text{g}$ , aralık ayında  $458.5 \mu\text{g}$ , haziran ayında  $925.3 \mu\text{g}$  olarak belirlenmiştir [17]. Apsagaite ve Skirkevicus [16], 9 ODA miktarını Karniyol ırkı sekiz günlük yaşta ana arıda  $84.00 \pm 11.50 \mu\text{g}$ , 2 yaşındaki Kafkas ırkı ana arıda ise  $118.27 \pm 37.38 \mu\text{g}$  olarak belirlemişlerdir. Crewe ve Velthuis [15], ana arı genotipi ve yaşı belirtilmeyen ama yumurtlayan bir ana arıda 9 ODA miktarını  $71 \mu\text{g}$  olarak belirlemiştir. Nauman ve ark. [11], çiftleşmiş İtalyan arısında 9 ODA miktarını  $12-400 \mu\text{g}$  arasında değiştiğini, Pankiw ve ark. [13], 2 haftalık çiftleşmemiş İtalyan ana arılarda  $108.0 \pm 15.0 \mu\text{g}$ , 1 ve 2

yaşındaki İtalyan ana arılarda ise  $207.5 \pm 10.6 \mu\text{g}$  olduğunu bildirmişlerdir.

Bu çalışmada, 9-HDA miktarları her üç genotip için Pankiw ve ark., [13]'nın yumurtlayan ana arı için belirlediği değerden ( $80 \mu\text{g}$ ) ve Maissonnasse ve ark. [32]'nin 15 günlük yaşta çiftleşmemiş ana arılarda belirlediği değerden ( $150 \pm 34 \mu\text{g}$ ) düşüktür. Bu çalışmada HOB ve HVA değerleri yine Pankiw ve ark., [13]'nin yaşı belirtilmeyen yumurtlayan bir ana arı için belirlediği (HOB için  $20 \mu\text{g}$  ve HVA için  $2 \mu\text{g}$ ) değerden daha düşüktür.

Türkiye 7 milyon dolayındaki koloni varlığı ile Dünya'nın önemli bir arıcılık ülkesidir. Ülkede 1980'li yıllardan itibaren ticari ana arı kullanımını yaygınlaştırmak amacıyla ana arı yetiştiriciliği desteklenmektedir. Türkiye'de başta Kafkas ırkı (*Apis mellifera caucasica*) olmak üzere Muğla arısı olarak da bilinen Anadolu arısı Ege ekotipi (*Apis mellifera anatoliaca*) ve diğer yerel arı ekotipleri ile üniversiteler ve ilgili araştırma kurumlarında morfolojik, fizyolojik ve davranış özellikleri ve ana arı niteliklerine ilişkin çok sayıda çalışma yapılmıştır ([34]-[55]). Ancak ana arı kabulü ve ana arı kabulünde önemli bir faktör olan ana arı feromonları ile ilgili çalışmalar yapılamamıştır. Teknik arıcılıkta, ana arıyı kontrollü bir şekilde yetiştirmenin önemli olduğu kadar, bu ana arıları yeni kolonilere kabul ettirmek de önemlidir. Genç yumurtlayan ana arıların yeni koloniye kabulünde; ana arı tarafından [44] salgılanan feromonların etkili olduğu bildirilmiştir ([3], [8], [10], [56]-[59]). Bu çalışmada Ege, Kafkas ve farklı zamanlarda araştırma ve yetiştirme amacıyla ülkeye getirilen İtalyan ırklarına mandibular bez feromonlarına ilişkin bilgiler üretilmiş ve ileride yapılacak çalışmalara temel oluşturmuştur.

#### TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışmanın finansal kaynağı için KOMYO 14001 No'lu projeye destek veren Adnan Menderes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonuna teşekkür ederim.

#### KAYNAKÇA

- [1] L. Bortolotti and C. Costa, "Chemical communication in the honeybee Society, in: Neurobiology of chemical communication", Boca Raton, FL, MA: Mucignat, C.& Caretta Ed. Taylor & Francis Group, 2014.


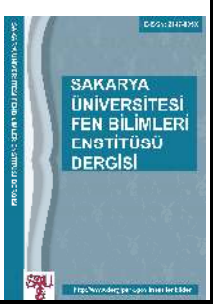
- [2] J. Free, "Pheromones of Social Bees," Cambridge, Chapman and Hall Lmt. 11 New Fetter Lane, London EC4P4EE, Printed Great Britain at the University Press, pp. 218 , 1987.
- [3] M. Breed, "Individual recognition and learning of queen odors by worker honeybees," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, , no. 78, pp. 2635–2637, 1981.
- [4] R. Moritz and R. Crewe, "The volatile emission of honeybee queens (*Apis mellifera* L)," *Apidologie*, no. 22, pp. 205-212, 1988.
- [5] M. D. Breed and T. M. Stiller, "Honey bee, *Apis mellifera*, nest mate discrimination: hydrocarbon effects and the evolutionary implications of comb choice," *Animal Behaviour*, vol. 43, pp. 875–883, 1992.
- [6] K. N. Slessor, G. S. King, L. A. Kaminski, J. S. Borden and M. L. Winston, "Semiochemical basis for retinue response to queen honey bees," *Nature*, no. 332, pp. 354–356, 1988.
- [7] R. F. Moritz and R. M. Crewe, "Chemical signals of queens in kin recognition of honeybees (*Apis mellifera* L.)," *Journal of Comparative Physiology A*, no. 164, pp. 83–89, 1988.
- [8] C. I. Keeling, K. N. Slessor, H. A. Higo and M. L. Winston, "New components of the honey bee (*Apis mellifera* L.) queens retinue pheromone," *Proceedings of the National Academy of Sciences (USA)*, vol. 100, pp. 4486–4491, 2003.
- [9] J. L. E. Barbier, "Chemical structure of the Royal substance of the queen bee (*Apis mellifera* L.)," *CR Acad Sci Ser III Sci Vie*, no. 251, pp. 1131-1135, 1960.
- [10] K. N. Slessor, L. A. Kaminski, M. L. Winston and G. S. King, "Semiochemicals of the honeybee queen mandibular glands," *J.Chem. Ecol.*, no. 16, pp. 851-860, 1990.
- [11] K. Naumann, "Grooming behaviors and the translocation of queen mandibular gland pheromone on worker honey bees (*Apis mellifera* L.)," *Apidologie*, no. 22, pp. 523-531, 1991.
- [12] K. Naumann, K. N. Slessor and M. L. Winston, "Movement of honey bee (*Apis mellifera* L.) queen mandibular gland pheromone in populous and unpopulous colonies," *Journal of Insect Behavior*, vol. 6, pp. 211-213, 1993.
- [13] T. Pankiw, M. L. Winston, E. Plettner, K. N. Slessor, J. S. Pettis and J. O. Taylor, "Mandibular gland components of European and Africanised honey bee queens (*Apis mellifera* L.)," *Journal of Chemical Ecology*, no. 22, pp. 605-615, 1996.
- [14] J. Pain, M. Barbier and B. Roger, "Dosages individuels des acides ceto-9-decene-2oique et hydroxyl-10-decene-2oique dans les tetes des reines et des ouvrieres d'abeilles," *Ann. Abeille.*, no. 10, pp. 45-52, 1967.
- [15] R. M. Crewe and H. M. Velthuis, "False queens:a consequence of mandibular gland signals in worker bees," *Naturwissenschaften*, no. 65, pp. 467-469, 1980.
- [16] V. Apsogaita and A. Skirkevicius, "Content of (E)-9-Oxo-2-Decenoic acid in pheromones of honeybee (*Apis mellifera* L.) queens," *Pheromones*, no. 6, pp. 27-32, 1999.
- [17] J. Pain, B. Roger and J. Theurkauff, "Sur l'existence d'un cycle annuel de la production de pheromone (acide ceto-9-decene-2-oique) chez les reines d'abeilles (*Apis mellifera ligustica* Spinola), Paris, France. Comptes Rendus des Seances de LAcademie de Science, 1972.
- [18] R. Boch, D. A. Shearer and J. C. Young, "Honeybee pheromones: field tests of natural and artificial queen substance," *J. Chem. Ecol.*, no. 1, pp. 133-148, 1975.
- [19] M. Doğaroğlu, "Türkiye'de yetiştirilen önemli arı ırk ve tiplerinin Çukurova Bölgesi koşullarında performanslarının karşılaştırılması," *Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yıllığı*, vol. 13, no. 3-4, pp. 46-60, 1982.
- [20] M. Doğaroğlu, M. Özder and C. Polat, "Türkiye'de önemli bal arısı (*Apis mellifera* L.) ırk ve ekotiplerinin Trakya koşullarında performanslarının karşılaştırılması," *Doğa Tr. J. of Veterinary and Animal Sciences*, vol. 16, pp. 403-414, 1992.
- [21] Ç. Fıratlı and E. Budak, "Türkiye'de çeşitli kurumlarda yetiştirilen ana arılar ile oluşturulan bal arısı *Apis mellifera* L. kolonilerinin fizyolojik morfolojik ve

- davranış özellikleri," A.Ü. Ziraat Fakültesi, Yayın No:1390., Ankara, 1994.
- [22] E. Akyol, Kafkas ve Muğla Arılarının (*Apis mellifera L.*) Saf ve Karşılıklı Melezlerinin Morfolojik. Fizyolojik ve Davranışsal Özelliklerinin Belirlenmesi," Adana: Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, 153s., 1998.
- [23] A. Güler and O. Kaftanoğlu, "Türkiye'de önemli balarısı (*Apis mellifera L.*) ırk ve ekotiplerinin göçer arıcılık koşullarında performanslarının karşılaştırılması," *Tr. J. of Veterinary and Animal Sciences*, vol. 23 , no. Ek Sayı 3, pp. 577-581, 1999.
- [24] H. V. Gençer and M. Karacaoğlu, "Kafkas ırkı (*Apis mellifera caucasica*) Anadolu arısı Ege ekotipi (*Apis mellifera anatoliaca*)'nin karşılıklı melezlerinin Ege bölgesi koşullarında yavru yetiştirme etkinlikleri ve bal verimleri," *Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Tarım Bilimleri Dergisi (J. Agric. Sci.)*, vol.13, no. 1, pp. 61-65., 2003.
- [25] M. Karacaoğlu, "Anadolu arısı Ege ekotipi (*A. m. anatoliaca*) ve İtalyan arısı (*A. m. ligustica*)XEge ekotipi melezi arılarının morfolojik özellikleri," *ADÜ Ziraat Fakültesi Dergisi*, vol. 1, no. 2, pp. 41-46, 2005.
- [26] M. Karacaoğlu, M. Kösoğlu and A. Uçak Koç, "Farklı yöntemlerin Ege ekotipi (*A. m. anatoliaca*) ve Kafkas (*A. m. caucasica*) x Ege melezi bal arılarının arı sütü verimleri üzerine etkileri," *ADÜ Ziraat Fakültesi Dergisi*, vol. 1, no. 1, pp. 29-33, 2004.
- [27] M. Karacaoğlu, H. V. Gençer and A. Uçak Koç, "Ege Bölgesi koşullarında ek beslemenin bal arısı (*Apis mellifera L.*) kolonilerinin yavru üretimi ve bal verimi üzerine etkileri," *Hayvansal Üretim Dergisi*, vol. 44, no. 2, pp. 47-54, 2003.
- [28] A. Uçak Koç and M. Karacaoğlu, "Kafkas (*Apis mellifera caucasica*) İtalyan (*Apis mellifera ligustica*) Irkları ve Anadolu Arısı Ege Ekotipi (*Apis mellifera anatoliaca*) ile Bazı Melezlerinin Ege Bölgesi Koşullarında Koloni Gelişimleri," *VI. Ulusal Zootekni Bilim Kongresi*, Erzurum, 2009.
- [29] A. Uçak Koç and M. Karacaoğlu, "Effects of rearing season on the quality of queen honeybees (*Apis mellifera L.*) raised under the conditions of Aegean region," *Mellifera, Türkiye Arıcılık Dergisi*, vol. 4, no. 7, pp. 34-37, 2004.
- [30] A. Uçak Koç and M. Karacaoğlu, "Anadolu arısı Ege ekotipi (*A. m. anatoliaca*) ana arılarında üreme özellikleri," *ADÜ Ziraat Fakültesi Dergisi*, vol. 2, no. 1, pp. 73-77, 2005.
- [31] A. Uçak Koç and M. Karacaoğlu , " Effects of queen rearing period on reproductive features of Italian (*Apis mellifera ligustica*), Caucasian (*Apis mellifera caucasica*), and Aegean ecotype of Anatolian honey bee (*Apis mellifera anatoliaca*) queens," *Turk. J. Vet. Anim. Sci.*, vol. 35, no. 4, pp. 271-276, 2011.
- [32] A. Maisonnasse, C. Alaux, D. Beslay, D. Crauser, C. Gines, E. Plettner and Y. Le Conte, "New insights into honey bee (*Apis mellifera*) pheromone communication. Is the queen mandibular pheromone alone in colony regulation?," *Frontiers in Zoology*, no. 7, pp. 1-18, 2010.
- [33] C. Butler and P. Paton, "Inhibition of queen rearing by queen honeybees (*Apis mellifera L.*) of different ages," *Proc. R. Entomol. Soc.London, Ser. A*, no. 37, pp. 114-116, 1962.
- [34] M. Doğaroğlu, M. Özder and C. Polat, "Türkiye'de önemli bal arısı (*Apis mellifera L.*) ırk ve ekotiplerinin Trakya koşullarında performanslarının karşılaştırılması," *Doğa Tr. J. of Veterinary and Animal Sciences*, no. 16, pp. 403-414, 1992.
- [35] O. Kaftanoğlu, R. Kumova and Y. Bek, "GAP Bölgesinde çeşitli bal arısı (*Apis mellifera*) ırklarının performanslarının saptanması ve bölgedeki mevcut arı ırklarının ıslahı olanakları," Adana. Ç.Ü. Ziraat Fakültesi Genel Yayın No: 74, 1993.
- [36] Ç. Fıratlı and E. Budak, "Türkiye'de çeşitli kurumlarda yetiştirilen ana arılar ile oluşturulan bal arısı *Apis mellifera L.* kolonilerinin fizyolojik, morfolojik ve davranış özellikleri," A.Ü. Ziraat Fakültesi, Yayın No:1390, Ankara, 1994.
- [37] F. Genç, C. Dülger, A. Dodoloğlu and S. Kutluca, " Kafkas, Orta Anadolu ve Erzurum balarısı (*Apis mellifera L.*) genotiplerinin Erzurum koşullarındaki bazı fizyolojik özelliklerinin karşılaştırılması," *Tr. J. Of Veterinary and Animal Sciences*, vol. 23, no. Ek Sayı 4, pp. 645-650, 1999.



- [38] A. Güler and O. Kaftanoğlu, "Türkiye'de önemli balarısı (*Apis mellifera* L.) ırk ve ekotiplerinin göçer arıcılık koşullarında performanslarının karşılaştırılması," *Tr. J. of Veterinary and Animal Sciences*, vol. 23, no. Ek Sayı 3, pp. 577-581, 1999.
- [39] A. Güler, A. Korkmaz and O. Kaftanoğlu, "Reproductive characteristics of Turkish honeybee (*Apis mellifera* L.) genotypes," *Hayvansal Üretim*, vol.23 ,pp. 113-119, 1999.
- [40] H. V. Gençer and Ç. Fıratlı, "Orta Anadolu ekotipleri (*A. m. anatoliaca*) ve Kafkas ırkı (*A. m. caucasica*) bal arılarının morfolojik özellikleri," *Tr. J.of Veterinary and Animal Sciences*, vol. 23, no. 1), pp. 107-113, 1999.
- [41] M. Karacaoğlu and A. Uçak, "Güney Ege koşullarında farklı dönemlerde yetiştirilen ana arılar ile oluşturulan kolonilerin gelişimi," *III. Ulusal Zootekni Bilim Kongresi*, Ankara., 2002.
- [42] H. V. Gençer, "Overwintering of honey bee queens en mass in reservoir colonies in a temperate climate and its effect on queen performance. *Journal of Apicultural Research*, vol. 42, no. 4, pp. 61-64, 2003.
- [43] M. Karacaoğlu, M. Kösoğlu and A. Uçak Koç, "Farklı yöntemlerin Ege ekotipi (*A. m. anatoliaca*) ve Kafkas (*A. m. caucasica*) x Ege melezi bal arılarının arı sütü verimleri üzerine etkileri," *ADÜ Ziraat Fakültesi Dergisi*, vol. 1, no. 1, pp. 29-33, 2004.
- [44] A. Güler and H. Alpay, "Reproductive characteristics of some honeybee (*Apis mellifera* L.) genotypes," *Journal of Animal and Veterinary Advances*, vol. 4, no. 10, pp. 864-870, 2005.
- [45] H. V. Gençer and M. Karacaoğlu, "Kafkas ırkı (*Apis mellifera caucasica*) ve Kafkas ırkı ile Anadolu arısı-Ege ekotipi (*Apis mellifera anatoliaca*)'nin karşılıklı melezlerinin Ege bölgesi koşullarında yavru yetiştirme etkinlikleri ve bal verimleri," *Yüzüncü Yıl Üniversitesi. Ziraat Fakültesi. Tarım Bilimleri Dergisi (J. Agric. Sci.)*, vol. 13, no.1, pp. 61-65, 2003.
- [46] M. Karacaoğlu, H. V. Gençer, A. Uçak Koç, "Ege Bölgesi koşullarında ek beslemenin bal arısı (*Apis mellifera* L.) kolonilerinin yavru üretimi ve bal verimi üzerine etkileri," *Hayvansal Üretim Dergisi*, vol. 44, no. 2, pp. 47-54., 2003.
- [47] M. Karacaoğlu, "Anadolu arısı Ege ekotipi (*A. m. anatoliaca*) ve İtalyan arısı (*A. m. ligustica*) X Ege ekotipi melezi arılarının morfolojik özellikleri.,» *ADÜ Ziraat Fakültesi Dergisi*, vol. 1, no. 2, pp. 41-46, 2004.
- [48] N. Şahinler and A. Gül, "A study of comparison of Muğla, İtalian and Carniolan bee genotypes in the Hatay region with respect to their physiological and behavioral characteristics," *Ist Eur. Conf. Apidology*, Udine, Italy, 2004.
- [49] M. Karacaoğlu and Uçak Koç A, "Anadolu arısı Ege ekotipi (*A. m. anatoliaca*) ana arılarında üreme özellikleri," *ADÜ Ziraat Fakültesi Dergisi*, vol. 2, no. 1, pp. 73-77, 2005.
- [50] E. Akyol, A. Unalan, H. Yeninar, D. Özkök, C. Öztürk, " An observation study on the effects of queen age on some characteristics of honey bee colonies," *Italian Journal of Animal Sciences*, vol. 7, pp. 19-25, 2008.
- [51] A. Gösterit, M. Kekeçoğlu, Y.Çıkılı, "Yığılca arısının bazı performans özellikleri bakımından Kafkas ve Anadolu bal arısı ırkı melezleri ile karşılaştırılması," *Süleyman Demirel Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, vol. 7, no. 1, pp. 107-114., 2012.
- [52] M. Karacaoğlu and Uçak Koç A, "Kafkas (*A. m. caucasica*), İtalyan (*A. m. ligustica*) ırkları ve anadolu arısı Ege Ekotipi (*A. m. anatoliaca*) ile bazı melezlerinin ege bölgesi koşullarında koloni gelişimleri," *e-TRALLEIS*, no. 1, pp. 28-35, 2013.
- [53] E. Akyol, A. Unalan, H. Yeninar, D. Özkök and C. Öztürk, "Comparison of colony performances of Anatolian, Caucasian and Carniolan honeybee (*Apis mellifera* L.) genotypes in temperate climate conditions," *Italian Journal of Animal Science*, vol. 13, no. 3409, pp. 637-640, 2014.
- [54] A. Uçak Koç, "Effects of altitude and beehive bottom board type on wintering losses of honeybee colonies under subtropical climatic conditions," *Spanish Journal of Agricultural Research*, vol. 12, no. 1, pp. 151-158, 2014.
- [55] A. Uçak Koç and M. Karacaoğlu, "Bal arısı (*Apis mellifera*) ana arılarının ege bölgesi koşullarında farklı yöntemlerle

- kışlatılması," *Tarım Bilimleri Dergisi*, vol. 22, pp. 229-236, 2016.
- [56] R. Boch and R. A. Morse, "Genetic factor in queen recognition odors of honey bees," *Ann. Entomol. Soc. Am.*, vol. 67, p. 709–711, 1982.
- [57] M. D. Breed and T. M. Stiller, "Honey bee, *Apis mellifera*, nestmate discrimination: hydrocarbon effects and the evolutionary implications of comb choice," *Anim. Behav.*, no. 43, p. 875–883, 1992.
- [58] D. C. Gilley, G. DeGrandi-Hoffman and J. H. Hooper, "Volatile compounds emitted by live European honey bee (*Apis mellifera* L.) queens," *Journal of Insect Physiology*, no. 52, p. 520–527, 2006.
- [59] J. W. Rhodes, D. C. Somerville and S. Harden, "Queen honey bee introduction and early survival-effects of queen age at introduction," *Apidologie*, no. 35, pp. 383-388, 2004.
- [60] B. L and C. C, Chemical Communication in the Honeybee Society, in: Neurobiology of chemical communication, 2014.
- [61] S. R. Hoover, C. I. Keeling, M. L. Winston and K. N. Slessor, "The effect of queen pheromones on worker honey bee ovary development," *Naturwissenschaften*, no. 90, pp. 477-480, 2003.
- [62] K. Strauss, H. Scharpenberg, R. M. Crewe, F. Glahn, H. Foth and R. A. Moritz, "The role of the queen mandibular gland pheromone in honey bees (*Apis mellifera*): Honest signal or suppressive agent?," *Behavioural Ecology Sociobiology*, no. 62, pp. 1523–1531, 2008.

	<b>SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ</b> <i>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</i>		
	e-ISSN: 2147-835X Dergi sayfası: <a href="http://dergipark.gov.tr/saufenbilder">http://dergipark.gov.tr/saufenbilder</a>		
	Geliş/Received 12-04-2017 Kabul/Accepted 12-09-2017	Doi 10.16984/saufenbilder.305792	

## Bazı ticari tuz örneklerinde doğal ve yapay radyonüklitlerin aktivite konsantrasyonlarının belirlenmesi

Canel Eke\*<sup>1</sup>

### ÖZ

Bu çalışmanın amacı bazı ticari tuz örnekleri içindeki doğal ve yapay radyonüklitlerin aktivite konsantrasyonlarını HpGe gama spektrometre sistemi kullanarak belirlemektir. Çalışmada 5-rafine edilmiş, 5-rafine edilmemiş, 1-bulaşık makinesi tuzu olmak üzere toplamda 11 adet ticari tuz örneği incelemiştir. Tuz örnekleri içindeki <sup>226</sup>Ra, <sup>232</sup>Th, <sup>40</sup>K and <sup>137</sup>Cs radyonüklitlerinin aktivite konsantrasyonları, radyum eşdeğer aktivitesi, soğurulan gama doz oranı, yıllık etkin doz eşdeğeri, <sup>226</sup>Ra, <sup>232</sup>Th ve <sup>40</sup>K doğal radyonüklitlerin tuz örneklerinin yetişkinlerde yıllık tüketimden gelen etkin doz değeri, iç tehlike indeksi ve dış tehlike indeksi değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen radyum eşdeğer aktivitesi, soğurulan gama doz oranı, yıllık etkin doz eşdeğeri uluslararası raporlarda verilen ortalama değerler ile karşılaştırılmış ve tuz örnekleri için elde edilen değerlerin, uluslararası raporlarda belirtilen ortalama değerlerden düşük olduğu sonucuna ulaşılmıştır. <sup>226</sup>Ra, <sup>232</sup>Th ve <sup>40</sup>K doğal radyonüklitlerin tuz örneklerinin yetişkinlerde yıllık tüketimden gelen etkin doz değeri, uluslararası raporda belirtilen değerden daha yüksektir.

**Anahtar Kelimeler:** Doğal ve yapay radyonüklitler, HpGe gama spektrometre sistemi, Ticari tuz örnekleri

### Determination of activity concentrations of natural and artificial radionuclides in some commercial salt samples

### ABSTRACT

The aim of this study is to determine activity concentrations of natural and artificial radionuclides in some commercial salt samples using HpGe gamma spectrometry system. In this study, a total of 11 commercial salt samples which were 5-refined, 5-unrefined and 1-dishwasher salt samples were examined. The activity levels of <sup>226</sup>Ra, <sup>232</sup>Th, <sup>40</sup>K and <sup>137</sup>Cs radionuclides, radium equivalent activity, absorbed dose rate, annual effective dose equivalent, annual effective dose values of <sup>226</sup>Ra, <sup>232</sup>Th and <sup>40</sup>K from ingestion of salt samples for adults, internal hazard index and external hazard index were calculated in salt samples. The obtained radium equivalent activity, absorbed gamma dose rate, annual effective dose equivalent were compared with the average values given in the international reports and it was concluded that the values of the salt samples were lower than the average values stated in the international reports. Annual effective dose values of <sup>226</sup>Ra, <sup>232</sup>Th and <sup>40</sup>K from ingestion of salt samples for adults are higher than average values given in the international report.

**Keywords:** Natural and artificial radionuclides, HpGe gamma spectrometry, Commercial salt samples

\* Sorumlu Yazar / Corresponding Author

<sup>1</sup> Akdeniz Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Matematik ve Fen Bilimleri Eğitimi Bölümü, Fizik Eğitimi Anabilim Dalı, 07058, Antalya, Türkiye

## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Doğal ve yapay radyonüklitler sonucunda iyonlaştırıcı radyasyona maruz kalınmaktadır. İyonlaştırıcı radyasyon, kozmik ışınlardan, havadan, yiyeceklerden ve binaların yapı malzemeleri gibi birçok şekilde ortaya çıkarak insanları etkilemektedir [1].  $^{238}\text{U}$  ve bozunum ürünleri,  $^{232}\text{Th}$  ve bozunum ürünleri ve  $^{40}\text{K}$  doğal radyonüklitler olup; havada, toprakta ve suda değişik seviyelerde bulunarak çevresel radyoaktivitenin temel kaynaklarını oluştururlar [2]. Toprakta bulunan doğal radyonüklitlerin bozunumu sırasında insanları etkileyecek olan gama-beta radyasyon alanı oluşur. İnsan vücudu karasal ortamda bulunan doğal radyonüklitlerden gelen radyasyona maruz kalmakta olup, bu radyonüklitler insan vücudu içinde de bulunarak çeşitli organları alfa, beta ve gama ışınları ile radyasyona maruz bırakmaktadır. Karasal radyonüklitler toprakta iz miktarda bulunur ve aktivite konsantrasyonları toprağın yapısına ve kökenine göre farklılık göstermektedir [2]. Doğal radyonüklitlerin yarı ömürleri  $^{238}\text{U}$  ( $t_{1/2}=4.468 \times 10^9$  yıl),  $^{232}\text{Th}$  ( $t_{1/2}=1.4 \times 10^{10}$  yıl),  $^{40}\text{K}$  ( $t_{1/2}=1.248 \times 10^9$  yıl) [3], Dünya'nın yaşı ile karşılaştırıldığında, bozunum ürünleri hala yeryüzünde bulunabilir [6].

Uranyum ve Toryum bozunum serisindeki bozunum ürünleri ile radyoaktif dengede olduğu varsayılmaz.  $^{238}\text{U}$  ile  $^{234}\text{U}$  nüklitleri daha küçük yarı ömürlü  $^{234}\text{Th}$  ve  $^{234}\text{Pa}$  nüklitlerine bozunumundan dolayı  $^{238}\text{U}$  ile  $^{234}\text{U}$  nüklitlerinin radyoaktif dengede olduğu varsayılır. Bozunum sürecinde bozunan radyonüklitlerin bazıları kaynak malzemedan çevreye yayılabilir. Bu durumda toprakta bulunan  $^{238}\text{U}$  miktarı azalırken, nehirlerde ve denizlerde  $^{234}\text{U}$  miktarı artar [2].  $^{238}\text{U}$  nüklitinin bozunum serisinde  $^{234}\text{U}$  ( $t_{1/2} \approx 246000$  yıl) ve  $^{230}\text{Th}$  ( $t_{1/2} \approx 75000$  yıl) ile radyoaktif dengeye gelme süresi çok fazla zaman gerektirmektedir çünkü bozunan bir radyoaktif seride radyoaktif dengenin yeniden sağlanabilmesi, o serinin en uzun ömürlü nüklitinin yarı ömrüne bağlı olarak değişmekte olup, bu süre yaklaşık olarak 7 yarı ömür kadardır [4].  $^{238}\text{U}$  bozunum serisinde gerçekte aktivite konsantrasyonu belirlenen  $^{226}\text{Ra}$  nüklitidir.  $^{226}\text{Ra}$  ortamda daha fazla hareketliliğe sahiptir ve ana nüklitler  $^{230}\text{Th}$  ve Uranyumdan ayrışarak oluşabilir.  $^{226}\text{Ra}$  nükliti, toprakta gaz halinde bulunan radon gazını toprağın dışına yayarak  $^{238}\text{U}$  radyasyonuna maruz kalma oranını düşürür. Bu

bozunum serisindeki  $^{222}\text{Rn}$  nüklitinin yarı ömrü yaklaşık 3.8 gün olmakla birlikte bozunum serisinde yarı ömürleri çok uzun olan ve doz değerlendirmelerinde önemli bir yere sahip olan  $^{210}\text{Pb}$  ve  $^{210}\text{Po}$  nüklitleri yer alır [2]. Toryum bozunum serisinin genellikle radyoaktif dengede olduğu varsayılır.  $^{232}\text{Th}$  radyoaktif bozunum serisinde en uzun yarı ömürlü  $^{228}\text{Ra}$  ( $t_{1/2} \approx 5.75$  yıl) nüklitidir. 7 yarı ömür sonra (yaklaşık 40-50 yıl sonra)  $^{232}\text{Th}$  ile bozunum ürünleri arasında radyoaktif denge kurulur [4].

$^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{134}\text{Cs}$  ve  $^{131}\text{I}$  yapay radyonüklitler olup; nükleer testler, nükleer kazalar sonucunda veya endüstri ve sağlık alanındaki çeşitli uygulamalar sonucunda kontrollü veya kontrolsüz bir şekilde çevreye yayılırlar [2, 5].  $^{137}\text{Cs}$ , yarı ömrü 30.08 yıl [3] olan yapay radyonüklittir ve atmosferik olaylarla çok geniş alanlara yayılma özelliğine sahiptir.  $^{137}\text{Cs}$  yapay radyonüklitinin çevresel radyoaktivite araştırmalarında gözlenme ihtimali, 1986 yılında gerçekleşen Çernobil ve 2011 yılında gerçekleşen Fukushima-Daiichi nükleer kazaları sonrasında artmıştır [6].

Günümüzde doğal ve yapay radyonüklitlerin aktivite konsantrasyonlarını belirlemek için birçok çalışma yapılmaktadır. Yapılan çalışmalarda genellikle toprak [7, 8], kaya [9, 10], kum [11, 12, 13] ve sediment [14] örnekleri incelenmiştir. Doğal ve yapay radyonüklitlerin yiyecekler yoluyla da insanlara geçtiği göz önüne alınarak yiyecekler içinde bulunan doğal ve yapay radyonüklitlerin aktivite konsantrasyonlarını belirlemek amacıyla da çalışmalar yapılmıştır. Örneğin; bal [15], süt [5, 16], marketlerde satılan çeşitli yiyecekler [17], balık [18], gıda maddeleri (sebze, tahıl ve meyve) [19] doğal ve yapay radyonüklitlerin aktivite konsantrasyonları incelenen örneklerden bazılarıdır. Ülkemizde de doğal ve yapay radyonüklitlerin aktivite konsantrasyonlarını belirlemek amacıyla kum [20, 21], toprak [22, 23], kaya [24], sediment [25, 26], gıda maddeleri [27, 28, 29, 30] incelenmiştir.

Literatürde tuz örnekleri içindeki doğal ve yapay radyonüklitlerin aktivite konsantrasyonlarını belirlemek amacıyla yapılan çalışmalar sınırlı sayıdadır [31, 32, 33]. Eski çağlardan beri gıda maddesi olan tuz temel besin maddelerinden biri olup, doğal tuzlu sulardan (denizler, tuzlu göller ve tuzlu su kaynakları) ve kaya tuzlarından elde edilmektedir, saf tuz %60 Klor ve %40 Sodyum içerir [34]. Doğal ve yapay radyonüklitler hava,

toprak ve su gibi çeşitli yollarla doğrudan ya da dolaylı olarak insanların vücuduna geçerek insan sağlığını ve canlı ekosistemini olumsuz olarak etkilemektedir. Doğal ve yapay radyonüklitlerin gıda maddelerinde aktivite konsantrasyonlarının belirlenmesi çevresel radyoaktivitenin izlenmesi ve takip edilmesi, elde edilen sonuçların insan sağlığına etkileri üzerine analiz edilip gerekli önlemlerin alınması açısından önem arz etmektedir [35].

Bu çalışmada; bazı ticari, rafine edilmiş ve rafine edilmemiş tuz örnekleri içindeki doğal ve yapay radyonüklitlerin aktivite konsantrasyonlarının, radyum eşdeğer aktivitesinin, soğurulan doz oranının, yıllık etkin doz eşdeğerinin,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  ve  $^{40}\text{K}$  doğal radyonüklitlerin tuz örneklerinin yetişkinlerde yıllık tüketimden gelen etkin doz değeri, iç ve dış tehlike indeksi değerlerinin belirlenmesi ve elde edilen değerlerin UNSCEAR [2] raporlarında belirtilen limit değerlerle karşılaştırılması hedeflenmektedir.

## 2. MATERYAL VE METHOD (MATERIAL AND METHOD)

### 2.1. Tuz Örneklerinin Hazırlanması (Preparation of Salt Samples)

Çalışma 5 adet rafine edilmemiş (1, 2, 3, 5 ve 7 numaralı numuneler), 5 adet rafine edilmiş (4, 8, 9, 10 ve 11 numaralı numuneler) ve 1 tane bulaşık makinesi (6 numaralı numune) tuzu olmak üzere toplamda 11 adet ticari tuz örneği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Satın alınan ticari tuz örnekleri 100 ml hacminde, yaklaşık 6.1 cm çapında ve 5.3 cm yüksekliğinde plastik numune kaplarına yerleştirilmiştir. Radyum ve Toryum doğal radyonüklitlerinin bozunum ürünleri ile dengeye gelmesi için tuz örnekleri plastik kaplarda 30 gün süre ile bekletilmiştir çünkü Uranyum bozunum serisinde  $^{226}\text{Ra}$  nüklitinin  $^{222}\text{Rn}$  ( $t_{1/2}=3.825$  gün) nükliti ile radyoaktif dengeye gelmesi için gerekli olan süre yaklaşık 10 yarı ömürdür [36].

### 2.2. Gama Spektrometre Sistemi (Gamma Spectrometry System)

Tuz örneklerinin içindeki doğal ve yapay radyonüklitlerin aktivite konsantrasyonlarını belirlemek amacıyla örneklerin her biri, AMATEK-ORTEC marka,  $^{57}\text{Co}$  elementinin 122 keV enerjideki çözünürlüğü 768 eV,  $^{60}\text{Co}$

elementinin 1332.5 keV gama enerjisinde çözünürlüğü 1.85 keV olan %40 görel verime sahip, n tipi HpGe detektörü kullanılarak, her bir radyonüklite ait karakteristik gama ışınları sayılmıştır. HpGe dedektörün verim kalibrasyonu numune kaplarının geometrisi ile aynı geometriye sahip, Türkiye Atom Enerjisi Kurumu (TAEK), Çekmece nükleer araştırma ve eğitim merkezinden, enerji aralığı 47 keV ile 1836 keV arasında değişen 11 radyonüklit içeren sertifikalı standart kaynak (IAEA 1364-43-2) kullanılarak yapılmıştır [37]. Güvenilir sonuçlar elde edebilmek pik/doğal fon oranını azaltmak için her bir numune 50398 s sayıma bırakılmıştır. Doğal fon etkisini belirlemek için tuz örneklerinin sayımına başlamadan önde HpGe detektörün önüne boş numune kaplarından biri konularak 50398 s doğal fon ölçümü alınmıştır. Doğal fon spektrumu, her bir numuneden elde edilen spektrumdan çıkarılmıştır. Elde edilen karakteristik gama ışınlarının spektrumları MAESTRO-32 [38] isimli bilgisayar programı ile analiz edilmiştir. Her bir radyonüklit için alınan doğal fon spektrumu kullanılarak 1 kg'lık numune kütlesi alınarak,  $^{214}\text{Bi}$  için 1.077 Bq/kg,  $^{214}\text{Pb}$  için 0.977 Bq/kg,  $^{228}\text{Ac}$  için 1.125 Bq/kg,  $^{40}\text{K}$  için 7.670 Bq/kg ve  $^{137}\text{Cs}$  için 0.534 Bq/kg olan minimum dedekte edilebilir aktivite (MDA) konsantrasyonu değerleri Currie (1968) [39, 40] tarafından geliştirilen eşitlik-1 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$MDA = \frac{2.71 + 4.66\sigma}{t \cdot E \cdot I_{\gamma} \cdot m} \quad (1)$$

Eşitlik-1'e göre,  $\sigma$  standart sapma,  $t$  ölçüm yapılan toplam süre,  $E$  incelenen enerji değerindeki verim,  $I_{\gamma}$  gama yayınlanma olasılığı ve  $m$  kütledir.

### 2.3. Radyonüklitlerin Aktivite Konsantrasyonu ve Doz Seviyelerinin Hesaplanması (Calculation of Activity Concentration and Dose Levels of Radionuclides)

Tuz numuneleri içinde  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  ve  $^{40}\text{K}$  doğal radyonüklitlerin aktivite konsantrasyonları bu nüklitlerin bozunumu sırasında ortaya çıkan radyonüklitlerden yayınlanan karakteristik gama ışınları kullanılarak belirlenmiştir.  $^{226}\text{Ra}$  radyonüklitinin aktivite konsantrasyonunu  $^{214}\text{Bi}$  (609.32 keV) ve  $^{214}\text{Pb}$  (351.93 keV),  $^{232}\text{Th}$  radyonükliti için  $^{228}\text{Ac}$  (911.20 keV),  $^{40}\text{K}$  için 1460.82 keV ve  $^{137}\text{Cs}$  nükliti için 661.66 keV

enerjilerindeki gama ışınlarının sayım sayıları kullanılmıştır.  $^{226}\text{Ra}$  nüklitinin aktivite konsantrasyonu  $^{214}\text{Bi}$  ve  $^{214}\text{Pb}$  nüklitlerinin ortalama değeri alınarak hesaplanmıştır. Tuz örnekleri içindeki doğal ve yapay radyonüklitlerin aktivite konsantrasyonları  $A$  (Bq/kg) eşitlik-2 kullanılarak hesaplanmıştır [20, 41].

$$A = \frac{N}{m \cdot t \cdot \varepsilon \cdot I_\gamma} \cdot f \quad (2)$$

Eşitlik 2'ye göre  $N$  incelenen radyonüklitten yayımlanan karakteristik gama ışınlarının sayısı,  $m$  (kg) tuz örneklerinin kütlesi,  $t$ (s) tuz numunelerinin sayım süresi,  $\varepsilon$  incelenen gama ışını enerji değerinin verim değeri,  $I_\gamma$  gama ışını yayımlama olasılığı,  $f$  ise öz soğurma düzeltme faktörüdür. Öz soğurma faktörünün hesaplanması ile ilgili detaylı bilgiler referans [42]'da yer almaktadır. Numunelerin aktivite konsantrasyonlarındaki belirsizlikler ISO-GUM [43] standartları göz önünde bulundurularak eşitlik-3 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\Delta A = A \sqrt{\left(\frac{\Delta N}{N}\right)^2 + \left(\frac{\Delta t}{t}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon}\right)^2 + \left(\frac{\Delta I_\gamma}{I_\gamma}\right)^2 + \left(\frac{\Delta m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta f}{f}\right)^2} \quad (3)$$

Eşitlik 3'e göre;  $\Delta N$  sayım sayısındaki belirsizlik,  $\Delta t$  sayım süresindeki belirsizlik,  $\Delta \varepsilon$  verimdeki belirsizlik,  $\Delta I_\gamma$  gama yayımlama olasılığındaki belirsizlik ve  $\Delta f$  öz soğurma faktöründeki belirsizliktir.

$^{226}\text{Ra}$  ve bozunum ürünleri arasında radyoaktivite dengesizliğinden dolayı toprak örnekleri içinde doğal radyoaktif nüklitler homojen olarak dağılmamışlardır. Doğal radyonüklitlerden dolayı maruz kalınan radyasyon tahminlerinde birliktelik sağlamak amacıyla radyonüklitlerin aktivite konsantrasyonları için Radium eşdeğer aktivitesi  $Ra_{eq}$  (Bq/kg) terimi kullanılır. Radium eşdeğer aktivitesi numune içindeki farklı bulunan  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  ve  $^{40}\text{K}$  aktivite konsantrasyonlarının karşılaştırılmasına olanak sağlar [44]. Radium eşdeğer aktivitesi eşitlik-4 kullanılarak hesaplanmıştır [44, 45].

$$Ra_{eq} = A_{Ra} + 1.43A_{Th} + 0.077A_K \quad (4)$$

Eşitlik 3'e göre  $A_{Ra}$ ,  $A_{Th}$  ve  $A_K$  sırasıyla  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  ve  $^{40}\text{K}$  radyonüklitlerinin aktivite konsantrasyonudur.

Soğurulan gama doz oranı  $D$ (nGy.h<sup>-1</sup>), yerden 1m yükseklikteki karasal radyasyona maruz kalma sonucunda vücudun saatte soğurduğu gama doz oranıdır. Soğurulan gama doz oranı, eşitlik-5 kullanılarak hesaplanır [2, 46].

$$D = 0.462A_{Ra} + 0.604A_{Th} + 0.0417A_K \quad (5)$$

Eşitlik-5'e göre, 0.462 (nGy h<sup>-1</sup> /Bq kg<sup>-1</sup>), 0.604 (nGy h<sup>-1</sup> /Bq kg<sup>-1</sup>) ve 0.0417(nGy h<sup>-1</sup> /Bq kg<sup>-1</sup>) katsayıları UNSCEAR [2] raporuna göre sırasıyla Uranyum, Toryum ve Potasyum radyonüklitleri için doz katsayılarıdır.

Yıllık etkin doz eşdeğeri ( $AEDE$ ), soğurulan gama doz oranının bireyde meydana getirebileceği biyolojik etkiyi ve bir yıl boyunca alacağı radyasyon dozunu belirlemek için kullanılır. Yıllık etkin doz eşdeğeri  $AEDE$  ( $\mu\text{Sv/y}$ ), soğurulan gama doz oranının eşitlik-6'da görüldüğü gibi çeşitli katsayılarla çarpımı ile hesaplanır [2, 46].

$$AEDE \left(\frac{\mu\text{Sv}}{y}\right) = D \times 8760 \times 0.2 \times 0.7 \times 10^{-3} \quad (6)$$

Dış tehlike indeksi ( $H_{dış}$ ), bina yapı malzemelerinde dış gama radyasyonundan dolayı kapalı alandaki radyasyon oranı belirlemek için kullanılan terimdir. Dış tehlike indeksi eşitlik -7 kullanılarak hesaplanır [9, 44, 45].

$$H_{dış} = \frac{A_U}{370} + \frac{A_{Th}}{259} + \frac{A_K}{4810} \leq 1 \quad (7)$$

İç tehlike indeksi, radon gazı ve radon gazının çok kısa yarı ömürlü ürünlerinin solunum organlarına tehlike düzeyini ve maruz kalınan iç radyasyon oranını belirlemek için kullanılan terimdir. İç tehlike indeksi eşitlik-8 ile hesaplanır [9, 45].

$$H_{iç} = \frac{A_U}{185} + \frac{A_{Th}}{259} + \frac{A_K}{4810} \leq 1 \quad (8)$$

Doğal radyonüklitlerin ölçümleri yapılan tuz örneklerinin yetişkinlerde yıllık tüketimden gelen etkin dozları ( $YTED$ ) eşitlik-9 kullanılarak hesaplanmıştır [47, 48].

$$YTED = \sum_i A_i m C_i \quad (9)$$

Eşitlik-9'a göre,  $A_i$  (Bq/kg), tüketilen tuz numunesi içindeki radyonüklitlerin aktivite konsantrasyonu,  $m$  (kg/y), yıllık tüketilen tuz kütlesi ve  $C_i$  (Sv/Bq), doz dönüşüm katsayısıdır.

Bu çalışmada tuz örnekleri içinde bulunan doğal radyonüklitlerin yetişkinlerde yıllık tüketimden gelen etkin dozlarını hesaplamak için yıllık tüketilen tuz miktarı ortalama 18.01 g/gün [49] (6.573 kg/y) alınarak hesaplanmıştır. IAEA [50] raporuna göre  $^{226}\text{Ra}$  için doz dönüşüm katsayısı  $2.8 \times 10^{-7}$  (Sv/Bq),  $^{232}\text{Th}$  için  $2.3 \times 10^{-7}$  (Sv/Bq) ve  $^{40}\text{K}$  için  $6.2 \times 10^{-9}$  (Sv/Bq) alınmıştır.

### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

Tuz örnekleri içindeki  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{40}\text{K}$  ve  $^{137}\text{Cs}$  doğal ve yapay radyonüklitlerinin aktivite konsantrasyonları, soğurulan gama doz oranı (D), Radium eşdeğer aktivitesi ( $R_{\text{aeq}}$ ), yıllık etkin doz eşdeğeri (AEDE), iç tehlike indeksi ( $H_{\text{iç}}$ ) ve dış tehlike indeksi ( $H_{\text{dış}}$ ) değerleri Tablo 1'de gösterilmiştir.

Tablo 1'e göre  $^{226}\text{Ra}$  nüklitinin aktivite konsantrasyonu <MDA ile  $9.31 \pm 0.11$  Bq/kg aralığında değişmektedir.  $^{226}\text{Ra}$  nüklitinin aktivite konsantrasyonu 1 numaralı numunede minimum detekte edilebilir aktivite konsantrasyonunun altında olup, en yüksek 5 numaralı numunededir.  $^{226}\text{Ra}$  nüklitinin ortalama aktivite konsantrasyonu  $5.20 \pm 0.09$  Bq/kg olup, bu değer UNSCEAR [2] tarafından belirlenen ortalama değer 33 Bq/kg değerinden çok düşüktür.

1 numaralı numune rafine edilmemiş pembe Himalaya tuzu, 5 numaralı numune ise rafine edilmemiş beyaz Himalaya tuzudur. Himalaya tuzunun içeriğini belirlemeye yönelik yapılan analiz sonucuna göre, Himalaya tuzunda birçok element yer almakta olup, Potasyum miktarı 914 ppm, Radium ve Toryum miktarı 0.001 ppm değerinden daha düşük olduğu belirtilmiştir [51]. Çalışmada 1 numaralı numune içinde  $^{40}\text{K}$  nüklitinin aktivite konsantrasyonunun yüksek olması,  $^{226}\text{Ra}$  aktive konsantrasyonunun minimum detekte edilebilir aktivite değerinin altında olması ve  $^{232}\text{Th}$  nüklitlerinin aktivite konsantrasyonun düşük olması Himalaya tuzunun içeriği ile ilgili yapılan elementel analiz sonuçları ile uyumludur. Pembe Himalaya tuzu rengini içeriğinde bulundurduğu demir oksitten alır [52]. 5 numaralı beyaz Himalaya tuzunda  $^{232}\text{Th}$  nükliti gözlenmemiş olup, 1 numaralı pembe Himalaya tuzuna göre  $^{40}\text{K}$  nükliti aktivite konsantrasyonu daha düşüktür.

$^{232}\text{Th}$  nüklitinin aktivite konsantrasyonu  $1.52 \pm 0.61$  Bq/kg ile  $2.53 \pm 0.58$  Bq/kg aralığında değişmektedir. Rafine edilmemiş 2 numaralı deniz tuzunda, 3 numaralı ince göl tuzunda, 5 numaralı beyaz Himalaya tuzunda, 6 numaralı bulaşık makinesi tuzunda ve 10 numaralı rafine edilmiş iyotlu sofrata tuzunda  $^{232}\text{Th}$  nükliti gözlenmemiştir.  $^{232}\text{Th}$  nüklitinin aktivite konsantrasyonu değeri en düşük 4 numaralı numunede, en yüksek 11 numaralı numunededir. 4 numaralı numune rafine edilmiş kaya tuzu, 11 numaralı numune ise rafine edilmiş iyotsuz tuzdur. Rafine edilmiş olan tuz örnekleri arasında 10 numaralı iyotlu sofrata tuzu hariç tüm numunelerde  $^{232}\text{Th}$  nükliti gözlenmiştir.  $^{232}\text{Th}$  nüklitinin ortalama aktivite konsantrasyonu  $2.04 \pm 0.71$  Bq/kg olup, bu değer UNSCEAR [2] tarafından belirlenen ortalama değer 45 Bq/kg değerinden çok düşüktür.

$^{40}\text{K}$  nüklitinin aktivite konsantrasyonu  $8.94 \pm 5.93$  Bq/kg ile  $121.50 \pm 12.72$  Bq/kg aralığında değişmektedir.  $^{40}\text{K}$  nüklitinin ortalama aktivite konsantrasyonu  $25.77 \pm 5.62$  Bq/kg olup, bu değer UNSCEAR [2] tarafından belirlenen 420 Bq/kg değerinden düşüktür.  $^{40}\text{K}$  nükliti aktivite konsantrasyonu en düşük kaya tuzundan üretilmiş iyotlu tuz olan 8 numaralı numunede, en yüksek ise rafine edilmemiş pembe Himalaya tuzu olan 1 numaralı numunededir. 6 numaralı Bulaşık makinesi numunesi içinde  $^{40}\text{K}$  nükliti gözlenmemiştir. Rafine edilmiş veya rafine edilmemiş tüm tuz numuneleri içinde  $^{40}\text{K}$  nükliti gözlenmiştir.

$^{137}\text{Cs}$  yapay nükliti 9 numaralı numunede minimum detekte edilebilir aktivite değerinin altında gözlenmiş olup, diğer numunelerin hiç birinde gözlenmemiştir.

Tablo 1'de görüldüğü gibi; tuz örnekleri için soğurulan gama doz oranı (D) değerleri  $2.33$  nGy/h ile  $6.09$  nGy/h aralığında değişmekte olup, en düşük ince göl tuzu olan 3 numaralı numunede, en yüksek ise 1 numaralı pembe Himalaya tuzundadır. Soğurulan gama doz oranının ortalama değeri  $3.83$  nGy/h olup, bu değer UNSCEAR [2] tarafından belirtilen ortalama değer 59 nGy/h değerinden düşüktür.

Tuz örnekleri için radyum eşdeğer aktivitesi ( $R_{\text{aeq}}$ ) değerleri  $4.59$  Bq/kg ile  $11.78$  Bq/kg aralığında

değişmekte olup, en düşük ince göl tuzu olan 3 numaralı numunede, en yüksek ise 1 numaralı numune pembe Himalaya tuzunda gözlenmiştir. Radyum eşdeğer aktivitesi ortalama değeri 8.12

Bq/kg'dır. Çalışmadan elde edilen değerler NEA-OECD [53] tarafından belirlenen 370 Bq/kg değerinden düşüktür.

Tablo 1. Tuz örneklerindeki doğal ve yapay radyonüklitlerin aktivite konsantrasyonu ve doz seviyeleri (Activity concentration of natural and artificial radionuclides and dose levels in salt samples)

Örnek No	<sup>226</sup> Ra (Bq/kg)	<sup>232</sup> Th (Bq/kg)	<sup>40</sup> K (Bq/kg)	<sup>137</sup> Cs (Bq/kg)	D (nGy/h)	Ra <sub>eq</sub> (Bq/kg)	AEDE (μSv/y)	H <sub>iç</sub>	H <sub>dış</sub>
1 (RE)	<MDA	1.70±0.91	121.50±12.72	-	6.09	11.78	7.47	0.03	0.03
2 (RE)	6.09±0.11	-	11.24±6.64	-	3.28	6.96	4.03	0.04	0.02
3 (RE)	2.01±0.07	-	33.54±6.20	-	2.33	4.59	2.85	0.02	0.01
4 (R)	2.31±0.07	1.52±0.61	14.10±4.62	-	2.58	5.58	3.16	0.02	0.02
5 (RE)	9.31±0.11	-	15.24±4.30	-	4.94	10.48	6.05	0.05	0.03
6 (BM)	5.83±0.10	-	-	-	2.70	5.83	3.31	0.03	0.02
7 (RE)	6.76±0.11	1.64±0.69	14.36±5.77	-	4.72	10.22	5.78	0.05	0.03
8 (R)	7.17±0.11	2.30±0.71	8.94±5.93	-	5.07	11.15	6.22	0.05	0.03
9 (R)	3.57±0.08	2.51±0.78	10.16±5.41	<MDA	3.59	7.95	4.40	0.03	0.02
10 (R)	4.49±0.09	-	12.52±5.13	-	2.60	5.45	3.18	0.03	0.01
11 (R)	4.44±0.07	2.53±0.58	16.15±5.13	-	4.25	9.30	5.22	0.04	0.03
Ortalama	5.20±0.09	2.04±0.71	25.77±5.62	-	3.83	8.12	4.70	0.04	0.02

- Gözlenmedi, R: Rafine edilmiş, RE: Rafine edilmemiş, BM: Bulaşık Makinesi Tuzu  
MDA: Minimum detekte edilebilir aktivite konsantrasyonu

Tuz örnekleri için yıllık etkin doz eş değeri (AEDE) değerleri 2.85 μSv/y ile 7.47 μSv/y aralığında değişmekte olup, en düşük ince göz tuzu 3 numaralı numune, en yüksek ise 1 numaralı pembe Himalaya tuzunda gözlenmiştir. Çalışmada tuz örnekleri için yıllık etkin doz eşdeğeri ortalama değeri 4.70 μSv/y. Bu değer UNSCEAR [2] tarafından belirtilen ortalama değer 70 μSv/y değerinden düşüktür.

Tuz örnekleri için iç tehlike indeksi değerleri 0.02 ile 0.04 aralığında değişmekte olup, ortalama değeri 0.04'tür. Dış tehlike indeksi değerleri 0.01 ile 0.03 aralığında değişmekte olup, ortalama değeri 0.02'dir. İç ve dış tehlike indeksi değerleri Beretka ve Mathew [45] tarafından belirlenen 1'den küçüktür.

Şekil 1'de, Radyum eşdeğer aktivitesi, soğurulan gama doz oranı, yıllık etkin doz eşdeğeri, iç tehlike indeksi ve dış tehlike indeksi dağılımları ve UNSCEAR [2] raporunda verilen ortalama değerler ile değişimi gösterilmiştir.

Doğal radyonüklitlerin ölçümleri yapılan tuz örneklerinin yetişkinlerde yıllık tüketimden gelen etkin dozları Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2'ye göre, <sup>226</sup>Ra nüklitinin tuz örneklerinde yıllık tüketimden gelen ortalama etkin doz değeri 9.57 mSv/y olup, bu değer UNSCEAR [2]

raporunda belirtilen Uranyum serisinin yıllık tüketiminden gelen dünya ortalaması etkin doz 0.12 mSv/y değerinden büyüktür. <sup>226</sup>Ra nüklitinin tuz örneklerinde yıllık tüketimden gelen etkin doz değeri en düşük 3.69 mSv/y ile rafine edilmemiş ince göl tuzu olan 3 numaralı numunede, en yüksek ise 17.13 mSv/y ile 5 numaralı rafine edilmemiş beyaz Himalaya tuzunda gözlenmiştir.

<sup>232</sup>Th nüklitinin tuz örneklerinde yıllık tüketiminden gelen ortalama doz değeri 3.08 mSv/y olup, bu değer UNSCEAR [2] raporunda belirtilen Toryum serisinin tüketiminden gelen dünya ortalaması 0.12 mSv/y değerinden büyüktür. <sup>232</sup>Th nüklitinin tuz örneklerinde yıllık tüketimden gelen etkin doz değeri en düşük 2.30 mSv/y ile rafine edilmiş kaya tuzu olan 4 numaralı numunede, en yüksek ise 3.82 mSv/y ile rafine edilmiş iyotsuz tuz olan 11 numaralı numunede gözlenmiştir.

<sup>40</sup>K nüklitinin tuz örneklerinde yıllık tüketiminden gelen ortalama doz değeri 1.05 mSv/y olup, bu değer UNSCEAR [2] raporunda belirtilen Potasyum nüklitinin tüketiminden gelen dünya ortalaması 0.17 mSv/y değerinden büyüktür. <sup>40</sup>K nüklitinin tuz örneklerinin yıllık tüketiminden gelen etkin doz değeri en düşük 0.36 mSv/y ile rafine edilmiş iyotlu kaya tuzu olan 8 numaralı numunede, en yüksek ise 4.95



mSv/y ile rafine edilmemiş pembe Himalaya tuzu olan 1 numaralı numunede gözlenmiştir.

Bu çalışmada Uranyum, Toryum ve Potasyum nüklitlerinin tuz tüketiminden gelen yıllık ortalama etkin doz değeri 11.33 mSv/y olup, bu değer UNSCEAR [2] raporunda Uranyum, Toryum ve Potasyum nüklitlerinin tüketiminden gelen 0.29 mSv/y doz değerinden büyüktür. Uranyum, Toryum ve Potasyum nüklitlerinin tuz tüketiminden gelen yıllık ortalama etkin doz değeri en düşük 5.06 mSv/y ile rafine edilmemiş ince göl tuzu olan 3 numaralı numunede, en yüksek ise 17.75 mSv/y ile rafine edilmemiş beyaz Himalaya tuzu olan 5 numaralı numunede gözlenmiştir. Bu çalışmada elde edilen Uranyum, Toryum ve Potasyum nüklitlerinin tuz tüketiminden gelen yıllık ortalama etkin doz değerleri, Tahir ve Alaamer'in (2008) [47] ve Kansaana ve diğ. [33] çalışmalarından elde ettikleri ortalama etkin doz değerlerinden büyüktür.

Tablo 3'de literatürde tuz örnekleri ile yapılan çalışmaların  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  ve  $^{40}\text{K}$  radyonüklitlerine ait aktivite konsantrasyonları gösterilmiştir.

Tablo 3'e göre, Calin ve diğerlerinin [54] 2012 yılında Romanya'da yaptıkları çalışma sonucuna göre  $^{40}\text{K}$  nüklitinin aktivite konsantrasyonu değeri minimum dedekte edilebilir aktivite değerinin altında olup,  $^{226}\text{Ra}$  ve  $^{232}\text{Th}$  konsantrasyonu değerleri bu çalışmadan elde edilen ortalama değerden büyüktür. Baloch ve diğerlerinin [32] 2012 yılında Pakistan'da yaptıkları çalışmada  $^{226}\text{Ra}$  ve  $^{232}\text{Th}$  nüklitlerinin aktivite konsantrasyonları minimum dedekte edilebilir aktivite değerinin altında olup,  $^{40}\text{K}$  nüklitinin aktivite konsantrasyonu bu çalışmada elde edilen ortalama değerden büyüktür. Tahir ve Alaamer'in [47] 2008 yılında yaptıkları çalışma sonucuna göre  $^{226}\text{Ra}$  ve  $^{232}\text{Th}$  aktivite konsantrasyonu değerleri bu çalışmadan elde edilen ortalama değerlerden küçüktür. Bu çalışmadan elde edilen  $^{40}\text{K}$  aktivite konsantrasyonu değeri, Tahir ve Alaamer'in [47] yaptıkları çalışmadan elde ettikleri değerler aralığındadır. Ravisankar ve diğerlerinin [55] 2007 yılında Hindistan'da yaptıkları çalışma sonucuna göre, bu çalışmadan elde edilen  $^{226}\text{Ra}$  aktivite konsantrasyonu ortalama değeri, Ravinsankar ve diğerlerinin çalışmalarında buldukları değerler aralığında olup,  $^{232}\text{Th}$  aktivite konsantrasyonu değerleri bu çalışmadan elde edilen ortalama değerden büyüktür. El-Bahi'nin

[31] 2003 yılında Mısır'da yapmış olduğunu çalışma sonucuna göre, bu çalışmadan elde edilen ortalama  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  ve  $^{40}\text{K}$  aktivite konsantrasyonu ortalama değerleri, El-Bahi'nin elde ettiği aktivite konsantrasyonu değerleri aralığındadır.

Tablo 2.  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  ve  $^{40}\text{K}$  doğal radyonüklitlerin tuz örneklerinin yetişkinlerde yıllık tüketimden gelen etkin doz değerleri (Annual effective dose values of  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  and  $^{40}\text{K}$  from ingestion of salt samples for adults)

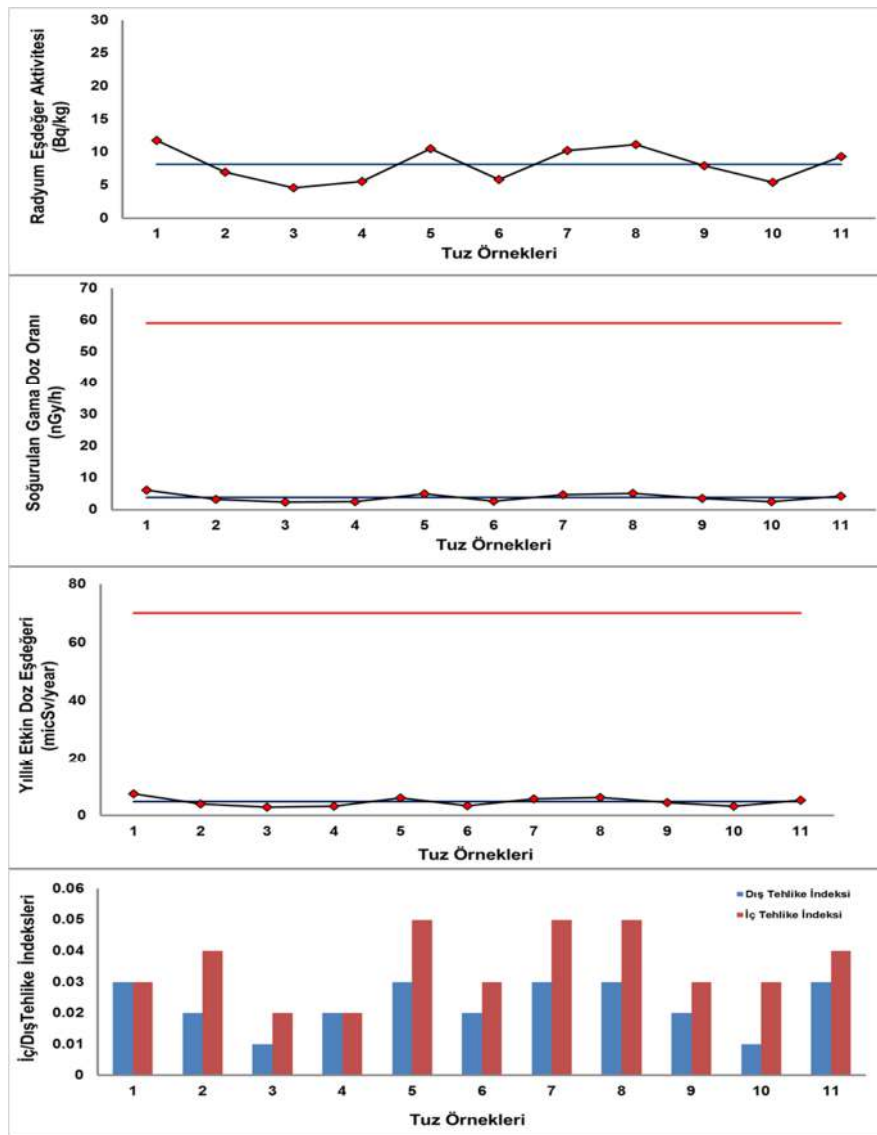
Örnek No	$^{226}\text{Ra}$ (mSv/y)	$^{232}\text{Th}$ (mSv/y)	$^{40}\text{K}$ (mSv/y)	Toplam (mSv/y)
1 (RE)	-	2.57	4.95	7.52
2 (RE)	11.21	-	0.46	11.67
3 (RE)	3.69	-	1.37	5.06
4 (R)	4.26	2.30	0.57	7.14
5 (RE)	17.13	-	0.62	17.75
6 (BM)	10.74	-	-	10.74
7 (RE)	12.45	2.49	0.59	15.52
8 (R)	13.19	3.48	0.36	17.03
9 (R)	6.57	3.80	0.41	10.79
10 (R)	8.26	-	0.51	8.77
11 (R)	8.18	3.82	0.66	12.66
Ortalama	9.57	3.08	1.05	11.33

- Etkin doz değerine katkısı yok, R: Rafine edilmiş, RE: Rafine Edilmemiş, BM: Bulaşık Makinesi Tuzu

Tablo 3. Farklı çalışmalarda tuz örnekleri içindeki  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  ve  $^{40}\text{K}$  radyonüklitlerinin aktivite konsantrasyonları (The activity concentrations of  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  and  $^{40}\text{K}$  radionuclides in salt samples from different studies)

$^{232}\text{Th}$ (Bq/kg)	$^{40}\text{K}$ (Bq/kg)	Kaynak	
13.926±3.831	28.56±2.31	<MDA	Calin ve diğ., 2012, Romanya
<MDA	<MDA	36 ± 20	Baloch ve diğ., 2012, Pakistan
1.39±0.31 (mBq/l)	2.91±0.47 (mBq/l)	37.88±3.10 (mBq/l)	Kansaana ve diğ.,2012, Ghana
500–1300 mBq/kg	400–900 mBq/kg	15000–34000 mBq/kg	Tahir ve Alaamer, 2008, Pakistan
<MDA-13.30±7.60	27.88±6.33-45.27±7.59	135.54±31.36-381.28± 39.81	Ravisankar ve diğ., 2007, Hindistan
0.46±0.02-32.6±1.6	0.20±0.01-10.5±0.5	0.42±0.02-158.6±7.9	El-Bahi, 2003, Mısır
5.20±0.09	2.04±0.71	25.77±5.62	Bu çalışma

MDA: Minimum detekte edilebilir aktivite



Şekil 1. Radyum eşdeğer aktivitesi, soğurulan gama doz oranı, yıllık etkin doz eşdeğeri, iç tehlike indeksi ve dış tehlike indeksi dağılımları (Yatay kırmızı çizgi UNSCEAR [2] ortalama değeri ve yatay mavi çizgi bu çalışmanın ortalama değerini temsil etmektedir.) (Distribution of Radium equivalent activity, absorbed gamma dose rate, annual effective dose equivalent, internal hazard index and external hazard index) (Horizontal red line and blue line symbolize average value of UNSCEAR [2] and average value of this study respectively)

#### 4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışmada 11 adet ticari tuz örneği için  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{40}\text{K}$  ve  $^{137}\text{Cs}$  doğal ve yapay radyonüklitlerinin aktivite konsantrasyonları yüksek saflıkta germanyum (HpGe) dedektörü kullanılarak gama spektrometre sistemi ile belirlenmiştir. Tuz örneklerinde sadece 9 numaralı numunede minimum detekte edilebilir aktivite konsantrasyonunun altında  $^{137}\text{Cs}$  nükliti gözlenmiş olup, diğer numunelerin hiç birinde  $^{137}\text{Cs}$  yapay radyonüklitine rastlanmamıştır. Sadece 6 numaralı bulaşık makinesi tuzunda  $^{40}\text{K}$  nükliti gözlenmemiştir.  $^{232}\text{Th}$  nükliti, 2 numaralı rafine edilmemiş deniz tuzu, 3 numaralı rafine edilmemiş ince göl tuzu, 5 numaralı rafine edilmemiş beyaz Himalaya tuzu, 6 numaralı bulaşık makinesi tuzu ve 10 numaralı rafine iyotlu tuzda gözlenmemiştir. 10 numaralı numune hariç tüm rafine edilmiş tuzlarda  $^{232}\text{Th}$  nükliti gözlenmiştir. 6 numaralı bulaşık makinesi tuzunda sadece  $^{226}\text{Ra}$  nüklitine ait aktivite konsantrasyonu belirlenmiş olup,  $^{232}\text{Th}$  ve  $^{40}\text{K}$  nüklitleri gözlenmemiştir. Tuz örneklerinin rafine edilmiş yada rafine edilemiş olmasına göre tuzun içeriğine göre radyonüklitlerin aktivite konsantrasyonunda değişmektedir. Çünkü tuzların kimyasal bileşimi coğrafi kökenlerine ve üretim yöntemlerine göre değişir ve bu durum sınıflandırmalarını sağlamaktadır [56].

Soğurulan gama doz oranı, Radium eşdeğer aktivitesi, yıllık etkin doz eşdeğeri en yüksek rafine edilmemiş pembe Himalaya tuzu olan 1 numaralı numunede, en yüksek ise rafine edilmemiş ince göl tuzu olan 3 numaralı numunede gözlenmiştir. Tuz örnekleri için soğurulan gama doz oran değerleri UNSCEAR [2, 46] raporunda belirlenen ortalama değer 59 nGy/h değerinde düşüktür, yıllık etkin doz eşdeğeri değerleri UNSCEAR [2, 46] 70  $\mu\text{Sv/y}$  değerinden küçüktür, Radium eşdeğer aktivitesi değerleri NEA-OECD [53] raporunda belirlenen ortalama 370 Bq/kg değerinden düşüktür. İç ve dış tehlike indeksi değerleri Beretka ve Mathew [45] tarafından belirlenen 1'den küçüktür. Ayrıca çalışmada  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  ve  $^{40}\text{K}$  doğal radyonüklitlerin tuz örneklerinin yetişkinlerde yıllık tüketimden gelen etkin doz değerleri hesaplanmıştır. Uranyum, Toryum ve Potasyum nüklitlerinin tuz tüketiminden gelen yıllık ortalama değeri en düşük rafine edilmemiş ince göl tuzu olan 3 numaralı numunede, en yüksek ise rafine edilmemiş beyaz Himalaya tuzu olan 5

numaralı numunede gözlenmiştir. Uranyum, Toryum ve Potasyum nüklitlerinin tuz tüketiminden gelen yıllık ortalama etkin doz değeri UNSCEAR [2] raporunda Uranyum, Toryum ve Potasyum nüklitlerinin tüketiminden gelen 0.29 mSv/y doz değerinden büyüktür. Uranyum, Toryum ve Potasyum nüklitlerinin tuz tüketiminden gelen yıllık ortalama etkin doz değerinin yüksek çıkmasının nedeni yıllık tuz tüketimimizin çok yüksek olmasından dolayıdır [49]. Bu sonuca göre insanlar tuz tüketimi sonucunda bir radyasyona maruz kalmakta olup, insanlar tuz tüketimini azaltmalıdır.

Bu çalışmada ticari tuz örnekleri içinde bulunan  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{40}\text{K}$  ve  $^{137}\text{Cs}$  doğal ve yapay nüklitlerinin aktivite konsantrasyonları, soğurulan gama doz oranı, Radium eşdeğer aktivitesi, yıllık etkin doz eşdeğeri, tuz tüketiminden meydana gelen yıllık etkin doz değeri, iç ve dış tehlike indeksleri belirlenerek çok sık kullandığımız tuzların radyoaktivite açısından insan sağlığına zararlı olup olmadığı konusunda bilgi edinmemizi sağlamıştır. Gelecekte daha fazla tuz örneği kullanılarak yapılacak çalışmalarla daha detaylı sonuçlara ulaşılabilir ayrıca her bir tuz örneği içinde bulunan elementler çeşitli atomik ve nükleer tekniklerle elde edilerek, tuz numuneleri içinde bulunan  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  ve  $^{40}\text{K}$  nüklitlerinin aktivite konsantrasyonlarına olan etkisini incelenebilir.


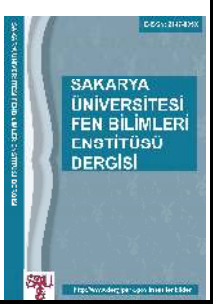
#### KAYNAKÇA (REFERENCES)

- [1] M. Mohery, S. Baz, A. Kelany and A. Abdallah, "Environmental radiation levels in soil and sediment samples colled from floating water from a land runway resulting from heavy rains in the Jeddah region, KSA," Radiat.Phys.Chem., vol. 97, pp. 16-24, 2014.
- [2] UNSCEAR 2000a, "Sources and effects of ionizing radiation, UNSCEAR 2000 report to general assembly with scientific annexes Volume I: Sources," United Nations, New York, 2000.
- [3] NUDAT, "National Nuclear Data Center, Brookhaven National Laboratory," [Online]. Available: <http://www.nndc.bnl.gov/nudat2/chartNuc.jsp> p. [Accessed 19 July 2017].
- [4] P. Killeen, "Gamma-ray spectrometric methods in Uranium exploration-application

- and interpretation," Geological Survey of Canada, Economic Geology Report, vol. 31, pp. 163-299, 1979.
- [5] T. Alrefae, T. Nageawaran, A. Al-Failakawi and T. Al-Shemali, "Radioactivity of long lives gamma emitters in milk powder consumed in Kuwait and estimates of annual effective doses," Kuwait J. Sci. Eng, vol. 39, no. 1A, pp. 143-158, 2012.
- [6] UNSCEAR 2013, "Sources, effects and risks of ionizing radiation," United Nations, New York, 2014.
- [7] S. Forkapic, D. Maletic, I. Vasin, K. Bikit, D. Mrdja, I. Bikit, V. Udovicic and R. Banjanac, "Correlation analysis of the natural radionuclides in soil and indoor radon in Vojvodina, Province of Serbia," J. Environ. Radioactiv., vol. 166, pp. 403-411, 2017.
- [8] I. Guagliardi, N. Rovella, C. Apollaro, A. Bloise, R. Rosa, F. Scarciglia and G. Buttafuoco, "Modelling seasonal variations of natural radioactivity in soils: A case study in southern Italy," J. Earth. Syst. Sci., vol. 125, no. 8, pp. 1569-1578, 2016.
- [9] D. Rangaswamy, M. Srilatha, C. Ningappa, E. Srinivasa and J. Sannappa, "Measurement of natural radioactivity and radiation hazards assessment in rock samples of Ramanagara and Tumkur districts, Karnataka, India," Environ. Earth. Sci., vol. 75, no. 5, 2016.
- [10] W. Abdurabu, A. Ramli, M. Saleh, A. Heryansyah, A. Alnhary and S. Fadhl, "Terrestrial gamma dose rate, radioactivity and radiological hazards in the rocks of an elevated radiation background in Juban District, Ad Dali' Governorate, Yemen," J. Radio.Prot., vol. 36, pp. 163-177, 2016.
- [11] H. Aboelkhair and M. Zaaeimah, "Potential of natural gamma-ray spectrometry for mapping and environmental monitoring of black-sand beach deposits on the northern coast of Sinai, Egypt," Radiat. Prot. Dosimetry, vol. 154, no. 1, pp. 81-94, 2013.
- [12] P. Kessaratikoon, R. Boonkrongcheep, S. Benjakul and U. Youngchaay, "Specific activities and radioactive contour maps of natural and anthropogenic radionuclides in beach sand samples (Patong, Kamala, Kata, Karon and Nai Yang) after tsunami disaster in Phuket province, Thailand," J. Radioanal. Nucl. Chem., vol. 297, pp. 247-255, 2013.
- [13] L. Xinwei and Z. Xiaolan, "Measurement of natural radioactivity in sand samples collected from the Baoji Weihe Sands Park, China," Environ. Geol., vol. 50, pp. 977-982, 2006.
- [14] J. Wang, J. Du and Q. Bi, "Natural radioactivity assessment of surface sediments in the Yangtze Estuary," Marine Poll. Bull., vol. 114, pp. 602-608, 2017.
- [15] M. Meli, D. Desideri, C. Roselli, L. Feduzi and C. Benedetti, "Radioactivity in honey of the central Italy," Food Chemistry, vol. 202, pp. 349-355, 2016.
- [16] E. Agbalagba, H. Agbalagba and G. Avwiri, "Cost-benefit analysis approach to risk assessment of natural radioactivity in powdered and liquid milk products consumed in Nigeria," Environ. Forensics, vol. 17, no. 3, pp. 191-202, 2016.
- [17] J. Chae, T. Kim, H. Kim and J. Yun, "Estimation of annual effective dose from ingestion of  $^{40}\text{K}$  and  $^{137}\text{Cs}$  in foods frequently consumed in Korea," J. Radioanal. Nucl. Chem., vol. 310, pp. 1069-1075, 2016.
- [18] J. Chen, M. Rennie, B. Sadi, W. Zhang and N. St-Amant, "A study on the levels of radioactivity in fish samples from the experimental lakes area in Ontario, Canada," J. Environ. Radioactiv., vol. 153, pp. 222-230, 2016.
- [19] K. Kant, R. Gupta, R. Kumari, N. Gupta and M. Garg, "Natural radioactivity in Indian vegetation samples," Int. J. Radiat. Res., vol. 13, no. 2, pp. 143-150, 2015.
- [20] C. Eke and I. Boztosun, "Determination of activity concentration of natural and artificial radionuclides in sand samples from mediterranean coast of Antalya in Turkey," Kerntechnik, vol. 80, pp. 280-290, 2015.
- [21] Z. Korkulu and N. Ozkan, "Determination of natural radioactivity levels of beach sand samples in the belack sea coast of Kocaeli (Turkey)," Radit. Phys. Chem., vol. 88, pp. 27-31, 2013.
- [22] O. Agar, I. Boztosun, M. Korkmaz and S. Ozmen, "Measurement of radioactivity levels and assessment of radioactivity hazards of soil samples in Karaman, Turkey," Radit. Prot. Dosimetry, vol. 162, no. 4, pp. 630-637, 2014.

- [23] O. Baykara and M. Dogru, "Determination of terrestrial gamma,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  and  $^{40}\text{K}$  in soil along fracture zones," *Radiat. Meas.*, vol. 44, pp. 116-121, 2009.
- [24] R. Keser, F. Korkmaz Gorur, I. Alp and N. Okumusoglu, "Determination of radioactivity levels and hazards of sediment and rock samples in İkizdere and Kaptanpasa Valley, Turkey," *In. J. Radiat. Res.*, vol. 11, no. 3, pp. 155-165, 2013.
- [25] P. Otansev, H. Taskin, A. Bassari and A. Varinlioglu, "Distribution and environmental impacts of heavy metals and radioactivity in sediment and seawater of the Marmara Sea," *Chemosphere*, vol. 154, pp. 266-275, 2016.
- [26] Y. Kobya, H. Taskin, C. Yesilkanat, A. Varinlioglu and S. Korcak, "Natural and artificial radioactivity assessment of dam lakes sediments in Coruh River, Turkey," *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 303, pp. 287-295, 2015.
- [27] S. Akca, O. Sogut, E. Kucukonder, S. Karatepe and M. Dogru, "Radioactivity levels in some mushroom species and consequent doses," *Asian J. Chem.*, vol. 26, no. 3, pp. 879-882, 2014.
- [28] S. Erenturk, S. Yusan, D. Turkozu, Z. Camtakan, M. Olgen, M. Aslani, S. Aytas and M. Isik, "Spatial distribution and risk assessment of radioactivity and heavy metal levels of sediment, surface water and fish samples from Lake Van, Turkey," *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 300, pp. 919-931, 2014.
- [29] O. Kilic, M. Belivermis, S. Topcuoglu and Y. Cotuk, " $^{232}\text{Th}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{40}\text{K}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  radioactivity concentrations and  $^{137}\text{Cs}$  dose rate in Turkish market tea," *Radiat. Eff. Defect S.*, vol. 164, no. 2, pp. 138-143, 2009.
- [30] E. Ekdal, T. Karali and M. Sac, " $^{210}\text{Po}$  and  $^{210}\text{Pb}$  in soils and vegetables in Kucuk Menderes basin of Turkey," *Radiat. Meas.*, vol. 41, pp. 72-77, 2006.
- [31] S. El-Bahi, "Radioactivity levels of salt for natural sediments in the northwestern desert and local markets in Egypt," *Appl. Radit. Isot.*, vol. 58, pp. 143-148, 2003.
- [32] M. Baloch, A. Qureshi, A. Waheed, M. Ali, N. Ali, M. Tufail, S. Batool, M. Akram, P. Ifrikhar, H. Qayyum, S. Manzoor and H. Khan, "A Study on Natural Radioactivity in Khewra Salt Mines, Pakistan," *J. Radiat. Res.*, cilt 53, pp. 411-421, 2012.
- [33] C. Kansaana, E. Darko, C. Schandorf, O. Adukpo, A. Faanu, H. Lawluvi and D. Kpeglo, "Determination of natural radioactivity in Saline Water and Salt from Panbros Salt Industry Limited in the Accra Metropolis, Ghana," *international Journal of Science and Technology*, vol. 2, no. 3, pp. 107-111, 2012.
- [34] Z. Ergin, "Tuzun üretim teknolojisi ve insan sağlığındaki yeri," *Madencilik*, vol. 27, no. 1, pp. 9-30, 1988.
- [35] H. Khan, Z. Chaudhry, M. Ismail and K. Khan, "Assessment of Radionuclides, Trace Metals and Radionuclide Transfer from Soil to Food of Jhangar Valley (Pakistan) Using Gamma-Ray Spectrometry," *Water Air Soil Pollut.*, vol. 213, pp. 353-362, 2010.
- [36] G. Gilmore, *Practical gamma-ray spectrometry*, 2nd Edition, UK: John Wiley&Sons, Ltd, 2008.
- [37] S. Ozmen, I. Boztosun, M. Yavuz and M. Tunc, "Determination of gamma radioactivity levels and associated dose rates of soil samples of the Akkuyu/Mersin using high-resolution gamma-ray spectrometry," *Radit. Prot. Dosimetry*, vol. 158, no. 4, pp. 461-465, 2014.
- [38] Maestro-32, "Multichannel analyser software," Ortec, 2008. [Online]. Available: <http://www.ortec-online.com/products/application-software/maestro-mca>. [Accessed 16 03 2017].
- [39] L. Currie, "Limits for qualitative detection and quantitative determination," *Analytical Chemistry*, vol. 40, no. 3, pp. 586-593, 1968.
- [40] G. Knoll, *Radiation detection and measurement (3rd Edition)*, United States of America: John Wiley&Sons, Inc., 2000.
- [41] M. Al-Masri, M. Hasan, Y. Amin and A. Doubal, "Mass attenuation coefficients of soil and sediment samples using gamma energies from 46.5 to 1332 keV," *J. Environ. Radioactiv.*, vol. 116, pp. 28-33, 2013.
- [42] C. Eke and I. Boztosun, "Gamma-ray spectrometry for the self-attenuation correction factor of the sand samples From

- Antalya In Turkey," J. Radioanal. Nucl. Chem., vol. 301, pp. 103-108, 2014.
- [43] ISO-GUM (International Organization for Standardization-Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement) , [Online]. Available:  
<http://www.bipm.org/en/publications/guides/gum.html>. [Accessed 22 July 2017].
- [44]A. Miah, M. Miah, M. Kamal, M. Chowdhury and M. Rahmatullah, "Natural radioactivity and associated dose rates in soil samples of Malnichera Tea Garden in Sylhet district of Bangladesh," Journal of Nuclear and Particle Physics, vol. 2, no. 6, pp. 147-152, 2012.
- [45]J. Beretka and P. Mathew, "Natural radioactivity of Australian building materials, industrial wastes and by-products," Health Phys., vol. 48, no. 1, pp. 87-95, 1985.
- [46]UNSCEAR 2000, "Sources effects and ionizing radiation, UNSCEAR 2000 report to the general assembly with scientific annexes," United Nations, New York, 2000.
- [47] S. Tahir and A. Alaamer, "Determination of natural radioactivity in rock salt and radiation doses due to its ingestion," J. Radiol. Prot., vol. 28, pp. 233-236, 2008.
- [48] I. Fatima, J. Zaidi, M. Arif and S. Tahir, "Measurement of natural radioactivity in bottled drinking water in Pakistan and consequent dose estimates," Radiat. Prot. Dosimetry., vol. 123, no. 2, pp. 234-240, 2007.
- [49] Y. Erdem, M. Arici, B. Altun, C. Turgan, S. Sindel, B. Erbay, U. Derici, O. Karatan, E. Hasanoglu and S. Caglar, "The relationship between hypertension and salt intake in Turkish population: SALTURK study," Blood Pressure, vol. 19, pp. 313-318, 2010.
- [50]IAEA (International Atomic Energy Agency), "Radiation protection and safety of radiation sources: International basic safety standards. Interim edition. General safety requirements," International Atomic Energy Agency, Vienna, 2011.
- [51] Certificate of Analysis of Himalayan Crystal Salt, [Online]. Available:  
<http://smartchoicesalt.com/chemical-analysis.pdf>. [Accessed 24 July 2017].
- [52] S. Sims, "Is Himalayan pink rock salt worth its salt?," Mineral Minutes, vol. 72, no. 8, pp. 9-10, 2013.
- [53]NEA-OECD (Nuclear Energy Agency-Organisation for economic co-operation and development), "Exposure to natural radioactivity in building materials," Report by NEA group of experts of the nuclear energy agency, Fransa, 1979.
- [54] M. Calin, M. Calin, G. Simionca and O. Mera, "Indoor radon levels and natural radioactivity in Turda salt mine, Romania," J. Radioanal. Nucl. Chem. , vol. 292, pp. 193-201, 2012.
- [55] R. Ravisankar, A. Rajalakshmi, P. Eswaran, V. Gajendiran and V. Meenakshisundram, "Radioactivity levels in soil of salt field area, Kelambakkam, Tamilnadu, India," Nuclear Science and Techniques, vol. 18, no. 6, pp. 372-373, 2007.
- [56] Z. Papp, "Morphological and microchemical characterization of Himalayan salt samples," Academia Romana, vol. 61, no. 3, pp. 169-174, 2016.

	<b>SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ</b> <i>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</i>		
	e-ISSN: 2147-835X Dergi sayfası: <a href="http://dergipark.gov.tr/saufenbilder">http://dergipark.gov.tr/saufenbilder</a>		
	Geliş/Received 17-03-2017 Kabul/Accepted 12-09-2017	Doi 10.16984/saufenbilder.298662	

## Yatağan termik santrali emisyon kontrol sistemi boyunca doğal radyonüklid zenginleşmesi

Banu Özden\*<sup>1</sup>

### ÖZ

Çalışmada, Yatağan kömür yakıtlı termik santralinden alınan kömür ve çeşitli uçucu kül fraksiyonlarında  $^{238}\text{U}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{40}\text{K}$  ve  $^{210}\text{Pb}$  konsantrasyonları Canberra HPGe (yüksek saflıklı Germanyum dedektörü) gama spektrometresi ile belirlenmiştir. Uçucu kül örnekleri su ön ısıtıcı, hava ön ısıtıcı ve elektrostatik filtreler olmak üzere termik santralin emisyon kontrol sistemi boyunca toplam 5 farklı noktadan toplanmıştır. Aynı noktadan 3 örnek alınmış, böylece toplam 24 örnek (kömür, dip külü ve uçucu kül) elde edilmiştir. Her örnekleme noktasından toplanan örnek miktarı yaklaşık 1 kg'dır. Çalışma kapsamında elde edilen aktivite konsantrasyonlarının  $^{238}\text{U}$  için  $155\pm 12 - 451\pm 20 \text{ Bq kg}^{-1}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  için  $187\pm 7 - 563\pm 20 \text{ Bq kg}^{-1}$ ,  $^{232}\text{Th}$  için  $65\pm 3 - 136\pm 5 \text{ Bq kg}^{-1}$ ,  $^{40}\text{K}$  için  $305\pm 18 - 831\pm 29 \text{ Bq kg}^{-1}$  ve  $^{210}\text{Pb}$  için  $186\pm 20 - 1153\pm 44 \text{ Bq kg}^{-1}$  arasında değiştiği bulunmuştur. Çalışmada aktivite indeksleri hesaplanmış olup, en düşük aktivite indeksi 2,37 değeri ile su ön ısıtıcı noktasından alınan kül örneklerinde bulunmuştur. Bina materyali olarak bu çalışma kapsamında alınan uçucu kül örnekleri %40'ın altında kullanılırsa, radyolojik sorunlar dışı gama radyasyonu açısından göz ardı edilebilir.

**Anahtar Kelimeler:** Kömür Yakıtlı Termik Santraller, Uçucu kül, Aktivite indeksi, Doğal radyonüklidler

## Enrichment of natural radionuclides along the emission control system of yatagan thermal coal fired power plant

### ABSTRACT

In this study, fly ash and bottom ash which are generated in Yatagan coal-fired thermal power plant in Mugla, Turkey and coal samples were analyzed by Canberra HPGe (high-purity Germanium detector) gamma ray spectrometry to determine the activity concentration of natural radionuclides such as  $^{238}\text{U}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{40}\text{K}$  and  $^{210}\text{Pb}$ . Fly ash samples were collected at a total of 5 points along the emission control system of the thermal power plant, namely: the water pre-heater, (economizer), air preheater (LUVO) and the three rows of the electrostatic precipitators (ESP). Triplicate samples were collected from the same point, thus resulting in a total of 24 samples (coal, bottom ash and fly ash). The amount of collected samples was around 1 kg from each sampling point. The range of the activity concentrations obtained in this study were between  $155\pm 12 - 451\pm 20 \text{ Bq kg}^{-1}$  for  $^{238}\text{U}$ ,  $187\pm 7 - 563\pm 20 \text{ Bq kg}^{-1}$  for  $^{226}\text{Ra}$ ,  $65\pm 3 - 136\pm 5 \text{ Bq kg}^{-1}$  for

\* Sorumlu Yazar / Corresponding Author

<sup>1</sup>Ege Üniversitesi, Nükleer Bilimler Enstitüsü, 35100, Bornova, İzmir  
banu.ozden@ege.edu.tr

$^{232}\text{Th}$ ,  $305\pm 18 - 831\pm 29 \text{ Bq kg}^{-1}$  for  $^{40}\text{K}$  and  $186\pm 20 - 1153\pm 44 \text{ Bq kg}^{-1}$  for  $^{210}\text{Pb}$ . In this study, the activity index was calculated and the lowest activity index was found in the ash sample taken from water pre-heater point with a value of 2.37. If the building materials were to be prepared from the ash samples which were taken in this study at a proportion below 40%, the radiological issues can be ignored in terms of external gamma radiation.

**Keywords:** Coal Fired Thermal Power Plants, Fly ash, Activity index, Natural Radionuclides

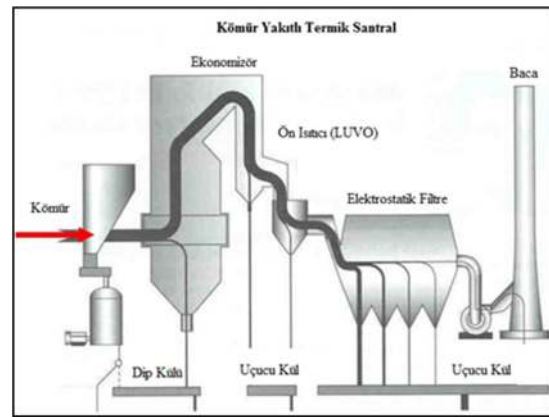
## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Ülkemizde ve dünya ülkelerinde sosyal ve ekonomik kalkınmanın temel girdisi olan enerjiye, gün geçtikçe daha çok gereksinim duyulmaktadır. Dünyadaki enerji kaynaklarının sınırlı olması ve hızla azalması nedeniyle ülkeler, enerji politikalarını yeniden gözden geçirmeye, enerjiyi etkin kullanmaya ve enerji sürdürülebilirliğinin üzerinde durmaya başlamışlardır. Ayrıca, enerji kaynak rezervlerinin azalması, enerji üretim maliyetlerini de yükseltmektedir. Bu nedenle enerjinin üretim ve kullanımında verim kayıplarının en aza indirilmesi gerekmektedir. Enerji üretimi sonucu meydana gelen atıkların yeniden kullanımı, verim kayıplarını azaltmanın yanı sıra çevresel problemlerin de çözümü için önemli bir adım olacaktır.

Doğal olarak meydana gelen radyonüklidleri içeren hammaddelerin kullanıldığı endüstriler, büyük miktarda atık üretmektedirler. Bu nedenle, üretilen atık maddelerin yönetimi, çevre ve ülke ekonomisi açılarından önemli bir rol oynamaktadır. Fosil yakıtlı termik santrallerden, nadir toprak elementlerin ekstraksiyonundan, alüminyum ve diğer sanayilerden oluşan atık malzemeler değerli yeni bir hammadde kaynağı olarak düşünülmektedir. Son yıllarda artan endüstriyel atıkların neden olduğu çevre kirliliğini önlemek amacı ile bu atıkların çeşitli alanlarda ikincil bir hammadde olarak kullanımı ile ilgili araştırmalar yapılmaktadır. Kömürün yanması sonucu oluşan küllerin çeşitli alanlarda tekrar kullanımının ve geri dönüşümünün çevresel, teknolojik ve ekonomik açılarından önemli katkı sağladığı açıktır. Bu atık malzemelerin sadece bir kısmı çimento, beton, gaz beton, tuğla ve hafif agreta üretimi, zemin stabilizasyonu, dolgu yapımı ve tarım gibi alanlarda kullanılmaktadır [1-6]. Meydana gelen atıkların ikincil bir hammadde olarak kullanılması ile atıkların depolanma sorununun çözülmesinin yanı sıra oluşabilecek

çevre kirliliğinin de önemli ölçüde önlenmesi sağlanacaktır [7].

Kömür yakıtlı termik santraller enerji üretimi için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Aşağıda yer alan şekil 1’de, kömür yakıtlı termik santrale ait örnek bir yakma sistemi görülmektedir.



Şekil 1. Kömür yakıtlı termik santralin blok şeması  
(Diagram of coal fired power plant)

Kömürün yüksek sıcaklıkta yanması sonucu oluşan kül tanecikleri çok ince (0.5-150 mikron) olup, baca gazları ile sürüklenmeleri nedeniyle, uçucu kül olarak adlandırılmaktadır. Uçucu küllerin büyük bir kısmı santral bacasındaki filtreler yardımı ile tutularak atmosfere kaçması önlenmektedir. Ancak, açığa çıkan uçucu küllerin tutunumu, kullanılan filtrelerin çalışma verimine bağlı olarak değişmektedir. Filtreler yardımı ile toplanan uçucu küller santral çevresinde veya uygun yerlerde depolanmaktadır. Zaman içerisinde biriken bu küller geniş alanları kaplayarak ekolojik açıdan bir çok probleme neden olmaktadır. Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği tarafından 1998 yılında yayınlanan “Türkiye termik santrallerinden elde edilen uçucu küllerin karakterizasyonu” başlıklı araştırmada, 1000 MW’lık bir santralden yılda yaklaşık 650.000 ton uçucu kül ve dip külü elde edildiği belirtilmiştir [8]. Elde edilen bu külün depolanabilmesi için yılda 60000 m<sup>2</sup> alana ihtiyaç duyulduğu vurgulanmıştır. Ülkemizde kömür yakıtlı termik santrallerden her yıl 16 milyon ton



kül ortaya çıkmaktadır [9-10]. Yan ürün olarak kullanılabilen bu atıkların büyük oranlarda birikimi ekonomik ve çevresel etkilerden dolayı problemlere neden olmaktadır. Çin'de her yıl yaklaşık 100 MT kömür yakma ürünleri üretilmektedir. Bu rakam Hindistan için 112 MT'dur. Farklı ülkelerde uçucu kül kullanım oranını incelediğimizde yıllık 2 MT üretimi ile Danimarka, İtalya ve Hollanda'da üretilen uçucu külün tamamının; Almanya, Avustralya ve Kanada'da %85'nin; Çin'de ise %45'nin kullanıldığı bilinmektedir (Tablo 1). Hindistan'da uçucu kül kullanımı 1990'lı yıllarda %3'den, 2005 yılında %38'e kadar artmıştır. Hindistan'daki düşük uçucu kül kullanım nedeni ucuz maliyetli bir teknolojinin olmamasıdır [5]. Ülkemizde ise bu konuda çalışmalara devam edilmekte ancak külün çok az bir bölümü değerlendirilmektedir.

Tablo 1. Farklı ülkelerdeki uçucu kül üretimi ve kullanımı (Generation and utilization of fly ash in different countries)

Ülke	Uçucu kül üretimi (milyon ton / yıl)	Uçucu kül kullanımı (%)
Hindistan	112	38
Çin	100	45
USA	75	65
Almanya	40	85
Avustralya	10	85
Kanada	6	75
Danimarka	2	100
İtalya	2	100
Hollanda	2	100
Türkiye*	16	5

\* [9-10]

Doğal olarak meydana gelen radyonüklidler fosil yakıt kullanımı, fosfat ve gübre üretimi, metal ve nadir toprak elementlerinin madenciliği, petrol ve gaz üretimi gibi endüstriyel faaliyetler sonucunda çevrede her yerde meydana gelirler. Bu durum insanlar ve çevre üzerine doğal olarak meydana gelen radyonüklidlerin etkisinin küçük bir alanla sınırlı olmadığını göstermektedir. Kömürün enerji kaynağı olarak kullanılması sonucu bünyesinde bulunan doğal radyonüklidler ve onların ürünleri, radyoaktif çevresel kirliliği meydana getirirler. Kömür yandıktan sonra bünyesindeki radyonüklidler külde birikmektedir. Kömür, petrol ve gaz gibi fosil yakıtların kullanıldığı santrallerde yakıtın yanması ve ayrışımı sonucunda açığa çıkan atıklarda  $^{238}\text{U}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{232}\text{Th}$  ve  $^{40}\text{K}$  gibi doğal olarak meydana gelen radyonüklidler ile Cd, Cr, Pb, Ni, Zn gibi iz elementlerin önemli ölçüde zenginleştiği bilinmektedir. Buna bağlı olarak, meydana gelen atık malzemelerin kullanımının

sürdürülebilirliği sadece teknik ve ekonomik açıdan değerlendirilmemeli, aynı zamanda bu hammaddeler kullanılarak üretilen ürünler çevre ve insan sağlığı açısından da incelenmelidir [11].

Türkiye'de termik santrallerde kömürün yanması sonucu oluşan atıkların depolanması önemli problemlere yol açmakta ve çevre kirliliğine neden olmaktadır. Bu nedenle, oluşan bu atıkların sürdürülebilirliğinin incelenmesi, çevre kirliliğini azaltmak ve ülke ekonomisine katkıda bulunmak amacı ile büyük bir öneme sahiptir. Kömür yakıtlı termik santrallerde yanma işlemi boyunca organik madde yandığı için, üretilen küllerdeki iz element konsantrasyonları bu elementlerin fiziko-kimyasal özelliklerine de bağlı olarak artmaktadır. Uranyum serisindeki radyonüklidleri dikkate aldığımızda,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  ve  $^{210}\text{Pb}$  gibi farklı fiziko-kimyasal özelliğe sahip radyonüklidler santral içerisinde farklı davranış sergileyecektir. Dolayısıyla, özellikle uçucu küllerin ayrı ayrı birikim noktalarına göre incelenmesi farklı bir bakış açısı sunmaktadır. Bu çalışmanın amacı, emisyon kontrol sistemi boyunca alınan kül örneklerinde radyonüklid içeriğini belirlemek ve uçucu küllerin bina materyallerinde kullanımının radyolojik etkilerini araştırmaktır.

## 2. YÖNTEM (METHOD)

### 2.1. Çalışma Alanı (Sampling Area)

Çalışma, F tipi (Si oranı yüksek) uçucu küle sahip, çimento hammaddesi olarak satışının mümkün olduğu Yatağan kömür yakıtlı termik santralden alınan kömür ve çeşitli kül fraksiyonlarıyla gerçekleştirilmiştir. Santral, Türkiye'nin güneybatısında yer alan Muğla ilinde 415.255.000 ton linyit rezervine sahip Yatağan ilçesi'nde, şehir merkezine 3 km uzaklıktaki bir alan üzerine kurulmuştur. Yatağan kömür yakıtlı termik santrali 3x210 MW gücünde olup, 1. birimi 21.10.1982, 2. birimi 09.06.1983, 3. birimi 18.12.1984 tarihinde çalıştırılmaya başlanmıştır. Bacaların yüksekliği 120 m'dir. Üç birimin toplam kömür tüketimi 5,5 milyon ton/yıl olup, günlük ortalama kömür ihtiyacı 18.000 tondur. Bu tüketimin sonucunda yılda yaklaşık olarak 1.500.000 ton uçucu kül açığa çıkmaktadır.

## 2.2. Örnekleme (Sampling)

Çalışma kapsamında, kazana giriş noktasından kömür ve kazan altından dip külü örnekleri alınmıştır. Uçucu kül örnekleri ise su ön ısıtıcı (Ekonomizör), hava ön ısıtıcı (LUVVO) ve her bir elektrostatik filtre kademesinin (EF) kül birikim noktalarından ayrı ayrı alınmıştır. Emisyon kontrol sistemi boyunca meydana gelen tüm uçucu küller SİLO olarak adlandırılan bir alanda geçici olarak depolanmaktadır. Çalışma kapsamında bu alandan da uçucu kül örneği alınmıştır. Bu örnekleme yöntemi ile çeşitli kül fraksiyonlarındaki aktivite konsantrasyonlarını belirlemek ve zenginleşme faktörlerini değerlendirmek mümkün olmaktadır.

Ancak, kömür kimyasal bileşimindeki değişiklikler nedeniyle, farklı zamanlarda toplanan kül örneklerinin analiz sonuçları büyük olasılıkla tam olarak aynı olmayacaktır. Çalışma kapsamında analizi yapılan tüm örnekler aynı gün içerisinde ve her bir örnekleme noktasından 1 kg'lık 3 örnek alınarak gerçekleştirilmiştir. Toplamda 24 örnek radyolojik açıdan değerlendirilmiştir.

## 2.3. Örnek Hazırlama ve Gama Spektrometrik Yöntem ile Ölçümü (Sample Preparation and Measurement by Gamma Ray Spectrometry)

Çalışma kapsamında alınan kömür ve uçucu kül örnekleri 105 °C'de 24 saat kurutulmuştur. Kurutulan örnekler hidrolik baskı ile sıkıştırılmış ve yaklaşık 55 cm<sup>3</sup> (çap: 6,14 cm, yükseklik: 1,88 cm) hacimli metal kaplara yerleştirilmiştir. Toplam kütle için numuneler sıkıştırılmıştır. Böylece, daha kısa ölçüm süresi ile gerekli sayım istatistiğine ulaşmak ve sayım belirsizliğini düşürmek mümkün olmaktadır. <sup>238</sup>U (<sup>226</sup>Ra ve bozunum ürünleri arasında) ve <sup>232</sup>Th (<sup>228</sup>Th ve bozunum ürünleri arasında) serilerinde daimi dengeye ulaşmak için, örnekler (<sup>222</sup>Rn ve <sup>220</sup>Rn) sızıntıyı önlemek için hava geçirmez bir kap içinde bekletilmiştir. Örneğin yerleştirildiği kap ve kapak izolasyon bandı kullanılarak sızdırmaz hale getirilmiştir. Bu şekilde kapatılan örnekler gama spektroskopik ölçümlerden önce en az 23 gün depolanmıştır. Doğal radyonüklidlerin aktivitelerini belirlemek için HPGe dedektörü Canberra BEGe BE3830-P modeli kullanılmıştır. Kömür ve çeşitli kül fraksiyonlarında aktivite konsantrasyonları; <sup>238</sup>U (<sup>234</sup>Th-63,3 keV), <sup>226</sup>Ra (<sup>214</sup>Pb-609,3 keV ve <sup>214</sup>Pb-295,2 keV), <sup>232</sup>Th (<sup>208</sup>Tl-583,2 keV), <sup>210</sup>Pb (46,5 keV) ve <sup>40</sup>K (1460

keV) için hesaplanmıştır. Sayım süresi 12-24 saat arasındadır. <sup>238</sup>U aktivite konsantrasyonunu belirlemek için, bozunum ürünü <sup>234</sup>Th (63,3 keV) kullanılmıştır. Aşağıdaki varsayımlar yapılmıştır:

- 1) Örnekteki <sup>234</sup>Th'un tamamı <sup>238</sup>U'dan gelmektedir.
- 2) Bu iki radyonüklid yanma süresince benzer davranış özelliğine sahiptir. Bu durum, aktivite konsantrasyonlarının aynı kabul edilebilmesini sağlamaktadır [12-14].

Enerji kalibrasyonu; RGU-1 kaynağı, verim hesaplamaları ise RGU-1, RGTh-1 ve RGK-1 kaynakları ile yapılmıştır. Bu kaynaklar (RGU-1, RGTh-1 ve RGK-1) jeolojik örneklerdeki U, Th ve K tayinlerinde gama spektrometre kalibrasyonu için kullanılan IAEA (Uluslararası Atom Enerjisi Ajansı) sertifikalı referans materyallerdir. RGU-1 ve RGTh-1 referans materyalleri benzer tane boyutu dağılımı olan silika tozu ile BL-5 uranyum cevheri (% 7.09 U) ve OKA-2 toryum cevherinin (% 2.89 Th) seyreltilmesi ile hazırlanmaktadır. RGK-1 kaynağı ise yüksek saflıkta (% 99,8) potasyum sülfat içermektedir.

Yayınlanan gama enerjisi 100 keV'den düşük olduğunda, örnek matrisi içinde yayınlanan fotonların kısmi absorpsiyonu söz konusudur. Bu nedenle, gama spektrometrik analizlerde self absorpsiyon düzeltmesi yapılmaktadır. <sup>210</sup>Pb aktivite konsantrasyonlarının belirlenmesinde self absorpsiyon düzeltmesi Cutshall ve arkadaşları (1983) tarafından gerçekleştirilen çalışmaya göre hesaplanmıştır [15]. Self absorpsiyon düzeltme faktörü aşağıda gösterilen formül ile hesaplanmıştır:

$$F_{ca} = F_{a1} / F_{a0} \quad (1)$$

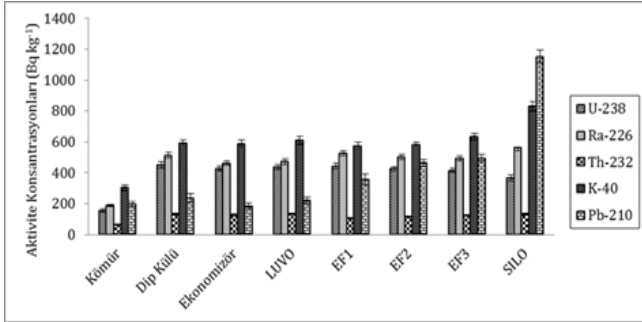
Burada;

F<sub>a1</sub>: kül örneğinin absorpsiyon faktörüdür.

F<sub>a0</sub>: Verim hesaplamalarında kullanılan Uluslararası Atom Enerjisi Ajansı tarafından sertifikalanmış referans materyali (RGU-1) olan karşılaştırma örneğinin absorpsiyon faktörüdür.

### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

Yatağan kömür yakıtlı termik santralinden alınan kömür ve farklı kül fraksiyonlarında  $^{238}\text{U}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{40}\text{K}$  ve  $^{210}\text{Pb}$  aktivite konsantrasyonları belirlenmiştir. Çalışma kapsamında elde edilen aktivite konsantrasyonlarının  $^{238}\text{U}$  için  $155\pm 12 - 451\pm 20 \text{ Bq kg}^{-1}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  için  $187\pm 7 - 563\pm 20 \text{ Bq kg}^{-1}$ ,  $^{232}\text{Th}$  için  $65\pm 3 - 136\pm 5 \text{ Bq kg}^{-1}$ ,  $^{40}\text{K}$  için  $305\pm 18 - 831\pm 29 \text{ Bq kg}^{-1}$  ve  $^{210}\text{Pb}$  için  $186\pm 20 - 1153\pm 44 \text{ Bq kg}^{-1}$  arasında değiştiği bulunmuştur. Belirsizlik, örnek ve art ortamın istatistiksel, verimlilik ve referans materyal aktivitesini kapsamaktadır.  $^{214}\text{Pb}$  (295.22 keV) ve  $^{214}\text{Bi}$  (609.32 keV) gama enerjilerinin verim belirsizliği yaklaşık %0,5'dir (1 sigma). İstatistiksel belirsizlik baskın faktördür.



Şekil 2. Kömür ve farklı kül fraksiyonlarındaki doğal radyonüklid konsantrasyonları (Natural radionuclide activity concentrations in coal and different ash fractions)

Genel olarak, kömürde bulunan  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  ve  $^{40}\text{K}$ 'un aktivite konsantrasyonlarının sırasıyla  $10-600 \text{ Bq kg}^{-1}$ ,  $10-200 \text{ Bq kg}^{-1}$  ve  $30-100 \text{ Bq kg}^{-1}$  arasında değiştiği görülmektedir [16]. Santralde oluşan küllerdeki iz element ve radyonüklid konsantrasyonları; kömür bileşimine ve yakma işlemi boyunca kül haline gelen organik maddeye bağlı olarak artmaktadır. Termik santrallerde, kömürün organik kısmı yandıktan sonra geride kalan inorganik maddeler uçucu kül ve dip külü şeklinde atılmaktadır. Kömürde tayin edilen uranyum ve bozunum serisi ürünlerinin, kömürün organik madde içeriği ile bağlantılı olduğu bilinmektedir. Toryum ve bozunum ürünlerinin yanı sıra, potasyum konsantrasyonları ise inorganik materyal (kül matrisi) ile ilişkilidir [17]. Dolayısıyla, Şekil 2'de de görüldüğü gibi,  $^{40}\text{K}$  konsantrasyonları artarken,  $^{238}\text{U}$  konsantrasyonlarında bir azalma görülmektedir.  $^{232}\text{Th}$  ve  $^{40}\text{K}$  konsantrasyonlarında ise benzer bir eğilim elde edilmiştir. Emisyon kontrol sistemi

boyunca toplanan uçucu kül örneklerindeki  $^{238}\text{U}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  ve  $^{210}\text{Pb}$ 'un farklı zenginleşmelerinden dolayı, uranyum serisi içindeki radyoaktif dengede önemli bir sapma görülmektedir.  $^{210}\text{Pb}$  aktivite konsantrasyonu emisyon kontrol sisteminin en soğuk bölümünde yüksek tayin edilmiştir.  $^{210}\text{Pb}$  genel olarak diğer doğal radyonüklidlerden daha uçucu olduğu için, santralin elektrostatik filtrelerindeki uçucu kül örneklerinde daha fazla zenginleştiği görülmektedir. Zenginleşme faktörü azalan parçacık boyutu ile artmaktadır. Uçucu küldeki bazı radyonüklidlerin zenginleşmesi, zenginleşme faktörü ile karakterize edilmiştir. Zenginleşme faktörü, uçucu külde tayin edilen ilgili elementin ve  $^{40}\text{K}$ 'ın aktivitesinin, kömürde elde edilene oranı olarak tanımlanmaktadır [11, 18-19, 21]:

$$EF = \frac{[X]_{\text{uçucu kül}} / [^{40}\text{K}]_{\text{uçucu kül}}}{[X]_{\text{kömür}} / [^{40}\text{K}]_{\text{kömür}}} \quad (2)$$

Uçucu külün tüm tiplerinde  $^{40}\text{K}$  aktivite konsantrasyonu aşağı yukarı sabit kaldığı ve dolayısıyla alüminosilikat baskın uçucu kül matrisi için izleyici olarak kabul edildiği için, bu normalizasyonda referans olarak  $^{40}\text{K}$  kullanılmaktadır [18]. Zenginleşme faktörü, düzgün bir dağılım gösteren bir element için birdir. Çalışmada, referans olarak  $^{40}\text{K}$  kullanılarak hesaplanan zenginleşme faktörlerinin,  $^{238}\text{U}$  için 1,29-1,51;  $^{226}\text{Ra}$  için 1,26-1,49;  $^{232}\text{Th}$  için 0,92-1,05;  $^{210}\text{Pb}$  için 0,48-1,23 arasında değiştiği görülmüştür. Bu sonuçlara göre,  $^{232}\text{Th}$ 'nin emisyon kontrol sistemi boyunca diğer radyonüklidlerden ( $^{238}\text{U}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  ve  $^{210}\text{Pb}$ ) daha düzgün bir dağılım gösterdiği söylenebilir.

Bu çalışmada, emisyon kontrol sisteminin en sıcak bölümleri olan ekonomizör ve hava ön ısıtıcıdan toplanan uçucu kül örneklerinde  $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$  oranının 0,4'e kadar düştüğü görülmektedir. Bu oran, elektrostatik filtre bölümünde 1,0'e kadar yükselmiştir. Karangelos ve arkadaşları 2004 yılında gerçekleştirdikleri bir çalışma kapsamında, uçucu kül örneklerinde  $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$  oranının emisyon kontrol sistemi boyunca 0,5 – 3,6 arasında değiştiğini bulmuşlardır [20]. Literatürde yer alan benzer çalışmalarda elde edildiği gibi, bu çalışmada da,  $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$  oranının soğuk bölümlere doğru artan bir eğilime sahip olduğu

görülmektedir. Manolopoulou ve Papastefanou (1992), Yunanistan linyit yakıtlı santralin ön-ısıtıcılarından elektrostatik filtreler doğru aldıkları uçucu kül örneklerinde  $^{238}\text{U}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  ve  $^{226}\text{Ra}$  aktivite konsantrasyonlarını tayin etmişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre, daha küçük parçacık boyutlarına sahip uçucu kül örneklerinde  $^{238}\text{U}$  ve  $^{210}\text{Pb}$  zenginleşmesi görülürken,  $^{226}\text{Ra}$  içeriğinin ise azalma eğiliminde olduğunu bulmuşlardır [21]. Farklı kimyasal bileşime sahip yakıt, farklı yakma sisteminin kullanımı ve yakma sıcaklığı, radyonüklid zenginleşmesinde büyük dalgalanmalara sebep olmaktadır. Bu çalışma kapsamında, farklı örnekleme noktalarından alınan uçucu kül örneklerinden elde edilen aktivite konsantrasyonlarına göre hesaplanan  $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$  ve  $^{238}\text{U}/^{226}\text{Ra}$  oranlarında gözlenen farklılıklar, santral içinde sıcak bölümden (ekonomizer ve hava ön ısıtıcı) soğuk bölüme (elektro filtreler) doğru gidildikçe radyonüklid aktivite konsantrasyonlarındaki değişimi göstermiştir (Tablo 2). Bu durum yanma koşulları ve uçucu küllerin farklı parçacık boyutları ile açıklanabilir. Doğal radyonüklid içeriğinin santral içindeki örnek alma noktasına bağlı olduğu literatürde yer alan diğer çalışmalarda da belirtilmiştir [12-13, 20].

Tablo 2. Uçucu küllerdeki  $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$  ve  $^{238}\text{U}/^{226}\text{Ra}$  aktivite oranları ( $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$  and  $^{238}\text{U}/^{226}\text{Ra}$  activity ratio in fly ash)

Örnekleme noktası	Radyoaktivite oranı	
	$^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$	$^{238}\text{U}/^{226}\text{Ra}$
Ekonomizer	0,40	0,80
LUVO	0,47	0,85
EF1	0,94	0,88
EF2	0,91	0,93
EF3	1,16	0,92

İnşaat malzemelerinin üretiminde uçucu külün ikincil bir hammadde olarak kullanılması oldukça yaygındır. Ancak, uçucu kül içinde doğal radyonüklidlerin bulunmasından dolayı bunların gama radyasyon kaynağı olarak değerlendirilmesi sözkonusudur. Beton, dünyanın bir çok ülkesinde ana yapı malzemesi olarak dikkate alınmaktadır. Beton üretiminde  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  ve  $^{40}\text{K}$  gibi doğal radyonüklidleri içeren ham materyaller kullanılmaktadır. Günümüzde, beton karışımlarında santralden üretilen uçucu külün kullanımı üzerine bir çok çalışma bulunmaktadır

[6, 22-25]. Atık materyalin radyolojik katkısını değerlendirmek için aktivite konsantrasyon indeksi (ACI) kullanılmaktadır. Bu indeksin kullanım amacı, yapı malzemelerinde kullanılan atıkların radyoaktivite içeriğinden dolayı radyasyona maruz kalma seviyesini kontrol etmek ve sınırlamaktır. Aktivite indeksi uranyum bozunum serisinden  $^{226}\text{Ra}$ , toryum bozunum serisinden  $^{232}\text{Th}$  ve  $^{40}\text{K}$  dikkate alınarak hesaplanmaktadır. Hesaplanan indeksin 1'i geçmemesi gerekmektedir. Aktivite indeksi 1'e eşit veya 1'den küçük olduğu durumda herhangi bir kısıtlama olmaksızın materyal kullanılabilir. Bina inşaatında kullanılan malzemeler için kullanılan aktivite indeks formülü [6, 22-23]:

$$I = \frac{C_{Th}}{200} + \frac{C_{Ra}}{300} + \frac{C_K}{3000} \quad (3)$$

şeklinde dir.

Burada;

$C_{Th}$ : Örnekteki  $^{232}\text{Th}$  aktivite konsantrasyonu (Bq  $\text{kg}^{-1}$ )

$C_{Ra}$ : Örnekteki  $^{226}\text{Ra}$  aktivite konsantrasyonu (Bq  $\text{kg}^{-1}$ )

$C_K$ : Örnekteki  $^{40}\text{K}$  aktivite konsantrasyonu (Bq  $\text{kg}^{-1}$ )

Çalışma kapsamında alınan dip külü ve uçucu kül örneklerinde, yukarıdaki formül kullanılarak aktivite indeksi hesaplanmış ve elde edilen sonuçların 2,37 – 2,82 arasında değiştiği görülmüştür. En düşük aktivite indeksi 2,37 değeri ile su ön ısıtıcı (ekonomizör) noktasından alınan kül örneklerinde bulunmuştur. Çimento katkı maddesi olarak %30 oranında uçucu kül kullanıldığı kabul edilirse, aktivite indeksi ekonomizör noktasında 0,71; emisyon kontrol sistemi boyunca meydana gelen tüm uçucu küllerin depolandığı alan olan SILO noktasında ise 0,85 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar, çimento katkısı olarak uçucu külün %40'ın altında bir oranla kullanılmasının radyolojik perspektif açısından uygun olduğunu göstermektedir.

#### 4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bugüne kadar kömür, dip külü ve uçucu küller (silo – tüm uçucu küllerin depolandığı nokta) ile ilgili ülkemizde ve dünyada çok sayıda çalışma yapılmıştır [17, 21, 26-28]. Bu çalışmalarda, santralden alınan uçucu kül örneklerinde doğal radyoaktivite tayini yapılmış, çeşitli fiziksel ve kimyasal analizlerle ikincil bir hammadde olarak uçucu küllerin kullanımı değerlendirilmiştir. Ancak, ülkemizde yapılan çalışmaları incelediğimizde termik santralin emisyon kontrol sistemi boyunca örneklerin ayrı ayrı değerlendirilmediği görülmektedir. Emisyon kontrol sistemi; kazan, su ön ısıtıcı (ekonomizör), hava ön ısıtıcısı (LUVU) ve birkaç kademeli kül tutucu sistemden (elektrostatik filtre seti) oluşmaktadır. Bu sistem boyunca tane boyutu açısından en iri uçucu kül ekonomizörde, en ince kül ise elektrostatik filtrenin son kademesinde birikmektedir. Dolayısıyla her bir emisyon noktasında biriken uçucu küllerin fiziksel, kimyasal ve fizikokimyasal özellikleri farklı olmaktadır. Bu özellikler her bir noktada biriken uçucu külün içerdiği ağır metal ve radyonüklid miktarları üzerinde belirleyicidir.

Termik santrallerde üretilen küller, yüksek oranda doğal radyoaktivite içermektedir. Buna bağlı olarak, oluşan küllerin çevreye salınması, depolanması ve endüstriyel alanlarda kullanımı potansiyel bir sağlık tehlikesi oluşturabilir. Bu çalışma, Muğla'daki Yatağan kömür yakıtlı termik santralden emisyon kontrol sistemi boyunca farklı noktalardan toplanan küllerdeki doğal radyonüklidlerin aktivite konsantrasyonları üzerine yeni veriler sağlamıştır. Çalışma kapsamında elde edilen sonuçlardan yola çıkarak, üretilen küllerin radyolojik özelliklerinin, santraldaki örnekleme noktasına büyük oranda bağlı olduğu söylenebilir. Uçucu külün bina materyali yapımındaki kullanım oranının, radyolojik açıdan değerlendirilerek belirlenmesi gereklidir.

#### TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENTS)

Yazar, laboratuvar çalışmalarındaki işbirliği ve destekleri için Tartu Üniversitesi, Fizik Enstitüsü'nden Sayın Dr. Madis Kiisk ve Sayın Taavi Vaasma'ya teşekkür eder. Ayrıca, Yatağan kömür yakıtlı termik santrali'nden kömür ve uçucu


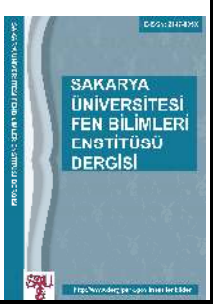
kül örneklerinin temin edilmesinde yardımcı olan Sayın Murat Ünsal'a teşekkür eder.

#### REFERENCES

- [1] I. Kula, A. Olgun, Y. Erdogan, V. Sevinc, "Effects of Colemanite Waste, Cool Bottom Ash, and Fly Ash on the Properties of Cement". *Cement and Concrete Research*, vol. 31, pp. 491-494, 2001.
- [2] İ.B. Topçu, M. Canbaz, "Uçucu Kül Kullanımının Betondaki Etkileri". *Osmangazi Üniversitesi Müh. Mim. Fak. Dergisi*, vol. XIV (2), pp. 11-23, 2001.
- [3] T. Yıldız, C. Yıldız, "Soma Termik Santrali Uçucu Kül ve Polipropilen Atıklarının Yeni Bir Malzeme Üretiminde Değerlendirilmesi". *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, vol. 9, pp. 163-169, 2003.
- [4] O. Ünal, T. Uygunoğlu, "Termik Santral Atığı Uçucu Külün İnşaat Sektöründe Değerlendirilmesi", *Türkiye 14. Kömür Kongresi*, 2004, pp. 311-321.
- [5] M. Basu, M. Pande, P.B.S. Bhadoria, S.C. Mahapatra, "Potential Fly-Ash Utilization in Agriculture: A Global Review". *Progress in Natural Science*, vol. 19, pp. 1173-1186, 2009.
- [6] K. Kovler, "Legislative Aspects of Radiation Hazards From Both Gamma Emitters and Radon Exhalation of Concrete Containing Coal Fly Ash". *Construction and Building Materials*, vol. 25, pp. 3404-3409, 2011.
- [7] G. Güler, E. Güler, Ü. İpekoğlu, H. Mordoğan, "Uçucu Küllerin Özellikleri ve Kullanım Alanları", *Türkiye 19. Uluslararası Madencilik Kongresi ve Fuarı*, 2005, pp. 419-423.
- [8] M. Tokyay, K. Erdoğan, "Türkiye Termik Santrallerinden Elde Edilen Uçucu Küllerin Karakterizasyonu". *Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği*, 1998, pp 70.
- [9] G. Kaplan, A.B. Gültekin, "Yapı sektöründe uçucu kül kullanımının çevresel ve toplumsal etkiler açısından incelenmesi" *International Sustainable Buildings Symposium-ISIS*, 2010, pp. 59-64.
- [10] A.Y. Çetin, "Yüksek Plastisiteli Kil Zeminlerin Alternatif Malzemeler İle

- Yüzeysel Zemin Stabilizasyonu”, *İstanbul Teknik Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi*, 2011, pp 121.
- [11] F. Hasani, F. Shala, G. Xhixha, M.K. Xhixha, G. Hodolli, S. Kadiri, E. Bylyku, "Naturally Occurring Radioactive Materials (NORMs) Generated From Lignite-Fired Power Plants in Kosovo". *Journal of Environmental Radioactivity*, vol. 138, pp. 156-161, 2014.
- [12] T. Vaasma, M. Kiisk, T. Meriste, A.H. Tkaczyk, "The Enrichment of Natural Radionuclides in Oil Shale-Fired Power Plants in Estonia - The Impact of New Circulating Fluidized Bed Technology". *Journal of Environmental Radioactivity*, vol. 129, pp. 133-139, 2014a.
- [13] T. Vaasma, M. Kiisk, T. Meriste, A.H. Tkaczyk, "The Enrichment Behavior of Natural Radionuclides in Pulverized Oil Shale-Fired Power Plants". *Journal of Environmental Radioactivity*, vol. 138, pp. 427-433, 2014b.
- [14] T. Vaasma, L. Bitjukova, M. Kiisk, B. Ozden, A.H. Tkaczyk, "Behaviour mechanisms and correlation between lead (Pb) and its isotope  $^{210}\text{Pb}$  in industrial residue as an indicator for waste characterization" *Environmental Technology*, vol. 37, pp. 3208-3218, 2016.
- [15] N.H. Cutshall, I.L. Larsen, C.R. Orslen, "Direct Analysis of  $^{210}\text{Pb}$  in Sediment Samples: Self-Absorption Corrections". *Nuclear Instruments and Methods In Physics Research*, vol. 206, pp. 309-312, 1983.
- [16] G. Xhixha, G.P. Bezzon, C. Broggin, G.P. Buso, A. Cacioli, I. Callegari, S. De Bianchi, G. Fiorentini, E. Guastaldi, F. Mantovani, G. Massa, R. Menegazzo, L. Mou, A. Pasquini, C. Rossi Alvarez, M. Shyti, M.K. Xhixha, "The Worldwide NORM Production and a Fully Automated Gamma-Ray Spectrometer for Their Characterization". *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 295, pp. 445-457, 2013.
- [17] C. Papastefanou, "Escaping Radioactivity from Coal-Fired Power Plants (CPPs) Due to Coal Burning and the Associated Hazards: A Review". *Journal of Environmental Radioactivity*, vol. 101, pp. 191-200, 2010.
- [18] D.G. Coles, R.C. Ragaini, J.M. Ondov, "Behavior of Natural Radionuclides in Western Coal-Fired Power Plants". *Environmental Science and Technology*, vol. 12, pp. 442-446, 1978.
- [19] D.G. Coles, R.C. Ragaini, J.M. Ondov, G.L. Fischer, D. Silberman, B.A. Prentice, "Chemical Studies of Stack Fly Ash From A Coal-Fired Power Plant". *Environmental Science and Technology*, vol. 13, pp. 455-459, 1979.
- [20] D.J. Karangelos, N.P. Petropoulos, M.J. Anagnostakis, E.P. Hinis, S.E. Simopoulos, "Radiological Characteristics and Investigation of the Radioactive Equilibrium in the Ashes Produced in Lignite-Fired Power Plants". *Journal of Environmental Radioactivity*, vol. 77, pp. 233-246, 2004.
- [21] M. Manolopoulou, C. Papastefanou, "Behavior of Natural Radionuclides in Lignites and Fly Ashes". *Journal of Environmental Radioactivity*, vol. 16, pp. 261-271, 1992.
- [22] Ş. Turhan, "Assessment of the Natural Radioactivity and Radiological Hazards in Turkish Cement and its Raw Materials". *Journal of Environmental Radioactivity*, vol. 99, pp. 404-414, 2008.
- [23] K. Kovler, "Radiological Constraints of Using Building Materials and Industrial By-Products in Construction". *Construction and Building Materials*, vol. 23, pp. 246-253, 2009.
- [24] N. Damla, U. Cevik, Al. Kopya, A. Celik, N. Celik, R. Van Grieken, "Radiation Dose Estimation and Mass Attenuation Coefficients of Cement Samples Used in Turkey". *Journal of Hazardous Materials*, vol. 176, pp. 644-649, 2010.
- [25] K. Kovler, "Does the Utilization of Coal Fly Ash in Concrete Construction Present A Radiation Hazard?". *Construction and Building Materials*, vol. 29, pp. 158-166, 2012.
- [26] E. Realo, K. Realo, J. Jogi, "Releases of Natural Radionuclides from Oil-Shale Fired Power Plants in Estonia". *Journal of Environmental Radioactivity*, vol. 33, pp. 77-89, 1996.

- [27] Ş. Turhan, İ.H. Arıkan, B. Yücel, A. Varinlioğlu, A. Köse, “Evaluation of the Radiological Safety Aspects of Utilization of Turkish Coal Combustion Fly Ash in Concrete Production”. *Fuel*, vol. 89, pp. 2528-2535, 2010.
- [28] Ş. Turhan, A. Parmaksız, A. Köse, A. Yüksel, İ.H. Arıkan, B. Yücel, “Radiological Characteristics of Pulverized Fly Ashes Produced in Turkish Coal-Burning Thermal Power Plants”. *Fuel*, vol. 89, pp. 3892-3900, 2010.

	<b>SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ</b> SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE		
	e-ISSN: 2147-835X Dergi sayfası: <a href="http://dergipark.gov.tr/saufenbilder">http://dergipark.gov.tr/saufenbilder</a>		
	Geliş/Received 14-12-2016 Kabul/Accepted 12-09-2017	Doi 10.16984/saufenbilder.277822	

## Laplacian spectral properties of nilpotent graphs over ring $\mathbb{Z}_n$

Sezer Sorgun<sup>\*1</sup>, H. Pınar Cantekin<sup>2</sup>

### ABSTRACT

We consider a ring  $R$  with unity. The nilpotent graph of  $R$  is a graph with vertex set  $V_N(R)^* = \{0 \neq x \in R: xy \in N(R) \text{ for some } 0 \neq y \in R\}$ ; and two distinct vertices  $x$  and  $y$  are adjacent iff  $xy \in N(R)$ , where  $N(R)$  is the set of all nilpotent elements of  $R$  and it is denoted by  $\Gamma_N(R)$ . In this paper we study Laplacian spectral properties of the nilpotent graph over the ring  $\mathbb{Z}_n$ .

**Keywords:** Nilpotent Graph, Laplacian matrix, Spectrum

### $\mathbb{Z}_n$ Halkası üzerinde nilpotent grafların laplasyan spektral özellikleri

### ÖZ

$R$  birimli bir halka olsun.  $R$ 'nin  $\Gamma_N(R)$  ile gösterilen nilpotent grafi,  $V_N(R)^* = \{0 \neq x \in R: xy \in N(R) \text{ baz } 0 \neq y \in R \text{ için}\}$  noktalar kümesi ve  $N(R)$ ,  $R$  halkasının bütün nilpotent elemanlarının kümesi olmak üzere; “iki farklı  $x$  ve  $y$  noktaları komşudur  $\Leftrightarrow xy \in N(R)$ ” önermesini sağlayan kenarlar kümesinden oluşur. Bu makalede  $\mathbb{Z}_n$  halkası üzerinde tanımlanan nilpotent grafın Laplasyan spektral özellikleri incelenmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Nilpotent graf, Laplasyan matris, Spektrum

\* Sorumlu Yazar / Corresponding Author

<sup>1</sup> Nevşehir HBV Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Matematik Bölümü 50300 NEVŞEHİR-srgnrzs@gmail.com

<sup>2</sup> Nevşehir HBV Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Matematik Bölümü 50300 NEVŞEHİR-pincantekin007@gmail.com



### 1. INTRODUCTION

Let  $G = (V, E)$  be a graph with vertex set  $V(G) = \{u_1, u_2, u_3, \dots, u_n\}$  and edge set  $E(G)$ . The degree of a vertex  $u_i$  is the number of vertices which adjacent to  $u_i$  and denoted by  $d_{u_i}$ . The set of neighbors of  $u_i$  is denoted by  $N_{u_i}$ . Let  $\max_{1 \leq i \leq n} \{d_{u_i}\} = \Delta$  and  $\min_{1 \leq i \leq n} \{d_{u_i}\} = \delta$ . When  $G_1 = (V_1, E_1)$  and  $G_2 = (V_2, E_2)$  are given graphs on disjoint sets of vertices, their union is the graph  $G_1 + G_2 = (V_1 \cup V_2, E_1 \cup E_2)$ . The join,  $G_1 \vee G_2$ , is the graph obtained from  $G_1 + G_2$  by adding new edges from each vertex of  $G_1$  to every vertex of  $G_2$ . A complete split graph is a graph on  $n$  vertices consisting of a clique on  $n - \alpha$  vertices and a stable set on the remaining vertices  $\alpha$  in which each vertex of the clique is adjacent to each vertex of the independent set and denoted by  $CS(n, n - \alpha)$ .

The Laplacian matrix of a graph is denoted by  $L(G) = D(G) - A(G)$ , where  $D(G) = \text{diag}(d_1, d_2, \dots, d_n)$  and  $A(G)$  are the diagonal matrix of vertex degrees and  $(0,1)$  adjacency matrix of  $G$ , respectively. It is well known that  $L(G)$  is positive semidefinite symmetric and singular. Its eigenvalues of  $L(G)$  are denoted by  $\mu_i$ ,  $1 \leq i \leq n$  and these eigenvalues can be ordered by  $\mu_1 \geq \dots \geq \mu_{n-1} \geq \mu_n = 0$ . The Laplacian spectrum of the graph and the Laplacian characteristic polynomial are defined by  $S(G) = \{\mu_1(G), \mu_2(G), \dots, \mu_n(G)\}$  and  $\Phi_L(G)$ , respectively.

Recently, one of the interesting research topic has become the combination some algebraic structures and graph. There can be found a lot of papers on connecting a graph to a ring [1-7]. We consider a ring  $R$  with unity. The nilpotent graph of a ring  $R$  is introduced in [5]. That is; the nilpotent graph of a ring  $R$  is a graph with vertex set  $V_N(R)^* = \{0 \neq x \in R: xy \in N(R) \text{ for some } 0 \neq y \in R\}$  such that two distinct vertices  $x$  and  $y$  are adjacent iff  $xy \in N(R)$  and denoted by  $\Gamma_N(R)$ .

When given the ring  $R = \mathbb{Z}_n$ , it is well known that it has a nonzero nilpotent element if and only if  $n$  is divisible by the square of some primes. From this fact,  $\mathbb{Z}_n$  does not have any non-zero nilpotent element when  $n$  is prime or  $n = p_1 p_2 \dots p_t$ . Also, it is easily seen that

$$N(\mathbb{Z}_n) = \{\bar{0}, \bar{p}, 2\bar{p}, \dots, (p^{m-1} - 1)\bar{p}\} \tag{1}$$

when  $n = p^m, m > 1$  and

$$N(\mathbb{Z}_n) = \left\{ \overline{(p_1 p_2 \dots p_t)}, 2\overline{(p_1 p_2 \dots p_t)}, \dots \right\} \tag{2}$$

when  $n = \prod_{i=1}^t p_i^{s_i}, t \geq 2$ .

In literature, although there are a few studies related to graph parameters such as diameter, girth, etc. on the nilpotent graph, there is no study on the (Laplacian) spectral properties of the nilpotent graphs. In this paper we use the nilpotent graph over the  $\mathbb{Z}_n$  ring for all  $n$  and examine Laplacian spectral properties of it. We have seen that almost all Laplacian eigenvalues of the graph are exactly the degrees of the vertex (of course, integers).

### 2. MAIN RESULTS

**Lemma 2.1.** Let  $\mathbb{Z}_n$  be integer ring, where  $n = p^m$  and  $p$  is a prime number. Then, the vertex set of  $\Gamma_N(\mathbb{Z}_n)$  is

$$V_N(\mathbb{Z}_{p^m})^* = \mathbb{Z}_{p^m}^* \tag{3}$$

Moreover, we have  $d_i = p^m - 2$  for  $i \in N(\mathbb{Z}_{p^m}^*)$  and  $d_i = p^{m-1} - 1$  for  $i \notin N(\mathbb{Z}_{p^m}^*)$ .

**Proof.** We have

$$N(\mathbb{Z}_{p^m}) = \{\bar{0}, \bar{p}, 2\bar{p}, 3\bar{p}, \dots, (p^{m-1} - 1)\bar{p}\},$$

where  $\bar{p}$  is a prime number such that  $\bar{p}^2 | n$ .

Let  $i \in \mathbb{Z}_{p^m}^*$ .

Then,  $i \in V_N(\mathbb{Z}_{p^m})^*$  since  $ij$  is nilpotent element of  $\mathbb{Z}_{p^m}^*$  for all  $j \in N(\mathbb{Z}_{p^m}^*)$ , we get  $i \in V_N(\mathbb{Z}_{p^m})^*$ . Hence  $\mathbb{Z}_{p^m}^* \subset V_N(\mathbb{Z}_{p^m})^*$ . It is clear that  $V_N(\mathbb{Z}_{p^m})^* \subset \mathbb{Z}_{p^m}^*$  from the definition of the vertex set of a nilpotent graph. Hence, we get

$$V_N(\mathbb{Z}_{p^m})^* = \mathbb{Z}_{p^m}^*.$$

It is easy to see  $d_i = p^m - 2$  for  $i \in N(\mathbb{Z}_{p^m}^*)$  by the same arguments above. Now let us show that  $d_i = p^{m-1} - 1$  for  $i \notin N(\mathbb{Z}_{p^m}^*)$ .

Let  $i \notin N(\mathbb{Z}_{p^m}^*)$  and any  $j \in \mathbb{Z}_{p^m}^*$ . There are two cases.

Case 1:  $j \in N(\mathbb{Z}_{p^m}^*)$ .

In this case, we say that  $ij$  is nilpotent ( $i \sim j$ ) for all  $j \in \mathbb{Z}_{p^m}^*$ . Then, we have

$$N_i = \{j: j \in N(\mathbb{Z}_{p^m}^*)\}$$

i.e.

$$d_i = p^{m-1} - 1.$$

Case 2:  $j \notin N(\mathbb{Z}_{p^m}^*)$ .

Now we consider that  $ij \in N(\mathbb{Z}_{p^m}^*)$ . Then,  $ij = pk$ , where  $1 \leq k \leq p^{m-1} - 1$ . Hence  $p|ij \Rightarrow p|i$  or  $p|j$ . If  $p|i$ , then  $i \in N(\mathbb{Z}_{p^m}^*)$ . But this is a contradiction that  $i \notin N(\mathbb{Z}_{p^m}^*)$ . Similarly, if  $p|j$ ,

then we get the same contradiction to  $j \notin N(\mathbb{Z}_{p^m}^*)$ .

Therefore, we have  $ij \notin N(\mathbb{Z}_{p^m}^*)$ , that's;  $i \not\sim j$ .

Consequently, we get

$$N_i = \{k: k \in N(\mathbb{Z}_{p^m}^*)\}$$

i.e.

$$d_i = p^{m-1} - 1. \tag{4}$$

for all  $i \notin N(\mathbb{Z}_{p^m}^*)$ .

**Remark 2.2.** By Lemma 2.1, we see that  $\Gamma_N(\mathbb{Z}_{p^m})$  has two distinct degrees such that  $\Delta = p^m - 2$  and  $\delta = p^{m-1} - 1$ .

**Theorem 2.3.** If  $p$  is a prime number then

$$S(\Gamma_N(\mathbb{Z}_{p^m})) = (0, (\delta)^{(\Delta-\delta)}, (\Delta + 1)^\delta) \tag{5}$$

where  $\Delta = p^m - 2$  and  $\delta = p^{m-1} - 1$ .

**Proof.** Let  $X = (x_{\bar{1}}, \dots, x_{\bar{p}}, \dots, x_{\overline{2p}}, \dots, x_{\overline{p^{m-1}}})^T$  be eigenvector corresponding to any eigenvalue  $\mu$  for  $L(\Gamma_N(\mathbb{Z}_{p^m}))$ . We have

$$LX = \mu X \tag{6}$$

i.e.

$$\mu x_i = d_i x_i - \sum_{j:j \sim i} x_j \tag{7}$$

for  $i = \bar{1}, \dots, \bar{p}, \dots, \overline{p^{m-1}}$ . Now we consider vectors  $x_i = d_i$  such that  $i \in N(\mathbb{Z}_{p^m}^*)$  and  $x_j = 1$  for all other  $j \in \mathbb{Z}_{p^m}^*$  and hence we get  $(p^{m-1} - 1)$ -vectors as

$$(-1, \dots, -1, \underbrace{d_{\bar{p}}}_{(p)^{th}}, -1, \dots, -1)^T,$$

$$(-1, \dots, -1, \underbrace{d_{\overline{2p}}}_{(2p)^{th}}, -1, \dots, -1)^T, \dots,$$

$$(-1, \dots, -1, \underbrace{d_{\overline{p^{m-1}-1}}}_{(p^{m-1}-1)^{th}}, -1, \dots, -1)^T.$$

These vectors are the characteristic eigenvectors corresponding eigenvalue  $p^m - 1$  of  $L(\Gamma_N(\mathbb{Z}_{p^m}))$  and each provide the equality in (7). Since all vectors above are linear independent, the algebraic multiplicity of the eigenvalue  $p^m - 1$  is  $(p^{m-1} - 1)$ . By Remark 2.2, we get that  $\Delta - \delta + 1$  is the eigenvalue with  $\delta - 1$  multiplicity.

Similarly, we consider vectors as  $x_i = 1$  such that  $i \notin N(\mathbb{Z}_{p^m})$  and  $x_j = -1$  for only one  $j, j \not\sim i$ . We get

$$\sum_{j:j \not\sim i} 1 = p^m - p^{m-1} - 1$$

Therefore we choose  $(p^m - p^{m-1} - 1) -$  linear independent vectors as

$$\left( 1, 0, \dots, 0, \underbrace{-1}_{(j)^{th}}, 0, \dots, 0 \right)^T, \dots, \left( 0, \dots, 0, \underbrace{1}_{(i)^{th}}, 0, \dots, 0, \underbrace{-1}_{(j)^{th}}, 0, \dots, 0 \right)^T \tag{8}$$

Each vectors provide the equality in (7) and they are also the characteristic eigenvectors

corresponding eigenvalue  $(p^{m-1} - 1)$  of  $L(\Gamma_N(\mathbb{Z}_{p^m}))$ . By again Remark 2.2, we get that  $\Delta + 1$  is the eigenvalue with  $\Delta - \delta + 1$  multiplicity.

On the other hand, it is well known that vector  $e = (1, 1, \dots, 1)$  is an eigenvector corresponding eigenvalue 0. Hence we get the result of the theorem.

**Lemma 2.4. [8]** Let  $G$  be a connected graph on  $n$  vertices, then  $G$  has three distinct eigenvalues  $0, r, \dots, r, n, \dots, n$  and  $r, s$  with multiplicities  $p$  and  $q$  if and only if

- i.  $(n - r - 1)|p,$
- ii.  $q + 1 \geq \frac{p}{n-r-1},$
- iii.  $G = K_{q+1-\frac{p}{n-r-1}} \vee G_1 \vee \dots \vee G_1,$  where  $G_1$  is  $n - r$  isolated vertices with multiplicity  $\frac{p}{n-r-1}.$

**Remark 2.5.** The graph  $\Gamma_N(\mathbb{Z}_{p^m})$  has three distinct eigenvalues. Hence, by Lemma 2.4., we get

$$\Gamma_N(\mathbb{Z}_{p^m}) \cong \mathbf{CS}(p^m - 1, p^{m-1} - 1).$$

**Lemma 2.6.** Let  $\Gamma_N(\mathbb{Z}_n)$  be graph, where  $n = \prod_{i=1}^t p_i^{s_i}, t \geq 2$ .

i. If  $s_i = 1$  for each  $i$ , then  $V_N(\mathbb{Z}_n)^* = \cup_{i \in I} S_{p_i} \tag{9}$

where  $S_{p_i} = \{p_i k: 1 \leq k \leq \frac{n}{p_i} - 1\}$  and  $I = \{1, 2, \dots, t\}$ .

ii. If  $s_i \geq 2$  for at least  $i$ , then  $V_N(\mathbb{Z}_n)^* = \mathbb{Z}_n^* \tag{10}$

**Proof.**

i. Let  $s_i = 1$  for each  $i$ . In this case, there is no non zero nilpotent element of  $\mathbb{Z}_n$ . That's;  $N(\mathbb{Z}_n) = \{0\}$ . Let  $0 \neq x \in V_N(\mathbb{Z}_n)^*$ . From the definition of the vertices set for nilpotent graphs, there is a non-zero element  $\bar{y} \in \mathbb{Z}_n$  such that  $\bar{x}\bar{y} = 0$ .

i.e.

$$\bar{x}\bar{y} | p_1 p_2 \dots p_t \implies \bar{x} | p_1 p_2 \dots p_t \wedge \bar{y} | p_1 p_2 \dots p_t \tag{11}$$

By (11), we get  $\bar{x} | p_i$  and hence  $V_N(\mathbb{Z}_n)^* \subset \cup_{i \in I} S_{p_i}$ . It is also clear that  $\cup_{i \in I} S_{p_i} \subset V_N(\mathbb{Z}_n)^*$ . From these inclusions, we have the required result.

ii. If  $s_i \geq 2$  for at least  $i$ , then we have  $N(\mathbb{Z}_n^*) = \{(\overline{p_1 p_2 \dots p_t}), \overline{2(p_1 p_2 \dots p_t)}, \dots, (\overline{p_1^{s_1-1} p_2^{s_2-1} \dots p_t^{s_t-1}} - 1)(\overline{p_1 p_2 \dots p_t})\}$  by (2). Then, it is easily shown that each non-zero class of  $\mathbb{Z}_n$  is adjacent to any nilpotent element. This completes the result.

**Remark 2.7.** From Lemma 2.6. (i)., we can easily see that the number of vertices of  $\Gamma_N(\mathbb{Z}_n)$  is  $n - 1 - \tau(n)$ , where  $\tau(n)$  is the number of positive

divisors of  $n$ . Particularly,  $\Gamma_N(\mathbb{Z}_{pq}) \cong K_{p-1,q-1}$  for  $p, q$  primes and  $\Gamma_N(\mathbb{Z}_p) \cong K_0$ , where  $K_0$  is a null graph.

**Lemma 2.8.** Let's consider the graph  $\Gamma_N(\mathbb{Z}_n)$ , where  $n = \prod_{i=1}^t p_i^{s_i}, t \geq 2$ .

- i.  $d_i = n - 2$  for all  $i \in N(\mathbb{Z}_n)$
- ii. If  $\prod_{m=1}^r p_{l_m} | i$  for  $i \in V_N(\mathbb{Z}_n)^*$  such that  $l_1, \dots, l_r \in A$  for  $1 \leq r \leq k$  and  $A = \{1, 2, \dots, k\}$ , then we get

$$N_i = \left\{ z, 2z, \dots, \left(\frac{n}{z} - 1\right)z \right\} \tag{12}$$

i.e.

$$d_i = \frac{n}{z} - 1 \tag{13}$$

where  $z = \prod_j p_j$  for every  $j \in A - \{l_1, \dots, l_r\}$ ;  $d_i$  and  $N_i$  are the degree of vertex  $i$  and the set of neighbors of  $i$ , respectively.

- iii. If  $(i, p_k) = 1$  for all  $1 \leq k \leq t$ , then we get

$$N_i = N(\mathbb{Z}_n^*) = \left\{ \overline{(p_1 p_2 \dots p_t)}, \overline{2(p_1 p_2 \dots p_t)}, \dots, \overline{(\prod_{i=1}^t p_i^{s_i-1} - 1)(p_1 p_2 \dots p_t)} \right\} \tag{14}$$

i.e.

$$d_i = \prod_{i=1}^t p_i^{s_i-1} - 1 \tag{15}$$

**Proof.**

- i. By similar method in Lemma 2.1., for all  $j \in V_N(\mathbb{Z}_n^*)$ ,  $ij$  is also nilpotent element of  $\mathbb{Z}_n^*$  such that  $i \in N(\mathbb{Z}_n)$ . Then;  $i \sim j$  for every  $j$ . That is;

$$N_i = \{j : j \in \mathbb{Z}_n^*\} \tag{16}$$

i.e.

$$d_i = n - 2 \tag{17}$$

- ii. It is clear that  $i \sim z$  under the mentioned conditions.

- iii. If  $(i, p_k) = 1, x \sim i$  for any  $x \in \mathbb{Z}_n^*$  if and only if  $x \in N(\mathbb{Z}_n^*)$ . From this fact, we get the result directly.

**Theorem 2.9.** Let  $\mathbb{Z}_n$  be a ring, where  $n = p_1^{s_1} p_2^{s_2} \dots p_t^{s_t}$ . Then we have

$$\Phi_{L(\Gamma_N(\mathbb{Z}_n))}(x) = x(x - d_q)^{\phi(n)}(x - n + 2) \prod_{i=1}^t p_i^{s_i-1} - 1 \alpha_1(x) \alpha_2(x) \dots \alpha_{t-1}(x) f(x)$$

where

$$\alpha_1(x) = \prod_{k=1}^t (x - d_{p_k})^{W_{p_k-1}},$$

$$\alpha_2(x) = \prod_{k=1, k \neq l}^t (x - d_{p_k p_l})^{W_{p_k p_l-1}},$$

...

$$\alpha_{t-1}(x) = \prod_{k=1, k \neq l \neq \dots}^t (x - d_{p_k \dots p_{t-1}})^{W_{p_k \dots p_{t-1}-1}}$$

and  $f(x)$  is any polynomial such that  $W_u$  is the cardinality of the set  $\{v \in \mathbb{Z}_n^* : d_u = d_v\}$ ;  $(q, p_i) = 1$  for  $1 \leq i \leq t$  and  $\phi$  is Euler's totient function.

**Proof.**

We consider at least  $s_i \geq 2$ . Let  $X$  be eigenvector corresponding to  $\mu$  for  $L(\Gamma_N(\mathbb{Z}_{p^m}))$ . We have

$$LX = \mu X$$

i.e.

$$\mu x_i = d_i x_i - \sum_{j:j \sim i} x_j \tag{19}$$

for  $i \in V_N(\mathbb{Z}_n)^*$ .

There are three cases for vertex  $i$  from Lemma 2.8.

Let  $i \in N(\mathbb{Z}_n)$ . We consider  $x_i = -1$  and  $x_j = 1$  for one  $j \in N(\mathbb{Z}_n)$ . Hence these  $(p_1^{s_1-1} p_2^{s_2-1} \dots p_t^{s_t-1} - 1)$ -vectors are the characteristic vectors corresponding to eigenvalue  $d_i = n - 2$  (by Lemma 2.8.(i.)) and provide equality in (19).

Let  $(i, p_k) = 1, 1 \leq k \leq t$ . Then we get  $d_i = p_1^{s_1-1} p_2^{s_2-1} \dots p_t^{s_t-1} - 1$  from Lemma 2.7.iii.. Similarly, if we consider vectors  $x_i = 1$  and  $x_j = -1$  for one  $j \in V_N(\mathbb{Z}_n)^*$ , such that  $d_i = d_j$  and  $(j, p_k) = 1$ . Since  $n = p_1^{s_1} p_2^{s_2} \dots p_t^{s_t}$ , hence there are  $\phi(n)$ -class which are relative prime.

The other arguments can be shown by the same methods.

## APPENDICES


Now we give Laplacian spectrum of the nilpotent graph over ring  $\mathbb{Z}_n$ , for  $4 \leq n \leq 100$ . As seen below table, almost all Laplacian eigenvalues of the graphs are the integers.

n	Laplacian Spectrum of $\Gamma_N(\mathbb{Z}_n)$
4	{0, 1, 3}
8	{0, 3 <sup>(3)</sup> , 7 <sup>(3)</sup> }
9	{0, 2 <sup>(5)</sup> , 8 <sup>(2)</sup> }
12	{0, 1 <sup>(4)</sup> , 5 <sup>(1)</sup> , 7 <sup>(1)</sup> , 11 <sup>(1)</sup> }
16	{0, 7 <sup>(7)</sup> , 15 <sup>(7)</sup> }
18	{0, 2 <sup>(6)</sup> , 5 <sup>(5)</sup> , 8 <sup>(2)</sup> , 11 <sup>(1)</sup> , 17 <sup>(2)</sup> }
20	{0, 1 <sup>(8)</sup> , 3 <sup>(7)</sup> , 9 <sup>(1)</sup> , 11 <sup>(1)</sup> , 19 <sup>(1)</sup> }
24	{0, 3 <sup>(8)</sup> , 7 <sup>(7)</sup> , 11 <sup>(3)</sup> , 15 <sup>(1)</sup> , 23 <sup>(3)</sup> }
25	{0, 4 <sup>(19)</sup> , 24 <sup>(4)</sup> }
27	{0, 8 <sup>(17)</sup> , 26 <sup>(8)</sup> }
28	{0, 1 <sup>(12)</sup> , 3 <sup>(11)</sup> , 13 <sup>(1)</sup> , 15 <sup>(1)</sup> , 27 <sup>(1)</sup> }
32	{0, 15 <sup>(15)</sup> , 31 <sup>(15)</sup> }
36	{0, 5 <sup>(12)</sup> , 11 <sup>(11)</sup> , 17 <sup>(5)</sup> , 15 <sup>(1)</sup> , 23 <sup>(1)</sup> , 35 <sup>(5)</sup> }
40	{0, 3 <sup>(16)</sup> , 7 <sup>(15)</sup> , 19 <sup>(3)</sup> , 23 <sup>(1)</sup> , 39 <sup>(3)</sup> }
44	{0, 1 <sup>(20)</sup> , 3 <sup>(19)</sup> , 21 <sup>(1)</sup> , 23 <sup>(1)</sup> , 43 <sup>(1)</sup> }
45	{0, 2 <sup>(24)</sup> , 8 <sup>(11)</sup> , 14 <sup>(5)</sup> , 20 <sup>(1)</sup> , 44 <sup>(2)</sup> }
48	{0, 7 <sup>(16)</sup> , 15 <sup>(15)</sup> , 23 <sup>(7)</sup> , 31 <sup>(1)</sup> , 47 <sup>(7)</sup> }
49	{0, 6 <sup>(41)</sup> , 48 <sup>(6)</sup> }
n	Laplacian Spectrum of $\Gamma_N(\mathbb{Z}_n)$
50	{0, 4 <sup>(20)</sup> , 9 <sup>(19)</sup> , 24 <sup>(4)</sup> , 29 <sup>(1)</sup> , 49 <sup>(4)</sup> }
54	{0, 8 <sup>(18)</sup> , 17 <sup>(17)</sup> , 26 <sup>(8)</sup> , 35 <sup>(1)</sup> , 53 <sup>(8)</sup> }
56	{0, 3 <sup>(24)</sup> , 7 <sup>(23)</sup> , 27 <sup>(3)</sup> , 31 <sup>(1)</sup> , 55 <sup>(3)</sup> }
	{0, 1 <sup>(16)</sup> }
60	{2, 2, 3 <sup>(15)</sup> , 4, 4, 5 <sup>(7)</sup> , 9 <sup>(3)</sup> , 11 <sup>(7)</sup> , 13, 19 <sup>(3)</sup> , 23, 6, 29 <sup>(1)</sup> , 31, 26, 59 <sup>(1)</sup> }
63	{0, 2 <sup>(36)</sup> , 8 <sup>(17)</sup> , 20 <sup>(5)</sup> , 26 <sup>(1)</sup> , 62 <sup>(2)</sup> }
72	{0, 11 <sup>(24)</sup> , 23 <sup>(23)</sup> , 35 <sup>(11)</sup> , 47 <sup>(1)</sup> , 71 <sup>(11)</sup> }
75	{0, 4 <sup>(40)</sup> , 14 <sup>(19)</sup> , 24 <sup>(9)</sup> , 34 <sup>(1)</sup> , 74 <sup>(4)</sup> }

80	$\{0, 7^{(31)}, 15^{(31)}, 39^{(7)}, 47^{(1)}, 78^{(7)}\}$
81	$\{0, 25^{(55)}, 80^{(24)}\}$
88	$\{0, 3^{(37)}, 7^{(39)}, 43^{(3)}, 47^{(1)}, 87^{(3)}\}$
90	$\{0, 2^{(24)}, 3.94, 5^{(23)}, 7.16, 8^{(11)}, 14^{(5)}, 17^{(11)}, 20.45, 29^{(5)}, 36.04, 44^{(2)}, 47.39, 89^{(2)}\}$
98	$\{0, 6^{(42)}, 13^{(41)}, 48^{(6)}, 55^{(1)}, 97^{(6)}\}$
99	$\{0, 2^{(60)}, 8^{(29)}, 32^{(5)}, 38^{(1)}, 98^{(2)}\}$
100	$\{0, 9^{(40)}, 19^{(39)}, 49^{(9)}, 59^{(1)}, 99^{(9)}\}$

## REFERENCES

- [1] D.F. Anderson, P.S. Livingston, "The zero-divisor graph of a commutative ring", J. Algebra, vol. 217, pp. 434-447, 1999.
- [2] D.F. Anderson, A. Badawi, "The total graph of a commutative ring", J. Algebra, vol. 320, pp. 2706-2719, 2008.
- [3] M.J.Nikmehr, S.Khojasteh, "On the nilpotent graph of a ring", Turkish Journal of Mathematics, vol. 37, pp. 553-559, 2013.
- [4] P. Sharma, A.Sharma, R.K. Vats, "Analysis of Adjacency Matrix and Neighborhood Associated with Zero Divisor Graph of Finite Commutative Rings", International Journal of Computer Applications, vol. 13 pp. 38-42, 2011.
- [5] P.W. Chen, A kind of graph structure of rings, Algebra Colloq., vol. 10 (2),pp. 229-238, 2003.
- [6] S. Akbari, A. Mohammadian, "Zero-divisor graphs of non-commutative rings", J. Algebra, vol. 296, pp. 462-479, 2006.
- [7] S.Akbari, A. Mohammadian, "On zero-divisor graphs of finite rings", J. Algebra, vol. 13, pp. 168-184, 2007.
- [8] S. J. Kirkland, "Completion of Laplacian integral graphs via edge additions", Discrete Math, vol. 295, pp. 75-90, 2005.

	<b>SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ</b> SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE		
	e-ISSN: 2147-835X Dergi sayfası: <a href="http://dergipark.gov.tr/saufenbilder">http://dergipark.gov.tr/saufenbilder</a>		
	Geliş/Received 05-04-2017 Kabul/Accepted 20-09-2017	Doi 10.16984/saufenbilder.304190	

## Bizmut adsorbe eden çinko oksit nanotellerin manyetik işlevselleşmesi [TR]

Sümevra Güler Kılıç<sup>\*1</sup>, Mehmet Aras<sup>2</sup>

### ÖZ

Bizmut atomunun çinko oksit nanotelinin yüzeyine adsorpsiyonu Hubbard  $U$  düzeltmesi içeren yoğunluk-fonksiyonel hesaplamaları ile incelenmiştir. Birçok ekatom konfigürasyonları için geometri optimizasyonları gerçekleştirilerek, adsorpsiyon enerjileri ve manyetik momentler hesap edilmiştir. En düşük enerjili ekatom konfigürasyonu böylece belirlenmiştir. Bu konfigürasyonun bir eğik manyetik momente sahip olduğu bulunmuştur. Bu, manyetik moment vektörünün yönünün harici bir manyetik alan uygulanarak kontrol edilebileceği anlamına gelmektedir. Bant yapısı hesaplamaları bu öz manyetik momentin varlığının alt iletim bandı durumlarında değiş-tokuş yarılmasına neden olduğunu ortaya koymaktadır. Bu bulgular bizmut adsorpsiyonunun çinko oksit nanotellerinin manyetik işlevselleşmesine neden olduğunu göstermektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Eğik manyetik moment, Yoğunluk fonksiyonel teorisi, Çinko oksit, Nanotel, Adsorpsiyon, Bizmut

## Magnetic functionalization of bismuth-adsorbing zinc oxide nanowires [EN]

### ABSTRACT

The adsorption of bismuth atom on the surface of zinc oxide nanowires is investigated by carrying out density-functional calculations with Hubbard  $U$  correction. Geometry optimizations are performed for a number of adatom configurations, and the adsorption energies and magnetic moments are calculated. The lowest-energy adatom configuration is thus determined. It is found that this configuration possess a canted magnetic moment. This means that the orientation of the magnetic moment vector can be controlled by applying an external magnetic field. Band structure calculations reveal that the existence of this intrinsic magnetic moment causes a exchange splitting of the lower conduction band states. These findings show that the adsorption of bismuth leads to magnetic functionalization of zinc oxide nanowires.

**Keywords:** Canted magnetic moment, Density functional theory, Zinc oxide, Nanowire, Adsorption, Bismuth

<sup>1</sup> Fizik bölümü, Gebze Teknik Üniversitesi, 41400 Kocaeli, Türkiye [sumevara@gtu.edu.tr](mailto:sumevara@gtu.edu.tr)

<sup>2</sup> Fizik bölümü, Gebze Teknik Üniversitesi, 41400 Kocaeli, Türkiye [m.aras@gtu.edu.tr](mailto:m.aras@gtu.edu.tr)

## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Çinko oksit (ZnO) nanotelleri, çeşitli elementlerle katılabilir ve böylece yeni işlevselliklerin ortaya çıkması nedeniyle, yoğun ilgi toplamaktadır. Kontrollü şekilde katılan ZnO nanoteller sensör, saydam elektronik ve optoelektronik gibi muhtelif teknolojik uygulamalarda kullanılabilir [1] [2] [3] [4] [5] [6] [7]. Geçiş metalleri [8] [9] [10] veya nadir toprak elementleri [11] [12] içeren ZnO nanotellerin ise spintronik uygulamalarda kullanım bulacağı öngörülmektedir. Yoğunluk fonksiyonel teorisi kapsamında gerçekleştirilen ilk-prinsip hesaplamaları vasıtasıyla, ağır bir eleman olan bizmut (Bi) ile katılmanın ZnO nanoteline spintronik fonksiyonellik kazandırdığı gösterilmiştir [13]. Bu makalenin amacı, katılma yerine başka bir yöntemle Bi eklenmesi suretiyle, çinko oksit nanotellerine manyetik fonksiyonellik kazandırmanın mümkün olup olmadığının araştırılmasıdır. Çünkü zikredilen Bi-katkılı ZnO nanotelin manyetik momenti yoktur. Bu maksatla, bizmut adsorbe eden çinko oksit (ZnO+Bi) nanotelleri için Hubbard  $U$  düzeltmesi içeren yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) hesaplamaları gerçekleştirilmiştir. Bunlar, spin-yörünge etkileşmesinin ihmal edilmediği, kolinear-olmayan DFT hesaplamalarıdır. Elde edilen sonuçlar, ZnO+Bi nanotellerin eğik manyetik momente sahibi olduğunu göstermiştir. Bu, manyetik moment vektörünün yönünün harici bir manyetik alan uygulanarak kontrol edilebileceği anlamına gelmektedir. Böylece, Bi adsorpsiyonu ile ZnO nanotellerin manyetik işlevselleşmesi sağlanmaktadır.

## 2. YÖNTEM (METHOD)

Gerek Bi adsorbe eden ZnO nanoteller gerekse saf ZnO nanoteller süperhücre yaklaşımı içerisinde, uygun boyutlarda periyodik süperhücreler tasarlayarak, modellenmiştir. Saf nanoteller  $N$  tane Zn-O çifti içeren, ardışık  $n$  tane birim hücrenin birleştirilmesi ile oluşturulmuştur. Bu birim hücreler ZnO (würtzit) katı kristalinden öyle kesilmişlerdir ki nanotel eksenini ile würtzitin [0001] yönü paraleldir. Dolayısıyla nanotel heksagonal bir kesit alanına sahiptir. Bi adsorbe eden ZnO nanoteller için konfigürasyonlar, süperhücrelere  $[(\text{ZnO})_N]_n$  nanoteli ile beraber Bi ekatomu yerleştirilerek elde edilmiştir. Bunlar

$[(\text{ZnO})_N]_n+\text{Bi}$  ifadesiyle gösterilecektir. İncelenen her konfigürasyon için, toplam enerji  $E$ 'yi minimize edecek şekilde iyonik gevşemeler yapılarak, geometri optimizasyonları gerçekleştirilmiştir. İyonik gevşemeler, atomların üzerindeki artık kuvvetlerin maksimum değeri  $10-2 \text{ eV/\AA}$  den küçük olana kadar sürdürülmüştür. Bunu takiben, ekatom içeren konfigürasyonlar için tutunma (adsorpsiyon) enerjisi  $E_{\text{ads}} = E(\text{Bi}) + E(\text{nanotel}) - E(\text{nanotel}+\text{Bi})$  ifadesinden hesap edilmiştir.

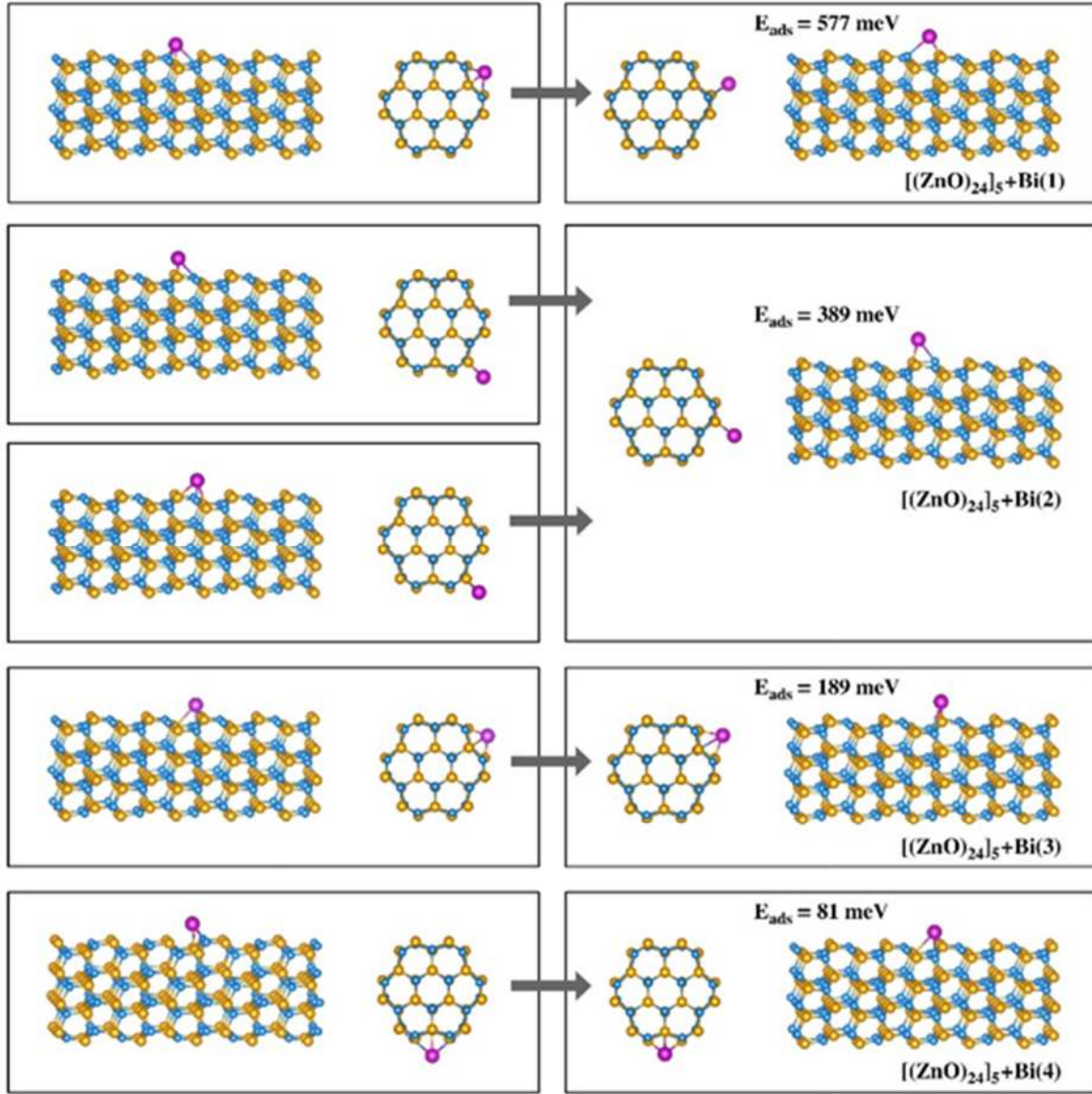
Geometri optimizasyonları ve toplam enerji, manyetik moment ve bant yapısı hesaplamaları, Vienna ab initio simülasyon paketi [14] (VASP) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu hesaplamalar, DFT+ $U$  yaklaşıklığı [15] altında Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) değiş-tokuş-ileşim fonksiyoneli [16] kullanılarak yapılmıştır. Hubbard  $U$  sadece çinkonun 3d durumu için,  $U=7.7 \text{ eV}$  olarak [17], uygulanmıştır. Bant yapısı hesaplamalarında, ağır bir eleman olan bizmutun varlığından dolayı, spin-yörünge etkileşimi ihmal edilmemiş; VASP kolinear-olmayan modda [18] [19] çalıştırılmıştır. Hesaplamalarda izdüşümsel ilaveli-dalga (PAW) yöntemi [20] [21] kullanılmış; oksijen için 2s ve 2p, çinko için 3d ve 4s, ve bizmut için 6s ve 6p durumları, değerlik durumları olarak değerlendirilmiştir. Elektronik durumlar, düzlem dalga baz setleri kullanılarak temsil edilmiştir; kinetik enerjinin kesim değeri 400 eV'dir.

## 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

$[(\text{ZnO})_{24}]_5+\text{Bi}$  sistemi için ele alınan ekatom konfigürasyonları Şekil 1'de gösterilmektedir. Beş tane farklı ilk (tahmine dayalı ve katkı atomunun yerleşmesi muhtemel düşünülen) konfigürasyon denenmiştir; yani, bunlar geometri optimizasyonlarında başlangıç yapıları olarak kullanılmıştır. Bunlar Şekil 1'in sol taraftaki panellerinde gösterilmektedir. Geometri optimizasyonları sonucunda ise, Şekil 1'in sağ panellerinde gösterilen, dört tane kararlı konfigürasyon elde edilmiştir. Böylece  $[(\text{ZnO})_{24}]_5+\text{Bi}$  sisteminin potansiyel enerji yüzeyinde global minimumla beraber üç tane yerel minimum bulunmuş olmaktadır. Şekil 1'nin sağ panellerinde tutunma (adsorpsiyon) enerjileri  $E_{\text{ads}}$  verilmiştir; tutunma enerjisi en büyük değerini " $[(\text{ZnO})_{24}]_5+\text{Bi}(1)$ " olarak etiketlenen konfigürasyon için almaktadır. Dolayısıyla,

$[(\text{ZnO})_{24}]_5+\text{Bi}$  sisteminin potansiyel enerji yüzeyinde, global enerji minimumu " $[(\text{ZnO})_{24}]_5+\text{Bi}(1)$ " konfigürasyonuna karşılık gelmektedir. Bu konfigürasyon için tutunma enerjisi  $E_{\text{ads}} = 577$  meV'dir. Yani Bi atomunun ZnO nanoteli yüzeyinde adsorbe olması enerjik olarak tercih edilir bir durumdur. Bi atomunun daha kalın bir ZnO nanoteline tutunma enerjisini

elde etmek maksadıyla,  $[(\text{ZnO})_{54}]_6+\text{Bi}(1)$  sistemi için de geometri optimizasyonları gerçekleştirilerek tutunma enerjisi  $E_{\text{ads}} = 624$  meV olarak elde edilmiştir. Demek ki hem  $[(\text{ZnO})_{24}]_5+\text{Bi}(1)$  hem de  $[(\text{ZnO})_{54}]_6+\text{Bi}(1)$  sistemi için tutunma enerjisi 0.6 eV mertebesinde. Bu, tutunma enerjisinin nanotelin kalınlığı ile önemli bir değişim göstermediğine işaret etmektedir.

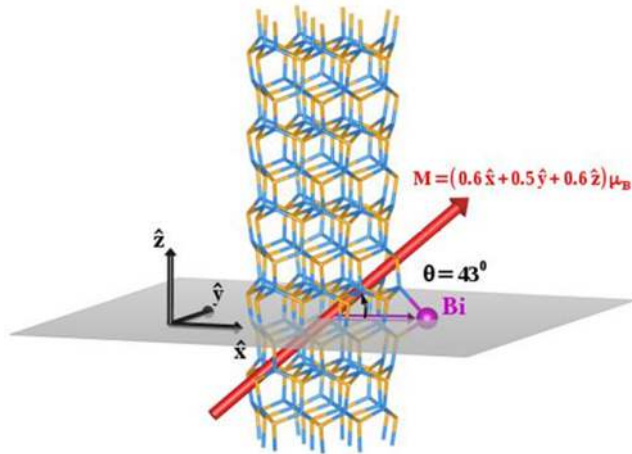


Şekil 1.  $[(\text{ZnO})_{24}]_5+\text{Bi}$  sistemi için gerçekleştirilen geometri optimizasyonlarının başlangıcında kullanılan ilk konfigürasyonlar sol panellerde; sonunda elde edilen optimize yapılar ise sağ panellerde gösterilmektedir. (The left panels show the initial configurations for  $[(\text{ZnO})_{24}]_5+\text{Bi}$  system before geometry optimization; the respective optimized structures are shown in the right panels.)

$[(\text{ZnO})_{24}]_5+\text{Bi}(1)$  sistemi için manyetik moment vektörü  $\mathbf{M}$  Şekil 2'de gösterilmiştir. Saf  $[(\text{ZnO})_{24}]_5$  nanotelinin manyetik momenti sıfırdır. Şekil 2'deki  $\mathbf{M}$  vektörünün ise sıfır olmadığı açıktır. Bu vektörün nanoteli göre belirli bir açıda konumlandığı da dikkat çekmektedir. Bunu nitelendirmek bağlamında, nanotel eksenine dik olan ve Bi atomunun konumundan geçen düzlemler

$\mathbf{M}$  vektörünün arasındaki açı ( $\theta$ ) hesaplanmıştır. Şekil 2'de işaretlendiği gibi bu açı 43 derecedir. Yani  $\mathbf{M}$  vektörü nanotelin yan yüzeylerine ne paraleldir ne de diktir. Buna göre eğik bir manyetik moment oluşmaktadır. Saf ZnO nanotelinin bir manyetik momenti olmadığına göre,  $[(\text{ZnO})_{24}]_5+\text{Bi}(1)$  sisteminde oluşan eğik manyetik moment Bi adsorpsiyonunun bir sonucu olarak

ortaya çıktığı kesindir. Bu hesaplamalarda Bi atomunun betimlenmesi,  $s$  ve  $p$  değerlik elektron durumları ile yapılmıştır. Buna göre Şekil 2’de gösterilen eğik manyetik momentin oluşumu  $d$  elektronlarından kaynaklanmamaktadır. Bu nadir bir durumdur. Çünkü *net* manyetik momenti olan sistemlerde bunun varlığı genelde  $d$  elektronu içeren iyonların varlığına dayanmaktadır. Bu bağlamda,  $[(\text{ZnO})_{24}]_5+\text{Bi}(1)$  sisteminde  $d$  elektronu içermeyen bir elemanın kendi başına manyetik momenti olmayan bir sisteme eklenmesinin *eğik* bir manyetik momentin oluşumuna yol açması kayda değer bir bulgudur.

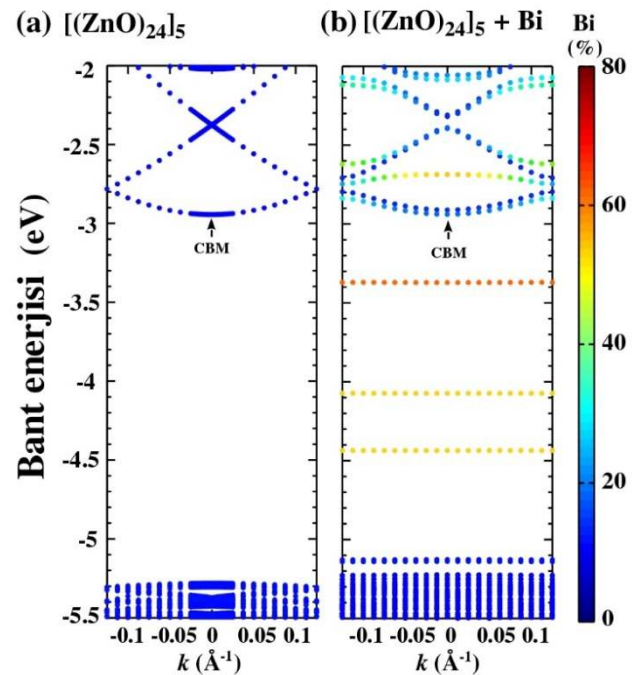


Şekil 2.  $[(\text{ZnO})_{24}]_5+\text{Bi}(1)$  sisteminin manyetik moment vektörü  $\mathbf{M}$ . Gösterilen koordinat sisteminde nanotel eksenini  $z$  yönündedir. Bi atomundan geçen gri düzlem nanotel eksenine diktir.  $\mathbf{M}$  vektörünün bu düzlemle yaptığı açı  $\theta$  ile işaretlenmiştir. (Magnetic moment vector  $\mathbf{M}$  for  $[(\text{ZnO})_{24}]_5+\text{Bi}(1)$  system. In the drawn coordinate system, nanowire axis is in the  $z$  direction. The grey plane is perpendicular to the nanowire axis. The angle between the vector  $\mathbf{M}$  and this plane is marked with  $\theta$ .)

$[(\text{ZnO})_{24}]_5+\text{Bi}(1)$  sisteminin net bir manyetik momente sahip olması, bu sistemin bant yapısında değiş-tokuş yarılması oluşabileceğini ima etmektedir. Bunu tespit etmek amacıyla  $[(\text{ZnO})_{24}]_5+\text{Bi}(1)$  nanotelinin elektronik bant yapısı hesap edilmiştir ve Şekil 3(b)’de gösterilmektedir. Oradaki bant yapısı grafiği, Bi atomunun elektron durumlarının yaptığı katkıya göre renklendirilmiştir. Saf ZnO nanotelinin bant yapısı da, kıyaslama yapmak amacıyla, Şekil 3(a)’da verilmiştir. Şekil 3(a)’da en alt iletim bantı spin eş-enerjilidir; Şekil 3(b)’de bu eş-enerjiliğin ortadan kalktığı görülmektedir. Bu  $[(\text{ZnO})_{24}]_5+\text{Bi}(1)$  sisteminin net bir manyetik momente sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Çünkü alt iletim bantlarına geçiş yapan (uyarılan) elektronlar efektif bir öz manyetik alan hissedeceklerdir. Bu elektronların yerleşeceği durumlar, Zeeman-türü etkileşmeyi yansıtacak

şekilde, enerji eksenini boyunca ayrılmaktadır. Böylece, alt iletim bantlarında manyetik değiş-tokuş yarılması olmaktadır.

Son olarak,  $[(\text{ZnO})_{24}]_5+\text{Bi}(1)$  sisteminin net bir manyetik momente sahip olduğu bulgusu teknik açıdan irdelenecektir. Genel olarak, PBE gibi yarı-yerel fonksiyoneller kullanılarak hesaplanan manyetik momentlerin değerlerinin altında çıktığı bilinmektedir. Bu nedenle, bazen Hubbard  $U$  terimi eklenerek daha büyük manyetik moment değerleri elde edilmekte ve bu hata kısmen giderilmektedir. Bu çalışmada ise, Hubbard  $U$  terimi kullanılmış olmakla beraber, bu amaçlanmamıştır. Zaten, bizmutun  $d$  elektronları iç-elektron olarak değerlendirildiği için, Hubbard  $U$  terimi sadece Zn  $d$  durumları için kullanılmıştır. Böylece çinko oksitinin üst değerlik bantlarındaki  $p$ - $d$  hibritleşmesinin daha doğru betimlenmesi sağlanmıştır. Ancak ZnO  $p$ - $d$  hibrit durumlarının ekatom Bi ile etkileşimi nisbeten zayıftır ve bu durumlar manyetik momente büyük bir katkı vermemektedir. Manyetik momente önemli derecede katkı veren durumlar, Şekil 3(b)’de bant aralığı bölgesinde oluşan çıkan düz bantlara aittir. Bu durumlara çinko  $d$  orbitallerinin katkısı % 5’den küçük iken, bizmut  $p$  (% 63 - % 72) ve oksijen  $p$  (% 12 - % 21) orbitallerinin katkısı çok daha büyüktür. Bu da Hubbard  $U$  teriminin eklendiği Zn  $d$  elektronlarının  $[(\text{ZnO})_{24}]_5+\text{Bi}(1)$  sisteminin manyetik momentine katkısının küçük olduğunu göstermektedir.



Şekil 3. (a)  $[(\text{ZnO})_{24}]_5$  (b)  $[(\text{ZnO})_{24}]_5+\text{Bi}(1)$  nanotellerinin elektronik bant yapısı (The electronic band structures of (a)  $[(\text{ZnO})_{24}]_5$  (b)  $[(\text{ZnO})_{24}]_5+\text{Bi}(1)$  nanowires)



#### 4. SONUÇ (CONCLUSION)

Bu makalede, Bi adsorbe eden ZnO nanotellerinin elektronik yapıları ve manyetik özellikleri, Hubbard  $U$  düzeltmesi içeren yoğunluk-fonksiyonel hesaplamaları ile incelenmiştir. Bi ekatomu içeren muhtelif konfigürasyonlar ele alınarak, geometri optimizasyonları gerçekleştirilmiştir. Tutunma (adsorpsiyon) enerjileri hesap edilerek bu konfigürasyonlar, enerji bakımından, birbirleriyle karşılaştırılmıştır. Bu sayede, en düşük enerjili ekatom konfigürasyonu belirlenmiştir. ZnO+Bi nanoteli bu konfigürasyonda iken, sistemde bir *eğik* manyetik moment olduğu keşfedilmiştir. Böylece  $d$  elektronu olmayan bir elemanın, manyetik olmayan bir yarıiletkenin yüzeyinde adsorbe edilmesi yoluyla *net* bir manyetik momentin oluşturulabileceği kanıtlanmıştır. Gerçekleştirilen bant yapısı hesaplamalarında, sistemin net bir manyetik momente sahip olması nedeniyle, alt iletim bantlarında değiş-tokuş yarılması olduğu açığa çıkmıştır. Bu bulgular Bi adsorbe eden ZnO nanotellerin özelliklerinin harici bir manyetik alan uygulamak suretiyle kontrol edilebileceğine işaret etmektedir.


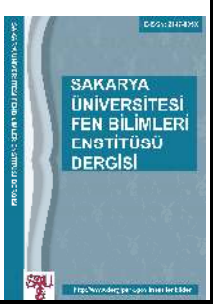
#### TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGMENT)

Bu araştırmada 114F155 nolu TÜBİTAK projesinin olanaklarından yararlanılmıştır. Hesaplamalar TÜBİTAK ULAKBİM TRUBA kaynaklarında gerçekleştirilmiştir. Bu makalenin yazım sürecinde bizi cesaretlendiren ve yol gösterici görüşlerini bizimle paylaşan Prof. Dr. Çetin KILIÇ'a teşekkür ederiz.

#### KAYNAKÇA

- [1] C.-L. Hsu, S.-J. Chang, «Doped ZnO 1D Nanostructures: Synthesis, Properties, and Photodetector Application,» *Small*, cilt 10, p. 4562, 2014.
- [2] G. Li, A. Sundararajan, A. Mouti, et al., «Synthesis and characterization of p-n homojunction-containing zinc oxide nanowires,» *Nanoscale*, cilt 5, p. 2259, 2013.
- [3] M. J. Spencer, «Gas sensing applications of 1D-nanostructured zinc oxide: Insights from density functional theory calculations,» *Prog. Mater. Sci.*, cilt 57, p. 437, 2012.
- [4] O. Lupan, T. Pauport, T. Le Bahers, et al., «Wavelength-Emission Tuning of ZnO Nanowire-Based Light-Emitting Diodes by Cu Doping: Experimental and Computational Insights,» *Adv. Funct. Mater.*, cilt 21, p. 3564, 2011.
- [5] M.-P. Lu, J. Song, M.-Y. Lu, et al., «Piezoelectric Nanogenerator Using p-Type ZnO Nanowire Arrays,» *Nano Lett.*, cilt 9, no. 3, p. 1223–1227, 2009.
- [6] G.-D. Yuan, W.-J. Zhang, J.-S. Jie et al., «Tunable n-Type Conductivity and Transport Properties of Ga-doped ZnO Nanowire Arrays,» *Adv. Mater.*, cilt 20, p. 168, 2008.
- [7] Y. Huang, Y. Zhang, Y. Gu, et al., «Field Emission of a Single In-Doped ZnO Nanowire,» *J. Phys. Chem. C*, cilt 111, no. 26, p. 9039–9043, 2007.
- [8] Y. Q. Chang, D. B. Wang, X. H. Luo, et al., «Synthesis, optical, and magnetic properties of diluted magnetic semiconductor Zn  $1-x$  Mn  $x$  O nanowires via vapor phase growth,» *Appl. Phys. Lett.*, cilt 83, pp. 4020-4022, 2003.
- [9] J. B. Cui, U. J. Gibson, «Electrodeposition and room temperature ferromagnetic anisotropy of Co and Ni-doped ZnO nanowire arrays,» *Appl. Phys. Lett.*, cilt 87, p. 133108, 2005.
- [10] J. Segura-Ruiz, G. Martinez-Criado, M. H. Chu, et al., «Nano-X-ray Absorption Spectroscopy of Single Co-Implanted ZnO Nanowires,» *Nano Lett.*, cilt 11, p. 5322, 2011.
- [11] J. Iqbal, X. Liu, H. Zhu, et al., «Trapping of Ce electrons in band gap and room temperature ferromagnetism of Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup>-doped ZnO nanowires,» *J. Appl. Phys.*, cilt 106, p. 083515, 2009.
- [12] X. Ma, «The magnetic properties of Gd doped ZnO nanowires,» *Thin Solid Films*, cilt 520, p. 5752, 2012.
- [13] M. Aras, S. Güler-Kılıç, Ç. Kılıç, «Doping-induced spin-orbit splitting in Bi-doped ZnO nanowires,» *Phys. Rev. B.*, cilt 95, p. 155404, 2017.
- [14] G. Kresse and J. Furthmüller, «Efficient iterative schemes for ab initio total-energy

- calculations using a plane-wave basis set,» *Phys. Rev. B*, cilt 54, p. 11169, 1996.
- [15] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, et al., «Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study,» *Phys. Rev. B*, cilt 57, p. 1505, 1998.
- [16] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, «Generalized Gradient Approximation Made Simple,» *Phys. Rev. Lett.*, cilt 77, p. 3865, 1996.
- [17] Ç. Kılıç, M. Aras, S. Güler-Kılıç, «Computational studies of bismuth-doped zinc oxide nanowires,» %1 içinde *Low-Dimensional and Nanostructured Materials and Devices: Properties, Synthesis, Characterization, Modelling and Applications*, Cham, Springer International Publishing, 2016, pp. 401-421.
- [18] D. Hobbs, G. Kresse, J. Hafner, «Fully unconstrained noncollinear magnetism within the projector augmented-wave method,» *Phys. Rev. B*, cilt 62, p. 11556, 2000.
- [19] M. Marsman, J. Hafner, «Broken symmetries in the crystalline and magnetic structures of  $\gamma$ -iron,» *Phys. Rev. B*, cilt 66, p. 224409, 2002.
- [20] P. E. Blöchl, «Projector augmented-wave method,» *Phys. Rev. B*, cilt 50, p. 17953, 1994.
- [21] G. Kresse, J. Joubert, «From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method,» *Phys. Rev. B*, cilt 59, p. 1758, 1999.

	<b>SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ</b> <i>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</i>		
	<b>e-ISSN: 2147-835X</b> <b>Dergi sayfası: <a href="http://dergipark.gov.tr/saufenbilder">http://dergipark.gov.tr/saufenbilder</a></b>		
	<u>Geliş/Received</u> 27-07-2017 <u>Kabul/Accepted</u> 21-09-2017	<u>Doi</u> 10.16984/saufenbilder.331327	

## Some new properties of the Meixner polynomials

Nejla Özmen<sup>1</sup>

### ABSTRACT

The present study deals with some new properties for the Meixner polynomials. In this manuscript we obtain a number of families of bilinear and bilateral generating functions, general properties and also some special cases for these polynomials. In addition, we derive a theorem giving certain families of bilateral generating functions for the generalized Lauricella functions and the Meixner polynomials. Finally, we get several interesting results of this theorem.

**Keywords:** Meixner polynomials, generating function, bilinear and bilateral generating function, recurrence relations, hypergeometric function.

### Meixner polinomlarının bazı yeni özellikleri

### ÖZ

Bu çalışma Meixner polinomları için bazı yeni özellikler ele alınmıştır. Burada elde edilen sonuçlar Meixner polinomlarının bilinear ve bilateral doğurucu fonksiyonların çeşitli ailelerini, çeşitli özelliklerini ve bazı özel durumlarını içermektedir. Bunlara ek olarak genelleştirilmiş Lauricella fonksiyonları ve Meixner polinomları için bilateral doğurucu fonksiyon içeren teorem verildi. Son olarak, bu teoremin ilginç bazı sonuçları verildi.

**Anahtar Kelimeler:** Meixner polinomları, doğurucu fonksiyon, bilinear ve bilateral doğurucu fonksiyon, rekürans bağıntıları, hipergeometrik fonksiyon.

<sup>1</sup> Matematik Bölümü, Düzce Üniversitesi - nejlaozmen06@gmail.com

1. INTRODUCTION

The Meixner polynomials  $M_n(z; \beta, x)$  are defined by the generating function relation (see, for example, [1], p. 449, Problem 20 (ii))

$$\sum_{n=0}^{\infty} M_n(z; \beta, x) \frac{u^n}{n!} = (1-u)^{-\beta-z} \left(1 - \frac{u}{x}\right)^z. \tag{1.1}$$

It is from (1.1) that (see, [2]):

$$M_n(z; \beta, x) = (-1)^n n! \sum_{k=0}^n \binom{z}{k} \binom{-z-\beta}{n-k} x^{-k} \tag{1.2}$$

In addition, we have the following relationship between the Meixner polynomials  $M_n(z; \beta, x)$  and the classical Jacobi polynomials  $P_n^{(\alpha, \beta)}(x)$  ([1], p.443, Problem5(i)):

$$M_n(z; \beta, x) = n! P_n^{(\beta-1, -\beta-n-z)} \left(\frac{2}{x} - 1\right).$$

The following for the Meixner polynomials generating function relationship holds true [1]:

$$\sum_{n=0}^{\infty} M_{n+m}(z; \beta, x) \frac{u^n}{n!} = (1-u)^{-\beta-z-m} \left(1 - \frac{u}{x}\right)^z M_m(z; \beta, \frac{x-u}{1-u}). \tag{1.3}$$

First of all, some of the definitions and notations used in this paper are presented here as follows. The four Appell functions of bivariate function, denoted by  $F_1, F_2, F_3$  and  $F_4$ , (see [1],[4],[10],[14],[20]) were generalized by Lauricella functions of  $n$  variables which are denoted by  $F_A^{(n)}, F_B^{(n)}, F_C^{(n)}$  and  $F_D^{(n)}$  (see, [6], p. 60) and

$$F_A^{(2)} = F_2, F_B^{(2)} = F_3, F_C^{(2)} = F_4, F_D^{(2)} = F_1.$$

A further generalization of the well-known Kampé de Fériet hypergeometric function in bivariate function is owing to Srivastava and Daoust ([3],[4],[10],[14],[20]) defined the generalized Lauricella function as follows (see [3], [4] and [9, p. 37 et seq.]; see also [7, p. 106 et seq.] and [8, p. 143]):

$$F_{C,D^{(1)}, \dots, D^{(n)}}^{A,B^{(1)}, \dots, B^{(n)}} \left( \begin{matrix} [(a): \theta^{(1)}, \dots, \theta^{(n)}] : [(b^{(1)}): \phi^{(1)}] \dots; [(b^{(n)}): \phi^{(n)}] \\ [(c): \psi^{(1)}, \dots, \psi^{(n)}] : [(d^{(1)}): \delta^{(1)}] \dots; [(d^{(n)}): \delta^{(n)}] \end{matrix} ; z_1, \dots, z_n \right) = \sum_{m_1, \dots, m_n=0}^{\infty} \Omega(m_1, \dots, m_n) \frac{z_1^{m_1}}{m_1!} \dots \frac{z_n^{m_n}}{m_n!},$$

where, for convenience,

$$\Omega(m_1, \dots, m_n) := \frac{\prod_{s=1}^A (a_s)_{m_1 \theta_s^{(1)} + \dots + m_n \theta_s^{(n)}}}{\prod_{s=1}^C (c_s)_{m_1 \psi_s^{(1)} + \dots + m_n \psi_s^{(n)}}} \frac{\prod_{s=1}^{B^{(1)}} (b_s^{(1)})_{m_1 \phi_s^{(1)}}}{\prod_{s=1}^{D^{(1)}} (d_s^{(1)})_{m_1 \delta_s^{(1)}}} \dots \frac{\prod_{s=1}^{B^{(n)}} (b_s^{(n)})_{m_n \phi_s^{(n)}}}{\prod_{s=1}^{D^{(n)}} (d_s^{(n)})_{m_n \delta_s^{(n)}}}$$

the coefficients

$$\theta_s^{(\alpha)} (s = 1, \dots, A; \alpha = 1, \dots, n),$$

$$\phi_s^{(\alpha)} (s = 1, \dots, B^{(\alpha)}; \alpha = 1, \dots, n),$$

$$\psi_s^{(\alpha)} (s = 1, \dots, C; \alpha = 1, \dots, n),$$

$$\delta_s^{(\alpha)} (s = 1, \dots, D^{(\alpha)}; \alpha = 1, \dots, n)$$

are real constants and  $(b_{B^{(\alpha)}}^{(\alpha)})$  abbreviates the array of  $B^{(\alpha)}$  parameters

$$b_s^{(\alpha)} (s = 1, \dots, B^{(\alpha)}; \alpha = 1, \dots, n)$$

with similar interpretations for other sets of parameters (see [4],[10],[14],[20]). Here, as usual,  $(\mu)_\nu$  denotes the Pochhammer symbol and  $(1)_n = n!, (0)_0 := 1, (n \in \mathbb{N}_0)$  is defined by

$$(\mu)_\nu = \frac{\Gamma(\mu + \nu)}{\Gamma(\mu)} \quad (\mu \in \mathbb{C} \setminus \mathbb{Z}_0^-) = \begin{cases} 1, & \text{if } \nu = 0; \mu \in \mathbb{C} \setminus \{0\} \\ \mu(\mu+1)\dots(\mu+n-1), & \text{if } \nu = n \in \mathbb{N}; \mu \in \mathbb{C} \end{cases}$$

For a suitably bounded non-vanishing multiple sequence  $\{\Omega(m_1; m_2, \dots, m_s)\}_{m_1, m_2, \dots, m_s \in \mathbb{N}_0}$  of real or complex parameters, let  $\phi_n(u_1; u_2, \dots, u_s)$  of  $s$  (real or complex) variables  $u_1; u_2, \dots, u_s$  defined by

$$\phi_n(u_1; u_2, \dots, u_s) := \sum_{m_1=0}^n \sum_{m_2, \dots, m_s=0}^{\infty} \frac{(-n)_{m_1} ((b))_{m_1 \phi}}{((d))_{m_1 \delta}} \times \Omega(f(m_1, m_2, \dots, m_s), m_2, \dots, m_s) \frac{u_1^{m_1}}{m_1!} \dots \frac{u_s^{m_s}}{m_s!} \tag{1.4}$$

where, for convenience,

$$((b))_{m_1 \phi} = \prod_{j=1}^B (b_j)_{m_1 \phi_j} \quad \text{and} \quad ((d))_{m_1 \delta} = \prod_{j=1}^D (d_j)_{m_1 \delta_j}.$$

The main target, focus of this manuscript to study different properties of the Meixner polynomials. Miscellaneous properties and different families of bilinear and bilateral generating functions, and also some special cases for these polynomials are given. In addition, we derive a theorem giving certain families of bilateral generating functions for the generalized Lauricella functions and the Meixner polynomials. Nowadays, there are a lot of works related to Meixner polynomials and Lauricella functions theory and its applications (see [17],[18],[20]).

**Lemma 1.1.** *The following addition formula holds for the Meixner polynomials  $M_n(z; \beta, x)$ :*

$$M_n(z_1 + z_2; \beta_1 + \beta_2, x) \tag{1.5}$$

$$= \sum_{p=0}^n \binom{n}{p} M_{n-p}(z_1; \beta_1, x) M_p(z_2; \beta_2, x).$$

**Proof** Replacing  $z$  by  $z_1 + z_2$  and  $\beta$  by  $\beta_1 + \beta_2$  in (1.1), we get

$$\begin{aligned} & \sum_{n=0}^{\infty} M_n(z_1 + z_2; \beta_1 + \beta_2, x) \frac{u^n}{n!} \\ &= (1-u)^{-\beta_1-\beta_2-z_1-z_2} \left(1-\frac{u}{x}\right)^{z_1+z_2} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} M_n(z_1; \beta_1, x) \frac{u^n}{n!} \sum_{p=0}^{\infty} M_p(z_2; \beta_2, x) \frac{u^p}{p!} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{p=0}^n \binom{n}{p} \frac{M_{n-p}(z_1; \beta_1, x) M_p(z_2; \beta_2, x)}{n!} u^n. \end{aligned}$$

From the coefficients of  $u^n$  on the both sides of the last equality, one can get the desired result.

## 2. GENERATING FUNCTIONS FOR THE MEIXNER POLYNOMIALS $M_n(z; \beta, x)$

We study a number of families of bilinear and bilateral generating functions for the Meixner polynomials  $M_n(z; \beta, x)$  which are produce by (1.1) and given by (1.2) using the similar method considered in (see [5], [10-16],[19],[21]).

We begin by stating the following theorem.

**Theorem 2.1.** *Corresponding to an identically non-vanishing function  $\Omega_\eta(s_1, \dots, s_k)$  of  $k$  complex variables  $s_1, \dots, s_k$  ( $k \in \mathbf{N}$ ) and of complex order  $\eta$ , let*

$$\Lambda_{\eta, \psi}(s_1, \dots, s_k; \zeta) := \sum_{r=0}^{\infty} a_r \Omega_{\eta+\psi r}(s_1, \dots, s_k) \zeta^r$$

$$(a_r \neq 0, \eta, \psi \in \mathbf{C})$$

and

$$\begin{aligned} & \Xi_{n,p}^{\eta, \psi}(z; \beta, x; s_1, \dots, s_k; \xi) \\ &:= \sum_{r=0}^{[n/p]} a_r M_{n-pr}(z; \beta, x) \Omega_{\eta+\psi r}(s_1, \dots, s_k) \frac{\xi^r}{(n-pr)!}. \end{aligned}$$

Then, for  $p \in \mathbf{N}$ , we have

$$\begin{aligned} & \sum_{n=0}^{\infty} \Xi_{n,p}^{\eta, \psi}\left(z; \beta, x; s_1, \dots, s_k; \frac{\mu}{u^p}\right) u^n \\ &= (1-u)^{-\beta-z} \left(1-\frac{u}{x}\right)^z \Lambda_{\eta, \psi}(s_1, \dots, s_k; \mu) \end{aligned} \tag{2.1}$$

provided that each member of (2.1) exists.

**Proof** Let  $S$  denote the first member of the assertion (2.1). Then,

$$S = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{r=0}^{[n/p]} a_r M_{n-pr}(z; \beta, x) \Omega_{\eta+\psi r}(s_1, \dots, s_k) \mu^r \frac{u^{n-pr}}{(n-pr)!}.$$

Replacing  $n$  by  $n + pk$ , we get

$$\begin{aligned} S &= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{r=0}^{\infty} a_r M_n(z; \beta, x) \Omega_{\eta+\psi r}(s_1, \dots, s_k) \mu^r \frac{u^n}{n!} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} M_n(z; \beta, x) \frac{u^n}{n!} \sum_{r=0}^{\infty} a_r \Omega_{\eta+\psi r}(s_1, \dots, s_k) \mu^r \\ &= (1-u)^{-\beta-z} \left(1-\frac{u}{x}\right)^z \Lambda_{\eta, \psi}(s_1, \dots, s_k; \mu) \end{aligned}$$

which completes the proof.

By using assimilative, we can write result immediately.

**Theorem 2.2.** *Corresponding to an identically non-vanishing function  $\Omega_\eta(s_1, \dots, s_r)$  of  $r$  complex variables  $s_1, \dots, s_r$  ( $r \in \mathbf{N}$ ) and of complex order  $\eta$ , let*

$$\Lambda_{\eta, \psi}^{n,p}(z_1 + z_2; \beta_1 + \beta_2, x; s_1, \dots, s_r; \mu)$$

$$:= \sum_{i=0}^{[n/p]} a_i M_{n-pi}(z_1 + z_2; \beta_1 + \beta_2, x) \Omega_{\eta+\psi i}(s_1, \dots, s_r) \mu^i$$

$$(a_i \neq 0, \eta, \psi \in \mathbf{C}, n, p \in \mathbf{N})$$

and the notation  $[n/p]$  means the greatest integer less than or equal  $n/p$ .

Then, for  $p \in \mathbb{N}$ , we have

$$\sum_{m=0}^n \sum_{k=0}^{\lfloor m/p \rfloor} a_k \binom{n}{m} M_{n-m}(z_1; \beta_1, x) M_{m-pk}(z_2; \beta_2, x) \Omega_{\eta+pk}(s_1, \dots, s_r) \mu^k \tag{2.2}$$

$$= \Lambda_{\eta, \psi}^{n, p}(z_1 + z_2; \beta_1 + \beta_2, x; s_1, \dots, s_r; \mu)$$

provided that each member of (2.2) exists.

**Proof** Let  $T$  denote the first member of the assertion (2.2). Then, upon substituting for the polynomials  $M_n(z_1 + z_2; \beta_1 + \beta_2, x)$  from the (1.5) into the left-hand side of (2.2), we obtain

$$T = \sum_{k=0}^n \sum_{m=0}^{n-pk} a_k \binom{n-pk}{m} M_{n-m-pk}(z_1; \beta_1, x) M_m(z_2; \beta_2, x) \Omega_{\eta+pk}(s_1, \dots, s_r) \mu^k$$

$$= \sum_{k=0}^{\lfloor n/p \rfloor} a_k \left( \sum_{m=0}^{n-pk} \binom{n-pk}{m} M_{n-m-pk}(z_1; \beta_1, x) M_m(z_2; \beta_2, x) \right) \Omega_{\eta+pk}(s_1, \dots, s_r) \mu^k$$

$$= \sum_{k=0}^{\lfloor n/p \rfloor} a_k M_{n-pk}(z_1 + z_2; \beta_1 + \beta_2, x) \Omega_{\eta+pk}(s_1, \dots, s_r) \mu^k$$

$$= \Lambda_{\eta, \psi}^{n, p}(z_1 + z_2; \beta_1 + \beta_2, x; s_1, \dots, s_r; \mu).$$

**Theorem 2.3.** Corresponding to an identically non-vanishing function  $\Omega_\eta(s_1, \dots, s_r)$  of  $r$  complex variables  $s_1, \dots, s_r$  ( $r \in \mathbb{N}$ ) and of complex order  $\eta$ , let

$$\Lambda_{\eta, p, q}(z; \beta, x; s_1, \dots, s_r; t)$$

$$:= \sum_{n=0}^{\infty} a_n M_{n+qn}(z; \beta, x) \Omega_{\eta+pn}(s_1, \dots, s_r) \frac{t^n}{(nq)!}$$

( $a_n \neq 0, \eta \in \mathbb{C}$ )

and

$$\theta_{n, p, q}(s_1, \dots, s_r; \mu) := \sum_{k=0}^{\lfloor n/q \rfloor} \binom{n}{n-qk} a_k \Omega_{\eta+pk}(s_1, \dots, s_r) \mu^k.$$

Then, for  $p \in \mathbb{N}$ , we have

$$\sum_{n=0}^{\infty} M_{n+m}(z; \beta, x) \theta_{n, p, q}(s_1, \dots, s_r; \mu) \frac{t^n}{n!} \tag{2.3}$$

$$= (1-t)^{-\beta-z-m} \left(1 - \frac{t}{x}\right)^z \Lambda_{\eta, p, q} \left( z; \beta, \frac{x-t}{1-t}; s_1, \dots, s_r; \mu \left( \frac{t}{1-t} \right)^q \right)$$

provided that each member of (2.3) exists.

**Proof** Let  $\Psi$  denote the first member of the assertion (2.3) of Theorem 2.3. Then,

$$\Psi = \sum_{n=0}^{\infty} M_{n+m}(z; \beta, x) \sum_{k=0}^{\lfloor n/q \rfloor} \binom{n}{n-qk} a_k \Omega_{\mu+pk}(s_1, \dots, s_r) \eta^k \frac{t^n}{n!}.$$

Replacing  $n$  by  $n + qk$  and then using (1.3),

we might write that

$$\Psi = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} \binom{n+qk}{n} M_{n+m+qk}(z; \beta, x) a_k \Omega_{\eta+pk}(s_1, \dots, s_r) \mu^k \frac{t^{n+qk}}{(n+qk)!}$$

$$= \sum_{k=0}^{\infty} a_k \left( \sum_{n=0}^{\infty} M_{n+m+qk}(z; \beta, x) \frac{t^n}{n!} \right) \Omega_{\eta+pk}(s_1, \dots, s_r) \frac{(\mu t^q)^k}{(kq)!}$$

$$= \sum_{k=0}^{\infty} a_k \left[ (1-t)^{-\beta-z-m-qk} \left(1 - \frac{t}{x}\right)^z M_{m+qk}(z; \beta, \frac{x-t}{1-t}) \right] \Omega_{\eta+pk}(s_1, \dots, s_r) \frac{(\mu t^q)^k}{(kq)!}$$

$$= (1-t)^{-\beta-z-m} \left(1 - \frac{t}{x}\right)^z \sum_{k=0}^{\infty} a_k M_{m+qk}(z; \beta, \frac{x-t}{1-t}) \Omega_{\eta+pk}(s_1, \dots, s_r) \frac{(\mu (\frac{t}{1-t})^q)^k}{(kq)!}$$

$$= (1-t)^{-\beta-z-m} \left(1 - \frac{t}{x}\right)^z \Lambda_{\mu, p, q} \left( z; \beta, \frac{x-t}{1-t}; s_1, \dots, s_r; \mu \left( \frac{t}{1-t} \right)^q \right),$$

which completes the proof.

### 3. SPECIAL CASES

We can give many applications of our teorems obtained in the previous section with help of appropriate choices of the multivariable functions  $\Omega_{\eta+\psi r}(s_1, \dots, s_k)$   $r \in \mathbb{N}_0, k \in \mathbb{N}$ , in terms of simpler function of one and more variables. For example, if we  $k = 1$  and

$$\Omega_{\eta+\psi r}(s_1, \dots, s_k) = g_{\eta+\psi r}^{(s)}(\lambda, x)$$

in Theorem 2.1, where the generalized Cesàro polynomials  $g_n^{(s)}(\lambda, x)$  [5], generated by

$$\sum_{n=0}^{\infty} g_n^{(s)}(\lambda, x) t^n = (1-t)^{-s-1} (1-xt)^{-\lambda} \tag{3.1}$$

The following result which provides a class of bilateral generating functions for the generalized Cesàro polynomials  $g_n^{(s)}(\lambda, x)$  and the Meixner polynomials.

**Corollary 3.1.** If

$$\Lambda_{\eta, \psi}(\lambda, x; w) := \sum_{r=0}^{\infty} a_r g_{\eta+\psi r}^{(s)}(\lambda, x) w^r$$

( $a_r \neq 0, \eta, \psi \in \mathbb{C}$ )

then, we have

$$\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{r=0}^{\lfloor n/p \rfloor} a_r M_{n-pr}(z; \beta, x) g_{\eta+\psi r}^{(s)}(\lambda, x) \frac{w^r}{u^{pr}} \frac{u^n}{(n-pr)!} \tag{3.2}$$

$$= (1-u)^{-\beta-z} \left(1 - \frac{u}{x}\right)^z \Lambda_{\eta, \psi}(\lambda, x; w)$$

provided that each member of (3.2) exists.

**Remark** Using the generating relation (3.1) for the generalized Cesàro polynomials  $g_n^{(s)}(\lambda, x)$  and getting  $a_r = 1, \eta = 0, \psi = 1$ , we find that

$$\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{[n/p]} M_{n-pk}(z; \beta, x) g_k^{(s)}(\lambda, x) w^k \frac{u^{n-pk}}{(n-pk)!}$$

$$= (1-u)^{-\beta-z} \left(1-\frac{u}{x}\right)^z (1-w)^{-s-1} (1-xw)^{-\lambda},$$

If we set  $r = 1$  and

$$\Omega_{\eta+\psi i}(s_1) = M_{\eta+\psi i}(z_3; \beta_3, y)$$

in Theorem 2.3, we have the following bilinear generating functions for the Meixner polynomials.

**Corollary 3.2.** *If*

$$\Lambda_{\eta,\psi}^{n,p}(z_1 + z_2; \beta_1 + \beta_2, x; z_3; \beta_3, y; \mu)$$

$$:= \sum_{i=0}^{[n/p]} a_i M_{n-pi}(z_1 + z_2; \beta_1 + \beta_2, x) M_{\eta+\psi i}(z_3; \beta_3, y) \mu^i$$

$(a_i \neq 0, \eta, \psi \in \mathbb{C})$

then, we have

$$\sum_{k=0}^n \sum_{l=0}^{[k/p]} a_l \binom{n}{k} M_{n-k}(z_1; \beta_1, x) M_{k-p}(z_2; \beta_2, x) M_{\eta+\psi l}(z_3; \beta_3, y) \mu^l \quad (3.4)$$

$$= \Lambda_{\eta,\psi}^{n,p}(z_1 + z_2; \beta_1 + \beta_2, x; z_3; \beta_3, y; \mu)$$

provided that each member of (3.4) exists.

**Remark** Using (1.5) and taking  $a_l = 1, \eta = 0,$

$$\psi = 1, x = y, p = 1 \quad \mu^l = \binom{k}{l} \text{ in Corollary 3.2.,}$$

we have

$$\sum_{k=0}^n \sum_{l=0}^k \binom{n}{k} \binom{k}{l} M_{n-k}(z_1; \beta_1, x) M_{k-l}(z_2; \beta_2, x) M_l(z_3; \beta_3, x)$$

$$= M_n(z_1 + z_2 + z_3; \beta_1 + \beta_2 + \beta_3, x).$$

If we set

$$r = 1 \text{ and } \Omega_{\eta+\psi k}(s_1) = P_n(u)$$

In Theorem 2.3, where the Legendre polynomials  $P_n(x)$  is generated by [1],

$$\sum_{n=0}^{\infty} P_n(x) t^n = \frac{1}{\sqrt{1-2xt+t^2}}$$

we get a family of the bilateral generating functions for the Legendre polynomials and the Meixner polynomials as follows:

**Corollary 3.3.** *If*

$$\Lambda_{\eta,\psi}^{m,q}(z; \beta, x; y; t) := \sum_{k=0}^{\infty} a_k M_{m+qk}(z; \beta, x) P_{\eta+\psi k}(u) t^k$$

$(a_k \neq 0, m \in \mathbb{N}_0, k \neq 0)$

and

$$\theta_{\eta,\psi}(u; \mu) := \sum_{k=0}^{[n/q]} \binom{n}{n-qk} a_k P_{\eta+\psi k}(u) \mu^k$$

where  $n, p \in \mathbb{N}$ , then we have

$$\sum_{n=0}^{\infty} M_{m+n}(z; \beta, x) \theta_{\eta,\psi}(u; \mu) t^n$$

$$= (1-t)^{-\beta-z} \left(1-\frac{t}{x}\right)^z \Lambda_{\eta,\psi}^{m,q}\left(z; \beta, \frac{x-t}{1-t}; u; \mu \left(\frac{t}{1-t}\right)^q\right) \quad (3.5)$$

provided that each member of (3.5) exists.

Furthermore, for each  $a_k (k \in \mathbb{N}_0)$ , if the multivariable functions  $\Omega_{\mu+\psi k}(s_1, \dots, s_r)$ ,  $r \in \mathbb{N}$ , are expressed as an appropriate product of a lot of simpler functions, the assertions of Theorem 2.1, Theorem 2.2, Theorem 2.3 can be applied in order to derive various families of multilinear and multilateral generating functions for the family of the Meixner polynomials given explicitly by (1.2).

#### 4. FURTHER CONSEQUENCES

In this part we give some special properties for the Meixner polynomials  $M_n(z; \beta, x)$  given by (1.2).

**Theorem 4.1.** *The Meixner polynomials  $M_n(z; \beta, x)$  have the following integral representation:*

$$M_n(z; \beta, x) = \frac{1}{\Gamma(z+\beta)\Gamma(-z)} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} e^{(u_1+u_2)} \left(-u_1 - \frac{u_2}{x}\right)^n u_1^{z+\beta-1} u_2^{-z-1} du_1 du_2.$$

**Proof** *If we use the identity*

$$a^{-v} = \frac{1}{\Gamma(v)} \int_0^{\infty} e^{-at} t^{v-1} dt, \quad (\text{Re}(v) > 0)$$

on the left-hand side of the generating function (1.1), we have

$$\begin{aligned} & \sum_{n=0}^{\infty} M_n(z; \beta, x) \frac{t^n}{n!} \\ &= \frac{1}{\Gamma(z + \beta)} \int_0^{\infty} e^{-(1-t)u_1} u_1^{z+\beta-1} du_1 \frac{1}{\Gamma(-z)} \int_0^{\infty} e^{-(1-\frac{t}{x})u_2} u_2^{-z-1} du_2 \\ &= \frac{1}{\Gamma(z + \beta)\Gamma(-z)} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} e^{-(u_1+u_2)} e^{\left(\frac{u_1+\frac{u_2}{x}\right)u_1} u_1^{z+\beta-1} u_2^{-z-1} du_1 du_2 \\ &= \frac{1}{\Gamma(z + \beta)\Gamma(-z)} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} e^{-(u_1+u_2)} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\left(u_1 + \frac{u_2}{x}\right)^n}{n!} t^n u_1^{z+\beta-1} u_2^{-z-1} du_1 du_2. \end{aligned}$$

From the coefficients of  $t^n$  on the both sides of the last equality, one can get the desired result.

We now focus on some miscellaneous recurrence relations of the Meixner polynomials. By differentiating each member of the generating function relation (1.1) with regard to  $x$  and using

$$\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} A(k, n) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{k=0}^n A(k, n-k),$$

we the following differential recurrence relation for the Meixner polynomials have been obtained:

$$M'_n(z; \beta, x) = \frac{z}{x^2} \sum_{m=0}^{n-1} \frac{(n-m)_{m+1}}{x^m} M_{n-m-1}(z; \beta, x), \quad n \geq 1.$$

Besides, by taking derivative each member of the generating function relation (1.1) with regard to  $t$ , we have the following another recurrence relation for these polynomials:

$$\begin{aligned} & M_{n+1}(z; \beta, x) \\ &= (\beta + z) \sum_{m=0}^n M_{n-m}(z; \beta, x) - \frac{z}{x} \sum_{p=0}^n x^{-p} M_{n-p}(z; \beta, x). \end{aligned}$$

### 5. THE GENERALIZED LAURICELLA FUNCTIONS

Now, we derive various families of bilateral generating functions for the generalized Lauricella (or the Srivastava-Daoust) functions and the Meixner polynomials.

**Theorem 5.1.** *The following bilateral generating function holds true:*

$$\begin{aligned} & \sum_{n=0}^{\infty} M_n(z; \beta, x) \phi_n(u_1; u_2, \dots, u_k) t^n \\ &= (1-t)^{-\beta-z} \left(1 - \frac{t}{x}\right)^z \sum_{m_1, p, m_2, \dots, m_k=0}^{\infty} \frac{((b))_{(m_1+p)\phi} (z + \beta)_{m_1} (-z)_p}{((d))_{(m_1+p)\delta}} \\ & \quad \times \Omega(f(m_1, m_2, \dots, m_k), m_2, \dots, m_k) \frac{\left(\frac{u_1 t}{1-t}\right)^{m_1}}{m_1!} \frac{\left(-\frac{u_1 t}{x-t}\right)^p}{p!} \frac{u_2^{m_2}}{m_2!} \dots \frac{u_k^{m_k}}{m_k!}, \end{aligned}$$

where  $\phi_n(u_1; u_2, \dots, u_k)$  is given in (1.4).

**Proof** With the help of the relationship (1.3), it can be easily observed that

$$\begin{aligned} & \sum_{n=0}^{\infty} M_n(z; \beta, x) \phi_n(u_1; u_2, \dots, u_k) t^n \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} M_n(z; \beta, x) \sum_{m_1=0}^n \sum_{m_2, \dots, m_k=0}^{\infty} \frac{(-n)_{m_1} ((b))_{m_1 \phi}}{((d))_{m_1 \delta}} \\ & \quad \times \Omega(f(m_1, m_2, \dots, m_k), m_2, \dots, m_k) \frac{u_1^{m_1}}{m_1!} \dots \frac{u_k^{m_k}}{m_k!} t^n \\ &= \sum_{m_1, m_2, \dots, m_k=0}^{\infty} \frac{((b))_{m_1 \phi}}{((d))_{m_1 \delta}} \Omega(f(m_1, m_2, \dots, m_k), m_2, \dots, m_k) \\ & \quad \times \frac{(-u_1 t)^{m_1}}{m_1!} \frac{u_2^{m_2}}{m_2!} \dots \frac{u_k^{m_k}}{m_k!} (1-t)^{-\beta-z-m_1} \left(1 - \frac{t}{x}\right)^z M_{m_1}(z; \beta, \frac{x-t}{1-t}) \\ &= (1-t)^{-\beta-z} \left(1 - \frac{t}{x}\right)^z \sum_{m_1, m_2, \dots, m_k=0}^{\infty} M_{m_1}(z; \beta, \frac{x-t}{1-t}) \frac{((b))_{m_1 \phi}}{((d))_{m_1 \delta}} \\ & \quad \times \Omega(f(m_1, m_2, \dots, m_k), m_2, \dots, m_k) \frac{\left(-\frac{u_1 t}{1-t}\right)^{m_1}}{m_1!} \frac{u_2^{m_2}}{m_2!} \dots \frac{u_k^{m_k}}{m_k!} \\ &= (1-t)^{-\beta-z} \left(1 - \frac{t}{x}\right)^z \sum_{m_1, m_2, \dots, m_k=0}^{\infty} \left\{ (-1)^{m_1} m_1! \sum_{p=0}^{m_1} \binom{m_1}{p} \binom{-z-\beta}{m_1-p} \left(\frac{x-t}{1-t}\right)^{-p} \right\} \\ & \quad \times \Omega(f(m_1, m_2, \dots, m_k), m_2, \dots, m_k) \frac{\left(-\frac{u_1 t}{1-t}\right)^{m_1}}{m_1!} \frac{u_2^{m_2}}{m_2!} \dots \frac{u_k^{m_k}}{m_k!} \\ &= (1-t)^{-\beta-z} \left(1 - \frac{t}{x}\right)^z \sum_{m_1, m_2, \dots, m_k=0}^{\infty} \left\{ (-1)^{m_1} m_1! \sum_{p=0}^{m_1} \binom{m_1}{p} \binom{-z-\beta}{m_1-p} \left(\frac{x-t}{1-t}\right)^{-p} \right\} \\ & \quad \times \frac{((b))_{m_1 \phi}}{((d))_{m_1 \delta}} \Omega(f(m_1, m_2, \dots, m_k); m_2, \dots, m_k) \frac{\left(-\frac{u_1 t}{1-t}\right)^{m_1}}{m_1!} \frac{u_2^{m_2}}{m_2!} \dots \frac{u_k^{m_k}}{m_k!} \\ &= (1-t)^{-\beta-z} \left(1 - \frac{t}{x}\right)^z \sum_{m_1, p, m_2, \dots, m_k=0}^{\infty} \frac{((b))_{(m_1+p)\phi} (z + \beta)_{m_1} (-z)_p}{((d))_{(m_1+p)\delta}} \\ & \quad \times \Omega(f(m_1, m_2, \dots, m_k), m_2, \dots, m_k) \frac{\left(\frac{u_1 t}{1-t}\right)^{m_1}}{m_1!} \frac{\left(-\frac{u_1 t}{x-t}\right)^p}{p!} \frac{u_2^{m_2}}{m_2!} \dots \frac{u_k^{m_k}}{m_k!}. \end{aligned}$$

By appropriately choosing the multiple sequence  $\Omega(m_1, m_2, \dots, m_s)$  in Theorem 5.1, we get a number of interesting results as follows which give bilateral generating functions for the generalized Lauricella functions and the Meixner polynomials.



**I.** By letting

$$\Omega(f(m_1, m_2, \dots, m_k); m_2, \dots, m_k) = \frac{\prod_{j=1}^A (a_j)_{m_1 \theta_j^{(1)} + \dots + m_k \theta_j^{(k)}} \prod_{j=1}^{B^{(2)}} (b_j^{(2)})_{m_2 \phi_j^{(2)}} \dots \prod_{j=1}^{B^{(k)}} (b_j^{(k)})_{m_k \phi_j^{(k)}}}{\prod_{j=1}^E (c_j)_{m_1 \psi_j^{(1)} + \dots + m_k \psi_j^{(k)}} \prod_{j=1}^{D^{(2)}} (d_j^{(2)})_{m_2 \delta_j^{(2)}} \dots \prod_{j=1}^{D^{(k)}} (d_j^{(k)})_{m_k \delta_j^{(k)}}}$$

in Theorem 5.1, we obtain Corollary 5.1 below.

**Corollary 5.1.** *The following bilateral generating function holds true:*

$$\sum_{n=0}^{\infty} M_n(z; \beta, x) F_{E, D, D^{(2)}, \dots, D^{(k)}}^{A, B+1, B^{(2)}, \dots, B^{(k)}} \left( \begin{matrix} [a: \theta^{(1)}, \dots, \theta^{(k)}] : [-n : 1], [b: \phi]; [(b^{(2)}): \phi^{(2)}]; \dots; [(b^{(k)}): \phi^{(k)}]; \\ [c: \psi^{(1)}, \dots, \psi^{(k)}] : [d: \delta]; [(d^{(2)}): \delta^{(2)}]; \dots; [(d^{(k)}): \delta^{(k)}]; \\ u_1, u_2, \dots, u_k \end{matrix} \right) t^n = (1-t)^{-\beta-z} \left(1 - \frac{t}{x}\right)^z F_{E+D, 0, 0, D^{(2)}, \dots, D^{(k)}}^{A+B, 1, 1, B^{(2)}, \dots, B^{(k)}} \left( \begin{matrix} [e: \phi^{(1)}, \dots, \phi^{(k+1)}] : [z+\beta : 1], [-z : 1]; [(b^{(2)}): \phi^{(2)}]; \dots; [(b^{(k)}): \phi^{(k)}]; \\ [\xi: \xi^{(1)}, \dots, \xi^{(k+1)}] : - \quad -; [(d^{(2)}): \delta^{(2)}]; \dots; [(d^{(k)}): \delta^{(k)}]; \\ \left(\frac{ut}{t-1}\right), \left(-\frac{ut}{x-t}\right), u_2, \dots, u_k \end{matrix} \right)$$

where the coefficients  $e_j, f_j, \phi_j^{(k)}$  and  $\xi_j^{(k)}$  are given by

$$e_j = \begin{cases} a_j & (1 \leq j \leq A) \\ b_{j-A} & (A < j \leq A+B) \end{cases}$$

$$f_j = \begin{cases} c_j & (1 \leq j \leq E) \\ d_{j-E} & (E < j \leq E+D) \end{cases}$$

$$\phi_j^{(r)} = \begin{cases} \theta_j^{(1)} & (1 \leq j \leq A; 1 \leq r \leq 2) \\ \theta_j^{(r-1)} & (1 \leq j \leq A; 2 < r \leq k+1) \\ \phi_{j-A} & (A < j \leq A+B; 1 \leq r \leq 2) \\ 0 & (A < j \leq A+B; 2 < r \leq k+1) \end{cases}$$

and

$$\xi_j^{(r)} = \begin{cases} \psi_j^{(1)} & (1 \leq j \leq E; 1 \leq r \leq 2) \\ \psi_j^{(r-1)} & (1 \leq j \leq E; 2 < r \leq k+1) \\ \delta_{j-E} & (E < j \leq E+D; 1 \leq r \leq 2) \\ 0 & (E < j \leq E+D; 2 < r \leq k+1) \end{cases}$$

respectively.

**II.** Upon setting

$$\Omega(f(m_1, m_2, \dots, m_k); m_2, \dots, m_k) = \frac{(a)_{m_1 + \dots + m_k} (b_2)_{m_2} \dots (b_k)_{m_k}}{(c_1)_{m_1} \dots (c_k)_{m_k}}$$

and

$$\phi = \delta = 0 \text{ (that is, } \phi_1 = \dots = \phi_B = \delta_1 = \dots = \delta_D = 0)$$

in Theorem 5.1, we get the following result.

**Corollary 5.2.** *The following bilateral generating function holds true:*

$$\sum_{n=0}^{\infty} M_n(z; \beta, x) F_A^{(k)} [a, -n, b_2, \dots, b_k; c_1, \dots, c_k; u_1, u_2, \dots, u_k] t^n = (1-t)^{-\beta-z} \left(1 - \frac{t}{x}\right)^z F_{1; 0; 0; 1; \dots; 1}^{1; 1; 1; 1; \dots; 1} \left( \begin{matrix} [a: 1, \dots, 1] : [z+\beta : 1], [-z : 1]; [b_2 : 1]; \dots; [b_k : 1]; \\ [(c_1): \psi^{(1)}, \dots, \psi^{(k+1)}] : -; \quad -; [c_2 : 1]; \dots; [c_k : 1]; \\ \left(\frac{ut}{t-1}\right), \left(-\frac{ut}{x-t}\right), u_2, \dots, u_k \end{matrix} \right),$$

where the coefficients  $\psi^{(s)}$  are given by

$$\psi^{(s)} = \begin{cases} 1, & (1 \leq s \leq 2) \\ 0, & (2 < s \leq k+1) \end{cases}$$

**III.** If we put

$$\Omega(f(m_1, m_2, \dots, m_k); m_2, \dots, m_k) = \frac{(a_1^{(1)})_{m_2} \dots (a_1^{(k-1)})_{m_k} (a_2^{(1)})_{m_2} \dots (a_2^{(k-1)})_{m_k}}{(c)_{m_1 + \dots + m_k}}$$

and


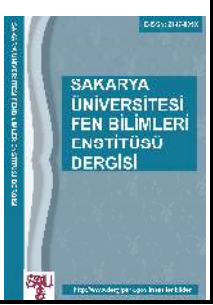
$$B = 1, b_1 = b, \phi_1 = 1 \text{ and } \delta = 0$$

in Theorem 5.1, we get Corollary 5.3 below.

**Corollary 5.3.** *The following bilateral generating function holds true:*



- [13] S.-D. , Lin, H.M. , Srivastava and P.-Y., Wang, “*Some families of hypergeometric transformations and generating relations*”, Math. Comput. Modelling 36, pp. 445–459, 2002.
- [14] S.-J., Liu, “*Bilateral generating functions for the Lagrange polynomials and the Lauricella functions*”, Integral Transforms Spec. Funct. 20, pp. 519–527, 2009.
- [15] M. A., Özarslan and A., Altın, “*Some Families of generating functions for the multiple orthogonal polynomials associated with modified Bessel K-functions*”, J. Math. Anal. Appl. 297, pp. 186–193, 2004.
- [16] E., Özergin, M.A., Özarslan and H.M., Srivastava, “*Some families of generating functions for a class of bivariate polynomials*”, Math. Comput. Modelling 50, pp. 1113–1120, 2009.
- [17] V.K., Dmitry and V., Yuriy, “*Explicit Formulas for Meixner Polynomials*”, Hindawi Publishing Corporation International Journal of Mathematics and Mathematical Sciences Volume 2015. (Article ID 620569, 5 pages DOI: 10.1155/2015/620569).
- [18] A., Jooste, K., Jordaan and F. Toókos, “*On the zeros of Meixner polynomials*”, Numer. Math. Volume 124, pp. 57–71, 2013.
- [19] R. , **Aktaş** and E., Erkuş-Duman, “*The Laguerre polynomials in several variables*”, Mathematica Slovaca, 63(3), 531-544, 2013.
- [20] S-J., Liu, C-J., Chyan, H-C., Lu and H.M., Srivastava, “*Bilateral generating functions for the Chan–Chyan–Srivastava polynomials and the generalized Lauricella functions*”, Integral Transforms and Special Functions Vol. 23, No. 7, 539–549, 2012.
- [21] F., Taşdelen, Ç. Bayram and A., Rabia, “*On a multivariable extension of Jacobi matrix polynomials*”, Computers and Mathematics with Applications 61, 2412–2423, 2011.

	<b>SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ</b> <i>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</i>		
	e-ISSN: 2147-835X Dergi sayfası: <a href="http://dergipark.gov.tr/saufenbilder">http://dergipark.gov.tr/saufenbilder</a>		
	<u>Geliş/Received</u> 21-05-2017 <u>Kabul/Accepted</u> 22-09-2017	<u>Doi</u> 10.16984/saufenbilder.315161	

## Solvent effects on the performance of the PVA gate dielectric based organic thin film transistors

Arif Kösemen 1\*1

### ABSTRACT

In this study, we prepared top-gate bottom-contact transistor and characterized. Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (MEH:PPV) was used as active layer and Polyvinyl alcohol (PVA) as used gate dielectric material. We investigated solvent effect on the transistor parameters of the devices. Dimethyl sulfoxide (DMSO) and ultra-pure water were used as solvent for PVA. Effect of DMSO on transistor parameters was investigated and clearly seen that DMSO have positively influence transistor parameters such as mobility, on/off ratio and  $V_{th}$  values. Output and transfer properties of OFET's that has been fabricated by using PVA dissolved in ultra-pure water and DMSO were analyzed. Mobility of the OFET increased when DMSO used as solvent of PVA. Hole mobility's are found as  $3.07 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  from PVA:water based device and  $2.17 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  from PVA:DMSO based device.

**Keywords:** Organic gate dielectric, OFET, Solvent effect, DMSO, MEH:PPV

### PVA Kapı dielektrik tabanlı organik ince film transistörlerin performansı üzerindeki solvent etkileri

### ÖZ

Bu çalışmada, üst kapı alt kontak transistörü hazırladık ve karakterize ettik. Aktif tabaka olarak poli [2-metoksi-5- (2-etilheksiloksi) -1,4-fenilenevinilen] (MEH: PPV) kapı dielektrik malzemesi olarak Polivinil alkol (PVA) kullanılmıştır. Cihazların transistör parametreleri üzerinde çözücü etkisini araştırılmıştır. PVA için çözücü olarak dimetil sülfoksit (DMSO) ve ultra saf su kullanılmıştır. DMSO'nun mobilite, açma / kapama oranı ve  $V_{th}$  değerleri gibi transistör parametrelerini olumlu etkilediği açık bir şekilde görülmüştür. Ultra saf su ve DMSO içinde çözünmüş PVA kullanılarak imal edilen OFET'lerin out-put ve transfer özellikleri incelenmiştir. OFET'in hareketliliği, DMSO'nun PVA çözücüsü olarak kullanıldığında artmıştır. Delik hareketliliği PVA: su bazlı cihazdan  $3.07 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  ve PVA:DMSO tabanlı cihazdan  $2.17 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  olarak bulunmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Organic kapı yalıtkanı, OFET, Çözücü etkisi, DMSO, MEH:PPV

\* Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Arif Kösemen(E-mail: [a.kosemen@alparslan.edu.tr](mailto:a.kosemen@alparslan.edu.tr))  
Department of Physics, Muş Alparslan University, 49000, Muş, Turkey

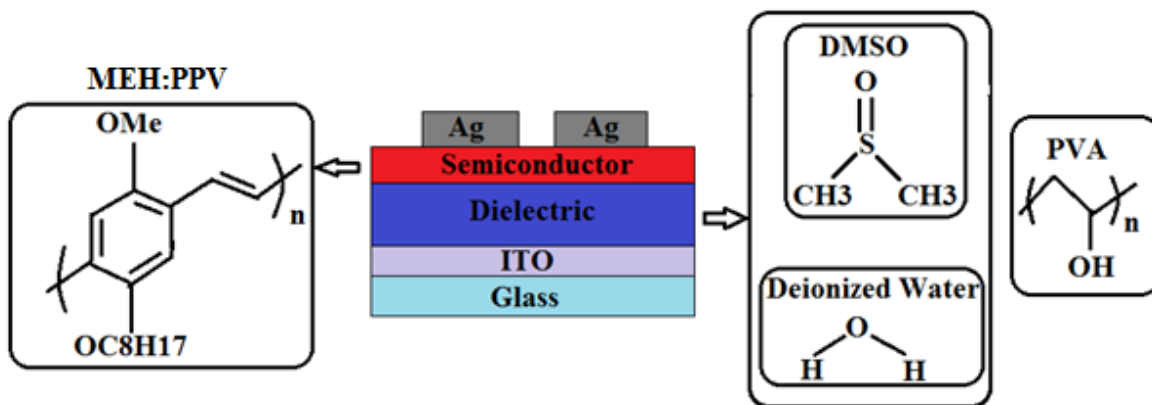
## 1. INTRODUCTION

In recent years Organic Field Effect Transistors (OFETs) have attracted attention because of the unique properties of the semiconductor organic materials such as flexibility, low-cost, low temperature fabricating and large area applications [1-3]. OFETs have found many application area in electronics such as sensors, electronic papers, radio frequency identification (RFID) tags, smart cards, electronic skins, and organic active matrix displays [4-7]. Performance of the OFET devices depend on not only organic semiconductor materials but also dielectric layer and morphological, physical and chemical properties of dielectric/semiconductor interface [8-10]. When OFETs operate charge carriers collect and flow in the semiconductor near the interface of semiconductor/dielectric. Because of that morphological and electrical properties of the dielectric layer are very important for fabricating of OFET devices [11-13]. In this case, solvents of the dielectric materials can be very effective on the device performance due to the fact that morphological and electrical properties of the dielectric layers direct depend on the their solvents properties [14,15]. Recently, Ukah and co-worker published an article about solven effect on OFET parameters. They used PMMA as dielectric material and dissolved in high dipole moment solvent propylene carbonate (PC) and low dipole moment butyl acetate ( BTAc). They observed that highg dipole moment solvent PC enhanced device performance [16]. Organic Field Effect Transistors (OFETs) have received considerable interest in recent several years [17-18]. Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (MEH:PPV) is a kind of PPV derivative that has good mobility and good solubility in organic solvents. It has been known that polyvinyl alcohol (PVA) is a high-k polymer with many advantages such as good surface order effect, and low-cost materials [19].

In this study we prepared top gate contact transistor and characterized. Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (MEH:PPV) was used as active layer and Polyvinyl alcohol (PVA) as used gate dielectric material. We investigated solvent effect on the transistor parameters of the devices. Dimethyl sulfoxide (DMSO) and ultra-pure water were used as solvents for PVA. We report on the study of the electrical characteristics and operational stability of top gate bottom contact OFETs with thin pristine PVA gate dielectric dissolved in ultra-pure water which has dipole moment (1.84 D). These results are compared with devices from pristine PVA gate dielectric dissolved in DMSO with a large (3.96 D) dipole moment. Effect of DMSO on transistor parameters was investigated and clearly seen that DMSO positively influence on transistor parameters. Mobility, on/off ratio and  $V_{th}$  values improved with used DMSO as solvent for PVA instead of Water.

## 2. EXPERIMENTAL

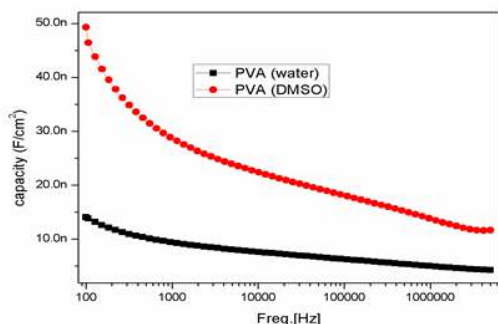
ITO substrates were cleaned with detergent, de-ionized water, acetone and isopropyl alcohol in ultrasonic bath respectively. PVA was dissolved in deionized water (50mg/ml) and in DMSO (70mg/ml) at 80 oC for 1 hour with magnetic stirrer. Dissolved PVA was coated on ITO substrate with spin coating method for 60s (deionized water) and 15 min (DMSO) (~150nm).PVA coated ITO substrates were annealed for 24 hours at 100 oC. After that we coated MEH:PPV was dissolved in 1,2 dichlorobenzene (6mg/1ml) on PVA with spin casting. Finally, top contact source/drain (70 nm) silver electrodes defining a channel length and width of 400  $\mu\text{m}$  and 50  $\mu\text{m}$ , respectively, were thermally evaporated onto the MEH:PPV layer by using shadow-mask. Fabricated devices were characterized with keithley 4200 semiconductor characterization system. Dielectric properties of the PVA layers was characterized with keithley impedance analyzer.



**Figure 1.** Schematic illustration of a bottom-gate/top-contact-structured polymer-based field-effect transistor and the chemical structures of the polymer gate dielectrics (PVA), the solvents for these gate dielectrics (DMSO and Deionized water), and the semiconducting polymer (MEH:PPV) used in this study

### 3. RESULT AND DISCUSSION

Capacitive properties of PVA thin films that prepared with different solvents were investigated via impedance spectroscopy. PVA was solved in ultra-pure water and DMSO and then it was coated on ITO coated glass substrate. Finally Ag was coated on PVA by thermal evaporation. Figure 2 shows the dielectric properties of the PVA thin film in the MIM diod structure. It is clearly seen that from the figure 2 using of DMSO as solvent increase the capacity of the PVA thin film. It can be attributed that dipole moment of the DMSO larger that ultra-pure water because that capacity of the PVA thin film increase from 15 nF/cm<sup>2</sup> to 50 nF/cm<sup>2</sup>. Enhanced dielectric properties of the PVA in DMSO can be attributed the distance of the mean square end-to-end of polymer chains. This distances can be increased by high dipol moment solvents. Because of that polymer chains can be placed as more extended and more stacked [16]. High capacity of the PVA thin film enhance the transistor parameters of the OFET devices fabricated with PVA gate dielectric.



**Figure 2.** Capacitive properties of PVA dielectric films solved in ultra-pure water (dark dashes) and DMSO (red dashes) at different frequencies.

Figure 3 shows the output (a) and transfer (b) characteristics of the OFET device fabricated with PVA gate dielectric solved in ultra-pure water. As shown in Fig. 3 (a), device exhibit typical characteristics of the p-type field-effect transistor biased at negative source-drain voltage ( $V_{DS}$ ) and negative gate voltage ( $V_{GS}$ ). Figure 3 (b) gives the transfer characteristic of the device,  $I_{DS}$  versus  $V_G$  curve is given at a fixed  $V_{DS} = -50$  V condition. It is clearly seen that from figure 3 (b) device shows ideal gate modulation with  $10^2$  on/off ratio and  $[I_{DS}]^{1/2}$  versus  $V_G$  graph is given in the figure 3(b). Mobility ( $\mu$ ) of the OFETs were calculated from Eq. 1 to each transfer characteristic.

$$I_{DS} = \left(\frac{WC_i}{2L}\right)\mu(V_G - V_{th})^2 \quad (1)$$

Where  $W$  is channel width,  $L$  is channel length,  $V_{th}$  is the threshold voltage and  $C_i$  is the effective capacitance of the dielectric material. Mobility ( $\mu$ ),  $V_{th}$  and  $I_{on/off}$  values were calculated as  $3.07 \times 10^{-5}$ , +15 V and  $\sim 10^2$  respectively for ultra-pure water solvent based OFET. Figure 4 shows the output (a) and transfer (b) characteristics of the OFET device fabricated with PVA gate dielectric solved in DMSO. As shown in Fig. 3 (a), device exhibit typical characteristics of the p-type field-effect transistor biased at negative source-drain voltage ( $V_{DS}$ ) and negative gate voltage ( $V_{GS}$ ). Figure 4 (b) gives the transfer characteristic of the device,  $I_{DS}$  versus  $V_G$  curve is given at a fixed  $V_{DS} = -50$  V condition. It is clearly seen that from figure 3 (b) device shows ideal gate modulation with  $10^3$  on/off ratio and  $[I_{DS}]^{1/2}$  versus  $V_G$  graph is given in the figure 3(b).

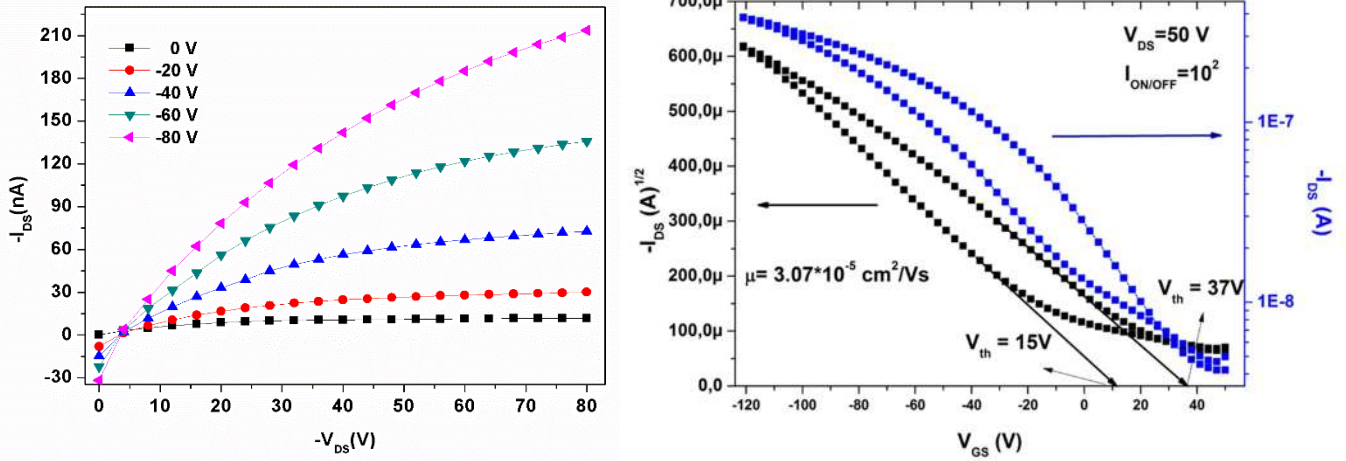


Figure 3. Output and transfer characteristic of OFET produced with thin film PVA dielectric solved in ultra-pure water

OFET parameters of the DMSO based device were calculated from Eq. 1 and  $[I_{DS}]^{1/2}$  versus  $V_G$  graph. Mobility ( $\mu$ ),  $V_{th}$  and  $I_{on/off}$  values were calculated as  $2.17 \times 10^{-4}$ , -5 V and  $\sim 10^3$  respectively for DMSO solvent based OFET. Table 1 also summarized OFET parameters of the devices

based ultra-pure water and DMSO solvent for PVA as gate dielectric material. It is clearly seen that from the table 1, OFET parameters of the devices are enhanced by using DMSO solvent for the gate dielectric.

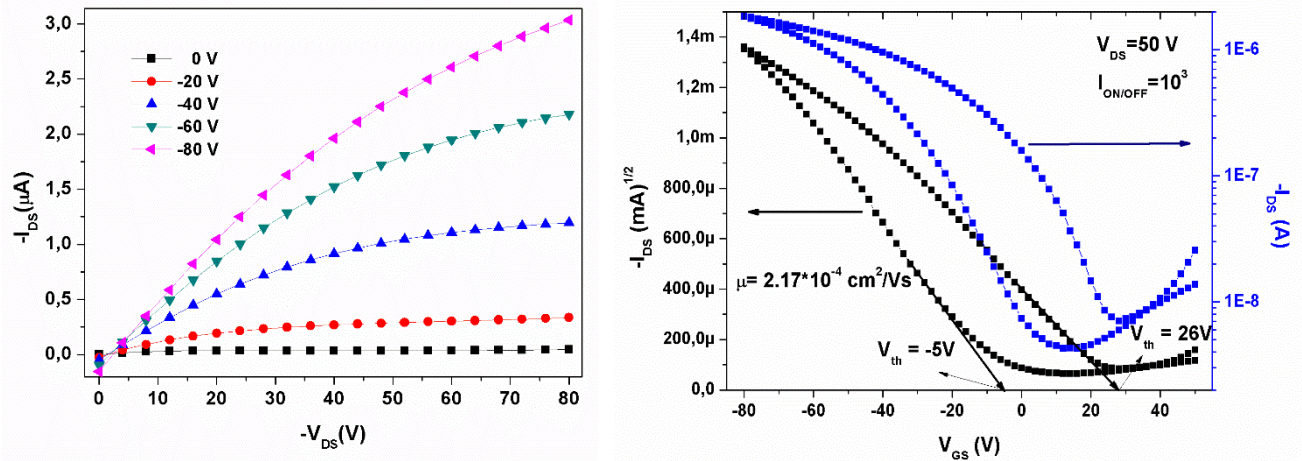


Figure 4. Output and transfer characteristic of OFET produced with thin film PVA dielectric solved in DMSO

OFET parameters of the DMSO based device were calculated from Eq. 1 and  $[I_{DS}]^{1/2}$  versus  $V_G$  graph. Mobility ( $\mu$ ),  $V_{th}$  and  $I_{on/off}$  values were calculated as  $2.17 \times 10^{-4}$ , -5 V and  $\sim 10^3$  respectively

for DMSO solvent based OFET. Table 1 also summarized OFET parameters of the devices based ultra-pure water and DMSO solvent for PVA as gate dielectric material.

Table 1. Performance parameters of the fabricated OFETs.

Solvent	V(Operation Voltage)	$I_{on/off}$	$V_{th}(V)$	$\mu(cm^2 V.s^{-1})$
Ultra-pure water	-120	$10^2$	+15V	$3.07 \times 10^{-5}$
DMSO	-80	$10^3$	-5V	$2.17 \times 10^{-4}$

It is clearly seen that from the table 1, OFET parameters of the devices are enhanced by using DMSO solvent for the gate dielectric. It can be attributed that DMSO increase the capacitance of the PVA because of that it has larger dipol moment according to ultra-pure water. Besides PVA film is smoother and more contentious as DMSO is a solvent that evaporates later than ultra-pure water. Because of this properties using of DMSO as a solvent more suitable for ink-jet printing method. Coating methods as ink-jet printing are important for mass production of OFET devices.

#### 4. CONCLUSIONS

Solvent effect on the OFET parameters were investigated to improve the operation voltages and field effect mobility of OFETs, DMSO and ultra-pure water were used as solvents for PVA gate dielectric materiel. Firstly, significant improvement in the dielectric properties of PVA is demonstrated with DMSO solvent. Hole mobility's are found as  $3.07 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  from PVA:water based device and  $2.17 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  from PVA:DMSO based device. In addition on/off ratio and  $V_{th}$  were improved by using DMSO as solvent for PVA dielectric. These results show that using of DMSO as a solvent is a feasible and simple method to improve the device performance of OFETs based PVA dielectric. Besides using of DMSO as a solvent can be gives promising result for mass production methods as ink-jet printing for the OFETs.

#### REFERENCES

- [1] S. Scheinert, G. Paasch, I. Hörselmann, A. Herasimovich, *Adv. Polym. Sci.* 223 (2010).155.
- [2] C. Liao, F. Yan, "Organic semiconductors in organic thin-film transistor-based chemical and biological sensors," *Polymer reviews*, vol.53, pp. 352, 2013.
- [3] Chong-An Di, Y. Liu, G. Yu, D. Zhu, "Interface engineering: an effective approach toward high-performance organic field-effect transistors", *Accounts of chemical research*, vol. 42 pp. 1573, 2009.
- [4] L.Torsi, M. Magliulo, K. Manoli, G. Palazzo, "Organic field-effect transistor sensors: a tutorial review," *Chemical Society reviews*, vol. 42, pp. 8612-8628, 2013.
- [5] A. N. Sokolov, B. C-K. Tee, C. J. Bettinger, J. B.-H. Tok, Z. Bao, "Mechanistic Considerations of Bending Strain Effects within Organic Semiconductors on Polymer Dielectrics," *Advanced functional materials*, vol. 45, pp. 371, 2012.
- [6] A. Kösemen, S. E. Sana, M. Okutana, Z. Doğruyol, A. Demir, Y. Yerli, B. Şengez, E. Başaran, F. Yılmaz, "A novel field effect transistor with dielectric polymer gel", *Microelectronic Engineering* vol. 88 pp. 17–20, 2011.
- [7] Z. Alpaslan Kösemen, A. Kösemen, S. Öztürk, B. Canimkurbey, S. E. San, Y. Yerli, A. V. Tunç, "Effect of intrinsic polymer properties on the photo sensitive organic field-effect transistors (Photo-OFETs)", *Microelectronic Engineering*, vol. 161, pp. 36–42, 2016.
- [8] F. Todescato, R. Capelli, F. Dinelli, M. Murgia, N. Camaioni, M. Yang, R. Bozio, M. Muccini, "Correlation between Dielectric/Organic Interface Properties and Key Electrical Parameters in PPV-based OFETs", *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 112, pp. 10130–10136, 2008.
- [9] G. Horowitz, X. Peng, D. Fichou, F. Garnier, "The oligothiophene-based field-effect transistor: How it works and how to improve it", *Journal of Applied Physics*, vol. 67, pp. 528, 1990.
- [10] F. Dinelli, M. Murgia, P. Levy, M. Cavallini, D. de Leeuw, F. Biscarini, "Spatially correlated charge transport in organic thin film transistors", *Physical Review Letter*, vol. 92, pp. 6802, 2004.
- [11] K.-Jun Baeg, A. Facchetti, Y.-Young Noh, "Effects of gate dielectrics and their solvents on characteristics of solution-processed N-channel polymer field-effect transistors", *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, pp. 21138, 2012.
- [12] L. L. Chua, J. Zaumseil, J. F. Chang, E. C. W. Ou, P. K. H. Ho, H. Sirringhaus and R. H. Friend, "General observation of n-type field-effect behaviour in organic semiconductors", *Nature*, vol. 434, pp. 194, 2005.
- [13] M.-H. Yoon, C. Kim, A. Facchetti and T. J. Marks, "Gate dielectric chemical structure-organic field-effect transistor performance



- correlations for electron, hole, and ambipolar organic semiconductors”, *Journal of American Chemical Society*, vol. 128, pp. 12851, 2006.
- [14] Y.-Y. Noh and H. Sirringhaus, “Ultra-thin polymer gate dielectrics for top-gate polymer field-effect transistors”, *Organic Electronic*, vol. 10, pp. 174, 2009.
- [15] K.-J. Baeg, D. Khim, S.-W. Jung, J. B. Koo, I.-K. You, Y.-C. Nah, D.-Y. Kim and Y.-Y. Noh, “Polymer Dielectrics and Orthogonal Solvents Effects for High Performance Inkjet-Printed Top-Gated P-channel Polymer Field -Effect Transistors”, *ETRI Journal*, vol. 33, pp. 887, 2011.
- [16] N. B. Ukah, J. Granstrom, R. R. Sanganna Gari, G. M. King, S. Guha, “Low-operating voltage and stable organic field-effect transistors with poly (methyl methacrylate) gate dielectric solution deposited from a high dipole moment solvent” *Applied Physics Letters*, 99, pp. 243302, 2011.
- [16] C. D. Dimitrakopoulos and P. R. L. Malenfant, “Organic thin film transistors for large area electronics”, *Advanced Materials*, vol. 14, pp. 99117, 2002.
- [17] F. Antonio, M. H. Yoon and T. J. Marks, “Gate dielectrics for organic field-effect transistors: New opportunities for organic electronics”, *Advanced Materials*, vol. 17, pp. 17051725, 2005.
- [18] Veres, J., Ogier, S., G Lloyd, “Gate Insulators in Organic Field-Effect Transistors”, *Chemistry of Materials*, vol. 16, pp. 4543, 2004.

	<b>SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ</b> <i>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</i>		
	<b>e-ISSN: 2147-835X</b> <b>Dergi sayfası: <a href="http://www.saujs.sakarya.edu.tr">http://www.saujs.sakarya.edu.tr</a></b>		
	<u>Geliş/Received</u> 16-06-2017 <u>Kabul/Accepted</u> 27-09-2017	<u>Doi</u> 10.16984/saufenbilder.321963	

## Determining of some quantitative characteristics of certain tall fescue cultivars In cool season ecological conditions

Mustafa Yılmaz<sup>\*1</sup>

### ABSTRACT

This study was conducted to determine the quantitative characteristics of newly introduced tall fescue (*Festuca arundinacea* Schreb.) cultivars in the ecological conditions of the cool climate. The experiment was carried out in Tokat Municipality between May 2009 - January 2012 for 3 years. Six cultivars of tall fescue cultivars (Firaces, Merida, Turbo, Apache, Eldorado and SR8600) were used. In this study; number of shoots (number dm<sup>-2</sup>), green mass yield (g m<sup>-2</sup>), dry matter content (%), dry matter yield (g m<sup>-2</sup>), root mass yield (g m<sup>-2</sup>) and winter endurance (1-9 points) were determined. The experimental design was a complete Randomized Block with four replications. The data were analyzed statistically and cultivar, year and cultivar × year interactions were evaluated. According to the results, the highest scores were obtained from Merida and Turbo cultivars, while other varieties had also suitable performances for ecological conditions of the region in general, and suggested that they can be used for lawn establishment in the region and in similar ecological conditions.

**Keywords:** Cool season turfgrasses, tall fescue, quantitative characteristics, winter endurance.

### Bazı kamışsı yumak çeşitlerinin serin iklim Ekolojik koşullarında Bazı Kantitatif özelliklerinin belirlenmesi

### ÖZ

Bu araştırma, yeni üretilen bazı kamışsı yumak (*Festuca arundinacea* Schreb.) çeşitlerinin serin iklim ekolojik koşullarında bazı kantitatif özelliklerinin belirlenmesi amacıyla, altı farklı kamışsı yumak çeşidi (Firaces, Merida, Turbo, Apache, Eldorado ve SR8600) ile Mart 2009 - Ocak 2012 tarihleri arasında 3 yıl süreyle Tokat'ta yürütülmüştür. Çalışmada; sürgün sayısı (adet/dm<sup>2</sup>), yeşil kütle verimi (g/m<sup>2</sup>), kuru madde oranı (%), kuru madde verimi (g/m<sup>2</sup>), kök kütlesi verimi (g/m<sup>2</sup>) ve kışa dayanıklılık (1-9 puan) özellikleri incelenmiştir. Deneme Tesadüf Blokları Deneme Deseni'ne göre dört tekrarlamalı olarak kurulmuştur. İstatistiksel analizler; çeşit, yıl ve çeşit × yıl etkileşimlere göre değerlendirilmiştir. Araştırma sonunda en yüksek rakamsal veriler Merida ve Turbo çeşitlerinden elde edilmiş ancak diğer çeşitlerin de genel anlamda bölgenin ekolojik koşullarına uygun olduğu ve çim alan tesisinde kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Serin iklim çim bitkileri, kamışsı yumak, kantitatif karakterler, kışa dayanıklılık.

<sup>1</sup> Sakarya University, Pamukova Vocational School, Turkey

## 1. INTRODUCTION

As is the case around the world, reasons such as social life and education and notably economic reasons as well as migrations to cities have led to the construction of dense settlements in the cities of our country. As a result of dense and ad hoc settlements, many natural and artificial turf areas where people could walk about, stroll and breathe have been destroyed. Turf area plants, which constitute the most important botanical presence surrounding our living areas, are established in different grounds such as parks-gardens, airports, roadsides, cemeteries, resorts' gardens, hotels and playfields. An observation of our living environment would reveal many different plant species and varieties which create turf area texture. Among these varieties, grasses (turfgrass) plants are the most widely encountered [1,2,3].

Tall fescue (*Festuca arundinacea* Schreb.) has particular importance among plants that can be used in the establishment of green areas and is known for its coarse structure, fescue life form and adaptability to different climate and soil conditions. It is a genus which has wide leaf blades, non-frequent tillering, a dark green color, very dense, strong and deep roots and is generally unsuitable for mixing. As it shows high endurance against shade and adaptability to arid and saline soils, it is the optimal plant for use in equestrian sports' fields, road slopes, airports and particularly in problematic areas or in circumstances where a green area is to be created with little maintenance and a low budget [1,2,3,4].

Several researchers studying the tall fescue plant [1,4-19] evaluated the plant's quantitative characteristics, and offered explanatory information about quantitative characteristics performance.

Furthermore, among researchers who studied the topics of shoot height, green herbage and dry herbage content and yields, and root yield; the best indicators of whether plants adapted well to their cultivation area, 1.200 [20], 429-523 [21], 1.400-1.700 [22], 100-4.500 (mean: 800) [23], 128 [24], 688 [10], reported a root yield of 315-1.200 [12] g m<sup>-2</sup>. On the other hand, it is stated that root dry matter amounts were approximately 80% of dry herbage yield [25].

This study was carried out with the aim of assessing the performance of certain tall fescue (*Festuca arundinacea* Schreb.) cultivars,

introduced in recent years, in the ecological conditions of the cool climate province of Tokat.

## 2. MATERIALS AND METHODS

The study was conducted in the province of Tokat (40° 19'34.80" N, 36°33'18.26" E and 640 m above sea level), located in a transition zone between the Central Black Sea and Central Anatolia Regions. The experiment was established in the Plant Cultivation garden of the Parks and Gardens Directorate of Tokat Municipality. Mean climate data values pertaining to years of this research and long-term average have been listed in Table 1.

Table 1. The climate dates of Tokat Province for 2009-2012 years and Long Term Average (LTA\*)

Years	Climatic factors		
	Total precipitation (mm)	Average temperature (°C)	Moisture (%)
2009	481.4	13.1	62.8
2010	476.8	12.8	63.1
2011	480.5	13.0	61.9
2012	475.6	12.5	61.0
LTA*	445.5	12.4	62.2

(\*) The Official Directoryship of Meteorological Bulletin for Tokat.

Analyses of soil samples taken from 0-20 cm depths of the research area were conducted in the Middle Black Sea Transitional Zone Agricultural Research Institute's Laboratory, and were classified. The soils indicated national-loamy structure, were very slightly alkaline (pH: 7.3), non-saline (0.022%), medium alkaline (9.1%), insufficient in terms of available phosphorus (11.24 kg ha<sup>-1</sup>), sufficient in terms of potassium (279 kg ha<sup>-1</sup>) and at a medium level in terms of organic substances (1.55%) [26].

Six different newly introduced tall fescue cultivars (Firaces, Merida, Turbo, from Semillas Fito Co-, Apache, Eldorado - from DLF Trifolium Co.- and SR8600 -from SRO Co.) were used as vegetational materials in the study, and sowing was carried out by use of 20 g m<sup>-2</sup> sowing norm, with consideration to germination percentages [2,3].

The study was carried out for 3 years from 30 March, 2009 to 15 January, 2012. Plot sizes were 2×1 m (2 m<sup>2</sup>) and 50 cm spaces were left in between plots.

For an annual NPK fertilization dosage of 25-15-15 g m<sup>-2</sup>, recommended by Acikgoz [2] and Avcioglu [3] and supported by certain research

[12,19] results as the appropriate amount in the ecological conditions of Tokat, 15-15-15 compound and a 26% ammonium nitrate was used, the fertilizer was divided into 14 equal shares and was applied every 15 days from April to September. Irrigation was applied using automatic rotary sprinklers. Upon reaching heights of 6-10 cm, plants were mown at a height of 4 cm with a gas lawn mower, 20 times per year (spring 7, summer 6, autumn 7, winter 0).

In the study; shoot number (number dm<sup>-2</sup>) was determined using the total yield obtained from cuttings performed in June 15 every year, green mass yield (g m<sup>-2</sup>) from a total of 20 cuttings performed every year; 7 in spring (April 3, May 4), 6 in summer (June 2, July 2, August 2), and 7 in autumn (September 3, October 3, November 1); dry matter content (%) was calculated by weighing the dry weights of samples taken after each cutting, which were then waited in the drying oven at a temperature of 105 °C for 48 hours [27], dry matter yield (g m<sup>-2</sup>) was calculated as green herbage yield × dry matter content; to measure root mass yield (g m<sup>-2</sup>) 20×20×20 cm soil samples taken after the last cutting of both years of the experiment were leached, filtered, root masses within were dried, weighed and proportioned, and winter endurance (1: very bad, 9: very good) was calculated from yields taken on the 15<sup>th</sup> of January each year.

A Two-Way Randomized Block Experimental Design with four replications was established, statistical analyses of the results obtained at the end of the study were performed using the TOTEMSTAT Statistical Program [28] and LSD values (5%) were stated underneath the Tables. The data were analyzed statistically and cultivar, season, year and season × year interactions were evaluated.

### 3. RESULTS

#### 3.1. Shoot number

Mean shoot number values and values for all three years of the study were listed in Table 2. Among the studied cultivars, the highest mean shoot number was obtained from the Merida cultivar with 228.8, while the lowest number was identified in the Apache cultivar with 181.1. Comparison between years showed that shoot number was considerably higher in the third year with 242.7 when compared to the second (235.0) and especially the first year (152.7). Assessment of

Table 2. Shoot number (number dm<sup>-2</sup>)

Turf Cultivars	Shooth number			
	1. year	2. year	3. year	Mean
Apache	125.3	205.5	212.4	181.1
Eldorado	145.2	224.5	233.2	201.0
Firaces	151.5	241.3	249.3	214.0
Merida	171.1	254.3	261.0	228.8
SR8600	157.4	235.6	242.4	211.8
Turbo	165.7	248.6	258.0	224.1
Means	152.7	235.0	242.7	-----
LSD 5%	C: 6.4	Y: 4.2	C×Y: 11.3	

C: Cultivar, Y: Year, C×Y: Cutivar × Year

the results in terms of cultivar × year interactions revealed that once again the highest shoot number (261.0) was observed in Merida in the third year and the lowest number (125.3) was seen in the Apache cultivar in the first year.

If shoot number in 1 dm<sup>2</sup> is less than 100 it is considered “poor”, if it is between 100-200 “moderate” and if it is more than 200 “dense” [1,2,3]. According to this assessment, all cultivars were classified as “moderate” in the first year in which the experiment had only been established and as “dense” the second and third year, when they were able to show their true performance.

#### 3.2. Green mass yield

Green mass yield values pertaining to the years of the study and mean value evaluations were presented in Table 3.

Table 3. Green mass yield (g m<sup>-2</sup>)

Turf Cultivars	Green mass yield			
	1. year	2. year	3. year	Mean
Apache	4562.5	5386.8	5477.1	5142.1
Eldorado	4896.2	5637.9	5722.5	5418.9
Firaces	4951.6	5741.1	5828.5	5507.1
Merida	5364.5	6112.4	6216.1	5897.7
SR8600	4993.2	5761.6	5851.6	5535.5
Turbo	5325.4	6061.6	6161.0	5849.3
Means	5015.6	5783.6	5876.1	-----
LSD 5%	C: 35.3	Y: 23.2	C×Y: 59.6	

High green herbage yield indicates that cultivars have strong development capacities and adapted nicely to the ecology.

#### 3.3. Dry matter content

Dry matter content values from all three years of the study and mean value evaluations were given in Table 4. Among all the cultivars, the highest dry matter content values were obtained by Merida and Turbo with 27.3% while the lowest dry matter content value was taken from the Apache cultivar with 26.3%.

Table 4. Dry matter content (%)

Turf Cultivars	Dry matter content			
	1. year	2. year	3. year	Mean
Apache	25.5	26.2	27.1	26.3
Eldorado	25.8	26.9	27.8	26.8
Firaces	25.5	26.6	27.4	26.5
Merida	26.5	27.2	28.2	27.3
SR8600	26.1	26.6	27.5	26.7
Turbo	26.6	27.2	28.2	27.3
Means	26.0	26.8	27.7	-----
LSD 5%	C: 0.49	Y: 0.34	C×Y: 0.85	

As for years, the third year attained considerably higher results in comparison to the other years with 27.7%. In cultivar × year interactions, Merida and Turbo obtained the highest value (28.2%) in the third year, and the Apache cultivar had the lowest value (25.5%) in the first year.

### 3.4. Dry matter yield (g m<sup>-2</sup>)

Dry matter yield values from first, second and third year of the study and the three years' mean were listed in Table 5.

Table 5. Dry matter yield (g m<sup>-2</sup>)

Turf Cultivars	Dry matter yield			
	1. year	2. year	3. year	Mean
Apache	1163.4	1411.3	1484.3	1350.7
Eldorado	1263.2	1516.6	1590.9	1454.1
Firaces	1262.7	1527.1	1597.0	1459.4
Merida	1421.6	1662.6	1746.7	1608.1
SR8600	1303.2	1532.6	1609.2	1479.8
Turbo	1416.6	1648.8	1737.4	1598.8
Means	1304.0	1549.0	1626.7	-----
LSD 5%	C: 12.6	Y: 8.2	C×Y: 21.4	

In terms of dry matter yield, the highest yield was obtained from the Merida cultivar with 1608.1 g m<sup>-2</sup> and the lowest yield from the Apache cultivar with 1163.4 g m<sup>-2</sup>. From study years, the third year achieved the highest yield with 1626.7 g m<sup>-2</sup>. Assessment of the data in terms of cultivar × year interactions revealed that the highest yield was taken in the third year from Merida with 1746.7 g m<sup>-2</sup>, while the lowest value was seen in the first year in the Apache cultivar with 1163.4 g m<sup>-2</sup>.

### 3.5. Root mass yield

Root mass values were presented in Table 6. In terms of root mass yield, the highest yield was observed in Merida with 1499.4 g m<sup>-2</sup> and the lowest yield was seen in the Apache cultivar with 1266.6 g m<sup>-2</sup>. Among study years, third year yield (1609.3 g m<sup>-2</sup>) was higher than the other years. Assessment of the data in terms of cultivar × year interactions showed that the highest yield was

Table 6. Root mass yield (g m<sup>-2</sup>)

Turf Cultivars	Root mass yield			
	1. year	2. year	3. year	Mean
Apache	1018.5	1320.2	1461.0	1266.6
Eldorado	1121.3	1447.5	1594.2	1387.7
Firaces	1135.6	1451.4	1601.5	1396.2
Merida	1245.3	1551.4	1701.6	1499.4
SR8600	1149.5	1461.2	1611.1	1407.3
Turbo	1218.6	1534.3	1686.1	1479.7
Means	1148.1	1461.0	1609.3	-----
LSD 5%	C: 49.1	Y: 34.2	C×Y: 86.7	

obtained in the second year by Merida with 1701.6g m<sup>-2</sup>, whereas the lowest value was seen in the first year in the Apache cultivar with 1018.5 g m<sup>-2</sup>.

High root yield is an important indicator that cultivars developed greatly and had a good adaptation capability [1,2,3,4].

### 3.6. Winter endurance

Winter endurance values were given in Table 7.

Table 7. Winter endurance (1-9 point)

Turf Cultivars	Winter endurance			
	1. year	2. year	3. year	Mean
Apache	7.5	7.8	8.1	7.8
Eldorado	7.8	8.0	8.2	8.0
Firaces	7.9	8.1	8.4	8.1
Merida	8.3	8.7	8.9	8.6
SR8600	8.0	8.3	8.5	8.3
Turbo	8.3	8.7	8.9	8.6
Means	8.0	8.3	8.5	-----
LSD 5%	C: 0.03	Y: 0.02	C×Y: 0.05	

The Merida and Turbo cultivars attained the highest winter endurance values with a score of 8.6 and the Apache cultivar had the lowest value with a score of 7.8. From study years, the third year surpassed the 8.0 score of the first year and the 8.3 score of the second year by obtaining a score of 8.5. Assessment of the data in terms of cultivar × year interactions revealed that the highest value was achieved in the third year by the Merida and Turbo cultivars with a score of 8.9, while the lowest score was seen in the first year in the Apache cultivar with a score of 7.5.

Collected data showed that the cultivars included in this experiment were not affected negatively by the winter conditions of the area.

## 4. DISCUSSION

The results obtained in this study regarding shoot number, green herbage yield, dry matter content and yield, and winter endurance were in agreement

with the results of Yılmaz [10], Yılmaz and Avcioğlu [12,13], who studied the Finelawn cultivar of the tall fescue in the conditions of Tokat and with those of Oral [8], who carried out research in similar ecological conditions in Bursa and with some other studies [5,9,10,12,20-23]. However, the results of this study were higher than certain studies carried out in the conditions of İzmir [6,7,14-17,24,]. This may be because the ecological conditions of Tokat have a longer period of cool and rainy days in comparison to the ecology of İzmir.

Root mass yield values observed between 1018.5-1701.6 g m<sup>-2</sup> were in line with root yield values reported between 315-1.700 g m<sup>-2</sup> by certain researchers [10,12,20-23,]. However, they were higher than values obtained by Birant [24], who worked with cool season turf grass plants which couldn't show their true performance in the conditions of İzmir and who achieved a yield value of 128 g m<sup>-2</sup>. As was explained above, the reason for this are ecological conditions.

Furthermore, data acquired in this study validate Tarman [25], who reported that root dry matter is around 80% of dry herbage yield.

When data obtained in the study is assessed as a whole, it is possible to say that the Merida and Turbo cultivars stand out in all the evaluated features, whereas the Apache cultivar had lowest results; nevertheless, all cultivars achieved positive results.

## ACKNOWLEDGMENTS

The author wishes to thank Gokcehan Demir (Queens Public School 150, USA, and University of Bogazici, Faculty of Arts and Sciences, Department of Translation Science) for language editing.

## REFERENCES

- [1] J.B. Beard, "Turf grass: Science and Culture", Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, USA, 1973.
- [2] E. Açıkgöz, "Çim Alanlar Yapım ve Bakım Tekniği", Çevre Ltd. Şti Yay.: 4, 1. Baskı, Ocak, Ön-Mat A.Ş., Bursa, 203 s, 1994.
- [3] R. Avcioğlu, "Çim Tekniği", Ege Üniv., Matbaası, Bornova-İzmir, 271 s, 1997.
- [4] G.E. Evans, "Tolerance of Selected Bluegrass and Fescue Tall to Simulated Human Traffic", *Journal of Enviromental Horticulture, USA*, 6: 1: 20, pp10-14, 1988.
- [5] M.A. Harivandi, "Tall Fescue Graining Popularity as a Turfgrass", *California Agr.*, Vol: 43, No: 6-9, pp. 121-125, 1987.
- [6] A. Karakoç, "Ege Sahil Kuşağında Bazı Buğdaygillerin Yeşil Alana Uygunlukları ve Verim Özellikleri Üzerinde Araştırmalar", (Yüksek Lisans Tezi), Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tarla Bitkileri Ana Bilim Dalı, Bornova-İzmir, 29 s, 1996.
- [7] S. Canözer, "Ege Sahil Kuşağında Yeşil Alana Uygun Olabilecek Bazı Buğdaygillerin Değişik Morfolojik Özellikleri İle Büyüme Formları Üzerinde Bir Araştırma", (Yüksek Lisans Tezi) Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tarla Bitkileri Ana Bilim Dalı, Bornova-İzmir, 31 s, 1997.
- [8] N. Oral, "Bursa Bölgesinde Tesis Edilecek Çim Alanları İçin Tohum Karışımları Ekim Oranları ve Azotlu Gübre Uygulaması Üzerinde Araştırmalar", (Doktora Tezi), Uludağ Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, Tarla Bitkileri Ana Bilim Dalı, Bursa, 216 s, 1998.
- [9] P. Annicchiarico, B. Lucaroni, E. Piano, L. Russi and F. Veronesi, "An Italian Network For The Evaluation of Turf Species And Varieties", Proceedings of the 22 nd Eucarpia Fodder Crops and Amenity Grasses Section Meeting, St Petersburg, Russia, pp. 78-80, 2000.
- [10] M. Yılmaz, "Yeşil Alan Ve Erozyon Kontrol Bitkisi Olarak Kullanılan Bazı Buğdaygillerin Tokat Şartlarında Yeşil Alana Uygunlukları ve Tohum Verimleri Üzerinde Araştırmalar", (Doktora Tezi) Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tarla Bitkileri Ana Bilim Dalı, İzmir, s.220, 2000.
- [11] Y. Jiang and B. Huang, "Effects of Calcium on Physiological Responses of Tall Fescue and Kentucky Bluegrass to Drought Stress", *International Turfgrass Society Research Journal*, 9, pp. 297-302, 2001.
- [12] M. Yılmaz ve R. Avcioğlu, "Yeşil Alan Tesisi ve Erozyon Kontrolünde Kullanılan Bazı Serin İklim Buğdaygillerin Kök Gelişim Performanslarının Belirlenmesi". *Gop Üniv., Ziraat Fakültesi Dergisi*, ISSN: 1300-2910, Cilt: 20, Sayı: 1, s. 123-129, 2003.

- [13] M. Yılmaz ve R. Avcıoğlu, “Tokat-Kazova Koşullarında Yalın Olarak Ekilen Bazı Yeşil Alan Buğdaygillerinin Performanslarının Belirlenmesi”, *Türkiye VIII. Tarla Bitk. Kon.*, 19-22 Ekim 2009, s. 604-608, Hatay, 2009.
- [14] G. Demiroğlu, R. Avcıoğlu, B. Kir and A. Salman, “Investigations on texture weed invasion and density features of some cool season turf grass cultivars in Mediterranean environment”, *Int. Journal of Agric. Biology*, 13: pp. 461-468, 2011.
- [15] B. Kır, R. Avcıoğlu, G. Demiroğlu and A. Simic, “Performances of Some Cool Season Turfgrass Species in Mediterranean Environment: I. *Lolium perenne* L., *Festuca arundinacea* Schreb., *Poa pratensis* L. and *Agrostis tenuis* Sibth”, *Turkish Journal of Field Crops*, 15: pp. 174-179, 2010.
- [16] A. Salman and R. Avcıoğlu, “Performances of Some Cool Season Turf Grasses in Different Fertilizer Doses”, *Journal of Faculty of Agriculture*, Vol. 47 (3), Ege University, Izmir, s. 309-319, 2010.
- [17] A. Salman, R. Avcıoğlu, M. Yılmaz and G. Demiroğlu, “Performances of Newly Introduced *Festuca arundinacea* Schreb. Cultivars Versus *Lolium perenne* L., in a Mediterranean Environment”, *Turkish Jour. of Field Crops*, 16(2); pp. 215-219, 2011.
- [18] M. Yılmaz, G. Demiroğlu, A. Salman ve R. Avcıoğlu, “Farklı Dozlarda Gübre Uygulanan Bir Yeşil Alanın Bazı Özelliklerinin Belirlenmesi”, *Türkiye IX. Tarla Bitk. Kong.*, 12-15 Eylül, s. 1696-1701, Bursa, 2011.
- [19] M. Yılmaz, A. Salman ve R. Avcıoğlu, “Bazı Kamışsı Yumak (*Festuca arundinacea* Schreb.) Çeşitlerinin Tokat Ekolojik Koşullarında Kantitatif Özelliklerinin Belirlenmesi”, *Türkiye 10. Tarla Bitkileri Kong.*, 10-13 Eylül, Konya, s. 614-619, 2013.
- [20] E. Klapp, “Wiesen und Weiden”, Paul Parey, Berlin und Hamburg, p. 271, 1971.
- [21] G.A. Jung and B.S. Baker, “Orchardgrass”, Forages. (Ed. M.E. Heath, R.F. Barnes and D.S. Metcalfe), Chapter: 24, Iowa State University Press, Ames, Iowa, USA, pp. 224-232, 1985.
- [22] K. Fiala, “Changes in the Biomass of Living and Dead Roots of Grasslands Due to Anthropogenic Factors”, *Rostlinna Vyroba*, 34 (2), pp. 159-168, 1992.
- [23] M.S. Gençkan, “Çayır-Mera: Kültürü, Amenajmanı, Islahı”, Ege Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Yayınları. No: 483, 2. Baskı, Bornova-İzmir, s. 655, 1992.
- [24] M. Birant, “Bornova Şartlarında Değişik Azot Dozlarının Bazı Yeşil Alan Buğdaygillerinin Özellikleri İle Vejetasyon Yapılarına Etkisi Üzerinde Araştırmalar”, (Doktora Tezi) Ege Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, Bornova-İzmir, s. 111, 1996.
- [25] Ö. Tarman, “Yembitkileri Çayır ve Mera Kültürü, I. Cilt: Genel Esaslar”, Ankara Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Yayınları: 464, Ders Kitabı: 157, s. 222, 1972.
- [26] A.R. Brohi ve A. Aydeniz, “Gübreler ve Gübreleme”, Cumhuriyet Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Yayınları: 10, Ders Kitabı: 3, Tokat, s. 880, 1991.
- [27] S. Bulgurlu ve M. Ergül, “Yemlerin Fiziksel, Kimyasal ve Biyolojik Analiz Metodları”. Ege Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Yayınları No: 127, Ege Üniversitesi, Matbaası, İzmir, s.58-76, 1978.
- [28] N. Acikgoz, E. Ilker and A. Gokcol, “Assessment of Biological Research on the Computer”, Ege Uni., TOTEMSTAT, 2004.

	<b>SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ</b> <i>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</i>		
	<b>e-ISSN: 2147-835X</b> <b>Dergi sayfası: <a href="http://www.saujs.sakarya.edu.tr">http://www.saujs.sakarya.edu.tr</a></b>		
	<u>Geliş/Received</u> 24-03-2017 <u>Kabul/Accepted</u> 03-10-2017	<u>Doi</u> 10.16984/saufenbilder.300362	

## Türkiye'deki elektrik enerji ihtiyacının matematiksel bir modellemesi

Abdullah Engin Çalık<sup>\*1</sup>, Hüseyin Şirin<sup>1</sup>

### ÖZ

Bu çalışmada, elektrik enerjisi tüketim dinamiğinin kesirsel matematiksel bir modellemesi yapılmaktadır. Bu modelleme yardımıyla gelecek yıllardaki elektrik enerjisi ihtiyacı için tahminler üretilmekte ve tutarlılığını test etmek için geçmiş dönem ile ilişkisi karşılaştırılmaktadır.

**Anahtar Kelimeler:** elektrik tüketimi, kesirsel matematik, Türkiye

### A mathematical model of electricity energy demand in Turkey

#### ABSTRACT

In this study, a fractional mathematical model of electricity energy consumption dynamics is obtained. With the help of this model, estimates are produced for the electricity energy demand in the coming years and the relation with the past period is compared to test the consistency.

**Keywords:** electricity consumption, fractional calculus, Turkey

\* Corresponding Author

<sup>1</sup> Affiliation, e-mail



## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Ekonominin temel dinamiklerinden olan enerji, gelişmiş veya gelişmekte olan tüm ülkeler için hem kısa hem de uzun vadede önem arz etmektedir. Elektrik enerjisi, insanların su ve gıda gibi temel ihtiyacı olan bir enerji türüdür. 20. yüzyılda ivmelenmeye başlayan ve günümüzde de ivmelenmesi yıldan yıla artarak devam eden teknolojik gelişmeler ve bu gelişmelerin sonucu kullanmaya başladığımız teknolojik cihazlar, elektrik enerjisini hayatımızın vazgeçilmezi yapmıştır. Nüfus artışı da göz önüne alındığında elektrik enerjisine olan talep günden güne artmaktadır. Ülkeler bu değişimleri değerlendirip, sonraki 10 yıllık, 20 yıllık enerji politikalarını oluşturmaktadırlar. Gelecekte ne kadar elektrik enerjisi talebi olacağını hesaplamakta ve buna göre yatırımlarını yapmaktadırlar.

Günümüzde elektrik enerjisi, hidroelektrik ve termik santrallerin yanı sıra, yenilenebilir enerji olarak da adlandırılan jeotermal, rüzgâr, güneş santrallerinden ve nükleer santrallerden üretilmektedir. Dünyada üretilen elektrik enerjisi değerleri dikkate alındığında, %24,1 ile Çin birinci sırada, %17,9 ile Amerika Birleşik Devletleri (ABD) ikinci sırada yer almaktadır. Ülkemiz ise %1,1 ile on yedinci sırada bulunmaktadır. Dünyada, elektrik enerjisi üretiminde kaynaklar bakımından Çin, ABD, Almanya ve Hindistan kömürü, Fransa nükleer enerjisi, Rusya doğal gazı ve Kanada yenilenebilir enerjiyi ilk sırada kullanmaktadır [1].

Türkiye'de elektrik enerjisi 1902 yılında Tarsus'da su değirmenine bağlanan 2 kW gücündeki bir dinamo ile üretilmeye başlamış olup [2], 2016 yılı sonu itibari ile lisanslı ve lisanssız 597'si hidroelektrik, 477'si termik, 171'si rüzgar, 1045'i güneş, 31'i jeotermal olmak üzere toplamda 2321 adet santralden 78497,4 MW değerinde kurulu güce ulaşılmıştır [3]. Bu santrallere ek olarak 2 tane de nükleer santral yapımı sürmektedir. 2016 Eylül sonu itibari ile bu santrallerin %16,9'u kadarı kamu, %83,1'i kadarı da özel sektör tarafından işletilmektedir [1].

Ülkemizdeki enerji üretim ve tüketimdeki değişim oranlarına bakıldığında son 14 yıldaki üretim ve tüketimdeki artış miktarı yaklaşık olarak %5,5 tir. Elektrik enerjisi üretim ve tüketim oranlarındaki artış sırasıyla 2014 yılı için %4,9 ve %4,4 iken 2015 yılı için %3,9 ve %3,3 'tür [1]. Enerji üretim

ve tüketimindeki bu artış hızları ülkemiz nüfus artışına da bağlıdır. Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK) verilerine göre 2014 ve 2015 yıllarındaki Türkiye nüfusunun artış hızları sırasıyla %13,4 ve %13,5'tir [4].

Meydana gelecek olan enerji talebindeki artış miktarlarının planlanması için Türkiye Elektrik İletim A.Ş. Genel Müdürlüğü tarafından mevcut santrallerin önümüzdeki yıllarda maksimum üretebilecekleri enerji güçleri, inşaatı devam eden santrallerin faaliyete girdikleri yıldan sonra katkıda bulunacakları üretim güçleri ve yapılması planlanan santrallerin sahip olacakları üretim güçleri göz önüne alınarak Türkiye'nin önümüzdeki 5'er ve 10'ar yıllık dönemler için elektrik enerjisi ihtiyaç talebi belirlenmektedir [5, 6, 7, 8].

Ülkemizin gelecek yıllardaki elektrik enerjisi ihtiyacını tahmin etmeye yönelik birçok çalışma mevcuttur [9, 10, 11, 12, 13]. Kavaklıoğlu, Destek Vektör Regresyonunu (Support Vector Regression - SVR) kullanarak Türkiye'nin elektrik tüketimini nüfusun, gayri safi milli hasılanın (GSMH), ihracat ve ithalatın fonksiyonu olarak modellemiş ve tahminini 1975 ile 2006 yılları arasındaki veriyi kullanarak 2026 yılına kadar yapmıştır [9]. Hamzaçebi ve Kutay, Türkiye'de elektrik enerjisi tüketiminin 2010 yılına kadar tahminini Yapay Sinir Ağlarını (YSA) ve Regresyon Tekniğini (RT) kullanarak araştırmışlardır [10]. YSA'yı kullanırken, geri yayılım ağları (Back Propagation Networks-BPN) ve radyal tabanlı fonksiyon ağları (Radial Basis Function Networks-RBFN) olmak üzere iki farklı model kullanmışlardır. BPN, RBFN ve RT modelleri ile net enerji tüketim değerlerinin yıllara göre değişimini hesaplamışlardır. Kavaklıoğlu ve arkadaşları, 2027 yılına kadar Türkiye'nin elektrik enerjisi tüketiminin yıllara, nüfus değişimine, ihracat-ithalata ve GSMH'ye dayanan modellemesini ve tahminini YSA'yı kullanarak yapmışlardır [11]. Gürbüz ve arkadaşları, GSMH'nin, nüfusun, ihracat ve ithalatın farklı oranlarda değiştiklerini öngörerek üretmiş oldukları üç farklı senaryoya göre, 1979-2009 yılları arasındaki veriyi kullanarak Türkiye'nin 2022 yılına kadar olan elektrik enerjisi tüketimini Yapay Arı Kolonisi Algoritması kullanarak tahmin etmişlerdir [12]. Hamzaçebi, 2020 yılına kadar Türkiye'nin net elektrik tüketimi tahminini konut, endüstri, tarım ve ulaşım sektörü bazında YSA'yı kullanarak yapmıştır [13]. İleriki yıllara yönelik bu tahminler, elektrik sağlayan tüm firmalar için elektrik üretimi

ve yatırımı konusunda iyi bir yol haritası olmaktadır. Ayrıca piyasa için talep ve fiyat belirleme açısından da oldukça önemlidir. Bu bağlamda, bu tahminleri bilimsel gelişmiş modellere göre yapmak önem arz etmektedir [14].

Bu çalışmada, TÜİK'in 1975-2015 yılları arasında Türkiye'de net elektrik tüketimi verileri [15] göz önünde bulundurularak, 2037 yılına kadar ülkemizin net elektrik tüketimi kesirsel matematik kullanılarak yapılan modellemeyle tahmin edilmeye çalışılmıştır. Yıllara göre net elektrik tüketimi değişimi Mittag-Leffler (ML) fonksiyonları cinsinden ifade edilmiştir.

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM (MATERIALS AND METHODS)

Gelecek yıllara yönelik elektrik tüketim tahminlerinde kullanılan neredeyse tüm yöntemlerde elektrik tüketiminin grafiksel hallerine matematiksel bir denklem türetmek mantığı ön plana çıkmaktadır. Bu çalışmada, kesirsel matematikte yer alan türev tanımlarının çözümünden elde edilen ve standart matematikte üstel (eksponansiyel) fonksiyonları genelleyen ML fonksiyonları kullanılarak Türkiye'de net elektrik tüketiminin matematiksel modellenmesi yapılmış ve 2037 yılına kadar olan tahminler hesaplanmıştır.

Kesirsel matematiğin tarihi 1695 tarihinde L'Hospital'in, Leibniz'e yazdığı bir mektupta  $\frac{1}{2}$ . mertebeden türevin ne anlama gelmesini sormasıyla başlar. Daha sonra sırasıyla; Euler (1730), Lagrange (1772), Lacroix (1819), Fourier (1822), Louville (1832), Riemann (1853), Holmgren (1864), Grünwald (1867), Letnikov (1868), Krug (1890) ve Caputo (1967) kesirsel matematiğin gelişiminde önemli rol oynamışlardır [16]. Kesirsel matematik, fizik ve mühendisliğin birçok farklı alanında uygulanmaktadır [16-30].

Kesirsel matematiğin birçok önemli tanımı mevcuttur. Bunlardan en yaygın kullanılanları Grünwald – Letnikov (GL), Riemann-Liouville (RL) ve Caputo tanımlarıdır [16, 28-30]. GL tanımı nümerik hesaplamalar için, diğer tanımlar ise analitik hesaplamalar için daha uygundur.

GL tanımı, en genel ve uygulandığı fonksiyonlar üzerine en az sınırlandırma getiren bir tanımdır. Bu tanım, türev ve integralin sıradan gösterimlerini kullanmaktan kaçınmaktadır. İlk olarak 1867 yılında Grünwald tarafından verilmiştir. Türevin genel tanımından yola

çıkılarak elde edilen bu tanıma göre,  $f: R \rightarrow R$  olmak üzere, bir fonksiyonun  $\alpha$ . mertebeden türevi/integrali

$${}_0D_t^\alpha f(t) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left\{ \frac{1}{\Gamma(-\alpha)} \left[ \frac{t-a}{N} \right]^{-\alpha} \sum_{j=0}^{N-1} \frac{\Gamma(j-\alpha)}{\Gamma(j+1)} f\left(t - j \left[ \frac{t-a}{N} \right]\right) \right\} \quad (1)$$

ile verilmektedir.

RL tanımı;  $f, [a, b] \subset R$  olmak üzere, integrallenebilen, zaman değişkenli bir fonksiyon ve  $m - 1 < \alpha \leq m$ , ( $m \in N^+$ ) olmak üzere  $\alpha$ . mertebeden

$${}^RLD_t^\alpha f(t) = \frac{d^m}{dt^m} \left[ \frac{1}{\Gamma(m-\alpha)} \int_0^t (t-\tau)^{m-\alpha-1} f(\tau) d\tau \right] \quad (2)$$

biçiminde verilir. Özel bir durum olarak  $\alpha = m$  olduğunda, kesirsel türev standart türeve dönüşmektedir.

Özellikle fizikteki uygulamalarda sıklıkla kullanılan Caputo kesirsel türev tanımı  $f, [a, b] \subset R$  olmak üzere, integrallenebilen, zaman değişkenli bir fonksiyon ve  $m - 1 < \alpha \leq m$ , ( $m \in N^+$ ) olmak üzere

$${}_0^CD_t^\alpha f(t) = \frac{1}{\Gamma(m-\alpha)} \int_0^t (t-\tau)^{m-\alpha-1} f^{(m)}(\tau) d\tau \quad (3)$$

biçiminde tanımlanır.

Kesirsel diferansiyel denklemlerin çözümlerinde ML fonksiyonu önemli bir rol üstlenmektedir. Bir seri açılımı olarak tanımlanmakta olan ML fonksiyonu tek ve iki parametrelili genelleştirilmiş formlara sahiptir [28].

Tek-parametrelili ML fonksiyonu;

$$E_\alpha(z) = \sum_{r=0}^{\infty} \frac{z^r}{\Gamma(\alpha r + 1)}, \quad (4)$$

çift-parametrelili ML fonksiyonu;

$$E_{\alpha,\beta}(z) = \sum_{r=0}^{\infty} \frac{z^r}{\Gamma(\alpha r + \beta)} \quad (5)$$

şeklinde tanımlanmaktadır. Burada  $\alpha, \beta > 0$  ve  $\beta = 1$  için,  $E_{\alpha,1}(z) = E_\alpha(z)$  şeklinde tek-parametrelili ML fonksiyonu elde edilmektedir. Ayrıca, kesirsel türev mertebesi  $\alpha = 1$  için  $E_1(z) = \exp(z)$  şeklinde standart matematikte kullanılan üstel fonksiyonu karşılıkamaktadır.

### 3. HESAPLAMALAR (CALCULATIONS)

TÜİK'in verilerine göre [15] ülkemizde son 40 yılda, yıllara göre net elektrik enerjisi tüketimine bakıldığında 13491,7 GWh'den 217312,3 GWh'ye çok büyük bir artış olmaktadır. Şekil 1'den görüldüğü gibi bu artış üstel bir biçimdedir. Net elektrik tüketimindeki (NET) yıllara bağlı bu artış, standart matematik kullanarak;

$$NET(t) = NET(0)exp(bt) \quad (6)$$

şeklinde ifade edilebilir. Buradaki b sabit bir katsayıdır. Şekil 1'den görüldüğü gibi bu denklem net elektrik tüketiminin az olduğu 1975-1985 yılları arasında gerçek veriler ile uyum içindeyken, net elektrik tüketiminin arttığı son yıllarla uyum içinde değildir. Özellikle nüfusun, GSMH'nin, ihracat ve ithalat değerlerinin de artış göstermesi bu denklemin gerçek veri ile uyumsuz olmasına neden olmaktadır. Bu yaklaşımı yaparak gelecek yıllardaki net elektrik tüketimi üzerine tahminler yapmak hatalı sonuçlar verecektir.

Çözümü denklem (6) olan diferansiyel denklem ise,

$$\frac{dNET(t)}{dt} = bNET(t) \quad (7)$$

şeklinde verilir. Gerçek değerler ile (6) denkleminde elde edilen değerler arasındaki uyumsuzluğu giderebilmek için (7) diferansiyel denklemi kesirsel matematik aracılığı ile tekrar tanımlanmış ve çözülmüştür. Birinci mertebeden türev mertebesi  $\alpha$  türev mertebesine taşındığında (7) denklemi

$$\frac{d^\alpha NET(t)}{dt^\alpha} = bNET(t) \quad (8)$$

şeklinde yeniden tanımlanır. Kesirsel matematikte fiziksel olarak anlamlı olan Caputo kesirsel türev tanımı kullanıldığında (8) denklemi

$${}^C D^\alpha NET(t) = bNET(t) \quad (9)$$

şeklinde ifade edilir. Uygulama problemleri yorumlanabilir kesirsel türev tanımları gerektirir. Bu açıdan bakıldığında, RL tanımları problemlerin yorumlanmasında yetersiz kalmaktadır. Caputo türevli kesirsel diferansiyel denklemler için tanımlanan başlangıç koşulları ile tamsayı mertebeli diferansiyel denklemler için tanımlanan başlangıç koşullarının aynı olması Caputo yaklaşımının temel bir avantajıdır. Bir sabitin RL kesirsel türevinin sıfırdan farklı olmasına rağmen Caputo kesirsel türevinin sıfır olması, RL ve Caputo tanımları arasındaki diğer önemli bir

farktır. (9) denklemini çözmek için ilk olarak Laplace dönüşümü uygulandığında

$$N\tilde{E}T(s) = NET(0) \frac{s^{\alpha-1}}{s^\alpha - b} \quad (10)$$

elde edilir. Burada  $N\tilde{E}T(s)$  zamana bağlı  $NET(t)$  ifadesinin Laplace dönüşümü, s Laplace dönüşüm parametresidir. (10) denklemi seri açılımı biçiminde yazılırsa

$$N\tilde{E}T(s) = NET(0) \sum_{r=0}^{\infty} \frac{b^r}{s^{\alpha r + 1}}$$

şeklinde elde edilir. Bu denkleme ters Laplace dönüşümü uygulandığında,

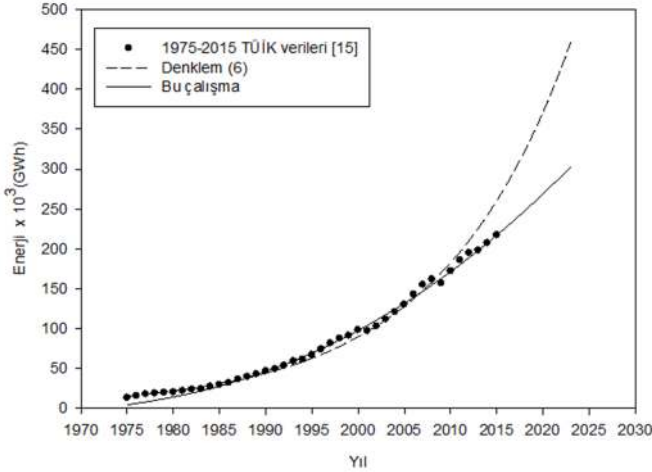
$$NET(t) = NET(0) \sum_{r=0}^{\infty} \frac{(bt^\alpha)^r}{\Gamma(\alpha r + 1)} \\ = NET(0)E_\alpha(bt^\alpha) \quad 0 < \alpha \leq 1 \quad (11)$$

elde edilir.  $E_\alpha(bt^\alpha)$  ML fonksiyonudur. Standart matematik kullanılarak tanımlanan ve çözümü denklem (6)'da verildiği gibi üstel bir fonksiyon olan denklem (7), kesirsel matematik kullanılarak denklem (8) olarak yeniden tanımlanmış ve çözümü denklem (11)'deki gibi ML fonksiyonları cinsinden elde edilmiştir.

Şekil 1'den görüldüğü gibi, denklem (11)'e göre yapılan hesaplamalar, 1975-1985 yılları arasındaki gerçek değerler ile uyum içinde değilken, son yıllardaki net elektrik tüketim değerleri ile uyum içindedir. Kesirsel diferansiyel denklemlerin çözümlerinde karşılaştığımız ML fonksiyonu hem üstel fonksiyonu genellemekte hem de kesirsel türev mertebesi ile gerçekçi sistemleri tasvir etmemize olanak sağlamaktadır. ML fonksiyonu bir sistemin dinamiğini tasvir eden diferansiyel denklemin kesirsel çözümünden gelmektedir. Başka bir deyişle bir düzen parametresi ya da sabit kullanmadan sistemi tasvir etmek ve geleceğe yönelik tahminler yapmak mümkün olmaktadır. Dolayısıyla, gelecek yıllardaki net elektrik tüketimi tahminleri için Denklem (11)'i, Denklem (6)'ya göre kullanmak daha doğru sonuçlar verecektir.

Hem denklem (6) hem de denklem (11) için  $NET(0)$  ve b sabitlerinin belirlenmesinde TÜİK'in 1975-2015 yılları arasındaki veriler kullanılmıştır. Şekil 1'de denklem (6)'ya göre çizilen eğri için  $NET(0) = 14220$ ,  $b = 0,071$ , denklem (11)'e göre çizilen eğri için  $NET(0) = 217$ ,  $b = 0,95$ ,  $\alpha = 0,026$  alınmıştır. Hem denklem (6) hem de denklem (11)'e göre yapılan hesaplamalarda, boyutsal problem yaşamamak ve hesap kolaylığı için x eksenini yıl olarak alınmamış,

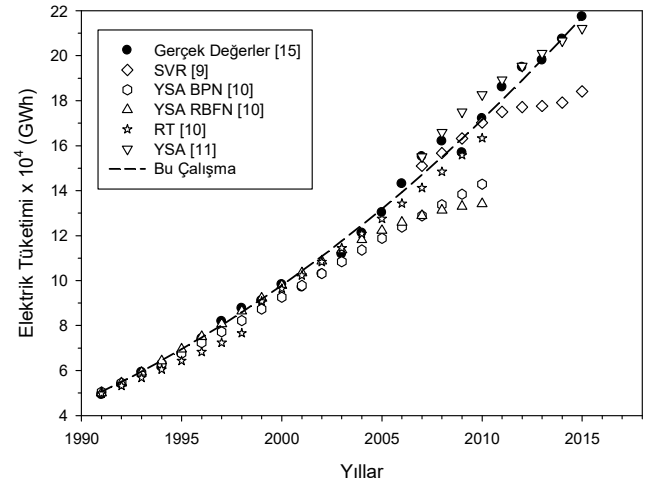
1975 yılı 1 olmak üzere her geçen yıl 1'er artırılarak 2023 yılı 49 olarak alınmıştır. ML fonksiyonunda sonsuz terim almak yerine hesaplamalarda kolaylık olması açısından ve ayrıca belirli bir fark yaratmayacağından ML fonksiyonun ilk 100 terimi alınarak hesaplamalar yapılmıştır.



Şekil 1. Denklem (6) ve bu çalışmada (denklem (11)) modellenen Türkiye'deki net elektrik enerjisi tüketim değerlerinin 1975-2023 yılları arasındaki gerçek değerler ile karşılaştırılması. (Comparing the net electricity energy consumption values in Turkey modeled in Eq. (6) and in this study (Eq. (11)) with the actual values between 1975-2023.)

Tablo 1 ve Şekil 2'de daha önce farklı yöntemlerle yapılmış net elektrik tüketim tahminleri, gerçek değerler ve bu çalışmada yapılan tahmin değerleri görülmektedir. Tablo 1'in birinci sütunda yıllar, ikinci sütunda gerçek değerler, üçüncü sütunda Kavaklıoğlu'nun SVR modeline göre yapmış olduğu tahminler [9], dördüncü, beşinci ve altıncı sütunlarda sırasıyla Hamzaçebi ve Kutay'ın YSA'ya göre BPN ve RBFN tekniklerini kullanarak ve RT'ye göre yapmış oldukları tahminler [10], yedinci sütunda Kavaklıoğlu ve arkadaşlarının YSA'ya göre yapmış oldukları tahminler [11] ve son sütunda da bu çalışmada denklem (11)'e göre yapılan tahminler yer almaktadır. Tablo 1 ve Şekil 2'den görüldüğü gibi, bu çalışmada yapılan tahminler 2007 yılından 2015 yılına kadar olan Kavaklıoğlu'nun SVR modeline göre yapmış olduğu tahminler [9] ve gerçek değerler ile genel olarak uyum içindedir. 2007-2010 yılları arasında Kavaklıoğlu'nun tahminleri [9] gerçek değerler ile daha uyumluyken 2010 yılından sonra tahmin değerleri daha düşük kalmaktadır. Bu çalışmadaki tahminler ise özellikle son yıllar başta olmak üzere gerçek değerler ile daha uyumludur. Bu çalışmada yapılan tahminler, Hamzaçebi ve Kutay'ın 1991-2010 yılları arasındaki tahminleri [10] ve gerçek

değerler ile karşılaştırıldığında, bu çalışmada yapılan tahminlerin gerçek değerler ile daha uyumlu olduğu görülmektedir. Tablo 1 ve Şekil 2'den anlaşıldığı gibi bu çalışmadaki tahminler 2007 yılından 2015 yılına kadar olan gerçek değerler ve Kavaklıoğlu ve arkadaşlarının çalışmalarlarıyla [11] uyum içindedir.



Şekil 2. 1991-2015 yılları arasında, Türkiye'nin net elektrik tüketimi değerleri ve bu değerleri tahmin etmeye yönelik farklı modellerle yapılan hesapların grafiksel gösterimi. (Between 1991 and 2015, the graphical representation of Turkey's net electricity energy consumption values and calculations with different models to estimate these values.)

Tablo 2'de ise denklem (11) kullanılarak yapılan 2037 yılına kadar ülkemizde net elektrik tüketimine ait tahminler görülmektedir. 2015 yılına ait gerçek değer 217313 GWh iken 2037 yılında beklenen değer 493145 GWh'ye çıkmaktadır. Bu da yaklaşık olarak %227'lik bir artışa karşılık gelmektedir.

#### 4. SONUÇLAR (RESULTS)

Standart matematik gerçeğe yakın tasvir edilen sistemleri incelemek açısından yeterli olmadığından standart matematik kullanılarak elde edilen veriler de gerçek değerlerle uyum içinde olmamaktadır. Gerçeğe yakın sistemleri incelerken standart matematik yerine standart matematiği genelleyen ve bu sistemleri tasvir etmekte daha başarılı olan kesirsel matematiği kullanmak daha doğru olmaktadır. Bu bağlamda, Şekil 1 de görüldüğü gibi, denklem (6) ve denklem (11) karşılaştırıldığında kesirsel matematik kullanılarak yapılan tahminler gerçek değerlerle daha uyum içindedir.

Kavaklıoğlu ve arkadaşlarının çalışmasının [11], diğer çalışmalara göre [9, 10] gerçek değerler ile daha uyumlu olduğu Tablo 1'den görülmektedir.

Tablo 1. 1991-2015 yılları arasında, Türkiye'nin net elektrik tüketimi değerleri ve bu değerleri tahmin etmeye yönelik farklı modellerle yapılan hesaplar. (Between 1991 and 2015, Turkey's net electricity energy consumption values and calculations with different models to estimate these values.)

Yıllar	Gerçek Değerler (GWh)[15]	SVR (GWh)[9]	YSA BPN (GWh)[10]	YSA RBFN (GWh)[10]	RT (GWh)[10]	YSA (GWh)[11]	Bu Çalışma (GWh)
1991	49282,9	-	50495	50068	49830,42	-	50532,6
1992	53984,7	-	54477	54491	53248,99	-	54960,5
1993	59237,0	-	58663	59237	56802,73	-	59592,5
1994	61400,9	-	63045	64277	60491,65	-	64430,8
1995	67393,9	-	67609	69574	64315,76	-	69477,7
1996	74156,6	-	72342	75077	68275,05	-	74735,2
1997	81885,0	-	77226	80728	72369,51	-	80205,5
1998	87704,6	-	82239	86459	76599,16	-	85890,5
1999	91201,9	-	87358	92197	90781,1	-	91792,3
2000	98295,7	-	92558	97863	96413,0	-	97912,7
2001	97070,0	-	97811	103370	102237,1	-	104254
2002	102948,0	-	103090	108650	108253,7	-	110817
2003	111766,0	-	108360	113610	114462,63	-	117605
2004	121141,9	-	113600	118180	120863,91	-	124618
2005	130262,9	-	118780	122290	127457,55	-	131860
2006	143070,5	-	123870	125880	134243,55	-	139330
2007	155135,2	151050	128850	128890	141221,91	155120	147032
2008	161947,6	156720	133690	131300	148392,64	165940	154967
2009	156894,1	163210	138380	133070	155755,74	175040	163136
2010	172050,6	170230	142890	134180	163311,20	182680	171542
2011	186099,6	175050	-	-	-	189320	180184
2012	194923,4	177160	-	-	-	195370	189067
2013	198045,2	177630	-	-	-	201090	198190
2014	207375,1	179180	-	-	-	206670	207555
2015	217312,3	184100	-	-	-	212170	217164

Tablo 2. 2037'ye kadar Türkiye'nin net elektrik tüketimi tahminleri.

(Prediction of electricity energy consumption of Turkey up to 2037.)

Yıl	Tahmin (GWh)	Yıl	Tahmin (GWh)
2016	227019	2027	352028
2017	237121	2028	364938
2018	247470	2029	378112
2019	258070	2030	391551
2020	268921	2031	405256
2021	280024	2032	419228
2022	291382	2033	433469
2023	302994	2034	447980
2024	314864	2035	462762
2025	326992	2036	477816
2026	339379	2037	493145

Bu çalışmadaki tahmin sonuçları da SVR tekniğine [9] ve YSA-RT tekniklerine [10] göre hem gerçek değerler ile hem de Kavaklıoğlu ve arkadaşlarının [11] çalışması ile daha uyumludur. Kavaklıoğlu ve arkadaşları hesaplamalarında net elektrik tüketimini nüfusun, GSMH'nin, ihracat ve ithalatın fonksiyonu olarak modellemişlerdir. Bu çalışmadaki kesirsel türev mertebesinin yıllara göre net elektrik tüketim değişiminde gösterdiğine benzer bir etki nüfusun, GSMH'nin, ihracat ve ithalatın değişiminde de beklenmektedir. Bu değişimlerin geleceğe yönelik tahminlerinde standart matematik yerine kesirsel matematik kullanılmasının daha uygun olacağı düşünülmektedir.

Elektrik tüketimini tahmin etmeye yönelik yöntemlerin doğru modellenmesi, geleceğe yönelik planlamaların yapılması bakımından gereklidir. Bu tahminler elektrik hizmeti ile uğraşan gerek kamu gerekse özel şirketler için üretim, satın alım, dağıtım, altyapı, yenileme gibi ihtiyaçların planlamasında kullanılmakta ve doğruluğu bu nedenle önem arz etmektedir. Bu tahminlerin doğruluğu ülkemizin gelecekteki elektrik enerjisi yatırımlarını planlamak açısından çok önemlidir.

## REFERENCES

- [1] «Dünya ve ülkemiz enerji ve tabii kaynaklar görünümü,» T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, Strateji Geliştirme Başkanlığı, Ankara, Ekim 2016.
- [2] Ö. Sarhan, «Türkiye Elektrik Kurulu Gücünün Tarihsel Gelişimi,» Elektrik İşleri Genel Müdürlüğü Bülteni, sayı 7, pp.79-90, Mart-Nisan 2015., no. 7, pp. 79-90, Mart - Nisan 2015.
- [3] «Türkiye'de Elektrik Enerjisi Kurulu Gücü,» Türkiye Elektrik İletim A.Ş. Genel Müdürlüğü, Yük Tevzi Dairesi Başkanlığı, İşletme Faaliyetleri Raporları, 2017.
- [4] «Yıllara göre illerin yıllık nüfus artış hızı ve nüfus yoğunluğu,» Türkiye İstatistik Kurumu, 2016.
- [5] «10 Yıllık Talep Tahminleri Raporu (2017-2016),» Türkiye Elektrik İletim A.Ş. Genel Müdürlüğü, Planlama ve Stratejik Yönetim Dairesi Başkanlığı, Aralık 2016.
- [6] «10 Yıllık Üretim Kapasite Projeksiyonu (2012-2021),» Türkiye Elektrik İletim A.Ş. Genel Müdürlüğü, APK Dairesi Başkanlığı, Aralık 2012.
- [7] «Türkiye Elektrik Enerjisi 5 Yıllık Üretim Kapasite Projeksiyonu (2015-2019),» Türkiye Elektrik İletim A.Ş. Genel Müdürlüğü, Planlama ve Stratejik yönetim Dairesi Başkanlığı, Temmuz 2015.
- [8] «Türkiye Elektrik Enerjisi 5 Yıllık Üretim Kapasite Projeksiyonu (2014-2018),» Türkiye Elektrik İletim A.Ş. Genel Müdürlüğü, Planlama ve Stratejik yönetim Dairesi Başkanlığı, Haziran 2014.
- [9] K. Kavaklioglu, «Modeling and prediction of Turkey's electricity consumption using Support Vector Regression,» Applied Energy, cilt 88, pp. 268-375, 2011.
- [10] C. Hamzaçebi ve F. Kutay, «Yapay Sınır Ağları ile Türkiye Elektrik Enerjisi Tüketiminin 2010 Yılına Kadar Tahmini,» Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der., cilt 19, no. 3, pp. 227-233, 2004.
- [11] K. Kavaklioglu, H. Ceylan, H. K. Ozturk ve O. E. Canyurt, «Modeling and prediction of Turkey's electricity consumption using Artificial Neural Networks,» Energy Conversion and Management, cilt 50, pp. 2719-2727, 2009.
- [12] F. Gürbüz, C. Öztürk ve P. Pardalos, «Prediction of electricity energy consumption of Turkey via artificial bee colony: a case study,» Energy Syst, cilt 4, pp. 289-300, 2013.
- [13] C. Hamzaçebi, «Forecasting of Turkey's net electricity energy consumption on sectoral bases,» Energy Policy, cilt 35, pp. 2009-2016, 2007.
- [14] B. E. Türkay, «Türkiye'nin Uzun Dönem Puant Yük Talebinin ve Enerji İhtiyacının Tahmin Edilmesi,» Elektrik Mühendisliği dergisi, no. 453, pp. 31-33, Nisan 2015.
- [15] «Elektrik santrallerinin toplam kurulu gücü, brüt üretimi, net elektrik tüketimi (1975-2015),» Türkiye İstatistik Kurumu, 2016.
- [16] K. B. Oldham ve J. Spainer, The Fractional Calculus, San Diego: Academic Press, 1974.
- [17] A. E. Çalık, H. Şirin, H. Ertik ve M. Şen, «Analysis of charge variation in fractional order LC electrical circuit,» Revista Mexicana de Fisica, cilt 62, pp. 437-441, 2016.

- [18] F. Buyukkilic, Z. Bayrakdar Ok ve D. Demirhan, «Investigation of the cumulative diminution process using the Fibonacci method and fractional calculus,» *Physica A Statistical Mechanics and Its Applications*, cilt 444, pp. 336-344, 2016.
- [19] H. Ertik, A. E. Çalık, H. Şirin, M. Şen ve B. Öder, «Investigation of electrical RC circuit within the framework of fractional calculus,» *Revista Mexicana de Fisica*, cilt 61, pp. 58-63, 2015.
- [20] M. Şen ve A. E. Çalık, «Calculation of half-value thickness for aluminum absorbers by means of fractional calculus,» *Annals of Nuclear Energy*, cilt 63, pp. 46-50, 2014.
- [21] M. Şen, A. E. Çalık ve H. Ertik, «Determination of half-value thickness of aluminum foils for different beta sources by using fractional calculus,» *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, cilt 335, pp. 78-84, 2014.
- [22] F. Buyukkilic, Z. Bayrakdar Ok ve D. Demirhan, «Investigation of cumulative growth process via Fibonacci method and fractional calculus,» *Applied Mathematics and Computation*, cilt 265, pp. 237-244, 2015.
- [23] H. Ertik, H. Şirin, D. Demirhan ve F. Büyükkılıç, «Fractional mathematical investigation of Bose-Einstein condensation in dilute Rb-87, Na-23 and Li-7 atomic gases,» *International Journal of Modern Physics B*, cilt 26, no. 17, p. 1250096, 2012.
- [24] H. Şirin, F. Büyükkılıç, H. Ertik ve D. Demirhan, «The effect of time fractality on the transition coefficients: Historical Stern-Gerlach experiment revisited,» *Chaos Solitons and Fractals*, cilt 44, no. 1-3, pp. 43-47, 2011.
- [25] H. Ertik, D. Demirhan, H. Şirin ve F. Büyükkılıç, «Time fractional development of quantum systems,» *Journal of Mathematical Physics*, cilt 51, no. 8, p. 082102, 2010.
- [26] H. Şirin, F. Büyükkılıç, H. Ertik ve D. Demirhan, «The influence of fractality on the time evolution of the diffusion process,» *Physica A-Statistical Mechanics and Its Applications*, cilt 389, no. 10, pp. 2007-2013, 2010.
- [27] H. Ertik, D. Demirhan, H. Şirin ve F. Büyükkılıç, «A fractional mathematical approach to the distribution functions of quantum gases: Cosmic microwave background radiation problem is revisited,» *Physica A-Statistical Mechanics and Its Applications*, cilt 388, no. 21, pp. 4573-4585, 2009.
- [28] I. Podlubny, *Fractional Differential Equations*, San Diego: Academic Press, 1999.
- [29] A. Carpinteri ve F. Mainardi, *Fractals and Fractional Calculus In Continuum Mechanics*, Springer Verlag, 1997.
- [30] K. S. Miller ve B. Ross, *An Introduction to the Fractional Calculus and Fractional Differential Equations*, New York: John Wiley and Sons Inc, 1993.

	<b>SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ</b> <i>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</i>		
	<b>e-ISSN: 2147-835X</b> <b>Dergi sayfası: <a href="http://www.saujs.sakarya.edu.tr">http://www.saujs.sakarya.edu.tr</a></b>		
	<u>Geliş/Received</u> 10-02-2017 <u>Kabul/Accepted</u> 11-10-2017	<u>Doi</u> 10.16984/saufenbilder.291281	

## Manyetik aljinat/perlit kompozit mikrokürelerin karakterizasyonu ve sulu çözeltiden Pb (II) ve Ni (II) iyonlarının uzaklaştırılmasında optimum şartların belirlenmesi

Kader Terzioğlu<sup>1</sup>, Hasan Türe\*<sup>1</sup>, Evren Tunca<sup>1</sup>

### ÖZ

Sunulan çalışmanın amacı manyetik aljinat/perlit kompozit mikrokürelerin hazırlanması, karakterizasyonu ve sentezlenen mikrokürelerin sulu çözeltiden kurşun ve nikel ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılabilirliğinin araştırılmasıdır. Mikrokürelerin ağır metal adsorpsiyon kapasitesi üzerine perlit konsantrasyonunun, başlangıç metal iyon derişiminin ve çözeltinin pH'nın etkileri araştırılmıştır. Demir oksit partikülleri basit çöktürme yöntemiyle, mikrokürelerin sentezinde iyonik jelasyon yöntemi kullanılmıştır. Demir oksit içeren mikrokürelere perlit eklenmesi ile mikrokürelerin su tutma kapasiteleri azalmıştır. SEM analizi mikrokürelerin küremsi yapıda ve yüzeyinin pürüzlü olduğunu göstermiştir. SEM-EDX analizi manyetik aljinat/perlit mikrokürelerin C, O, Na, Al, Si, K, Cl ve Fe içerdiğini ortaya koymuştur. XRD analizi sentezlenen demir oksit tozunun Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> olduğunu belirtmiştir. TGA analizi perlit ilavesi ile mikrokürelerin termal dayanıklılıklarının arttığını ortaya koymuştur. Perlit/aljinat oranı=2 (a/a) olduğunda mikrokürelerin adsorpsiyon kapasitesi maksimuma ulaşmış fakat bu orandan fazla perlit ilavesi mikrokürelerin adsorpsiyon kapasitesinde azalmaya neden olmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** aljinat, mikroküre, ağır metal, demir oksit

### Characterization of magnetic alginate/perlite composite microspheres and determination of optimum conditions for the removal of Pb (II) and Ni (II) ions from aqueous solution

#### ABSTRACT

The goal of present study is preparation, characterization of magnetic alginate/perlite composite microspheres and to investigate the usability of produced microspheres for the removal of lead and nickel ions from aqueous solution. The effect of perlite concentration, initial metal ion level and the pH of the solution on the heavy metal adsorption capacity of microspheres were investigated. Iron oxide particles were prepared by simple precipitation method. Ionic gelation method was utilized to synthesize the microspheres. Swelling studies showed that addition of perlite to iron oxide-containing microspheres decreased the swelling degree of the microspheres. SEM analysis indicated that microspheres were almost

\* Sorumlu yazar/Corresponding Author

<sup>1</sup> Ordu Üniversitesi Fatsa Deniz Bilimleri Fakültesi, Balıkçılık Teknolojisi Mühendisliği, Ordu - kaderterzioglu@hotmail.com

<sup>1</sup>Ordu Üniversitesi Fatsa Deniz Bilimleri Fakültesi Deniz Bilimleri ve Teknolojisi Mühendisliği, Ordu- hasanture@odu.edu.tr

<sup>1</sup>Ordu Üniversitesi Fatsa Deniz Bilimleri Fakültesi Deniz Bilimleri ve Teknolojisi Mühendisliği, Ordu- evren\_tunca@yahoo.com



spherical with rough surface. SEM-EDX showed that alginate/perlite microspheres composed of C, O, Na, Al, Si, K, Cl and Fe. TGA analysis indicated that incorporation of perlite improved the thermal properties of microspheres. Adsorption capacity of microspheres reached the maximum value when the perlite/alginate ratio=2 (wt./wt.), but then adding more than this value significantly decreased the adsorption capacity of microspheres.

**Keywords:** alginate, microspheres, heavy metal, iron oxide

## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Hızla gelişen teknoloji ve sanayileşme sonucunda meydana gelen çeşitli atıklar deniz, göl nehir gibi su kaynaklarının her geçen gün kirlenmesine neden olmaktadır. Endüstriyel atıklar arasında özellikle ağır metal iyonları biyobozunur olmamaları, canlı dokularda birikme potansiyelleri ve çok düşük konsantrasyonlarda dahi toksik etki gösterebilmelerinden ötürü insan sağlığı ve ekosistemdeki diğer canlılar için önemli bir tehdit unsurudur [1, 2]. Ağır metaller arasında yer alan kurşun ve nikel en tehlikeli çevre kirleticileri arasında gösterilmektedir. İnsanda yüksek miktarda kurşun birikimi sindirim sistemi bozukluklarına, çeşitli kronik semptomlara, beyinsel bozukluklara, karaciğer ve böbrek rahatsızlıklarına neden olmaktadır [3]. Nikel aşırı miktarda vücuda alındığında kanser riskini artırmasının yanı sıra, akciğerlerde tıkanmaya, solunum yetersizliğine, astım, kronik bronşit gibi hastalıklara neden olmaktadır [4]. Dolayısıyla, hem çevre kirliliğine neden olan hem de canlılar için önemli bir tehdit unsuru olan ağır metal iyonlarının su kaynaklarından uzaklaştırılması çözülmesi gereken en önemli sorunlardan bir tanesidir.

Sulardan ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında, kimyasal çöktürme [5], elektrokimyasal yöntemler [6], iyon değişimi [7], ters ozmos [8], biyosorpsiyon [9] ve fitoremediasyon [10] gibi yöntemler kullanılmaktadır. Fakat bu yöntemlerin maliyetinin yüksek olması, düşük metal iyonu konsantrasyonlarında arıtma verimlerinin az olması, yeni kirleticilerin oluşmasına neden olması ve işlem süresinin uzunluğundan dolayı daha pratik ve ekonomik yöntemlere gereksinim vardır [2, 11, 12, 13]. Son yıllarda ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılan en ekonomik yöntemlerden biri de biyopolimerden elde edilen

mikrokürelerin adsorbent olarak kullanıldığı adsorbsiyondur [14, 15, 16,17, 18,19].

Aljinat esaslı mikroküreler/boncuklar ağır metal iyonlarını adsorplama kapasitesine sahip olmalarına karşın bu mikrokürelerin ortamdaki hızlı ve kolay bir şekilde uzaklaştırılmasında yaşanan zorluklar, kullanılan biyopolimerlerin zayıf mekanik ve kimyasal dirençleri mikrokürelerin büyük ölçekte endüstriyel olarak kullanımını sınırlamaktadır [20]. Bu problemin çözümü için kullanılan yeni yaklaşımlardan biri de manyetik özelliğe sahip kompozit mikrokürelerin biyoadsorbent olarak kullanılmasıdır [21, 22, 23].

Kompozit mikrokürelerin eldesinde özellikle zeolit, bentonit, kaolinit gibi doğal mineraller sıklıkla biyopolimerlerin yapısına katılmaktadır [24, 25 ]. Bu kapsamda perlit; gözenekli yapısı, termal dayanıklılığı, geniş yüzey alanı, ağır metal adsorpsiyon kapasitesi ve ucuz olması gibi özelliklerinden ötürü kompozit mikrokürelerin yapımı için ideal bir mineraldir [26, 27, 28]. Ayrıca, dünya perlit rezervlerinin yaklaşık %70'nin ülkemizde bulunduğu göz önüne alındığında bu mineralin ekonomiye farklı bir yolla kazandırılması önem arz etmektedir [29]. Bu çalışmanın temel konusunu oluşturan aljinat mikrokürelerin ve perlit mineralinin sulardan ağır metallerin gideriminde kullanımına ilişkin çalışmalar bulunmasına rağmen, manyetik aljinat/perlit kompozit mikrokürelerin sentezlendiği, karakterizasyonunun yapıldığı ve sulardan kurşun ve nikel iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılabilirliğinin araştırıldığı bir çalışma literatürde bulunmamaktadır.

Bu çalışmada ağır metal iyonlarının sulardan uzaklaştırılmasında kullanılmak üzere manyetik aljinat/perlit kompozit mikrokürelerin sentezini gerçekleştirilmiştir. İyonik jelyasyon yöntemi ile elde edilen mikrokürelerin karakterizasyonunda optik mikroskop, taramalı elektron mikroskobu

(SEM), X-ışını kırınım yöntemi (XRD), termogravimetrik analiz (TGA) yöntemleri kullanılmıştır. Mikrokürelerin Pb (II) ve Ni (II) metal iyonları adsorpsiyon kapasitesine, perlit konsantrasyonunun, başlangıç metal iyon derişiminin ve çözeltinin pH'nın etkileri kesikli sistemde incelenmiştir.

## 2. MATERYAL VE METHOT (MATERIAL AND METHOD)

### 2.1. Malzemeler (Materials)

Genleşmiş perlit (P) Siteper, Ordu, Türkiye'den temin edilmiştir. Sodyum aljinat (SA),  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  ve  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  Sigma Aldrich, Almanya'dan satın alınmıştır.  $Pb(NO_3)_2$   $NiSO_4 \cdot 6H_2O$   $CaCl_2$ , NaOH ve HCl (% 35) Tekkim, Türkiye'den temin edilmiştir.

### 2.2. Manyetik demir oksit partiküllerin hazırlanması (Preparation of magnetic iron oxide particules)

Bu çalışmada demir oksit partiküllerinin sentezinde basit çöktürme yöntemi kullanılmıştır. Demir II klorür ( $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ ) ve Demir III klorür ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ) mol oranı 1:2 olacak şekilde hazırlanarak 40 mL deiyonize su içerisinde çözündükten sonra elde edilen karışım  $80 \pm 2$  °C'de yaklaşık 1 sa. manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılmıştır. Daha sonra 5 mL  $NH_4OH$  (25% a/a) çözeltiye ilave edilmiştir. Çözelti,  $80 \pm 2$  °C'de yaklaşık 1 sa. daha karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına soğutulmuş ve çökelen parçacıklar bir mıknaşis yardımıyla toplanmıştır. Elde edilen partiküller üç kez su ile yıkandıktan sonra 40 °C'de etüvde 24 sa. süre ile kurumaya bırakılmıştır. Bu yöntemin uygulamasının kolay, veriminin yüksek ve hızlı bir yöntem olması sebebiyle tercih edilmiştir.

### 2.3. Manyetik aljinat/perlit kompozit mikrokürelerin hazırlanması (Preparation of magnetic alginate/perlite composite microspheres)

Perlit içeren manyetik aljinat küreler iyonik jelasyon veya diğer ifade ile süspansiyon çapraz bağlama yöntemi ile hazırlanmıştır. Bu amaçla 1 g sodyum aljinat 100 mL deiyonize su içerisinde çözüldükten sonra elde edilen jel içerisine 0.2 g  $Fe_3O_4$  ve farklı oranlarda (1-5 g) perlit ilave edilmiştir. Karışım oda sıcaklığında 2000 rpm'de homojenizatör (WVR VDI25, Almanya) ile

yaklaşık 20 dk. karıştırıldıktan sonra mikroküreler elde edilen karışımın bir mikropipet (1000 µl) vasıtasıyla 100 mL %20 (a/h)  $CaCl_2$  çözeltisi içerisine damla damla eklenmesi ile sentezlenmiştir.

## 2.4. Mikrokürelerin karakterizasyonu (Characterization of microspheres)

### 2.4.1. Optik mikroskop (Optical microscope)

Mikrokürelerin ortalama boy ve boy dağılım değerlerinin belirlenmesinde optik mikroskop (Nikon SMZ 800, Japonya) kullanılmıştır. Bunun için mikroküreler cam lamel üzerine yerleştirildikten sonra optik mikroskopta bulunan bir kamera ve yazılım (Nikon NIS Elements 4.5, Japonya) sayesinde gerekli ölçümler yapılmıştır. Bu kapsamda her bir örnek için 10-15 adet mikroküre test edilmiştir.

### 2.4.2. Mikrokürelerin su tutma kapasitesi (Water retention capacity of microspheres)

Mikrokürelerin su tutma kapasitesini (şişme oranını) gözlemlmek için başlangıçta kurutulan mikroküreler tartıldıktan sonra 50 mL deiyonize su içeren petri kaplarına eklenmiştir. Mikroküreler su içerisinde oda sıcaklığında 0, 1, 3, 6, 24 ve 48 sa. bekletildikten sonra su içerisinden uzaklaştırılarak ağırlıkları tekrar ölçülmüştür. Saf su cihazından (GFL 2202, Almanya) elde edilen ve tüm deneylerde kullanılan deionize suyun özellikleri şu şekildedir: pH=6.3, sıcaklık=23.83 °C, iletkenlik=0.037 mS/cm, toplam çözünmüş katı madde=0.024 (g/L), tuzluluk=0 ppt, bulanıklık=0 NTU

Mikrokürelerin su içeriğinin hesaplamasında aşağıdaki denklem kullanılmıştır.

$$S(\%) = \frac{W_s - W_o}{W_o} \times 100 \quad (1)$$

$W_o$ , mikrokürelerin kuru ağırlığı (oda sıcaklığında 12 sa. kurutulduktan sonra);  $W_s$ , mikrokürelerin deiyonize su (50 mL) ile muamele edildikten sonraki ağırlığı

### 2.4.3. SEM analizi (SEM analysis)

Mikrokürelerin kesit yapısı ve yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) (Philips XL 30S FEG, Hollanda) ile incelenmiştir. Örnekler numune tutucu tabla üzerine çift taraflı bant ile sabitlenerek ve 60 sn. boyunca vakum altında uygun kalınlıkta altın ile kaplandıktan sonra görüntüleri alınmıştır.

#### 2.4.4. Elemental analiz (Elemental analysis)

Mikrokürelere ve perlit mineralinin elemental kompozisyonunun belirlenmesinde SEM-EDX (Enerji dağılımlı X ışını analizi) (Philips XL 30S FEG, Hollanda) kullanılmıştır. Örnekler SEM analizinde belirtildiği gibi hazırlanmıştır.

#### 2.4.5. XRD analizi (XRD analysis)

Örneklerin X-ışını kırınım desenleri (XRD) CuK $\alpha$  ışınması (Philips X'Pert Pro, Hollanda),  $\lambda=0.154$  nm kullanılarak  $2\theta=2-80^\circ$  aralığında  $2^\circ/\text{dk.}$  tarama hızında kaydedilmiştir.

#### 2.4.6. TGA analizi (TGA analysis)

Çalışma kapsamında hazırlanan örneklerin termal davranışları termogravimetrik analiz (TGA) cihazı (Perkin Elmer Diomand TG/DTA, USA) ile elde edilen termogramlar kullanılarak değerlendirilmiştir. Bu amaçla yaklaşık 5 mg örnek  $25-800^\circ\text{C}$  sıcaklık aralığında  $10^\circ\text{C}/\text{dk.}$ 'lik sıcaklık artışı programında, dinamik N<sub>2</sub> gaz akışı ( $50\text{ mL}/\text{dk.}$ ) altında incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar her deneyin 3 kez tekrarlanması ve alınan değerlerin ortalaması şeklinde verilmiştir.

### 2.5. Ağır metal adsorpsiyon çalışmaları (Heavy metal adsorption study)

#### 2.5.1. Stok çözeltilerin hazırlanması (Preparation of stock solution)

Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan Pb (II) ve Ni (II) çözeltileri sırasıyla Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ve NiSO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O'nin deiyonize suda çözünmesi ile hazırlanan  $1000\text{ mg}/\text{L}$ 'lik ana stok çözeltisinden uygun seyretmeler yapılarak hazırlanmıştır.

#### 2.5.2. Adsorpsiyon işlemi (Adsorption process)

Sentezlenen mikrokürelere sulu çözeltide ağır metal iyonlarını tek tek adsorplama kapasitesi kesikli sistemde incelenmiştir. Çözeltideki ağır metal konsantrasyonları İndüktif Eşlenik Plazma-Kütle Spektrofotometresi (ICP-MS) (Bruker 820-MS ICP-MS, USA) kullanılarak belirlenmiştir. Tüm deneyler toplam  $25\text{ mL}$  çözelti hacminde ve  $25\pm 2\text{ mg}$  adsorbent kullanılarak,  $150\text{ rpm}$  çalkalama hızında, 3 sa. süre ile,  $30\pm 2^\circ\text{C}$ 'de çalkalamalı inkübatörde (Wisecube WIS-20, Kore) gerçekleştirilmiştir. Birim kütle başına mikrokürelere adsorplanan metal iyon miktarı aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)}{m} \times V \quad (2)$$

$q_e$ ; mikroküre başına adsorplanan metal iyon miktarı ( $\text{mg}/\text{g}$ ),  $C_o$  ve  $C_e$ ; sulu çözeltideki metal iyonunun başlangıç ve son derişim değerleri ( $\text{mg}/\text{L}$ ),  $V$ ; sulu çözeltinin hacmi ( $\text{L}$ ),  $m$ ; adsorbent miktarı ( $\text{g}$ )

Adsorpsiyon kapasitesine kullanılan perlit konsantrasyonunun, başlangıç metal iyon derişiminin ve pH'nin etkileri kesikli sistemde incelenmiştir. Deney sonuçları Excel 15.25 (Microsoft, USA) ve KaleidaGraph 4.1.3 (Synergy Software, USA) programı kullanılarak değerlendirilmiştir.

#### 2.5.3. pH'nin etkisi (Effect of pH)

Metal iyonlarının mikrokürelere adsorpsiyonunda başlangıç pH'nin etkisi  $25\text{ mg}/\text{L}$  başlangıç metal konsantrasyonunda,  $\text{pH}=2-9$  aralığında incelenmiştir.  $25\text{ mL}$ 'lik metal iyon çözeltisi,  $25\pm 2\text{ mg}$  adsorbent ile  $30\pm 2^\circ\text{C}$ 'de,  $150\text{ rpm}$ 'de 3 sa. çalkalanmıştır. pH değerleri NaOH ve HCl kullanılarak ayarlanmıştır.

#### 2.5.4. Başlangıç metal iyon konsantrasyonunun etkisi (Effect of the initial metal ion concentration)

Başlangıç metal konsantrasyonunun mikrokürelere adsorpsiyon kapasitelerine olan etkisini incelemek için başlangıç metal iyon derişimi  $5$  ile  $300\text{ mg}/\text{L}$  aralığında değiştirilmiştir. Adsorpsiyon işlemi  $\text{pH}=4$ 'te,  $25\text{ mL}$ 'lik metal çözeltisi ve  $25\pm 2\text{ mg}$  adsorbent ile  $30\pm 2^\circ\text{C}$ 'de,  $150\text{ rpm}$ 'de 3 sa. çalkalanarak gerçekleştirilmiştir.

#### 2.5.5. Perlit Konsantrasyonunun etkisi (Effect of perlite concentration)

Bu çalışmada mikrokürelere yapısına katılan perlit miktarının, mikrokürelere metal iyonları adsorplama potansiyellerine olan etkisi  $25\text{ mg}/\text{L}$

metal iyon konsantrasyonu ve  $25 \pm 2$  mg adsorbent ile  $30 \pm 2$  °C'de pH=4'te, 150 rpm'de 3 sa. karıştırma süresinde incelenmiştir.

### 2.5.6 Adsorpsiyon İzotermlerinin Oluşturulması

Mikroküreler kullanılarak 5-300 mg/L konsantrasyon aralığında, optimum koşullarda sulu çözeltiden adsorplanan metal iyonlarının deneysel verileri Langmuir ve Freundlich izoterm eğrilerine uygunluğu incelenmiştir.

Langmuir modeli şu denklemlerle ifade edilebilir:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{bC_e q_m} + \frac{1}{q_m} \quad (3)$$

$C_e$ ; Dengedeki adsorpsiyon ortamında adsorplanmadan kalan metal iyon miktarı (mg/L)  
 $q_e$ ; dengede, birim ağırlıktaki adsorbent adsorpladığı metal iyon miktarı (mg/g)  
 $q_m$ ; (mg/g) ve  $b$  adsorpsiyon kapasitesi ve enerji ile ilişkili Langmuir sabitleri  
 $q_m$  ve  $b$  sabitleri  $1/q_e$ 'ye karşı  $1/C_e$  grafiğindeki doğrunun kesim noktası ve eğiminden bulunmuştur.

Freundlich modeli ise genellikle şu şekilde ifade edilmektedir;

$$\ln q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

Denklemdaki  $q_e$  ve  $C_e$  Langmuir modelindeki  $q_e$  ve  $C_e$ 'ye eşdeğer olmaktadır ve  $K$  (mg/g) ve  $n$  adsorpsiyon kapasitesi ve yoğunluğu ile ilişkili Freundlich sabitlerdir.  $K$  ve  $n$  sabitleri  $\ln q_e$ 'ye karşı  $\ln C_e$  grafiğindeki doğrunun kesim noktası ve eğiminden bulunmuştur.

## 3. BULGULAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

### 3.1. Mikrokürelerin karakterizasyonu (Characterization of microspheres)

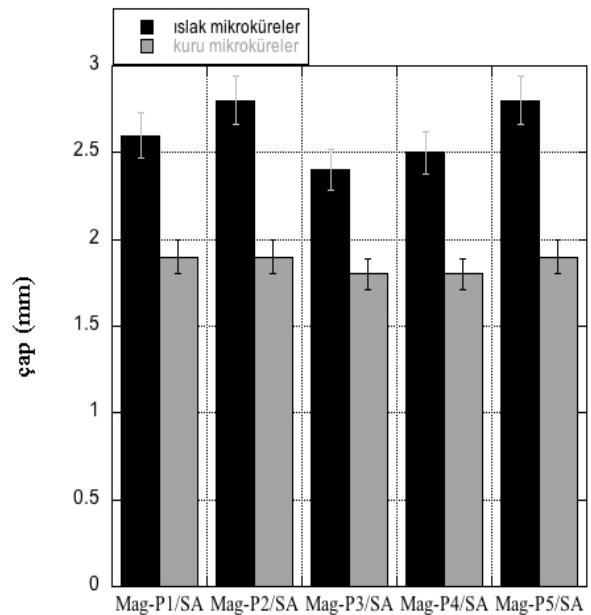
Bu çalışmada sentezlenen mikrokürelerin daha kolay anlaşılabilir olması için isimleri ve kısa gösterimleri Tablo 1.'de özetlenmiştir.

Tablo 1. Mikrokürelerin kısa gösterimi (Short display of microspheres)

Mikroküre	Kısa Gösterim
Sodyum aljinat	SA
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Perlite/SA oranı=1	Mag-P1/SA
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Perlite/SA oranı =2	Mag-P2/SA
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Perlite/SA oranı=3	Mag-P3/SA
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Perlite/SA oranı=4	Mag-P4/SA
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Perlite/SA oranı=5	Mag-P5/SA

#### 3.1.1. Optik mikroskop (Optical microscope)

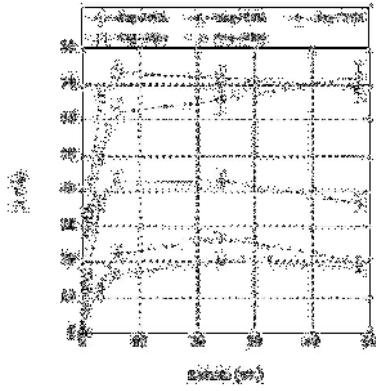
Mikrokürelerin optik mikroskop kullanılarak ölçülen uzunlukları (çap) Şekil 1'de gösterilmiştir. Islak mikrokürelerin çapları 2.4-2.8 mm arasında değişirken kuru mikrokürelerin çapları 1.8-1.9 mm arasında değişkenlik göstermektedir. Zhu vd. manyetik  $\gamma$ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> partikülleri içeren aljinat küreleri iyonik jelyasyon yöntemi ile sentezlemişler ve sentezlenen ıslak kürelerin ortalama çaplarını 3.4 mm ve kuru çaplarını ise 1 mm olarak belirtmişlerdir [30].



Şekil 1. Islak ve kuru mikrokürelerin çapları (Diameter of wet and dry microspheres)

#### 3.1.2. Mikrokürelerin su tutma kapasitesi (Water retention capacity of microspheres)

Şekil 2.'de farklı oranda perlit içeren manyetik aljinat/perlit kompozit mikrokürelerin şişme oranları gösterilmiştir.



Şekil 2. Mikrokürelerin 48 saat sonundaki su tutma kapasiteleri (Water retention capacity of microspheres at the end of 48 hours)

Şekil 2.'de görüldüğü üzere manyetik aljinat/perlit kompozit mikrokürelerin ilk 10 saat zaman içerisinde su tutma kapasiteleri artarken, 24. saatten itibaren dengeye ulaşmaya başlamışlardır. Manyetik mikroküreler içerisinde perlit miktarı arttıkça, mikrokürelerin su tutma kapasitesi azalmıştır. Mag-P4/SA ve Mag-P5/SA örneklerinde ise 48 saat sonunda belirgin bir fark görülmemiştir. Mahdavinia vd.  $\kappa$ -karagenan/sodyum aljinat boncuklara  $Fe_3O_4$  ilave edilmesiyle mikrokürelerin su tutma kapasitelerinin ~%60 oranında azaldığını belirtmişlerdir [31]. Mikrokürelere perlit ve demir oksit partikülleri ilave edilmesiyle su tutma kapasitelerinde gözlemlenen azalış; i) mikrokürelere bulunan hidrofilik grupların perlit ve demir oksit partiküllerinin eklenmesi ile azalması ii) manyetik demir oksit partikülleri ve perlit mineralinin aljinat polimer zincirleri ile ilişkiye girerek mikrokürelerin çapraz bağ yoğunluğunun artması ve böylelikle su tutma kapasitelerinin azalması ile açıklanabilir [31, 32].

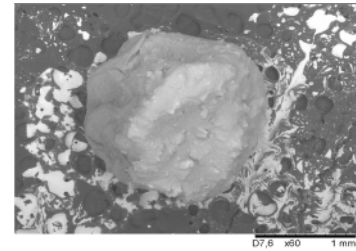
### 3.1.3. SEM ve SEM-EDX analizi (SEM and SEM-EDX analysis)

Perlit ve demir oksit içeren mikrokürelerin küresel şekilde ve yüzeylerinin pürüzlü olduğu görülmektedir (Şekil 3). Mikrokürelerin kesit yapısı ve elemental kompozisyonları SEM ve SEM-EDX analizi ile belirlenmiştir. Mag-P1/SA mikrokürelerin kesit yapısına bakıldığında plaka şeklindeki perlit minerali ve demir oksit partikülleri görülmektedir (Şekil 4a). SEM-EDX analizine göre mikroküreler; C (%44.84, a/a), O (%38.17, a/a), Na (%7.60, a/a), Al (%1.01, a/a), Si (%4.31, a/a), Cl (%3.01, a/a) ve Fe (%1.07, a/a) içermektedir (Şekil 4b). SEM-EDX analizine göre

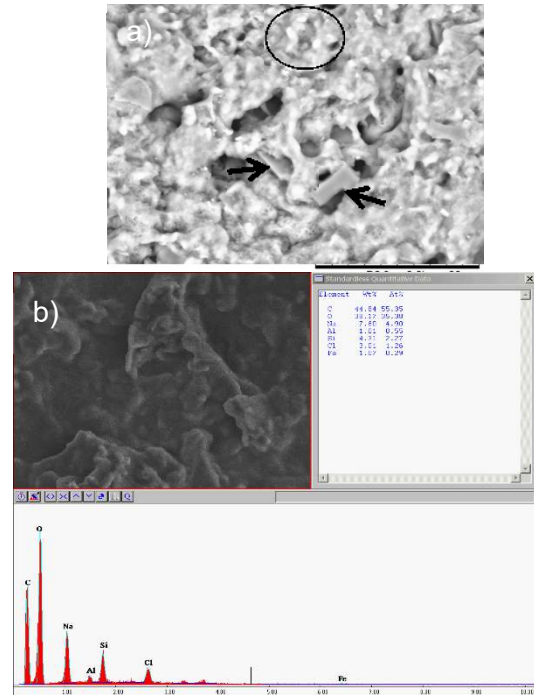
mikrokürelerin elemental kompozisyonları Tablo 2.'de gösterilmiştir.

### 3.1.4. XRD analizi (XRD analysis)

Demir oksit, aljinat ve manyetik aljinat/perlit içeren mikrokürelerin XRD desenleri Şekil 5.'de gösterilmiştir. Şekil 5 incelendiğinde; sentezlenen demir oksit partiküllerin kristal yapı gösteren  $Fe_3O_4$  için karakteristik olan  $2\theta=30.4^\circ$ ,  $35.5^\circ$ ,  $43.5^\circ$ ,  $53.7^\circ$ ,  $57.4^\circ$  ve  $62.6^\circ$  piklerini göstermektedir.  $Fe_3O_4$  için karakteristik pik değerleri diğer araştırmacılar tarafında da rapor edilmiştir [2, 33]. SA mikroküreleri hariç karakteristik bazı  $Fe_3O_4$  pikleri şiddetleri farklı olmakla birlikte diğer örneklerde de görülmektedir.



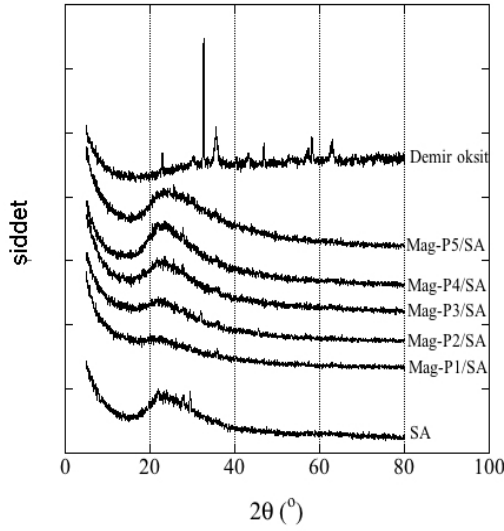
Şekil 3. Manyetik aljinat /perlit (Mag-P1/SA) mikrokürelerin SEM görüntüleri (The SEM photograph of magnetic alginate/perlite (Mag-P1/SA) microspheres)



Şekil 4. Manyetik aljinat /perlit (Mag-P1/SA) mikrokürelerin a) kesit yapısı b) elemental analizleri. Şekil üzerindeki çember demir oksit partiküllerini, ok ise perlit mineralini göstermektedir. (Magnetic alginate/perlite (Mag-P1/SA) microspheres a) Cross-section b) Elemental analysis)

Tablo 2. Mikrokürelere elemental kompozisyonları (Elemental composition of microspheres)

Örnek	C (%a/a)	O (%a/a)	Na (%a/a)	Al (%a/a)	Si (%a/a)	Cl (%a/a)	K (%a/a)	Fe (%a/a)
Mag-P1/SA	44.84	38.17	7.60	1.01	4.31	3.01	-	1.07
Mag-P2/SA	42.96	36.53	1.52	1.58	4.29	10.74	1.42	0.97
Mag-P3/SA	27.29	43.20	2.04	2.64	8.14	12.93	2.03	1.22
Mag-P4/SA	31.36	44.98	1.40	2.66	9.72	6.26	1.93	1.71
Mag-P5/SA	25.64	44.49	1.85	3.09	11.24	9.86	2.61	1.21

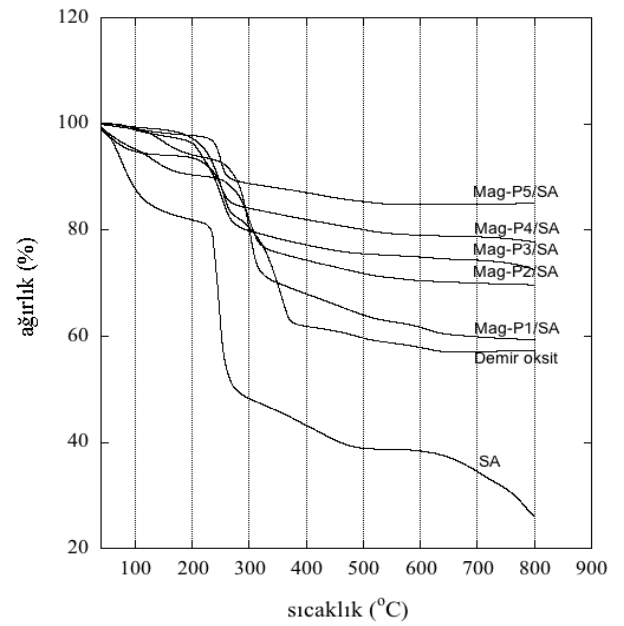


Şekil 5. Demir oksit, aljinat ve manyetik aljinat/perlit içeren mikrokürelere XRD desenleri (XRD patterns of iron oxide, alginate and magnetic alginate/perlite microspheres)

### 3.1.5. TGA analizi (TGA analysis)

Demir oksit, aljinat ve manyetik aljinat/perlit mikrokürelere TGA termogramları Şekil 6.'da gösterilmiştir. Aljinat mikrokürelere termal davranışları incelendiğinde 200 °C'nin altındaki sıcaklıkta meydana gelen ağırlık kaybı serbest halde/bağlı halde bulunan suyun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. 200-500 °C aralığında gerçekleşen ve giderek azalan ağırlık kaybı aljinat biyopolimerinin depolimerizasyonu ve yaklaşık 500 °C'in üzerinde meydana gelen ağırlık kaybı ise  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 'ün degradasyonundan kaynaklanmaktadır [34, 35]. Demir oksit partiküllerinin TGA termogramı incelendiğinde, 200 °C'nin altındaki sıcaklıkta meydana gelen ağırlık kaybı serbest halde/bağlı halde bulunan suyun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. 200-400 °C arasında meydana gelen ağırlık kaybı örneğin dehidroksilasyonu ve 400-700 °C'deki ağırlık kaybı ise örnekte meydana gelen faz transformasyonunda kaynaklanabilmektedir [36]. Manyetik aljinat mikrokürelere içerisindeki perlit miktarı arttıkça örneklerin termal stabilitelerinin de arttığı gözlemlenmiştir. (Şekil 6). 800 °C

sonunda SA, Mag-P1/SA, Mag-P2/SA, Mag-P3/SA, Mag-P4/SA, Mag-P5/SA ve demiroksit partikülünde gözlemlenen ağırlık kaybı sırasıyla %73.9, 40.7, 30.3, 27.5, 22.2, 14.9 ve %42.7'dir.



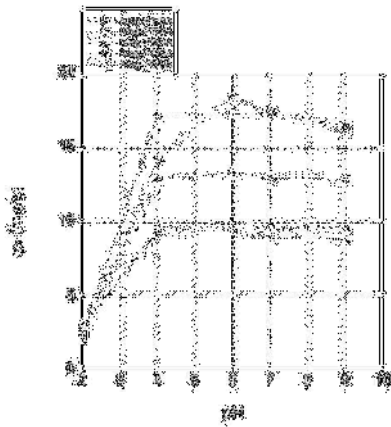
Şekil 6. Demir oksit, aljinat ve manyetik aljinat/perlit içeren mikrokürelere TGA termogramları (TGA thermogram of iron oxide, alginate and magnetic alginate/perlite microspheres)

## 3.2. Kurşun ve nikel ağır metal iyonlarının mikrokürelere giderimi (Removal of lead and nickel heavy metal ions by microspheres)

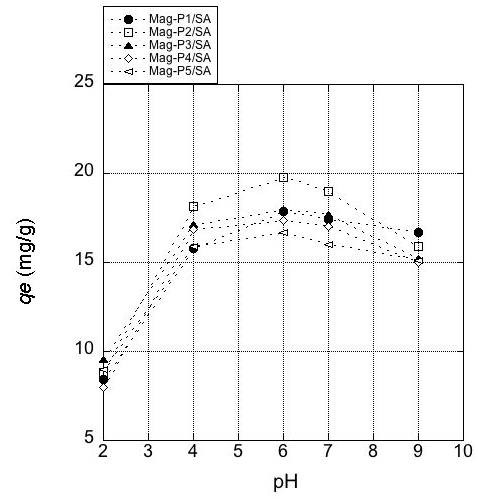
### 3.2.1. pH'in etkisi (Effect of pH)

Mikrokürelere metal iyonları adsorplama kapasitesini etkileyen en önemli faktörlerden birisi çözeltilere başlangıç pH'dır. Pb (II) ve Ni (II) metal iyonlarının sentezlenen mikrokürelere adsorpsiyonu pH=2-9 aralığında incelenmiştir (Şekil 7 ve 8). Mag-P1/SA, Mag-P2/SA, Mag-P3/SA, Mag-P4/SA ve Mag-P5/SA mikrokürelere adsorplanan kurşun miktarı pH arttıkça artmış ve pH=6'da maksimuma ulaşmış ve daha sonra azalmıştır. pH=6'da Mag-P1/SA, Mag-P2/SA,

Mag-P3/SA, Mag-P4/SA ve Mag-P5/SA mikrokürelere adsorplanan kurşun miktarı sırasıyla 17.4, 18.4, 13.4, 10.0 ve 9.5 mg/g olarak bulunmuştur. Ağır metal gideriminin maksimum olduğu pH=6'da Mag-P1/SA, Mag-P2/SA, Mag-P3/SA, Mag-P4/SA ve Mag-P5/SA mikrokürelere adsorplanan Ni (II) miktarı sırasıyla 12.7, 18.3, 20.2, 19.3, 18.9, 18.1 ve 17.9, 19.8, 18.0, 17.3, 16.7 mg/g olarak bulunmuştur. Ngomsik vd. yapmış oldukları çalışmada asidik ortamda mikrokürelere adsorpsiyon veriminin az olmasını düşük pH değerlerinde daha fazla H<sup>+</sup> bulunması ve bunların aljinat mikrokürelere metal iyonlarını tutacak bölgeleri (muhtemel karboksil grupları) azaltmasından kaynaklandığını açıklamışlardır. Ayrıca aynı araştırmacılar alkali ortamdaki adsorpsiyon azalışının nedenini ise metal iyonlarının yüksek pH değerlerinde çökmesinden dolayı olduğunu rapor etmişlerdir [37]. pH aynı zamanda iyonlardaki yükün büyüklüğünü ve işaretini belirlediğinden metal iyonlarının adsorpsiyon sürecini etkiler [38]. Düşük pH değerlerinde Ni<sup>2+</sup>, Ni(OH)<sup>+</sup> ve Pb<sup>2+</sup> türleri sulu çözeltide baskın türlerdir. Düşük pH değerlerinde bu yüzden iyonların sulu çözeltiden uzaklaştırılması pozitif yüklü adsorbent yüzeyi ve metal iyonları arasında oluşan elektrostatik itmeden dolayı zordur. Yüksek pH değerlerinde ise Ni (OH)<sup>2</sup>, Ni(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>, Ni(OH)<sub>4</sub><sup>-2</sup>, Pb(OH)<sub>2</sub> ve PbOH<sup>+</sup> türleri baskın türlerdir ve negatif yüklü adsorbent yüzeyi ile pozitif yüklü iyonlar arasında oluşabilecek etkileşimden veya metal iyonlarının çökmesinden dolayı adsorpsiyon verimi yüksek olabilmektedir [38, 39].



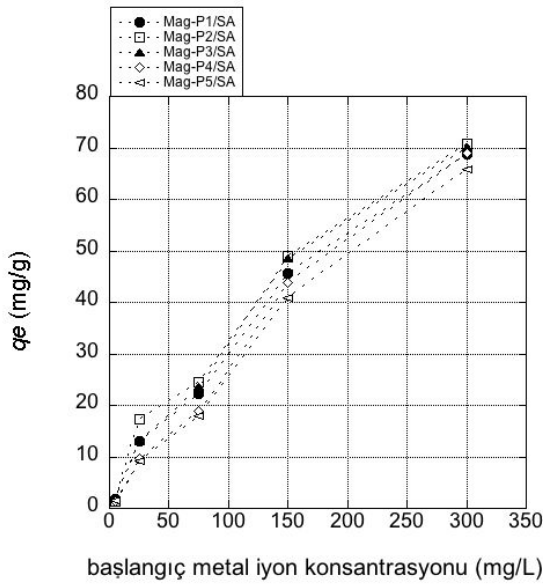
Şekil 7. Mikrokürelere Pb (II) ve Ni (II) metal adsorpsiyon kapasitesine pH'nin etkisi (başlangıç metal konsantrasyonu=25 mg/L, V=25 mL, m=25±2 mg, T=30 °C, karıştırma süresi=3 sa., karıştırma hızı=150 rpm) (Effect of pH on the adsorption capacity of microspheres for Pb (II) (initial metal ionconcentration=25 mg/l, V=25 ml, m=25±2 mg, T=30 °C, mixing time=3 h, mixing speed=150 rpm)



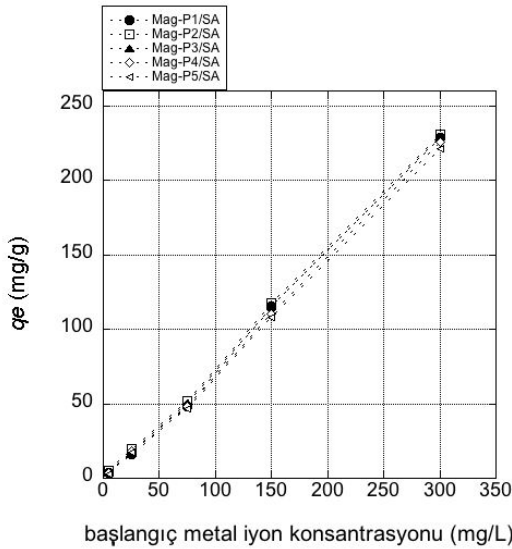
Şekil 8. Mikrokürelere Ni (II) metal adsorpsiyon kapasitesine pH'nin etkisi (başlangıç metal konsantrasyonu=25 mg/L, V=25 mL, m=25±2 mg, T=30 °C, karıştırma süresi=3 sa., karıştırma hızı=150 rpm) (Effect of pH on the adsorption capacity of microspheres for Ni (II) (initial metal ionconcentration=25 mg/l, V=25 ml, m=25±2 mg, T=30 °C, mixing time=3 h, mixing speed=150 rpm)

### 3.2.2. Başlangıç metal iyon konsantrasyonunun etkisi (Effect of the initial metal ionconcentration)

Sentezlenen mikrokürelere Pb (II) ve Ni (II) ağır metal iyonlarını uzaklaştırma kapasitesine başlangıç metal iyon konsantrasyonunun etkisi (5-300 mg/L) 25 mL çözelti hacminde ve 25±2 mg adsorbent kullanılarak, 150 rpm çalkalama hızında, 30 °C'de, pH=4'te, 3 sa. süre ile karıştırılarak incelenmiştir. Bu konsantrasyonlarda mikrokürelere tarafından adsorplanan Pb (II) ve Ni (II) miktarı Şekil 9. ve 10.'da gösterilmiştir. Şekil 9. ve 10.'da görüldüğü üzere Pb (II) ve Ni (II) miktarı arttıkça mikroküre başına adsorplanan metal iyon miktarı da artmaktadır. Diğer araştırmacılar da kompozit aljinat boncuklara ve kitosan/polivinilalkol boncuklara adsorplanan Pb (II) ve Ni (II) iyon miktarının başlangıç metal iyon miktarı arttıkça arttığını rapor etmişlerdir [1, 40]. Mag-P1/SA, Mag-P2/SA, Mag-P3/SA, Mag-P4/SA ve Mag-P5/SA mikrokürelere için 300 mg/L başlangıç metal iyon konsantrasyonunda, pH=4'te elde edilen Pb (II) adsorpsiyonu sırasıyla 68.7, 70.9, 70.1, 68.9 ve 65.8 mg/g'dir. Aynı deney şartlarında Mag-P1/SA, Mag-P2/SA, Mag-P3/SA, Mag-P4/SA ve Mag-P5/SA mikrokürelere tarafından adsorplanan Ni(II) adsorpsiyonu sırasıyla, 228.4, 230, 230, 225.9, 221.7 olarak bulunmuştur.



Şekil 9. Mikrokürelerin Pb (II) adsorpsiyon kapasitesine başlangıç metal iyon konsantrasyonunun etkisi (pH=4, V=25 mL, m=25±2 mg, T=30 °C, karıştırma süresi=3 sa., karıştırma hızı=150 rpm) (Effect of pH on the adsorption capacity of microspheres for Pb (II) (pH=4, V=25 ml, m=25±2 mg, T=30 °C, mixing time=3 h, mixing speed=150 rpm)

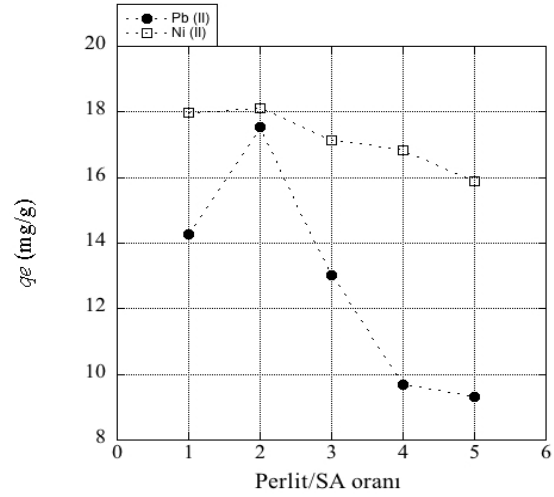


Şekil 10. Mikrokürelerin Ni (II) adsorpsiyon kapasitesine başlangıç metal iyon konsantrasyonunun etkisi (pH=4, V=25 mL, m=25±2 mg, T=30 °C, karıştırma süresi=3 sa., karıştırma hızı=150 rpm) (Effect of pH on the adsorption capacity of microspheres for Ni (II) (pH=4, V=25 ml, m=25±2 mg, T=30 °C, mixing time=3 h, mixing speed=150 rpm)

### 3.2.3. Perlit konsantrasyonunun etkisi (Effect of perlite concentration)

Şekil 11. Perlit miktarının mikrokürelerin Pb (II) ve Ni (II) iyonunu adsorplama kapasitesine etkisini göstermektedir. Perlit/aljinat oranı=2 (a/a) olduğunda mikrokürelerin adsorpsiyon verimi maksimum ulaşmış fakat aljinat mikrokürelerdeki

perlit oranı arttıkça mikrokürelerin adsorpsiyon veriminde azalma gözlemlenmiştir. Chen vd. yapmış oldukları çalışmada manyetik kitosan/montmorillonit/kompozit kürelerin sulu çözeltide Cr (VI) iyonlarını adsorplama potansiyeline montmorillonit konsantrasyonunun etkisini incelemişlerdir. Araştırmacılar, mikrokürelerdeki montmorillonit konsantrasyonu arttıkça (%0-110) adsorpsiyon veriminin 56.68'den 34.49 mg/g'a düştüğünü rapor etmişlerdir [21].



Şekil 11. Manyetik mikrokürelerin Pb (II) ve Ni (II) metal adsorpsiyon kapasitesine perlit konsantrasyonunun etkisi (pH=4, V=25 mL, m=25±2 mg, T=30 °C, başlangıç metal iyon konsantrasyonu=25 mg/L, karıştırma süresi=3 sa., karıştırma hızı=150 rpm) (Effect of perlite concentration on adsorption capacity of magnetic microspheres for Pb (II) ve Ni (II) (pH=4, V=25 ml, m=25±2 mg, T=30 °C, initial metal ion concentration=25 mg/l, mixing time=3 h, mixing speed=150 rpm)

### 3.2.4 Adsorpsiyon İzotermleri (Adsorption Isotherms)

Adsorbent ile ağır metal iyonlarının birbirleri ile olan ilişkisini açıklamak için Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri sıklıkla kullanılmaktadır. Langmuir modeli adsorpsiyonun tek tabakalı olduğunu, adsorbentteki molekül bağlama bölgelerinin eşit affinite ve enerjiye sahip olduğunu ve bu bölgeler tarafından adsorplanmış moleküllerin birbirleri ile etkileşime girmediğini varsaymaktadır. Freundlich modeli ise heterojen bir yüzey üzerine adsorpsiyonun çok tabakalı olduğunu ve adsorplanan maddenin derişimi arttıkça dengede adsorplanan miktarların arttığını varsayar [1]. Her iki model için hesaplanan parametreler Tablo 3.'da verilmiştir.



Tablo 3. Langmuir ve Freundlich modellerine ait parametreler (Parameters of Langmuir and Freundlich models)

Metal iyonu	Mikroküre	Langmuir			Freundlich		
		$q_m$ (mg/g)	$b$ (L/mg)	$R^2$	$K$ (mg/g)	$n$	$R^2$
Pb (II)	Mag-P1/SA	86	0.0068	0.95706	1.21	1.30	0.90439
	Mag-P2/SA	161.3	0.0022	0.99968	2.48	1.00	0.98610
	Mag-P3/SA	250	0.0027	0.98608	1.11	1.23	0.94186
	Mag-P4/SA	117.6	0.0035	0.99114	1.76	1.10	0.97473
	Mag-P5/SA	238.1	0.0019	0.99482	1.68	1.08	0.92428
Ni (II)	Mag-P1/SA	238	0.0140	0.99841	3.07	1.03	0.97503
	Mag-P2/SA	129.8	0.0134	0.99927	1.52	0.84	0.99162
	Mag-P3/SA	142.8	0.0159	0.99427	2.62	0.92	0.87849
	Mag-P4/SA	283.7	0.0101	0.99907	2.65	1.02	0.98312
	Mag-P5/SA	144.9	0.0113	0.99594	1.57	0.90	0.98819

Tablo 4. Langmuir modeli kullanılarak çeşitli doğal adsorbentler için elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesi  $q_m$  (mg/g) (Maximum adsorption capacity  $q_m$  (mg/g) obtained for various natural adsorbents using Langmuir model)

Adsorbent	Pb (II)	Ni (II)	Cr (VI)	Cu (II)	Cd (II)	Kaynakça
Mag-P1/SA	86	238				Bu çalışma
Mag-P2/SA	161.3	129.8				Bu çalışma
Mag-P3/SA	250	142.8				Bu çalışma
Mag-P4/SA	117.6	283.7				Bu çalışma
Mag-P5/SA	238.1	144.9				Bu çalışma
Kalsiyum aljinat boncuk	120		154	238		[44]
kitosan-tripolifosfat boncuk	57.3			26.1		[45]
kitosan-polivinil alkol boncuk	222.2			10	192.3	[1]
epiklohidrin çapraz bağlı kitosan-kil boncuk		32.3			72.3	[42]
montmorilonit		21.1			30	[25]
aljinat-goethite boncuk			20.5			[46]
thiourea ile modifiye edilmiş manyetik kitosan mikroküre		15.3		66.7		[2]
manyetik aljinat boncuk	50					[41]
kitosan kaplanmış perlit			153.8			[43]
kitosan-%110 montmorilonit-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			35.7			[21]
Aljinat-montmorilonit 1/1				47.2		[34]
perlit		2.2			1.8	[47]
perlit	13.4			8.6		[9]

Yüksek regresyon katsayısı ( $R^2$ ) değerinden dolayı her iki metal iyonu için de en uygun modelin Langmuir olduğu sonucuna varılmıştır. Idris vd. yaptıkları çalışmada  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeren manyetik aljinat mikrokürelerin Pb (II) iyon için en uygun adsorpsiyon modelini Langmuir olarak rapor etmişlerdir [41]. Tirtom vd. Ni(II) ve Cd(II) metal iyonlarının sulu çözeltiden uzaklaştırılmasında epiklorohidrin ile çapraz bağlanmış kitosan/bentonit kompozit küreleri kullanmışlardır. Ni (II) adsorplanmasını açıklayan en uygun modelin Langmuir olduğu belirtilmiştir [42]. Hasan vd. kitosan/perlit kürelerin Cr (VI) iyonlarını adsorplama potansiyellerini kesikli sıcaklığı, çalkalama süresi, metal iyon konsantrasyonu, ağır metallerin giderim yöntemi

sistemde araştırmışlar ve sonuçların Langmuir modeline uygun olduğunu belirtmişlerdir [43]. Langmuir modeli kullanılarak mikroküreler için elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesi  $q_m$  (mg/g) literatürde rapor edilen çeşitli metal iyonları için kullanılan diğer adsorbentlerle karşılaştırılarak Tablo 4.'de gösterilmiştir. Tablo 4.'den görüldüğü üzere bu çalışmada elde edilen mikroküreler çeşitli ağır metallerin gideriminde potansiyel adsorbent olarak kullanılabilir. Tabi ki karşılaştırma yapılırken mikroküreler üzerinde bulunan kimyasal gruplar, mikrokürelerin/boncukların yüzey alanı, kompozisyonu, gözenekli yapısı, çözeltinin pH'ı, (kesikli veya kolon) gibi önemli parametrelerin mutlaka dikkate alınması gerekmektedir.

#### 4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Elde edilen mikrokürelerin bazı fiziksel özellikleri incelenmiş ve ıslak mikrokürelerin çaplarının 2.4-2.8 mm arasında, kuru mikrokürelerin çaplarının ise 1.8-1.9 mm arasında değişkenlik gösterdiği bulunmuştur. Mikrokürelerin ilk 10 saat zaman içerisinde su tutma kapasiteleri artarken, 24. saatten itibaren dengeye ulaşmaya başlamışlardır. Demiroksit içeren mikrokürelere perlit ilave edilmesi ile mikrokürelerin su tutma kapasitesi azalmıştır. SEM görüntüleri mikrokürelerin yüzeylerinin pürüzlü ve küremsi yapıda olduğunu göstermiştir. SEM-EDX analizi manyetik aljinat/perlit mikrokürelerin C, O, Na, Al, Si, K, Cl ve Fe içerdiğini ortaya koymuştur. XRD spektrumuna göre demir oksit partiküllerinin kristal yapı gösteren Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> olduğu sonucuna varılmıştır. TGA analizine göre perlit eklenmesi mikrokürelerin termal dayanıklılığını artırmıştır. Mikrokürelerin adsorpsiyon veriminin çözeltini pH'ı, çözeltideki başlangıç metal iyon konsantrasyonu ve perlit eklenmesiyle değiştiği görülmüştür. Çözeltideki iyon konsantrasyonu arttıkça mikroküre başına adsorplanan metal iyon miktarı da artmıştır. Yüksek oranda perlit ilave edilmesi mikrokürelerin adsorpsiyon veriminde azalmaya neden olmuştur. Tablolar incelendiğinde yüksek regresyon katsayısı (R<sup>2</sup>) değerinden dolayı Pb (II) ve Ni (II) metal iyonu içinde en uygun adsorpsiyon modelinin Langmuir olduğu sonucuna varılmıştır. Elde edilen bulgulara göre manyetik aljinat/perlit kompozit mikroküreler sulu çözeltiden Pb (II) ve Ni (II) iyonlarının adsorpsiyonunda biyosorbent olarak kullanılabilir. Çalışmada kullanılan mikrokürelerin etkinliğini gösterebilmek ve genel bir varsayım yapabilmek için diğer metal iyonlarının yanısıra perlit veya demiroksit partiküllerinin adsorpsiyon verimlerinin araştırılması önem taşımaktadır.

#### TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışmaya (Proje no: 214Z146) destek sağlayan Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK'a) en içten teşekkürlerimizi sunarız.

#### KAYNAKÇA (REFERENCES)

[1] X. Li, Y. Li and Z. Ye, "Preparation of macroporous bead adsorbents based on poly (vinyl

alcohol)/chitosan and their adsorption properties for heavy metals from aqueous solution," *Chemical Engineering Journal*, vol. 178, pp. 60-68, 2011.

[2] L. Zhou, Y. Wang, Z. Liu, and Q. Huang, "Characteristics of equilibrium, kinetics studies for adsorption of Hg (II), Cu (II), and Ni (II) ions by thiourea-modified magnetic chitosan microspheres," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 161, no. 2, pp. 995-1002, 2009.

[3] N. Gray, "Drinking Water Quality-Problems and Solutions" (Second Edition). Cambridge: University Press, 1994.

[4] K. Das, S. Das, and S. Dhundasi, "Nickel, its adverse health effects & oxidative stress", *Indian Journal of Medical Research*, vol. 128, no. 4, pp. 412, 2008.

[5] L. Charentanyarak, "Heavy metals removal by chemical coagulation and precipitation", *Water Science and Technology*, vol. 39, no. 10, pp. 135-138, 1999.

[6] G. Chen, "Electrochemical technologies in wastewater treatment", *Separation and purification Technology*, vol. 38, no. 1, pp. 11-41, 2004.

[7] A. Carreon-Alvarez, A. Herrera-Gonzalez, N. Casillas, R. Prado-Ramirez, M. Estarron-Espinosa, V. Soto, W. de la Cruz, M. Barcena-Soto, and S. Gomez-Salazar, "Cu (II) removal from tequila using an ion-exchange resin", *Food Chemistry*, vol. 127, no. 14, pp. 1503-1509, 2011.

[8] M. Mohsen-Nia, P. Montazeri, and H. Modarress, "Removal of Cu<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> from wastewater with a chelating agent and reverse osmosis processes", *Desalination*, vol. 217, no. 1, pp. 276-281, 2007.

[9] A. Sarı, M. Tuzen, D. Cıtaç, and M. Soylak, "Adsorption characteristics of Cu (II) and Pb (II) onto expanded perlite from aqueous solution", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 148, no. 1, pp. 387-394, 2007.

[10] T. Manios, E. Stentiford, and P. Millner, "Removal of heavy metals from a metaliferous water solution by Typha latifolia plants and sewage sludge compost", *Chemosphere*, vol. 53, no. 5, pp. 487-494, 2003.

- [11] R. Boopathy, “Factors limiting bioremediation technologies”, *Bioresource Technology*, vol. 74, no. 1, pp. 63-67, 2000.
- [12] R. Hamutoğlu, A. Dinçsoy, D. Cansaran-Duman, and S. Aras, “Biyosorpsiyon, adsorpsiyon ve fitoremediasyon yöntemleri ve uygulamaları”, *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, pp. 235, 2012.
- [13] A. Ngomsik, A. Bee, J. Siaugue, V. Cabuil, and G. Cote, “Nickel adsorption by magnetic alginate microcapsules containing an extractant”, *Water Research*, vol. 40, no. 9, pp. 1848-1856, 2006.
- [14] S. Babel, and T. Kurniawan, “Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review”, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 97, no. 1, pp. 219-243, 2003.
- [15] G. Crini, “Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment”, *Progress in Polymer Science*, vol. 30, no. 1, pp. 38-70, 2005.
- [16] K. Vijayalakshmi, T. Gomathi, S. Latha, T. Hajeeth, and P.N. Sudha, “Removal of copper(II) from aqueous solution using nanochitosan/sodium alginate/microcrystalline cellulose beads”, *Internasional Journal of Biological Macromolecules*, vol. 82, no. 1, pp. 440-452, 2016.
- [17] T. Lu, T. Xiang, X.-L. Huang, C. Li, W.-F. Zhao, Q. Zhang, and C.-S. Zhao, “Post-crosslinking towards stimuli-responsive sodium alginate beads for the removal of dye and heavy metals”, *Carbohydrate Polymers*, vol. 133, no. 1, pp. 587-595, 2015.
- [18] M. Esmat, A.A. Farghali, M.H. Kheder, and I.M. El-Sherbiniy, “Alginate-based nanocomposites for efficient removal of heavy metal ions”, *Internasional Journal of Biological Macromolecules*, vol. 102, no. 1, pp. 272-283, 2017.
- [19] W. Jung, B.-H. Jeon, D.-W. Cho, H.-S. Roh, Y. Cho, S.-J. Kim, and D.S. Lee, “Soptive removal of heavy metal with nano-sized carbon immobilized alginate beads”, *Journal of Industrial and Enginnering Chemistry*, vol. 26, no. 1, pp. 364-369, 2015.
- [20] S. Cataldo, D. Gianguzza, D. Milea, N. Muratore, and A. Pettignano, “Pb(II) adsorption by a novel activated carbon - alginate composite material. A kinetic and equilibrium study” *Internasional Journal of Biological Macromolecules*, vol. 92, no. 1, pp. 769-778, 2016.
- [21] D. Chen, W. Li, Y. Wu, Q. Zhu, Z. Lu, and G. Du, “Preparation and characterization of chitosan/montmorillonite magnetic microspheres and its application for the removal of Cr (VI)”, *Chemical Engineering Journal*, vol. 221, pp. 8-15, 2013.
- [22] M.M. Lakouraj, F. Mojerlou, and E.N. Zare, “Nanogel and superparamagnetic nanocomposite based on sodium alginate for sorption of heavy metal ions” *Carbohydrate Polymers*, vol. 106, no. 1, pp. 34-41, 2014.
- [23] H. Zhu, Y. Fu, R. Jiang, J. Yao, L. Xiao, and G. Zeng, “Optimization of Copper (II) Adsorption onto Novel Magnetic Calcium Alginate/Maghemite Hydrogel Beads Using Response Surface Methodology”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 53, no. 10, pp. 4059-4066, 2014.
- [24] M. Zamzow, and J. Murphy, “Removal of metal cations from water using zeolites”, *Separation Science and Technology*, vol. 27, no. 14, pp. 1969-1984, 1992.
- [25] K.G. Bhattacharyya, and S.S. Gupta, “Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review”, *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 140, no. 2, pp. 114-131, 2008.
- [26] A. Sarı, Ş G. ahinoğlu, and M. Tüzen, “Antimony (III) adsorption from aqueous solution using raw perlite and Mn-modified perlite: equilibrium, thermodynamic, and kinetic studies”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 51, no. 19, pp. 6877-6886, 2012.
- [27] M. Alkan, and M. Doğan, “Adsorption of copper (II) onto perlite”, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 243, no. 2, pp. 280-291, 2001.

- [28] N. Tekin, E. Kadıncı, Ö. Demirbaş, M. Alkan, A. Kara, and M. Doğan, “Surface properties of poly (vinylimidazole)-adsorbed expanded perlite”, *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 93, no. 1, pp. 125-133, 2006.
- [29] M. Doğan, M. Alkan, and Ü. Çakir, “Electrokinetic properties of perlite”, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 192, no. 1, pp. 114-118, 1997.
- [30] H. Zhu, Y. Fu, R. Jiang, J. Yao, L. Xiao, and G. Zeng, “Optimization of Copper (II) Adsorption onto Novel Magnetic Calcium Alginate/Maghemite Hydrogel Beads Using Response Surface Methodology”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 53, no. 10, pp. 4059-4066, 2014.
- [31] G.R. Mahdavinia, Z. Rahmani, S. Karami, and A. Pourjavadi, “Magnetic/pH-sensitive  $\kappa$ -carrageenan/sodium alginate hydrogel nanocomposite beads: preparation, swelling behavior, and drug delivery”, *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, vol. 25, pp. 17, pp. 1891-1906, 2014.
- [32] H. Yan, Y. Feng, W. Hu, C. Cheng, R. Liu, C. Wang, J. Li, and Q. Lin, “Preparation and evaluation of alginate-chitosan-bentonite based beads for the delivery of pesticides in controlled-release formulation”, *Asian Journal of Chemistry*, vol. 25, no. 17, pp. 9936, 2013.
- [33] C. Yuwei, and W. Jianlong, “Preparation and characterization of magnetic chitosan nanoparticles and its application for Cu (II) removal”, *Chemical Engineering Journal*, vol. 168, no. 1, pp. 286-292, 2011.
- [34] A. Ely, M. Baudu, J.-P. Basly, and M.O.S.A.O. Kankou, “Copper and nitrophenol pollutants removal by Namontmorillonite/alginate microcapsules”, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 171, no. 1, pp. 405-409, 2009.
- [35] M. Cheong, and I. Zhitomirsky, “Electrodeposition of alginic acid and composite films”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 328, no. 1, pp. 73-78, 2008.
- [36] B. Zhao, Y. Wang, H. Guo, J. Wang, Y. He, Z. Jiao, and M. Wu, “Iron oxide (III) nanoparticles fabricated by electron beam irradiation method”, *Materials Science Poland*, vol. 25, no. 4, pp. 1143-1148, 2007.
- [37] A. Ngomsik, A. Bee, J. Siaugue, D. Talbot, V. Cabuil, and G. Cote, “Co (II) removal by magnetic alginate beads containing Cyanex 272”, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 166, no. 2, pp. 1043-1049, 2009.
- [38] G. Sheng, S. Yang, J. Sheng, D. Zhao, and X. Wang, “Influence of solution chemistry on the removal of Ni(II) from aqueous solution to titante nanotubes”, *Chemical Engineering Journal*, vol. 168, no. 1, pp. 178-182, 2011.
- [39] V.K. Gupta, S. Agarwal, and T.A. Saleh, “Synthesis and characterization of alumina-coated carbon nanotubes and their application for lead removal”, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 185, no. 1, pp. 17-23, 2011.
- [40] H. Shawky, “Improvement of water quality using alginate/montmorillonite composite beads”, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 119, no. 4, pp. 2371-2378, 2011.
- [41] A. Idris, N. Ismail, N. Hassan, E. Misran, and A. Ngomsik, “Synthesis of magnetic alginate beads based on maghemite nanoparticles for Pb (II) removal in aqueous solution”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 18, no. 5, pp. 1582-1589, 2012.
- [42] V. Tirtom, A. Dinçer, S. Becerik, T. Aydemir, and A. Çelik, “Comparative adsorption of Ni (II) and Cd (II) ions on epichlorohydrin crosslinked chitosan-clay composite beads in aqueous solution”, *Chemical Engineering Journal*, vol. 197, pp. 379-386, 2012.
- [43] S. Hasan, A. Krishnaiah, T. Ghosh, D. Viswanath, V. Boddu, and E. Smith, “Adsorption of chromium (VI) on chitosan coated Perlite”, *Separation Science and Technology*, vol. 38, no. 15, pp. 3775-3793, 2003.
- [44] A. Pandey, D. Bera, A. Shukla, and L. Ray, “Studies on Cr (VI), Pb (II) and Cu (II) adsorption-desorption using calcium alginate as biopolymer”, *Chemical Speciation and Bioavailability*, vol. 19, no. 1, pp. 17-24, 2007.

[45] W.W. Ngah, and S. Fatinathan , “Adsorption characterization of Pb (II) and Cu (II) ions onto chitosan-tripolyphosphate beads: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies”, *Journal of Environmental Management*, vol. 91, no. 4, pp. 958-969, 2010.

[46] N. Lazaridis, and C. Charalambous, “Sorptive removal of trivalent and hexavalent chromium from binary aqueous solutions by composite alginate–goethite beads”, *Water Research*, vol. 39, no. 18, pp. 4385-4396, 2005.

[47] M. Torab-Mostaedi, H. Ghassabzadeh, M. Ghannadi-Maragheh, S. Ahmadi, and H. Taheri, “Removal of cadmium and nickel from aqueous solution using expanded perlite”, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, vol. 27, no. 2, pp. 299-308, 2010.

	<b>SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ</b> <i>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</i>		
	<b>e-ISSN: 2147-835X</b> <b>Dergi sayfası: <a href="http://www.saujs.sakarya.edu.tr">http://www.saujs.sakarya.edu.tr</a></b>		
	<u>Geliş/Received</u> 06-01-2017 <u>Kabul/Accepted</u> 11-10-2017	<u>Doi</u> 10.16984/saufenbilder.284473	

## Determination of triacylglycerol composition of Ayvalık and Memecik olive oils during storage by chemometric methods

Oya Köseoğlu<sup>1</sup>, Didar Sevim<sup>\*1</sup>, Durmuş Özdemir<sup>2</sup>

### ABSTRACT

The aim of present investigation is to discriminate two important Turkish olive cultivars (Ayvalık and Memecik) by studying their triacylglycerol (TAG) compositions during storage (15 months) taken from different orchard in Ayvalık and Aydın region which have a significant potential for olive oil production in Turkey, during 2009 and 2010 harvest years. Olives were harvested by hand at 2 different maturation indices and processed by an Abencor system. The olive oil samples were stored at room temperature and they were divided into two groups including exposed to diffused daylight and dark for a period of 15 months. Multivariate classification and clustering were done by the application of unsupervised chemometrics methods such as principal component analysis (PCA) and hierarchical cluster analysis (HCA) based on the TAG profiles of the olive oil samples. PCA and HCA analysis of olive oils showed significant differences according to harvest years and cultivars. PCA scores plot showed that the samples were classified into two main groups with respect to harvest years based on the first principal component (PC1). In terms of storage effect, there was no significant change in TAG compositions among the samples from beginning of storage to 15 months of storage regardless of storage conditions (either in dark or in daylight). In addition, PCA scores plot indicated that the samples were also successfully clustered into two sub-groups according to cultivars in both years based on the second principal component (PC2).

**Keywords:** Ayvalık and Memecik, Triacylglycerol, OOO, HCA, PCA, Olive oil

## Depolama sırasında Ayvalık ve Memecik zeytinyağlarının triaçilgliserol kompozisyonundaki değişimlerin kemometrik yöntemler ile tespiti

### ÖZ

Bu çalışmada, Türkiye'de zeytinyağı üretimi için önemli bir potansiyele sahip olan zeytin çeşitleri (Ayvalık ve Memecik) Ayvalık ve Aydın Bölgesindeki farklı zeytin bahçelerinden 2009 ve 2010 hasat yıllarında hasat edilerek edilen yağların depolama boyunca (15 ay) triaçilgliserol (TAG) kompozisyonlarındaki değişimler incelenmiştir. Zeytinler 2 farklı olgunlaşma indeksine elle hasat edilmiş ve Abencor sistemi ile yağ elde edilmiştir. Elde edilen zeytinyağı örnekleri oda sıcaklığında saklanmış ve 15 ay boyunca aydınlık ve karanlığa maruz bırakılmıştır. Zeytinyağı örneklerinin TAG kompozisyonuna çok değişkenli sınıflandırma ve kümeleme analizi olan ana bileşen analizi (PCA) ve hiyerarşik küme analizi (HCA) gibi denetimsiz kemometrik yöntemler uygulanmıştır. Zeytinyağlarının PCA ve HCA analizleri, hasat yılı ve çeşitlerine göre önemli farklılıklar göstermiştir. PCA analizine göre, örneklerin hasat yıllarına göre birinci ana bileşene (PC1) dayalı olarak iki ana gruba ayrıldığı görülmektedir. Depolama etkisine bakıldığında, depolama koşullarından bağımsız olarak (ya karanlıkta ya da aydınlıkta) depolama başlangıcından 15 aylık depolamaya kadar olan sürede örnekler arasında TAG bileşiminde önemli bir değişiklik görülmemiştir. Ayrıca, PCA skoru, çeşitlere göre örneklerin her iki yılda da ikinci ana bileşene (PC2) dayalı olarak iki alt gruba başarıyla kümelendiğini göstermektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Ayvalık ve Memecik, Triaçilgliserol, OOO, HCA, PCA, Zeytinyağı

<sup>1</sup> Turkish Ministry of Food, Agriculture and Livestock, Olive Research Institute İzmir/Turkey, [atamete35@hotmail.com](mailto:atamete35@hotmail.com)

<sup>1\*</sup> Turkish Ministry of Food, Agriculture and Livestock, Olive Research Institute İzmir/Turkey, [dcengeler@gmail.com](mailto:dcengeler@gmail.com)

<sup>2</sup> Izmir Institute of Technology, Faculty of Science Department of Chemistry, [durmusozdemir@iyte.edu.tr](mailto:durmusozdemir@iyte.edu.tr)

## 1. INTRODUCTION

Olive oil is one of the oldest known vegetable oils extracted from fruits of the olive tree, *Olea europaea*, L. by using only physical methods, which include crushing of olives, malaxation of resulting pastes and separation of the oily phase [1]. Virgin olive oil composition influence by several factors like cultivar, environment, and agronomic practices affect the fruit physiology, and also processing and storage conditions affect the oil composition [2]. Olive oil is composed of triacylglycerols (97-98%) and minor compounds (around 2 %) such as hydrocarbons, alifatic alcohols, sterols, phenolic compounds, tocopherols [3]. The fatty acid composition and triacylglycerol content of virgin olive oil differs considerably depending mainly on latitude, climate, variety and stage of maturity of olives [4]. Olive oils consist predominantly of TAG that generally follows a unique and typical pattern in the glycerol molecule being characteristics in the different oil seeds. TAG composition is immensely useful for the characterization and discrimination, as well authentication of olive oils or its geographical location [5]. Olive oil has a high resistance to oxidative deterioration due to its fatty acid composition, characterized by high monounsaturated-to polyunsaturated fatty acid ration, and to the presence of minor compounds. Despite its antioxidant affect, extra virgin olive oil undergoes oxidative process during storage, which influences its organoleptic properties and the nutritional value [6].

Turkey is an important olive cultivar successfully grown in Mediterranean. And also Turkey is the world's fifth largest producer of olive oil (5.7 %) during 2009/10-2015/16 harvest years [7]. Economically important Turkish olive cultivars are "Memecik" at 45 % and "Ayvalık" at 20 % [8]. Nearly 75-80 % of the total production of olive oil is obtained from the Aegean Region, where "Ayvalık" and "Memecik" are the main varieties [9].

Principal component analysis (PCA) is a factor analysis method which is based on projecting the original data from high dimensional space on to a line, a plane, or a 3D-coordinate system. Simply, PCA decomposes the data matrix into two smaller matrices named as scores and loadings. The projection of higher dimensional data to a lower dimeension is done by using so called scores

vectors which are the linear combinations of the original variables. Since maximum variability of the data is accounted by the first couple of principal component (PC), it is very usefull to plot the first two scores vectors (PC1 and PC2) in order to observe possible subclasses and groups in a given data set resulting from original variables (e.g. TAG composition). Hierarchical cluster analysis (HCA) is another unsupervised classification and clustering method concerning with forming groups of similar objects based on several variables on the objects. The main idea is to examine the interpoint distances between all the samples and represents that information in the form of two dimensional plots as a dendrogram. To generate the dendrogram, HCA forms clusters of samples based on their similarities in space. Several ifferent approaches are used to measure distances between the clusters. Firstly the distances between samples or objects are calculated such as with euclidian distance method and linkage methods (e.g. Ward meethod) are used to form the dendrogram. In a summary, dendrogram shows the closeness of samples in row space in the form of two-dimensional graph. The samples are plotted either against the distances or the similarities/differences between samples without imposing prior information regarding the class membership.

In this study, it was aimed to determine of TAG components of Ayvalık and Memecik extra virgin olive oils during storage (15 months) taken from different orchard in Ayvalık and Aydın region which have a significant potential for olive oil production in Turkey, during two harvest years, 2009 and 2010. Olives were harvested by hand at 2 different maturation index and processed by an Abencor system and the olive oils were divided in two parts in order to observe storage effect in daylight and in dark at room temperature for a period of 15 months. Initial determination of TAG components have been carried out just after the processing the olives (0 months) and then after 15 months of storage both in daylight and in dark according to the High Performance Liquid Chromatography (HPLC) method. Multivariate classification and clustering were done by the application of unsupervised chemometrics methods such as PCA and HCA based on the TAG profiles of the olive oil samples.

## 2. MATERIALS AND METHODS

### 2.1. Reagents

HPLC grade solvents of acetone and acetonitrile were obtained from Merck (Darmstadt, Germany). Margins.

### 2.2. Material and Oil Extraction

The research was conducted during the seasons of 2009 and 2010 harvest years. “Ayvalık” and “Memecik” cultivars were harvested from orchard in Ayvalık and Aydın Region, respectively. Olives were harvested by hand at 2 different maturation indices and processed by an Abencor system at the Olive Research Institute of Turkish Ministry of Food, Agriculture and Livestock in Izmir/Turkey. The olive fruits (15 kg) which were washed with tap water crushed immediately to obtain oil by using an Abencor System (MC2 Ingenierias y Sistemas Sevilla, Spain) equipped with fruit crushing, malaxation and centrifuge parts. The malaxation temperature was 30 °C for 30 min. Only healthy fruits, without any kind of infection or physical damage, were processed. All oil samples were filtered and stored using transparent glass bottles (100 mL). The olive oils were divided in two parts in order to observe storage effect in daylight and in dark at room temperature for a period of 15 months. Oil samples were analyzed after extraction prior to storage, and after 15 months of storage.

### 2.3. Maturity Index (MI)

The maturity index was determined according to the method given by International Olive Council [10] based on color of the olive skin and pulp.

### 2.4. Chromatographic Analysis of Triacylglycerol

The analysis of TAGs was performed according to the official liquid chromatographic method described in Regulation EEC/2568/91 of the European Union Commission [11]. The chromatographic analysis was performed using Agilent 1200 HPLC system consisted by a degasser, quaternary pump, manual six-way injection valve, refractometer detector, and Chemstation Software (3365) package for instrument control, data acquisition, and data analysis. The results were expressed in percentage of total TAG. The column was a Superspher 100

RP-18 HPLC column (Merck, Germany) (250 x 4 mm i.d. x 4 µm temperature 35 °C). A 5% solution of the olive oil was prepared, by weighing 0.5 ± 0.001 g into a 10 ml graduated flask and making up 10 ml with the acetone solvent. A loop of 100 µL capacity was used in which 0.5 µL sample was injected. Acetone (63.6 %)/acetonitrile (36.4 %) were mobile phases with a flow rate linear gradient (1.200 mL min<sup>-1</sup>) under nebulizer gas pressure 2.00 bar for 45 min.

### 2.5. Statistical Analysis

Multivariate classification and clustering analysis were done by the application of unsupervised chemometrics methods such as PCA and HCA based on the TAG profiles of the olive oil samples using MINITAB statistical software package version 15. Prior to PCA and HCA analysis, the data were normalized by subtracting the mean and dividing to standard deviation of each variable. Then the averages of three parallel determinations were used for PCA and HCA analysis.

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

MI of the olive oils were determined for each variety. The maturity index of olives were classified into two groups, for Ayvalık olive 2.02 (first harvest-1st) and 2.33 (second harvest-2nd), for Memecik olive 1.97 (1st) and 2.83 (2nd) on the 2009 harvest year. On the 2010 harvest year MI was determined for Ayvalık olive 1.5 (1st) and 2.2 (2nd), for Memecik olive 1.6 (1st) and 2.3 (2nd). Triglycerides composition has also been established as a measurement of the quality and authenticity of vegetable oils. Because of the specificity of the composition of different kinds of fats and oils, it is used increasingly in the food industry to confirm authenticity despite this type of analysis being quite demanding [12]. A typical HPLC chromatogram of the 15 month storage at dark conditions of Ayvalık olive oil analyzed is shown in Figure 1. As seen on the chromatograms of TAG components, the percentage of triolein (OOO) was determined to be the highest. The percentage of OOO was followed by the palmitodiolein (POO) and linoleyldiolein (LOO), respectively. Table 1 and Table 2 show the results of triacylglycerol composition obtained on studying the extra virgin olive oil stored in daylight and dark conditions during 15 months storage in 2009 and 2010 harvest years, respectively with three parallel determinations.



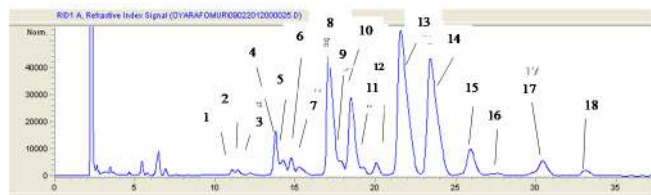


Figure 1. Chromatograms of TAGs Composition of 15 month storage at dark conditions of Ayvalık Olive Oils (2010) 1:LLL (trilinolein), 2: POLL, 3:PLLn, 4:LOL (linoleylolylellinolein), 5:OLnO: 6:LPL (linoleylpalmityllinolein), 7:POLn, 8:LOO (linoleyldiolein), 9:POO (palmitodiolein), 10:PLO (palmityllinoleyloloin), 11:PoOP, 12:PLP (palmityllinoleylpalmitin), 13:OOO (triolein), 14: POO (palmityldiolein), 15: POP (palmityloleypalmitin) 16:PPP (tripalmitin), 17: SOO (stearlydiolein), 18:SOP (stearlyoleypalmitin)

Table 1 Triacylglycerol composition (%) of the studied olive oils at 2009 harvest year

Storage Periods (Months)	Storage Type	MI	Sample	LLL	LOO	PLO	OOO	POO	POP	SOO	ECN42	ECN44	ECN46	ECN 48	ECN 50	PLO/LO	LLL/LO	ECN48/ECN46	LOO/POO	OOO/POO	
0	Initial	1st	A1	0.20	14.38	8.32	33.39	24.51	4.10	4.13	0.74	5.76	25.61	62.73	5.20	0.25	0.26	0.38	2.45	15.10	1.36
			A2	0.24	14.47	8.25	33.55	24.31	3.98	4.05	0.84	6.11	25.48	62.52	5.09	0.23	0.30	0.36	2.45	14.47	1.38
			A3	0.23	15.44	9.38	31.56	24.32	4.06	3.88	0.78	6.48	27.67	60.38	4.93	0.30	0.29	0.40	2.17	12.70	1.29
		M1	0.13	13.48	6.87	37.08	24.35	3.83	4.42	0.74	5.03	22.87	65.76	5.63	0.19	0.17	0.31	2.88	23.25	1.53	
		M2	0.12	13.60	6.36	39.60	24.64	3.59	3.76	0.61	4.48	22.16	67.85	4.75	0.18	0.19	0.27	3.06	28.95	1.65	
		M3	0.24	16.34	8.40	33.74	23.24	3.64	3.21	0.87	6.65	27.14	61.34	4.09	0.20	0.28	0.32	2.36	12.66	1.45	
	2nd	1st	A1	0.16	13.60	7.39	36.85	24.46	3.69	4.45	0.63	4.84	23.23	65.72	5.63	0.20	0.25	0.34	2.83	20.00	1.51
			A2	0.20	15.14	8.36	33.69	23.65	3.78	4.09	0.79	5.91	26.08	62.07	5.17	0.21	0.25	0.35	2.38	16.07	1.41
			A3	0.25	16.18	9.47	31.69	22.99	3.83	3.95	0.84	6.97	28.41	59.09	4.91	0.30	0.30	0.40	2.08	11.98	1.38
		M1	0.24	14.16	9.77	28.90	23.86	4.24	5.16	1.05	8.20	26.78	57.38	6.72	0.34	0.22	0.48	2.14	8.58	1.21	
		M2	0.16	15.08	6.97	38.38	22.28	3.27	3.73	0.69	5.61	24.63	64.46	4.65	0.18	0.23	0.27	2.42	23.78	1.72	
		M3	0.12	16.31	7.42	36.70	22.49	3.35	3.90	0.65	5.62	25.86	63.02	4.88	0.20	0.19	0.27	2.44	24.42	1.63	
Daylight	1st	A1	0.22	14.46	8.33	33.65	24.78	4.13	3.92	0.78	5.51	25.44	63.26	5.03	0.25	0.28	0.36	2.49	15.81	1.36	
		A2	0.25	14.56	8.33	33.37	24.29	3.82	4.09	0.83	5.98	26.86	62.30	5.24	0.25	0.30	0.35	2.40	14.96	1.37	
		A3	0.30	15.33	9.38	31.33	24.27	4.18	3.73	0.99	6.23	27.65	60.40	4.74	0.30	0.30	0.38	2.18	13.39	1.29	
	M1	0.17	13.80	6.93	37.43	24.50	3.53	4.63	0.66	4.92	23.13	65.54	5.77	0.19	0.18	0.30	2.83	21.50	1.55		
	M2	0.13	13.63	6.24	39.77	24.60	3.63	3.64	0.68	4.60	22.32	67.89	4.97	0.19	0.19	0.26	3.07	30.46	1.66		
	M3	0.25	16.38	8.41	33.80	23.24	3.76	3.16	0.94	6.52	27.38	61.27	4.03	0.25	0.27	0.30	2.25	18.71	1.45		
2nd	1st	A1	0.21	14.34	8.26	33.81	24.73	3.90	4.03	0.70	5.60	25.49	63.02	5.20	0.24	0.30	0.37	2.47	15.87	1.37	
		A2	0.26	14.61	8.37	33.65	24.24	3.90	3.96	0.83	6.14	25.11	63.85	4.99	0.23	0.31	0.37	2.41	14.45	1.38	
		A3	0.21	15.39	9.31	31.25	24.30	4.26	3.85	0.61	6.53	27.58	60.44	4.88	0.30	0.34	0.40	2.19	12.81	1.29	
	M1	0.12	13.48	6.80	37.07	24.17	3.74	4.38	0.63	4.85	22.87	65.82	4.75	0.18	0.19	0.30	2.87	25.01	1.55		
	M2	0.10	13.64	6.35	39.65	24.14	3.43	3.69	0.52	4.77	22.17	67.99	4.58	0.18	0.19	0.27	3.07	29.02	1.65		
	M3	0.23	16.34	8.29	34.06	23.17	3.83	3.29	0.82	6.53	26.50	61.60	4.20	0.24	0.28	0.30	2.29	18.76	1.47		
Daylight	1st	A1	0.16	14.09	7.51	35.81	24.22	3.89	4.33	0.63	5.34	24.08	64.51	5.48	0.21	0.25	0.35	2.60	15.58	1.48	
		A2	0.23	15.27	8.35	33.66	23.85	3.71	3.97	0.85	6.18	26.11	61.88	5.01	0.25	0.26	0.34	2.37	15.90	1.41	
		A3	0.26	16.47	9.58	31.68	23.00	3.51	3.98	0.87	6.87	28.54	58.68	5.06	0.30	0.29	0.40	2.06	12.00	1.38	
	M1	0.26	13.89	9.55	28.79	23.45	4.50	5.21	1.06	8.05	26.50	57.29	7.15	0.31	0.24	0.50	1.86	8.22	1.12		
	M2	0.16	15.09	6.98	38.87	21.93	3.03	3.78	0.72	5.61	24.66	64.33	4.70	0.18	0.22	0.25	2.61	25.51	1.77		
	M3	0.16	15.83	7.00	39.02	21.97	2.96	3.74	0.68	5.54	24.72	64.45	4.63	0.18	0.24	0.25	2.61	25.51	1.78		
2nd	1st	A1	0.16	13.65	7.30	37.47	24.63	3.34	4.38	0.63	4.87	23.60	65.63	5.00	0.18	0.26	0.31	2.77	20.81	1.56	
		A2	0.24	15.61	8.51	34.29	23.36	3.34	4.00	0.84	6.12	26.53	61.53	5.00	0.25	0.28	0.34	2.32	16.00	1.47	
		A3	0.25	16.39	7.96	33.66	22.84	3.65	3.98	0.78	6.97	26.99	58.80	4.97	0.25	0.32	0.39	2.19	12.36	1.39	
	M1	0.23	14.38	9.36	29.77	23.54	3.92	5.13	0.97	8.28	27.09	57.69	6.63	0.24	0.24	0.49	2.11	8.51	1.24		
	M2	0.17	15.70	6.89	38.80	21.99	3.09	2.24	0.74	5.52	24.68	64.42	3.16	0.18	0.23	0.26	2.61	24.92	1.76		
	M3	0.13	16.31	7.46	36.81	22.29	3.37	3.89	0.66	5.50	25.92	63.08	4.87	0.20	0.19	0.26	2.43	26.57	1.64		

MI: Maturity Index, A: Ayvalık M:Memecik, LLL (trilinolein), LOO (linoleyldiolein), POO (palmitodiolein), PLO (palmityllinoleyloloin), OOO (triolein), POO (palmitodiolein), POP (palmityloleypalmitin) SOO (stearlydiolein), ECN<sub>42</sub> (LLL+LOLn+POLL+PLLn); ECN 44 (OLL+OLnO+PLL+POLn); ECN 46 (LOO+PLnP+PoOO+PLO+SLL+PoOP+PLP); ECN 48 (OOO+SLO+POO+POP+PPP);ECN 50 (SOO+POS)

The analysis of triacylglycerols allows the identification and the quantification of 19 triacylglycerols. Among them, LOO, PLO, OOO and POO account for more than 85% of the total area of the peaks in profile, whereas LLL, POP and SOO were present in low percentages. TAG contents showed variations between samples from different regions (Ayvalık and Memecik) and harvest years (Table 1 and Table 2). In this study, no significant difference was determined for TAG composition of olive oils in terms of maturity index. This can be caused by close maturity index of olive oils. Guiffre (2014) reported that Southern Italy olive oils level of OOO was increased with ripening, and the level of LLL was decreased during ripening. According to their studies the

cultivar influenced the TAGs composition each harvest date. When we look at storage conditions, the results indicated that there was no significant difference between the samples stored in dark and in daylight conditions. In the relation to the main TAGs (LOO, PLO, OOO and POO), the level of OOO was remarkably high, ranging from 31.36 % to 33.55 %, from 31.69 % to 36.85 % for Ayvalık and from 33.74 % to 39.60 % from 28.90 % to 38.38 % for Memecik first and second harvest at 2009, respectively. In 2010 the level of OOO was ranging between 28.34 % and 32.91 %, between 27.60 % and 31.15 % for Ayvalık and ranging between 24.65 % and 30.90 %, between 29.05 % and 32.42 % for Memecik first and second harvest, respectively. Yorulmaz et al. (2014) determined Turkish monovarietal olive oils OOO values between 24.72 % and 48.64 %. Our results are compatible with the report. Among the all olive oil samples obtained from fruits of Ayvalık and Memecik the content of LLL did not exceed the maximum limit of 0.5 % determined by European Commission.

İlyasoğlu and Özçelik (2011) has reported that content of POO and LOO of Memecik olive oil ranging from 18.25 % to 25.82 % and from 6.01 % to 9.18 %, respectively. The value of Ayvalık and Memecik olive oils POO and LOO is higher than the reports. Aranda et al. (2004) has reported that the value of OOO, SOO, ECN 48 and ECN 50 of Cornicabra virgin olive oil was 51.7 %, 6.76 %, 74.7 % and 8.68 %, respectively. The value of OOO, SOO, ECN 48 and ECN 50 of samples is lower than Cornicabra virgin olive oil. Ben Temime et al. (2006) has reported that TAG content of Chetoui which is second olive oil variety cultivated in Tunisia depending on pedoclimatic conditions and on the region of cultivation. The value of OOO, POO and LOO were ranging from 29.59 % to 37.38%, from 15.11 % to 18.02% and from 19.03 % to 24.74 %, respectively. The value of LOO of Ayvalık and Memecik c.v. olive oil is lower, the value of OOO and POO are higher than Chetoui c.v. olive oil. Sevim et al. (2013) has expressed the Gemlik olive oil, which was economically important olive for Turkey, TAGs content OOO ranging from 33.05 % to 37.19 %, SOO 4.32 % to 4.59 %, POO 24.56 % to 25.52 %, PLO 6.20 % to 7.38 %, LOO 11.3 % to 12.98 %. The TAGs compositions of the studied olive oils were similar except for PLO and LOO. Ayvalık and Memecik olive oils PLO and LOO percentage were determined higher than Gemlik olive oil. Guerfel et al.(2012) has reported

that level of OOO, POO and POL of Chemlali olive oil was ranging between 28.5 % and 31.7 %, between 30.87 % and 35.34 % and between 3.50 % and 31.77 %, respectively. Fuentes et al. (2015) was reported that the main TAGs (OOO, POO, OLO, PLO+SLE) were for the discrimination of the olive varieties of Morisca and Carrasquena.

Table 2 Triacylglycerol composition (%) of the studied olive oils at 2010 harvest year

Storage Periods (Months)	Storage Type	MI	Sample	LLL	LOO	PLD	OOO	POO	POP	SOO	ECN42	ECN44	ECN46	ECN48	ECN50	PLD/POO	LLL/ECN42	LOO/ECN44	OOO/ECN46	POO/ECN48	POP/ECN50
0	Initial	1st	A1	0.21	14.03	8.45	32.91	25.29	4.34	3.89	0.75	1.79	25.61	62.97	4.91	0.28	0.38	0.39	2.46	34.03	1.30
			A2	0.32	15.83	10.22	26.34	26.15	4.67	3.11	0.98	7.47	29.30	57.79	4.40	0.36	0.33	0.40	1.97	11.15	1.17
			A3	0.28	14.66	10.02	26.88	25.04	4.91	3.43	0.95	7.08	28.01	58.40	4.60	0.35	0.29	0.44	2.12	10.43	1.15
			M1	0.38	15.97	9.68	29.29	24.25	4.83	3.02	1.07	7.49	28.69	58.73	4.22	0.33	0.33	0.25	2.05	12.53	3.60
			M2	0.42	17.22	11.54	24.65	22.57	4.89	2.77	1.64	10.12	31.97	52.51	3.78	0.47	0.38	0.39	1.64	8.77	1.09
			M3	0.39	15.10	8.98	30.30	24.85	4.41	4.34	0.77	6.20	26.91	60.48	5.67	0.29	0.25	0.36	2.25	15.82	1.24
		2nd	A1	0.37	15.74	10.19	28.26	23.75	4.56	3.38	1.14	8.05	29.37	57.02	4.38	0.34	0.42	1.94	10.15	1.19	
			A2	0.35	15.85	10.37	27.60	23.92	4.91	3.20	1.18	7.82	29.68	57.09	4.25	0.38	0.30	0.42	1.92	10.55	1.15
			A3	0.23	15.19	9.31	31.15	24.11	4.25	3.65	0.84	6.70	27.55	60.21	4.72	0.30	0.27	0.41	2.19	12.05	1.29
			M1	0.47	18.15	9.91	29.65	23.89	4.99	2.89	1.32	8.53	30.68	55.99	3.90	0.30	0.35	0.31	1.81	11.20	1.31
			M2	0.30	16.60	8.70	32.42	24.46	4.34	3.61	0.74	6.17	27.79	60.61	4.71	0.27	0.26	0.31	2.18	18.14	1.38
			M3	0.29	16.99	8.37	29.69	22.72	4.36	3.72	0.98	7.58	29.35	57.29	4.80	0.30	0.29	0.33	1.95	14.16	1.31
	Daylight	1st	A1	0.31	15.17	8.45	33.00	26.36	4.98	3.75	0.89	5.82	29.78	63.87	4.87	0.30	0.31	0.39	2.64	13.83	1.30
			A2	0.32	15.75	10.27	26.55	24.65	4.31	3.41	1.00	7.17	29.47	57.96	4.44	0.36	0.32	0.42	1.97	11.05	1.16
			A3	0.36	14.76	10.17	26.88	24.80	4.72	3.59	0.86	7.06	28.49	58.93	4.27	0.35	0.33	0.44	2.07	10.40	1.16
			M1	0.39	16.09	9.90	28.97	24.10	4.58	3.88	1.15	7.96	29.19	58.07	4.06	0.30	0.34	0.35	1.99	11.38	1.20
			M2	0.65	17.18	11.60	24.60	22.44	4.83	2.88	1.74	9.89	31.13	52.29	3.96	0.47	0.37	0.38	1.63	9.16	1.10
			M3	0.20	14.94	9.01	30.57	24.78	4.54	4.45	0.64	6.09	27.10	60.33	5.66	0.27	0.24	0.36	2.23	15.97	1.23
		2nd	A1	0.19	14.00	8.46	32.70	25.21	4.33	3.85	0.64	5.83	26.67	63.85	5.02	0.28	0.29	0.39	2.45	14.07	1.30
			A2	0.34	15.67	10.29	26.35	24.22	4.61	3.35	0.99	7.55	29.35	57.69	4.45	0.30	0.34	0.41	1.97	10.77	1.17
			A3	0.29	14.75	10.09	28.98	24.74	4.91	3.56	0.89	6.97	28.29	59.16	4.60	0.25	0.32	0.44	2.08	10.68	1.17
			M1	0.38	15.90	9.63	28.81	24.15	5.03	3.17	1.12	7.53	28.68	58.54	4.15	0.33	0.34	0.34	2.04	12.77	1.19
			M2	0.41	17.21	11.46	24.64	22.55	5.13	3.02	1.64	8.83	31.75	52.77	4.03	0.46	0.37	0.38	1.66	9.33	1.09
			M3	0.21	14.65	8.50	29.63	24.81	4.77	4.20	0.89	6.29	26.67	60.67	5.51	0.20	0.27	0.35	2.29	15.99	1.21
15	Daylight	A1	0.35	15.61	10.12	28.24	23.88	4.72	3.27	0.97	8.17	29.12	57.51	4.23	0.36	0.40	0.41	1.98	10.17	1.18	
		A2	0.33	15.68	10.49	27.68	24.35	4.89	3.34	0.87	7.67	29.60	57.44	4.45	0.38	0.38	0.41	1.94	10.63	1.14	
		A3	0.22	15.22	9.46	31.06	23.98	4.23	3.93	0.69	6.46	27.95	58.84	5.09	0.20	0.31	0.39	2.14	13.01	1.20	
		M1	0.46	18.18	9.98	28.16	21.90	4.93	2.96	1.28	8.60	30.82	55.51	3.81	0.34	0.36	0.32	1.80	12.94	1.33	
		M2	0.22	16.49	8.77	30.40	23.72	4.26	3.46	0.74	6.09	27.70	61.00	4.50	0.27	0.29	0.30	2.20	18.42	1.37	
		M3	0.31	17.13	9.33	30.68	22.72	4.92	3.83	1.02	7.60	29.14	57.27	4.96	0.32	0.29	0.32	1.97	14.72	1.17	
	2nd	A1	0.38	15.81	10.26	26.35	23.99	4.55	3.20	1.06	7.86	29.53	57.44	4.13	0.35	0.35	0.41	1.95	10.44	1.18	
		A2	0.37	15.95	10.47	27.81	24.05	4.36	3.35	1.11	7.93	29.72	56.88	4.39	0.30	0.33	0.43	1.91	10.10	1.16	
		A3	0.34	15.31	9.34	31.42	24.04	4.92	3.84	0.86	6.54	27.60	60.11	4.31	0.30	0.40	2.18	12.40	1.31		
		M1	0.47	18.29	10.02	29.26	21.87	5.02	3.03	1.31	8.66	30.79	55.38	3.88	0.34	0.35	0.31	1.80	12.88	1.34	
		M2	0.21	16.58	8.81	30.62	23.62	4.04	3.57	0.77	6.27	27.73	60.65	4.59	0.27	0.27	0.31	2.19	17.46	1.38	
		M3	0.30	17.12	9.31	30.09	23.25	4.01	3.93	0.99	7.48	29.05	57.25	4.05	0.30	0.30	0.34	1.97	13.59	1.31	

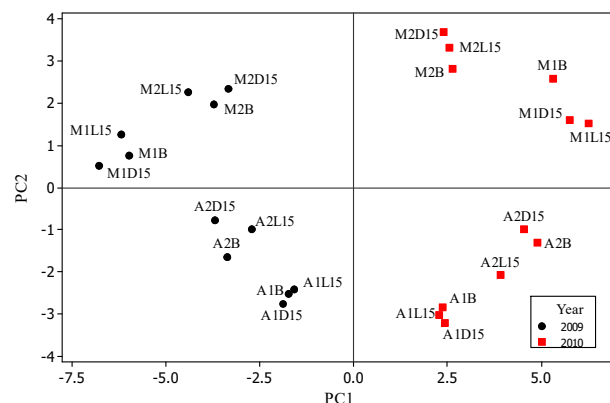


Figure 2. PCA scores plot of the first two principal components (PC1 and PC2) for the TAG composition of Ayvalık and Memecik olive oils stored in daylight and dark conditions in 2009 and 2010 harvest years. The coding for the sample labels is done in the following way. The first letter is the abbreviation of cultivar (A: Ayvalık, M: Memecik), following number is for the harvest time (1: first harvest, 2: second harvest). Third character is for the storage type (L: under light, D: Dark, B: before the storage) and the last number “15” is for the 15 months storage time.

MI: Maturity Index, A: Ayvalık M: Memecik, LLL (trilinolein), LOO (linoleoyldiolein), POO (palmitodiolein), PLO (palmityllinoleylolain), OOO (triolein), POO (palmitodiolein), POP (palmityloleypalmitin) SOO (stearyldiolein), ECN<sub>42</sub> (LLL+LOLn+POLL+PLLn); ECN 44 (OLL+OLnO+PLL+POLn); ECN 46 (LOO+PLnP+PoOO+PLO+SLL+PoOP+PLP); ECN 48 (OOO+SLO+POO+POP+PPP); ECN 50 (SOO+POS)

According to the results of PCA analysis, the scores plot of PC1 vs PC2 (Figure 2) showed that samples were classified into two main group with respect to the harvest years based on the PC1. In terms of storage effect, there was no significant change in TAG compositions among the samples from beginning of storage to 15 months of storage period regardless of storage conditions (either in dark or in daylight). As it can also be seen from Figure 2, the samples were also successfully clustered into two sub-groups according to cultivars (Ayvalık and Memecik) in both years based on the PC2.

PCA Loadings plot of the first two principal component (PC1 and PC2) shown in Figure 3, indicated that the variables OOO, SOO, PPP, LOO/PLO, SLO+POO, OOO/POO, ECN48, ECN48/ECN46 and ECN50 played an important role in the characterization of the olive oil samples obtained in 2009 harvest years. The scores and loadings bi-plot which is useful to interpret both scores and loadings results on the same plot is shown in Figure 4. As seen in Figures 3 and 4, the Memecik olive oils were essentially characterized by TAG components such as OOO, OOO/POO, OLnO and LOO/PLO while Ayvalık olive oils were characterized by SOO, ECN50, POS, SLO+POO, PoOO, PLL/OLL, PoOP, PLP, POP, PLL, PLO/OO, PLO+SLL, LLL/ECN42 and PLLn contents in both 2009 and 2010 harvest year. Results are in good agreement with researchers [19]. Gokçebağ et al. (2013) were studied a total of 22 domestic monocultivar (Ayvalık and Memecik cv.) virgin olive oil samples taken from various locations of the Aegean region, during two crop years were classified and characterized by well-known chemometric methods on the basis of their TAG composition. The ranges of TAG, namely LOO, OOO, POO, PLO, and SOO, were 13.30–16.08, 37.27–46.36, 21.39–23.24, 4.93–7.03, and 4.72–6.00 %, respectively. Galeano Diaz et al. (2005) reported that for characterization of virgin olive oils the triglycerides composition gives better results than the sterol composition by chemometric methods.

Manai-Djebali et al. (2012) determined a good discrimination between varieties according to triacylglycerol and sterol data with the results of PCA and HCA analyses. Our results are similar to them. Aranda et al. (2004) suggested in their report that with the PCA and discriminant analysis, the TAG variables are more suitable than 2-position fatty acids for optimum classification of commercial samples of analyzed. The results of PCA analysis indicated that there was no significant difference between the samples stored in dark and in daylight conditions. In addition, there were no discrimination among the samples at the initial stage of the storage and after 15 months of storages.

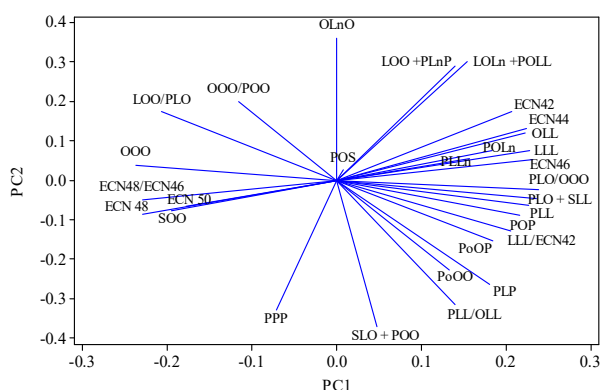


Figure 3. PCA loadings plot of the first two principal components (PC1 and PC2) for the TAG composition of Ayvalik and Memecik olive oils stored in daylight and dark conditions in 2009 and 2010 harvest years.

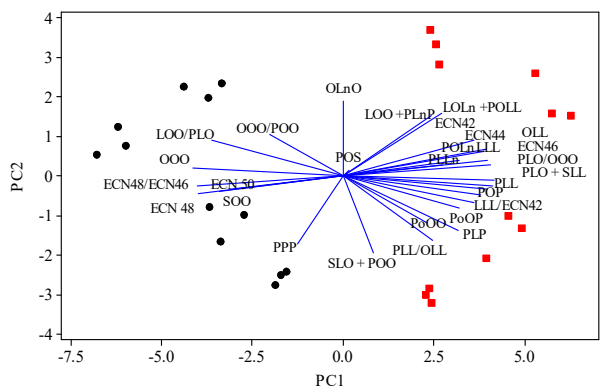


Figure 4. PCA scores and loadings biplot of the first two principal components (PC1 and PC2) for the TAG composition of Ayvalik and Memecik olive oils stored in daylight and dark conditions in 2009 and 2010 harvest years.

The dendrogram obtained from the HCA analysis showed that theolive oils obtained from Ayvalik and Memecik could be divided into two main groups (Figure 5) on the basis of their TAG profile. As can be seen from the dendrogram, samples

were first clustered based on their harvest year where 2009 samples were clustered on the right side whereas 2010 samples were clustered on the left side of dendrogram. Each of these clusters was also subclustered into two classes where all of the Ayvalik and Memecik olive oil samples were correctly identified. On the other hand, when HCA analysis was applied to the scores vectors of the first two principal components (PC1 and PC2), the olive oil samples were clustered first into two main groups based on cultivar where Ayvalik olive oil samples placed on the left side and Memecik olive oil samples seen on the right side of the dendrogram as seen in Figure 6. Each of these main groups were then classified into two subclusters where samples on the right side were from 2009 and the samples on the left side from 2010 harvest year. Yorulmaz et al. (2011) reported that main TAGs; OOO, OOL, PLO and POP were influenced by maturation for Memecik and Ayvalik cultivars. Finally, HCA analysis of TAG variables resulted in a dendrogram where the TAG components were clustered into two main groups shown in Figure 7. Gokçebağ et al. (2013) reported that according to the PCA results some TAGs; have an important role in the characterization and geographical classification of 22 monocultivar virgin olive oil samples. The Aegean virgin olive oil samples were successfully classified and discriminated into two main groups as the North and South (growing) subzones or Ayvalik and Memecik olives (cultivars) according to the HCA results based on experimental TAG data and calculated major FA profile.

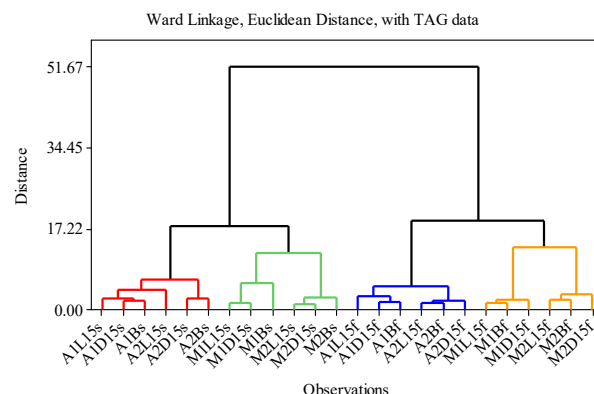


Figure 5. The dendrogram of HCA results based on the TAG composition of Ayvalik and Memecik olive oils stored in daylight and dark conditions in 2009 and 2010 harvest years. The lower case letters (f for 2009 and s for 2010) at the end of the labels corresponds to harvest years.

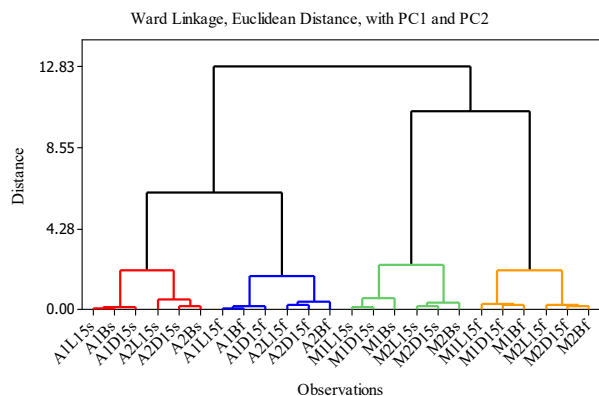


Figure 6. The dendrogram of HCA results based on the first two PCA score vectors of Ayvalik and Memecik olive oils stored in daylight and dark conditions in 2009 and 2010 harvest years. The lower case letters (f for 2009 and s for 2010) at the end of the labels corresponds to harvest years.

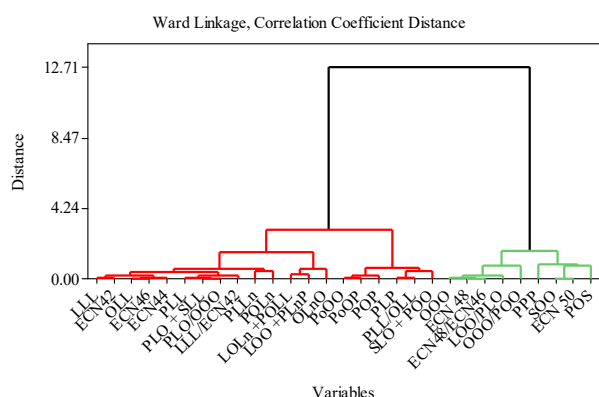


Figure 7. The dendrogram of HCA results for the variables (TAG profiles) of Ayvalik and Memecik olive oils stored in daylight and dark conditions in 2009 and 2010 harvest years.

#### 4. CONCLUSIONS

In this study, no significant difference was determined for TAG composition of olive oils in terms of maturation. This can be caused by close maturity index. The maturity index values are very close for each group. On the other hand, PCA and HCA analysis of olive oils showed significant differences according to harvest years and cultivars. Samples were classified into two main groups with respect to harvest years according to PC1 scores of PCA results. On the other hand they were also classified into two groups as Ayvalik and Memecik olive oils based on the PC2. There was no significant change in TAG compositions among the samples from beginning of storage to 15 months of storage. And also there was no difference observed between daylight and dark conditions. The Memecik olive oils were essentially characterized by TAG components such as OOO, OOO/POO, OInO and LOO/PLO

while Ayvalik olive oils were characterized by SOO, ECN50, POS, SLO+POO, PoOO, PLL/OLL, PoOP, PLP, POP, PLL,PLO/OO, PLO+SLL, LLL/ECN42 and PLLn contents in both 2009 and 2010 harvest years. These components seem to be an effective tool to discriminate between the varieties.

#### REFERENCES

- [1] Angerosa F., Mostallino R., Basti C., Vito R. "Influence of malaxation temperature and time on the quality of virgin olive oils." *Food Chemistry*, vol: 72. pp.19-28. 2001.
- [2] Guerfel M., Ben Masour M., Ouni Y., Guido F., Boujnah D., Zarrouk M. "Triacylglycerols composition and volatile compounds of virgin olive oil from Chemlali cultivar: comparison among different planting densities". *The Scientific World Journal*, doi:10.1100/2012/354019, 2012.
- [3] Köseoğlu, O., Sevim D., Kadiroğlu, P. "Quality characteristics and antioxidant properties of turkish monovarietal olive oils regarding stages of olive ripening", *Food Chemistry*, vol: 212, pp. 628-634. 2016.
- [4] Sevim D., Koseoglu O., Ozturk Gungor F., "Effect of different growing area on triacylglycerol composition of cv. Gemlik olive oil of Turkey", *J Agri Faculty of Uludag University*, vol. 27, no: 1, 49-54. 2013.
- [5] Galeano Diaz T., Duran Meras T., Sanchez Casas J., Alexandre Franco, M.F. "Characterization of virgin olive oils according to its triglycerides and sterols composition by chemometric methods", *Food Control*, vol: 16, pp. 339-347.2005.
- [6] Bilancia, M.T., Caponio F., Sikorska E., Pasqualone A., Summo C. "Correlation of triacylglycerol oligopolymers and oxidized triacylglycerols to quality parameters in extra virgin olive oil during storage". *Food Research International*, vol: 40, pp.855-861. 2007.
- [7] IOC, "http://www.internationaloliveoil.org/estaticos/view/131-world-olive-oil-figures", (12.04.2016). 2016.
- [8] Ozturk F., Yalcin M., Dıraman H. "An overview on the olive oil economy of Turkey". *Electronic J Food Technol*. Vol:12,pp. 37-53. 2009.
- [9] Sevim D., Tuncay O., Koseoglu O. "The effect of olive leaf addition on antioxidant

- content and antioxidant activity of “Memecik” olive oils at two maturity stages”, *J Am Oil Chem Soc*, vol: 90, pp.1359-1369, 2013.
- [10] International Olive Council, Guide for the determination of the characteristics of oil-olives. COI/OH/Doc.No:1, 2011.
- [11] Anonymous, “European Economic Community, E.C. Regulation no 2568/91.Official Journal of European communities L 128/8 15/05/02 2002”, Regulation no.796 of 6 May 2002 on change Bruxelles, Belgium. 1991.
- [12] Aparicio R., Aparicio Ruiz R. “Authentication of vegetable oils by chromatographic techniques”, *J Chromatography A*, vol: 881,pp. 93-104. 2000.
- [13] Guiffre, A.M. “Variation in triacylglycerols of olive oils produced in Calabria (Southern Italy) during olive ripening”. *Rivista Italiana Delle Sostanze Grasse*, vol: 91, pp. 221-240. 2014.
- [14] Yorulmaz A., Yavuz H., Tekin A. “Characterization of Turkish olive oils by triacylglycerol structures and sterol profiles”. *J Am Oil Chem Soc*, vol: 91.pp 2077-2090. 2014.
- [15] İlyasoğlu H. and Özçelik B. “Biochemical characterization of Memecik olive oils”. *Food*, vol: 36, no:1, pp. 33-41. 2011.
- [16] Aranda F., Gomez-Alonso S., Rivera del Alamo R.M., Salvador M.D., Fregapane G. “Triglyceride, total and 2-position fatty acid composition of Cornicabra virgin olive oil:Comparasion with other Spanish cultivars”. *Food Chemistry*, vol: 86. pp.485-492. 2004.
- [17] Ben Temime S., Wael T., Bechir B., Leila A., Doua D., Mokhtar Z. “Changes in olive quality of Chetoui variety according to origin of plantation”, *J of Food Lipids*, vol: 13, pp. 88-99. 2006.
- [18] Fuentes M., De Miguel C., Ranalli A. “Chemical composition and sensory evaluation of virgin olive oils from “Morisca” and “Carrasquena” olive varieties”. *Grasas Y Aceites*, vol.66. 2015.
- [19] Gokçebag M., Diraman H., Ozdemir D., “Classification of Turkish Monocultivar (Ayvalık and Memecik cv.) virgin olive oils from North and South zones of Aegean Region based on their triacylglycerol profiles”. *J Am Oil Chem Soc*, vol: 90. pp.1661-1671. 2013.
- [20] Manai-Djebali H., Krichene D., Ouni Y., Gallardo L., Sanchez J., Osorio E., Daoud D., Guido F., Zarrouk M. “Chemical profiles of five minor olive oil varieties grown in central Tunisia”. *J Food Composition and Analysis*. Vol:27. pp.109-119. 2012.
- [21] Yorulmaz A., Erin H., Tekin A. “Influence of maturation on triacylglycerol and sterol profiles of virgin olive oil”, *AOCS, World conference on oilseed processing, fats & oils processing, biofuels & applications*, 21-23 June 2011 Izmir, Turkey. 36p. 2011.

	<b>SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ</b> <i>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</i>		
	<b>e-ISSN: 2147-835X</b> <b>Dergi sayfası: <a href="http://dergipark.gov.tr/saufenbilder">http://dergipark.gov.tr/saufenbilder</a></b>		
	<u>Geliş/Received</u> 29-06-2017 <u>Kabul/Accepted</u> 12-10-2017	<u>Doi</u> 10.16984/saufenbilder.324124 <u>Online Access</u>	

## Ru<sub>2</sub>FeGa Heusler alaşımının yapısal, elektronik, elastik ve fonon özelliklerinin ilk prensip çalışması

Abdullah Candan\*<sup>1</sup>

### ÖZ

Heusler tipi alaşımlar ferromanyetik ve ilginç manyetik özellikler göstermelerinden dolayı spin-elektronik ve magneto-elektronik uygulamalar için ideal malzeme grubudur. L<sub>21</sub> kristal yapısındaki Ru<sub>2</sub>FeGa Heusler alaşımının yapısal, elektronik, elastik ve fonon özellikleri, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) içerisinde genelleştirilmiş eğim yaklaşımı (GGA) metodu kullanılarak analiz edildi. Ru<sub>2</sub>FeGa alaşımının hesaplanan örgü sabiti ve manyetik momenti, teorik sonuç ile iyi bir şekilde uyumludur. Bant yapısının analizi, Ru<sub>2</sub>FeGa'nın metalik olduğunu ortaya koymaktadır. Ayrıca, bu alaşım için Bulk modülü (*B*), Shear modülü (*G*), *B/G* oranı, Young modülü (*E*) ve tek kristal elastik sabitler (*C<sub>ij</sub>*) hesaplandı. Fonon dağılım eğrileri, yoğunluk fonksiyonel pertürbasyon teorisinin ilk prensip doğrusal tepki yaklaşımı kullanılarak elde edildi.

**Anahtar Kelimeler:** Tam Heusler alaşımlar, DFT, elastik sabitler, fonon eğrileri

## First-Principle study of structural, electronic, elastic and phonon properties of Ru<sub>2</sub>FeGa Heusler alloy

### ABSTRACT

Heusler type alloys are ferromagnetic and are the ideal material for spin-electronic and magneto-electronic applications due to their interesting magnetic properties. The structural, electronic, elastic and phonon properties of the Ru<sub>2</sub>FeGa Heusler alloy in L<sub>21</sub> crystal structure have been analyzed handling density functional theory (DFT) in the Generalized Gradient Approximation (GGA) method. The calculated lattice constant and magnetic moment of Ru<sub>2</sub>FeGa alloy is in good agreement with theoretical result. The analysis of the band structure reveal that Ru<sub>2</sub>FeGa is metallic. Furthermore we also calculated the Bulk modulu (*B*), Shear modulu (*G*), *B/G* ratio, Young modulu (*E*) and unique-crystal elastic constants (*C<sub>ij</sub>*) for this alloy. Phonon-dispersion curve has been obtained using the first principle linear-response touch of the density-functional perturbation theory.

**Keywords:** Full Heusler alloys, Density functional theory, elastic constants, phonon curves

\*Sorumlu Yazar / Corresponding Author

Ahi Evran Üniversitesi Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu Kırşehir, acandan@ahievran.edu.tr

## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Heusler tipi alaşımlar 1903 yılında Friedrich Heusler tarafından CuMn alaşımına 3. grup elementinin eklenmesi ile bulunmuştur [1]. Kristal yapısı L<sub>21</sub> tipi kübik yapıda ve uzay grubu Fm-3m (No:225) olan Heusler tipi alaşımların formülü A<sub>2</sub>BC (A: Ru, Cu, Ni, Pd...; B: Cr, Mn, Fe, Ti...; C: Al, Ge, Si, Ga, Sn...) biçimindedir [2-4]. Heusler tipi alaşımların birim hücresi, (0, 0, 0) ve (0.5, 0.5, 0.5) koordinatlarında A atomu, (0.25, 0.25, 0.25) koordinatlarında B atomu ve (0.75, 0.75, 0.75) koordinatlarında C atomu ile iç içe geçmiş yüzey merkezli kristal yapının 4 tane alt örgüsünü içerir [5, 6]. 200 K ile 1100 K arasında değişen Curie sıcaklıklarda Heusler alaşımların çoğu ferromanyetik ve uygulanan zayıf manyetik alanda bile doyuma ulaşırlar [7-10]. Bu alaşımların elektronik bant yapıları üzerine yapılan hesaplamalar yarımetalik ferromanyetik olduklarını göstermiştir [11-13]. Bu özelliklerinden dolayı bu türdeki alaşımlar, çok sayıda elektronik aygıt yapımında kullanılabilir ideal malzeme grubudur. Alaşımı oluşturan atomların bir araya gelerek alaşımı oluşturduklarında ferromanyetik özelliklerinin değiştirilebilmesi bu alaşımları farklı kılmaktadır. Heusler tipi alaşımlar, manyetik şekil hafıza etkisine sahip olmasından dolayı yeterli ısı işlem ile eski boyutunu ve şeklini geri kazanabilme kabiliyetine sahip olabilir [14, 15]. Bu önemli özellik sayesinde Heusler tipi alaşımlar teknolojide birçok farklı alanda kullanılmaktadır. Bu tür alaşımlar spin-elektronik ve magneto-elektronik cihazlarda kullanılmasından dolayı son yıllarda yoğun çalışılan malzeme grubu arasındadır [16, 17]. Bugüne kadar Heusler tipi alaşımlar çok sayıda araştırmanın konusu olmuştur [4-19]. Fakat Ru<sub>2</sub>FeGa alaşımının fiziksel özellikleri üzerine kapsamlı bir çalışma bu zamana kadar yapılmamıştır. Bu malzemenin elastik ve dinamik özellikleri diğerlerine oranla neredeyse hiç çalışılmamıştır. Faleev ve arkadaşları yaptıkları çalışmada yarı metaliklik için en umut verici adaylardan olan Ru<sub>2</sub>FeGa alaşımının da içinde bulunduğu çok sayıda kübik tam Heusler alaşımının, kimyasal düzen ve manyetik özelliklerini incelemişlerdir [20]. Onlar yaptıkları bu çalışmada tam Heusler alaşımları için bir orbital çiftlenme modeli geliştirdiler. Yakın zamanda yapılan bir çalışmada ise tetragonal fazdaki Ru<sub>2</sub>FeGa alaşımının örgü sabiti ve manyetik momenti, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)

kullanılarak hesaplanmıştır [21]. Bir diğer teorik çalışma olarak M. Gilleßen doktora tezinde, DFT kullanarak Ru<sub>2</sub>FeGa Heusler alaşımının hem örgü sabitini hem de manyetik momentini inceledi [22]. Bu çalışmada Ru<sub>2</sub>FeGa alaşımının temel özellikleri, Quantum-Espresso kodları kullanılarak gerçekleştirildi [23].

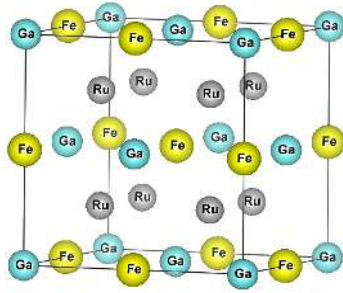
## 2. YÖNTEM (METHOD)

Ru<sub>2</sub>FeGa alaşımı için yapılan hesaplamalarda, pseudo-potansiyeller Perdew-Burke-Ernzerhof [24] vasıtasıyla bilinen form içerisinde Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GGA) hesaba katılarak kullanılmıştır [25, 26]. Bütün yapılan hesaplamalar, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) üzerine kurulu Quantum-Espresso kodları ile yapıldı [23]. İlk başta yapısal parametreler çerçevesinde örgü sabitleri ile beraber Bulk modülü ve daha sonrada Bulk modülünün basınca göre birinci türevi hesaplandı. Bu değerler kullanılarak elektronik, elastik ve titreşim özellikleri araştırıldı. Fonon frekanslarını belirlemek için lineer tepki metodu kullanıldı [27]. Bununla beraber fonon hesaplamalarında 8 dinamik matris ve *k*-noktaları 4x4x4 alınarak kullanıldı. Ru<sub>2</sub>FeGa alaşımının denge durumundaki örgü sabitini elde etmek için, değişik örgü sabiti değerlerine karşılık gelen toplam enerjiler 40 Ryd' lik kesme enerjisi ve  $\sigma=0.02$  Ry smearing parametre değeri alınarak hesaplandı [28].

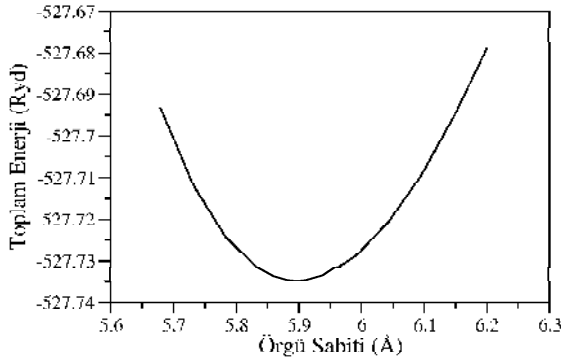
## 3. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

L<sub>21</sub> tipi kübik yapıda ve uzay grubu Fm-3m (No:225) olan A<sub>2</sub>BC formundaki tam Heusler tipi alaşımların birim hücresi, A atomu için (0, 0, 0) ve (0.5, 0.5, 0.5), B atomu için (0.25, 0.25, 0.25) ve C atomu için (0.75, 0.75, 0.75) koordinatlarında bulunan 4 tane fcc alt örgüsünü kapsar. Ru<sub>2</sub>FeGa Heusler alaşımının kristal yapısı Şekil 1'de verilmiştir. Kararlı durumdaki örgü sabitini bulmak için, farklı örgü sabiti değerlerine karşılık gelen toplam enerji değerleri hesaplandı. Ru<sub>2</sub>FeGa alaşımının örgü sabiti Murnaghan denkleminde [29] yararlanılarak elde edildi.

L<sub>21</sub> yapısındaki Ru<sub>2</sub>FeGa alaşımı için 40 Ryd kesme enerjisindeki örgü sabitlerine karşılık gelen toplam enerji değerleri Şekil 2'de gösterildi. Bu grafikten minimum enerjiye karşılık gelen örgü sabitinin sayısal değerini vermektedir.



Şekil 1. Ru<sub>2</sub>FeGa Heusler alaşımının kristal yapısı (Crystal structure of Ru<sub>2</sub>FeGa Heusler alloy)



Şekil 2. L<sub>21</sub> kristal yapısındaki Ru<sub>2</sub>FeGa alaşımı için hesaplanan değişik örgü parametrelerine karşılık kristalin toplam enerjisi (The total energy of the crystal versus the different lattice parameters calculated for the Ru<sub>2</sub>FeGa alloy in the L<sub>21</sub> crystal structure)

Ru<sub>2</sub>FeGa alaşımı için hesaplanan örgü sabiti ( $a_0$ ), toplam manyetik moment ( $\mu_B$ ), Murnaghan denkleminde elde edilen Bulk modülü (B) ve Bulk modülünün basınca göre türevi (B') Tablo 1'de verildi.

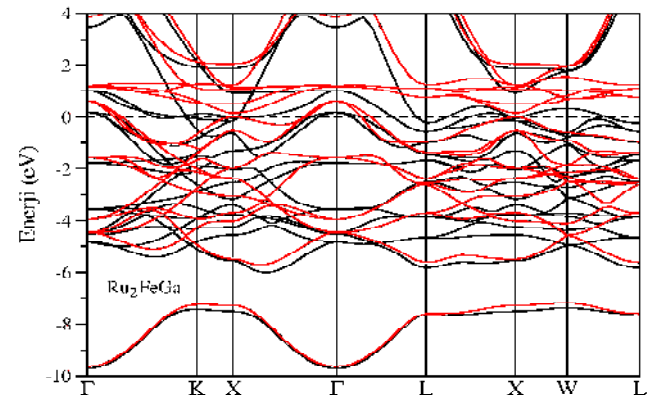
Tablo 1. Mevcut teorik veri ile karşılaştırılan, Ru<sub>2</sub>FeGa alaşımı için hesaplanan örgü sabiti ( $a_0$ ), toplam manyetik moment ( $\mu_B$ ), Bulk modülü (B) ve Bulk modülünün basınca göre türevi (B') (Calculated lattice constant ( $a_0$ ), the total magnetic moment ( $\mu_B$ ), Bulk modulu (B) and its pressure derivative (B'), compared with the available theoretical data for the Ru<sub>2</sub>FeGa alloy)

Malzeme	Referans	$a_0$ (Å)	M ( $\mu_B$ )	B <sub>0</sub> (GPa)	B' (GPa)
Ru <sub>2</sub> FeGa	Bu çalışma	5.990	3.18	232.5	5.03
	Teorik [8]	5.996	3.14	-	-

Tablo 1'den görüldüğü üzere Ru<sub>2</sub>FeGa alaşımının örgü sabiti değeri 5.990 Å olarak hesaplandı. Bununla birlikte toplam manyetik momentin değeri de 3.18  $\mu_B$  olarak bulundu. M. Gilleßen tarafından Yoğunluk Fonksiyonel Teorisini (DFT) kullanılarak yapılan çalışmada Ru<sub>2</sub>FeGa alaşımının örgü sabiti 5.996 Å ve toplam manyetik moment değeri ise 3.14  $\mu_B$  olarak hesaplanmıştır [22]. Örgü sabiti ve toplam manyetik moment için hesaplanan değerler literatürde var olan teorik değerlerden sırasıyla % 0.1 ve % 1.2 hata ile sapma göstermektedir [22]. Bu sapma değerlerine göre

hem örgü sabiti ( $a_0$ ) hem de toplam manyetik moment ( $\mu_B$ ) literatürde var olan teorik çalışma ile uyum içerisinde.

Bir kristalin bant yapısının bilinmesi, o malzemenin; mekanik ve manyetik özellikleri, optik özellikleri, elektronik özelliklerden kaynaklanan yapısal bozulmalar ve elektronik iletkenlik gibi birçok özelliğinin belirlenmesinde önemli rol oynar [3, 4]. Denge konumundaki örgü sabitleri kullanılarak L<sub>21</sub> kristal yapısındaki Ru<sub>2</sub>FeGa alaşımının yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı Şekil 3'de gösterildi. Görüldüğü üzere Fermi seviyesinde herhangi bir yasak enerji aralığı yoktur. Bir diğer deyişle, valans ve iletim bantları Fermi seviyesinde büyük oranda çakışmaktadır. Bu yüzden Ru<sub>2</sub>FeGa alaşımının metalik bir karakter gösterdiği sonucuna varılabilir. Bu özellik spin-kutuplu taşıma için çok aranan bir özelliktir. Spin-kutuplu sistemler, uygulanan manyetik alana çok duyarlıdır. Çünkü bu sistemlerde öz direnç manyetik alanla değişmektedir. Öz direncin manyetik alanla değişmesi esasına dayanan manyetik sensörler ve manyetik hafızalar yapılmaktadır. Ayrıca tünelleme manyetik direnç (TMR), polarize ışık yayan LED ler ve spin-spin enjeksiyon cihazlarının üretilmesinde de Heusler tipi alaşımlar kullanılmaktadır. Sonuç olarak Ru<sub>2</sub>FeGa alaşımı spin-elektronik ve magneto-elektronik aygıtlar için kullanılmaya aday bir malzemedir [16-18].

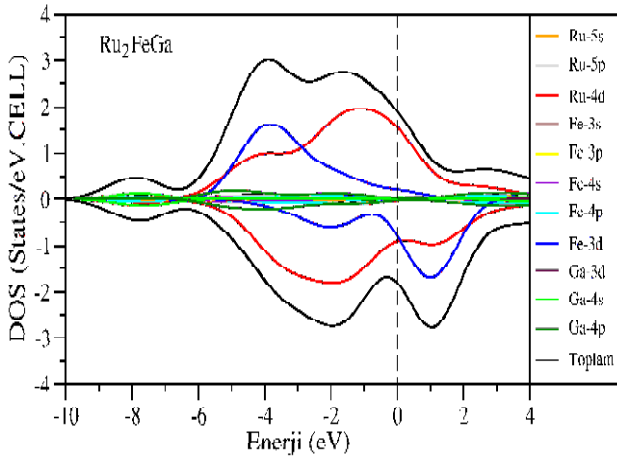


Şekil 3. L<sub>21</sub> kristal yapısındaki Ru<sub>2</sub>FeGa alaşımı için simetri yönleri boyunca hesaplanan elektronik bant yapısı (spin-yukarı siyah çizgiler, spin-aşağı; kırmızı çizgiler). Calculated electronic band structure for Ru<sub>2</sub>FeGa alloy along several lines of symmetry in the L<sub>21</sub> crystal structure)

Ayrıca elektronik katkının daha iyi analiz edilebilmesi için, spin yönelimlerine göre toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri de Şekil 4 ile verildi. Ru<sub>2</sub>FeGa alaşımı için Fermi enerji değeri, 15.5935 eV olarak hesaplandı ve Fermi enerjileri tüm simetri yönleri boyunca hesaplanan bant



enerjilerinden çıkarılarak sıfır olarak alındı. Kısmi durum yoğunluğu eğrilerinden spin aşağı durumunda yaklaşık -2 eV civarında, spin yukarı durumunda ise yaklaşık -2 eV ve -4 eV civarındaki keskin tepelerin Ru ve Fe atomlarının sırasıyla 4d ve 3d orbitallerindeki elektronların sağladığı açıkça görülmektedir. Spin aşağı durumunda Fermi enerjisinin üzerinde yaklaşık 1 eV civarındaki keskin tepeler de benzer şekilde Ru ve Fe atomlarının sırasıyla 4d ve 3d orbitallerindeki elektronlardan kaynaklanmaktadır.



Şekil 4. L<sub>21</sub> kristal yapısındaki Ru<sub>2</sub>FeGa alaşımı için spin yönelimlerine göre hesaplanan toplam ve parçalı durum yoğunluğu eğrisi (Calculated total and partial density of states (DOS) according to spin orientations for Ru<sub>2</sub>FeGa alloy in the L<sub>21</sub> crystal structure)

Katıların elastik özelliklerinin bilinmesi ile atomlar arasındaki potansiyel değerleri, fonon spektrumları gibi temel özellikler arasında bağlantı kurulabilir. Ayrıca spesifik ısı, Debye sıcaklığı, termal genleşme ve Grüneisen sabiti de elastik özellikler ile ilişkilidir. Bir kübik sistem için birbirinden bağımsız üç tane elastik sabiti ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$ ) vardır. Kristalin birim hücresi denge durumunda iken küçük zorlamalar uygulanmış ve enerjideki değişimden yararlanılarak [30-32] Bulk modülü ( $B$ ),  $C_{44}$  ve  $C'=(C_{11}-C_{12})/2$  değerleri elde edildi. Elde edilen bu değerler kullanılarak ikinci mertebeden olan  $C_{11}$  ve  $C_{12}$  elastik sabitleri hesaplandı.

İncelenen alaşımın Bulk modülü ( $B$ ), Shear modülü ( $G$ ),  $B/G$  oranı ve Young modülü ( $E$ ) değerleri Tablo 2’de verildi. Pugh’a [33] göre  $B/G$  oranı 1.75’ten büyükse malzeme sünek davranış gösterir iken,  $B/G$  oranı 1.75’ten küçükse malzeme kırılğan davranış gösterir. Tablo 2’de Ru<sub>2</sub>FeGa alaşımı için hesaplanan  $B/G$  oranı (2.00) kritik değer olan 1.75’ten büyük olduğu için incelenen malzemenin sünek olduğu söylenebilir. Öte yandan Young modülü ( $E$ ), sertliğin bir ölçüsüdür ve  $E$  değeri ne kadar büyükse, malzeme o kadar

serttir. Ru<sub>2</sub>FeGa alaşımı için hesaplanan Young modülü değeri 301.14 GPa olarak bulundu. Ru<sub>2</sub>FeGa Heusler alaşımı için hesaplanan ikinci dereceden elastik sabitler ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$ ) ve Debye sıcaklığı ( $\theta_D$ ) ise Tablo 3 ile verildi. Kübik kristal yapıdaki malzemelerin elastik sabitleri için mekanik kararlılık şartlarını oluşturan Born kararlılık kriteri [34];

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

şekindedir. Tablo 3’de verilen elastik sabitler bu kararlılık koşullarını sağlamaktadır. Bundan dolayı Ru<sub>2</sub>FeGa alaşımının mekanik olarak kararlı bir yapıda olduğu sonucuna varılır. Ru<sub>2</sub>FeGa alaşımı için literatürde elastik özellikler ile ilgili herhangi bir çalışma olmadığından dolayı karşılaştırma yapılamamıştır. Fakat benzer bir çalışmada, L<sub>21</sub> kristal yapısındaki Ru<sub>2</sub>MnGa Heusler alaşımının VASP kodları kullanılarak elde edilen Bulk modülü ( $B$ ), Shear modülü ( $G$ ),  $B/G$  oranı, Young modülü ( $E$ ) ve elastik sabitler ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$  ve  $C_{44}$ ) değerleri ile Ru<sub>2</sub>FeGa alaşımı için hesaplanan değerler birbirine yakındır.

Tablo 2. Ru<sub>2</sub>FeGa alaşımı için hesaplanan Bulk modülü ( $B$ ), Shear modülü ( $G$ ),  $B/G$  oranı ve Young modülü ( $E$ ) (Calculated Bulk modulu ( $B$ ), Shear modulu ( $G$ ),  $B/G$  ratio and Young modulu ( $E$ ) for Ru<sub>2</sub>FeGa alloy)

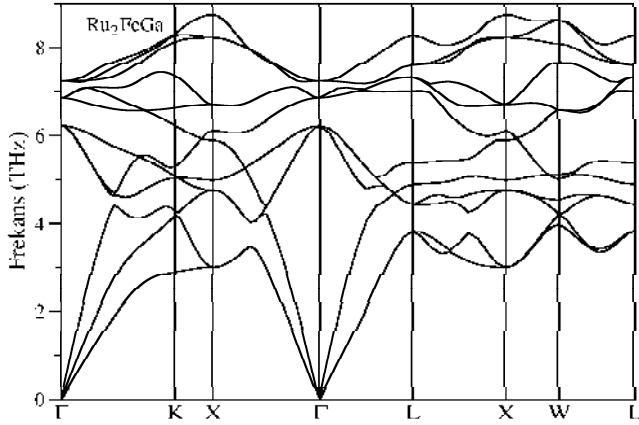
Malzeme	Referans	B (GPa)	G (GPa)	B/G	E (GPa)
Ru <sub>2</sub> FeGa	Bu çalışma	234.37	117.10	2.00	301.14
Ru <sub>2</sub> MnGa	[35]	227.10	124.83	1.82	316.51

Tablo 3. Ru<sub>2</sub>FeGa alaşımı için hesaplanan elastik sabitler ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$  ve  $C_{44}$ ) ve Debye sıcaklığı ( $\theta_D$ ) (Calculated elastic constants and Debye temperatures for Ru<sub>2</sub>FeGa alloy)

Malzeme	Referans	$C_{11}$ (GPa)	$C_{12}$ (GPa)	$C_{44}$ (GPa)	$\theta_D$ (K)
Ru <sub>2</sub> FeGa	Bu çalışma	343.03	180.04	149.30	355.83
Ru <sub>2</sub> MnGa	[35]	343.51	168.89	158.63	-

Ru<sub>2</sub>FeGa Heusler alaşımının birim hücresinde dört tane atom mevcuttur. Her atomun üç tane serbestlik derecesi olduğundan herhangi bir dalga vektörü için on iki tane fonon dalı bulunur. Bu fonon dallarından üç tanesi akustik, dokuz tanesi ise optik moddur. Ru<sub>2</sub>FeGa alaşımının hesaplanan fonon dispersiyon eğrileri yüksek simetri yönleri boyunca Şekil 5’de verildi. Ru<sub>2</sub>FeGa alaşımı için,  $\Gamma$  noktasında hesaplanan titreşim frekansları;  $T_{1u}$  modu için 0, 6.841, 7.229 THz ve  $T_{2g}$  modu için ise 6.215 THz olarak bulundu.  $\Gamma$  noktasındaki  $T_{1u}$  modları infrared aktif,  $T_{2g}$  modu ise raman aktif moddur. Diğer taraftan bu alaşımın en yüksek

titreştiği frekans ise 8.76 THz'dir. Çalışılan malzemenin fonon frekanslarını ile ilgili literatürde mevcut teorik veya deneysel veri yoktur. Bundan dolayı, Ru<sub>2</sub>FeGa alaşımının fonon özelliklerini aynı yapıdaki Ru<sub>2</sub>MnGa [35], Ru<sub>2</sub>TiGa [36] ve Ru<sub>2</sub>ScGa [36] bileşiklerinin fonon özellikleri ile karşılaştırdığımızda büyük oranda benzerlik göstermektedir.



Şekil 5. Ru<sub>2</sub>FeGa Heusler alaşımı için simetri yönleri boyunca hesaplanan fonon dispersiyon eğrisi (Calculated phonon dispersion curve for Ru<sub>2</sub>FeGa Heusler alloy along several lines of symmetry)

#### 4. TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRME (DISCUSSION AND ASSESSMENT)

Bu çalışmada, L<sub>21</sub> tipi kübik yapıda ve uzay grubu Fm-3m (No: 225) olan Ru<sub>2</sub>FeGa Heusler alaşımının yapısal, elektronik, elastik ve titreşimsel özellikleri hakkında teorik bir inceleme sunuldu. Örgü sabiti ve toplam manyetik moment için hesaplanan değerler literatürde var olan teorik değerden sırasıyla % 0.1 ve % 1.2 hata ile sapma göstermektedir. Bulk modülü için daha önce deneysel veya teorik bir çalışma yapılmadığından kıyaslama yapılamamıştır. Ru<sub>2</sub>FeGa alaşımının toplam durum yoğunluğu eğrilerinde, Fermi düzeyinin sonlu bir enerjiye sahip olmasından dolayı metalik özellik gösterdiği açıkça görülmektedir. Ru<sub>2</sub>FeGa Heusler alaşımı için hesaplanan B/G oranı (2.00) kritik değer olan 1.75'ten büyük olduğu için incelenen malzemenin sünek olduğu sonucuna varılabilir. Diğer taraftan Ru<sub>2</sub>FeGa alaşımı için hesaplanan Young modülü (E) ve Debye sıcaklığı ( $\theta_D$ ) değerleri sırasıyla 301.14 GPa ve 355.83 K olarak bulundu. Elastik sabitlerinin analizi yapıldığında ise, bu alaşımın mekanik açıdan kararlı olduğu görüldü. Ayrıca fonon dispersiyon eğrilerinden L<sub>21</sub> kristal yapısında ve uzay grubu Fm-3m (No: 225) olan bu alaşımın dinamiksel olarak kararlı yapıda olduğu bulundu. Ru<sub>2</sub>FeGa alaşımının elastik ve fonon

özellikleri ilk defa bu çalışmada sunulmuştur. Sonuç olarak yapılan hesaplamalardan Ru<sub>2</sub>FeGa Heusler alaşımının ferromanyetik olduğu ve ilginç manyetik özellik gösterdiğinden dolayı spin-elektronik ve magneto-elektronik cihazlarda kullanılmaya aday bir malzeme olduğu söylenebilir.

#### KAYNAKÇA (REFERENCES)

- [1] F. Heusler, *Verhandlugen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, sec. 5, pp. 219, 1903.
- [2] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou, "Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys," *Phys. Rev. B*, vol. 66, no. 17, pp. 174429, 2002.
- [3] I. Galanakis, P. Mavropoulos, and P. H. Dederichs, "Electronic structure and Slater-Pauling behaviour in half-metallic Heusler alloys calculated from first principles", *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 39, no. 5, pp. 765, 2006.
- [4] I. Galanakis, P. Mavropoulos, and P. H. Dederichs, "Introduction to half-metallic Heusler alloys: electronic structure and magnetic properties", *arXiv preprint cond-mat/0510276*, 2005.
- [5] M. Gilleßen, R. Dronskowski, "A combinatorial study of inverse Heusler alloys by first-principles computational methods", *Journal of computational chemistry*, vol. 31, no. 3, pp. 612-619, 2010.
- [6] M. Gilleßen, R. Dronskowski, "A combinatorial study of full Heusler alloys by first-principles computational methods", *Journal of computational chemistry*, vol. 30, no.8, pp. 1290-1299, 2009.
- [7] E. Şaşıoğlu, L. M. Sandratskii, and P. Bruno, "First-principles calculation of the intersublattice exchange interactions and Curie temperatures of the full Heusler alloys Ni<sub>2</sub>MnX (X= Ga, In, Sn, Sb)", *Physical Review B*, vol. 70, no. 2, pp. 024427, 2004.
- [8] J. Kübler, G. H. Fecher, and C. Felser, "Understanding the trend in the Curie

- temperatures of Co<sub>2</sub>-based Heusler compounds: Ab initio calculations”, *Physical Review B*, vol. 76, no. 2, pp. 024414, 2007.
- [9] T. Kanomata, K. Shirakawa, and T. Kaneko, “Effect of hydrostatic pressure on the Curie temperature of the Heusler alloys Ni<sub>2</sub>MnZ (Z= Al, Ga, In, Sn and Sb)”, *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 65, no.1, pp. 76-82, 1987.
- [10] S. Wurmehl, G. H. Fecher, H. C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H. J. Lin, and J. Morais, “Geometric, electronic, and magnetic structure of Co<sub>2</sub>FeSi: Curie temperature and magnetic moment measurements and calculations”, *Physical Review B*, vol. 72, no. 18, pp. 184434, 2005.
- [11] E. Şaşıoğlu, L. M. Sandratskii, P. Bruno, and I. Galanakis, “Exchange interactions and temperature dependence of magnetization in half-metallic Heusler alloys”, *Physical review B*, vol. 72, no. 18, pp. 184415, 2005.
- [12] I. Galanakis, “Orbital magnetism in the half-metallic Heusler alloys”, *Physical Review B*, vol. 71, no. 1, pp. 012413, 2005.
- [13] V. Alijani, J. Winterlik, G. H. Fecher, S. S. Naghavi, and C. Felser, “Quaternary half-metallic Heusler ferromagnets for spintronics applications”, *Physical Review B*, vol. 83, no. 18, pp. 184428, 2011.
- [14] N. Arıkan, A. İyigör, A. Candan, Ş. Uğur, Z. Charifi, H. Baaziz, and G. Uğur, “Electronic and phonon properties of the full-Heusler alloys X<sub>2</sub>YAl (X= Co, Fe and Y= Cr, Sc): a density functional theory study”, *Journal of Materials Science*, vol. 49, no. 12, pp. 4180-4190, 2014.
- [15] F. Dahmane, Y. Mogulkoc, B. Doumi, A. Tadjer, R. Khenata, S. B. Omran, D. P. Rai, G. Murtaza and D. Varshney, “Structural, electronic and magnetic properties of Fe<sub>2</sub>-based full Heusler alloys: A first principle study”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 407, pp. 167-174, 2016.
- [16] I. Źutić, J. Fabian, and S. D. Sarma, “Spintronics: Fundamentals and applications”, *Reviews of modern physics*, vol. 76, no. 2, pp. 323, 2004.
- [17] S. A. Wolf, and D. Treger, “Spintronics: A new paradigm for electronics for the new millennium”, *IEEE Transactions on Magnetism*, vol. 36, no. 5, pp. 2748-2751, 2000.
- [18] A. Candan, G. Uğur, Z. Charifi, H. Baaziz, and M. R. Ellialtıoğlu, “Electronic structure and vibrational properties in cobalt-based full-Heusler compounds: A first principle study of Co<sub>2</sub>MnX (X= Si, Ge, Al, Ga)”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 560, pp. 215-222, 2013.
- [19] A. İyigör, and Ş. Uğur, “Elastic and phonon properties of quaternary Heusler alloys CoFeCrZ (Z= Al, Si, Ga and Ge) from density functional theory”, *Philosophical Magazine Letters*, vol. 94, no.11, pp. 708-715, 2014.
- [20] S. V. Faleev, Y. Ferrante, J. Jeong, M. G. Samant, B. Jones, and S. S. Parkin, “Unified explanation of chemical ordering, the Slater-Pauling rule, and half-metallicity in full Heusler compounds”, *Physical Review B*, vol. 95, no. 4, pp. 045140, 2017.
- [21] S. V. Faleev, Y. Ferrante, J. Jeong, M. G. Samant, B. Jones, and S. S. Parkin, “Origin of the Tetragonal Ground State of Heusler Compounds”, *Physical Review Applied*, vol. 7, no. 3, pp. 034022, 2017.
- [22] M. Gilleßen, and R. Dronskowski (Thesis advisor), Maßgeschneidertes und Analytik-Ersatz: über die quantenchemischen Untersuchungen einiger ternärer intermetallischer Verbindungen (No. RWTH-CONV-113777), *Fachgruppe Chemie*, 2010.
- [23] S. Baroni, S. De Gironcoli, A. Dal Corso, and P. Giannozzi, “Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory”, *Reviews of Modern Physics*, vol. 73, no. 2, pp. 515, 2001.
- [24] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, “Generalized Gradient Approximation Made Simple”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, no. 18, pp. 3865-3868, 1996.

- [25] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, "Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation", *Physical Review B*, vol. 46, no.11, pp. 6671, 1992.
- [26] Y. Zhang, and W. Yang, "Comment on: Generalized Gradient Approximation Made Simple", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 80, no. 4, pp. 890, 1998.
- [27] S. Baroni, P. Giannozzi, and A. Testa, "Green's-function approach to linear response in solids", *Physical Review Letters*, vol. 58, no. 18, pp. 1861, 1987.
- [28] M. Methfessel and A. T. Paxton, "High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals", *Phys. Rev. B*, vol. 40, no. 6, pp. 3616- 3621, 1989.
- [29] F. D. Murnaghan, "The compressibility of media under extreme pressures", *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 30, no. 9, pp. 244-247, 1944.
- [30] S. Q. Wang, and H. Q. Ye, "First-principles study on elastic properties and phase stability of III-V compounds", *Physica status solidi (b)*, vol. 240, no. 1, pp. 45-54, 2003.
- [31] O. Örnek, N. Arıkan, A. İyigör, "L<sub>12</sub> yapıdaki Co<sub>3</sub>Al ve Co<sub>3</sub>Ta alaşımlarının mekanik ve dinamik özellikleri", *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, vol. 32, pp. 377-384, 2017.
- [32] N. Arıkan, O. Örnek, Z. Charifi, H. Baaziz, Ş. Uğur, G. Uğur, "A first principle study of Os based compounds: Electronic structure and vibrational properties", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 96, pp. 121-127, 2016.
- [33] S. F. Pugh, "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*, vol. 45, no. 367, pp. 823-843, 1954.
- [34] M. Born, K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Oxford: At the Clarendon press, 1954.
- [35] A. Candan, M. Özduran, S. Akbudak, O. Örnek, "First-principles electronic, magnetic, elastic and vibrational properties of Ru<sub>2</sub>MnGa alloy", (Oral Presentation), *3rd International Conference on Engineering and Natural Sciences (ICENS 2017)*, 2017.
- [36] G. Uğur, A. Candan, Ş. Uğur, A. İyigör, M. Özduran, O. Örnek, "Structural, electronic, elastic, thermodynamic and phonon properties of Ru<sub>2</sub>YGa (Y= Ti and Sc) alloys in the L<sub>21</sub> phase", (Poster Presentation), *2nd International Congress on the World of Technology and Advanced Materials (WITAM-2016)*, 2016.

	<b>SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ</b> <i>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</i>		
	<b>e-ISSN: 2147-835X</b> <b>Dergi sayfası: <a href="http://www.saujs.sakarya.edu.tr">http://www.saujs.sakarya.edu.tr</a></b>		
	<u>Geliş/Received</u> 30-12-2016 <u>Kabul/Accepted</u> 16-10-2017	<u>Doi</u> 10.16984/saufenbilder.282553	

## On the oscillation of fractional order nonlinear differential equations

Mustafa Bayram<sup>1</sup>, Aydın Secer<sup>\*2</sup>, Hakan Adiguzel<sup>3</sup>

### ABSTRACT

In the article, we are concerned with the oscillatory solutions of a class of fractional differential equations. By using generalized Riccati function and Hardy inequalities, we present some oscillation criterias. As a result we give some examples that validity of the established results.

**Anahtar Kelimeler:** Oscillation, Oscillation Criterias, Fractional Derivative, Generalized Riccati Function.

### Kesirli mertebeden doğrusal olmayan diferensiyel denklemlerin salınımlılığı üzerine

### ÖZ

Bu makalede, kesirli mertebeden diferensiyel denklemlerin bir sınıfının salınımlı çözümleriyle ilgilenildi. Genelleştirilmiş Riccati fonksiyonu ve Hardy eşitsizlikleri kullanılarak, baz salınımlılık kriterleri sunuldu. Sonuç olarak, kurulan sonuçları sağlayan bazı örnekler verildi.

**Keywords:** Salınımlılık, Salınımlılık Kriterleri, Kesirli Türev, Genelleştirilmiş Riccati Fonksiyonu.

<sup>1</sup> Istanbul Gelisim University, [mbayram@gelisim.edu.tr](mailto:mbayram@gelisim.edu.tr)

\* Corresponding Author

<sup>2</sup> Yildiz Technical University, [asecer@yildiz.edu.tr](mailto:asecer@yildiz.edu.tr)

<sup>3</sup> Yildiz Technical University, [adiguzelhkn@gmail.com](mailto:adiguzelhkn@gmail.com)

### 1. INTRODUCTION

Fractional differential equations have been proved to be valuable tools in the modelling of many physical and engineering phenomena such as viscous damping, diffusion and wave propagation, electromagnetism, polymer physics, chaos and fractals, electronics, electrical networks, fluid flows, heat transfer, traffic systems, signal processing, system identification, industrial robotics, genetic algorithms.economics, etc, [1-3]. For the many theories and applications of fractional differential equations, we refer to the books [4-7]. Recently, many authors studied the numerical methods for fractional differential equations, the existence, uniqueness, and stability of solutions of fractional differential equations [8-13].

Research on oscillation of various equations like ordinary and partial differential equations, difference equations, dynamic equations on time scales and fractional differential equations has been a hot topic in the literature, and much effort has been made to establish new oscillation criteria for these equations [14-24]. In these investigations, we notice that very little attention is paid to oscillation of fractional differential equations [25-31].

In [32], Jumarie proposed a definition for a fractional derivative which is known as the modified Riemann-Liouville derivative in the literature. In the later years, many researchers have studied several applications of the modified Riemann- Liouville derivative [33-35].

In [27,29], authors have established some new oscillation criteria for the following equations:

$$\left. \begin{aligned} D_t^\alpha \left( r(t) \left( D_t^\alpha x(t) \right)^\gamma \right) + p(t) \left( D_t^\alpha x(t) \right)^\gamma \\ + q(t) f(x(t)) = 0 \end{aligned} \right\}$$

$$D_t^\alpha \left[ D_t^\alpha \left( r(t) D_t^\alpha x(t) \right) \right] + q(t) x(t) = 0,$$

$$D_t^\alpha \left( a(t) \left( D_t^\alpha \left( r(t) D_t^\alpha x(t) \right) \right)^\gamma \right) + q(t) f(x(t)) = 0,$$

for  $t \in [t_0, \infty)$ ,  $0 < \alpha < 1$  and where  $D_t^\alpha (\cdot)$  denotes the modified Riemann-Liouville derivative with respect to variable  $t$ .

In this study, we are concerned with the oscillation of following fractional differential equations:

$$\left. \begin{aligned} D_t^\alpha \left( a(t) \left( D_t^\alpha \left( r(t) \left[ D_t^\alpha x(t) \right]^{\gamma_1} \right) \right)^{\gamma_2} \right) \\ + q(t) f(x(t)) = 0 \end{aligned} \right\} \tag{1.1}$$

where  $t \in [t_0, \infty)$ ,  $0 < \alpha < 1$  and  $D_t^\alpha (\cdot)$  denotes the modified Riemann-Liouville derivative with respect to the variable  $t$ ,  $\gamma_1$  and  $\gamma_2$  are the quotient of two odd positive number,the function  $a \in C^\alpha([t_0, \infty), \mathbb{R}_+)$ ,  $r \in C^{2\alpha}([t_0, \infty), \mathbb{R}_+)$ ,  $q \in C([t_0, \infty), \mathbb{R}_+)$ , the function of  $f$  belong to  $C(\mathbb{R}, \mathbb{R})$ ,  $f(x) / x \geq k > 0$  for all  $x \neq 0$ , and  $C^\alpha$  denotes continuous derivative of order  $\alpha$ .

Some of the key properties of the Jumarie's modified Riemann-Liouville derivative of order  $\alpha$  are listed as follows:

$$D_t^\alpha f(t) = \begin{cases} \frac{1}{\Gamma(1-\alpha)} \frac{d}{dt} \int_0^t (t-\xi)^{-\alpha} (f(\xi) - f(0)) d\xi, 0 < \alpha < 1 \\ (f^{(n)}(t))^{(\alpha-n)}, 1 \leq n \leq \alpha \leq n+1 \end{cases}$$

$$D_t^\alpha (f(t) g(t)) = g(t) D_t^\alpha f(t) + f(t) D_t^\alpha g(t)$$

$$D_t^\alpha f \otimes g = f \otimes D_t^\alpha g + D_t^\alpha f \otimes g$$

$$D_t^\alpha t^\beta = \frac{\Gamma(\beta+1)}{\Gamma(\beta+1-\alpha)} t^{\beta-\alpha}$$

As usual, a solution  $x(t)$  of (1.1) is called oscillatory if it has arbitrarily large zeros, otherwise it is called non-oscillatory. Equation (1.1) is called oscillatory if all its solutions are oscillatory.

In the rest of this paper, we denote for the sake of convenience:

$$\xi = t^\alpha / \Gamma(1+\alpha); \quad \xi_i = t_i^\alpha / \Gamma(1+\alpha),$$

$$i = 0, 1, 2, 3, 4, 5; \quad a(t) = \tilde{a}(\xi); \quad r(t) = \tilde{r}(\xi);$$

$$q(t) = \tilde{q}(\xi); \quad \tilde{\delta}_1(\xi, \xi_i) = \int_{\xi_i}^\xi (1/\tilde{a}^{1/\gamma_2}(s)) ds;$$

$$\delta_1(t, t_i) = \tilde{\delta}_1(\xi, \xi_i).$$

And we use class of averaging functions  $H \in C(D, \mathbb{R})$  which satisfy

$$H(t, t) = 0, H(t, s) > 0 \text{ for } t > s$$

Let  $H$  has continuous partial derivatives  $\partial H / \partial t$  and  $\partial H / \partial s$  on  $D$  such that

$$\frac{\partial H(t,s)}{\partial t} = -h_1(t,s)\sqrt{H(t,s)},$$

$$\frac{\partial H(t,s)}{\partial s} = -h_2(t,s)\sqrt{H(t,s)}$$

where  $D = \{(t,s) : t_0 \leq s \leq t < \infty\}$  and  $h_1, h_2 \in L_{loc}(D, \mathbb{R}_+)$ .

### 2. MAIN RESULTS

**Lemma 2. 1.** Assume  $x(t)$  is an eventually positive solution of (1.1), and

$$\int_{\xi_0}^{\infty} \frac{1}{\tilde{a}^{1/\gamma_2}(s)} ds = \infty \tag{2.1}$$

$$\int_{\xi_0}^{\infty} \frac{1}{\tilde{r}^{1/\gamma_1}(s)} ds = \infty \tag{2.2}$$

$$\left. \int_{\xi_0}^{\infty} \left[ \frac{1}{\tilde{r}(\zeta)} \int_{\zeta}^{\infty} \left[ \frac{1}{\tilde{a}(\tau)} \int_{\tau}^{\infty} \tilde{q}(s) ds \right]^{1/\gamma_2} d\tau \right]^{1/\gamma_1} d\zeta \right\} = \infty \tag{2.3}$$

Then, there exist a sufficiently large  $T$  such that  $D_t^\alpha (r(t)[D_t^\alpha x(t)]^{\gamma_1}) > 0$  on  $[T, \infty)$  and either  $D_t^\alpha x(t) > 0$  on  $[T, \infty)$  or  $\lim_{t \rightarrow \infty} x(t) = 0$ .

**Proof.** Suppose  $x(t)$  is an eventually solution of (1). Let  $a(t) = \tilde{a}(\xi)$ ,  $r(t) = \tilde{r}(\xi)$ ,  $x(t) = \tilde{x}(\xi)$ ,  $q(t) = \tilde{q}(\xi)$  where  $\xi = t^\alpha / \Gamma(1+\alpha)$ . Then, we know that  $D_t^\alpha \xi(t) = 1$ , and furthermore, we have

$$D_t^\alpha a(t) = D_t^\alpha \tilde{a}(\xi) = \tilde{a}'(\xi) D_t^\alpha \xi(t) = \tilde{a}'(\xi)$$

Similarly we have  $D_t^\alpha r(t) = \tilde{r}'(\xi)$ ,  $D_t^\alpha x(t) = \tilde{x}'(\xi)$ ,  $D_t^\alpha q(t) = \tilde{q}'(\xi)$ . So, (1.1) can be transformed into following form:

$$\left. \begin{aligned} & \left[ \tilde{a}(\xi) \left( \left( \tilde{r}(\xi) [\tilde{x}'(\xi)]^{\gamma_1} \right)' \right)^{\gamma_2} \right]' \\ & + \tilde{q}(\xi) f(\tilde{x}(\xi)) = 0, \xi \geq \xi_0 > 0 \end{aligned} \right\} \tag{2.4}$$

Then  $\tilde{x}(\xi)$  is an eventually positive solution of (2.4), and there exists  $\xi_1 > \xi_0$  such that  $\tilde{x}(\xi) > 0$  on  $[\xi_1, \infty)$ . So,  $f(\tilde{x}(\xi)) > 0$  and we have

$$\left. \begin{aligned} & \left[ \tilde{a}(\xi) \left( \left( \tilde{r}(\xi) [\tilde{x}'(\xi)]^{\gamma_1} \right)' \right)^{\gamma_2} \right]' \\ & = -\tilde{q}(\xi) f(\tilde{x}(\xi)) < 0, \xi \geq \xi_1 \end{aligned} \right\} \tag{2.5}$$

Then,  $\tilde{a}(\xi) \left( \left( \tilde{r}(\xi) [\tilde{x}'(\xi)]^{\gamma_1} \right)' \right)^{\gamma_2}$  is strictly decreasing on  $[\xi_1, \infty)$ , thus we know that  $\left( \tilde{r}(\xi) [\tilde{x}'(\xi)]^{\gamma_1} \right)'$  is eventually of one sign. For  $\xi_2 > \xi_1$  is sufficiently large, we claim  $\left( \tilde{r}(\xi) [\tilde{x}'(\xi)]^{\gamma_1} \right)' > 0$  on  $[\xi_2, \infty)$ . Otherwise, assume that there exists a sufficiently large  $\xi_3 > \xi_2$  such that  $\left( \tilde{r}(\xi) [\tilde{x}'(\xi)]^{\gamma_1} \right)' < 0$  on  $[\xi_3, \infty)$ . Thus,  $\tilde{r}(\xi) [\tilde{x}'(\xi)]^{\gamma_1}$  is strictly decreasing on  $[\xi_3, \infty)$ , and we get that

$$\left. \begin{aligned} & \tilde{r}(\xi) [\tilde{x}'(\xi)]^{\gamma_1} - \tilde{r}(\xi_3) [\tilde{x}'(\xi_3)]^{\gamma_1} \\ & = \int_{\xi_3}^{\xi} \frac{\tilde{a}^{1/\gamma_2}(s) \left( \tilde{r}(s) [\tilde{x}'(s)]^{\gamma_1} \right)'}{\tilde{a}^{1/\gamma_2}(s)} ds \\ & \leq \tilde{a}^{1/\gamma_2}(\xi_3) \left( \tilde{r}(\xi_3) [\tilde{x}'(\xi_3)]^{\gamma_1} \right)' \int_{\xi_3}^{\xi} \frac{1}{\tilde{a}^{1/\gamma_2}(s)} ds \end{aligned} \right\}$$

$$\left. \begin{aligned} & \tilde{r}(\xi) [\tilde{x}'(\xi)]^{\gamma_1} \leq \tilde{r}(\xi_3) \tilde{x}'(\xi_3) \\ & + \tilde{a}^{1/\gamma_2}(\xi_3) \left( \tilde{r}(\xi_3) [\tilde{x}'(\xi_3)]^{\gamma_1} \right)' \int_{\xi_3}^{\xi} \frac{1}{\tilde{a}^{1/\gamma_2}(s)} ds \end{aligned} \right\}$$

By (2.1), we have  $\lim_{\xi \rightarrow \infty} \tilde{r}(\xi) [\tilde{x}'(\xi)]^{\gamma_1} = -\infty$ . So there exists a sufficiently large  $\xi_4 > \xi_3$  such that  $\tilde{x}'(\xi) < 0$ ,  $\xi \in [\xi_4, \infty)$ . Then, we have

$$\begin{aligned} \tilde{x}(\xi) - \tilde{x}(\xi_4) &= \int_{\xi_4}^{\xi} \tilde{x}'(s) ds = \int_{\xi_4}^{\xi} \frac{\tilde{r}^{1/\gamma_1}(s)}{\tilde{r}^{1/\gamma_1}(s)} \tilde{x}'(s) ds \\ &\leq \tilde{r}^{1/\gamma_1}(\xi_4) \tilde{x}'(\xi_4) \int_{\xi_4}^{\xi} \frac{1}{\tilde{r}^{1/\gamma_1}(s)} ds \end{aligned}$$

and so,

$$\tilde{x}(\xi) \leq \tilde{r}^{1/\gamma_1}(\xi_4) \tilde{x}'(\xi_4) \int_{\xi_4}^{\xi} \frac{1}{\tilde{r}^{1/\gamma_1}(s)} ds$$

By (2.2), we deduce that  $\lim_{\xi \rightarrow \infty} \tilde{x}(\xi) = -\infty$ , which contradicts the fact that  $\tilde{x}(\xi)$  is an eventually positive solution of (2.4). Thus,

$(\tilde{r}(\xi)[\tilde{x}'(\xi)]^{\gamma_1})' > 0$  on  $[\xi_2, \infty)$ , and then  $D_t^\alpha (r(t)[D_t^\alpha x(t)]^{\gamma_1}) > 0$  on  $[t_2, \infty)$ . So,  $D_t^\alpha x(t) = \tilde{x}'(\xi)$  is eventually of one sign. Now we assume  $\tilde{x}'(\xi) < 0$  on  $[\xi_5, \infty)$  where  $\xi_5 > \xi_4$  is sufficiently large. Since  $\tilde{x}(\xi) > 0$ , we have  $\lim_{\xi \rightarrow \infty} \tilde{x}(\xi) = \beta \geq 0$ . We claim  $\beta = 0$ . Otherwise, assume  $\beta > 0$ . Then  $\tilde{x}(\xi) \geq \beta$  on  $[\xi_5, \infty)$ ,  $f(x(\xi)) \geq k.x(\xi) > k\beta \geq M$  for  $M \in \mathbb{R}_+$  and by (2.5) we have

$$\left[ \tilde{a}(\xi) \left( (\tilde{r}(\xi)[\tilde{x}'(\xi)]^{\gamma_1})' \right)^{\gamma_2} \right] = -\tilde{q}(\xi) f(\tilde{x}(\xi)) \leq -\tilde{q}(\xi) M$$

Substituting  $\xi$  with  $s$  in above the inequality, and integrating it with respect to  $s$  from  $\xi$  to  $\infty$  yields

$$-\tilde{a}(\xi) \left( (\tilde{r}(\xi)[\tilde{x}'(\xi)]^{\gamma_1})' \right)^{\gamma_2} < -M \int_{\xi}^{\infty} \tilde{q}(s) ds$$

which means

$$(\tilde{r}(\xi)[\tilde{x}'(\xi)]^{\gamma_1})' > \left[ M \frac{1}{\tilde{a}(\xi)} \int_{\xi}^{\infty} \tilde{q}(s) ds \right]^{1/\gamma_2} \quad (2.6)$$

substituting  $\xi$  with  $\tau$  in (2.6), and integrating it with respect to  $\tau$  from  $\xi$  to  $\infty$  yields

$$-\tilde{r}(\xi)[\tilde{x}'(\xi)]^{\gamma_1} > M^{1/\gamma_2} \int_{\xi}^{\infty} \left[ \frac{1}{\tilde{a}(\tau)} \int_{\tau}^{\infty} \tilde{q}(s) ds \right]^{1/\gamma_2} d\tau$$

That is,

$$\tilde{x}'(\xi) < \left[ -M^{1/\gamma_2} \frac{1}{\tilde{r}(\xi)} \int_{\xi}^{\infty} \left[ \frac{1}{\tilde{a}(\tau)} \int_{\tau}^{\infty} \tilde{q}(s) ds \right]^{1/\gamma_2} d\tau \right]^{1/\gamma_1}$$

substituting  $\xi$  with  $\zeta$  in above the inequality, and integrating it with respect to  $\zeta$  from  $\xi_5$  to  $\xi$  yields

$$\left. \begin{aligned} \tilde{x}(\xi) &< \tilde{x}(\xi_5) \\ -M^{1/\gamma_1\gamma_2} \int_{\xi_5}^{\xi} \left[ \frac{1}{\tilde{r}(\zeta)} \int_{\zeta}^{\infty} \left[ \frac{1}{\tilde{a}(\tau)} \int_{\tau}^{\infty} \tilde{q}(s) ds \right]^{1/\gamma_2} d\tau \right]^{1/\gamma_1} d\zeta \end{aligned} \right\}$$

By (2.3), we have  $\lim_{t \rightarrow \infty} \tilde{x}(\xi) = -\infty$ , which causes a contradiction. So, the proof is complete.

**Lemma 2. 2.** Assume that  $x(t)$  is an eventually positive solution of (1) such that  $D_t^\alpha (r(t)[D_t^\alpha x(t)]^{\gamma_1}) > 0$ ,  $D_t^\alpha x(t) > 0$  on  $[t_1, \infty)$ , where  $t_1 > t_0$  is sufficiently large. Then, for  $t \geq t_1$ , we have

$$D_t^\alpha x(t) \geq \frac{a^{1/\gamma_1\gamma_2}(t) \left[ D_t^\alpha (r(t)[D_t^\alpha x(t)]^{\gamma_1}) \right]^{1/\gamma_1} \delta_1^{1/\gamma_1}(t, t_1)}{r^{1/\gamma_1}(t)}$$

**Proof.** Assume that  $x$  is an eventually positive solution of (1). So, by (2.5), we obtain that  $\tilde{a}(\xi) \left( (\tilde{r}(\xi)[\tilde{x}'(\xi)]^{\gamma_1})' \right)^{\gamma_2}$  is strictly decreasing on  $[\xi_1, \infty)$ . Then,

$$\begin{aligned} \tilde{r}(\xi)[\tilde{x}'(\xi)]^{\gamma_1} &\geq \tilde{r}(\xi)[\tilde{x}'(\xi)]^{\gamma_1} - \tilde{r}(\xi_1)[\tilde{x}'(\xi_1)]^{\gamma_1} \\ &= \int_{\xi_1}^{\xi} \frac{\tilde{a}^{1/\gamma_2}(s) \left( \tilde{r}(s)[\tilde{x}'(s)]^{\gamma_1} \right)'}{\tilde{a}^{1/\gamma_2}(s)} ds \\ &\geq \tilde{a}^{1/\gamma_2}(\xi) \left( \tilde{r}(\xi)[\tilde{x}'(\xi)]^{\gamma_1} \right)' \int_{\xi_1}^{\xi} \frac{1}{\tilde{a}^{1/\gamma_2}(s)} ds \\ &= \tilde{a}^{1/\gamma_2}(\xi) \left( \tilde{r}(\xi)[\tilde{x}'(\xi)]^{\gamma_1} \right)' \tilde{\delta}_1(\xi, \xi_1) \end{aligned}$$

and so,

$$r(t)[D_t^\alpha x(t)]^{\gamma_1} \geq a^{1/\gamma_2}(t) D_t^\alpha (r(t)[D_t^\alpha x(t)]^{\gamma_1}) \delta_1(t, t_1)$$

multiplying both sides of above the inequality by  $1/r(t)$ , we obtain

$$D_t^\alpha x(t) \geq \frac{a^{1/\gamma_1\gamma_2}(t) \left[ D_t^\alpha (r(t)[D_t^\alpha x(t)]^{\gamma_1}) \right]^{1/\gamma_1} \delta_1^{1/\gamma_1}(t, t_1)}{r^{1/\gamma_1}(t)}$$

So, the proof is complete.

**Lemma 2. 3.** [36]: Assume that  $A$  and  $B$  are nonnegative real numbers. Then,

$$\lambda AB^{\lambda-1} - A^\lambda \leq (\lambda - 1) B^\lambda$$

for all  $\lambda > 1$ .

**Theorem 2. 4.** Assume that (2.1)-(2.3) and  $\gamma_1\gamma_2 = 1$  hold. If there exists  $\varphi \in C^\alpha([t_0, \infty), \mathbb{R}_+)$  such that



$$\left. \begin{aligned} & \int_{\xi_2}^{\xi} \left\{ k\tilde{q}(s)\tilde{\varphi}(s) \right. \\ & \left. - \frac{(2\tilde{\varphi}(s)\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(s,\xi_2)\tilde{\rho}(s) + \tilde{r}^{1/\gamma_1}(s)\tilde{\varphi}'(s))^2}{4\tilde{r}^{1/\gamma_1}(s)\tilde{\varphi}(s)\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(s,\xi_2)} \right. \\ & \left. + \tilde{\varphi}(s)\frac{\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(s,\xi_2)}{\tilde{r}^{1/\gamma_1}(s)}\tilde{\rho}^2(s) - \tilde{\varphi}(s)\tilde{\rho}'(s) \right\} ds \\ & = \infty \end{aligned} \right\} (2.7)$$

where  $k \in \mathbb{R}_+$ ;  $\tilde{\varphi}(\xi) = \varphi(t)$ ; then, every solution of (1) is oscillatory or satisfies  $\lim_{t \rightarrow \infty} x(t) = 0$ .

**Proof.** Suppose the contrary that  $x(t)$  is non-oscillatory solution of (1.1). Then without loss of generality, we may assume that there is a solution  $x(t)$  of (1) such that  $x(t) > 0$  on  $[t_1, \infty)$ , where  $t_1$  is sufficiently large. By Lemma 2. 1, we have  $D_t^\alpha (r(t)D_t^\alpha x(t)) > 0$ ,  $t \in [t_2, \infty)$ , where  $t_2 > t_1$  is sufficiently large, and either  $D_t^\alpha x(t) > 0$  on  $[t_2, \infty)$  or  $\lim_{t \rightarrow \infty} x(t) = 0$ . Then, define the following generalized Riccati function:

$$\omega(t) = \varphi(t) \left\{ \frac{a(t) \left( D_t^\alpha \left( r(t) \left[ D_t^\alpha x(t) \right]^{\gamma_1} \right) \right)^{\gamma_2}}{x(t)} + \rho(t) \right\}$$

For  $t \in [t_2, \infty)$ , we have

$$\left. \begin{aligned} D_t^\alpha \omega(t) &= D_t^\alpha \varphi(t) \frac{a(t) \left( D_t^\alpha \left( r(t) \left[ D_t^\alpha x(t) \right]^{\gamma_1} \right) \right)^{\gamma_2}}{x(t)} \\ &+ D_t^\alpha \varphi(t) \rho(t) + \varphi(t) D_t^\alpha \rho(t) \\ &+ \varphi(t) D_t^\alpha \left\{ \frac{a(t) \left( D_t^\alpha \left( r(t) \left[ D_t^\alpha x(t) \right]^{\gamma_1} \right) \right)^{\gamma_2}}{x(t)} \right\} \end{aligned} \right\}$$

So,

$$\begin{aligned} D_t^\alpha \omega(t) &= D_t^\alpha \varphi(t) \frac{\omega(t)}{\varphi(t)} \\ &- \varphi(t) \frac{q(t)f(x(t))}{x(t)} + \varphi(t) D_t^\alpha \rho(t) \\ &- \varphi(t) \frac{a(t) \left( D_t^\alpha \left( r(t) \left[ D_t^\alpha x(t) \right]^{\gamma_1} \right) \right)^{\gamma_2}}{x^2(t)} D_t^\alpha x(t) \end{aligned}$$

Using Lemma 2.2 and definition of  $f$ , we obtain

$$\begin{aligned} D_t^\alpha \omega(t) &\leq D_t^\alpha \varphi(t) \frac{\omega(t)}{\varphi(t)} \\ &- k\varphi(t)q(t) + \varphi(t) D_t^\alpha \rho(t) \\ &- \varphi(t) \frac{\delta_1^{1/\gamma_1}(t,t_2)}{r^{1/\gamma_1}(t)} \left\{ \frac{\omega(t)}{\varphi(t)} - \rho(t) \right\}^2 \end{aligned}$$

and so,

$$\left. \begin{aligned} D_t^\alpha \omega(t) &\leq \omega(t) \left\{ \frac{D_t^\alpha \varphi(t)}{\varphi(t)} \right. \\ &+ \left. \frac{2\delta_1^{1/\gamma_1}(t,t_2)\rho(t)}{r^{1/\gamma_1}(t)} \right\} \\ &- k\varphi(t)q(t) + \varphi(t) D_t^\alpha \rho(t) \\ &- \frac{\delta_1^{1/\gamma_1}(t,t_2)}{r^{1/\gamma_1}(t)\varphi(t)} \omega^2(t) \\ &- \varphi(t) \frac{\delta_1^{1/\gamma_1}(t,t_2)}{r^{1/\gamma_1}(t)} \rho^2(t) \end{aligned} \right\} (2.8)$$

Setting  $\lambda = 2$ ,  $A = \left( \frac{\delta_1^{1/\gamma_1}(t,t_2)}{\varphi(t)r^{1/\gamma_1}(t)} \right)^{1/2} \omega(t)$ ,

$B = \frac{2\varphi(t)\delta_1^{1/\gamma_1}(t,t_2)\rho(t) + r^{1/\gamma_1}(t)D_t^\alpha \varphi(t)}{2(r^{1/\gamma_1}(t)\varphi(t)\delta_1^{1/\gamma_1}(t,t_2))^{1/2}}$  by a combination of

Lemma 2. 3 and (2.8), we get that

$$\begin{aligned} D_t^\alpha \omega(t) &\leq -kq(t)\varphi(t) + \varphi(t) D_t^\alpha \rho(t) \\ &- \varphi(t) \frac{\delta_1^{1/\gamma_1}(t,t_2)}{r^{1/\gamma_1}(t)} \rho^2(t) \end{aligned} (2.9)$$

$$\begin{aligned} & \frac{\left( 2\varphi(t)\delta_1^{1/\gamma_1}(t,t_2)\rho(t) \right)^2}{\left( +r^{1/\gamma_1}(t)D_t^\alpha \varphi(t) \right)} \\ & + \frac{4r^{1/\gamma_1}(t)\varphi(t)\delta_1^{1/\gamma_1}(t,t_2)}{4r^{1/\gamma_1}(t)\varphi(t)\delta_1^{1/\gamma_1}(t,t_2)} \end{aligned}$$

Now, let  $\omega(t) = \tilde{\omega}(\xi)$ . Then we have  $D_t^\alpha \omega(t) = \tilde{\omega}'(\xi)$  and  $D_t^\alpha \varphi(t) = \tilde{\varphi}'(\xi)$ . Thus (2.9) is transformed into

$$\begin{aligned} \tilde{\omega}'(\xi) &\leq -k\tilde{q}(\xi)\tilde{\varphi}(\xi) + \tilde{\varphi}(\xi)\tilde{\rho}'(\xi) \\ &\quad - \tilde{\varphi}(\xi) \frac{\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(\xi, \xi_2)}{\tilde{r}^{1/\gamma_1}(\xi)} \tilde{\rho}^2(\xi) \\ &\quad + \frac{(2\tilde{\varphi}(\xi)\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(\xi, \xi_2)\tilde{\rho}(\xi) + \tilde{r}^{1/\gamma_1}(\xi)\tilde{\varphi}'(\xi))^2}{4\tilde{r}^{1/\gamma_1}(\xi)\tilde{\varphi}(\xi)\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(\xi, \xi_2)} \end{aligned}$$

Substituting  $\xi$  with  $s$  in above the inequality and integrating two sides of it from  $\xi_2$  to  $\xi$ , we have

$$\left. \begin{aligned} &\int_{\xi_2}^{\xi} \left\{ k\tilde{q}(s)\tilde{\varphi}(s) \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{4} \frac{(2\tilde{\varphi}(s)\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(s, \xi_2)\tilde{\rho}(s) + \tilde{r}^{1/\gamma_1}(s)\tilde{\varphi}'(s))^2}{\tilde{r}^{1/\gamma_1}(s)\tilde{\varphi}(s)\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(s, \xi_2)} \right. \\ &\quad \left. + \tilde{\varphi}(s) \frac{\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(s, \xi_2)}{\tilde{r}^{1/\gamma_1}(s)} \tilde{\rho}^2(s) - \tilde{\varphi}(s)\tilde{\rho}'(s) \right\} ds \\ &\leq \tilde{\omega}(\xi_2) - \tilde{\omega}(\xi) \\ &\leq \tilde{\omega}(\xi_2) \\ &< \infty \end{aligned} \right\}$$

which contradicts (2.7). So, the proof is complete.

**Theorem 2. 5.** Assume that (2.1)-(2.3) and  $\gamma_1\gamma_2 = 1$  hold. If there exists  $\varphi \in C^\alpha([t_0, \infty), \mathbb{R}_+)$ , such that for any sufficiently large  $T \geq \xi_0$  there exists  $a, b, c$  with  $T \leq a < c < b$  satisfying

$$\begin{aligned} &\frac{1}{H(c, a)} \int_a^c H(s, a) \left\{ \begin{aligned} &k\tilde{q}(s)\tilde{\varphi}(s) - \tilde{\varphi}(s)\tilde{\rho}'(s) \\ &+ \tilde{\varphi}(s) \frac{\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(s, \xi_2)}{\tilde{r}^{1/\gamma_1}(s)} \tilde{\rho}^2(s) \end{aligned} \right\} ds \\ &\frac{1}{H(b, c)} \int_c^b H(b, s) \left\{ \begin{aligned} &k\tilde{q}(s)\tilde{\varphi}(s) - \tilde{\varphi}(s)\tilde{\rho}'(s) \\ &+ \tilde{\varphi}(s) \frac{\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(s, \xi_2)}{\tilde{r}^{1/\gamma_1}(s)} \tilde{\rho}^2(s) \end{aligned} \right\} ds \\ &> \frac{1}{H(c, a)} \int_a^c \frac{\tilde{r}^{1/\gamma_1}(s)\tilde{\varphi}(s)}{4\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(s, \xi_2)} \\ &\quad \times \left( h_1(s, a) - \left( \frac{\tilde{\varphi}'(s)}{\tilde{\varphi}(s)} + \frac{2\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(s, \xi_2)\tilde{\rho}(s)}{\tilde{r}^{1/\gamma_1}(s)} \right) \sqrt{H(s, a)} \right)^2 ds \\ &\quad + \frac{1}{H(b, c)} \int_c^b \frac{\tilde{r}^{1/\gamma_1}(s)\tilde{\varphi}(s)}{4\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(s, \xi_2)} \\ &\quad \times \left( h_2(b, s) - \left( \frac{\tilde{\varphi}'(s)}{\tilde{\varphi}(s)} + \frac{2\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(s, \xi_2)\tilde{\rho}(s)}{\tilde{r}^{1/\gamma_1}(s)} \right) \sqrt{H(b, s)} \right)^2 ds \end{aligned}$$

where  $\tilde{\varphi}$  is defined as in Theorem 2. 4. Then, every solution of (1.1) is oscillatory or satisfies  $\lim_{t \rightarrow \infty} x(t) = 0$ .

**Proof.** Suppose the contrary that  $x(t)$  is non-oscillatory solution of (1.1). Then without loss of generality, we may assume that there is a solution  $x(t)$  of (1.1) such that  $x(t) > 0$  on  $[t_1, \infty)$ , where  $t_1$  is sufficiently large. By Lemma 2. 1, we have  $D_t^\alpha \left( r(t) [D_t^\alpha x(t)]^{\gamma_1} \right) > 0$ ,  $t \in [t_2, \infty)$ , where  $t_2 > t_1$  is sufficiently large, and either  $D_t^\alpha x(t) > 0$  on  $[t_2, \infty)$  or  $\lim_{t \rightarrow \infty} x(t) = 0$ . Then (2.8) holds. Let  $\omega(t)$ ,  $\tilde{\omega}(\xi)$  be defined as in Theorem 2. 4. Then we have  $D_t^\alpha \omega(t) = \tilde{\omega}'(\xi)$  and  $D_t^\alpha \varphi(t) = \tilde{\varphi}'(\xi)$ , so

$$\left. \begin{aligned} \tilde{\omega}'(\xi) &\leq \tilde{\omega}(\xi) \left\{ \begin{aligned} &\frac{\tilde{\varphi}'(\xi)}{\tilde{\varphi}(\xi)} \\ &+ \frac{2\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(\xi, \xi_2)\tilde{\rho}(\xi)}{\tilde{r}^{1/\gamma_1}(\xi)} \end{aligned} \right\} \\ &\quad - k\tilde{\varphi}(\xi)\tilde{q}(\xi) + \tilde{\varphi}(\xi)\tilde{\rho}'(\xi) \\ &\quad - \frac{\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(\xi, \xi_2)}{\tilde{r}^{1/\gamma_1}(\xi)\tilde{\varphi}(\xi)} \tilde{\omega}^2(\xi) \\ &\quad - \tilde{\varphi}(\xi) \frac{\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(\xi, \xi_2)}{\tilde{r}^{1/\gamma_1}(\xi)} \tilde{\rho}^2(\xi) \end{aligned} \right\} \quad (2.10)$$

Choosing  $a, b, c$  arbitrary with  $a > b > c$  in  $[\xi_2, \infty)$ . Substituting  $\xi$  with  $s$  and multiplying two sides of (2.10) by  $H(\xi, s)$  and integrating it from  $c$  to  $\xi$ , we get

$$\begin{aligned} &\int_c^\xi H(\xi, s) \left\{ \begin{aligned} &k\tilde{q}(s)\tilde{\varphi}(s) - \tilde{\varphi}(s)\tilde{\rho}'(s) \\ &+ \tilde{\varphi}(s) \frac{\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(s, \xi_2)}{\tilde{r}^{1/\gamma_1}(s)} \tilde{\rho}^2(s) \end{aligned} \right\} ds \\ &\leq - \int_c^\xi H(\xi, s) \tilde{\omega}'(s) ds \\ &\quad + \int_c^\xi H(\xi, s) \left[ \begin{aligned} &\tilde{\omega}(s) \left\{ \frac{\tilde{\varphi}'(s)}{\tilde{\varphi}(s)} + \frac{2\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(s, \xi_2)\tilde{\rho}(s)}{\tilde{r}^{1/\gamma_1}(s)} \right\} \\ &- \frac{\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(s, \xi_2)}{\tilde{r}^{1/\gamma_1}(s)\tilde{\varphi}(s)} \tilde{\omega}^2(s) \end{aligned} \right] ds \end{aligned}$$

Using the method of integration by parts

$$\left. \begin{aligned} & \int_c^\xi H(\xi, s) \left\{ \begin{aligned} & k\tilde{q}(s)\tilde{\varphi}(s) - \tilde{\varphi}(s)\tilde{\rho}'(s) \\ & + \tilde{\varphi}(s) \frac{\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(s, \xi_2)}{\tilde{r}^{1/\gamma_1}(s)} \tilde{\rho}^2(s) \end{aligned} \right\} ds \\ & \leq H(\xi, c)\tilde{\omega}(c) \\ & - \int_c^\xi h_2(\xi, s) \sqrt{H(\xi, s)} \tilde{\omega}(s) ds \\ & + \int_c^\xi H(\xi, s) \left[ \begin{aligned} & \tilde{\omega}(s) \left\{ \frac{\tilde{\varphi}'(s)}{\tilde{\varphi}(s)} + \frac{2\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(s, \xi_2)\tilde{\rho}(s)}{\tilde{r}^{1/\gamma_1}(s)} \right\} \\ & - \frac{\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(s, \xi_2)}{\tilde{r}^{1/\gamma_1}(s)} \tilde{\omega}^2(s) \end{aligned} \right] ds \end{aligned} \right\} \left. \begin{aligned} & \frac{1}{H(b, c)} \int_c^b H(b, s) \left\{ \begin{aligned} & k\tilde{q}(s)\tilde{\varphi}(s) - \tilde{\varphi}(s)\tilde{\rho}'(s) \\ & + \tilde{\varphi}(s) \frac{\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(s, \xi_2)}{\tilde{r}^{1/\gamma_1}(s)} \tilde{\rho}^2(s) \end{aligned} \right\} ds \\ & \leq \tilde{\omega}(c) \\ & + \frac{1}{H(b, c)} \int_c^b \frac{\tilde{r}^{1/\gamma_1}(s)\tilde{\varphi}(s)}{4\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(s, \xi_2)} \\ & \quad \times \left( h_2(b, s) - \left( \frac{\tilde{\varphi}'(s)}{\tilde{\varphi}(s)} + \frac{2\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(s, \xi_2)\tilde{\rho}(s)}{\tilde{r}^{1/\gamma_1}(s)} \right) \sqrt{H(b, s)} \right)^2 ds \end{aligned} \right\}$$

So,

$$\left. \begin{aligned} & \int_c^\xi H(\xi, s) \left\{ \begin{aligned} & k\tilde{q}(s)\tilde{\varphi}(s) - \tilde{\varphi}(s)\tilde{\rho}'(s) \\ & + \tilde{\varphi}(s) \frac{\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(s, \xi_2)}{\tilde{r}^{1/\gamma_1}(s)} \tilde{\rho}^2(s) \end{aligned} \right\} ds \\ & \leq H(\xi, c)\tilde{\omega}(c) \\ & - \int_c^\xi \left[ \begin{aligned} & \left( \frac{\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(s, \xi_2)H(\xi, s)}{\tilde{r}^{1/\gamma_1}(s)\tilde{\varphi}(s)} \right)^{1/2} \tilde{\omega}(s) \\ & - \frac{1}{2} \left( \frac{\tilde{r}^{1/\gamma_1}(s)\tilde{\varphi}(s)}{\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(s, \xi_2)} \right)^{1/2} \\ & \times \left( h_2(\xi, s) - \left( \frac{\tilde{\varphi}'(s)}{\tilde{\varphi}(s)} + \frac{2\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(s, \xi_2)\tilde{\rho}(s)}{\tilde{r}^{1/\gamma_1}(s)} \right) \sqrt{H(\xi, s)} \right) \end{aligned} \right]^2 ds \\ & + \int_c^\xi \frac{\tilde{r}^{1/\gamma_1}(s)\tilde{\varphi}(s)}{4\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(s, \xi_2)} \\ & \times \left( h_2(\xi, s) - \left( \frac{\tilde{\varphi}'(s)}{\tilde{\varphi}(s)} + \frac{2\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(s, \xi_2)\tilde{\rho}(s)}{\tilde{r}^{1/\gamma_1}(s)} \right) \sqrt{H(\xi, s)} \right)^2 ds \\ & \leq H(\xi, c)\tilde{\omega}(c) \\ & + \int_c^\xi \frac{\tilde{r}^{1/\gamma_1}(s)\tilde{\varphi}(s)}{4\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(s, \xi_2)} \\ & \times \left( h_2(\xi, s) - \left( \frac{\tilde{\varphi}'(s)}{\tilde{\varphi}(s)} + \frac{2\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(s, \xi_2)\tilde{\rho}(s)}{\tilde{r}^{1/\gamma_1}(s)} \right) \sqrt{H(\xi, s)} \right)^2 ds \end{aligned} \right\} \left. \begin{aligned} & \int_\xi^c H(s, \xi) \left\{ \begin{aligned} & k\tilde{q}(s)\tilde{\varphi}(s) - \tilde{\varphi}(s)\tilde{\rho}'(s) \\ & + \tilde{\varphi}(s) \frac{\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(s, \xi_2)}{\tilde{r}^{1/\gamma_1}(s)} \tilde{\rho}^2(s) \end{aligned} \right\} ds \\ & \leq -H(c, \xi)\tilde{\omega}(c) \\ & + \int_\xi^c \frac{\tilde{r}^{1/\gamma_1}(s)\tilde{\varphi}(s)}{4\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(s, \xi_2)} \\ & \quad \times \left( h_1(s, \xi) - \left( \frac{\tilde{\varphi}'(s)}{\tilde{\varphi}(s)} + \frac{2\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(s, \xi_2)\tilde{\rho}(s)}{\tilde{r}^{1/\gamma_1}(s)} \right) \sqrt{H(s, \xi)} \right)^2 ds \end{aligned} \right\}$$

Now letting  $\xi \rightarrow a^+$  and dividing both sides by  $H(c, a)$ , we obtain,

$$\left. \begin{aligned} & \frac{1}{H(c, a)} \int_a^c H(s, a) \left\{ \begin{aligned} & k\tilde{q}(s)\tilde{\varphi}(s) - \tilde{\varphi}(s)\tilde{\rho}'(s) \\ & + \tilde{\varphi}(s) \frac{\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(s, \xi_2)}{\tilde{r}^{1/\gamma_1}(s)} \tilde{\rho}^2(s) \end{aligned} \right\} ds \\ & \leq -\tilde{\omega}(c) \\ & + \frac{1}{H(c, a)} \int_a^c \frac{\tilde{r}^{1/\gamma_1}(s)\tilde{\varphi}(s)}{4\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(s, \xi_2)} \\ & \quad \times \left( h_1(s, a) - \left( \frac{\tilde{\varphi}'(s)}{\tilde{\varphi}(s)} + \frac{2\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(s, \xi_2)\tilde{\rho}(s)}{\tilde{r}^{1/\gamma_1}(s)} \right) \sqrt{H(s, a)} \right)^2 ds \end{aligned} \right\}$$

Now letting  $\xi \rightarrow b^-$  and dividing both sides by  $H(b, c)$ , we obtain,

So, we get the inequality

$$\left. \begin{aligned} & \frac{1}{H(c,a)} \int_a^c H(s,a) \left\{ k\tilde{q}(s)\tilde{\varphi}(s) - \tilde{\varphi}(s)\tilde{\rho}'(s) \right. \\ & \left. + \tilde{\varphi}(s) \frac{\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(s,\xi_2)}{\tilde{r}^{1/\gamma_1}(s)} \tilde{\rho}^2(s) \right\} ds \\ & \frac{1}{H(b,c)} \int_c^b H(b,s) \left\{ k\tilde{q}(s)\tilde{\varphi}(s) - \tilde{\varphi}(s)\tilde{\rho}'(s) \right. \\ & \left. + \tilde{\varphi}(s) \frac{\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(s,\xi_2)}{\tilde{r}^{1/\gamma_1}(s)} \tilde{\rho}^2(s) \right\} ds \\ & \leq \frac{1}{H(c,a)} \int_a^c \frac{\tilde{r}^{1/\gamma_1}(s)\tilde{\varphi}(s)}{4\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(s,\xi_2)} \\ & \times \left( h_1(s,a) - \left( \frac{\tilde{\varphi}'(s)}{\tilde{\varphi}(s)} + \frac{2\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(s,\xi_2)\tilde{\rho}(s)}{\tilde{r}^{1/\gamma_1}(s)} \right) \sqrt{H(s,a)} \right)^2 ds \\ & + \frac{1}{H(b,c)} \int_c^b \frac{\tilde{r}^{1/\gamma_1}(s)\tilde{\varphi}(s)}{4\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(s,\xi_2)} \\ & \times \left( h_2(b,s) - \left( \frac{\tilde{\varphi}'(s)}{\tilde{\varphi}(s)} + \frac{2\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(s,\xi_2)\tilde{\rho}(s)}{\tilde{r}^{1/\gamma_1}(s)} \right) \sqrt{H(b,s)} \right)^2 ds \end{aligned} \right\}$$

This is a contradiction. Thus, the proof is complete.

**Theorem 2. 6.** Assume that (2.1)-(2.3),  $\gamma_1\gamma_2 = 1$  hold and there exists a function  $G \in C([\xi_0, \infty), \mathbb{R})$  such that  $G(\xi, \xi) = 0$ , for  $\xi \geq \xi_0$ ,  $G(\xi, s) \geq 0$  for  $\xi > s \geq \xi_0$  and  $G$  has non-positive continuous partial derivative  $G'_s(\xi, s)$ . If  $\tilde{\varphi}$  is defined as in Theorem 2. 4 and

$$\left. \begin{aligned} & \limsup_{\xi \rightarrow \infty} \frac{1}{G(\xi, \xi_0)} \int_{\xi_0}^{\xi} G(\xi, s) \left\{ k\tilde{q}(s)\tilde{\varphi}(s) \right. \\ & \left. - \tilde{\varphi}(s)\tilde{\rho}'(s) - \tilde{\varphi}(s) \frac{\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(s,\xi_2)}{\tilde{r}^{1/\gamma_1}(s)} \tilde{\rho}^2(s) \right. \\ & \left. - \frac{(2\tilde{\varphi}(s)\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(s,\xi_2)\tilde{\rho}(s) + \tilde{r}^{1/\gamma_1}(s)\tilde{\varphi}'(s))^2}{4\tilde{r}^{1/\gamma_1}(s)\tilde{\varphi}(s)\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(s,\xi_2)} \right\} ds = \infty \end{aligned} \right\}$$

Then every solution of (1.1) is oscillatory or satisfies  $\lim_{t \rightarrow \infty} x(t) = 0$ .

**Proof.** Suppose the contrary that  $x(t)$  is non-oscillatory solution of (1.1). Then without loss of generality, we may assume that there is a solution  $x(t)$  of (1.1) such that  $x(t) > 0$  on  $[t_1, \infty)$ , where  $t_1$  is sufficiently large. By Lemma 2. 1, we have  $D_t^\alpha (r(t)[D_t^\alpha x(t)]^{\gamma_1}) > 0$ ,  $t \in [t_2, \infty)$ , where  $t_2 > t_1$  is sufficiently large, and either  $D_t^\alpha x(t) > 0$  on  $[t_2, \infty)$  or  $\lim_{t \rightarrow \infty} x(t) = 0$ . Then (2.9) holds.

Let  $\omega(t) = \tilde{\omega}(\xi)$ . Then we have  $D_t^\alpha \omega(t) = \tilde{\omega}'(\xi)$  and  $D_t^\alpha \varphi(t) = \tilde{\varphi}'(\xi)$ , so

$$\begin{aligned} \tilde{\omega}'(\xi) & \leq -k\tilde{q}(\xi)\tilde{\varphi}(\xi) + \tilde{\varphi}(\xi)\tilde{\rho}'(\xi) \\ & \quad - \tilde{\varphi}(\xi) \frac{\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(\xi, \xi_2)}{\tilde{r}^{1/\gamma_1}(\xi)} \tilde{\rho}^2(\xi) \\ & \quad + \frac{(2\tilde{\varphi}(\xi)\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(\xi, \xi_2)\tilde{\rho}(\xi) + \tilde{r}^{1/\gamma_1}(\xi)\tilde{\varphi}'(\xi))^2}{4\tilde{r}^{1/\gamma_1}(\xi)\tilde{\varphi}(\xi)\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(\xi, \xi_2)} \end{aligned}$$

Substituting  $\xi$  with  $s$  in above the inequality and multiplying two sides of it by  $G(\xi, s)$  and integrating it from  $\xi_2$  to  $\xi$ , we get

$$\begin{aligned} & \int_{\xi_2}^{\xi} G(\xi, s) \left\{ k\tilde{q}(s)\tilde{\varphi}(s) - \tilde{\varphi}(s)\tilde{\rho}'(s) \right. \\ & \left. - \tilde{\varphi}(s) \frac{\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(s,\xi_2)}{\tilde{r}^{1/\gamma_1}(s)} \tilde{\rho}^2(s) \right. \\ & \left. - \frac{1}{4} \frac{(2\tilde{\varphi}(s)\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(s,\xi_2)\tilde{\rho}(s) + \tilde{r}^{1/\gamma_1}(s)\tilde{\varphi}'(s))^2}{\tilde{r}^{1/\gamma_1}(s)\tilde{\varphi}(s)\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(s,\xi_2)} \right\} ds \\ & \leq - \int_{\xi_2}^{\xi} G(\xi, s) \tilde{\omega}'(s) ds \end{aligned}$$

$$\left. \begin{aligned} I & = \int_{\xi_0}^{\xi} G(\xi, s) \left\{ k\tilde{q}(s)\tilde{\varphi}(s) - \tilde{\varphi}(s)\tilde{\rho}'(s) \right. \\ & \left. - \tilde{\varphi}(s) \frac{\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(s,\xi_2)}{\tilde{r}^{1/\gamma_1}(s)} \tilde{\rho}^2(s) \right. \\ & \left. - \frac{1}{4} \frac{(2\tilde{\varphi}(s)\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(s,\xi_2)\tilde{\rho}(s) + \tilde{r}^{1/\gamma_1}(s)\tilde{\varphi}'(s))^2}{\tilde{r}^{1/\gamma_1}(s)\tilde{\varphi}(s)\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(s,\xi_2)} \right\} ds \end{aligned} \right\}$$

$$\begin{aligned} & \leq G(\xi, \xi_2) \tilde{\omega}(\xi_2) + \int_{\xi_2}^{\xi} G'_s(\xi, s) \tilde{\omega}(s) \Delta s \\ & \leq G(\xi, \xi_2) \tilde{\omega}(\xi_2) \\ & \leq G(\xi, \xi_0) \tilde{\omega}(\xi_2) \end{aligned}$$

Then,

$$I = \int_{\xi_0}^{\xi_2} G(\xi, s) \left\{ k\tilde{q}(s)\tilde{\varphi}(s) - \tilde{\varphi}(s)\tilde{\rho}'(s) - \tilde{\varphi}(s) \frac{\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(s, \xi_2)}{\tilde{r}^{1/\gamma_1}(s)} \tilde{\rho}^2(s) - \frac{1}{4} \frac{(2\tilde{\varphi}(s)\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(s, \xi_2)\tilde{\rho}(s) + \tilde{r}^{1/\gamma_1}(s)\tilde{\varphi}'(s))^2}{\tilde{r}^{1/\gamma_1}(s)\tilde{\varphi}(s)\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(s, \xi_2)} \right\} ds + \int_{\xi_2}^{\xi} G(\xi, s) \left\{ k\tilde{q}(s)\tilde{\varphi}(s) - \tilde{\varphi}(s)\tilde{\rho}'(s) - \tilde{\varphi}(s) \frac{\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(s, \xi_2)}{\tilde{r}^{1/\gamma_1}(s)} \tilde{\rho}^2(s) - \frac{1}{4} \frac{(2\tilde{\varphi}(s)\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(s, \xi_2)\tilde{\rho}(s) + \tilde{r}^{1/\gamma_1}(s)\tilde{\varphi}'(s))^2}{\tilde{r}^{1/\gamma_1}(s)\tilde{\varphi}(s)\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(s, \xi_2)} \right\} ds$$

**Corollary 2. 7.** Under the conditions of Theorem 2. 6, if

$$\limsup_{\xi \rightarrow \infty} \frac{1}{(\xi - \xi_0)^\lambda} \int_{\xi_0}^{\xi} (\xi - s)^\lambda \left\{ k\tilde{q}(s)\tilde{\varphi}(s) - \tilde{\varphi}(s)\tilde{\rho}'(s) - \tilde{\varphi}(s) \frac{\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(s, \xi_2)}{\tilde{r}^{1/\gamma_1}(s)} \tilde{\rho}^2(s) - \frac{1}{4} \frac{(2\tilde{\varphi}(s)\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(s, \xi_2)\tilde{\rho}(s) + \tilde{r}^{1/\gamma_1}(s)\tilde{\varphi}'(s))^2}{\tilde{r}^{1/\gamma_1}(s)\tilde{\varphi}(s)\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(s, \xi_2)} \right\} ds = \infty$$

Then, every solution of (1.1) is oscillatory or satisfies  $\lim_{t \rightarrow \infty} x(t) = 0$ .

**Corollary 2. 8.** Under the conditions of Theorem 2. 6, if

$$I \leq G(\xi, \xi_0)\tilde{\omega}(\xi_2) + G(\xi, \xi_0) \int_{\xi_2}^{\xi} \left\{ k\tilde{q}(s)\tilde{\varphi}(s) - \tilde{\varphi}(s)\tilde{\rho}'(s) - \tilde{\varphi}(s) \frac{\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(s, \xi_2)}{\tilde{r}^{1/\gamma_1}(s)} \tilde{\rho}^2(s) - \frac{1}{4} \frac{(2\tilde{\varphi}(s)\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(s, \xi_2)\tilde{\rho}(s) + \tilde{r}^{1/\gamma_1}(s)\tilde{\varphi}'(s))^2}{\tilde{r}^{1/\gamma_1}(s)\tilde{\varphi}(s)\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(s, \xi_2)} \right\} ds$$

$$\limsup_{\xi \rightarrow \infty} \frac{1}{\ln(\xi) - \ln(\xi_0)} \int_{\xi_0}^{\xi} (\ln(\xi) - \ln(s)) \left\{ k\tilde{q}(s)\tilde{\varphi}(s) - \tilde{\varphi}(s)\tilde{\rho}'(s) - \tilde{\varphi}(s) \frac{\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(s, \xi_2)}{\tilde{r}^{1/\gamma_1}(s)} \tilde{\rho}^2(s) - \frac{1}{4} \frac{(2\tilde{\varphi}(s)\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(s, \xi_2)\tilde{\rho}(s) + \tilde{r}^{1/\gamma_1}(s)\tilde{\varphi}'(s))^2}{\tilde{r}^{1/\gamma_1}(s)\tilde{\varphi}(s)\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(s, \xi_2)} \right\} ds = \infty$$

Then, every solution of (1.1) is oscillatory or satisfies  $\lim_{t \rightarrow \infty} x(t) = 0$ .

Thus, we get

$$\limsup_{\xi \rightarrow \infty} \frac{1}{G(\xi, \xi_0)} I \leq \tilde{\omega}(\xi_2) + \int_{\xi_2}^{\xi} \left\{ k\tilde{q}(s)\tilde{\varphi}(s) - \tilde{\varphi}(s)\tilde{\rho}'(s) - \tilde{\varphi}(s) \frac{\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(s, \xi_2)}{\tilde{r}^{1/\gamma_1}(s)} \tilde{\rho}^2(s) - \frac{1}{4} \frac{(2\tilde{\varphi}(s)\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(s, \xi_2)\tilde{\rho}(s) + \tilde{r}^{1/\gamma_1}(s)\tilde{\varphi}'(s))^2}{\tilde{r}^{1/\gamma_1}(s)\tilde{\varphi}(s)\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(s, \xi_2)} \right\} ds \leq \tilde{\omega}(\xi_2) < \infty$$

This is a contradiction. So, the proof is complete.

From the Theorems, one can derive a lot of oscillation criteria. For instance, consider  $G(\xi, s) = (\xi - s)^\lambda$ , or  $G(\xi, s) = \ln(\frac{\xi}{s})$  in the Theorem 2. 6. Then, we have the following results.

### 3. APPLICATIONS

**Example 3. 1.** Consider the fractional differential equation,

$$D_t^{1/3} \left[ t^{1/5} \left( D_t^{1/3} \left[ D_t^{1/3} x(t) \right]^{5/3} \right)^{3/5} \right] + t^{-2/3} x(t) (1 + \sin^2(x(t))) = 0 \tag{3.1}$$

for  $t \geq 3$ . This corresponds to (1.1) with  $t_0 = 3$ ,  $\alpha = \frac{1}{3}$ ,  $\gamma_1 = \frac{5}{3}$ ,  $\gamma_2 = \frac{3}{5}$ ,  $a(t) = t^{1/5}$ ,  $r(t) = 1$ ,  $q(t) = t^{-2/3}$  and  $f(x) = x(1 + \sin^2 x)$ . So,  $f(x)/x = 1 + \sin^2 x \geq 1 = k$ ,  $\xi_0 = 3^{1/3} / \Gamma(4/3)$ ,  $\tilde{a}(\xi) = (\xi \Gamma(4/3))^{3/5}$ ,  $\tilde{q}(\xi) = (\xi \Gamma(4/3))^{-2}$ . So,

$$\begin{aligned} \tilde{\delta}_1(\xi, \xi_2) &= \int_{\xi_2}^{\xi} 1/\tilde{a}^{1/\gamma_2}(s) ds \\ &= [\Gamma(4/3)]^{-1} \int_{\xi_2}^{\xi} \frac{1}{s} ds \\ &= [\Gamma(4/3)]^{-1} (\ln(\xi) - \ln(\xi_2)) \end{aligned}$$

which implies  $\lim_{\xi \rightarrow \infty} \tilde{\delta}_1(\xi, \xi_2) = \infty$ , and so, (2.1) holds. Then, there exists a sufficiently large  $T > \xi_2$  such that  $\tilde{\delta}_1(\xi, \xi_2) > 1$  on  $[T, \infty)$ . In (2.2),

$$\int_{\xi_0}^{\infty} \frac{1}{r^{1/\gamma_1}(s)} ds = \int_{\xi_0}^{\infty} ds = \infty$$

In (2.3),

$$\begin{aligned} &\int_{\xi_0}^{\infty} \left[ \frac{1}{\tilde{r}(\zeta)} \int_{\zeta}^{\infty} \left[ \frac{1}{\tilde{a}(\tau)} \int_{\tau}^{\infty} \tilde{q}(s) ds \right]^{1/\gamma_2} d\tau \right]^{1/\gamma_1} d\zeta \\ &= [\Gamma(4/3)]^{-13/5} \int_{\xi_0}^{\infty} \left[ \int_{\zeta}^{\infty} \left[ \frac{1}{\tau^{3/5}} \int_{\tau}^{\infty} s^{-2} ds \right]^{5/3} d\tau \right]^{3/5} d\zeta \\ &= -[\Gamma(4/3)]^{-7/5} \int_{\xi_0}^{\infty} \left[ \int_{\zeta}^{\infty} \tau^{-8/3} d\tau \right]^{3/5} d\zeta \\ &= (3/5)^{3/5} [\Gamma(4/3)]^{-7/5} \int_{\xi_0}^{\infty} \zeta^{-1} d\zeta \\ &= \infty \end{aligned}$$

Letting  $\tilde{\varphi}(\xi) = \xi$  and  $\tilde{\rho}(\xi) = 0$  in Theorem 2.4,

$$\begin{aligned} &\int_{\xi_0}^{\infty} \left\{ k\tilde{q}(s)\tilde{\varphi}(s) - \frac{1}{4} \frac{\tilde{r}^{1/\gamma_1}(s) [\tilde{\varphi}'(s)]^2}{\tilde{\varphi}(s)\tilde{\delta}_1^{1/\gamma_1}(s, \xi_2)} \right\} ds \\ &= \int_{\xi_0}^T \left[ (\Gamma(4/3))^{-2} - \frac{1}{4\tilde{\delta}_1^{3/5}(s, \xi_2)} \right] \frac{1}{s} ds \\ &+ \int_T^{\infty} \left[ (\Gamma(4/3))^{-2} - \frac{1}{4\tilde{\delta}_1^{3/5}(s, \xi_2)} \right] \frac{1}{s} ds \\ &\geq \int_{\xi_0}^T \left[ (\Gamma(4/3))^{-2} - \frac{1}{4\tilde{\delta}_1^{3/5}(s, \xi_2)} \right] \frac{1}{s} ds \\ &+ \int_T^{\infty} \left[ (\Gamma(4/3))^{-2} - \frac{1}{4} \right] \frac{1}{s} ds \\ &= \infty \end{aligned}$$

So, (3.1) is oscillatory by Theorem 2. 4.

**Example 3. 2.** Consider the fractional differential equation,

$$\left. \begin{aligned} &D_t^{1/7} \left[ t^{3/7} \left( D_t^{1/7} \left[ t^{1/21} \left( D_t^{1/7} x(t) \right)^{1/3} \right]^3 \right) \right] \\ &+ t^{-3/7} (\Gamma(8/7))^3 \exp(x^2(t)) x(t) = 0 \end{aligned} \right\} \quad (3.2)$$

for  $t \geq 2$ . This corresponds to (1.1) with  $t_0 = 2$ ,  $\alpha = \frac{1}{7}$ ,  $\gamma_1 = \frac{1}{3}$ ,  $\gamma_2 = 3$ ,  $a(t) = t^{3/7}$ ,  $r(t) = t^{-1/21}$ ,  $q(t) = t^{-3/7} (\Gamma(8/7))^3$  and  $f(x) = \exp(x^2)x$ . So,  $f(x)/x \geq 1 = k$ ,  $\xi_0 = 2^{1/7} / \Gamma(8/7)$ ,  $\tilde{a}(\xi) = (\xi\Gamma(8/7))^3$ ,  $\tilde{r}(\xi) = (\xi\Gamma(8/7))^{-13}$ ,  $\tilde{q}(\xi) = \xi^{-3}$ . So,

$$\begin{aligned} \tilde{\delta}_1(\xi, \xi_2) &= \int_{\xi_2}^{\xi} 1/\tilde{a}^{1/\gamma_2}(s) ds \\ &= [\Gamma(8/7)]^{-1} \int_{\xi_2}^{\xi} s^{-1} ds \\ &= [\Gamma(8/7)]^{-1} (\ln(\xi) - \ln(\xi_2)) \end{aligned}$$

which implies  $\lim_{\xi \rightarrow \infty} \tilde{\delta}_1(\xi, \xi_2) = \infty$  and so (2.1) holds. Then, there exists a sufficiently large  $T > \xi_2$  such that  $\tilde{\delta}_1(\xi, \xi_2) > 1$  on  $[T, \infty)$ . In (2.2),

$$\int_{\xi_0}^{\infty} \frac{1}{\tilde{r}^{1/\gamma_1}(s)} ds = [\Gamma(8/7)] \int_{\xi_0}^{\infty} s ds = \infty$$

In (2.3),

$$\begin{aligned} &\int_{\xi_0}^{\infty} \left[ \frac{1}{\tilde{r}(\zeta)} \int_{\zeta}^{\infty} \left[ \frac{1}{\tilde{a}(\tau)} \int_{\tau}^{\infty} \tilde{q}(s) ds \right]^{1/\gamma_2} d\tau \right]^{1/\gamma_1} d\zeta \\ &= [\Gamma(8/7)]^{-8/3} \int_{\xi_0}^{\infty} \left[ \frac{1}{\zeta^{-1/3}} \int_{\zeta}^{\infty} \left[ \frac{1}{\tau^3} \int_{\tau}^{\infty} s^{-3} ds \right]^{1/3} d\tau \right]^3 d\zeta \\ &= -\frac{[\Gamma(8/7)]^{-10/3}}{2} \int_{\xi_0}^{\infty} \left[ \frac{1}{\zeta^{1/3}} \int_{\zeta}^{\infty} \tau^{-5/3} d\tau \right]^3 d\zeta \\ &= 3 \frac{[\Gamma(8/7)]^{-10/3}}{4} \int_{\xi_0}^{\infty} \zeta^{-1} d\zeta \\ &= \infty \end{aligned}$$

Letting  $\tilde{\varphi}(\xi) = s^2$ ,  $\lambda = 1$  and  $\tilde{\rho}(\xi) = 0$  in Corollary 2. 7, we have

$$A = \limsup_{\xi \rightarrow \infty} \frac{1}{(\xi - \xi_0)} \int_{\xi_0}^{\xi} (\xi - s) \left[ s^{-1} - \frac{(s\Gamma(8/7))^{-1}}{\tilde{\delta}_1^3(s, \xi_2)} \right] ds$$

$$= \limsup_{\xi \rightarrow \infty} \frac{1}{(\xi - \xi_0)} \int_{\xi_0}^{\xi} (\xi - s) \left[ 1 - \frac{1}{\Gamma(8/7)} \frac{1}{\tilde{\delta}_1^3(s, \xi_2)} \right] \frac{1}{s} ds \quad [3]$$

$$A = \limsup_{\xi \rightarrow \infty} \frac{1}{(\xi - \xi_0)} \left\{ \int_{\xi_0}^T (\xi - s) \left[ 1 - \frac{1}{\Gamma(8/7)} \frac{1}{\tilde{\delta}_1^3(s, \xi_2)} \right] \frac{1}{s} ds + \int_T^{\xi} (\xi - s) \left[ 1 - \frac{1}{\Gamma(8/7)} \frac{1}{\tilde{\delta}_1^3(s, \xi_2)} \right] \frac{1}{s} ds \right\}$$

$$\geq \limsup_{\xi \rightarrow \infty} \frac{1}{(\xi - \xi_0)} \left\{ \int_{\xi_0}^T (\xi - s) \left[ 1 - \frac{1}{\Gamma(8/7)} \frac{1}{\tilde{\delta}_1^3(s, \xi_2)} \right] \frac{1}{s} ds + \int_T^{\xi} (\xi - s) \left[ 1 - \frac{1}{\Gamma(8/7)} \right] \frac{1}{s} ds \right\}$$

$$= \infty$$

So, we deduce that (3.2) is oscillatory by Corollary 2. 7.

#### 4. CONCLUSION

In this paper, we are concerned with the oscillation for a kind of fractional differential equations. The fractional differential equation is defined in the sense of the modified Riemann-Liouville fractional derivative. By use of the properties of the fractional derivative, we consider a variable transformation that the fractional differential equations are converted into another differential equation of integer order. Then, some oscillation criteria for the equation (1.1) are established. Finally, we give some examples to illustrate the main results.

#### REFERENCES

[1] S. Das, "Functional Fractional Calculus for System Identification and Controls", Springer, New York 2008.

[2] K. Diethelm, A. Freed, On the solution of nonlinear fractional order differential equations used in the modeling of viscoplasticity, In: Keil, F, Mackens, W, Vob, H, Werther, J (eds.) Scientific Computing in Chemical Engineering II:

Computational Fluid Dynamics, Reaction Engineering and Molecular Properties, pp. 217-224. Springer, Heidelberg 1999.

[3] R. Metzler, W. Schick, H. Kilian, T. Nonnenmacher, "Relaxation in filled polymers: a fractional calculus approach", *J. Chem. Phys.* 103, 7180-7186, 1995.

[4] K. Diethelm, "The Analysis of Fractional Differential Equations", Springer, Berlin 2010.

[5] K. Miller, B. Ross, "An Introduction to the Fractional Calculus and Fractional Differential Equations", Wiley, New York 1993.

[6] I. Podlubny, "Fractional Differential Equations", Academic Press, San Diego 1999.

[7] A. Kilbas, H. Srivastava, J. Trujillo, "Theory and Applications of Fractional Differential Equations", Elsevier, Amsterdam 2006.

[8] S. Sun, Y. Zhao, Z. Han, Y. Li, "The existence of solutions for boundary value problem of fractional hybrid differential equations", *Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation*, 17(12), 4961--4967, 2012.

[9] M. Muslim, "Existence and approximation of solutions to fractional differential equations", *Math. Comput. Model.* 49, 1164-1172, 2009.

[10] A. Saadatmandi, M. Dehghan, "A new operational matrix for solving fractional-order differential equations", *Comput. Math. Appl.* 59, 1326-1336, 2010.

[11] J. Trigeassou, N. Maamri, J. Sabatier, A. Oustaloup, "A Lyapunov approach to the stability of fractional differential equations", *Signal Process.* 91, 437-445, 2011.


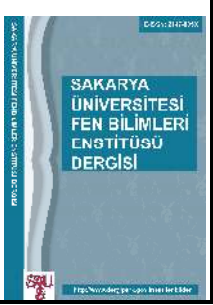
[12] W. Deng, "Smoothness and stability of the solutions for nonlinear fractional differential equations". *Nonlinear Anal.* 72, 1768-1777, 2010.

[13] S. Ogrekci, Generalized Taylor Series Method for Solving Nonlinear Fractional Differential Equations with Modified Riemann-Liouville Derivative, *Advances in Mathematical Physics*, 2015, 1-10, 2015.

[14] S. Grace, R. Agarwal, P. Wong, A. Zafer, "On the oscillation of fractional differential

- equations", *Fractional Calculus and Applied Analysis*, 15(2), 222-231, 2012.
- [15] N. Parhi, "Oscillation and non-oscillation of solutions of second order difference equations involving generalized difference", *Appl. Math. Comput.* 218(2011), 458--468, 2011.
- [16] W. N. Li, "Forced oscillation criteria for a class of fractional partial differential equations with damping term", *Mathematical Problems in Engineering*, 2015, 2015.
- [17] P. Prakash, S. Harikrishnan, "Oscillation of solutions of impulsive vector hyperbolic differential equations with delays", *Appl. Anal.* 91, 459--473, 2012.
- [18] M. R. Sagayaraj, A. G. M. Selvam, M. P. Loganathan, "Oscillation criteria for a class of discrete nonlinear fractional equations", *Bull. Soc. Math. Serv. Stand.*, 3, 27--35, 2014.
- [19] A. Secer, H. Adiguzel, "Oscillation of solutions for a class of nonlinear fractional difference equations", *The Journal of Nonlinear Science and Applications (JNSA)*, 9(11), 5862-5869, 2016.
- [20] W. N. Li, "Oscillation results for certain forced fractional difference equations with damping term", *Advances in Difference Equations*, 1, 1-9, 2016.
- [21] S. Oğrekci, "New interval oscillation criteria for second-order functional differential equations with nonlinear damping", *Open Mathematics*, 13, 239-246, 2015.
- [22] Y. Sun, Q. Kong, "Interval criteria for forced oscillation with nonlinearities given by Riemann-Stieltjes integrals", *Comput. Math. Appl.* 62, 243--252, 2011.
- [23] S. R. Grace, J. R. Graef, and M. A. El-Beltagy, "On the oscillation of third order neutral delay dynamic equations on time scales", *Computers and Mathematics with Applications*, 63(4), 775--782, 2012.
- [24] R. P. Agarwal, M. Bohner, and S. H. Saker, "Oscillation of second order delay dynamic equations", *Canadian Applied Mathematics Quarterly*, 13(1), 1--18, 2005.
- [25] B. Zheng, "Oscillation for a class of nonlinear fractional differential equations with damping term", *Journal of Advanced Mathematical Studies* 6.1, 107-109, 2013.
- [26] H. Qin, B. Zheng, "Oscillation of a class of fractional differential equations with damping term" *Sci. World J.* 2013, Article ID 685621, 2013.
- [27] T. Liu, B. Zheng, F. Meng, "Oscillation on a class of differential equations of fractional order", *Mathematical Problems in Engineering*, 2013, 2013.
- [28] M. Bayram, H. Adiguzel, S. Oğrekci, "Oscillation of fractional order functional differential equations with nonlinear damping", *Open Physics*, 13(1), 2015.
- [29] Q. Feng, "Oscillatory Criteria For Two Fractional Differential Equations", *WSEAS Transactions on Mathematics*, 13, 800-810, 2014.
- [30] M. Bayram, H. Adiguzel, A. Secer, "Oscillation criteria for nonlinear fractional differential equation with damping term", *Open Physics*, 14(1), 119-128, 2016.
- [31] S. Oğrekci, "Interval oscillation criteria for functional differential equations of fractional order", *Advances in Difference Equations*, 2015(1), 2015.
- [32] G. Jumarie, "Modified Riemann-Liouville derivative and fractional Taylor series of non-differentiable functions further results". *Comput. Math. Appl.* 51, 1367-1376, 2006.
- [33] G. Jumarie, "Table of some basic fractional calculus formulae derived from a modified Riemann--Liouville derivative for nondifferentiable functions", *Applied Mathematics Letters*, 22(3), 378--385, 2009.
- [34] B. Lu, "Backlund transformation of fractional Riccati equation and its applications to nonlinear fractional partial differential equations", *Physics Letters A*, vol. 376, no. 28-29, 2045--2048, 2012.
- [35] Faraz, N., Khan, Y., Jafari, H., Yildirim, A., and Madani, M., Fractional variational iteration method via modified Riemann-Liouville derivative, *Journal of King Saud University-Science*, 23(4), 413--417, 2011.
- [36] G. H. Hardy, J. E. Littlewood, G. Polya, "Inequalities," 2nd edn. *Cambridge University Press*, Cambridge (1988)



	<b>SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ</b> <i>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</i>		
	<b>e-ISSN: 2147-835X</b> <b>Dergi sayfası: <a href="http://dergipark.gov.tr/saufenbilder">http://dergipark.gov.tr/saufenbilder</a></b>		
	<u>Geliş/Received</u> 28-09-2017 <u>Kabul/Accepted</u> 17-10-2017	<u>Doi</u> 10.16984/saufenbilder.340379 <u>Online Access</u>	

## Laplace ve adomian ayrışma metodları ile Benney-Luke denkleminin çözümünü elde etme

### ÖZ

Bu çalışmada, başlangıç değerleri verilen homojen olmayan Benney-Luke denklemini ele aldık. Laplace ve Adomian ayrışma metodları bu denkleme uygulanmıştır. Daha sonra, bu denklemin verilen başlangıç değerini sağlayan çözümü elde edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** laplace ayrışma Metodu, Adomian ayrışma Metodu, Benney-Luke denklemleri, parazit terimler.

### Obtaining the solution of Benney-Luke Equation by Laplace and adomian decomposition methods

#### ABSTRACT

In this study, we consider the inhomogeneous Benney-Luke equation with its initial conditions. Laplace Decomposition Method and Adomian Decomposition Method are applied to this equation. Then, the solution yielding the given initial conditions is gained.

**Keywords:** Laplace Decomposition Method, Adomian Decomposition Method, Benney-Luke Equation, The Noise terms.

### 1. INTRODUCTION

In most areas of science and engineering, a great deal of issues can be expressed as nonlinear partial differential equations (shortly, N/LPDEs). To get more information in these areas, solutions of these kind of equations should be attained. Therefore, gaining solutions to these type of equations is getting more and more important in modern science. For this purpose, countless search have been made. At last, a lots of analytical and numerical methods have been built. Some of them related to this study are the perturbation method [1-2], the homotopy perturbation method [3-5], the delta perturbative method [6], the Adomian Decomposition method [7-12], the Modified Decomposition method [13-15] and the Laplace Decomposition method [16-20].

The purpose of this study is solving the nonlinear Benney-Luke equation by LDM and ADM. Then, it is shown that LDM and ADM gives the same solution. In addition, application of these methods demonstrates the efficiency, effectiveness, usefulness and simplicity of the methods in solving NLPDEs.

The nonlinear Benney-Luke equation [21] is a Sobolev type equation given by

$$u_{tt} - u_{xx} + au_{xxxx} - bu_{xxtt} + u_t u_{xx} + 2u_x u_{xt} = 0 \quad (1)$$

where  $a$  and  $b$  are positive numbers, such that  $a - b = \sigma - \frac{1}{3}$ . Here,  $\sigma$  is named the Bond number, which captures the effects of surface tension and gravity force. It is formally valid approximation for describing two-way water wave propagation in the presence of surface tension.

In this study, we first consider the following inhomogeneous form of the equation (1)

$$u_{tt} - u_{xx} + au_{xxxx} - bu_{xxtt} + u_t u_{xx} + 2u_x u_{xt} = 2t \quad (2)$$

with the initial conditions

$$u(x, 0) = 1 \text{ and } u_t(x, 0) = x. \quad (3)$$

In this application, we take the advantage of the noise terms [22]. It gives us the opportunity to see a fast convergence of the solution. The noise terms phenomenon may show up in only inhomogeneous PDEs. And also, this is applicable to all kind of inhomogeneous PDEs with any order. The noise terms usually provide us with the solution after two consecutive iterations, if the noise terms exist in the components  $u_0$  and  $u_1$ .

The paper is organized as follows. In chapter 2, the decomposition methods, mentioned above, are described for the general form of equation (2) and its initial value (3). Then, these methods are applied to the equation (4) in chapter 3. In final chapter, a short conclusion is given.

### 2. OUTLINES OF THE METHODS

In this part, it is given the main lines of the Adomian and Laplace decomposition methods.

#### 2.1. Laplace Decomposition Method (LDM)

This method is given as in the following manner. Let us consider the nonlinear partial differential equation in operator form

$$Du(x, t) + Ru(x, t) + Nu(x, t) = h(x, t) \quad (4)$$

with initial conditions  $u(x, 0) = f(x)$  and  $u_t(x, 0) = g(x)$ .

In equation (4),  $D$  is a second order partial differential operator w.r.t  $t$ ,  $R$  is a remaining linear operator,  $N$  represents a general nonlinear differential operator,  $h(x, t)$  is called the source term.

Firstly, the laplace transform is applied to both sides of equation (4). Then, we have

$$L[Du(x, t) + Ru(x, t) + Nu(x, t)] = L[h(x, t)] \quad (5)$$

By the differentiation property of the Laplace transform, we get

$$L[u(x, t)] = \frac{f(x)}{s} + \frac{g(x)}{s^2} + \frac{1}{s^2} L[h(x, t)] - \frac{1}{s^2} (L[Nu(x, t)] + L[Ru(x, t)]) \quad (6)$$

where  $s$  is Laplace domain function.

In this method, the linear terms  $u(x, t)$  is defined as

$$u(x, t) = \sum_{n=0}^{\infty} u_n(x, t). \quad (7)$$

The nonlinear terms  $Nu(x, t)$  is given by infinite series

$$N(u(x, t)) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n(x, t) \quad (8)$$

where  $A_n(x, t)$  are the Adomian polynomials.

Adomian polynomials are defined as

$$A_n = \frac{1}{n!} \frac{d^n}{d\alpha^n} [N(\sum_{i=0}^{\infty} \alpha^i u_i)]_{\alpha=0}, \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (9)$$

By using this definition, the first few terms can be given as follows:

$$A_0 = N(u_0) \\ A_1 = N'(u_0)u_1 \quad (10)$$

$$A_2 = N'(u_0)u_2 + N''(u_0)\frac{u_1^2}{2}$$

and other terms can be derived in a similar way.

Now, substituting (7) and (8) into equation (6) gives us

$$L[\sum_{n=0}^{\infty} u_n(x, t)] = \frac{f(x)}{s} + \frac{g(x)}{s^2} + \frac{1}{s^2}L[h(x, t)] - \frac{1}{s^2}L[\sum_{n=0}^{\infty} A_n(x, t)] - \frac{1}{s^2}L[Ru(x, t)]. \tag{11}$$

Linearity of the Laplace transform converts it into the following form:

$$\sum_{n=0}^{\infty} L[u_n] = \frac{f(x)}{s} + \frac{g(x)}{s^2} + \frac{1}{s^2}L[h(x, t)] - \frac{1}{s^2}\sum_{n=0}^{\infty} L[A_n(u)] - \frac{1}{s^2}L[Ru(x, t)]. \tag{12}$$

Comparing both sides of (12) yields the following equalities:

$$L(u_0) = \frac{f(x)}{s} + \frac{g(x)}{s^2} + \frac{1}{s^2}L[h(x, t)],$$

$$L(u_1) = -\frac{1}{s^2}L[Ru_0] - \frac{1}{s^2}\sum_{n=0}^{\infty} L[A_0(u)], \tag{13}$$

$$L(u_2) = -\frac{1}{s^2}L[Ru_1] - \frac{1}{s^2}\sum_{n=0}^{\infty} L[A_1(u)],$$

and so on.

In general, the recursive relation is given by

$$L(u_{k+1}) = -\frac{1}{s^2}L[Ru_k] - \frac{1}{s^2}\sum_{n=0}^{\infty} L[A_k(u)], \quad k \geq 0. \tag{14}$$

Suppose that the inverse Laplace transform exists. We take the inverse Laplace transform of (13) and (14). Then, we gain the components,  $u_0, u_1, u_2, \dots, u_{n+1}$ . Putting these components in the expansion (7) gives the solution rapidly.

### 2.2. Adomian Decomposition Method (ADM)

Let us consider the nonlinear partial differential equation (4). It can be written as

$$L_t u(x, t) + Ru(x, t) + Nu(x, t) = h(x, t) \tag{15}$$

where  $L_t = \frac{\partial}{\partial t^2}$ .

Firstly, let us rewrite the equation (15) as

$$L_t u(x, t) = h(x, t) - Ru(x, t) - Nu(x, t). \tag{16}$$

Then, applying  $L_t^{-1}$  to both sides of this equation and using the initial conditions gives us

$$u(x, t) = f(x) + tg(x) + L_t^{-1}h(x, t) - L_t^{-1}Ru(x, t) - L_t^{-1}Nu(x, t) \tag{17}$$

where  $L_t^{-1} = \int_0^t \int_0^t (\cdot) dt dt$ .

In this method, the same expansions (7) and (8) are used as well.

That is, the linear terms  $u(x, t)$  is defined as

$$u(x, t) = \sum_{n=0}^{\infty} u_n(x, t).$$

And also, the nonlinear terms  $Nu(x, t)$  is given by infinite series

$$N(u(x, t)) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n(x, t)$$

where  $A_n(x, t)$  are the Adomian polynomials.

We obtain the recursive relation:

$$u_0(x, t) = f(x) + tg(x) + L_t^{-1}h(x, t), \tag{18}$$

$$u_{k+1}(x, t) = -L_t^{-1}Ru_k - L_t^{-1}A_k, \quad k \geq 0. \tag{19}$$

This relations provide us with the components of the solutions.

The first few terms of solution are given as

$$u_1(x, t) = -L_t^{-1}Ru_0 - L_t^{-1}A_0, \tag{20}$$

$$u_2(x, t) = -L_t^{-1}Ru_1 - L_t^{-1}A_1. \tag{21}$$

After getting the components, we put them in the expansion (7). Then, the solution  $u(x, t)$  is obtained.

## 3. APPLICATION OF THE METHODS

### 3.1. Solving B-L equation by LDM

Applying the Laplace transform both sides of the equation (2) exposed to the condition (3), we get

$$L[u_{tt}] = L[2t] + L[u_{xx}] - aL[u_{xxxx}] + bL[u_{xxtt}] - L[N(u)] \tag{22}$$

where  $N(u) = u_t u_{xx} + 2u_x u_{xt}$ .

Then, using the differentiation property of Laplace transformation and initial conditions gives

$$L[u] = \frac{1}{s} + \frac{x}{s^2} + \frac{1}{s^2}L[2t] + \frac{1}{s^2}(L[u_{xx}] - aL[u_{xxxx}] + bL[u_{xxtt}]) - \frac{1}{s^2}L[N(u)]. \tag{23}$$

Now, let us use the expansion (7) for the linear terms and the expansion (8) for the nonlinear ones. Then, we have the following recursive relation:

$$L(u_0) = \frac{1}{s} + \frac{x}{s^2} + \frac{1}{s^2}L[2t], \tag{24}$$

$$L(u_{k+1}) = \frac{1}{s^2}(L[u_{xx}] - aL[u_{xxxx}] + bL[u_{xxtt}]) - \frac{1}{s^2}L[A_k], \quad k \geq 0. \tag{25}$$

Taking the inverse Laplace operator of both sides of (24) and (25) gives,

$$u_0 = 1 + xt + L^{-1}\left[\frac{1}{s^2}L[2t]\right] \tag{26}$$

$$u_{k+1} = L^{-1}\left[\frac{1}{s^2}(L[u_{xx}] - aL[u_{xxxx}] + bL[u_{xxtt}])\right] - L^{-1}\left[\frac{1}{s^2}L[A_k]\right], \quad k \geq 0, \tag{27}$$

where  $A_k(u) = u_{k_t}u_{k_{xx}} + 2u_{k_x}u_{k_{xt}}$ .

Then, the components are gained as

$$u_0 = 1 + xt + \frac{t}{3}, \tag{28}$$

$$u_1 = -\frac{t}{3}, \tag{29}$$

.  
.
   
.

If we compare the first two components, it is seen that  $\frac{t}{3}$  is the common term. This common term is called the noise term. Deleting the noise term from the first components gives the solution

$$u = 1 + xt. \tag{30}$$

### 3.2. Solving B-L equation by ADM

First, let us write the equation (2) as

$$L_t u(x, t) = 2t + u_{xx} - au_{xxx} + bu_{xxt} - N(u) \tag{31}$$

where  $L_t$  is a second order partial differential

operator w.r.t  $t$  and  $N(u) = u_t u_{xx} + 2u_x u_{xt}$ .

Here, let us suppose that  $L_t^{-1}$  exists. Then, applying it to both sides of the equation (31) and considering the conditions (3) gives

$$u(x, t) = 1 + xt + L_t^{-1}(2t) + L_t^{-1}(u_{xx} - au_{xxx} + bu_{xxt}) - L_t^{-1}(N(u)) \tag{32}$$

where  $L_t^{-1} = \int_0^t \int_0^t (\cdot) dt dt$ .

Using the decomposition series for the linear terms, Adomian polynomial for the nonlinear terms and the relations (18)-(19) gives

$$u_0(x, t) = 1 + xt + L_t^{-1}(2t), \tag{33}$$

$$u_1(x, t) = L_t^{-1}(u_{0_{xx}} - au_{0_{xxx}} + bu_{0_{xxt}}) - L_t^{-1}(A_0) \tag{34}$$

and so on for the other components.

Then, we obtain

$$u_0(x, t) = 1 + xt + \frac{t}{3} \tag{35}$$

$$u_1 = -L_t^{-1}(2t) = -\frac{t}{3}, \tag{36}$$

.  
.
   
.

It is easily seen that  $\frac{t}{3}$  is the noise term. Deleting this term from  $u_0(x, t)$  provides us with the solution

$$u = 1 + xt. \tag{37}$$

## 4. CONCLUSION

In this study, we consider the B-L equation with its initial conditions. To obtain the solution of this equation, ADM and LDM are applied. Then, it is seen that the same exact solution is gained by both methods. In addition to their effectiveness and usefulness in solving linear partial differential equations, it is shown that these decomposition methods are powerful in solving nonlinear ones with initial and boundary conditions.

Compared to other methods for solving nonlinear partial differential equations with initial conditions, there is no need for linearization of nonlinear terms thanks to the Adomian polynomials. Moreover, we can easily and rapidly attain the solution with the help of the noise terms.

## REFERENCES

- [1] N. Damil, M. Potier-Ferry, A. Najah, R. Chari, and H. Lahmam, "An iterative method based upon Pade approximamants," *Communication in Numerical Methods in Engineering*, vol. 15, pp. 701-708, 1999.
- [2] G.-L. Liu, "New research directions in singular perturbation theory: artificial parameter approach and inverse-perturbation technique," *Proceeding of the 7th Conference of the Modern Mathematics and Mechanics, Shanghai*, pp. 47-53, 1997.
- [3] J.-H. He, "A coupling method of homotopy technique and perturbation technique for nonlinear problems," *International Journal Of Non-Linear Mechanics*, vol. 35, pp. 37-43, 2000.
- [4] J.-M.Cadou, N. Moustaghfir, E. H. Mallil., N. Damil and M. Potier-Ferry, "Linear iterative solvers based on pertubation techniques," *Comptes Rendus Mathematique*, vol. 332, pp. 457-462, 2001.
- [5] E. Mallil, H. Lahmam, N. Damil and M. Potier-Ferry, "An iterative process based on homotopy and perturbation techniques," *Computer Methods In Applied Mechanics Engineering*, vol. 190, pp. 1845-1858, 2000.
- [6] C. M. Bender, K. S. Pinsky and L. M. Simmons, "A new perturbative approach to nonlinear problems," *Journal of mathematical Physics*, vol. 30, pp. 1447-1455, 1989.

- [7] G. Adomian, "Nonlinear stochastic systems theory and applications to physics," in *Mathematics And Its Applications*, Kluwer Academic Publishers, vol. 46 pp. 10-224, 1989.
- [8] G. Adomian, "Solving frontier problems of physics: the decomposition method," in *Fundamental Theories Of Physics*, Kluwer Academic Publishers-Plenum, Springer Netherlands, vol. 60, pp. 6-195, 1994.
- [9] G. Adomian, "An analytic solution of the stochastic Navier-Stokes system," in *Foundations Of Physics*, Kluwer Academic Publisher, Springer Science And Business Media, vol. 21, pp. 831-843, 1991.
- [10] G. Adomian, "Solution of physical problems by decomposition," *Computers And Mathematcis with Applications*, vol. 27, pp. 145-154, 1994.
- [11] G. Adomian, "Solution of nonlinear P.D.E.," *Applied Mathematics Letters*, vol. 11, pp. 121-123, 1998.
- [12] G. Adomian and R. Rach, "Linear and nonlinear Schrödinger equations," in *Foundations Of Physics*, Kluwer Academic Publishers-Plenum, vol. 21, pp. 983-991, 1991.
- [13] G. Adomian and R. Rach, "Inhomogeneous nonlinear partial differential equations with variable coefficients," *Applied Mathematics Letters*, vol. 5, pp. 11-12, 1992.
- [14] G. Adomian and R. Rach, "Modified decomposition solutions of nonlinear partial differential equations," *Applied Mathematics Letters*, vol. 5, pp. 29-30, 1992.
- [15] G. Adomian and R. Rach, "A modified decomposition series," *Computers And Mathematcis with Applications*, vol. 23, pp. 17-23, 1992.
- [16] S. A. Khuri, "A laplace decomposition algorithm applied to class of nonlinear differential equations," *Journal of Mathematical Analysis And Applications*, vol.1, pp. 141-155, 2001.
- [17] K. Majid, M. Hussain, J. Hossein and K. Yasir, "Application of Laplace decomposition method to solve nonlinear coupled partial differential equations," *World Applied Sciences Journal*, vol. 9, pp. 13-19, 2010.
- [18] K. Majid and A. G. Muhammed, "Application of Laplace decomposition to solve nonlinear partial differential equations," *International Journal Of Advanced Research In Computer Science*, vol. 2, pp. 52-62, 2010.
- [19] H. Hosseinzadeh, H. Jafari and M. Roohani, "Application of Laplace decomposition method for solving Klein-Gordon equation," *World Applied Sciences Journal*, vol. 8, pp. 809-813, 2010.
- [20] K. Majid and M. Hussain, "Application of Laplace decomposition method on semi-infinite domain," *Numerical Algorithms.*, vol. 56, pp. 211-218, 2011.
- [21] J. R. Quintero and J. C Munoz Grajales, "Instability of solitary waves for a generalized Benney-Luke equation," *Nonlinear Analysis Theory, Methods And Applications*, vol. 68, pp. 3009-3033, 2008.
- [22] A. M. Wazwaz, "The noise terms phenomenon," in *Partial differential equations and solitary waves theory*, Beijing, P. R. China, Higher Education Press, ch. 2, sec. 3, pp. 36-40, 2009.

	<b>SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ</b> SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE		
	e-ISSN: 2147-835X Dergi sayfası: <a href="http://dergipark.gov.tr/saufenbilder">http://dergipark.gov.tr/saufenbilder</a>		
	Geliş/Received 16-06-2017 Kabul/Accepted 17-10-2017	Doi 10.16984/saufenbilder.321886	

## A different approach for almost sequence spaces defined by a generalized weighted means

Gülşen Kılınç<sup>1\*</sup>, Murat Candan<sup>2</sup>

### ABSTRACT

In this study, we introduce  $f(G, B)$ ,  $f_0(G, B)$  and  $fs(G, B)$  sequence spaces which consisting of all the sequences whose generalized weighted  $B$ -difference means are found in  $f$ ,  $f_0$  and  $fs$  spaces utilising generalized weighted mean and  $B$ -difference matrices. The  $\gamma$ - and the  $\beta$ -duals of the spaces  $f(G, B)$  and  $fs(G, B)$  are determined. At the same time, we have characterized the infinite matrices  $(f(G, B): \mu)$  and  $(\mu: f(G, B))$ , where  $\mu$  is any given sequence space.

s

**Keywords:** matrix transformations, sequence spaces, matrix domain of a sequence space, dual spaces

### Genelleştirilmiş ağırlıklı B-Fark ortalama metoduyla tanımlanan hemen hemen yakınsak dizi uzayları için farklı bir yaklaşım

### ÖZ

Bu çalışmada,  $B$ -fark matrisi ile genelleştirilmiş ağırlıklı ortalama metodu yardımıyla inşa edilen  $f(G, B)$ ,  $f_0(G, B)$  ve  $fs(G, B)$  dizi uzaylarını tanımlandı. Bu uzaylar, genelleştirilmiş ağırlıklı  $B$ -fark ortalamaları sırasıyla  $f$ ,  $f_0$  ve  $fs$  uzaylarında olan dizilerin uzayıdır.  $f(G, B)$  ve  $fs(G, B)$  uzaylarının  $\gamma$ - ve  $\beta$ -dualleri elde edildi. Ayrıca,  $\mu$  herhangi bir dizi uzayı olmak üzere  $(f(G, B): \mu)$  ve  $(\mu: f(G, B))$  sonsuz matrisleri karakterize edildi.

**Anahtar Kelimeler:** matris dönüşümleri, dizi uzayları, bir dizi uzayının matris alanı, dual uzaylar.

<sup>1</sup> 1Adiyaman University, Faculty of Education, Department of Elementary Education, 02040, Adiyaman.

[gkilinc@adiyaman.edu.tr](mailto:gkilinc@adiyaman.edu.tr)

<sup>2</sup>Inonu University, Faculty of Arts and Science, Department of Mathematics, 44280, Malatya.

[murat.candan@inonu.edu.tr](mailto:murat.candan@inonu.edu.tr)

### 1. INTRODUCTION

Let's start with the definition of *sequence space*, which is the basic concept of summability theory. Let us show the space of all real-valued sequences by  $w$ . A *sequence space* is known as any *vector subspace* of  $w$ . By  $l_\infty, c, c_0, l_p$  ( $1 \leq p < \infty$ ),  $bs$  and  $cs$ , we demonstrate the sets of all *bounded, convergent, null sequences, p – absolutely convergent series, bounded series and convergent series*, respectively. At the same, we are going to use representation that  $e = (1,1,\dots,1,\dots)$  and  $e^{(n)}$  is the sequence space in which only non-zero terms is 1 in the  $n$ -th place for each  $n \in \mathbb{N}$ , where  $\mathbb{N} = \{0,1,2,\dots\}$ .

By using arbitrary  $\lambda$  and  $\mu$  *sequence spaces* and  $A = (a_{nk})$  be an infinite matrix of real numbers  $a_{nk}$ , where  $n, k \in \mathbb{N}$ , we can defines a matrix transformation as follows. For each  $x = (x_k) \in \lambda$ , if  $Ax = \{A_n(x)\}$ , the  $A$  –transform of  $x$ , is in  $\mu$  we tell that  $A$  is defined to be a matrix transformation from  $\lambda$  into  $\mu$  and we denote such class of all matrices by  $(\lambda, \mu)$ . If  $A$  matrix is an element of this class, then the series  $A_n(x)$  is convergence for each  $n \in \mathbb{N}$  and  $x \in \lambda$ , where

$$A_n(x) = \sum_k a_{nk}x_k, \quad \text{for each } n \in \mathbb{N}.$$

and  $A_n = (a_{nk})_{k \in \mathbb{N}}$  is the sequence of elements in the  $n$ -th row of  $A$ . For sake of briefness, henceforward, the summation without limits runs from 0 to  $\infty$ .

A matrix  $A$  is called triangle if main diagonal's elements aren't zero and elements on the top of the main diagonal are zero. For triangle matrices  $A, B$  and a sequence  $x$ , the equality  $A(Bx) = (AB)x$  holds. Further, a triangle matrix  $U$  uniquely has an inverse  $U^{-1} = V$ , also a triangle matrix. The equality  $x = U(Vx) = V(Ux)$  yields for talked about matrices.

If there exists a single sequence  $(b_n)$  of scalars satisfied the following equation, then the sequence  $(b_n)$  is known a *Schauder basis* (or briefly *basis*) for a normed sequence space  $\lambda$ , where mentioned above equation is, for every  $x \in \lambda$ ,

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \|x - \sum_{k=0}^n \alpha_k b_k\| = 0.$$

The series  $\sum_k \alpha_k b_k$  which has the sum  $x$  is called the enlargement of  $x$  according to  $(b_n)$ , and written as  $x = \sum_k \alpha_k b_k$ . *Schauder basis* and *algebraic basis* coincide for finite sequence spaces. Let us assume that the definition of some *triangle limitation matrices* which are required in text.

$U$  the set of all sequences  $u = (u_k)$  such that  $u_k \neq 0$  for all  $k \in \mathbb{N}$ . For  $u \in U$ , let  $\frac{1}{u} = (\frac{1}{u_k})$ . Let  $u, v \in U$  and define the matrix  $G(u, v) = (g_{nk})$  by

$$g_{nk} = \begin{cases} u_n v_k, & (k < n), \\ u_n v_n, & (k = n), \\ 0, & (k > n), \end{cases}$$

for all  $k, n \in \mathbb{N}$ , where  $u_n$  depends only on  $n$  and  $v_k$  bounds up with only  $k$ . The matrix  $G(u, v)$  which is defined above, is called as *generalized weighted mean or factorable matrix*.

Another matrix  $B(r, s) = \{b_{nk}(r, s)\}$  known as *generalized difference matrix* is defined as below:

$$b_{nk}(r, s) = \begin{cases} r, & (k = n), \\ s, & (k = n - 1), \\ 0, & (0 \leq k < n - 1 \text{ or } k > n), \end{cases}$$

where  $r$  and  $s$  non-zero *real numbers*. the matrix  $B(r, s)$  can be degraded to the *difference matrix*  $\Delta^{(1)}$  in the case  $r = 1, s = -1$ . Therefore, the obtained results related to *domain of the matrix*  $B(r, s)$  are the generalization of the corresponding consequences of the matrix domain of  $\Delta^{(1)}$ , where  $\Delta^{(1)} = (\delta_{nk})$  is described as

$$\delta_{nk} = \begin{cases} (-1)^{n-k}, & (n - 1 \leq k \leq n), \\ 0, & (0 \leq k < n - 1 \text{ or } k > n). \end{cases}$$

The matrix  $S = (s_{nk})$  is defined as

$$s_{nk} = \begin{cases} 1, & (0 \leq k \leq n), \\ 0, & (k > n), \end{cases}$$

The *domain of an infinite matrix*  $A$  on a *sequence space*  $\lambda$  is a *sequence space* denoted by  $\lambda_A$  and this space is recognized by the set

$$\lambda_A = \{x = (x_k) \in w : Ax \in \lambda\}. \tag{1}$$

Generally the new *sequence space*  $\lambda_A$  is the enlargement or the shrinkage of the original space  $\lambda$ , in some cases it can be sighted that those spaces overlap. Also, If  $\lambda$  is one of the *sequence space* of *bounded, convergent* and *null sequence spaces*, then inclusion relationship  $\lambda_S \subset \lambda$  strictly holds. Further it can be acquired easily that the inclusion relationship  $\lambda \subset \lambda_{\Delta^{(1)}}$  holds for  $\lambda \in \{l_\infty, c, c_0, l_p\}$ .

If  $\lambda$  is a *sequence space*, then the continuous dual  $\lambda_A^*$  of the space  $\lambda_A$  is designated by

$$\lambda_A^* = \{f : g \circ A, g \in \lambda^*\}$$

Combined with a *linear topology* a *sequence space*  $\mu$  is called a  $K$  –space, if for each  $i \in \mathbb{N}$ , coordinate maps  $p_i : \mu \rightarrow \mathbb{C}$ , described by  $p_i(x) = x_i$  are continuous, where  $\mathbb{C}$  is the *complex numbers field*. A  $K$  –space which is a *complete linear metric space* is called an *FK space*. An *FK* –space whose topology is normable is called a *BK* –space [1] which comprises  $\phi$ , the set of all finitely nonzero sequences.

Let us assume that  $A$  is a *triangle matrix*, in that case we can obviously say that the *sequence spaces*  $\lambda_A$  and  $\lambda$  are *linearly isomorphic*, i.e.,  $\lambda_A \cong \lambda$  and if  $\lambda$  is a

BK –space, then  $\lambda_A$  is also a BK –space with the norm given by  $\|x\|_{\lambda_A} = \|Ax\|_{\lambda}$ , for all  $x \in \lambda_A$ . As well as above mentioned *sequence spaces*  $l_{\infty}, c, c_0$  and *almost convergent sequence space*  $f$  are BK –spaces with the ordinary supnorm defined by

$$\|x\|_{\infty} = \sup_{k \in \mathbb{N}} |x_k|.$$

Also  $l_p$  are BK –spaces with the ordinary norm defined by

$$\|x\|_p = \left(\sum_k |x_k|^p\right)^{\frac{1}{p}}, \quad (1 \leq p < \infty).$$

A continuous linear functional  $\Psi$  on  $l_{\infty}$  is said a *Banach limit*, if

- i) For every  $x = (x_k), \Psi(x) \geq 0$ ,
- ii)  $\Psi(x_{\rho(k)}) = \Psi(x_k)$ , where  $\rho$  is shift operator which is described onto  $w$  with  $\rho(k) = k + 1$ ,
- iii)  $\Psi(e) = 1$ , where  $e = (1,1,1, \dots)$ .

A sequence  $x = (x_k) \in l_{\infty}$  is said to be *almost convergent* to generalized limit  $l$ , if all *Banach Limits* of  $x$  are  $l$  [2] and denoted by  $f - \lim x = l$ . In other words,  $f - \lim x_k = l$  iff uniformly in  $n$

$$\lim_{m \rightarrow \infty} \frac{1}{m+1} \sum_{k=0}^m x_{k+n} = l.$$

We indicate the sets of all *almost convergent sequences* by  $f$  and series by  $fs$  and define as follow:

$$f = \left\{x = (x_k) \in w: \lim_{m \rightarrow \infty} \tau_{mn}(x) = l\right\},$$

where  $l$  exists uniformly in  $n$  and

$$\tau_{mn}(x) = \frac{1}{m+1} \sum_{k=0}^m x_{k+n}, \quad (\tau_{-1,n} = 0)$$

and

$$fs = \left\{x = (x_k) \in w: \exists l \in \mathbb{C} \exists \lim_{m \rightarrow \infty} \sum_{k=0}^m \sum_{j=0}^{n+k} \frac{x_j}{m+1} = l \text{ uniformly in } n\right\}.$$

It is known that the containments  $c \subset f \subset l_{\infty}$  are precisely acquired. Owing to these containments, norms  $\|\cdot\|_f$  and  $\|\cdot\|_{\infty}$  of the spaces  $f$  and  $l_{\infty}$  are equivalent. Therefore the sets  $f$  and  $f_0$  are BK- spaces having the following norm

$$\|x\|_f = \sup_{m,n} |\tau_{mn}(x)|.$$

For a sequence  $x = (x_k)$ , we demonstrate the *difference sequence space* by  $\Delta x = (x_k - x_{k-1})$ . Kizmaz first presented the *difference sequence spaces* as follows:

$$\lambda(\Delta) = \{x = (x_k) \in w: \Delta x = (x_k - x_{k+1}) \in \lambda\}.$$

It was proved by Kizmaz [3] that  $\lambda(\Delta)$  is a Banach space with the norm

$$\|x\|_{\Delta} = |x_1| + \|\Delta x\|_{\infty}; \quad x = (x_k) \in \lambda(\Delta)$$

and the containment relation  $\lambda \subset \lambda(\Delta)$  strictly holds. The author at the same time investigated the  $\alpha-, \beta-, \gamma-$  *duals of the difference spaces* and determined the classes  $(\lambda(\Delta): \mu)$  and  $(\mu: \lambda(\Delta))$  of infinite matrices, here  $\lambda, \mu \in \{l_{\infty}, c\}$ . When we look according to summability theory perspective, we can see that to define new Banach spaces by the matrix domain of triangle and investigate their algebraical, geometrical and topological properties is well-known. Therefore, many authors were interested in this subject and by using some known matrices, many studies were done.

In literature, it was investigated domain of following matrices on the *almost convergent* and *null almost convergent sequence spaces* in the sources mentioned: *the generalized weighted mean*  $G$  in [4], the double band matrix  $B(r, s)$  in [5], the *Riesz matrix* in [6], *Cesaro matrix* of order 1 in [13], the matrix  $B$  in [7] can be seen. Further, using *generalized difference Fibonacci matrix*, Candan and Kayaduman defined  $\hat{c}^{f(r,s)}$  space [24]. Furthermore, it can be looked at those works about this topic nearly: [9], [10], [11], [25], [26], [27].

Recently, A. Karaisa and F. Özger [12] the spaces  $f(u, v, \Delta), f_0(u, v, \Delta)$  and  $fs(u, v, \Delta)$  defined and studied. By taking inspiration from this work, we decided to work this study. By using *generalized weighted mean* and *B –difference matrices*, we introduce  $f(G, B), f_0(G, B)$  and  $fs(G, B)$  *sequence spaces* consisting of all sequences whose *generalized weighted B –difference means* are in the  $f, f_0$  and  $fs$  spaces .

We assume throughout this paper  $u = (u_k)$  and  $v = (v_k) \in U$  (as above talk about) and  $r, s \in \mathbb{R} - \{0\}$ , further, we shall write for briefness that  $R = R(G, B) = G(u, v).B(r, s)$ , where

$$R(G, B) = \{r_{nk}\} = \begin{cases} u_n v_k r + u_n v_{k+1} s, & k < n, \\ u_n v_n r, & k = n, \\ 0, & k > n. \end{cases}$$

In following definitions, Let  $y = (y_k)$  be the  $R(G, B)$  –transform of a sequence  $x = (x_k)$ . Then

$$y_0 = r u_0 v_0 x_0, \quad \text{and for } k \geq 1$$

$$y_k = u_k \left(\sum_{i=0}^{k-1} (r v_i + s v_{i+1}) x_i + r v_k x_k\right), \quad (2)$$

and for each  $j, k \in \mathbb{N}$  we shall write for briefness

$$\tilde{v}_{jk} = (-1)^{j-k} \left(\frac{s^{j-k}}{r^{j-k+1} v_k} + \frac{s^{j-k-1}}{r^{j-k} v_{k+1}}\right) \quad (3)$$

and if  $y = (y_k) = R(G, B)(x) \in f$ , it means that  $\exists l \in \mathbb{C}$  such that uniformly in  $n$ ,

$$\lim_{m \rightarrow \infty} \frac{1}{m+1} \sum_{k=0}^m u_{k+n} \left(\sum_{i=0}^{k+n-1} (r v_i + s v_{i+1}) x_i + r v_{k+n} x_{k+n}\right) = l, \quad (4)$$

Now let us define the *sequence space*  $f(G, B)$



$$f(G, B) = \{x = (x_k) \in w: R(G, B)(x) \in f\},$$

Similarly, we can define  $f_0(G, B)$  and  $fs(G, B)$  spaces as

$$f_0(G, B) = \{x = (x_k) \in w: R(G, B)(x) \in f_0\},$$

if  $y = (y_k) \in f_0$ , we know that in (4),  $\alpha = 0$ . Further,

$$fs(G, B) = \{x = (x_k) \in w: R(G, B)(x) \in fs\},$$

i.e.  $y = (y_k) = R(G, B)(x) \in fs$ , then  $\exists l \in \mathbb{C} \ni$ , uniformly in  $n$ ,

$$\lim_{m \rightarrow \infty} \frac{1}{m+1} \sum_{k=0}^m \sum_{j=0}^{k+n} [u_j (\sum_{i=0}^{j-1} (rv_i + sv_{i+1}))x_i + rv_j x_j] = l.$$

We can redefine the spaces  $fs(G, B)$ ,  $f(G, B)$  and  $f_0(G, B)$  by the notation of (1)

$$f_0(G, B) = (f_0)_{R(G, B)}, f(G, B) = (f)_{R(G, B)}, fs(G, B) = (fs)_{R(G, B)}.$$

In this paper, we investigate some topological properties, *beta-* and *gamma-* duals of these spaces and study to acquire some matrix characterizations between these spaces and standard spaces.

## 2. Some Topological Properties Of These Spaces

**Theorem 1:** *i) The sequence space  $f(G, B)$  is normed space with*

$$\|x\|_{f(G, B)} = \sup_{m, n} \left| \frac{1}{m+1} \sum_{k=0}^m u_{k+n} (\sum_{i=0}^{k+n-1} (rv_i + sv_{i+1}))x_i + rv_{k+n} x_{k+n} \right|,$$

ii) The sequence space  $fs(G, B)$  is normed space with

$$\|x\|_{fs(G, B)} = \sup_{m, n} \left| \frac{1}{m+1} \sum_{k=0}^m \left( \sum_{j=0}^{k+n} u_j (\sum_{i=0}^{j-1} (rv_i + sv_{i+1}))x_i + rv_j x_j \right) \right|.$$

**Theorem 2:** *The sets  $f(G, B)$ ,  $f_0(G, B)$  and  $fs(G, B)$  are linearly isomorphic to the sets  $f, f_0$  and  $fs$  respectively, i.e.,  $f(G, B) \cong f, f_0(G, B) \cong f_0, fs(G, B) \cong fs$ .*

*Proof.* Firstly, let us attest that  $f(G, B) \cong f$ . For this purpose, we have to show that a linear bijection does exist among the spaces  $f(G, B)$  and  $f$ . Let us take into account the transformation  $T$  described by the notation of (1) from  $f(G, B)$  to  $f$  with  $x \rightarrow y = Tx = R(G, B)x \in f$ , for  $x \in f(G, B)$ . It is clear that  $T$  is linear. Moreover, it is obvious that  $x = 0$  when  $Tx = 0$ , thus  $T$  is injective.

Let us assume  $y = (y_k) \in f$  and describe  $x = (x_k)$  by  $x_k = \sum_{j=0}^{k-1} \frac{1}{u_j} \tilde{v}_{kj} y_j + \frac{1}{ru_k v_k} y_k, (k \in \mathbb{N})$ .

Then we get for  $k \geq 1$

$$\begin{aligned} &u_k (\sum_{j=0}^{k-1} (rv_j + sv_{j+1}))x_j + rv_k x_k \\ &= u_k \sum_{j=0}^{k-1} (rv_j + sv_{j+1}) \left[ \sum_{i=0}^{j-1} \frac{1}{u_i} \tilde{v}_{ji} y_i + \frac{1}{ru_j v_j} y_j \right] \\ &+ u_k rv_k \left( \sum_{j=0}^{k-1} \frac{1}{u_j} \tilde{v}_{kj} y_j + \frac{1}{ru_k v_k} y_k \right) \\ &= \sum_{j=0}^{k-1} u_k (rv_j + sv_{j+1}) \sum_{i=0}^{j-1} \frac{1}{u_i} \tilde{v}_{ji} y_i \\ &+ \sum_{j=0}^{k-1} u_k (rv_j + sv_{j+1}) \frac{1}{ru_j v_j} + u_k rv_k \left( \sum_{j=0}^{k-1} \frac{1}{u_j} \tilde{v}_{kj} y_j \right) + y_k \\ &= \sum_{j=0}^{k-1} u_k (rv_j + sv_{j+1}) \sum_{i=0}^{j-1} \frac{1}{u_i} \tilde{v}_{ji} y_i \\ &+ [\sum_{j=0}^{k-1} (rv_j + sv_{j+1}) \frac{1}{ru_j v_j} + rv_k \sum_{j=0}^{k-1} \frac{1}{u_j} \tilde{v}_{kj}] u_k y_j + y_k \\ &= y_k \end{aligned}$$

for all  $k \in \mathbb{N}$ , which carries us to the fact that

$$\begin{aligned} &\lim_{m \rightarrow \infty} \frac{1}{m+1} \sum_{k=0}^m u_{k+n} (\sum_{i=0}^{k+n-1} (rv_i + sv_{i+1}))x_i + rv_{k+n} x_{k+n} \\ &= \lim_{m \rightarrow \infty} \frac{1}{m+1} \sum_{k=0}^m y_{k+n} \quad (\text{uniformly in } n) \\ &= f - \text{lim} y_k. \end{aligned}$$

It means that  $x = (x_k) \in f(G, B)$ . Hereby, we reach the truth that  $T$  is surjective. So,  $T$  is a linear bijection, and it means that the spaces  $f(G, B)$  and  $f$  are linearly isomorphic, as was wanted. The fact  $f_0(G, B) \cong f_0$  can be analogously attested.

Due to well known fact that the matrix domain  $\lambda_A$  of the normed sequence space denoted by  $\lambda$ , has got a base iff  $\lambda$  has got a base, whenever a matrix  $A = (a_{nk})$  is a triangle [14] (Remark 2.4) and since the space  $f$  has no Schauder basis, we have;

**Corollary 1:** *The space  $f(G, B)$  has no Schauder basis.*

## 3. The $\alpha - , \beta - , \gamma -$ Duals of these space

The  $\alpha - , \beta - , \gamma -$  duals of the sequence space  $X$  are defined by

$$X^\alpha = \{a = (a_k) \in w: ax = (a_k x_k) \in l_1, \forall x = (x_k) \in X\},$$

$$X^\beta = \{a = (a_k) \in w: ax = (a_k x_k) \in cs, \forall x = (x_k) \in X\},$$

and

$$X^\gamma = \{a = (a_k) \in w: ax = (a_k x_k) \in bs, \forall x = (x_k) \in X\},$$

here  $cs$  and  $bs$  are defined to be *sequence spaces* of all convergent and bounded series, respectively.

**Lemma 1:** [15] *In order to the matrix A belongs to the matrix class from f to  $l_\infty$  is necessary and sufficient condition*

$$\sup_{n \in \mathbb{N}} \sum_k |a_{nk}| < \infty$$

is satisfied.

**Lemma 2:** [15] *In order to the matrix A belongs to the matrix class from f to c is necessary and sufficient conditions*

- i)  $\sup_{n \in \mathbb{N}} \sum_k |a_{nk}| < \infty$ ,
- ii)  $\lim_{n \rightarrow \infty} a_{nk} = \alpha_k$ , for each  $k \in \mathbb{N}$ ,
- iii)  $\lim_{n \rightarrow \infty} \sum_k a_{nk} = \alpha$ ,
- iv)  $\lim_{n \rightarrow \infty} \sum_k |\Delta(a_{nk} - \alpha_k)| = 0$ ,

are satisfied.

**Theorem 3:** *The  $\gamma$ -dual of the space  $f(G, B)$  is the intersection of the sets*

$$b_1 = \left\{ a = (a_k) \in w : \sup_n \sum_{k=1}^{n-1} \left| \frac{a_k}{u_k r v_k} + \frac{\tilde{v}_{jk}}{u_k} \sum_{j=k+1}^{n-1} a_j \right| < \infty \right\},$$

$$b_2 = \left\{ a = (a_k) \in w : \sup_n \left| \frac{a_n}{r u_n v_n} \right| < \infty \right\}.$$

**Proof:** Take any sequence  $a = (a_k) \in w$  and consider the following equality

$$\begin{aligned} \sum_{k=0}^n a_k x_k &= \sum_{k=0}^n a_k \left( \sum_{j=0}^{k-1} \frac{1}{u_j} \tilde{v}_{kj} y_j + \frac{1}{r u_k v_k} y_k \right) \\ &= \left[ \sum_{k=0}^{n-1} \frac{a_k}{r u_k v_k} + \frac{1}{u_k} \sum_{j=k+1}^{n-1} \tilde{v}_{jk} a_j \right] y_k + \frac{a_n}{r u_n v_n} y_n \dots (4) \end{aligned}$$

$$= (Ey)_n$$

where the general term  $e_{nk}$  of the matrix  $E$  is determined as follows:

$$\begin{cases} \sum_{k=0}^{n-1} \frac{a_k}{r u_k v_k} + \frac{1}{u_k} \sum_{j=k+1}^{n-1} \tilde{v}_{jk} a_j, & 0 \leq k \leq n-1, \\ \frac{a_n}{r u_n v_n}, & k = n, \\ 0, & k > n, \end{cases} \quad (5)$$

for all  $k, n \in \mathbb{N}$ . Thus, we deduce from [4] that  $a_k x_k \in bs$  whenever  $x = (x_k) \in f(G, B)$  if and only if  $Ey \in l_\infty$  whenever  $y = (y_k) \in f$ , where  $E = (e_{nk})$  is defined in (5). Therefore with the help of Lemma 1,  $f(G, B)^\gamma = b_1 \cap b_2$ .

**Theorem 4:** *The  $\beta$ -dual of the space  $f(G, B)$  is the intersection of the sets*

$$b_3 = \left\{ a = (a_k) \in w : \lim_{n \rightarrow \infty} e_{nk} \text{ exists} \right\},$$

$$b_4 = \left\{ a = (a_k) \in w : \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_k e_{nk} \text{ exists} \right\},$$

$$b_5 = \left\{ a = (a_k) \in w : \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_k \Delta[e_{nk} - \alpha_k] < \infty \right\},$$

where  $\alpha_k = \lim_{n \rightarrow \infty} e_{nk}$ . Then  $\{f(G, B)\}^\beta = \cap_{k=1}^5 b_k$ .

**Proof:** Let us take any sequence  $a \in w$ . By [4],  $ax = (a_k x_k) \in cs$  whenever  $x = (x_k) \in f(G, B)$  if and only if  $Ey \in c$  whenever  $y = (y_k) \in f$ , where  $E = (e_{nk})$  is defined in (5). We reproduce the consequence by Lemma 2 that  $\{f(G, B)\}^\beta = \cap_{k=1}^5 b_k$ .

**Theorem 5:** *The  $\gamma$ -dual of the space  $fs(G, B)$  is the intersection of the sets,*

$$b_6 = \left\{ a = (a_k) \in w : \sup_n \sum_k |\Delta e_{nk}| < \infty \right\},$$

$$b_7 = \left\{ a = (a_k) \in w : \lim_{k \rightarrow \infty} e_{nk} = 0 \right\}.$$

In other words, we have  $\{fs(G, B)\}^\gamma = b_6 \cap b_7$ .

**Proof:** This might be acquired in a similar concept as talk about in the proof of Theorem 3 with Lemma 1 in place of Lemma 4(iii). So, we neglect details.

**Theorem 6:** *Defined the set*

$$b_8 = \left\{ a = (a_k) \in w : \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_k |\Delta^2 e_{nk}| < \infty \right\}.$$

Then  $\{fs(G, B)\}^\beta = b_3 \cap b_6 \cap b_7 \cap b_8$ .

**Proof:** This might be acquired in a similar concept as talk about in the proof of Theorem 4 with Lemma 2 in place of Lemma 4(iv). So, we disregard details.

#### 4. Some Matrix Transformations

We shall write throughout for briefness that

$$\begin{aligned} a_{nk} &= \sum_{j=0}^n a_{jk}, & a(n, k, m) &= \frac{1}{m+1} \sum_{j=0}^m a_{n+j, k}, \\ \Delta a_{nk} &= a_{nk} - a_{n, k+1}. \end{aligned}$$

**Theorem 7:** [16] *Let  $\lambda$  be an FK-space,  $U$  be a triangle,  $V$  be its inverse and  $\mu$  be optional subset of  $w$ . Then we have  $A = (a_{nk}) \in (\lambda_U : \mu)$  if and only if*

$$C^{(n)} = (C_{mk}^{(n)}) \in (\lambda, c) \quad \text{for all } n \in \mathbb{N}, \quad (6)$$

$$C = (c_{nk}) \in (\lambda : \mu), \quad (7)$$

where,

$$C_{mk}^{(n)} = \begin{cases} \sum_{j=k}^m a_{nj} v_{jk}, & 0 \leq k \leq m, \\ 0, & k > m, \end{cases}$$

and

$$c_{nk} = \sum_{j=k}^{\infty} a_{nj} v_{jk}, \text{ for all } k, m, n \in \mathbb{N}.$$

**Lemma 3:** *In order to the matrix A belongs to the matrix class from f to f is necessary and sufficient conditions*

$$\sup_{n \in \mathbb{N}} \sum_k |a_{nk}| < \infty,$$

$$f - \lim a_{nk} = \alpha_k, \text{ for each fixed } k \in \mathbb{N}$$

$$f - \lim \sum_k a_{nk} = \alpha,$$

and uniformly in  $n$

$$\lim_{m \rightarrow \infty} \sum_k |\Delta a(n, k, m) - \alpha_k| = 0,$$

are satisfied.

For an infinite matrix  $A = (a_{nk})$ , we shall write for briefness that,

$$d_{mk}^n = \tilde{a}_{nk}(m) = \frac{1}{ru_k v_k} a_{nk} + \frac{1}{u_k} \sum_{j=k+1}^m \tilde{v}_{jk} a_{nj}, \quad (k < m), \tag{8}$$

and

$$d_{nk} = \tilde{a}_{nk} = \frac{1}{ru_k v_k} a_{nk} + \frac{1}{u_k} \sum_{j=k+1}^{\infty} \tilde{v}_{jk} a_{nj}, \tag{9}$$

for all  $n, k, m \in \mathbb{N}$ ,

$$\hat{a}_{nk} = u_n \left( \sum_{i=0}^{n-1} (rv_i + sv_{i+1}) a_{ik} + rv_n a_{nk} \right). \tag{10}$$

**Theorem 8:** Let us assume that the entries of the infinite matrices given by  $A = (a_{nk})$  and  $H = (h_{nk})$  are related by the following relation

$$h_{nk} = \tilde{a}_{nk} \tag{11}$$

for all  $k$  and  $n \in \mathbb{N}$ ,  $\mu$  is an arbitrary sequence space.

Therefore,  $A \in (f(G, B): \mu)$  iff for all  $n \in \mathbb{N}$ ,  $\{a_{nk}\}_{k \in \mathbb{N}} \in f(G, B)^\beta$  and  $H \in (f: \mu)$ .

**Proof:** We assume that  $\mu$  is a given sequence space. Let us assume that (11) yields among the entries of  $A = (a_{nk})$  and  $H = (h_{nk})$ , and consider the fact that the spaces  $f(G, B)$  and  $f$  are defined to be linearly isomorphic.

We take  $A \in (f(G, B): \mu)$  and any  $y = (y_k) \in f$ . Thus,  $H.R(G, B)$  does exist and  $\{a_{nk}\}_{k \in \mathbb{N}} \in \cap_{k=1}^5 b_k$  which yields that  $\{h_{nk}\}_{k \in \mathbb{N}} \in l_1$  for each  $n \in \mathbb{N}$ . Hence,  $Hy$  exists and thus for all  $n \in \mathbb{N}$

$$\sum_k h_{nk} y_k = \sum_k a_{nk} x_k, \tag{12}$$

we have by (11) that  $Hy = Ax$ , which leads us to consequence  $H \in (f: \mu)$ .

Conversely, let  $\{a_{nk}\}_{k \in \mathbb{N}} \in f(G, B)^\beta$  for each  $n \in \mathbb{N}$  and  $H \in (f: \mu)$  yield, and take any  $x = (x_k) \in f(G, B)$ . Then,  $Ax$  exists. Thus, we acquire from the following equality for each  $n \in \mathbb{N}$ ,

$$\sum_{k=0}^m a_{nk} x_k = \sum_{k=0}^m \left[ \sum_{j=0}^{k-1} \frac{1}{u_j} \tilde{v}(k, j) a_{nj} y_j + \frac{1}{ru_k v_k} a_{nk} y_k \right]. \tag{13}$$

as  $m \rightarrow \infty$  that  $Ax = Hy$  and this shows that  $A \in (f(G, B): \mu)$ .

This completes the proof.

**Theorem 9:**  $A \in (f(G, B): c)$  if and only if  $D^{(n)} = (d_{mk}^{(n)}) \in (f: c)$  and  $D = (d_{nk}) \in (f: c)$ .

**Theorem 10:**  $A \in (f(G, B): l_\infty)$  if and only if  $D^{(n)} = (d_{mk}^{(n)}) \in (f: c)$  and  $D = (d_{nk}) \in (f: l_\infty)$ .

If we change the roles for the spaces  $f(G, B)$  and  $f$  with  $\mu$ , we have;

**Theorem 11:** Assume that the entries of the infinite matrices  $A = (a_{nk})$  and  $L = (l_{nk})$  are connected with the relation  $l_{nk} = \hat{a}_{nk}$ , (11), for all  $k, n \in \mathbb{N}$  and  $\mu$  be any given sequence space. Then,  $A \in (\mu: f(G, B))$  if and only if  $L \in (\mu: f)$ .

**Proof:** Let  $x = (x_k) \in \mu$  and take into account the following equality

$$\begin{aligned} \{R(G, B)(Ax)\}_n &= u_n \left( \sum_{j=0}^{n-1} (rv_j + sv_{j+1})(Ax)_j + ru_n v_n (Ax)_n \right) \\ &= u_n \left( \sum_{j=0}^{n-1} (rv_j + sv_{j+1}) \sum_j a_{nj} x_j \right) + ru_n v_n \sum_k a_{nk} x_k \\ &= \sum_k \left( \sum_{j=k}^{n-1} u_k (rv_{j-k} + sv_{j-k+1}) a_{n, j-k} x_{j-k} + ru_n v_n a_{nk} x_k \right) \\ &= (Lx)_n, \end{aligned}$$

which leads us to consequence that  $Ax \in f(G, B)$  if and only if  $Lx \in f$ .

This step completes the proof.

At this time, we are going to denote the following conditions:

$$\sup_{n \in \mathbb{N}} \sum_k |a_{nk}| < \infty, \tag{14}$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} a_{nk} = \alpha_k, \quad \text{for each fixed } k \in \mathbb{N}, \tag{15}$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \sum_k a_{nk} = \alpha, \tag{16}$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \sum_k |\Delta(a_{nk} - \alpha_k)| = 0, \tag{17}$$

$$\sup_{n \in \mathbb{N}} \sum_k |\Delta(a_{nk})| < \infty, \tag{18}$$

$$\lim_{k \rightarrow \infty} a_{nk} = 0, \text{ for each fixed } n \in \mathbb{N}, \tag{19}$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \sum_k |\Delta^2 a_{nk}| = \alpha, \tag{20}$$

for each fixed  $k \in \mathbb{N}$

$$f - \lim a_{nk} = \alpha_k \text{ exists,} \tag{21}$$

uniformly in  $n$

$$\lim_{m \rightarrow \infty} \sum_k |\Delta a(n, k, m) - \alpha_k| = 0, \tag{22}$$

uniformly in  $n$

$$\lim_{q \rightarrow \infty} \sum_k \frac{1}{q+1} \left| \sum_{i=0}^q \Delta[a(n+i, k) - \alpha_k] \right| = 0, \tag{23}$$

$$\sup_{n \in \mathbb{N}} \sum_k |\Delta a(n, k)| < \infty, \tag{24}$$

for each fixed  $k \in \mathbb{N}$ ,

$$f - \lim a(n, k) = \alpha_k \text{ exists,} \tag{25}$$

uniformly in  $n$

$$\lim_{q \rightarrow \infty} \sum_k \frac{1}{q+1} \left| \sum_{i=0}^q \Delta^2[a(n+i, k) - \alpha_k] \right| = 0 \tag{26}$$

$$\sup_{n \in \mathbb{N}} \sum_k |a(n, k)| < \infty, \tag{27}$$

$$\sum_n a_{nk} = \alpha_k, \text{ for each fixed } k \in \mathbb{N} \tag{28}$$

$$\sum_n \sum_k a_{nk} = \alpha, \tag{29}$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \sum_k |\Delta[a(n, k) - \alpha_k]| = 0. \quad (30)$$

Let  $A = (a_{nk})$  be an infinite matrix. In that case, the following expressions hold:

- Lemma 4:** i)  $A = (a_{nk}) \in (\ell_\infty: f)$  if and only if (14), (21) and **Hata! Başvuru kaynağı bulunamadı.** yield. [17]  
 ii)  $A = (a_{nk}) \in (f: f)$  if and only if (14), (21), **Hata! Başvuru kaynağı bulunamadı.** and (22) yield. [17]  
 iii)  $A = (a_{nk}) \in (fs: \ell_\infty)$  if and only if (18) and (19) yield.  
 iv)  $A = (a_{nk}) \in (fs: c)$  if and only if (15) (18) and (20) yield. [18]  
 v)  $A = (a_{nk}) \in (c: f)$  if and only if (14), (21) and **Hata! Başvuru kaynağı bulunamadı.** [19]  
 vi)  $A = (a_{nk}) \in (bs: f)$  if and only if (18), (19), (21) and (23). [20]  
 vii)  $A = (a_{nk}) \in (fs: f)$  if and only if (19), (21), (22) and (23) yield. [21]  
 viii)  $A = (a_{nk}) \in (cs: f)$  if and only if (18) and (21) yield. [22]  
 ix)  $A = (a_{nk}) \in (bs: fs)$  if and only if (19), (23) and (25) yield. [20]  
 x)  $A = (a_{nk}) \in (fs: fs)$  if and only if (23) and (26) yield. [21]  
 xi)  $A = (a_{nk}) \in (cs: fs)$  if and only if (24) and (25) yield. [22]  
 xii)  $A = (a_{nk}) \in (f: cs)$  if and only if (27) and (30) yield. [23]

**Corollary 2:** *The following expressions hold:*

- i)  $A = (a_{nk}) \in (f(G, B): l_\infty)$  if and only if  $\{a_{nk}\}_{k \in \mathbb{N}} \in f(G, B)^\beta$  for all  $n \in \mathbb{N}$  and (14) yields with  $\tilde{a}_{nk}$  instead of  $a_{nk}$ .  
 ii)  $A = (a_{nk}) \in (f(G, B): c)$  if and only if  $\{a_{nk}\}_{k \in \mathbb{N}} \in f(G, B)^\beta$  for all  $n \in \mathbb{N}$  and (14), (15), (17) yield with  $\tilde{a}_{nk}$  instead of  $a_{nk}$ .  
 iii)  $A = (a_{nk}) \in (f(G, B): bs)$  if and only if  $\{a_{nk}\}_{k \in \mathbb{N}} \in f(G, B)^\beta$  for all  $n \in \mathbb{N}$  and (27) yields.  
 iv)  $A = (a_{nk}) \in (f(G, B): cs)$  if and only if  $\{a_{nk}\}_{k \in \mathbb{N}} \in f(G, B)^\beta$  for all  $n \in \mathbb{N}$  and (27), (30) yield with  $\tilde{a}_{nk}$  instead of  $a_{nk}$ .

**Corollary 3:** *The following expressions hold:*

- i)  $A = (a_{nk}) \in (l_\infty: f(G, B))$  if and only if (14), (21) and **Hata! Başvuru kaynağı bulunamadı.** yield with  $\hat{a}_{nk}$  instead of  $a_{nk}$ .  
 ii)  $A = (a_{nk}) \in (f: f(G, B))$  if and only if (14), (21), **Hata! Başvuru kaynağı bulunamadı.** and (22) yield with  $\hat{a}_{nk}$  instead of  $a_{nk}$ .  
 iii)  $A = (a_{nk}) \in (c: f(G, B))$  if and only if (14), (21) and **Hata! Başvuru kaynağı bulunamadı.** yield with  $\hat{a}_{nk}$  instead of  $a_{nk}$ .

**Corollary 4:** *The following expressions hold:*

- i)  $A = (a_{nk}) \in (bs: f(G, B))$  if and only if (18), (19), (21) and (23) yield with  $\hat{a}_{nk}$  instead of  $a_{nk}$ .  
 ii)  $A = (a_{nk}) \in (fs: f(G, B))$  if and only if (19), (21) and (23) yield with  $\hat{a}_{nk}$  instead of  $a_{nk}$ .  
 iii)  $A = (a_{nk}) \in (cs: f(G, B))$  if and only if (18), (21) yield with  $\hat{a}_{nk}$  instead of  $a_{nk}$ .

**Corollary 5:** *The following expressions hold:*

- i)  $A = (a_{nk}) \in (bs: fs(G, B))$  if and only if (19), (23) and (25) yield with  $\hat{a}_{nk}$  instead of  $a_{nk}$ .  
 ii)  $A = (a_{nk}) \in (fs: fs(G, B))$  if and only if (23) and (26) yield with  $\hat{a}_{nk}$  instead of  $a_{nk}$ .  
 iii)  $A = (a_{nk}) \in (cs: fs(G, B))$  if and only if (24) and (25) yield with  $\hat{a}_{nk}$  instead of  $a_{nk}$ .

## 5 ACKNOWLEDGEMENTS

This article is the written version of the authors' plenary talk delivered on April 18-21, 2017 at 2nd International Conference on Advances in Natural and Applied Sciences ICANAS-2017 in Antalya, TURKEY.

## REFERENCES

- [1] B. Choudhary and S. Nanda, "Functional Analysis with applications," *John Wiley and Sons, New Delhi, India*, 1989.
- [2] G. G. Lorentz, "A contribution to the theory of divergent sequences," *Acta Mathematica*, vol. 80, pp. 167-190, 1948.
- [3] H. Kızmaz, "On certain sequence spaces," *Canad. Math. Bull.* Vol.24, no.2, pp.169-176, 1981.
- [4] M. Kirişçi, "Almost convergence and generalized weighted mean," *AIP Conf. Proc*, vol. 1470, pp. 191–194, 2012.
- [5] F. Başar and M. Kirişçi, "Almost convergence and generalized difference matrix," *Comput. Math. Appl.*, vol. 11, no. 1, pp. 51–63, 2000.
- [6] K. Kayaduman and M. Şengönül, "On the Riesz almost convergent sequence space," *Abstr. Appl. Anal.* Vol. 2012, article ID: 691694, 18 pages.
- [7] M. Candan, "Almost convergence and double sequential band matrix," *Acta Math. Scientia*, vol. 34, no. 2, pp. 354–366, 2014.
- [8] D. Butkovic, H. Kraljevic and N. Sarapa "on the almost convergence," in *Functional analysis, II, Lecture Notes in Mathematics*, vol. 1242, 396417, Springer, Berlin, Germany, 1987.
- [9] M. Kirişçi, "Almost convergence and generalized weighted mean II," *J. Ineq. and Appl*, vol.1, no.93, 13 pages, 2014.

- [10] H. Polat, V. Karakaya and N. Şimşek, “Difference sequence space reproduced by using a generalized weighted mean,” *Applied Mathematics Letters*, vol. 24, pp. 608–614, 2011.
- [11] A. Karaisa and F. Başar, “Some new paranormed sequence spaces and core theorems,” *AIP Conf. Proc.* Vol. 1611, pp. 380–391, 2014.
- [12] A. Karaisa and F. Özger, “Almost difference sequence spaces reproduced by using a generalized weighted mean,” *J. Comput. Anal. and Appl.*, vol. 19, no. 1, pp. 27–38, 2015.
- [16] F. Başar, “Summability Theory and Its Applications,” *Bentham Science Publishers e-books, Monographs*, xi+405 pp, ISBN:978-1-60805-252-3, İstanbul, (2012).
- [17] J. P. Duran, “Infinite matrices and almost convergence,” *Math. Z.* Vol.128, pp.75-83, 1972.
- [18] E. Öztürk, “On strongly regular dual summability methods,” *Commun. Fac. Sci. Univ. Ank. Ser. A<sub>1</sub> Math. Stat.*, vol.32, p. 1-5, 1983.
- [19] J. P. King, “Almost summable sequences,” *Proc. Amer. Math. Soc.* vol. 17, pp. 1219–1225, 1966.
- [20] F. Basar and İ. Solak, “Almost-coercive matrix transformations,” *Rend. Mat. Appl.* vol. 7, no.11, pp. 249–256, 1991.
- [21] F. Başar, “*f*-conservative matrix sequences” *Tamkang J. Math*, vol. 22, no. 2, pp. 205–212, 1991.
- [22] F. Başar and R. Çolak, “Almost-conservative matrix transformations,” *Turkish J. Math*, vol. 13, no.3, pp. 91- 100, 1989.
- [23] F. Başar, “Strongly-conservative sequence to series matrix transformations,” *Erc. Üni. Fen Bil. Derg.* vol. 5, no.12, pp. 888–893, 1989.
- [24] M. Candan and K. Kayaduman, “Almost Convergent sequence space Reproduced By Generalized Fibonacci Matrix and Fibonacci Core,” *British J. Math. Comput. Sci.* (Yayın No: 2002714), Doi: 10.9734/BJMCS/2015/15923.
- [25] M. Candan, “Domain of Double Sequential Band Matrix in the Spaces of Convergent and Null Sequences,” *Advanced in Difference Equations*, vol.1, pp. 1-18, Yayın No: 2280631, 2014.
- [26] M. Candan and A. Güneş, “Paranormed sequence spaces of Non Absolute Type Founded Using Generalized Difference Matrix,” *Proceedings of the National Academy of Sciences; India Section A: Physical Sciences*, vol. 85, no.2, pp. 269- 276, Yayın No:20038692014, Doi: 10.1007/s40010-015-0204-6, 2014.
- [13] K. Kayaduman and M. Şengönül, “The space of Cesaro almost convergent sequence and core theorems,” *Acta Mathematica Scientia*, vol. 6, pp. 2265–2278, 2012.
- [14] A. M. Jarrah and E. Malkowsky, “BK- spaces, bases and linear operators,” *Ren. Circ. Mat. Palermo*, vol. 2, no. 52, pp. 177–191, 1990.
- [15] J. A. Sıddıqı, “Infinite matrices summing every almost periodic sequences,” *Pacific J. Math*, vol. 39, no. 1, pp. 235–251, 1971.
- [27] M. Candan, “A new Perspective On Paranormed Riesz sequence space of Non Absolute Type,” *Global Journal of Mathematical Analysis*, vol.3, no. 4, pp. 150–163, Doi: 10.14419/gjma.v3i4.5335.

	<b>SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ</b> SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE		
	e-ISSN: 2147-835X Dergi sayfası: <a href="http://www.saujs.sakarya.edu.tr">http://www.saujs.sakarya.edu.tr</a>		
	Geliş/Received 14-03-2017 Kabul/Accepted 20-10-2017	Doi 10.16984/saufenbilder.297833	

## Farklı muhafaza sıcaklığı ve sürelerinin Kerevit (*Astacus leptodactylus* Esch. 1823) filetosundaki vitamin A, $\beta$ -karoten, astaksantin ve lipid peroksidasyon seviyesi üzerine etkisi

Özden Barım-Öz<sup>1\*</sup>, Mustafa Karatepe<sup>2</sup>

### ÖZ

Bu çalışmada, farklı sıcaklık dereceleri ve sürelerinin kerevit (*A. leptodactylus*) filetolarındaki vitamin A,  $\beta$ -karoten, astaksantin ve lipid peroksidasyon seviyesi (malondialdehit (MDA)) üzerine olan etkisi araştırıldı. Bunun için kerevit filetoları +4°C, -12°C ve -18°C’lerde muhafaza edildi. Çalışmada abdomen filetolarındaki analizler, +4°C’de 0., 1., 3., 6., 9. ve 12. günlerde, -12 ve -18°C’lerde ise 0, 2., 4., 6., 8., 10., 12. ve 17. haftalarda yapıldı. Analizlerin yapımında yüksek performanslı sıvı kromatografisi kullanıldı. Elde edilen parametrelerin istatistiksel analizleri sonucunda; vitamin A,  $\beta$ -karoten ve astaksantin miktarındaki azalmanın, MDA miktarındaki yükselmenin +4°C, -18°C ve -12°C’de süreye bağlı olarak artarak meydana geldiği (her biri için p<0,001) belirlendi. Ayrıca çalışmada meydana gelen bu değişimin -18°C ve -12°C göre +4°C’de, -18°C’ye göre ise -12°C’de daha fazla olduğu tespit edildi.

**Anahtar Kelimeler:** *Astacus leptodactylus*, HPLC, Depolama

## Effects on vitamin A, $\beta$ -caroten, Astaxhantin and Lipid peroxidation levels in filets of Freshwater Crayfish (*Astacus Leptodactylus*, esch., 1823) of various storage temperature and time

### ABSTRACT

The study was aimed to determine the effects of various storage temperatures and periods on vitamin A,  $\beta$ -caroten, astaxhantin and lipid peroxidation (Malondialdehyde (MDA)) levels of filets of *A. leptodactylus*. For this purpose, freshwater crayfish samples (*A. leptodactylus*) were stored at +4, -12 and -18°C. The analysis in abdomen filets were made at the beginning of 0, 1, 3, 6, 9, 12 days at +4°C and 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12 and 17 weeks at -12 and -18°C. High performance liquid chromatography was used in the construction of the analyzes. In a result of the statistical analysis of the obtained parameters was determined that it occurred depending on the time that the levels of vitamin A,  $\beta$ -caroten, astaxhantin decreased and the level of MDA increased (p<0,001 for each one). Moreover, It was found that this changes in the study were more higher at +4°C according to -18°C and -12°C and at -12°C according to -18°C.

**Keywords:** *Astacus leptodactylus*, HPLC, Storage

## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Crustacea (kabuklular) sınıfında yer alan *Astacus leptodactylus* türü kerevitler fizyolojik, morfolojik ve davranış özellikleri bakımından birçok habitatta yaşama yeteneğine sahip omurgasız canlılardır. Yetiştiriciliği özellikle Kuzey Amerika'nın güney eyaletlerinde, Avrupa ve Avustralya'da yapılmaktadır. Akuatik sistemlerde organik madde dönüşümünü sağlayan besin zinciri için anahtar tür özelliğindedir. Ülkemizde doğal olarak bulunan bu kerevitin birçok ülkede sevilerek tüketilmesi nedeniyle ekonomik değeri her geçen gün yükselmektedir [1-3].

Lipid peroksidasyon (LPO) membranda bulunan fosfolipit, glikolipit, gliserit ve sterol yapısında yer alan poliansature yağ asitlerinin serbest oksijen radikalleri tarafından peroksitler, alkoller, aldehitler, hidroksit yağ asitleri, etan ve pentan gibi çeşitli ürünlere yıkılma reaksiyonudur. Poliansature yağ asitlerinin oksidatif yıkımı olarak da ifade edilen lipid peroksidasyon oldukça zararlıdır. Çünkü, kendi kendini devam ettiren zincir reaksiyonu şeklinde ilerler. Lipid peroksidasyon ile meydana gelen membran hasarı geri dönüşümsüzdür [4,5].

Reaktif oksijen türlerinin oluşumunu ve bunların meydana getirdiği biyolojik etkileri önlemek için vücutta birçok savunma mekanizması oluşmuştur. Bunlar 'antioksidan savunma sistemleri' veya kısaca 'antioksidanlar' olarak bilinirler. Vitamin A,  $\beta$ -karoten ve astaksantin bu savunma mekanizmasını destekleyen önemli antioksidanlar arasında yer almaktadır. Bu özelliğinden dolayı özellikle doymamış yağ asitlerinin oksidasyonunu önlemektedirler [4-6]. Astaksantin ve  $\beta$ -karoten aynı zamanda crustaceaların ana pigment maddesidir. Bu maddeler dokulara kırmızı-turuncu bir renk sağlar. Akuatik organizmaların pazarlanmasında et renginin kalitesi, tüketicinin seçimini etkileyen önemli faktörlerden biri olduğundan dolayı astaksantin ve  $\beta$ -karotenin etteki varlığı oldukça önemlidir [7-9].

Kerevit eti vitamin A,  $\beta$ -karoten ve astaksantin bakımından zengin gıdalar arasında yer almaktadır [10-11]. İnsan beslenmesinde önemli bir yeri olan vitamin A'nın eksikliğinde karanlığa adaptasyon bozukluğu, böbrek taşı oluşumu, ürogenital yollarda bozukluk, büyümede ve protein sentezinde glikosilasyon sorunları gibi belirtiler gözlenmiştir.  $\beta$ -karoten ve astaksantin ise kansere

karşı oldukça etkili maddeler arasında yer alırken, karoten yetersizliğinde şupru, sarılık, karaciğer sirozu ve kistik fibroz gibi belirtiler tespit edilmiştir [12].

Kerevitler pazara sunulduktan sonra ya taze olarak hemen işlenmekte ya da farklı dondurucularda belli bir süre saklandıktan sonra tüketilmektedir. Soğuk depolanma esnasında; sıcaklığa, kullanılan koruyucu maddeye, süreye ve paketleme tekniğine bağlı olarak besin kalitesinde azalma veya oksitlenmeyle oluşan bozulmalar meydana gelebilmektedir [13-17]. Bu nedenle insanlar için bu kadar önemli olan vitamin A,  $\beta$ -karoten ve astaksantin, tüketilen kerevit filetolarında zamana bağlı olarak oluşacak kayıp miktarlarının bilinmesi sağlıklı beslenme açısından oldukça önemlidir.

Bu çalışmada, kerevit (*Astacus leptodactylus*) etindeki vitamin A,  $\beta$ -karoten, astaksantin ve lipid peroksidasyon (MDA) seviyesi üzerine farklı muhafaza sıcaklığı ve sürelerinin etkisi araştırıldı. Böylece insan sağlığı için önemli olan vitamin A,  $\beta$ -karoten ve astaksantin farklı muhafaza sıcaklığı ve sürelerinde, aktivitesini kaybetmeden ne kadar süre kalabileceği ve kas dokusundaki MDA miktarı üzerine etkileri belirlendi.

## 2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR (EXPERIMENTAL STUDIES)

Çalışmada kullanılan erkek kerevitler (*Astacus leptodactylus* Esch. 1823) Keban Baraj Gölü Ağın Bölgesi'nden pinter ağları ile yakalandı. Çalışma 15 Temmuz-15 Aralık tarihleri arasında yapıldı.

Bu çalışmada 30-35 g ağırlığında olan kerevitler kullanıldı. Kerevitler avlandıktan 4 saat sonra denemelere alındı. Abdomen kısmındaki kaslar çıkarıldı. Bu dokuların hemen vitamin A,  $\beta$ -karoten, astaksantin ve MDA miktarları analiz edilerek başlangıç değeri yani 0. gün ve 0. hafta olarak kaydedildi. Analizler için yeterli kerevit eti miktarları tespit edilerek vakum paketleme yapıldı. Bu paketler muhafaza sıcaklıklarına (+4°C, -12°C ve -18°C) göre ortamlara yerleştirildi [18-19]. Bu çalışmada filetolar (abdomen eti) +4°C'de 0, 1, 3, 6, 9 ve 12. günlerde, -12°C ve -18°C'de ise 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12 ve 17. haftalarda analiz edildi.

## 2.1. Vitamin A ve $\beta$ -Karoten Düzeylerinin Analizi (The Analysis of Vitamin A and $\beta$ -Caroten Levels)

Bu analizler için dokular (200-1000 mg) tartılarak ayrıldı. Kas örnekleri 2 mL sülfirik asit ile cam-cam homejenizatöründe homojenize edildi. Bu örnekler tüplere bırakılarak üzerine 2 mL etanol ilave edildi. Her bir örnek 5 dk vorteks ile karıştırıldıktan sonra üzerine 0,3 ml hekzan bırakıldı. Tüpler 2500 rpm'de 5 dk santrifüj edildi. Elde edilen örneklerde oluşan fazlar ayrılarak farklı tüplere aktarıldı. Bu tüplere 200  $\mu$ L hekzan tekrar ilave edilerek 2500 rpm'de 5 dk tekrar santrifüj edildi. Tüplerden alınan örnekler HPLC şişelerine yerleştirilerek okumalar yapıldı [11,20].

## 2.2. Astaksantin Düzeyinin Analizi (The Analysis of Astaxanthin Level)

Analiz için 250 mg kas doku örnekleri alındı. Daha sonra n-hekzan ve astaksantin ile doku ekstrakte edildi. Azot gazı ile sıvı faz uzaklaştırıldı ve kalıntı hareketli fazda çözüldü. Tüpler 2500 rpm'de 5 dk santrifüj edildi. Elde edilen örneklerde oluşan fazlar ayrılarak farklı tüplere aktarıldı. Bu tüplere 200  $\mu$ L hekzan tekrar ilave edilerek 2500 rpm'de 5 dk tekrar santrifüj edildi. Kas dokusundaki astaksantin düzeyleri HPLC ile analiz edildi. Hareketli faz olarak asetonitril: diklorometan: metanol: formik asit (140:20:9:1) kullanıldı. Akış hızı 1 ml/dak. ve PDA detektörde 475 nm dalga boyunda çalışıldı [10,21].

## 2.3. Lipid Peroksidasyon Düzeyinin Analizi (The Analysis of Lipid Peroxidation Level)

Doku örneğinden 250 mg alınıp üzerine 0.2 ml 0.5 M HClO<sub>4</sub> ilave edildi. Daha sonra bu karışım vortekslenerek üzerine saf su ilave edilip toplam hacim 1 ml'ye tamamlandı. Karışım 5 dakika santrifüjlendikten (4500 devir/dak) sonra örneklerin üzerindeki berrak kısımdan dikkatlice 20 $\mu$ L alınarak HPLC'de analiz edildi (Karatepe, 2004). Analizler hareketli faz olarak 30 mM KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> - metanol (% 82,5 – 17,5; pH:4) karışımında 250 nm'de İnertsil 5 $\mu$  C-18 (15 cm x 4.6 mm) kolonu kullanılarak akış hızı 1 mL/dakikada yapıldı [11].

İncelenen parametrelere ait değerlerin karşılaştırılmasında 'SPSS 21,0' paket programı kullanılarak One Way Anova-Duncan ve T-Testi uygulandı.

## 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

### 3.1. Sonuçlar (Results)

Analiz edilen parametrelerin istatistiksel analizleri sonucunda *A. leptodactylus* filetolarındaki astaksantin, vitamin A,  $\beta$ -karoten ve MDA seviyesinin zamana ve farklı muhafaza sıcaklığına bağlı olarak değiştiği tespit edildi.

Elde edilen verilere göre +4°C'de muhafaza edilen kerevit filetolarındaki vitamin A, astaksantin,  $\beta$ -karoten ve MDA miktarlarının 0. güne oranla 1. günde istatistiksel açıdan önemli derecede değişmediği belirlendi. Yapılan analizler sonucunda +4°C'de muhafaza edilen kerevit filetolarındaki vitamin A miktarının 0. güne oranla 3. günde %23,54, 6. günde %44,70, 9. günde %57,88 ve 12. günde %71,85 oranında (p<0,001),  $\beta$ -karoten miktarının 0. güne oranla 3. günde %18,98, 6. günde %24,37, 9. günde %58,01 ve 12. günde %74,16 oranında (p<0,001), astaksantin miktarının ise 0. güne oranla 3. günde %22,64, 6. günde %70,75, 9. günde %84,90 ve 12. günde %96,22 oranında (p<0,001) azaldığı saptandı. Ayrıca bu muhafaza sıcaklığındaki MDA seviyesinin 0. güne oranla 3. günde %131,16, 6. günde %548,83, 9. günde %819,79 ve 12. günde %1040,69 oranında (p<0,001) arttığı belirlendi (Tablo 1).

Tablo 1. *A. leptodactylus* filetolarının +4°C'de farklı muhafaza sürelerinde depolanması sonucunda vitamin A, B-karoten, astaksantin ve lipid peroksidasyon (MDA) miktarlarındaki değişim (Changes in the amounts of vitamin A,  $\beta$ -carotene, astaxanthin and lipid peroxidation (MDA) as a result of storage of *A. leptodactylus* fillets at different storage times at + 4°C)

FMS	Vitamin A	B-karoten	Astaksantin	MDA
0.G	0,463±0,064 <sup>a</sup>	18,729±2,120 <sup>a</sup>	0,106±0,018 <sup>a</sup>	0,430±0,109 <sup>c</sup>
1.G	0,451±0,06 <sup>a</sup>	18,221±1,964 <sup>a</sup>	0,101±0,012 <sup>a</sup>	0,585±0,086 <sup>c</sup>
3.G	0,354±0,051 <sup>b</sup>	15,174±0,919 <sup>b</sup>	0,082±0,012 <sup>b</sup>	0,994±0,113 <sup>d</sup>
6.G	0,256±0,055 <sup>c</sup>	14,164±1,278 <sup>b</sup>	0,031±0,010 <sup>c</sup>	2,790±0,589 <sup>c</sup>
9.G	0,195±0,029 <sup>d</sup>	7,864±0,817 <sup>c</sup>	0,016±0,002 <sup>d</sup>	3,955±0,652 <sup>b</sup>
12.G	0,134±0,016 <sup>c</sup>	4,839±0,961 <sup>d</sup>	0,004±0,001 <sup>e</sup>	4,905±0,552 <sup>a</sup>
P	***	***	***	***

FMS: Filetoların muhafaza süresi, G: Gün, a, b, c, d, e: Aynı sütunda farklı harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki istatistiksel farklılığı göstermektedir.

Kerevit etinin -12°C ve -18°C de 17 hafta süresince depolanması sonucunda vitamin A,  $\beta$ -karoten ve astaksantin düzeylerinde azalmalar tespit edildi. Bu azalma -12°C ve -18°C'de vitamin A miktarlarında sırasıyla 0. güne oranla 2.



haftada %16,84 ve %2,15, 4. haftada %37,79 ve %20,95, 6. haftada %48,16 ve %22,03, 8. haftada %53,77 ve %37,58, 10. haftada %55,29 ve

%40,60, 12. haftada %61,33 ve %50,32 ve 17. haftada %77,32 ve %60,25 oranında, β-karoten miktarında 0. güne oranla 2. haftada %8,90 ve %0,44, 4. haftada %19,88 ve %20,46, 6. haftada %36,93 ve %20,46, 8. haftada %51,72 ve %35,25, 10. haftada %69,04 ve %49,46, 12. haftada %84,00 ve %71,46 ve 17. haftada %91,90 ve %86,93 oranında, astaksantin miktarında ise 0. güne oranla 2. haftada %26,41 ve %18,86, 4. haftada %50,00 ve %24,52, 6. haftada %73,58 ve

%68,60 ve %33,25, 6. haftada %180,00 ve %112,09, 8. haftada %387,67 ve %307,44, 10. haftada %493,48 ve %326,74, 12 haftada %701,39 ve %477,67 ve 17. haftada %839,53 ve %638,37 oranında olduğu belirlendi (Tablo 2).

### 3.2. Tartışma (Discussion)

Yapılan araştırmada farklı muhafaza sıcaklıklarının kerevit filetolarının vitamin A, β-karoten, astaksantin ve MDA seviyesi üzerine istatistiksel açıdan önemli derecede etkili olduğu tespit edildi.

Tablo 2. *A. leptodactylus* filetolarının -12°C ve -18°C’de farklı sürelerde depolanması sonucunda vitamin A, B-karoten, astaksantin ve lipid peroksidasyon (MDA) miktarlarındaki değişim (Variation in the amounts of vitamin A, β-carotene, astaxanthin and lipid peroxidation (MDA) as a result of storage of *A. leptodactylus* fillets at different temperatures at -12°C and -18°C).

FMS	Sıcaklık (°C)	Vitamin A	P <sub>A</sub>	B-karoten	P <sub>β</sub>	Astaksantin	P <sub>AST</sub>	MDA	P <sub>MDA</sub>
0. H	-	0,463±0,064 <sup>a</sup>	-	18,729±2,120 <sup>a</sup>	-	0,106±0,018 <sup>a</sup>	-	0,430±0,109 <sup>g</sup>	-
	-	0,463±0,064 <sup>x</sup>		18,729±2,120 <sup>x</sup>		0,106±0,018 <sup>x</sup>		0,430±0,109 <sup>p</sup>	
2. H	12	0,385±0,018 <sup>b</sup>	*	17,062±1,347 <sup>b</sup>	*	0,078±0,014 <sup>b</sup>	-	0,563±0,086 <sup>fg</sup>	*
	18	0,453±0,015 <sup>x</sup>		18,813±1,815 <sup>x</sup>		0,086±0,007 <sup>y</sup>		0,480±0,067 <sup>p</sup>	
4. H	12	0,288±0,003 <sup>c</sup>	***	15,005±1,307 <sup>c</sup>	*	0,053±0,009 <sup>c</sup>	***	0,725±0,097 <sup>f</sup>	**
	18	0,366±0,009 <sup>y</sup>		16,973±1,304 <sup>xy</sup>		0,080±0,011 <sup>bz</sup>		0,573±0,085 <sup>p</sup>	
6. H	12	0,240±0,015 <sup>d</sup>	***	11,812±0,816 <sup>d</sup>	**	0,028±0,010 <sup>d</sup>	***	1,204±0,115 <sup>c</sup>	***
	18	0,361±0,010 <sup>y</sup>		14,896±1,162 <sup>yz</sup>		0,076±0,006 <sup>z</sup>		0,912±0,030 <sup>t</sup>	
8. H	12	0,214±0,008 <sup>d</sup>	**	9,042±1,000 <sup>e</sup>	***	0,017±0,001 <sup>e</sup>	***	2,097±0,078 <sup>d</sup>	**
	18	0,289±0,016 <sup>z</sup>		12,127±1,542 <sup>z</sup>		0,048±0,007 <sup>t</sup>		1,752±0,085 <sup>z</sup>	
10. H	12	0,207±0,015 <sup>d</sup>	**	5,794±0,369 <sup>f</sup>	***	0,005±0,001 <sup>f</sup>	***	2,552±0,263 <sup>c</sup>	**
	18	0,275±0,017 <sup>z</sup>		9,465±1,373 <sup>t</sup>		0,026±0,003 <sup>p</sup>		1,835±0,127 <sup>z</sup>	
12. H	12	0,179±0,006 <sup>e</sup>	**	2,995±0,439 <sup>g</sup>	**	0,004±0,001 <sup>f</sup>	***	3,446±0,241 <sup>b</sup>	*
	18	0,230±0,006 <sup>t</sup>		5,345±0,386 <sup>p</sup>		0,014±0,001 <sup>k</sup>		2,484±0,144 <sup>y</sup>	
17. H	12	0,105±0,007 <sup>f</sup>	***	1,516±0,117 <sup>h</sup>	***	0,001±0,0001 <sup>f</sup>	***	4,040±0,278 <sup>a</sup>	***
	18	0,184±0,005 <sup>p</sup>		2,447±0,259 <sup>k</sup>		0,011±0,001 <sup>k</sup>		3,175±0,254 <sup>x</sup>	
P <sub>12</sub>		***		***		***		***	
P <sub>18</sub>		***		***		***		***	

FMS: Filetoların muhafaza süresi, H: Hafta.

P<sub>12</sub>; -12°C’de muhafaza edilen filetoların vitamin A, B-karoten, astaksantin ve MDA düzeylerinin karşılaştırmasında kullanılan a, b, c, d, e, f, g, h harfleri haftalara göre istatistiksel farklılığı göstermektedir. P<sub>18</sub>; -18°C’de muhafaza edilen filetoların vitamin A, B-karoten, astaksantin ve MDA düzeylerinin karşılaştırmasında kullanılan x, y, z, t, p, k harfleri haftalara göre istatistiksel farklılığı göstermektedir (One-Way Anova-Duncan testi).

P<sub>A</sub>, P<sub>β</sub>, P<sub>AST</sub>, P<sub>MDA</sub>; Aynı haftalara ait -12 ve 18°C’de muhafaza edilen filetoların vitamin A, B-karoten, astaksantin ve MDA düzeylerinin karşılaştırılmasını göstermektedir. İkili karşılaştırma olduğundan dolayı harflendirme yapılmadı (Independent Samoles-T Testi).

%28,30, 8. haftada %83,96 ve %54,71, 10. haftada %95,28 ve %75,47, 12. haftada %96,22 ve %86,79 ve 17. haftada %99,05 ve %89,62 oranında olduğu saptandı. MDA düzeyinin zamana bağlı olarak yükseldiği -12°C ve -18°C’de sırasıyla, 0. güne oranla 2. haftada %30,93 ve %11,62, 4. haftada

Kerevit filetolarında başlangıç vitamin A miktarı 0.463±0.064 µg g<sup>-1</sup> iken β-karoten miktarı 18.729±2.120 µg g<sup>-1</sup> olarak belirlendi. Bu değerler *A. leptodactylus* türü kerevit etinin analizini yapan Harlioğlu ve Köprücü [22] (vitamin A<sub>2</sub>; 1.33, β-karoten; 5.26 µg g<sup>-1</sup>) ve Barım ve Karatepe [11]

(vitamin A; 1.27,  $\beta$ -karoten; 13.57  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) tarafından yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen vitamin A değerlerinden düşük,  $\beta$ -karoten değerlerinden yüksek bulunmuştur. Aynı bölgede çalışma yapan Çoban ve Keleştemur [23] kültür alabalığında (*O. mykiss*)  $\beta$ -karoten miktarını 2,33  $\text{mg kg}^{-1}$  olarak belirlemiştir. Yanar ve ark., [9] tarafında yapılan çalışmada doğal şartlarda yaşayan *Penaeus semisulcatus*' ların etindeki ortalama total karotenoid miktarı 14,10  $\text{mg kg}^{-1}$ , *Metapenaeus monoceros*'larda 16,9  $\text{mg kg}^{-1}$  olarak tespit edilmiştir. Ayrıca Nettleton ve Exler [24] ve Linan-Cabello ve ark. [25,26] tarafından yapılan araştırmalara göre, doğal ortamda ve kültür şartlarında yaşayan birçok su canlısının kasındaki vitamin A ve  $\beta$ -karoten miktarı *A. leptodactylus*'dan oldukça düşüktür. Örneğin, bu araştırmada vitamin A miktarı *P. clarkii*, *P. acutus*, ve *I. punctatus* ve *C. virginica*'da yaklaşık olarak 1  $\mu\text{g g}^{-1}$  olarak belirlenirken,  $\beta$ -karoten miktarı aynı türlerde 3  $\mu\text{g g}^{-1}$  olarak tespit edilmiştir. Veriler arasındaki farklılık; hem tür, mevsim farklılığı ve canlının yaşadığı ortamın besin kalitesinden hem de kullanılan ekstraksiyon yöntemi ve deney koşullarının farklılığından kaynaklanabilir.

Yapılan araştırmalarda farklı muhafaza sıcaklığı ve sürelerinin *A. leptodactylus* türü kerevit filetolarında oluşturduğu değişimleri karşılaştırmak için çalışmalara rastlanılmamıştır. Kong ve ark.[27] tarafından yapılan çalışmada *C. quadricarinatus* filetolarının 0, 3, 5 ve 7. günlerde 2°C' de depolanması sonucunda, depolama süresinin et kalitesini olumsuz yönde etkilediği, lipid oksidasyon değerinin 5. günde büyük oranda arttığı tespit edilmiştir. Bizim çalışmamızda da 4°C'de depoladığımız kerevit filetosundaki MDA düzeyinin özellikle 6. günde büyük bir artma gösterdiği belirlenmiştir. Araştırmalarda MDA değerindeki bu yükselme, depolama esnasında filetolardaki lipid ve doymamış yağ asitlerinin daha sonra bölünerek serbest radikal oluşumuna zemin hazırlayan hidroperoksitleri oluşturmasından kaynaklanabilir.

Su canlılarında depolama sıcaklığı ve süresinin etkisini belirlemek amacıyla yapılan çalışmalar genel olarak yeme ilave edilen antioksidan maddelerin etkinliği ile ilgilidir [13,19]. Örneğin Yanar ve diğ. [19]'nin yaptığı bir çalışmada 60 gün süreyle 100  $\text{mg kg}^{-1}$  sentetik astaksantin ilave edilen yemle beslenen gökkuşuğu alabalıklarının (*O. mykiss*) -20 °C'de 2., 4. ve 8. aylardaki total karotenoyit miktarının istatistiksel açıdan önemsiz

oranlarda azaldığı tespit edilmiştir. Oysa aynı tür üzerine Emir Çoban ve Keleştemur [23] tarafından yapılan çalışmada karotenoid ilave edilen (30, 70  $\text{mg kg}^{-1}$ ) ve edilmeyen (kontrol grubu) yemle beslenen balıkların -18 °C'de muhafaza edilen filetolarındaki karotenoid miktarı 6. ayın sonunda karoten ilaveli yemle beslenen balık filetolarında azalırken, kontrol grubunda değişmemiştir. Bizim çalışmamızda doğal ortamdan alınarak farklı muhafaza sıcaklığı ve sürelerine tabii tutulmuş kerevit filetolarında hem  $\beta$ -karoten hem de astaksantin düzeyinde önemli derecede azalmalar tespit edilmiştir. Muhafaza sırasında meydana gelen bu kayıplar tür farklılığından kaynaklanabilir. Ayrıca bu farklılık muhafaza esnasında proteinlerin ve yağların denatüre olmaları ve hücre içi sıvıların serbest kalmaları nedeniyle  $\beta$ -karoten ve astaksantin suya maruz kalmaları ile de açıklanabilir.

Yapılan çalışma sonucunda filetolarda vitamin A miktarında azalma, ancak MDA düzeyinde artma olduğu belirlendi. Vitamin A (retinol), yağda çözünen vitaminlerden biridir ve serbest radikalleri nötralize ettiği için iyi bir antioksidan ajan olarak çalışır. Bu işlevin çoğunluğuna aktif metabolit olan retinoik asit aracılık etmektedir [28,29]. Bu nedenle vitamin A seviyesindeki azalma büyük olasılıkla depolama sıcaklığı ve süreye bağlı olarak artan reaktif oksijen türlerinin üretimine bir cevaptır.

Bu çalışmada depolama sıcaklığı ve süresine bağlı olarak  $\beta$ -karoten ve astaksantin miktarlarında da azalma meydana gelmiştir. Lipid peroksidasyonun son ürünü olan MDA düzeyindeki artma vitamin A yanında bu maddelerinde antioksidan özelliği ile bağdaştırılabilir. Çünkü  $\beta$ -karoten ve astaksantin zincir kırıcı bir antioksidan görevi görür. Karotenoidin uygun çift bağına bir ROO\* ilavesi, bu ROO\*'nin temizlenmesindeki ilk adımdır. Bu radikal oksijene oksidasyonu yoluyla O<sup>2</sup>\* anyonuyla reaksiyona girerken karotenoidlerin antioksidan aktivitesi, peroksitlerin (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / O<sub>2</sub><sup>2-</sup>) oluşumunu ve Fenton yoluyla peroksitlerden türetilen HO\* gibi diğer reaktif oksijen türlerini önleme kapasitesinde ortaya çıkmaktadır [30,31]. Ayrıca birçok çalışmada, karotenlerin epitelyal hücrelerin farklılaşması için gerekli olduğunda vitamin A'ya dönüştürüldüğü de bildirilmiştir [32,33]. Bu nedenlerden dolayı,  $\beta$ -karoten ve astaksantin miktarındaki azalma protein ve lipidlerin denatüre olması sonucunda artan radikal üretimini engellemek için antioksidan olarak kullanılması ve provitamin A olarak görev yapma ihtimali ile bağdaştırılabilir.

#### 4. GENEL SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Yapılan çalışma sonunda; vakum paketleme ile korunan kerevit filetolarının farklı muhafaza sıcaklıklarında süreye bağlı olarak vitamin A,  $\beta$ -karoten ve astaksantin değerinin düştüğü, MDA değerinin yükseldiği tespit edilmiştir. Bu nedenle; bu tür paketleme ile kerevit filetosu tüketen insanların tüketim sürelerini bu çalışmanın sonuçlarına göre düzenlemelerinin faydalı olacağı kanaatindeyiz. Ayrıca, vakum paketleme esnasında kerevit filetolarının daha uzun süre besin değerini koruması, peroksidasyondan etkilenme oranının azaltılması için doğal antioksidan maddelerle desteklenerek korunması yönünde çalışmalara ağırlık verilmesi gerekmektedir.

#### TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGMENTS)

Bu araştırma Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi tarafından "FÜBAP-1648" nolu proje ile desteklenmiştir.

#### KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] M. Kumlu, "Karides, istakoz ve midye yetiştiriciliği," *Çukurova Univ. Su Ürün. Fak. Yayınları*, no. 6, 2001.
- [2] Y. Mazlum and E. Yılmaz, "Kerevitlerin biyolojisi ve yetiştiriciliği," *Mustafa Kemal Üniv. Yayınları*, no. 34, 2002.
- [3] Ö. Diler, "Tatlısu istakozu üretimi," *Nobel Yayınevi*, no. 530, 2013.
- [4] A. Ayala, , M. F. Munoz and S. Argüelles, "Lipid Peroxidation: Production, metabolism, and signaling mechanisms of malondialdehyde and 4-Hydroxy-0-Nonenal," *Hindawi Publishing Corporation Oxidative Medicine and Cellular Longevity*, Article ID 360438, 2014, <http://dx.doi.org/10.1155/2014/360438>.
- [5] G. W. Winston and R.T.D. Giulio, "Prooxidant and antioxidant mechanisms in aquatic organisms," *Aquatic Toxicology A*, vol. 19, pp. 137-161, 1991.
- [6] M.D. Paola Pazolla, "Prooxidant actions of carotenoids in biological systems," *Nutrition Reviews*, vol. 56, pp. 257-265, 1998.
- [7] S.P. Meyers, "Developments in world aquaculture, feed formulations, and role of carotenoids," *Pure and Appl. Chem.*, vol. 66, no. 5, pp. 1069-1076, 1994.
- [8] M. Yanar, M. Çelik, Y. Yanar and M. Kumlu, "Carotenoid pigments stabilization in the filet of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) during frozen storage," *Tr. J. of Biology*, vol. 22, pp. 61-65, 1998.
- [9] Y. Yanar, M. Çelik and M. Yanar, "Seasonal changes in total carotenoid contents of wild marine shrimps (*Penaeus semisulcatus* and *Metapenaeus monoceros*) inhabiting the eastern Mediterranean," *Food Chemistry*, vol. 88, pp. 267-269, 2004.
- [10] O. Barim and M. Karatepe, "The effects of pollution on the vitamins A, E, C, beta-carotene contents and oxidative stress of the freshwater crayfish, *Astacus leptodactylus*," *Ecotoxicol Environ Saf.*, vol. 73, pp. 138-142. 2010.
- [11] O. Barim and M. Karatepe, "Rasyona astaksantin ilavesinin tatlı su istakozu (*Astacus leptodactylus* Esch., 1823)'nun kas ve hepatopankreasındaki astaksantin düzeyinin karşılaştırılması," *Menba Su Ürünleri Fakültesi Dergisi*, ISSN. 2147-2254, pp. 33-36. 2013.
- [12] M. Aksoy, "Beslenme biyokimyası," *Hatiboğlu Yayınları*, no. 126, 2000.
- [13] D. M. Gatlin III, S. C. Bai and M. N. Erickson, "Effects of dietary vitamin E and synthetic antioxidants on composition and storage quality of channel catfish, *Ictalurus punctatus*," *Aquaculture*, vol. 106, pp. 323-332, 1992.
- [14] M. Pirini, P. P. Gatta, S. Test, G. Trigari and P.G. Monetti, "Effect of refrigerated storage on muscle lipid quality of sea bass (*Dicentrarchus labrax*) fed on diets containing diferent levels of vitamin E," *Food Chemistry*, vol. 68, pp. 289-293, 2000.
- [15] L. Taşkaya, Ş. Çaklı and U. Çelik, "A study on the quality changes of cultured gilthead seabream (*Sparus aurata* L., 1758) and eabass (*Dicentrarchus labrax* L., 1758) under the market conditions," *E.U. Journal of Fisheries and Aquatic Science*, vol. 20, pp. 313-320, 2003.
- [16] S.P.O. Dwyer, D.O. Beirne, D.N. Eidhin and B.T.O. Kennedy, "Effects of sodium caseinate concentration and storage conditions on the oxidative stability of oil-in-water emulsions," *Food Chemistry*, vol. 138, pp. 1145-115, 2013.
- [17] M. Timm-Heinrich, S. Eymard, C.P. Baron, H.H., Nielsen and C. Jacobsen, "Oxidative changes during ice storage of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) fed different ratios

- of marine and vegetable feed ingredients,” *Food Chemistry*, vol. 136, pp. 1220-1230, 2013.
- [18] A. Arslan, M. Nazıroğlu, Z. Gönülalan, C. Sarıgöl and M. Aksakal, “Effects of various storage temperature and storage time on vitamin E levels of fish muscle,” *Tr. J. of Veterinary and Animal Sciences*, vol. 21, pp. 211-214, 1997.
- [19] M. Yanar, M. Çelik, Y. Yanar and M. Kumlu, “Carotenoid pigments stabilization in the filet of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) during frozen storage,” *Tr. J. of Biology*, vol. 22, pp. 61-65, 1998.
- [20] K.W. Miller, N.A. Lorr and C.S. Yang, “Simultaneous determination of plasma retinol  $\beta$ - tocopherol, lycoperene,  $\beta$ -carotene, and  $\beta$ -carotene by high performance liquid chromatography,” *Analytical Biochem*, vol. 138, pp. 340-345, 1984.
- [21] O. Berticat, K. Negre-Sadargues and R. Castillo, “The metabolism of astaxantin during the embryonic development of the crayfish *Astacus leptodactylus* Eschscholtz (Crustacea, Astacidae),” *Comp. Bioc. and Physiol. Part B*, vol. 127, pp. 309-318, 2000.
- [22] M.M. Harlıoğlu and K. Köprücü, “An investigations on the vitamin A<sub>2</sub>, C, E and  $\beta$ -carotene of freshwater crayfish, *Astacus leptodactylus* Eschscholtz,” *Fırat Üniv. Fen ve Müh. Bil. Dergisi*, vol. 12, no. 2, pp. 277-281, 2000.
- [23] Ö. Emir Çoban and G. Tuna Keleştemur, “Farklı oranlardaki sentetik  $\beta$ -karotenin alabalık (*Oncorhynchus mykiss*, W. 1792) filetolarında kas karotenoid stabilitesi ve lipid peroksidasyon düzeyine etkileri,” *F.Ü. Sağ. Bil. Vet. Derg.*, vol. 25, no. 1, pp. 17-21, 2010.
- [24] National Research Council, “Nutrient requirement of coldwater fishes,” *National Academy Press, third printing*, Washington D.C., no. 16, 1990.
- [25] M.N. Linan-Cabello, J. Paniagua-Michel and P.M. Hopkins, “Bioactive roles of carotenoids and retinoids in crustacean,” *Aquaculture Nutrition*, vol. 8, pp. 299-309, 2002.
- [26] M.N. Linan-Cabello, J. Paniagua-Michel and T. Zenteno-Savin, “Carotenoids and retinal levels in captive and wild shrimp, *Litopenaeus vannamei*,” *Aquaculture Nutrition*, vol. 9, pp. 383-389, 2003.
- [27] B. Kong, Y. Xiong, C. Fang, K.R. Thompson, L.S. Metts, L.A. Muzimic and C. Webster, “Influence of gender and spawning on meat quality of australian red claw crayfish (*Cherax quadricarinatus*) stored at 2 °C,” *Journal of Food Science*, vol. 71, no. 6, pp. 320-325, 2006.
- [28] R.R. Banala and P.R. Karnati, “Vitamin A deficiency: An oxidative stress marker in sodium fluoride (NaF) induced oxidative damage in developing rat brain,” *International Journal of Developmental Neuroscience B*, vol. 70, pp. 298-303, 2015.
- [29] Y. Li, R. Li, W. Chen and G. Chen, “Vitamin A status and is metabolism contribute to the regulation of hepatic genes during the cycle of fasting and refeeding in rats,” *Journal of Nutritional Biochemistry*, vol. 30, pp. 33-43, 2016.
- [30] L.H. Skibsted, “Carotenoids in antioxidant Networks. Colorants or radical scavengers,” *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 60, pp. 2409-2417, 2012.
- [31] S. Kiokias and M.H. Gordon, “Antioxidant properties of carotenoids in vitro and in vivo,” *Food Reviews International*, vol. 20, pp. 99-124, 2004.
- [32] E.M. Gozukara, “Biochemistry,” Expanded 5th Edition, *Nobel Medicine Bookstores*, Istanbul, 2011.
- [33] R.R. Banala and P.R. Karnati, “Vitamin A deficiency: An oxidative stress marker in sodium fluoride (NaF) induced oxidative damage in developing rat brain,” *International Journal of Developmental Neuroscience B*, vol. 70, pp. 298-303, 2015

	<b>SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ</b> <i>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</i>		
	<b>e-ISSN: 2147-835X</b> <b>Dergi sayfası: <a href="http://www.saujs.sakarya.edu.tr">http://www.saujs.sakarya.edu.tr</a></b>		
	<u>Geliş/Received</u> 15-05-2017 <u>Kabul/Accepted</u> 23-10-2017	<u>Doi</u> 10.16984/saufenbilder.312291	

## SILAR yöntemi ile büyütülen katkısız ve Zn katkılı CdO yarıiletken ince filmlerinin yapısal, optik ve morfolojik özelliklerinin incelenmesi

Harun Güney<sup>\*1</sup>, Demet İskenderoğlu

### ÖZ

Yapılan çalışmada SILAR yöntemi ile oda sıcaklığında katkısız ve farklı oranlarda Zn katkılı CdO yarıiletken ince filmlerinin büyütülebildiği gösterilmiştir. Numunelerde Zn katkısının yapısal, optik ve morfolojik özelliklere nasıl etki ettiğinin gözlemlenebilmesi için numunelerin XRD, soğurma ve SEM ölçümleri alınmıştır. XRD ölçümleri ile numunelerin kübik yapıda ve 33° ve (111), 38° ve (200), 55° ve (220), 66° ve (311), 69° ve (222) derece ve düzlemlerde kristal yapıya sahip olduğu gözlenmiştir. Soğurma ölçümleri ile hesaplanan direkt band aralıklarının CdO yapısı içerisinde Zn katkısı ile önce azaldığı ve sonrasında Zn katkı oranına bağlı olarak arttığı gözlenmiştir. Alınan SEM ölçümleri ile katkısız ve Zn katkılı CdO yüzey morfolojisinin Zn katkısı ile değişim sergilediği gözlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Zn katkılı CdO, SILAR, yarıiletken, ince film

### Investigation of structural, optical and morphological properties of undoped and Zn doped CdO semiconductor thin films grown by SILAR method

### ABSTRACT

In the study, it was shown that undoped and Zn-doped CdO semiconductor thin films can be grown at room temperature by SILAR method. XRD, absorption and SEM measurements of the samples were taken to observe how the Zn addition affects the structural, optical and morphological properties of the samples. With XRD measurements it was observed that the samples had cubic structure and crystal structure at 33° and (111), 38° and (200), 55° and (220), 66° and (311), 69° and (222) degrees and planes respectively. It was observed that the direct band gaps calculated by the absorption measurements decreased with the Zn doping in the CdO structure and then increased with the Zn doping ratio. It was observed that the undoped and Zn-doped CdO surface morphology exhibited a change with the doping Zn.

**Keywords:** Zn doped CdO, SILAR, semiconductor, thin film

<sup>1</sup> Ağrı İbrahim Çeçen Üniversitesi, Merkezi Uygulama ve Araştırma Laboratuvarı, [hguney@agri.edu.tr](mailto:hguney@agri.edu.tr)

## 2. DENEY (EXPERIMENT)

### 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Katkılı ve katkısız CdO nanoyapılar ve ince filmler son yıllarda özellikle büyüme şartlarına bağlı olarak morfolojilerinin, tanecik boyutlarının, film kalınlıklarının, direkt ya da indirekt band aralıklarının ayarlanabilmesi, yüksek geçirgenlik aralığına sahip olmaları, yüzey kontrolü, düşük dirençli olmaları, kimyasal kararlılıkları ve doğada bol bulunması gibi sahip olduğu avantajlarından dolayı son yıllarda bilim adamları tarafından üzerinde yoğun olarak çalışılan bir yarıiletkendir [1-5]. CdO ince filmler birçok uygulamada kullanılabilir. Örneğin; sensor uygulamalarında, güneş pili uygulamalarında, optik iletişimler, akıllı pencereler, fototransistörlerde, ısı aynalarında, düz panel ekranlarda, lityum iyon bataryalarda, katalizlerde kullanılmaktadır [1-2, 6-10].

Günümüzde CdO nano yapılar birçok yöntemle elde edilebilmektedir. Örneğin ultrasonik sprey piroliz [10], sol-jel spin kaplama [11] ve puls lazerle çöktürme yöntemi [12] gibi üretmek için her avantaj ve dezavantaja sahip çeşitli teknikler geliştirilmiştir. Bu sentez yöntemleri arasında, ardışık iyonik katman adsorpsiyonu ve reaksiyonu (SILAR) yöntemi, basit, güvenli, düşük sıcaklık ve uygun maliyetli bir çözüm yöntemi olduğu için nanoyapı hazırlığı için umut verici bir tekniktir. SILAR yönteminde katılama yapmak için katkı yapılacak olan organik ya da inorganik madde katyonik ve anyonik çözelti içerisine katılarak gerçekleştirilebilmektedir. Diğer bir avantajı ise kolaylıkla üçlü hatta dördü bileşikler yapılabilir [13]. En önemli farklılıklarından biri de taban malzeme tercihi olmayışı ve altlık boyutunun önemi olmayışıdır. SILAR yöntemi ile oda sıcaklığında büyüme işlemi gerçekleştirilebilmektedir.

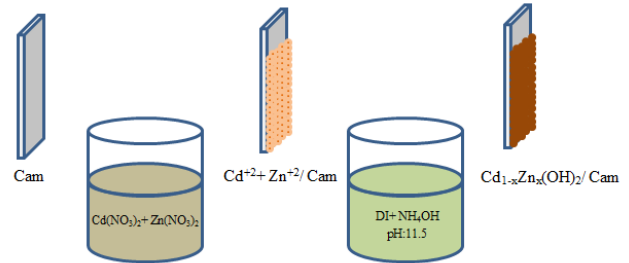
Yarıiletken malzemeler içerisine katılan katkı maddesi ile elektriksel, optik ve yapısal özellikleri kolayca değiştirilebilen ve istenildiği amaca uygun (belli sınırlar dâhilinde) ayarlanabilen malzemelerdir [14]. Yapılan çalışmada SILAR yöntemi ile oda sıcaklığında (diğer SILAR çalışmalarında oda sıcaklığının üzerinde örneğin: 85°C'de) CdO yarıiletkenine farklı oranlarda Zn katılması gerçekleştirilmiş ve bu Zn katkısının CdO yarıiletkeninin yapısal, optik ve morfolojik özelliklerine etkisi araştırılmıştır.

Deneysel çalışmaların başlangıcında altlık malzemeler olan cam altlığının temizleme işlemleri yapılacaktır.

Cam için; ultrasonik banyo içerisinde sırasıyla,

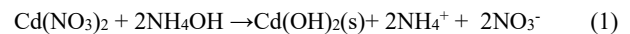
1. 5 dk 1/5 oranında seyreltilmiş H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
2. 5 dk etanol
3. 5 dk deiyonize (DI) su.

Bir SILAR turu Şekil 1'de gösterildiği gibi uygulanmıştır. Bu yapılırken katyon çözeltisi olarak Cd<sup>2+</sup> kaynağı olarak 0,1 M Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 4H<sub>2</sub>O çözeltisi ve katkı maddesi olan Zn<sup>2+</sup> kaynağı olarak %0,5, %1, %2, %4 ve %8 oranlarında 0,1 M Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 6H<sub>2</sub>O çözeltisi kullanılmıştır. Diğer taraftan anyon çözeltisi olarak %28 seyreltilmiş amonyak (NH<sub>4</sub>OH) çözeltisi ile pH değeri 11,5'e ayarlanmış DI su kullanılmıştır. Yaklaşık 30 sn katyon çözeltisi içerisine taban malzeme olarak kullanılan cam altlık daldırılarak yüzeyinde Cd<sup>2+</sup> ve Zn<sup>2+</sup> iyonlarının yüzeyde birikimi sağlanmıştır. Daha sonra bu iyonlar ile OH<sup>-</sup> iyonlarının bir araya gelmesi ve CdZn(OH)<sub>2</sub> nanoyapılarının oluşması için cam altlık 30 sn anyonik çözeltiliye daldırılmıştır. Deney toplamda 20 turda tamamlanmıştır.

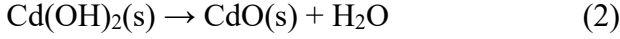


Şekil 1. Bir tam tur temsili deney şeması

Büyütme esnasında CdO nanoyapılarının büyüme reaksiyonunun aşağıdaki gibi olduğu düşünülmektedir. Katkısız CdO için nitratlı çözeltisi kullanıldığında olması beklenen denklem aşağıda verilmiştir.



Bu numunelere düşük oranlarda katyonik çözelti içerisine Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> çözeltisi ilave edilerek katılama işlemi gerçekleştirilmiştir. Büyütülen numuneler 200 derece ve daha üzeri sıcaklıklarda laboratuvarımızda bulunan yüksek sıcaklık fırınında tavlandığında aşağıdaki reaksiyon gerçekleştiği düşünülmektedir.



CdO yarıiletkeni katkılı ve katkısız olarak bu şekilde SILAR yöntemi ile büyütülmüştür.

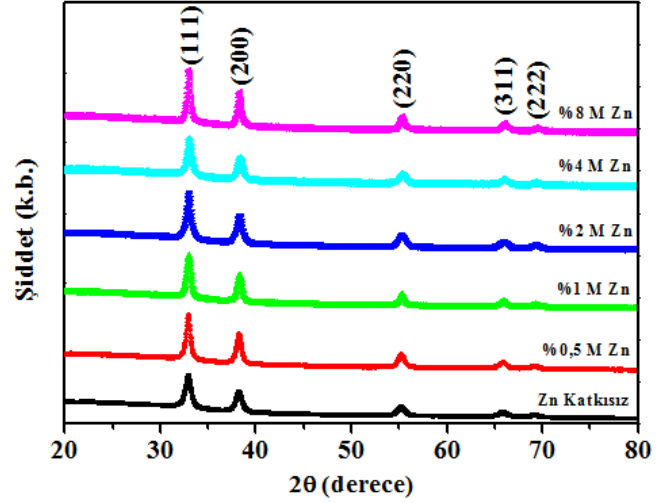
### 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

#### 3.1. X-Işını Kırınımı (XRD) analizi (X-Ray Diffraction Analysis)

CdO yarıiletkeninin yapılan Zn katkılama işlemi öncesi ve sonrasında alınan  $2\theta$  değeri 20 ve 80 derece arasında gerçekleştirilen tarama neticesinde ICSD standartları ve 03-065-2908 kart numarasına göre kübik yapıda olduğu tespit edilmiştir. Numunelerin hepsinin sahip olduğu XRD açılarının ve düzlemlerinin Şekil 2’de görüldüğü üzere yaklaşık ve sırasıyla;  $33^\circ$  ve (111),  $38^\circ$  ve (200),  $55^\circ$  ve (220),  $66^\circ$  ve (311),  $69^\circ$  ve (222) şeklinde olduğu görülmüştür. Bu pikler dışında  $\text{Zn}^{+2}$  iyonlarına ait piklerin olmamasının  $\text{Zn}^{+2}$  iyonlarının CdO kristal yapısına etki etmediği şeklinde yorumlanabilir [15]. Buradan görülmektedir ki Zn katkı maddesine ve oranına bağlı olarak kübik yapıda bir değişim olmamıştır. Fakat Şekil 2’de görüldüğü üzere piklerde genel olarak artma şeklinde gerçekleşmiştir ve bütün Zn katkılı CdO yarıiletkenlerinin ana piki olan (111) düzlem piklerinin katkısız CdO yarıiletkeninden fazla olduğu gözlenmiştir. Bu durum kristal yapı içerisinde Zn atomlarının kristal yapının iyileşmesine neden olduğu şeklinde yorumlanabilir. Yüksek ana yönelimin olduğu (111) düzlemi yardımı ile numunenin ortalama kristal boyutunu ( $D$ ) tahmin etmek için Denklem 3’de gösterilen Scherer formülü kullanılmıştır;

$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3)$$

Denklem 1’de verilen  $\lambda$ ,  $\text{CuK}\alpha$  radyasyonunun dalga boyu (1,5406 nm),  $\beta$  pik yarı yükseklik genişliği (FWHM) ve  $\theta$  (111) maksimum pikinin açısı değeridir. Yapılan hesaplama sonucunda kristal boyutları Tablo 1’de görüldüğü gibi 21 nm ile 32 nm arasında değişmektedir. Bu genişlemenin Zn katkı maddesinden kaynaklandığı düşünülmektedir [15].



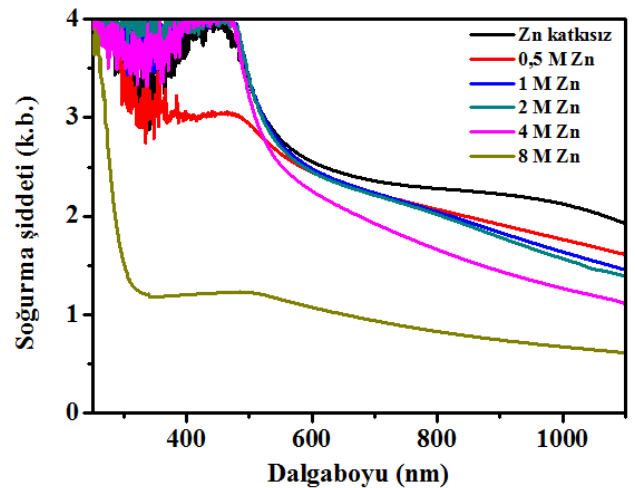
Şekil 2. Katkısız ve Zn katkılı CdO numunelerinin XRD grafikleri

Tablo 1. Numunelerin katkısız ve katkı durumlarına göre band aralıklarının ve parçacık boyutlarının değişimi.

Numune Adı	Band aralığı (eV)	$2\theta$ derece ( $^\circ$ )	FWHM	$D$ (nm)	Örnek $E_g$ [18]
Katkısız	2,28	32,968	0,648	21	2,54
0,5 M Zn	1,67	32,985	0,527	26	2,57
1 M Zn	2,13	32,989	0,519	27	2,59
2 M Zn	2,17	32,998	0,519	27	2,62
4 M Zn	2,25	33,012	0,481	29	2,59
8 M Zn	2,58	33,014	0,431	32	

#### 3.2. Soğurma Ölçümleri (Absorption Measurements)

Yarıiletken materyallerin enerji band aralığını ( $E_g$ ) analizi ve anlamak için en verimli araçlardan biri optik soğurma spektrumdur.



Şekil 3. Katkısız ve Zn katkılı CdO yarıiletkenlerinin soğurma grafiği

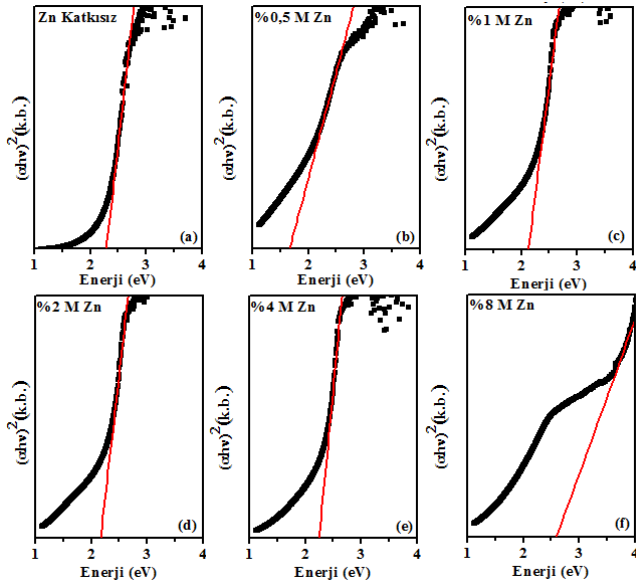
Numunelerin band aralıklarının tespiti soğurma ölçümleri alınmış ve dalgabuyuna göre değişimleri Şekil 3’de gösterilmiştir. Soğurma ölçümleri

şağıdaki Denklem 4 yardımı ile band aralığı, direkt band aralığına sahip yarıiletkenler için ortak prosedürlere dayanan formül ile hesaplanmıştır.

$$(\alpha hv) = B(hv - E_g)^{1/2} \quad (4)$$

Denklem 4'de gösterilen  $\alpha$  soğurma katsayısı,  $E_g$  optik band aralığı ve  $B$  sabit değerdir [16]. Yapılan hesaplama ile Şekil 4'de gösterilen soğurma katsayısının karesine karşı enerji grafiği elde edilmiştir.

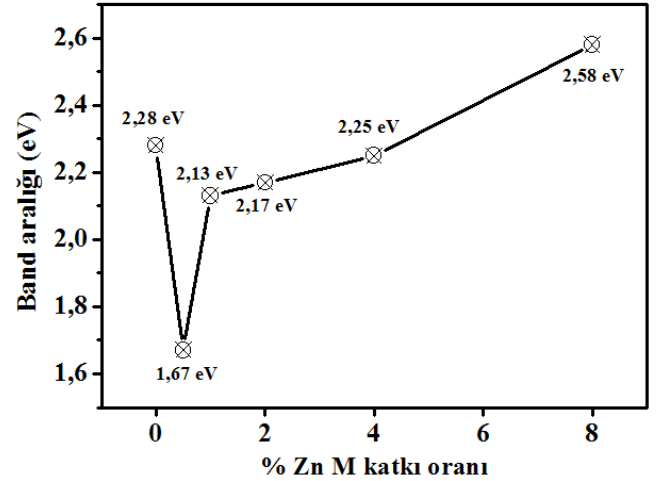
Şekil 5'de görüldüğü üzere %0,5 M Zn katkısı ile birlikte band aralığında bir düşüş gerçekleşmiştir. Düşüşten sonra Zn katkı oranının artışı ile birlikte band aralığında bu düşüşten itibaren sürekli artarak UV bölgesine yani maviye doğru kaymıştır. Bu kayma ile ilgili olarak Zaoui ve arkadaşları yaptıkları teorik çalışmalarında Zn katkısı ile birlikte band aralığının arttığını hesaplamışlardır. Zn katkılı CdO ince filmlerin direkt band aralıklarının maviye doğru kayması taşıyıcı konsantrasyonda bir artışa neden olduğu söylenilebilir ve bu durum Burstein-Moss (BM) etkisi olarak bilinir [15, 17].



Şekil 4. a) katkısız, b) %0,5 katkılı, c) %1, d) %2, e) %4, f) %8 Zn katkılı CdO yarıiletkenlerinin band aralığı değişimleri

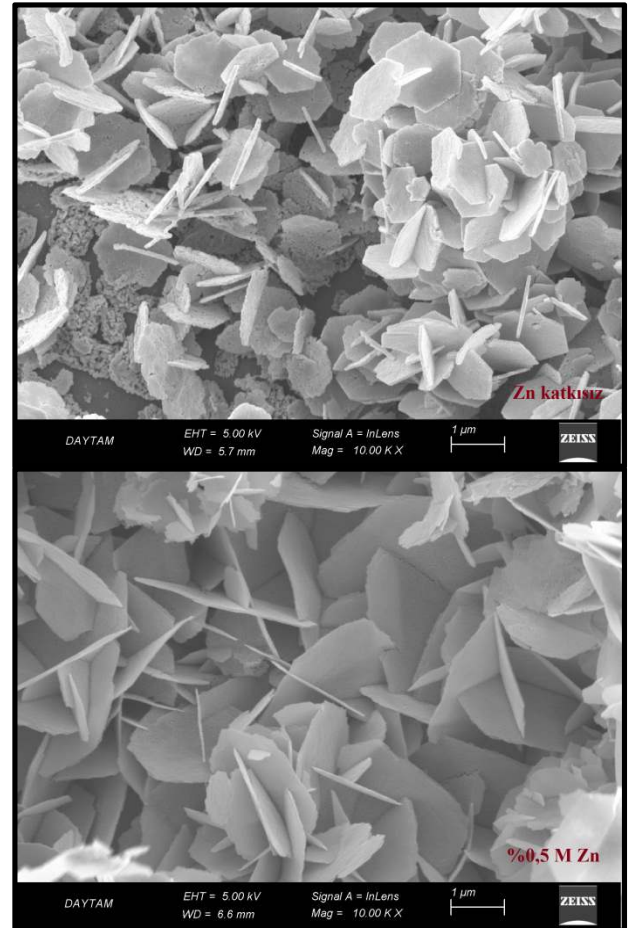
Yahia ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarında bizim yaptığımız çalışmaya benzer fakat sol-jel spin kaplama yöntemi ile çalışma gerçekleştirmişlerdir [18]. Çalışmalarında yüzde ağırlık olarak bizim çalışmamızdaki gibi katkısız ve %1, %2, %3 ve %4 Zn katkılı CdO ince filmleri büyütmüşler ve buldukları band aralıkları Tablo 1'de gösterilmiştir. Bu band aralıkları bizim

bulduğumuz band aralıklarından oldukça farklıdır. Bunun nedeninin ise büyütme yöntemine bağlı olarak oluşan kristal yapılar, kusurlar, hatta çözeltilerden olduğu düşünülmektedir. Bunun yanısıra Aydın ve Şahin SILAR yöntemi ile yaptıkları çalışmalarında katkısız CdO ince filmi için bizim bulduğumuz band aralığına yakın 2,25 eV bulmuşlardır [19].

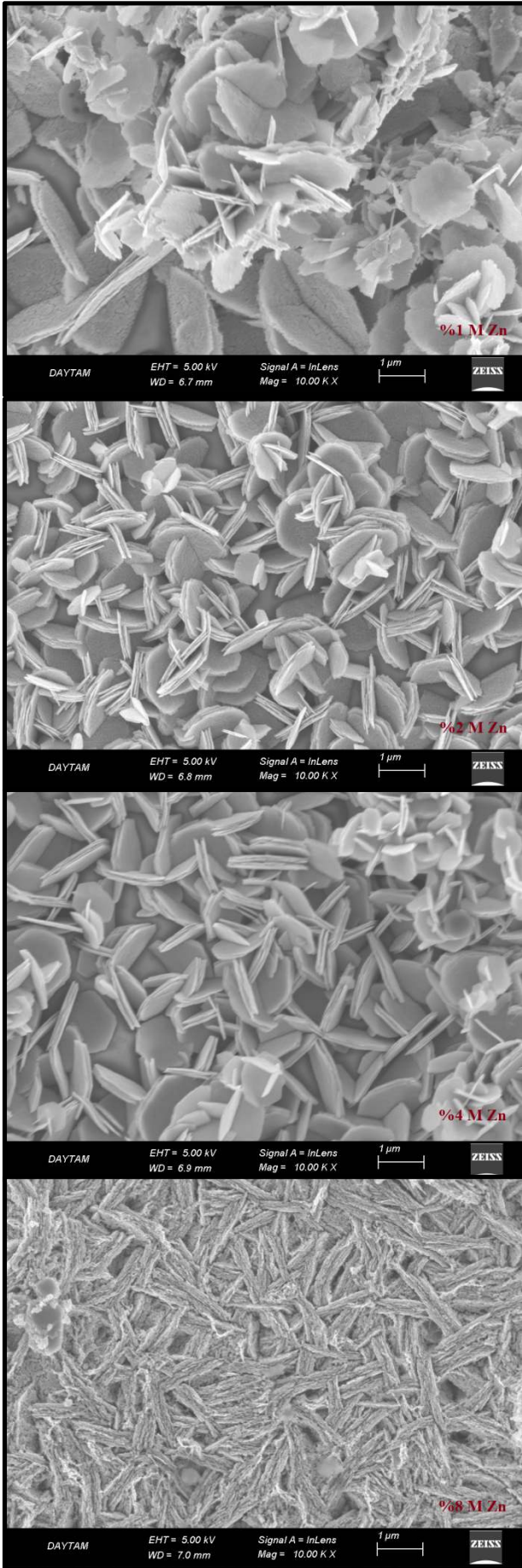


Şekil 5. Katkısız ve Zn katkılı CdO yarıiletkenlerinin band aralıklarının değişimi karşı band aralıklarının Zn katkı oranına karşı değişim grafiği

### 3.3. SEM Görüntüleri (SEM Images)







Şekil 6. Numunelerin 10.000 kat büyütülmüş SEM fotoğrafları

Katkısız ve Zn katkılı CdO yarıiletkenlerinin katkı öncesi ve sonrası yüzey morfolojilerinde değişim olup olmadığı ile ilgili bilgi sahibi olabilmek için numunelerin Şekil 6'da gösterildiği gibi 10.000 defa büyütülmüş yüzey görüntüleri alınmıştır.

Şekli 6'da numunelerin XRD sonucunda çıkan kübik yapılarının bir araya gelerek altıgen yapıları oluşturduğu gözlenmektedir. Bu yapılar Zn katkı oranının artışı ile değişim sergilemiş ve %0,5 M Zn katkısından sonrakilerde yan yana oluşumlar gözlenmiştir. Zn konsantrasyonunun artışı ile taneler yığılmış ve en son %8 M Zn katkısı ile biçimsiz bir yapı oluşmuştur. Genel olarak bütün Zn katkıları yapının değişimine neden olmuş ve yüksek konsantrasyonlarda yapının düzeninin bozulduğu görülmektedir.

#### 4. SONUÇ (CONCLUSION)

Yapılan çalışmada oda sıcaklığında SILAR yöntemi ile büyütülen CdO yarıiletkenine %0,5, %1, %2, %4 ve %8 M oranlarda Zn katkısı gerçekleştirilmiştir. Alınan XRD ölçümleri sonucunda yapıda yer alan Zn katkısı ile kristal yapının iyileştiği gösterilmiştir. Soğurma ölçümlerinden hesaplanan direkt band aralıklarının %8 M Zn katkı oranına kadar değiştirilebildiği hatta arttırılabildiği ve bu aralıkta istenilen band aralığına sahip Zn katkılı direkt band aralığına sahip CdO büyütülebileceği gösterilmiştir. Böylece SILAR yöntemi ile oda sıcaklığında büyütülen Zn katkılı CdO yarıiletken ince filmlerinin band aralıklarının değiştirilebilmesi fotovoltaik güneş pilleri ve diğer optoelektronik cihazlar için uygulanma potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir.


#### TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENTS)

Bu çalışma Ağrı İbrahim Çeçen Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (Proje No: MYO.17.001) tarafından desteklenmiştir.

#### KAYNAKÇA (REFERENCES)

- [1] Z. Zhang, D. A. Blom, Z. Gai, J. R. Thompson, J. Shen, S. Dai, High-yield solvothermal formation of magnetic CoPt alloy nanowires. Journal of the American Chemical Society, 125(25), 7528-7529, 2003.

- [2] B. Şahin, F. Bayansal, M. Yüksel, H. A. Çetinkara, Influence of annealing to the properties of un-doped and Co-doped CdO films. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 18, 135-140, 2014.
- [3] R. S. Rusu, and G. I. Rusu, On the electrical and optical characteristics of CdO thin films. *Journal of optoelectronics and Advanced materials*, 7(2), 823-828, 2005.
- [4] R. R. Salunkhe, and C. D. Lokhande, Effect of film thickness on liquefied petroleum gas (LPG) sensing properties of SILAR deposited CdO thin films. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 129(1), 345-351, 2008.
- [5] B. Sahin, F. Bayansal, M. Yüksel, A novel approach to enhancement of surface properties of CdO films by using surfactant: dextrin. *Philosophical Magazine*, 95(34), 3888-3895, 2015.
- [6] B. Sahin, F. Bayansal, M. Yüksel, H. A. Çetinkara, Influence of annealing to the properties of un-doped and Co-doped CdO films. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 18, 135-140, 2014.
- [7] A. A. Ziabari, and F. E. Ghodsi, Optical and Structural Studies of Sol-Gel Deposited Nanostructured CdO Thin Films: Annealing Effect. *Acta Physica Polonica A*, 120(3), 536-540, 2011.
- [8] J. Feng, S. Xiong, Y. Qian, L. Yin, Synthesis of nanosized cadmium oxide (CdO) as a novel high capacity anode material for Lithium-ion batteries: influence of carbon nanotubes decoration and binder choice. *Electrochimica Acta*, 129, 107-112, 2014.
- [9] M. M. Rahman, S. B. Khan, H. M. Marwani, A. M. Asiri, K. A. Alamry, M. A. Rub, A. Khan, A.A.P. Khan, N. Azum, Facile synthesis of doped ZnO-CdO nanoblocks as solid-phase adsorbent and efficient solar photo-catalyst applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(4), 2278-2286, 2014.
- [10] I. Akyuz, S. Kose, E. Ketenci, V. Bilgin, F. Atay, Optical, structural and surface characterization of ultrasonically sprayed CdO: F films. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(5), 1947-1952, 2011.
- [11] R. K. Gupta, F. Yakuphanoglu, F. M. Amanullah, Band gap engineering of nanostructure Cu doped CdO films. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 43(9), 1666-1668, 2011.
- [12] B. J. Zheng, J. S. Lian, L. Zhao, Q. Jiang, Optical and electrical properties of Sn-doped CdO thin films obtained by pulse laser deposition. *Vacuum*, 85(9), 861-865, 2011.
- [13] H. Güney, and Ç. Duman, Influence of Te and Se doping on ZnO films growth by SILAR method. *AIP Conference Proceedings (Vol. 1726, No. 1, p. 020122)*, 2016.
- [14] H. Güney, ZnO'nun Seyreltilmiş Manyetik Yarıiletken Olarak Elektrokimyasal Yöntemle Büyütülmesi Ve Karakterizasyonu. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Doktora Tezi, 2012.
- [15] K. Usharani, and A. R. Balu, Structural, optical, and electrical properties of Zn-doped CdO thin films fabricated by a simplified spray pyrolysis technique. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 28(1), 64-71, 2015.
- [16] H. Gomez, A. Maldonado, M. D. L. L. Olvera, D. R. Acosta, Gallium-doped ZnO thin films deposited by chemical spray. *Solar energy materials and solar cells*, 87(1), 107-116, 2005.
- [17] A. Zaoui, M. Zaoui, S. Kacimi, A. Boukortt, B. Bouhafs, Stability and electronic properties of Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>O alloys. *Materials Chemistry and Physics*, 120(1), 98-103, 2010.
- [18] I. S. Yahia, G. F. Salem, J. Iqbal, F. Yakuphanoglu, Linear and nonlinear optical discussions of nanostructured Zn-doped CdO thin films. *Physica B: Condensed Matter*, 511, 54-60. 2017.
- [19] R. Aydın, B. Şahin, Comprehensive research on physical properties of Zn and M (M: Li, Na, K) double doped cadmium oxide (CdO) nanostructures using SILAR method, *Ceramics International* 43 (2017) 9285–9290

	<b>SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ</b> <i>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</i>		
	e-ISSN: 2147-835X Dergi sayfası: <a href="http://dergipark.gov.tr/saufenbilder">http://dergipark.gov.tr/saufenbilder</a>		
	Geliş/Received 05-09-2017 Kabul/Accepted 25-10-2017	Doi 10.16984/saufenbilder.336863	

## Kinetik enerji geri kazanım sistemlerinin elektrikli araçlarda kullanımının incelenmesi

Bilgehan Demirkale<sup>1</sup>, Fatih Güven<sup>2\*</sup>

### ÖZ

Elektrikli araçlar çevreci özellikleri ve enerji etkinliği açısından alternatif ulaşım yöntemi olarak sunulmaktadır. Tek şarj ile gidilebilecek mesafenin kısa olması bu araçların yaygınlaşmasının önündeki önemli engellerden biridir. Elektrikli araçların menzilinizi uzatmak için depolama ve araç teknolojisi üzerine çalışmalar devam etmektedir. Bu çalışmalardan bir kısmını mevcut enerji kayıplarının azaltılarak aynı batarya kapasitesi ile daha uzun mesafe gidilmesini amaçlamaktadır. Araçlara uygulanan enerji geri kazanım sistemleri ile enerji tasarrufu sağlayan çalışmalar mevcuttur. Frenlemede kaybolan enerjinin geri kazanımı için kullanılan rejeneratif sistemler buna örnektir. Bu çalışma kapsamında frenleme esnasından kaybolan kinetik enerjinin geri kazanımı için bir elektrikli araçta simülasyon yapılmıştır. Simülasyon sonucunda şehir içi kullanım için KERS ile %25 civarında enerji tasarrufu sağlanabileceği görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** Enerji yönetimi, KERS, rejeneratif frenleme, ekonomik sürüş, batarya, yakıt tüketimi

### Investigation of kinetic energy recovery systems usage in electric vehicles

#### ABSTRACT

Electric cars are seen alternative in transport from the viewpoint of environment and energy efficiency. Short range is one of the challenges facing prevent widespreading of these vehicles. Researches on storage systems and vehicle technology are carried in order to increase the range of electric vehicles. Some researches aim more distance to go with the same battery capacity by decreasing energy losses. Some researchers showed that energy conservation systems applicable to automobile could recover kinetic energy. One of the energy recovery systems is regenerative braking. In this study, a simulation was conducted to investigate recovered energy in an electric vehicle with kinetic energy recovery system. As a result, a 25% of energy saving for model electric vehicle was gathered by using kinetic energy recovery system under driving circumstances in a sample city cycle.

**Keywords:** Energy management, KERS, regenerative braking, economic driving, battery, fuel consumption

<sup>1</sup> Technische Universität Chemnitz, Professur Montage- und Handhabungstechnik, Chemnitz, Almanya, bilgehan.demirkale@s2013.tu-chemnitz.de

<sup>2</sup> Akdeniz Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Antalya, Türkiye, fatihguven@akdeniz.edu.tr

\*Corresponding Author

## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Elektrikli araçlar, fosil yakıtlarla çalışan araçlara alternatif olması ve aynı zamanda çevreci özellikleri ile dikkat çekmektedir. Fosil yakıtlı araçların yaygın istasyon ağı, uzun menzilleri ve başlangıç maliyetinin elektrikli araçlara göre düşük olması [1], [2], elektrikli araçların yaygınlaşmasındaki engeller olarak sıralanabilir. Ülkeler yasal düzenlemelerle ve elektrikli araçlara verilen teşviklerle, elektrikli araç üreticileri de teknoloji araştırmaları ile bu eksiklikleri gidermeye çalışmaktadırlar. Uluslararası Enerji Ajansı tarafından hazırlanan rapora göre elektrikli araç satışı 2014 ve 2015 yılları arasında 550 binden fazla araçla dünya genelinde %70 oranında artmıştır [3].

Elektrikli araçların menzilini uzatmak için batarya ve şarj sistemleri geliştirilmekle birlikte [4] elektrikli araçların enerji tüketimini ve enerji kayıplarını azaltmak, bu araçların mevcut batarya ile daha uzun süre çalışabilmesi açısından önemlidir. Diğer ulaşım araçlarında olduğu gibi elektrikli araçlarda da enerji kayıplarının önemli bir sebebi hareket halindeki aracın yavaşlatılması veya durdurulması esnasında kinetik enerjisinin azaltılmasından kaynaklanmaktadır. Günümüzde enerjiye duyulan ihtiyaç ve maliyeti düşürme çabaları göz önüne alındığında, enerji kayıplarının azaltılması ve geri kazanım yöntemleri büyük önem kazanmaktadır.

Araçlarda, frenlemede kaybolan kinetik enerjinin kazanımı için geliştirilen ve genel olarak KERS (ing. Kinetic Energy Recovery Systems) adı verilen sistemlerin kullanılmasıyla araçlar enerji açısından daha etkin hale gelmektedir. KERS kullanımında temel amaç kayıp olarak görülen enerjinin kazanılarak daha sonra kullanılmak üzere saklanmasıdır [5], [6].

Kinetik enerji geri kazanım sistemlerinin farklı türleri bulunmaktadır. Genel olarak kinetik enerji geri kazanım sistemleri üç ana kısımdan oluşur. Bunlar frenleme esnasında kaybolan enerjiyi saklanabilir bir forma dönüştüren enerji kazanım kısmı, kontrol ünitesi ve kazanılan enerjiyi saklayan depolama ünitesidir. Bu sistemler frenleme esnasında kinetik enerjiyi mekanik enerji olarak saklayabildiği gibi, elektrik enerjisine de çevirebilmektedir [5].

Kinetik enerji kazanım sistemleri Formula 1 araçlarında kullanılmıştır. Bunun yanı sıra

lokomotif [7], kamyon [8], otobüs [9] ve binek otomobillerde [10] kullanılması üzerine araştırmalar yapılmıştır. Elektrikli araçlarda kullanımı ile ilgili çalışmalar ise devam etmektedir [11]. Wicks ve Donnelly toplu taşıma amaçlı kullanılan bir otobüs için yaptıkları çalışmada motor tarafından üretilen enerjinin %59'unun frenleme kaybolduğunu, yani ideal durum için %59'a kadar enerji tasarrufunun mümkün olduğunu belirtmişlerdir [12]. Yang vd. elektrikli scooter üzerine yaptıkları çalışmada, bir elektrikli araçta bulunan mevcut sistemlere rejeneratif enerji kazanımının daha uygun olduğunu belirtmiştir. Bu sistemde motor aynı zamanda jeneratör görevi görmektedir [13].

Bu çalışma kapsamında örnek mesafeler için model elektrikli aracın enerji kazanımı simülasyonu yapılmıştır. Yapılan simülasyonda farklı özelliklere sahip güzergâhlarda KERS kullanılan bir elektrikli araçta geri kazanım oranları belirlenmiş ve bu kazanım oranlarından hareketle KERS kullanımının elektrikli araçların menziline olan etkisi değerlendirilmiştir.

## 2. KİNETİK ENERJİ KAZANIM SİSTEMLERİ (KINETIC ENERGY RECOVERY SYSTEMS)

Kinetik enerji kazanım sistemleri aracın yavaşlaması ve durdurulması esnasında harcanan kinetik enerjiyi, yeniden kullanılmak üzere elektrik enerjisi veya mekanik enerji olarak depolamak üzerine kuruludur. Genel olarak bir KERS güç, kontrol ve depolama sisteminden oluşmaktadır.

KERS yapı itibarıyla “mekanik” ve “elektrik” olarak iki çeşittir. Frenleme esnasında kaybolan enerji, mekanik KERS ile bir volan ve bir değişken tahrikli aktarım organı aracılığıyla geri kazanılırken elektrik KERS, motorun jeneratör olarak kullanılması sonucunda geri kazanım sağlar.

KERS kullanımında depolama önemli bir yer tutmaktadır. Mekanik depolama sistemlerinde enerji yay, volan veya bir akışkanda saklanabilirken elektrik depolamalı sistemlerde enerji akülerde, yakıt hücrelerinde veya ultra-kapasitörlerde saklanmaktadır. Elektrik depolama sistemlerinde enerji daha uzun süre saklanabilirken mekanik sistemlerde depolanan enerjinin kısa süre içerisinde yeniden kullanımı (depolanan enerji aracın dur-kalk yaptığı zamanlarda kalkış desteği olarak kullanımı gibi)

gerekir. Bu dezavantajlarına karşın mekanik sistemler kısa süre içerisinde yüksek miktardaki enerjiyi üzerinde biriktirebilmektedir [14]. Ancak kazanılan enerjinin daha etkin kullanımı açısından depolanan enerjinin uzun süre saklanabilmesi istenmektedir. Bu durum için daha uygun bir saklama şekli olan bataryalarda ise kazanılan enerjinin depolanması için şarj süresi engel oluşturmaktadır. Bu durum KERS geliştiricilerini kombine sistemler kullanmaya yöneltmiştir [15]. Mekanik olarak kazanılan enerjinin elektrik olarak saklanması ideal bir çözüm olarak görülmektedir.

Aracın yavaşlaması ve durdurulması esnasında frenleme süresine bağlı olarak elde edilen enerji değişmektedir [16]. Kısa sürede elde edilen farklı karakteristikteki enerjinin yüksek verimle saklanabilmesi için depolama sisteminin uygun olması gerekir. Depolama sisteminin düşük maliyetli ve taşınabilir olmasının yanında uzun süreli depolama imkânı sunması istenmektedir. Van Mierlo vd. enerji depolama sistemleri üzerine yaptıkları incelemede bataryaların bir depolama sisteminde aranan özellikler açısından en uygun kaynak olduğunu belirtmişlerdir [17]. Ancak bataryalarda enerjinin depolanabilmesi için kazanılan mekanik enerjinin elektrik enerjisine dönüştürülmesi gerekmektedir. Bataryaların şarj/deşarj oranlarının sınırlı olmasından dolayı başka bir deyişle kazanılan tüm enerjinin kısa sürede bataryalara aktarılamamasından dolayı batarya verimli bir depolama sistemi olarak kullanılamamaktadır [18].

Ultra kapasitör ve volanlar bataryalara göre hızlı şarj edilebilme ve yeniden yükleme sağladıklarından dolayı yüksek enerjili sistemlerde kullanımı daha uygundur. Volanlı kinetik enerji sistemi, enerjinin mekanik olarak biriktirildiği bir disk ve bu enerjiyi elektrik enerjisine çevirebilen bir jeneratöre sahiptir. Volanlı kinetik enerji kazanım sistemlerinde enerji kinetik olarak saklanmaktadır ve daha sonra elektrik enerjisine çevrilebilmektedir [14]. Hâlihazırda uygulama maliyetinin yüksek olmasına karşın ultra kapasitörlere göre yüksek enerji depolama kabiliyetinden dolayı giderek yaygınlaşmaktadırlar [17]. Yukarı bahsedilen

özellikler dikkate alındığında elektrikli araçların mevcut bataryalarının yanı sıra enerji rejenerasyonu için volanlar da kullanılmaktadır. Volan ve bataryanın depolama sistemi olarak birlikte kullanılmasının, enerji etkinliği açısından uygun olduğu düşünülmektedir [15]. Yüksek akım durumunda enerji mekanik olarak volanda depolanıp bu enerji aracın yeniden hızlanmasında kullanılacak; akımın bataryada depolanabilir seviyede gelmesi durumunda da menzili artırmak üzere uzun süreli saklanıp daha sonra kullanımı sağlanabilecektir. Böylece enerji tasarrufu maksimum seviyeye ulaşacaktır.

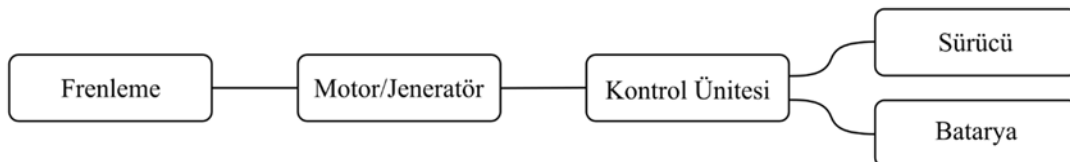
Motorun jeneratör olarak kullanıldığı rejeneratif frenlemede klasik mekanik fren yerine bir elektriksel kuvvet ile aracın yavaşlaması sağlanır [16]. Tekerleklerde oluşan hareket aktarma elemanları vasıtasıyla belirli çevrim oranlarında elektrik motoruna/jeneratöre aktarılır. Dönüştürülen elektrik enerjisi invertör üzerinden bataryada depolanmak üzere sevk edilir. Şekil 1'de bir elektrik KERS yapısı görülmektedir. Elektrikli araçların yavaşlatılması esnasında kazanılan enerjinin saklanması ve yeniden kullanılması açısından, bu araçların hâlihazırda yapıları ile olan uyumu nedeniyle elektrik depolamalı KERS kullanımı daha uygundur. Elektrikli araçlara KERS kullanılması durumunda motor aynı zamanda jeneratör görevi görmektedir [1].

## 2.1. Kinetik enerji kazanım sistemlerinin matematiksel modeli (Mathematical Model of Kinetic Energy Recovery Systems)

Frenleme sırasında ortaya çıkan enerji ( $W_{fren}$ ), aracın sürüş sırasında sahip olduğu tekerleklerdeki tahrik enerjisinden ( $W_{tahrik}$ ) yola çıkılarak hesaplanabilir.

$$W_{tahrik} = \int_0^t P_{araç}(t) \cdot dt \quad (1)$$

Yukarıdaki formülde araçtaki tahrik gücü,  $P_{araç}$ , aracın ivmelenmesi için gereken kuvvet ( $F_i$ ) ile aracın hareketi esnasında yenmesi gereken hava



Şekil 1. Elektrik KERS yapısı (Structure of electric KERS)

direnci ( $F_{hd}$ ) ve yuvarlanma direncinden ( $F_{yd}$ ) dolayı oluşan kuvvetlerin toplamıdır.

$$P_{araç} = 1/t \int_0^t (F_i + F_{hd} + F_{yd})v dt \quad (2)$$

Bu formüldeki kuvvet terimleri açık bir şekilde yazılacak olursa Denklem (3) elde edilir.

$$P_{araç} = 1/t \int_0^t (0,5 \cdot c_d \cdot A_f \cdot \rho_{hava} \cdot v^2 + m \cdot g \cdot (r_w + \sin \alpha) + m' \cdot a) v dt \quad (3)$$

Bu formülde;  $v$  aracın hızı,  $c_d$  hava sürtünme katsayısı,  $A_f$  aracın ön cephe alanı,  $\rho_{hava}$  havanın yoğunluğu,  $m$  araç kütlesi,  $g$  yerçekimi ivmesi,  $r_w$  yuvarlanma sürtünme katsayısı,  $\alpha$  eğim açısı,  $m'$  dönen parçaların ataletinin dahil olduğu kütle ve  $a$  aracın ivmesidir.

Frenlemeden dolayı ortaya çıkan enerji ( $W_{fren}$ ), aracın hareketi esnasından oluşan hava direnci (aerodinamik) ve tekerleklerdeki yuvarlanma sürtünmesinin olmadığı varsayılan ideal durum için aracın frenleme başlangıcından duruş anına kadar sahip olduğu tahrik enerjisinin tamamına eşittir.

$$W_{fren} = -W_{tahrik} = \int_0^t -P_{araç}(t) \cdot dt \quad (4)$$

Pratikte ise bunun mümkün olmayacağı aşikârdır. Yani aracın herhangi bir zamanda yavaşlaması sırasında enerjinin bir kısmı sürtünme kayıplarına gitmektedir. Kayıplar dışında kalan net fren enerjisinin ne kadarlık bir kısmının KERS dahilinde bataryada depolanacağı ise aracın tahrik ve güç aktarma organlarının konfigürasyonu ile ilintilidir. Önden çekişli düzenin haricinde, arkadan itişli, hub motor veya her bir aks için birden fazla elektrikli tahrik seçenekleri de mümkündür. Elektrikli aracın konfigürasyonundaki değişiklik aracın dinamik parametrelerini, kütle, kütle merkezi, ön ve arka aksın kütle merkezine olan mesafesi vb. değiştireceği için frenleme sırasında ön ve arka frenlerde ortaya çıkan enerjiyi de doğrudan etkilemektedir. Günümüzde araçlar, frenleme esnasında aracın güvenli ve stabil bir şekilde yavaşlaması veya durması için frenler arası kuvvet dağılımını sağlayan elektronik sistemler ve yazılımlar ile donatılmıştır. Frenler arası kuvvet dağılımını sağlayan bu sistemler, yavaşlama ivmesine bağlı olarak ön ve arka frenlerde yavaşlama için oluşturulması gereken gerekli

kuvvet dağılımını ayarlayarak aracın güvenli bir şekilde, yoldan çıkmadan frenlemesini sağlar. Aracın frenleme esnasında güvenli yol tutuşu için önerilen, ön ve arka fren sistemlerinin frenleme oranı United Nations Economic Commission for Europe (UNECE) tarafından düzenlemiştir [19]. Özetle KERS ile, frenleme sırasında ortaya çıkan toplam enerjinin sadece belli bir kısmı depolama için kullanılabilir ve bu da aracın konfigürasyonuna ve frenleme oranına bağlı olarak değişmektedir.

KERS vasıtasıyla frenleme sırasında kazanılamayan enerjinin ( $P_{fk}$ ) yanı sıra elde edilen enerjinin bir kısmı da,

- Aerodinamik etkenlerden dolayı oluşan kayıplar ( $P_{adk}$ )
- Geri kazanılan enerjinin elektrik enerjisine dönüştürülmesi, aktarımı ve regülasyonu sırasında ortaya çıkan kayıplar ( $P_{sk}$ ),
- Elektrik motorunun kayıpları ( $P_{ek}$ ),
- Mekanik aksam kayıpları ( $P_{mk}$ ),
- Depolama ünitesinde kullanılan bataryanın çeşidine bağlı olarak (kursun-asit, lityum-iyon, nikel-kadmiyum, ultra kapasitörler vb.) şarj ve deşarj işlemleri sırasındaki kayıpları ( $P_{bk}$ ),

gibi sebeplerden kaybedilmektedir. Tüm bu kayıplardan sonra bataryada depolanmak üzere KERS ile geri kazanılan net enerji ( $W_{KERS}$ ) aşağıdaki şekilde gösterilebilir.

$$W_{KERS} = \int_0^t (-P_{araç}(t) + P_{fk}(t) + P_{adk}(t) + P_{sk}(t) + P_{ek}(t) + P_{mk}(t) + P_{bk}(t)) \cdot dt \quad (5)$$

### 3. ELEKTRİKLİ ARAÇLARDA KERS KULLANIMI (KERS USAGE IN ELECTRIC VEHICLES)

Elektrikli araçlarda KERS kullanımı için bir model aracın parametreleri kullanılarak, şehir içi, şehirlerarası ve karışık kullanım için oluşturulmuş senaryolara göre enerji kazanım miktarları değerlendirilmiştir. KERS ile kazanılan enerjinin incelemesinin yapılması için ADVISOR programı ile bir simülasyon modeli oluşturulmuştur. Geleneksel, elektrikli ve hibrit araçların performansını ve yakıt ekonomisini hızlı bir şekilde analiz etmek için tasarlanan ADVISOR, MATLAB/SIMULINK program altyapısında çalışan bir programdır [20]. Programın içerisinde

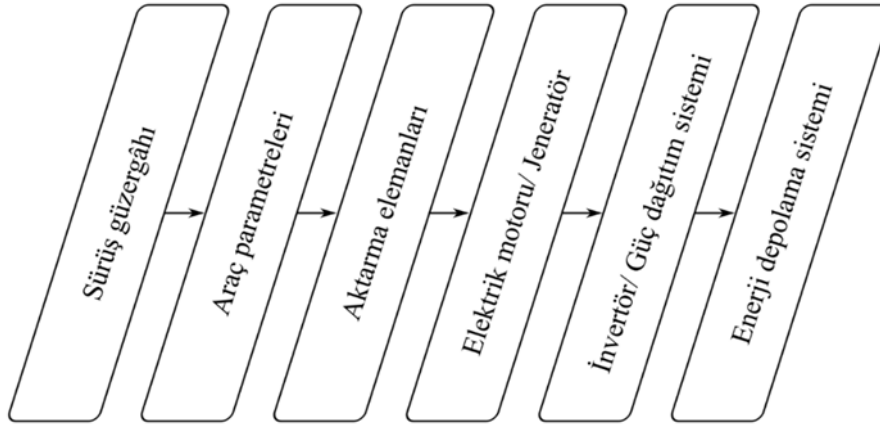
simülasyonların yapılabilmesi için çeşitli tahrik konfigürasyonları, araçların dinamik özellikleri, vites çeşitleri vb. gibi birçok değişken program dahilinde sunulmuştur ancak test edilmek istenen değişkenler kullanıcı tarafından belirlenerek simülasyona dahil edilebilmektedir. Şekil 2’de KERS ile kazanılan enerjinin incelenmesi için oluşturulan simülasyon akış şeması ve Tablo 1’de simülasyon kapsamında kullanılan aracın teknik özellikleri ve diğer parametreler görülmektedir.

Sürüş güzergâhı, belirlenen başlangıç ve bitiş noktaları arasında gerçekleştirilen ve sürüşler sırasında yapılan ölçümlerle elde edilmiş hız-zaman ilişkisini ve yolun durumunu (düz, eğimli vs.) gösteren istatistiki olarak elde edilmiş verilerdir. Sürüş güzergâhından gelen hız ve ivme verileri doğrultusunda aracın dinamik özellikleri ve geometrik ölçüleri esas alınarak ihtiyaç duyulan ve kaybedilen enerji hesaplanmaktadır. KERS ile frenleme sırasında ortaya çıkan enerji ilk olarak aktarma organları vasıtasıyla elektrik motoruna

iletilmekte buradan da güç dağıtım sistemi üzerinden bataryalarda depolanmaktadır. Simülasyon ve sürüş güzergâhı ile alakalı dikkat edilmesi gereken bir husus, sürüş güzergâhında görülen her yavaşlamanın enerji kazanımı anlamına gelmediğidir. Şekil 3’te aracın sürüş güzergâhı boyunca yaptığı hızlanma ve yavaşlama ivmesi görülmektedir. Bu durumda KERS ile geri kazanımı sağlanan enerji, Şekil 3’te kesik çizgi ile gösterilen alanın altındaki frenleme sırasında oluşan ivmeler baz alınarak hesaplanmaktadır.

KERS vasıtasıyla kazanılan enerji miktarının sağlıklı bir biçimde incelenebilmesi ve fikir verebilmesi için ADVISOR programı içerisinde kayıtlı olan üç farklı sürüş güzergâhı başka bir deyişle üç farklı senaryo seçilmiştir.

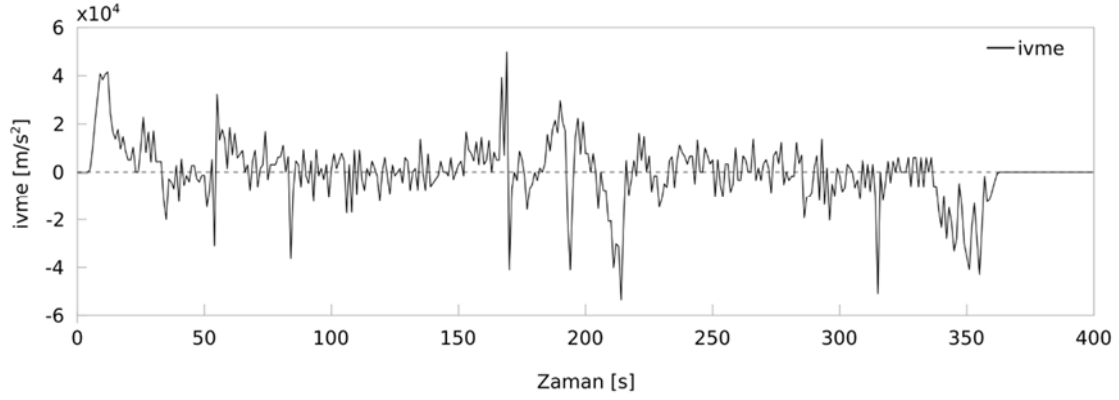
CYC\_OCC sürüş güzergâhı dur kalkın çok olduğu şehir içi, CYC\_US06\_HWY kısa mesafeli bir ana bağlantı yolunda örneğin bir çevre yolunu ve son olarak CYC\_VAIL2NREL güzergâhı ise şehirlerarası sürüş karakteristiğini yansıtmaktadır.



Şekil 2. Simülasyon akış şeması (Simulation flow diagram)

Tablo 1. Simülasyonda kullanılan teknik veriler (Technical parameters of simulation)

Parametre	Birimi	Veri
Araç ağırlığı	kg	1200
Lastik tipi		SAE J2452, P225/55R16
Rüzgâr direnç katsayısı	-	0,33
Yuvarlanma sürtünme katsayısı	-	0,009
Araç ağırlık merkezinin yerden yüksekliği	m	0,5
Hava yoğunluğu,	kg/m <sup>3</sup>	1,2
Motor Tipi		AC sürekli indüksiyon
Motor Gücü (maksimum)	kW	49
Batarya tipi		NiMH
Toplam batarya modül sayısı		65
1 Batarya modülü için,		
Nominal Gerilim	V	6
Nominal Kapasite	Ah	28
Maksimum güç	kW	1,6
Ağırlık	kg	3,6
Vites Kutusu		Tek kademeli Otomatik
Donanım kaynaklı harcanan enerji miktarı (sabit)	W	600



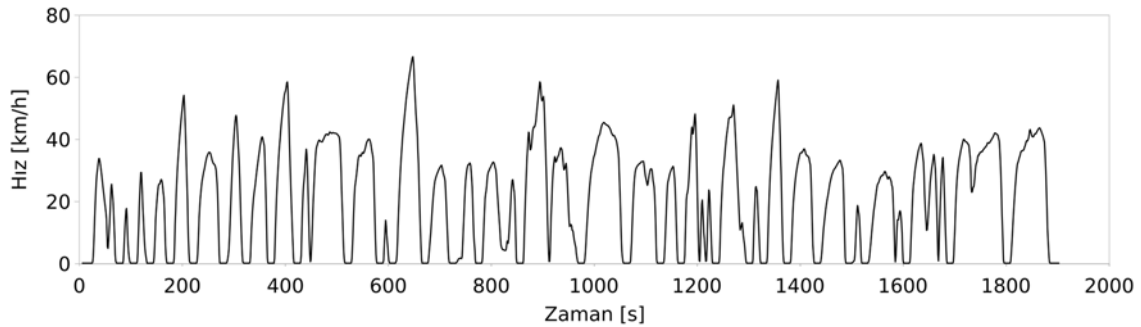
Şekil 3. Simülasyonda kullanılan aracın sürüş güzergâhı boyunca yaptığı hızlanma ve yavaşlama ivmesi (Acceleration and deceleration of model car throughout driving cycle)

Tablo 2’de bahsedilen güzergâhlara ait detaylı bilgiler paylaşılmıştır. Bu güzergâhlara ilişkin hız-zaman grafikleri Şekil 4-6’da görülmektedir.

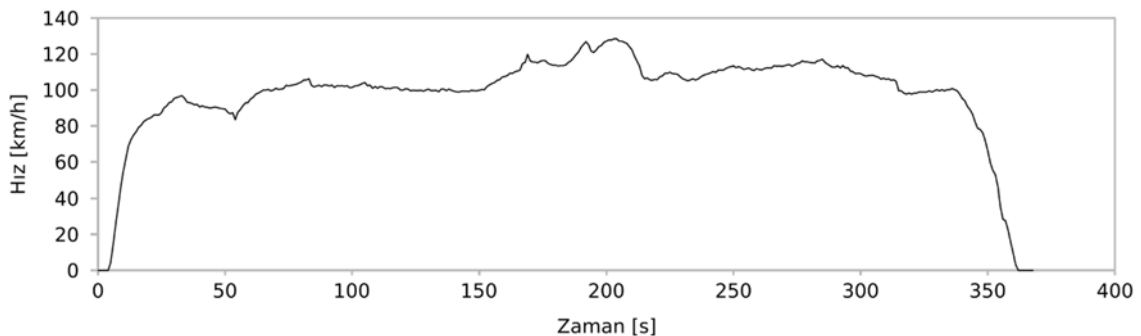
Bunlardan CYC\_OCC ve CYC\_US06HWY güzergâhlarında yükseklik yol boyunca değişmemektedir. Şekil 6’da görüldüğü gibi

Tablo 2. Sürüş güzergâhlarının özellikleri (The characteristics of driving cycles)

Parametre ve Birimi	CYC_OCC	CYC_US06_HWY	CYC_VAIL2NREL
Zaman (s)	1909	368	5914
Mesafe (km)	10.53	10.04	139.29
Maksimum hız (km/h)	65.39	129.23	121.72
Ortalama hız (km/h)	19.84	97.91	84.78
Maksimum ivmelenme (m/s <sup>2</sup> )	1.81	3.08	2.24
Maksimum yavaşlama ivmesi (m/s <sup>2</sup> )	-2.29	-3.08	-3.2
Ortalama ivme (m/s <sup>2</sup> )	0.45	0.34	0.18
Ortalama yavaşlama ivmesi (m/s <sup>2</sup> )	-0.64	-0.41	-0.21
Durma sayısı	31	1	0
Durma süresi (s)	407	12	27

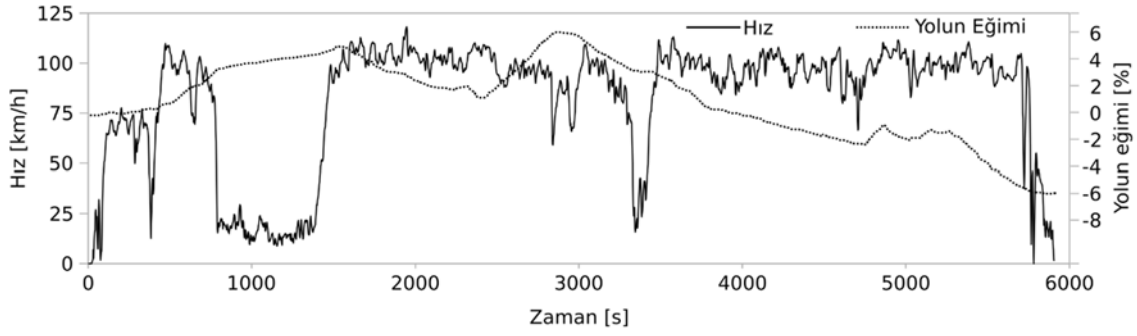


Şekil 4. Şehir içi sürüş güzergâhı boyunca araçtaki hız değişimi (The velocity of the car throughout city cycle)



Şekil 5. Çevreyolu/Otoyol sürüş güzergâhı boyunca araçtaki hız değişimi (The velocity of the car throughout highway driving cycle)





Şekil 6. Şehirlerarası sürüş güzergâhı boyunca araçtaki hız değişimi ve yolun eğimi (The velocity of the car throughout intercity driving cycle and slope of route)

CYC\_VAIL2NREL güzergâhında ise yol boyunca %-6 ile %6 arasında değişen bir eğim mevcuttur.

Simülasyon sonucunda elde edilen sonuçlar Tablo 3'te verilmiştir. Burada, aracın güzergâh boyunca tükettiği enerji, frenlemeden dolayı ortaya çıkan enerji, kayıplar ve kayıplardan sonra geri kazanılan net enerji miktarının yanı sıra geri kazanılan enerji miktarının ortaya çıkan fren enerjisine ve aracın tükettiği toplam enerjiye olan oranları paylaşılmıştır.

Enerji geri kazanım miktarları ve toplam fren enerjisine oranları güzergâhtan güzergâha farklı olmaktadır. Bu durum frenleme sayısı ve karakteristiklerinin yani yavaşlama ivmelerinin farklı olmasından kaynaklanmaktadır. KERS ile en yüksek ve verimli şekilde enerji kazanımı beklenildiği gibi dur kalkın çok olduğu şehir içi güzergâhı olan CYC\_OCC'de gerçekleşmiştir.

Elde edilen dikkat çekici sonuçlardan biri de geri kazanımı sağlanan enerjinin yol boyunca tüketilen enerjiye olan orandır. Sürüş durumunun daha sabit olduğu şehir dışı yollarda aracın, KERS vasıtasıyla geri kazanılan enerji miktarı aracın yol boyunca ihtiyaç duyduğu enerjiye kıyasla çok az bir miktardır. Bunun aksine şehir içi kullanımda ise geri kazanım enerjisi aracın toplam tükettiği enerjinin dörtte birine tekabül etmektedir. Yani şehir içi sürüşü temsil eden CYC\_OCC güzergâhı için geri kazanımı sağlanmış enerji aracın menziline azımsanamayacak şekilde bir artış sağlarken, şehirlerarası yol güzergâhında KERS kullanımının aracın menziline olan etkisi çok

düşük bir seviyede kalmaktadır. Bu güzergâh için yukarıda bahsedilen kabullerden bir veya birkaçının enerji kazanımını olumsuz etkileyecek şekilde değişmesi durumunda enerji kazanımı sağlanamayacaktır. Ayrıca KERS aracın ağırlığında bir artışa neden olmaktadır. Elektrikli araçların ağırlaşması ise menzilin kısılmasına neden olmaktadır. Bunun yanında KERS bakım maliyetleri de göz önüne alındığında %2,48 gibi bir geri kazanım oranının sistemin maliyetlerini karşılamak açısından yeterli olduğu söylenemez.

#### 4. SONUÇ (CONCLUSION)

Kinetik enerji geri kazanım sistemleri elektrikli araçlarda kullanımı açısından değerlendirilmiş olup örnek mesafeler için enerji kazanım miktarlarının simülasyonu yapılmıştır. KERS ile kazanılan enerjinin elektrikli araçlarda hâlihazırda bulunan bataryalarda depolanması, enerjinin uzun süre saklanabilmesi açısından önemlidir. Ancak yüksek miktarlarda enerjinin geri kazanılabilmesi için mekanik bir KERS ile enerjinin tutulup bataryalara gönderilmesi yüksek geri kazanım oranları sunmaktadır. Yapılan güzergâh simülasyonlarında görüldüğü üzere sıkça dur-kalk yapılan şehir içi trafiğinde KERS ile enerji kazanımı uzun süre sabit hızla gidilen şehirlerarası yollara göre daha etkili olmaktadır. KERS ile şehir içi yollarda %25 gibi bir oranda enerji kazanımı sağlanırken şehirlerarası yollarda %5'in altında kalmaktadır. KERS kullanılması durumunda sistemin ağırlığı ve bakım maliyetleri de dikkate

Tablo 3. Her bir güzergâh için elde edilen sonuçlar (Results gathered for each route)

Parametre ve Birimi	CYC OCC	CYC US06 HWY	CYC VAIL2NREL
Toplam enerji tüketimi (kJ)	6004	6726	45073
Fren enerjisi (kJ)	2418.50	670.85	2113.50
Kaybedilen enerji (kJ)	726.40	187.66	961.8
Geri kazanılan net fren enerjisi (kJ)	1483	483.19	1119.5
Enerji geri kazanım oranı	%61.30	%72	%53
Geri kazanılan enerjinin toplam enerjiye oranı	%24.70	%7.10	%2.48

alındığında şehirlerarası yollarda verimli bir enerji tasarrufundan söz edilememektedir. KERS frenleme sayısı ve süresinin yüksek olduğu şehir içi trafığında enerji kazanımı sağladığı ve bunun elektrikli araçların menzili artırma da etkili olduğu yapılan simülasyonda görülmüştür.

### Semboller

$v$	Aracın hızı
$c_d$	Hava sürtünme katsayısı
$A_f$	Aracın ön cephe alanı
$\rho_{hava}$	Havanın yoğunluğu
$m$	Araç kütlesi
$g$	Yerçekimi ivmesi
$r_w$	Yuvarlanma sürtünme katsayısı
$\alpha$	Eğim açısı
$m'$	Dönen parçaların ataletinin dahil olduğu kütle
$a$	İvme
$P_{f_k}$	Frenleme sırasında kazanılmayan enerji
$P_{adk}$	Aerodinamik kayıplar
$P_{s_k}$	Sürtünme kayıpları
$P_{e_k}$	Elektrik motorundaki enerji kayıpları
$P_{m_k}$	Mekanik enerji kayıpları
$P_{b_k}$	Bataryadaki enerji kayıpları
$W_{KERS}$	KERS işi

### KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] C.-H. Cheng and J.-X. Ye, "GA-based neural network for energy recovery system of the electric motorcycle," *Expert Syst. Appl.*, vol. 38, no. 4, pp. 3034–3039, 2011.
- [2] C. C. Chan, *Modern Electric Vehicle Technology*. Oxford University Press, 2001.
- [3] P. Cazzorla, M. Gerner, J. Teter, and W. Yi, "Global EV Outlook 2016, Beyond one million electric cars," Paris, France, 2016.
- [4] J. Larminie and J. Lowry, *Electric Vehicle Technology Explained*. 2003.
- [5] J. Cibulka, "Kinetic Energy Recovery system by means of Flywheel Energy storage device," *Adv. Eng.*, vol. 3, no. 1, pp. 27–38, 2009.
- [6] R. Kapoor and C. M. Parveen, "Comparative study on various KERS," in *Proceedings of the World Congress on Engineering*, 2013, vol. 3, pp. 3–5.
- [7] J. M. W. Whiting, "A regenerative braking system for d . c . railway traction," p. 100710, 1979.
- [8] L. Pugi, M. Pagliai, A. Nocentini, G. Lutzemberger, and A. Pretto, "Design of a hydraulic servo-actuation fed by a regenerative braking," *Appl. Energy*, vol. 187, pp. 96–115, 2017.
- [9] Y. Chen, L. Zhou, X. Ning, and C. Zhao, "Design of Hybrid Electric Bus on Regenerative Braking System," vol. 301, pp. 333–337, 2013.
- [10] J. Walsh, T. Muneer, and A. N. Celik, "Design and analysis of kinetic energy recovery system for automobiles : Case study for commuters in Edinburgh," pp. 1–12, 2013.
- [11] G. Yanan, "Research on Electric Vehicle Regenerative Braking System and Energy Recovery," *Int. J. Hybrid Inf. Technol.*, vol. 9, no. 1, pp. 81–90, 2016.
- [12] F. Wicks and K. Donnelly, "Modeling regenerative braking and storage for vehicles," in *Energy Conversion Engineering Conference, 1997. IECEC-97., Proceedings of the 32nd Intersociety*, 1997, vol. 3, pp. 2030–2035.
- [13] Y.-P. Yang, J.-J. Liu, and T.-H. Hu, "An energy management system for a directly-driven electric scooter," *Energy Convers. Manag.*, vol. 52, no. 1, pp. 621–629, 2011.
- [14] S. M. Lukic, J. Cao, R. C. Bansal, F. Rodriguez, and A. Emadi, "Energy storage systems for automotive applications," *IEEE Trans. Ind. Electron.*, vol. 55, no. 6, pp. 2258–2267, 2008.
- [15] L. Hua, Z. Jian, X. Da, and M. Xiaojun, "Design for hybrid electric drive system of armored vehicle with two energy storage devices," in *Sustainable Power Generation and Supply, 2009. SUPERGEN'09. International Conference on*, 2009, pp. 1–5.
- [16] K. Inoue, K. Ogata, and T. Kato, "Efficient power regeneration and drive of an induction motor by means of optimal torque derived by the variational method," *Electr. Eng. Japan*, vol. 173, no. 1, pp. 41–50, 2010.
- [17] J. Van Mierlo, P. den Bossche, and G. Maggetto, "Models of energy sources for EV and HEV: fuel cells, batteries, ultracapacitors, flywheels and engine-generators," *J. Power Sources*, vol. 128, no. 1, pp. 76–89, 2004.
- [18] A. Boretti, "Comparison of fuel economies of high efficiency diesel and hydrogen engines powering a compact car with a flywheel based kinetic energy recovery systems," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 16, pp. 8417–8424, 2010.
- [19] UNECE, "UN Vehicle Regulations - 1958 Agreement," 1992. [Online]. Available: <http://www.unece.org/trans/main/wp29/wp29regs1-20.html>. [Accessed: 06-Jun-2017].
- [20] A. Brooker, K. Haraldsson, T. Hendricks, V. Johnson, K. Kelly, B. Kramer, T. Markel, M. O'Keefe, S. Sprik, K. Wipke, and M. Zolot, "National Renewable Energy Laboratory: ADVISOR Advanced Vehicle Simulator Documentation," 2013. .

	<b>SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ</b> <i>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</i>		
	e-ISSN: 2147-835X Dergi sayfası: <a href="http://www.saujs.sakarya.edu.tr">http://www.saujs.sakarya.edu.tr</a>		
	<u>Geliş/Received</u> 12-04-2017 <u>Kabul/Accepted</u> 27-10-2017	<u>Doi</u> 10.16984/saufenbilder.305765	

## Organik ve organik olmayan elmalar ile çiftçilerde pestisit kalıntıları ve toplam antioksidan kapasiteleri

Hale Seçilmiş Canbay<sup>\*1</sup>, Serdal Öğüt<sup>2</sup>

### ÖZ

Pestisit (diazinon, chlorpyrifos, methidation, deltamethrin, cypermethrin) uygulaması ile üretilen elmalar ile doğal hayvan gübrelere ve ticari organik gübre uygulanan elmalarda ve bu elmaların üretiminde çalışan kişilerin kan serumunda, pestisit kalıntıları ve toplam antioksidan kapasiteleri araştırılmış ve karşılaştırma yapılmıştır. Çalışmada toplam 60 tarım işçisi ve bu işçilerin ürettikleri 60 elma örnek grubu incelenmiştir. Yapılan kromatografik analizlerde zirai ilaç uygulanan 5 elma örneğinde chlorpyrifos kalıntısı belirlenmiştir. Bunun sebebi elmaları örneklerinin alındığı çiftliklerde, toplamadan önce en son uygulanan ilacın chlorpyrifos içermesidir. Organik olarak üretilen elmalarda ise pestisit kalıntısına rastlanmamıştır. 60 tarım işçisinin hiçbirinin kanında pestisit kalıntısı rastlanmamıştır. Spektrofotometrik analizler sonucunda ise toplam antioksidan seviyeleri (TAK) bakımından iki grup elma arasında anlamlı bir fark bulunamamıştır ( $p>0.05$ ). Ancak elma üretiminde zirai ilaç kullanan üreticilerin kanlarında tespit edilen toplam antioksidan kapasiteleri, organik elma üreten kişilerin kanlarındaki toplam antioksidan kapasiteleri ile karşılaştırıldığında anlamlı seviyede azalma belirlenmiştir ( $p<0.05$ ). Bu sonuçlar, zirai ilaç uygulamalarının, elmada toplam antioksidan kapasitede bir değişime neden olmadığını göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Elma, pestisit, kan serumu, TAK, chlorpyrifos

## Pesticide residues and total antioxidant capacity of organic and non-organic apples and farmers

### ABSTRACT

Pesticide residues and total antioxidant capacity were investigated and compared in apples produced using pesticides and organically produced apples and in blood serums of people (they were working in the production of apples). In the research, were examined the 60 farm workers and the 60 apple samples produced by these workers. In the determination of pesticide residues was used gas chromatography (GC) device. In determining of TAC was used spectrophotometer. In chromatographic analysis, identified

\* Sorumlu Yazar/Corresponding Author

<sup>1</sup> Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Biyomühendislik Bölümü, Burdur-E mail: [halecanbay@mehmetakif.edu.tr](mailto:halecanbay@mehmetakif.edu.tr)

<sup>2</sup> Adnan Menderes Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Fakültesi, Beslenme Ve Diyetetik Bölümü, Aydın-E mail: [serdalogut@yahoo.com](mailto:serdalogut@yahoo.com)

chlorpyrifos residues in 5 apples. For this reason, apples are the last application of chlorpyrifos before the harvest. Apples obtained from fertilizer garden were not found pesticide residues. Pesticide residues have not been determined in the bloods of 60 agricultural workers. In the spectrophotometric analysis found no significant difference ( $p>0.05$ ) in between the two group samples in terms of TAC. However, determined to be significantly decreased ( $p<0.05$ ) in TAC compared with in produced workers fertilizer apples workers and pesticide apples. These results show that applications of pesticide not cause a change in the apples in the total antioxidant capacity.

**Keywords:** Apple, pesticide, blood serum, TAC, chlorpyrifos

## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

İnsan yaşamının her alanında (gıda, su, kozmetik v.b.) yer alan kimyasal bileşikler, bir taraftan yaşamımızı kolaylaştırırken bir yandan çevre ve insan sağlığı açısından büyük tehlike oluşturmaktadır. Bu bileşikler kullanıldıktan sonra farklı kaynaklardan atıksulara karışmakta, atıksu arıtma tesislerinde yeterli miktarda giderilemediği için doğal sularda, içme suyu kaynaklarında, hatta beslenme zincirlerinde birikmektedir. Bazı çalışmalar, pestisitlerin, insan sağlığı üzerine, nevrit, psikiyatrik, karaciğer-böbrek fonksiyon bozukluğu, elektroensefalograf değişiklik, bağışıklık sistemine olumsuz etkileri, metabolik sorunlar, endokrin lösemi ve mesane kanseri gibi zararlı etkilerinin olduğunu göstermiştir [1-4].

Türkiye’de kimyasal ilaç ve kimyasal gübre kullanımı henüz Avrupa ülkelerindeki kadar yüksek olmamakla birlikte, göz ardı edilecek miktarda da değildir. Ülkemizde kimyasal gübre tüketimi 1–5 milyon ton arasında değişmekle birlikte, toplamda yıllık 4.8 milyon ton düzeyindedir [5]. Türkiye’de dekara kullanılan pestisit miktarı 300–500 g (saf etkili madde olarak) dolaylarındadır. Bazı bölgelerimizde ise daha fazla kullanılmaktadır [6]. Türkiye, organik üretim açısından çok elverişli ekolojik şartlara ve büyük bir üretim potansiyeline sahiptir. Ancak dünya organik ürün ve gıda pazarındaki payı maalesef çok düşüktür [7]. Bununla beraber Türkiye’de organik tarım her yıl % 20

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM (MATERIALS AND METHOD)

### 2.1. Elma ve Serum Örneklerinin Toplanması (Collection of Apple and Serum Samples)

civarında artmaktadır [8]. Ülkemizde başta Isparta ve Karaman olmak üzere birçok ilde yoğun elma üretimi yapılmaktadır. Isparta ili elma yetiştiriciliği bakımından uygun bir ekolojiye ve önemli bir potansiyele sahiptir. Türkiye’de üretilen elmanın yaklaşık beşte biri Isparta’da üretilmektedir [9]. Elma içerdiği vitamin ve flavonidler ile oksidatif hasara karşı etkili önemli bir meyvedir [10-11]. Zirai ilaçların ülkemizde kullanımı her geçen gün artmakta ancak uygulayıcıların (üretici veya para karşılığı ilaçlama yapanlar) ilaç hazırlama ve uygulama esnasında gerekli önlemleri almamaları veya aşırı dozda ilaç kullanmalarından dolayı dermal toksisite, immünotoksisite, üreme üzerine, teratojenite, endokrin sisteminin bozulması ve kanser gibi sağlık ve çevre problemleri ortaya çıkmaktadır [12]. Ülkemizde pestisit kullanımından dolayı ortaya çıkan sağlık problemleri, Isparta’daki tarım işçileri açısından da benzerlik göstermektedir [13]. Tarımda yaygın olarak kullanılan pestisitler, hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ), süperoksit ( $O_2^-$ ) ve hidroksil radikali ( $\cdot OH$ ) gibi reaktif oksijen türlerinin oluşumuna da yol açarak oksidan ve antioksidan kapasitede değişikliğe neden olabilirler. Bu radikaller, biyolojik makromoleküllerle reaksiyona girebildikleri gibi enzim inaktivasyonuna ve DNA hasarına da neden olabilirler [14]. Bu çalışmada, organik ve zirai ilaçlar ile üretilen elmalarda ve bu elmaları üreten kişilerin serumlarında bazı pestisit ve toplam antioksidan kapasitelerinin araştırılması ve karşılaştırılması hedeflenmiştir.

Çalışma kapsamında 2011 yılında Isparta ve ilçelerinde, Burdur Merkez ve Denizli Kale ilçelerinden piyasaya sürülmeye hazır, 30 organik ve 30 geleneksel tarım ile üretilen toplam 60 elma örneği üzerinde, pestisit kalıntıları ve toplam antioksidan kapasite (TAK)’leri belirlenmiştir. Pestisit kalıntı analizleri ve TAK analizleri 3 tekerrürlü gerçekleştirilmiştir. Elma örnek grupları

bahçelerin büyüklüklerine göre oluşturulmuştur (Tablo 1).

**Tablo 1.** Örnek alanları, sayıları ve üretim şekli (Sample areas, numbers and production)

Örnek Alanı	Örnek Sayısı	Elma Üretim Tipi
Isparta merkez	11	Organik
Eğirdir	10	Organik
Burdur	9	Organik
Isparta-Atabey	12	Geleneksel tarım
Denizli-Kale	10	Geleneksel tarım
Burdur	8	Geleneksel tarım

Yine, araştırma kapsamında, 2011 yılı Mayıs ayında Isparta ve ilçelerinde, Burdur Merkez ve Denizli Kale ilçelerinden en az 5 yıldır elma üretimi için zirai ilaçlama yapan toplam 30 üreticinin ve en az 3 yıldır organik elma üretimi yapan toplam 30 üreticinin kan örnekleri pestisit kalıntıları ve toplam antioksidan kapasite (TAK) belirlenmesi amacı ile toplanmıştır (Tablo 2).

Çalışmaya katılan kişilere bir değerlendirme anketi yapılmış, herhangi bir kronik rahatsızlığı veya alkol tüketim alışkanlığı olan kişiler çalışmaya dahil edilmemiştir. Geleneksel tarımla uğraşan otuz kişiden yirmi yedisi erkek, üçü kadın; yaş ortalaması 38.8 ( $\pm 7.5$ ) ve on ikisi sigara içmekte geriye kalan ons ekiz kişi sigara kullanmamaktadır. Organik tarımla uğraşan otuz kişiden yirmi altısı erkek, dördü kadın; yaş ortalaması 37.4 ( $\pm 7.1$ ) ve onu sigara içmekte geriye kalan yirmi kişi sigara kullanmamaktadır.

**Tablo 2.** Alınan kan örnekleri sayıları (Numbers of blood samples taken)

Örnek Alanı	Örnek Sayısı	Üretici Tipi
Isparta merkez	10	Organik
Eğirdir	11	Organik
Burdur	9	Organik
Isparta-Atabey	10	Geleneksel tarım
Denizli-Kale	11	Geleneksel tarım
Burdur	9	Geleneksel tarım

### 2.1. Elma ve Serum Örneklerinin TAK Analizi (TAC Analysis of Apple and Serum Samples)

Elmalardaki ve kanlardaki toplam antioksidan seviyeleri, Erel tarafından geliştirilen tam otomatik toplam antioksidan kitleri [(Total antioxidant status (TAS)- Rel Assay- Türkiye)] ile spektrofotometrik olarak belirlenmiştir [15].

Spektrofotometrik analizler Perkin Elmer marka (UV/Vis spectrophotometer model Lambda 20 – USA) spektrofotometrede gerçekleştirilmiştir. Elma örnekleri ekstrakt hale getirilerek çalışılmıştır. Spektrofotometrik analizler için öncelikle üç ayrı spektro küveti alınmıştır ve bunların içine 800'er  $\mu\text{L}$  TAK reaktif 1 konulmuştur. Daha sonra bu küvetlerin üzerine 50'şer  $\mu\text{L}$  standart 1, standart 2 ve numune eklenmiştir. Ardından spektrofotometrede 660 nm'de ilk absorbanslar okunmuş ve kaydedilmiştir. Daha sonra bunların üzerlerine 125  $\mu\text{L}$  TAK reaktif 2 eklenmiş ve oda sıcaklığında 10 dakika beklenmiştir. Son olarak da yine 660 nm'de ikinci absorbanslar okunmuş ve kaydedilmiştir. Çalışma kanları, rutin biyokimya tüplerine alınmıştır. Aynı gün kanlar  $-80^{\circ}\text{C}$ 'lik derin dondurucuda analiz gününe kadar saklanmıştır. Analiz günü  $-80^{\circ}\text{C}$ 'den alınan kanlar, öncelikle  $+4^{\circ}\text{C}$ 'lik buzdolabına alınmış, ardından  $37^{\circ}$ 'lik sıcak su banyosunda eritildikten sonra kan serumunda spektrofotometrik analizler yapılmıştır (Perkin Elmer marka, UV/Vis spectrophotometer model lambda 20 - USA). Spektrofotometrik analizler için öncelikle üç ayrı spektro küveti alınmıştır ve bunların içine 800'er  $\mu\text{L}$  TAK reaktif 1 konulmuştur. Daha sonra bu küvetlerin üzerine 50'şer  $\mu\text{L}$  standart 1, standart 2 ve numune eklenmiştir. Ardından spektrofotometrede 660 nm'de ilk absorbanslar okunmuş ve kaydedilmiştir. Daha sonra bunların üzerlerine 125  $\mu\text{L}$  TAK reaktif 2 eklenmiş ve oda sıcaklığında 10 dakika beklenmiştir. Son olarak da yine 660 nm'de ikinci absorbanslar okunmuş ve kaydedilmiştir.

### 2.2. Elma ve Serum Örneklerinde Pestisit Kalıntı Miktarının Belirlenmesi (Determination of Pesticide Residue Amount in Apple and Serum Samples)

Kromatografik analizlerde kan ve elma örneklerinde organofosforlu (dichlorvos, diazinon, parathion-methyl, chlorpyrifos, malathion, cyprodinil, captan, methidathion, kresoxim-methyl, ethion, fenazaquin) ve sentetik piretroit grubu (cypermethrin, deltamethrin) insektisitlerin varlığı araştırılmıştır. Bu pestisitlerin seçilmesinin nedeni, listede yer alan diazinon, parathion-methyl gibi pestisitlerin elmaya doğrudan uygulamasıdır. Elmaya doğrudan uygulanmayan ancak listede yer alan diğer pestisitler ise, elma ve kanların toplandığı bölgede çok sık kullanılan pestisitlerdendir.

Elma örneklerinde, pestisit kalıntı miktarını belirlemek için, homojenize edilmiş elma örneklerinden, 4 g erlene alınmış, üzerine 3.5 g sodyum sulfat ve 1 g sodyum hidrojen karbonat ve 50 mL etil asetat konmuştur. Ultrasonik banyoda (Bandelin Sonorex, Almanya) ağız kapalı bir şekilde 15 dakika ekstrakte edilmiştir. Etil asetat Fazı, Whatman 4 süzgeç kağıdı kullanılarak süzümüştür, aynı işlem 50 mL etil asetat ile tekrar edilmiş, toplanan organik fazlar evapore edilmiştir (Laborota 4001, Almanya) [16]. Kan numuneleri ise, şu şekilde hazırlanmıştır. 2 mL serum 2 mL su ile seyreltilmiş ve Sep Pak Plus C18 kartuştan geçirilmiştir. Kartuş 5 mL metanol, 5 mL MTBE ve 3 mL ultra saf su ile şartlandırılmıştır. 4 mL seyreltilmiş numune kartuştan geçirilmiştir. Daha sonra kartuş 10 mL ultra saf su ile yıkanmıştır. Kartuş azot gazı ile kurutulduktan sonra, çalışmada yer alan bileşikler kartuştan, 5 mL MTBE ile alınmıştır. Organik faz 40°C’de evapore edilmiştir (Laborota 4001, Germany). Kalıntı, 0.5 mL toluende çözülerek sisteme enjekte edilmiştir [17]. Yapılan kromatografik analizlerde zirai ilaç uygulanan 5 elma örneğinde chlorpyrifos kalıntısı belirlenmiştir. Gübre kullanılan elmalarda ise pestisit kalıntısına rastlanmamıştır.

### 2.3. İstatistik Değerlendirme (Statistical Evaluation)

İstatistik değerlendirmede veriler SPSS 17.0 programında girilmiş hesaplamalar t-testi ile yapılmıştır. Yöntemin, dedeksiyon limiti (LOD), kantitasyon limiti (LOQ), kalibrasyonun lineerliği (korelasyon katsayısının karesi;  $r^2$ ), ve geri kazanım değerleri hesaplanmıştır. Dedeksiyon limiti (LOD), sinyal/gürültü (S/N) oranının 3 olarak alındığı, tanık/kör değerden farklı olarak değerlendirilebilen sinyale karşılık gelen derişim yani çalışmada kullanılan yöntemin tespit edebildiği en düşük derişimdir. Kantitasyon limiti (LOQ), sinyal/gürültü (S/N) oranının 10 olarak alındığı, kantitatif olarak sonuçların yorumlanabildiği derişimdir. Çalışmada, her bir pestisit standardının, 10 mg/mL olacak şekilde toluen içerisinde stok çözeltileri hazırlanmış ve karanlıkta - 20°C’de saklanmıştır. Kalibrasyonlar için bu stok çözeltiden alınarak, farklı derişimlerde olacak şekilde yine toluen kullanarak çözeltiler hazırlanmıştır. Her bir pestisit standardı için, altı noktalı kalibrasyon çizilmiştir. Kalibrasyonlar, derişime karşı alan kromatogramlardan elde edilen

alan değerleri kullanılarak elde edilmiştir. Kalibrasyonun lineerliği (korelasyon katsayısının karesi;  $r^2$ ), kalibrasyonun doğrusallığını ifade eder.

### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

Çalışmaya katılan kişilerin demografik özellikleri, Tablo 3’de verilmiştir.

**Tablo 3.** Çalışmaya katılan kişilerin demografik özellikleri (Demographic characteristics of people participating in the study)

	Erkek		Kadın		Toplam	
	N	%	N	%	N	%
Geleneksel tarım	27	90	3	10	30	100
Organik üretim yapanlar	26	86.6	4	13.4	30	100
Toplam	53	88.3	7	11.7	60	100

Geleneksel tarım ile üretilen elmalardaki ve organik elmalardaki TAK seviyeleri, Tablo 4’de verilmiştir.

**Tablo 4.** Geleneksel tarım ile üretilen elmalardaki ve organik elmalardaki TAK seviyeleri

	Geleneksel tarım üretilen elmalarda TAK (mmol Trolox Equiv./L)	Organik olarak üretilen elmalarda TAK (mmol Trolox Equiv./L)	P değeri
Ortalama	1.74	1.75	P > 0.05

Tablo 4’de görüleceği üzere geleneksel tarım ile üretilen elmalardaki ve organik olarak üretilen elmalardaki TAK seviyeleri arasında anlamlı bir fark bulunamamıştır. Sonuçlar, üretim aşamasında, zirai ilaç kullanımının yada organik olarak üretimin, çalışmada analizi yapılan elma örneklerinin TAK seviyelerinde farklılık oluşturmadığını göstermiştir. Geleneksel tarım yapan kişilerin ve organik elma üretimi yapan kişilerin kan serumlarındaki TAK seviyeleri, Tablo 5’de verilmiştir.

**Tablo 5.** Zirai ilaçlama yapan kişilerin ve organik elma üretimi yapan kişilerin kan serumlarındaki TAK seviyeleri (TAC levels in apples and organic apples produced by traditional agriculture)

	Geleneksel tarım yapan kişilerin kan serumlarında TAK (mmol Trolox Equiv./L)	Organik elma üretimi yapan kişilerin kan serumlarında TAK (mmol Trolox Equiv./L)	P değeri
Ortalama	1.59	1.62	P <0.05

Çizelge 5'teki sonuçlardan da görüleceği geleneksel tarım yaparak elma üretimi yapan kişilerin kan serumlarındaki TAK'ları, organik elma üretimi yapan kişilerin kan serumlarındaki TAK'lardan anlamlı derecede ( $P < 0.05$ ) düşük bulunmuştur. TAK seviyesindeki bu değişim, kullanılan zirai ilaçlardan olabileceği gibi çevreden, beslenmeden v.b. farklı etkenlerden de olabilir.

Kan örneklerindeki kromatorafik analizler için ise, Pitarch ve arkadaşları (2011) tarafından ortaya konulan yöntem izlenmiş, ancak farklı aşamalarda bazı değişiklikler yapılarak metot modifiye edilmiştir. Çalışmaya ait korelasyon katsayıları ( $r^2$ ), dedeksiyon limit değerleri (LOD,  $s/n=3.3$ ), kantitasyon limit değerleri (LOQ,  $s/n=10$ ), Tablo 6'da verilmiştir.

**Tablo 6.** Çalışmaya ait korelasyon katsayıları ( $r^2$ ), dedeksiyon limit değerleri (LOD,  $S/N=3.3$ ), kantitasyon limit değerleri (LOQ,  $S/N=10$ ) (Correlation coefficients ( $r^2$ ), detection limit values (LOD,  $S/N= 3.3$ ), quantitation limit values (LOQ,  $S/N= 10$ ))

Bileşikler	$r^2$	LOD ( $\mu\text{g/L}$ )	LOQ ( $\mu\text{g/L}$ )
Dichlorvos	0.999	8.75	28.88
Parathion Methyl	0.999	2.75	9.07
Kresoxim-metil	0.999	24.75	81.68
Diazinon	0.999	6.50	21.45
Malathion	0.999	7.50	24.75
Chlorpyrifos	0.999	2.00	6.60
Cyprodinil	0.999	17.50	57.75
Captan	0.999	137.50	453.80
Ethion	0.999	6.50	21.45
Fenazaquin	0.999	10.00	33.00
Methidathion	0.999	9.75	32.18
Cypermethrin	0.999	32.50	107.25
Deltamethrin	0.999	39.00	128.70

Bileşiklere ait LOD ( $S/N=3$ ) değerleri, 2-137.50  $\mu\text{g/L}$  ; LOQ ( $S/N=10$ ) değerleri, 6.60-453.80  $\mu\text{g/L}$  aralığındadır. Bileşiklere ait korelasyon

katsayısının karesi ( $r^2$ ) değerlerinin  $\geq 0.999$  olması, kalibrasyonun doğrusallığının iyi olduğunun göstergesidir.

Çalışmada yer alan bileşiklerin Pestisit kalıntısı belirlenen elma sayıları, bölgeleri ve kalıntı düzeyi, Tablo 7'de verilmiştir.

**Tablo 7.** Elmalardaki pestisit kalıntıları (pesticide residues in apples)

Pestisit belirlenen bölge	Pestisit belirlenen numune sayısı (chlorpyrifos)	Kalıntı düzeyi ( $\mu\text{g/g}$ )
Atabey	3	0.26 $\pm$ 0.01
		0.20 $\pm$ 0.01
		0.21 $\pm$ 0.02
Burdur	1	0.14 $\pm$ 0.01
Kale	1	0.23 $\pm$ 0.01

Geleneksel tarım ile üretilen elmalardan beş tanesinde, chlorpyrifos tespit edilmiştir (Tablo 7). Bulunan kalıntı düzeyleri, Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliğinde, elmada chlorpyrifos maksimum kalıntı limit değeri: 0.5 mg/kg olarak verilmiştir. Çalışmada bulunan kalıntı seviyeleri bu değer altındadır. Türk Gıda Kodeksinde, elmada, Kresoxim-methyl maksimum kalıntı limit değeri 0.2 mg/kg, Cyprodinil maksimum kalıntı limit değeri 1.0 mg/kg, Fenazaquin maksimum kalıntı limit değeri 0.1 mg/kg, Methidathion maksimum kalıntı limit değeri 0.2 mg/kg, Cypermethrin maksimum kalıntı limit değeri 1.0 mg/kg ve Deltamethrin için maksimum kalıntı limit değeri 0.2 mg/kg olarak verilmiştir. Elmada bu bileşiklerin hiç biri tespit edilememiştir. Ancak bu bileşiklerin dedeksiyon limiti değerleri, maksimum kalıntı limit değerlerinden daha düşüktür. Diğer bileşikler için maksimum kalıntı limit değerleri 0.01 – 7 mg/kg aralığında değişmektedir. Bu bileşiklerde çalışılan örneklerde tespit edilememiştir. Ancak bu bileşiklerin dedeksiyon limiti değerleri, maksimum kalıntı limit değerlerinden daha düşüktür. Çalışmada analizi yapılan kan numunelerinde dedeksiyon limitinin üzerinde pestisit kalıntısına rastlanmamıştır. Analizi yapılan elmalarda uygulamaya paralel olarak kalıntı tespit edilmiştir. Diğer birçok meyve gibi elma da yüksek miktarda C vitamini, E vitamini ve bunun yanında kanser riskini ve DNA hasarını azaltan değerli antioksidanlar içermektedir. Elma içerdiği vitamin ve antioksidanlar ile tüketilmesi

son derece önemli bir meyvedir. Elma radikal yakalama testlerinde yüksek antioksidatif aktivite göstermiştir [19]. Elmaların güçlü antioksidan özelliği olan flavonoidlerden quercetin içerdiği yapılan birçok çalışma ile belirlenmiştir [10]. Finlandiya'daki bir çalışmada quercetinden zengin elma tüketimi arttığında koroner mortalite azalmış olarak bulunmuştur [20]. Karadeniz ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada nar, ayva ve üzümünden sonra en yüksek antioksidan aktivitenin % 25.7 ile elmada olduğu belirlenmiştir [11]. Hawai'de yapılan bir çalışmada elma tüketimi ile akciğer kanseri arasında ters bir ilişki belirlenmiştir ve bu ilişkinin elmanın içerdiği antioksidanlardan kaynaklanabileceği bildirilmiştir [21]. Ülkemizde kimyasal gübre tüketimi 1-5 milyon ton arasında değişmekle birlikte, toplamda yıllık 4.8 milyon ton düzeyindedir [5]. Türkiye'de üretilen elmanın yaklaşık beşte biri Isparta'da üretilmektedir [9]. Bölgede oldukça fazla elma ve kiraz üretiminin olması, yoğun tarım ilacı kullanımını da beraberinde getirmektedir. Fakat yapılan araştırmalara göre, bölgedeki üreticiler bilinçsizce pestisit kullanmaktadırlar [13,22]. Zirai ilaçlama yapan kişilerin (üretici, işçi veya para karşılığı ilaçlama yapan kişiler) kan serumlarındaki TAK değerleri ile organik elma üretiminde çalışan kişilerin (üretici veya işçi) kan serumlarındaki TAK değerleri karşılaştırıldığında anlamlı ( $P < 0.05$ ) bir fark bulunmuştur. Araştırmamızda ilaçlama yapan kadınlar ile erkeklerin TAK ortalamaları ve organik elma üreten kadın ve erkeklerin TAK ortalamaları karşılaştırıldığında anlamlı bir fark bulunamamıştır ( $P > 0.05$ ). Zirai ilaçlama yapan kişilere yapılan anketlerde ise ağırlıklı olarak organik fosforlu insektisitlerin (diazinon, chlorpyrifos, thiacloprid, phosalone, methidation) kullanıldığı tespit edilmiştir. Bunu sentetik piretroit grubu insektisitler (deltamethrin, cypermethrin) ve karbamatlı insektisitler (carbaryl) takip etmektedir. Çalışmamıza en az 5 senedir ilaçlama yapan kişiler dahil edilmiştir. Bu yüzden bazı zirai ilaç uygulayıcılarının geçmişte, ülkemizde 2008 yılında yasaklanan endosulfan etkili maddesine sahip tarım ilaçlarını da kullandıkları yapılan anketlerde belirlenmiştir. Zirai ilaçların antioksidan kapasiteyi azaltıp, oksidan kapasiteyi arttırarak, oksidatif strese sebep olduğunu gösteren birçok çalışma bildirilmiştir [20, 23-25]. Reaktif oksijen bileşiklerinin herhangi bir nedenle aşırı oluşumu veya antioksidan savunma sistemi ve onarım sistemlerindeki yetersizlikler sonucu oksidatif stres gelişir [26].

Akdeniz bölgesinde yaygın olarak kullanılan organofosforlu pestisit olan fasolonun in vitro olarak lipid peroksidasyonu ve antioksidan savunma sistemleri üzerine etkileri incelenmiştir [24]. Fasolon, malondialdehit oluşumunun artmasına, süperoksitdismutaz, glutatyon peroksidaz ve katalaz aktivitelerinde azalmalara neden olmuştur. Sadece fasolonun oldukça yüksek konsantrasyonu olan öldürücü doz düzeyinde bu etki görülmüştür. 5 yıl boyunca pestisite maruz kalan toplam 41 erkek sağlıklı tarım işçisi, yaş ve ekonomik durumu aynı olan 21 bireyle serbest radikal oluşumu, lipid peroksidasyonu, antioksidan durumu ve hücrel enzimlerin aktivitesi tayin edilerek karşılaştırılmıştır. Kontrol grubu ile karşılaştırıldığında tarım işçilerinde MDA önemli derecede artmıştır. Glutatyon,  $\alpha$ -tokoferol, askorbik asit ile seruloplazmin gibi antioksidanların konsantrasyonları kontrol grubu ile karşılaştırıldığında önemli derecede değişmiştir. Antioksidan enzim aktiviteleri tarım işçilerinde önemli derecede artış göstermiştir [23].

#### 4. SONUÇ (CONCLUSION)

Zirai ilaçların kullanımının her geçen gün artması hem gıda, hem de insan sağlığını tehdit etmektedir. Bu çalışma ile zirai ilaçlama yapan kişilerin kan serumlarında TAK azalması ile uzun süreli zirai ilaçlara maruz kalmanın olumsuz etkileri bir kez daha belirlenmiştir. Ancak zirai ilaç uygulamaların elmalarda TAK'de anlamlı bir değişime neden olmadığı organik olarak üretilen elmalar ile zirai ilaçlar uygulanarak üretilen elmalardaki TAK'nin benzerlik gösterdiği belirlenmiştir. Çalışmada, analizi yapılan elmalarda, sadece chlorpyrifos pestisiti tespit edilmiş, kan numunelerinde, çalışılan pestisitler tespit edilememiştir. Çalışmada yer alan pestisitlere ait dedeksiyon ve kantitasyon limitleri, literatürlerde verilen değerlere yakın değerde bulunmuştur [17, 27-30]. Elma numunelerinde pestisitlerden sadece chlorpyrifos tespit edilmiştir. Bunun sebebi elmaları örneklerinin alındığı çiftliklerde, toplamadan önce en son uygulanan ilacın chlorpyrifos içermesidir. Organik olmayan elmalardan beş tanesinde, chlorpyrifos tespit edilmiştir (Tablo 7). Bulunan kalıntı düzeyleri, Türk Gıda Kodeksi [18], Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliğinde, elmada chlorpyrifos maksimum kalıntı limit değeri: 0.5 mg/kg olarak verilmiştir. Çalışmada bulunan kalıntı seviyeleri bu değer altındadır. Türk Gıda



Kodeksinde, elmada, Kresoxim-methyl maksimum kalıntı limit değeri, 0.2 mg/kg, Cyprodinil maksimum kalıntı limit değeri, 1.0 mg/kg, Fenazaquin maksimum kalıntı limit değeri, 0.1mg/kg, Methidathion maksimum kalıntı limit değeri, 0.2 mg/kg, Cypermethrin maksimum kalıntı limit değeri, 1.0 mg/kg ve deltamethrin için maksimum kalıntı limit değeri, 0.2 mg/kg olarak verilmiştir. Elmada bu bileşiklerin hiç biri tespit edilememiştir. Ancak bu bileşiklerin dedeksiyon limiti değerleri, maksimum kalıntı limit değerlerinden daha düşüktür. Kan örneklerinde çalışmada yer alan hiçbir pestisit tespit edilememesi, bu bileşiklerin uçucu olması ve açık havada uygulama yapılmasından dolayı solunum yoluyla vücuda alınmamış olması sebebiyledir. Ayrıca deri ile bulaşmaması, kullanıcıların eldiven maske gibi koruyucu bileşenleri kullanmış olmalarından ileri gelmektedir. Organik elmalarda, pestisit kalıntısına rastlanılmaması ayrıca çevre bahçelerden de kirlenmemin olmadığını göstergesidir.

#### KAYNAKÇA (REFERENCES)

- [1] A. Blair and S. H. Zahm, "Agricultural Exposures and Cancer," *Environmental Health Perspectives*, vol. 103, pp. 205–208, 1995.
- [2] M. Kishi, N. Hischhorn, M. Djajadisastra, L. N. Satterlee, S. Strowman and M A Russell Dilts, "Relationship of pesticide spraying to signs and symptoms in Indonesian farmers," *Scandinavian Journal of Work, Environment & Health*, vol. 21, pp. 124–133, 1995.
- [3] J. F. Viel and B. Challier, "Bladder cancer among French farmers: does exposure to pesticides in vineyards play a part?," *Occupational and Environmental Medicine*, vol. 52, pp. 587-592, 1995.
- [4] W. W. Au, C. H. Sierra-Torres, N. Cajas-Salazar, B. K. Shipp and M. S. Legator, "Cytogenetic effects from exposure to mixed pesticides and the influence from genetic susceptibility," *Environmental Health Perspectives*, vol. 107, pp. 501–505, 1999.
- [5] F. Eraslan, A. İnal, A. Güneş, İ. Erdal and A. Coşkan, "Türkiye'de kimyasal gübre üretim ve tüketim durumu, sorunlar, çözüm önerileri ve yenilikler," *TMMOB Ziraat Mühendisleri Odası, Ziraat Mühendisliği VII. Teknik Kongresi*, pp. 1-21, 2010.
- [6] C. Er, "Organik Tarım Bir Lüks müdür?," *Türk Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı Yayınları*, vol. 145, pp. 16–20, 2002.
- [7] K. Demiryürek, "Dünya ve Türkiye' de Organik Tarım," *Harran Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, vol. 8, pp. 63–71, 2004.
- [8] M. Tozan and A. Ertem, "Ekolojik Tarımın Ve Ürünlerin Dünü, Bugünü," *Ekolojik (Organik, Biyolojik) Tarım*, pp. 7, 1998.
- [9] Isparta Ticaret ve Sanayi Odası, *Isparta Ekonomisi Genel Bilgilendirme Raporu*, pp.1-36, 2013.
- [10] M. R. Linda, P. O. Colm, J. D. Kelly and K. Downey, "Preliminary Studies for the Differentiation of Apple Juice Samples by Chemometric Analysis of Solid-Phase Microextraction–Gas Chromatographic Data," *Journal of Agricultural Food Chemistry*, vol. 52, pp. 6891–6896, 2004.
- [11] F. Karadeniz, H. S. Burdurlu, N. Koca and Y. Soyer, "Türkiye'de yetişen bazı sebze ve meyvelerin antioksidan aktiviteleri," *Turkish Journal of Agricultural and Forestry*, vol. 29, pp. 297-303, 2005.
- [12] WHO, Life in the 21st century A vision for all. Report of the Director-General. *World Health Organization Geneva*, pp. 1-226, 1998.
- [13] S. Ögüt and E. Küçüköner, "Isparta'da kullanılan tarım ilaçlarına karşı üreticilerin tutum ve davranışları," *Tarım İlaçları Kongre ve Sergisi*, pp.1, 2007.
- [14] R. J. Reiter, M. Pablos, T. T. Agapito and J. M. Guerrero, "Melatonin in the context of the free radical theory of aging," *Annals of the New York Academy Sciences*, vol. 786, pp. 362-378, 1996.
- [15] O. Erel, "A novel automated method to measure total antioxidant response against potent free radicals reactions," *Clinical Biochemistry*, vol. 37, pp. 112–119, 2004.
- [16] A. I. Valenzuela, M. J. Popa, M. J. Redondo and J. Manes, "Comparison of various liquid chromatographic methods for the analysis of avermectin residues in citrus fruits," *Journal of Chromatography*, vol. 918, pp. 59-65, 2001.
- [17] E. Pitarch, F. J. Lopez, R. Serrano and F. Hernandez, "Multiresidue determination of organophosphorus and organochlorine pesticides in human biological fluids by capillary gas chromatography," *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, vol. 369, pp. 502-509, 2001.

- [18] Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliği, Sayı:28157, 2011.
- [19] I. M. Heinonen, "Antioxidants in fruits, berries and vegetables. In: Fruit and Vegetable Processing," 1st edition, CRC Press, Boca Raton, USA, pp. 23–44, 2002.
- [20] P. Knekt, R. Jarvinen, A. Reunanen and J. Maatela, "Flavonoid intake and coronary mortality in Finland: a cohort study," *British Medical Journal*, vol. 312, pp. 478–481, 1996.
- [21] L. Le Marchand, S. P. Murphy, J. H. Hankin, L. R. Wilkens and L. N. Kolonel, "Intake of flavonoids and lung cancer," *Journal of the National Cancer Institute*, vol. 92, pp. 154–160, 2000.
- [22] S. Ögüt, G. N. Çetin and E. Küçüköner, "Isparta ve çevre ilçelerde tarımsal üretimde kullanılan pestisitlerin uygulayıcılar üzerindeki akut etkileri," *Toksikoloji Dergisi*, vol. 6, pp. 69-72, 2008.
- [23] A. Prakasam, S. Sethupathy and S. Lalitha, "Plasma and RBCs antioxidant status in occupational male pesticides workers," *Clinica Chimica Acta*, vol. 310, pp. 107-112, 2001.
- [24] İ. Altuntaş, N. Delibaş, D. K. Doğuş, S. Özmen and F. Gültekin, "Role of reactive oxygen species in organophosphate insecticide phosalone toxicity in erythrocytes in vitro," *Toxicology In Vitro*, vol. 17, pp. 153-157, 2003.
- [25] O. Gökalp, B. E. Büyükvanlı, M. Cicek, Ö. Kaya, A. Koyu, İ. Altuntas and H. Koylu, "The effects of diazinon on pancreatic damage and ameliorating role of vitamin E and vitamin C," *Pesticide Biochemistry and Physiology*, vol. 81, pp. 123–128, 2005.
- [26] E. Kökoğlu, "Oksidatif stres ve yaşlanma," *Yaşlanmaya Biyokimyasal Yaklaşım Uluslararası Sempozyumu*, pp.1, 1998.
- [27] M. Amirahmadi, S. Shoeibi, M. Abdollahi, H. Rastegar, R. Khosrokhavar and M. P. Hamedani, "Monitoring of some pesticides residue in consumed tea in Tehran market," *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*, vol. 10, pp. 1-9, 2013.
- [28] G. Turkoz Bakırcı, D. B. Yaman Acay, F. Bakırcı and F. Otleş, "Pesticide residues in fruits and vegetables from the Aegean region, Turkey," *Food Chemistry*, vol. 160, pp. 379-392, 2014.
- [29] V. Belenguer, F. Martinez-Capel, A. Masiá and Y. Picó, "Patterns of presence and concentration of pesticides in fish and waters of the Júcar River (Eastern Spain)," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 265, pp. 271-279, 2014.
- [30] D. Harshit, K. Charmy and P. Nrupesh, "Organophosphorus pesticides determination by novel HPLC and spectrophotometric method," *Food Chemistry*, vol. 230, pp. 448-453, 2017.

	<b>SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ</b> <i>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</i>		
	e-ISSN: 2147-835X Dergi sayfası: <a href="http://www.saujs.sakarya.edu.tr">http://www.saujs.sakarya.edu.tr</a>		
	<u>Geliş/Received</u> 05-04-2017 <u>Kabul/Accepted</u> 27-10-2017	<u>Doi</u> 10.16984/saufenbilder.303916	

## Preconcentration of Copper(II) and Iron(III) from natural waters using a C18-silica packed mini-column and their determination by FAAS

Cennet Karadaş<sup>\*1</sup>

### ABSTRACT

In the present study, a new solid phase extraction method was developed for simultaneous preconcentration of copper(II) and iron(III) ions from natural waters. The analytes were first complexed with 4-aminoantipyrine at pH 8.0 and then passed through the column packed with C18-silica. The retained analytes on the C18-silica were eluted with 1.0 mL of 0.5 M nitric acid in 10% ethanol and determined using flame atomic absorption spectrometer. The influence of several variables such as sample pH, ligand amount, eluent type, sample and eluent flow rates, and sample volume on the retention/or elution of the analytes were examined and optimized. The effects of some interfering ions on the retentions of analytes on C18-silica were also enquired. The detection limits were 0.89 µg/L for Cu and 1.41 µg/L for Fe with a preconcentration factor of 20. The calibration graphs were linear in the concentration range of 5.0-125 µg/L of the analytes. The calibration equations were  $A=2.36 \times 10^{-3} C + 4.55 \times 10^{-4}$  for Cu and  $A=1.45 \times 10^{-3} C + 8.88 \times 10^{-4}$  for Fe. The accuracy of the proposed method was verified by the analysis of SPS-SW2 Batch 127 certified reference water. The method was applied to river water and seawater samples with recoveries in the range of 95-99%.

**Anahtar Kelimeler:** copper, iron, preconcentration, solid phase extraction

### C18-silika dolgulu mini kolon kullanılarak doğal sulardan Bakır(II) ve Demir(III) iyonlarının önderiştirilmesi ve alevli AAS ile tayini

### ÖZ

Bu çalışmada, doğal su örneklerinden bakır(II) ve demir(III) iyonlarının aynı anda önderiştirilmesi için yeni bir katı faz ekstraksiyon yöntemi geliştirilmiştir. Analitler 4-aminoantipirin ile pH 8.0'de kompleksleştirilmiş ve C18-silika ile paketlenmiş mini kolondan geçirilmiştir. Kolonda alıkonunan analitler %10 etanolde hazırlanmış 1 mL 0,5 M nitrik asit çözeltisi ile elüe edilmiş ve alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilmiştir. Örnek pH'sı, ligand miktarı, elüent türü, örnek ve elüent akış hızları ve örnek hacmi gibi çeşitli değişkenlerin analitlerin alıkonması veya elüsyonu üzerine etkisi incelenmiş ve optimize edilmiştir. Ayrıca analitlerin C18-silika kolonunda alıkonmasına bazı yabancı iyonların etkileri incelenmiştir. Gözlenebilme sınırları 20 kat önderiştirme faktörü ile Cu için 0,89 µg/L ve Fe için 1,41 µg/L olarak belirlenmiştir. Kalibrasyon grafikleri 5,0-125 µg/L bakır(II) ve demir(III) derişimi aralığında doğrusaldır. Kalibrasyon eşitlikleri Cu için  $A=2,36 \times 10^{-3} C + 4,55 \times 10^{-4}$  ve Fe için  $A=1,45 \times 10^{-3} C + 8,88 \times 10^{-4}$  olarak belirlenmiştir. Önerilen yöntemin doğruluğu sertifikalı referans su örneğinin (SPS-SW2 Batch 127) analizi ile doğrulanmıştır. Geliştirilen yöntem nehir suyu ve deniz suyu örneklerine % 95-99 arasındaki geri kazanım değerleri ile başarılı bir şekilde uygulanmıştır.

**Keywords:** bakır, demir, önderiştirme, katı faz ekstraksiyonu

\* Corresponding Author

<sup>1</sup> Balıkesir Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Anabilim Dalı, 10145, Balıkesir, Türkiye, karadas@balikesir.edu.tr

## 1. INTRODUCTION

Heavy metals can easily enter water, plants, soil and food through a number of pathways such as mining and smelting operations, industrial production and use, and agricultural and domestic use of metals and metal-containing compounds [1]. Some of these metals, such as iron, copper, manganese, and zinc, etc. are necessary at low concentrations for many biological systems, whereas they are harmful at high concentrations [1,2]. Copper plays a crucial role in the metabolism of carbohydrate and lipid [3]. Its deficiency in the body can lead to different health problems such as anaemia, kinky hair and arteriosclerosis. However, its excessive intake causes accumulation of the metal in liver cells and hemolytic crisis, jaundice, and neurological disturbances [4-6]. Iron is a cofactor in many enzymes and vital for many living bodies owing to its role in transfer of oxygen and electron, and synthesis of DNA [7]. On the other hand, exposure to excess iron causes tissue damage because of the generation of free radicals [8]. Therefore, improvement of accurate methods for the determination of Cu and Fe in environmental samples is important.

Flame atomic absorption spectrometry (FAAS) is one of the most popular spectroscopic techniques because of its low cost, short analysis time, ease of use and good selectivity [9]. However, since it has relatively poor sensitivity, direct determination of metals using FAAS is restricted if they are present at very low concentrations. Matrix effects may also be problematic [2,9]. A separation and preconcentration step is therefore frequently required. Solid phase extraction (SPE) is a commonly utilized preconcentration method due to its various benefits such as low cost, high preconcentration factor, simple operation, reusability of sorbents, environmentally friendliness and low organic solvent consumption [10]. This extraction method is based on transferring analytes from the aqueous phase to the solid phase. Different solid phases have been used as sorbent for the separation and preconcentration of copper or iron, including multi-walled carbon nanotubes [11], hybrid amine-functionalized titania/silica nanoparticles [12], C18 cartridge [13], polyurethane foam [14], Schiff base-modified duolite XAD 761 [15], Dowex Optipore

L-493 resin [16], Schiff base-modified Amberlite XAD-4 [17], etc.

In this work, a new SPE method was developed for the preconcentration of Fe(III) and Cu(II) using a mini-column packed with C18-silica. 4-aminoantipyrine was used as complexing agent. The effects of several analytical parameters were enquired in detail. The suggested method was used to the determination of Cu and Fe in natural waters. The accuracy of the method was verified by analyzing SPS-SW2 Batch 127.

## 2. MATERIALS AND METHODS

### 2.1. Chemicals and Solutions

4-aminoantipyrine and silica gel 100 C<sub>18</sub>-reversed phase were purchased from Fluka (Gillingham, Dorset, UK). Nitric acid, sodium acetate, sodium dihydrogen phosphate, acetic acid, boric acid, sodium tetraborate, ammonium acetate, methanol, and ethanol were obtained from Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA). All the aqueous solutions were prepared using deionized water obtained from AquaTurk Reverse Osmosis System (HSC ARITIM, Istanbul, Turkey). Stock standard solutions of Cu and Fe (1000 mg/L) were obtained from VHG Labs. To adjust the sample pH, sodium dihydrogen phosphate/phosphoric acid (pH 3), sodium acetate/acetic acid (pH 4-5), ammonium acetate/acetic acid (pH 6-7) and sodium tetraborate/boric acid (pH 8-9) buffer solutions were used. The SPS-SW2 level 2 Batch 127 certified surface water was obtained from Spectrapure Standards AS (Oslo, Norway).

### 2.2. Apparatus

A PerkinElmer AAnalyst 200 FAAS (Shelton, CT, USA) furnished with deuterium background correction, multi-element (Fe, Cu, Mn, Ni, Co) hollow cathode lamp and an air-acetylene burner was used in this work. The acetylene and air flow rates were 2.3 mL/min and 10 mL/min, respectively. The working wavelengths were 324.75 nm for Cu and 248.33 nm for Fe. The pH measurements were performed using a Hanna Instruments pH-meter (Cluj-Napoca, Romania). A Watson Marlow model 323 SD peristaltic pump (Falmouth, UK) and a glass mini-column of 5 cm length and 3 mm diameter (Omnifit, Cambridge, UK) were used for the SPE experiments.

### 2.3. Column Preparation

The glass mini-column was filled with silica gel 100 C<sub>18</sub>-reversed phase. Before use, the mini-column was activated by washing with 10 mL of methanol and washed with 10 mL of deionized water. Then 10 mL of 2 M HNO<sub>3</sub> was passed through the C<sub>18</sub>-silica column to remove any metallic contaminants.

### 2.4. Procedure

An aliquot of the sample/or standard solution containing Fe(III) and Cu(II) ions was put into a 50 mL polyethylene tube. Then 1.0 mL of borate buffer (pH 8.0) and 0.5 mL of  $1 \times 10^{-2}$  M ligand solutions were added. The solution was diluted to 20 mL with deionized water. The activated mini-column was washed with deionized water for 60 s at a rate of 4.2 mL/min and then pre-conditioned by passing borate buffer solution (pH 8.0) for 20 s at the same flow rate. The sample solution was pumped through the column at a flow rate of 4.2 mL/min. Afterwards, the column was washed with  $1 \times 10^{-2}$  M borate buffer solution at a rate of 1.4 mL/min for 60 s and the retained metal complexes were eluted using 1.0 mL of 0.5 M nitric acid in 10% ethanol at a flow rate of 1.4 mL/min. The concentrations of analytes in the eluate solution were determined by FAAS. The FAAS instrument was used in continuous mode. A reading was taken every 5 s so that only approximately 0.5 mL of the sample was consumed per analyte.

### 2.5. Analysis of Real Water Samples

River water was taken from Büyük Bostancı River. Seawater was collected from the Edremit Coast (the Aegean Sea). The samples were filtered through a 0.45  $\mu$ m membrane filter to remove suspended particulate matter; acidified with HNO<sub>3</sub> to pH 2 and stored in polyethylene containers. Before analysis, the pH of 20 mL of the water samples was adjusted to pH 8.0 using 10% (w/v) sodium hydroxide solution and borate buffer solution. Then, 0.5 mL of  $1 \times 10^{-2}$  M ligand solution was added to the samples and these samples were analysed according to the proposed method.

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

### 3.1. Optimization of the experimental parameters

The experimental parameters (e.g. sample pH, type and concentration of eluent, amount of ligand, flow rates of sample and eluent, and sample volume) that affect the efficiency of the method were optimized. Standard solution (10 mL) containing 200  $\mu$ g/L of Cu(II) and Fe(III) was used for these experiments.

Since the pH is an important parameter for determining the sorption efficiency of trace elements and for chelation reactions, the influence of pH on the retention of analytes on the C<sub>18</sub>-silica was investigated over the range of 3.0-9.0. The sample and eluent solutions were passed through the column at a flow rate of 1.4 mL/min to investigate the effect of pH on the performance of method. The elution of the analyte was achieved using 1.0 mL of 0.5 M HNO<sub>3</sub> in 50% ethanol. The effect of sample pH on the recovery of analytes is shown in Figure 1. The recoveries obtained were quantitative for both analytes over the pH range of 8.0-9.0. For subsequent experiments, pH 8.0 was selected as optimum sample pH.

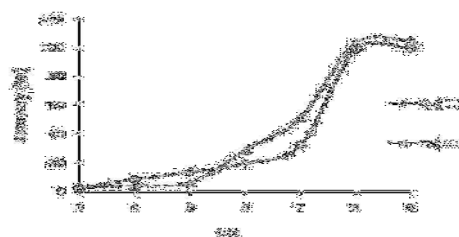


Figure 1. Effect of pH on the recovery of analytes

To elute the analyte ions from the C<sub>18</sub>-silica packed mini-column, 1 mL of different eluent agents such as 0.5 M HNO<sub>3</sub> solutions in 10 and 50% ethanol, and 2.0 M HNO<sub>3</sub> solution were tested at a flow rate of 1.4 mL/min. As seen in Table 1, the recoveries of analytes were quantitative (97.7-102.2%) for all of the eluents studied. However, the highest signals were acquired using 0.5 M HNO<sub>3</sub> in 10% ethanol. Therefore, this eluent was used in all further experiments.

Table 1. The effect of eluent types on the recovery of analytes

Eluent	Recovery	
	Cu(II)	Fe(III)
0.5 M HNO <sub>3</sub> in 50% ethanol	98.6 $\pm$ 2.7	97.7 $\pm$ 1.4
0.5 M HNO <sub>3</sub> in 10% ethanol	102.2 $\pm$ 0.6	100.5 $\pm$ 2.0
2.0 M HNO <sub>3</sub>	99.8 $\pm$ 5.0	101.1 $\pm$ 0.8

To examine the influence of ligand amount on the recovery values of Fe(III) and Cu(II), amounts of 4-aminoantipyrine between 0.2 and 6.1 mg were used. For this purpose, different volumes (0.1-3.0 mL) of ligand solution of  $1 \times 10^{-2}$  M were added to 10 mL of standard solution containing the analyte ions at pH 8.0 and these solutions were passed through the C18-silica column. As seen in Figure 2, the recoveries were quantitative for both analytes over the ligand amount range of 0.6-6.1 mg. A ligand amount of 1.0 mg was selected to use for further experiments.

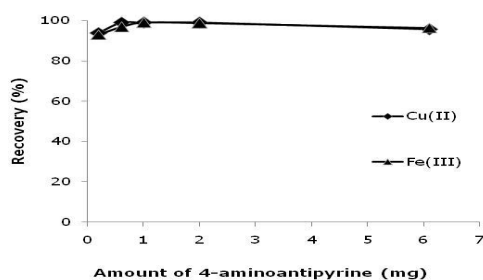


Figure 2. Effect of ligand amount on the recovery of analytes

The influence of flow rate of sample on the extraction efficiency of analytes was examined over the range 1.4-7.2 mL/min. The eluent flow rate was 1.4 mL/min in these experiments. According to Figure 3, sample flow rates over the range 1.4-4.2 mL/min had no considerable effect on the recoveries of analytes. At higher flow rates, the recoveries of analytes diminished slowly, but were still over 95%. For this reason, optimum experimental sample flow rate was set at 4.2 mL/min for all subsequent experiments.

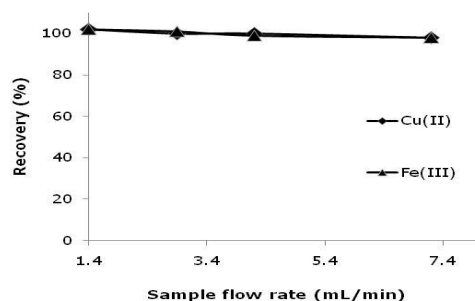


Figure 3. Effect of sample flow rate on the recovery of analytes

The effect of the eluent flow rate on the elution of adsorbed analytes was examined by varying it from 1.4 to 7.1 mL/min, as presented in Figure 4. The maximum recoveries of analytes were obtained at 1.4 mL/min, and hence an eluent flow

rate of 1.4 mL/min was used for subsequent experiments.

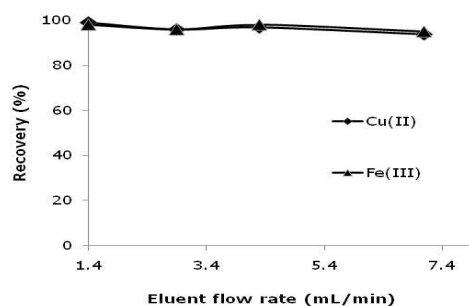


Figure 4. Effect of eluent flow rate on the recovery of analytes

The sample volume is an important parameter that affects the preconcentration factor. The effect of the sample volumes on the retention of analytes was investigated by passing 10-50 mL of the sample solutions through the C18-silica packed mini-column under the optimized experimental variables. Quantitative recoveries were obtained for the sample volumes studied (Table 2).

Table 2. The effect of the sample volume on the recovery of analytes

Sample volume (mL)	Recovery	
	Cu(II)	Fe(III)
10	102.0 ± 1.1	100.7 ± 3.9
20	100.4 ± 0.8	98.8 ± 0.4
40	98.7 ± 2.0	103.0 ± 3.4
50	96.5 ± 1.3	100.5 ± 0.4

Table 3. Effect of interfering ions on the recovery of analytes

Interfering ion	Added as	Amount added (mg/L)	Recovery	
			Cu(II)	Fe(III)
Na <sup>+</sup>	NaCl	10000	95.9 ± 1.6	103.3 ± 2.8
K <sup>+</sup>	KNO <sub>3</sub>	1000	100.7 ± 2.1	95.4 ± 2.8
Ca <sup>2+</sup>	CaCl <sub>2</sub>	1000	100.0 ± 1.1	102.0 ± 4.6
Mg <sup>2+</sup>	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . 6H <sub>2</sub> O	1000	98.9 ± 0.5	103.3 ± 0.9
Ni <sup>2+</sup>	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . 6H <sub>2</sub> O	10	103.4 ± 0.5	96.7 ± 2.7
Co <sup>2+</sup>	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . 6H <sub>2</sub> O	10	98.1 ± 2.6	100.7 ± 0.9
Cr <sup>3+</sup>	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> . 9H <sub>2</sub> O	10	98.1 ± 0.5	98.0 ± 0.9
Mn <sup>2+</sup>	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . 4H <sub>2</sub> O	10	98.9 ± 0.5	98.0 ± 4.6
Pb <sup>2+</sup>	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	10	99.3 ± 1.1	103.3 ± 2.8
Cd <sup>2+</sup>	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . 4H <sub>2</sub> O	10	100.4 ± 1.6	105.9 ± 2.8
Zn <sup>2+</sup>	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . 6H <sub>2</sub> O	10	96.6 ± 0.5	96.7 ± 0.9
Al <sup>3+</sup>	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> . 9H <sub>2</sub> O	10	98.1 ± 1.6	100.0 ± 1.9

### 3.2. Interference studies

To examine the potential interference effects, various concentrations of foreign ions were added to 10 mL solutions containing 100 µg/L Cu(II) and Fe(III) ions. These solutions were treated according to the proposed SPE procedure. The experimental results are summarized in Table 3. The ions tested did not affect the recovery of Cu(II) and Fe(III). The results indicate that the developed method has a good selectivity.

### 3.3. Analytical features of the method

Calibration curves were prepared by applying the suggested method to 20 mL of standard solutions containing concentrations range from 5.0 to 125 µg/L Cu(II) and Fe(III). The calibration equations were  $A=2.36 \times 10^{-3} C + 4.55 \times 10^{-4}$  with a correlation coefficient ( $R^2$ ) of 0.9998 for Cu and  $A=1.45 \times 10^{-3} C + 8.88 \times 10^{-4}$  with a correlation coefficient ( $R^2$ ) of 0.9988 for Fe, where C is the analyte concentration (µg/L) and A is absorbance. The limits of detection (LOD =  $3S_b/m$ ) were found to be 0.89 µg/L for Cu(II) and 1.40 µg/L for Fe(III). Here, m is the slope of the calibration curve after preconcentration and  $S_b$  is standard deviation of ten replicate blank signals. The preconcentration factor was calculated to be 20 when the sample and eluent volumes were 20 mL and 1 mL, respectively.

### 3.4. Comparison with other methods in the literature

Table 4 summarizes the comparison of the developed method with some existing methods coupled with FAAS detection for the determination of Fe and Cu. The limits of detection of the analytes are superior than or comparable to those acquired with other reported methods [15, 20-24]. Although some of these methods have better detection limits or higher preconcentration factors, they need large sample volumes [15,16,18,19,21,22]. This often adds significantly to the time required for analysis and is clearly more problematic during the collection and transport of the samples. The proposed method requires a lower analysis time compared with the other methods described in Table 4.

### 3.5. Analytical application

To evaluate the accuracy of the proposed method, the method was applied to SPS-SW2 Batch 127 certified reference water. The results acquired by the proposed method and certified values are given in Table 5. The accuracy of the method was evaluated by Student's t-test. As seen in Table 5, the critical t value is bigger than experimental t values at a confidence level of 95%, confirming that the method is accurate.

Table 4. The comparison between the proposed method and other methods for the determination of copper and iron by FAAS

Method <sup>a</sup>	Analyte	Detection limit (µg/L)	Preconcentration factor	Sample volume (mL)	Time of analysis (min)	Reference
SPE	Fe, Cu	0.89 (Cu) 1.41 (Fe)	20	20	8	This work
SPE	Fe, Cu, Zn	1.6 (Cu) 2.4 (Fe)	250	1500	750	(15)
SPE	Cu, Pb, Fe	0.64 (Cu) 0.82 (Fe)	62.5	250	51	(16)
SPE	Cu	0.2	400	2000	80	(18)
SPE	Fe, Mn	0.16	325	1300	164	(19)
USAE-SFODME	Cu, Fe	4.1 (Cu) 8.6 (Fe)	13.4	6.7	28	(20)
CPE	Co, Ni, Cu	1.5 (Cu)	25	50	40	(21)
CPE	Cd, Cu, Pb, Fe	0.48 (Cu) 1.85 (Fe)	25	50	30-35	(22)
DLLME-SFO	Cu	3.4	40	20	25	(23)
IL-DLLME	Fe	2.4	20	10	7	(24)

<sup>a</sup>SPE: Solid phase extraction, USAE-SFODME: Ultrasound-assisted emulsification solidified floating organic drop microextraction, CPE: Cloud point extraction, DLLME-SFO: Dispersive liquid-liquid microextraction-solidified floating organic drop, IL-DLLME: Ionic liquid based dispersive liquid-liquid microextraction.

Table 5. Results for the certified reference material

Certified reference material	Element	Certified value (µg/L)	Found value <sup>a</sup> (µg/L)	t <sup>b</sup>
SPS-SW2 Batch 127 surface water	Cu	100 ± 1	95.3 ± 3.3	2.5
	Fe	100 ± 1	102.8 ± 3.4	1.4

<sup>a</sup>Mean value ± standard deviation (N=3)

$$t = \frac{|\mu - \bar{x}|}{\frac{s}{\sqrt{N}}}$$

where t is statistical value (For 2 degrees of freedom, the critical value of t at the 95% confidence level is 4.30),  $\mu$  is the certified value,  $\bar{x}$  is the experimental mean value, N is number of independent determinations, and s is the standard deviation.

The developed method was also applied to river water and seawater samples. The applicability of the method was evaluated by spiking of these water samples with 15 µg/L of Fe(III) and Cu(II). As seen in Table 6, the average recoveries of the analytes obtained were between 94.7 and 98.7%. The results demonstrate the suitability and

accuracy of the method for the determination of Cu and Fe in waters.

Table 6. Results of water samples and recovery of spiked analytes

Sample	Element	Addend (µg/L)	Found <sup>a</sup> (µg/L)	Recovery (%)	RS D (%)
River water	Cu	-	4.3 ± 0.3	-	7.0
		15	19.1 ± 0.3	98.7	1.6
	Fe	-	90.4 ± 1.2	-	1.3
		15	105.0 ± 1.5	97.3	1.4
Seawater	Cu	-	5.4 ± 0.5	-	9.2
		15	19.6 ± 0.5	94.7	2.5
	Fe	-	140.4 ± 2.4	-	1.7
		15	155.2 ± 1.1	98.7	0.7

<sup>a</sup>Mean value ± standard deviation (N=3)




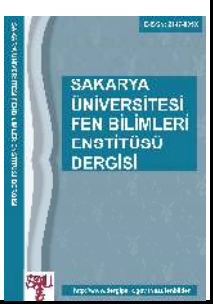
#### 4. CONCLUSIONS

In this work, a new SPE method was developed for the simultaneous matrix separation and preconcentration of copper and iron in water samples. 4-aminoantipyrine was used as complexing agent and a C18-silica packed mini-column was the retention medium. The advantages of this method include the low cost, simplicity of operation and good accuracy. The method requires approximately 8 minutes of preparation time per sample and so is significantly quicker than many existing methods. In addition, the retained metal complexes are easily eluted using only 1 mL of 0.5 M HNO<sub>3</sub> in 10% ethanol. Since no chlorinated solvents are required, the method may be viewed as being environmentally friendly. The developed method can be used as a good alternative method for the determination of Cu and Fe in natural waters.

#### REFERENCES

- [1] N. Jalbani and M. Soylak, "Ligandless ultrasonic-assisted and ionic liquid-based dispersive liquid-liquid microextraction of copper, nickel and lead in different food samples", *Food Chemistry*, vol. 167, pp. 433-437, 2015.
- [2] M.D. Farahani, F. Shemirani, N.F. Ramandi, and M. Gharehbaghi, "Ionic liquid as a ferrofluid carrier for dispersive solid phase extraction of copper from food samples", *Food Analytical Methods*, vol. 8, no. 8, pp. 1979-1989, 2015.
- [3] M. Behbahani, J. Abolhasani, M.M. Amini, O. Sadeghi, F. Omidi, A. Bagheri, and M. Salarian, "Application of mercapto ordered carbohydrate-derived porous carbons for trace detection of cadmium and copper ions in agricultural products", *Food Chemistry*, vol. 173, pp. 1207-1212, 2015.
- [4] R.A. Nalawade, A.M. Nalawade, G.S. Kamble, and M.A. Anuse, "Rapid, synergistic extractive spectrophotometric determination of copper(II) by using sensitive chromogenic reagent N",N"-bis[(E)-(4-fluorophenyl)methylidene]thiocarbonohydrazide", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 146, pp. 297-306, 2015.
- [5] J. Zhang, L. Zhang, Y. Wei, J. Chao, S. Shuang, Z. Cai, and C. Dong, "A selectively rhodamine-based colorimetric probe for detecting copper(II) ion", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 132, pp. 191-197, 2014.
- [6] X. Wen, Q. Yang, Z. Yan, and Q. Deng, "Determination of cadmium and copper in water and food samples by dispersive liquid-liquid microextraction combined with UV-Vis spectrophotometry", *Microchemical Journal*, vol. 97, no.2, pp. 249-254, 2011.
- [7] B. Peng, Y. Shen, Z. Gao, M. Zhou, Y. Ma, and S. Zhao, "Determination of total iron in water and foods by dispersive liquid-liquid microextraction coupled with microvolume UV-Vis spectrophotometry", *Food Chemistry*, vol. 176, pp. 288-293, 2015.
- [8] Ç.A. Şahin, I. Tokgoz, and S. Bektas, "Preconcentration and determination of iron and copper in spice samples by cloud point extraction and flow injection flame atomic absorption spectrometry", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 181, no. 1-3, pp. 359-365, 2010.
- [9] M. Sheikhshoaie, T. Shamspur, S.Z. Mohammadi, and V. Saheb, "Extraction of zinc, copper, and lead ions with a zeolite loaded by a multidentate schiff base ligand followed by flame atomic absorption spectrometric analysis", *Separation Science and Technology*, vol. 50, no. 17, pp. 2680-2687, 2015.
- [10] E. Yavuz, Ş. Tokalioğlu, H. Şahan, and Ş. Patat, "Nanosized spongelike Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> as an adsorbent for preconcentration by vortex assisted solid phase extraction of copper and lead in various food and herb samples", *Food Chemistry*, vol. 194, pp. 463-469, 2016.
- [11] S. Dogan, F.N.D. Kaya, and O. Atakol, "Enrichment of copper and nickel with solid phase extraction using multiwalled carbon nanotubes modified with Schiff bases", *International Journal Environmental Analytical Chemistry*, vol. 95, no. 8, pp. 698-712, 2015.

- [12] M. Rajabi, B. Barfi, A. Asghari, F. Najafi, and R. Aran, "Hybrid amine-functionalized titania/silica nanoparticles for solid-phase extraction of lead, copper, and zinc from food and water samples: Kinetics and equilibrium studies", *Food Analytical Methods*, vol. 8, no.4, pp. 815-824, 2015.
- [13] R.N.C.S. Carvalho, G.B. Brito, M.G.A. Korn, J.S.R. Teixeira, F. de S. Dias, A.F. Dantas, and L.S.G. Teixeira, "Multi-element determination of copper, iron, nickel, manganese, lead and zinc in environmental water samples by ICP OES after solid phase extraction with a C18 cartridge loaded with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol", *Analytical Methods*, vol. 7, pp. 8714-8719, 2015.
- [14] S.M. Abdel-Azeem, N.R. Bader, H.M. Kuss, and M.F. El-Shahat, "Determination of total iron in food samples after flow injection preconcentration on polyurethane foam functionalized with N,N-bis(salicylidene)-1,3-propanediamine", *Food Chemistry*, vol. 138, no. 2-3, pp. 1641-1647, 2013.
- [15] M. Ghaedi, K. Mortazavi, M. Montazerzohori, A. Shokrollahi, and M. Soylak, "Flame atomic absorption spectrometric (FAAS) determination of copper, iron and zinc in food samples after solid-phase extraction on Schiff base-modified duolite XAD 761", *Materials Science and Engineering C*, vol. 33, no. 4, pp. 2338-2344, 2013.
- [16] O. Yıldız, D. Citak, M. Tuzen, and M. Soylak, "Determination of copper, lead and iron in water and food samples after column solid phase extraction using 1-phenylthiosemicarbazide on Dowex Optipore L-493 resin", *Food and Chemical Toxicology*, vol. 49, no.2, pp. 458-463, 2011.
- [17] C. Karadaş and D. Kara, "On-line preconcentration and determination of trace elements in waters and reference cereal materials by flow injection-FAAS using newly synthesized 8-hydroxy-2-quinoline carboxaldehyde functionalized Amberlite XAD-4", *Journal of Food Composition and Analysis*, vol. 32, no.1, pp. 90-98, 2013.
- [18] M. Shamsipur, A. Avanes, and M.K. Rofouei, "Solid phase extraction and determination of ultra trace amounts of copper(II) using octadecyl silica membrane disks modified by 11-hydroxynaphthacene-5,12-quinone and flame atomic absorption spectrometry", *Talanta*, vol. 54, no.5, pp. 863-869, 2001.
- [19] M.R. Pourjavid, A.A. Sehat, M. Arabieh, S.R. Yousefi, M.H. Hosseini, and M. Rezaee, "Column solid phase extraction and flame atomic absorption spectrometric determination of manganese(II) and iron(III) ions in water, food and biological samples using 3-(1-methyl-1H-pyrrol-2-yl)-1H-pyrazole-5-carboxylic acid on synthesized graphene oxide", *Materials Science and Engineering C*, vol. 35, pp. 370-378, 2014.
- [20] G. Khayatian and S. Hassanpoor, "Development of ultrasound-assisted emulsification solidified floating organic drop microextraction for determination of trace amounts of iron and copper in water, food and rock samples", *Journal of Iranian Chemical Society*, vol. 10, no.1, pp. 113-121, 2013.
- [21] H. Xua, W. Zhang, X. Zhang, J. Wang, and J. Wang, "Simultaneous preconcentration of cobalt, nickel and copper in water samples by cloud point extraction method and their determination by flame atomic absorption spectrometry", *Procedia Environmental Sciences*, vol. 18, pp. 258-263, 2013.
- [22] D. Citak and M. Tuzen, "Cloud point extraction of copper, lead, cadmium, and iron using 2,6-diamino-4-phenyl-1,3,5-triazine and nonionic surfactant, and their flame atomic absorption spectrometric determination in water and canned food samples", *Journal of AOAC International*, vol. 95, no.4, pp. 1170-1175, 2012.
- [23] S. Bahar and R. Zakerian, "Determination of copper in human hair and tea samples after dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic drop (DLLME-SFO)", *Journal of Brazilian Chemical Society*, vol. 23, no.6, pp. 1166-1173, 2012.
- [24] G. Khayatian, S.S. Hosseini and S. Hassanpoor, "Ionic liquid-based dispersive liquid-liquid microextraction for determination of trace amounts of iron in water, rock and human blood serum samples", *Journal of Iranian Chemical Society*, vol. 10, no.6, pp. 1167-1173, 2013.

	<b>SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ</b> <i>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</i>		
	<b>e-ISSN: 2147-835X</b> <b>Dergi sayfası: <a href="http://dergipark.gov.tr/saufenbilder">http://dergipark.gov.tr/saufenbilder</a></b>		
	<u>Geliş/Received</u> 31-07-2017 <u>Kabul/Accepted</u> 31-10-2017	<u>Doi</u> 10.16984/saufenbilder.331931 <u>Online Access</u>	

## Mekaniksel alaşımlama ile üretilen nanokristal Mg<sub>50</sub>Cu<sub>50</sub> tozları

### ÖZ

Bu çalışmada Mg ve Cu ikili karışımı ile nanokristal Mg<sub>50</sub>Cu<sub>50</sub> kompozisyonlu toz alaşımı mekaniksel alaşımlama tekniği ile sentezlendi. Mekaniksel alaşımlama süresinin, toz alaşımın faz değişimine ve mikro sertliğine etkisi X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Vickers mikro sertlik (HV) cihazı ile incelendi. Alaşımın mikro sertlik değeri artan mekaniksel alaşımlama zamanı ile yükseldi ve final ürün için ~600 Mpa olarak ölçüldü. Mg<sub>50</sub>Cu<sub>50</sub> alaşımının kristal boyutu XRD piklerinin genişlemesi ile Debye Scherrer eşitliği kullanılarak hesaplandı. Toz alaşımın kristal boyutu ayrıca geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile teyit edildi ve yaklaşık 10 nm olarak belirlendi. Mekaniksel olarak alaşımlanan Mg<sub>50</sub>Cu<sub>50</sub> tozlarının termal özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetri ile (DSC) analiz edildi. DSC sonuçlarına göre ~ 650 °C’ de Magnezyum (Mg) elementinin erime sıcaklığına ait endotermik bir pik gözlemlendi.

**Anahtar Kelimeler:** Nanokristal, Magnezyum alaşımı, Bakır alaşımı Mekaniksel alaşımlama, XRD.

## Nanocrystalline Mg<sub>50</sub>Cu<sub>50</sub> powders produced by mechanical alloying

### ABSTRACT

In the present study, binary mixture of Mg and Cu with nominal composition of nanocrystalline Mg<sub>50</sub>Cu<sub>50</sub> powder alloy was synthesized by mechanical alloying. The effect of mechanical alloying time on the phase evolution and microhardness of the powder alloy was investigated by X-Ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and Vickers microhardness (HV) tester. The micro hardness value of the alloy increased with increasing mechanical alloying time and it was measured ~600 Mpa for final product. The crystallite size of Mg<sub>50</sub>Cu<sub>50</sub> alloy calculated with broadening of XRD peaks by Debye Scherrer equation. The crystallite size of the powder alloy was also confirmed by transmission electron microscopy (TEM) and it was determined approximately 10 nm. Thermal properties of the mechanically alloyed Mg<sub>50</sub>Cu<sub>50</sub> powders were examined by differential scanning calorimetry (DSC). From DSC traces, an endothermic peak which belongs to melting point of Magnesium (Mg) element was observed at ~ 650 °C

**Keywords:** Nanocrystalline, Magnesium alloy, Copper alloy, Mechanical alloying, XRD

### 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Bakır (Cu)-esaslı ve Magnezyum (Mg)-esaslı amorf veya nanokristal alaşımlar son yıllarda bilim

adamları tarafından ilgiyle araştırılmaktadır. Bunun en büyük sebebi Cu-esaslı ve Mg-esaslı alaşımların hayatın birçok alanında aktif bir şekilde kullanılıyor olmasıdır. Cu-esaslı nanokristal alaşımlar mükemmel mekaniksel

özelliklere, yüksek elektrik ve termal iletkenliğe sahiptir. Bu sayede elektrik ve kaynak endüstrisinin ihtiyaç duyduğu pek çok uygulama alanları için en uygun alaşım türüdür [1,2]. Mg-esaslı nanokristal alaşımlar ise Mg elementinin yoğunluğu ( $1.74 \text{ kg cm}^{-3}$ ) en düşük malzemelerden birisi olması sebebiyle uçak, otomotiv ve elektronik endüstrisinde etkin bir şekilde kullanılmaktadır [3]. Mg-esaslı alaşımların sertlik ve özgül mukavemetlerinin iyi olması üstün özellikli malzemelerin üretimine ışık tutmaktadır. Buna ilave olarak bu alaşımların yüksek hidrojen depolama özelliğine sahip olması, düşük fiyatlı olması ve doğada bol miktarda bulunması da araştırmacıların dikkatini çekmeye devam etmektedir [4,5]. Genel itibariyle Mg-Cu alaşımlarının özellikleri bakımından bilhassa hidrojen depolamada ve katalizör olarak su gazı dönüşüm tepkimelerinde kullanımı da mümkündür.

Üstün özelliklere sahip bu malzemelerin üretilmesi için pek çok yöntem vardır. Bu yöntemlerden bazılarını şu şekilde sıralayabiliriz; mekaniksel alaşımlama, ark ergitme, hızlı katılaştırma, buharlı bırakım, emme döküm [6-10]. Mekaniksel alaşımlama tekniğinde malzemeler toz şeklinde üretilir. Üretilen tozlar daha sonra preslenmek suretiyle pratik uygulamalar için istenilen şekil ve boyutlara getirilebilir. Mekaniksel alaşımlamanın en büyük avantajı diğer üretim tekniklerine göre oldukça zor olan aşırı doymun katı çözeltilerin ve yarı kararlı fazların kolay bir şekilde üretilmesidir [11,12]. Hızlı katılaştırma ve emme döküm tekniklerinde malzemenin üretilmesi için alaşımı oluşturan metallerin erime sıcaklıklarına kadar ısı enerjisi verilmek zorundadır [13-15]. Bu durum hem üretim enerjisi açısından kayıptır hem de erime noktası düşük bir element ile yüksek olan elementin alaşımlanmasını zorlaştırmaktadır. Öyle ki; alaşımı oluşturan elementlerden bir tanesinin erime noktası diğerinin kaynama noktasına tekabül edebilir. Buna örnek olarak erime sıcaklığı  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  olan Magnezyum (Mg) ve erime sıcaklığı  $1855 \text{ }^\circ\text{C}$  olan Zirkonyum (Zr) elementlerini verebiliriz. Zr' un eritilmesi için ihtiyaç duyulan sıcaklık değerinde Mg elementi (buharlaştırma sıcaklığı:  $1090 \text{ }^\circ\text{C}$ ) buharlaşmış olacaktır. Böylece istenilen kompozisyon oranlarında homojen bir alaşım elde etmek oldukça zordur. Mekaniksel alaşımlama yönteminde ise erime noktaları farklı metalleri alaşım haline getirmek herhangi bir ısı işlem uygulamaksızın oldukça kolaydır. Ayrıca bu yöntemde erime veya buharlaşma söz konusu

olmadığı için istenilen kompozisyon oranlarında homojen bir alaşım elde etmek diğer yöntemlere göre daha basittir.

Bu çalışmada saf Cu ve Mg elementleri bir araya getirilerek atomik yüzdelik değerleri eşit olan nanokristal Mg<sub>50</sub>Cu<sub>50</sub> alaşımının mekaniksel alaşımlama tekniği ile üretiminden bahsedilecektir. Mekaniksel alaşımlama süresinin elde edilen nano yapıllı Mg<sub>50</sub>Cu<sub>50</sub> alaşımının mikroyapısına, mekaniksel özelliklerine ve ısıl davranışlarına etkisi araştırılmıştır.

## 2. DENEYSEL YÖNTEM (EXPERIMENTAL PROCEDURE)

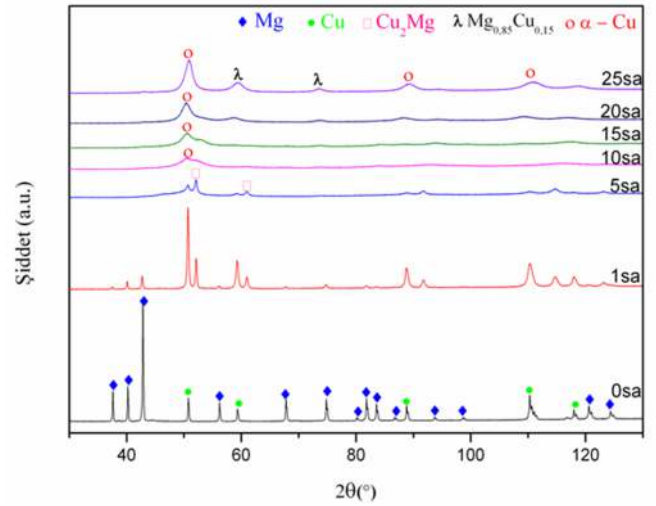
Mg<sub>50</sub>Cu<sub>50</sub> nominal kompozisyonlu Mg-Cu ikili toz alaşımı mekaniksel alaşımlama tekniği ile planeter bilye öğütücü (Fritsch Pulverisette 5) içerisinde sentezlendi. Yüksek saflıkta temin edilen Mg (%99,9) ve Cu (%99,8) elementel tozları kompozisyon oranlarına göre hassas bir şekilde tartıldı. Tartım işlemi vakumlu glove box içerisinde Argon (Ar) atmosferi altında yapıldı. Tartılan tozlar ve öğütücü paslanmaz çelik bilyeler yine paslanmaz özellikteki çelik haznenin (125 ml) içerisine konuldu. Öğütücü bilye ve toz oranı 10:1 olarak belirlendi. Mekaniksel alaşımlama cihazı oda sıcaklığında 300 devir/dk hızında çalıştırıldı ve tozlar 25 saat boyunca mekaniksel olarak alaşımlandı. Alaşımlama sırasında kinetik enerji dolayısı ile haznede meydana gelen ısının düşmesi için her 15 dk' lık öğütme işleminin ardından alaşımlamaya 30 dk ara verildi.

Mekaniksel alaşımlama boyunca malzemenin mikro yapısı ve fazlarındaki değişimi takip etmek için uygun öğütme zamanlarında hazne içerisinden bir miktar numune alındı. Öğütme sırasında meydana gelen faz dönüşümleri XRD cihazı ile yapıldı. Çalışma parametreleri; 40 kV ve 30 mA ayarlı, monokromatik CuK $\alpha$  radyasyonu ( $\lambda=0.154056 \text{ nm}$ ) kullanılarak belirlendi. Ölçümler  $20^\circ$ 'den  $100^\circ$ ' ye kadar  $0.02 \text{ }^\circ/\text{s}$  hızında alındı. SEM analizleri HITACHI TM- 1000 taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirildi. TEM görüntüleri Philips CM-20 geçirimli elektron mikroskobu ile  $200 \text{ kV}$ ' de alındı. Alaşımın sertlik değerlerinin ölçümü için toz numuneler sıcak pres yöntemini ile pelet haline getirildi. Toz numunelere uygulanan pres  $50 \text{ kN}$  ve pres sırasındaki sıcaklık  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. Pres süresi ise 5 dakikadır. Hazırlanan pelet  $8 \text{ mm}$  çapında ve  $3 \text{ mm}$  yüksekliğindedir. Sertlik ölçümleri Shimadzu HMV-2 cihazı ile farklı bölgelerden test yükü

uygulanarak 10 adet yükleme boşaltma ile yapıldı. Sertlik için uygulanan yük değeri 0,98N ve uygulama süresi 10s' dir. Toz alaşımın termal analizi Perkin Elmer Sapphire DSC ile Nitrojen atmosferinde yapıldı. Başlangıç sıcaklığı 50 °C olarak seçilmiş olup 20 oC/dk artışla 700 °C' ye kadar ısıtıldı.

### 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

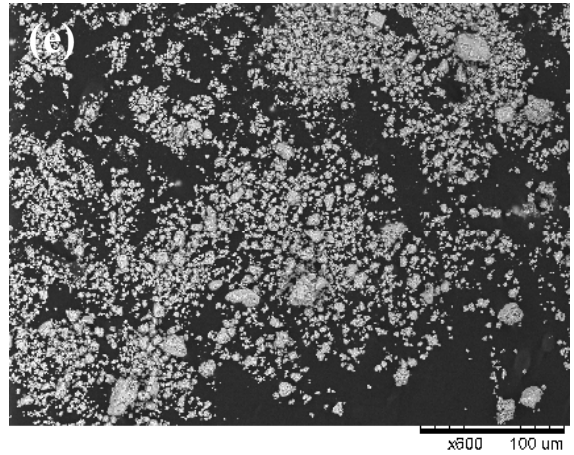
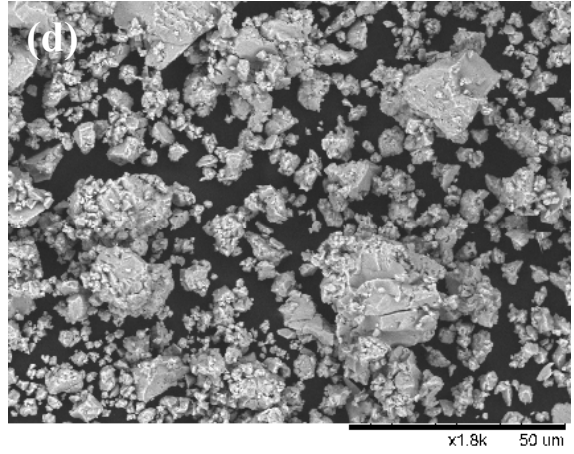
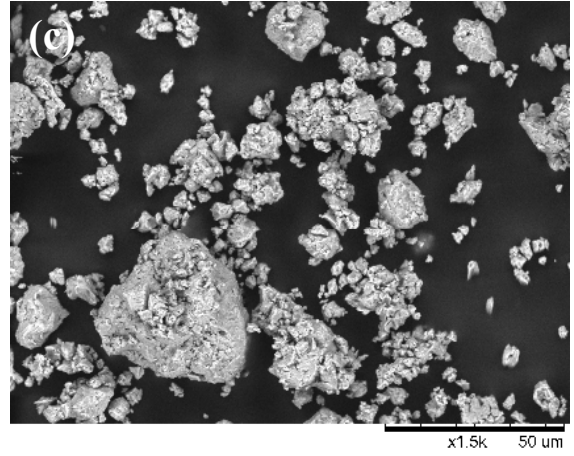
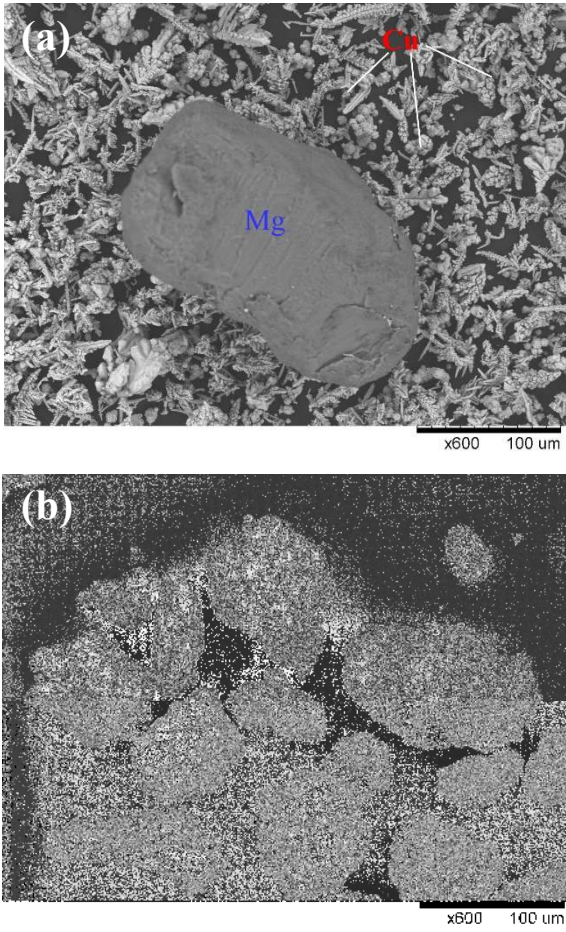
Şekil. 1' de Mg<sub>50</sub>Cu<sub>50</sub> toz alaşımının XRD grafiği görülmektedir. Bu grafiğe, herhangi bir işlem uygulanmayan yani öğütülmemiş (0 saat) saf Mg ve Cu tozlarından oluşan karışımda eklenmiştir. Şekil 1'den görüleceği üzere saf tozlardan yansıyan piklerin şiddetleri oldukça belirgin ve yüksektir. Bu pikler 1 saatlik öğütme işleminden sonra hala gözlenmektedir. Fakat Mg ve Cu' dan kaynaklanan XRD piklerin şiddetlerinde belirgin bir düşüş dikkati çekmektedir. Bununla beraber 5 saatlik öğütme işleminden sonra elementel piklerin büyük bir çoğunluğunun kaybolduğu ve şiddetlerindeki düşüşle birlikte genişlediği de gözlenmiştir. Bunun sebebi ağır deformasyona maruz kalan tozların tane boyutundaki azalmalar, tekrar eden kırılmalar ve kaynaşmalardır. Ayrıca bu safhada tozların iç gerilimleri de oldukça yüksektir. İlave olarak 5 saatlik öğütme sonrasında Cu<sub>2</sub>Mg piki de gözlenmiştir. Alaşımlamanın devam ettiği 10 saatlik öğütme sonrasında kristal pikler tamamen gözden kaybolmuştur. Geriye sadece  $2\theta = 45^\circ - 55^\circ$  lik geniş bir kırınım piki kalmıştır. Gözlenen bu kırınım pikinin Cu elementinin içerisinde Mg elementinin çözünmesi sonucu oluşan Cu-esaslı katı çözeltiliye ait  $\alpha$ -Cu(Mg) olduğu belirlenmiştir. Bu geniş kırınım piki "o" sembolü ile XRD grafiğinde gösterilmiştir. Toz alaşımlardaki benzer katı katı çözünme süreci Ni-Si, Cu-Nb, Fe-Sn, Al-Ge, Ti-Si, Al-Cr-Co-Ce ve Cu<sub>47</sub>Ti<sub>33</sub>Zr<sub>11</sub>Ni<sub>8</sub>Si<sub>1</sub> gibi ikili, üçlü dördü ve beşli alaşımlarda da gözlenmiştir [16-22]. İlerleyen öğütme süreçlerinde (15sa, 20sa)  $\alpha$ -Cu(Mg) fazı gözlenmeye devam etmiştir. Alaşımlama işleminin son aşaması 25 saatlik öğütme işleminde ise  $\alpha$ -Cu(Mg) fazına ilave olarak  $2\theta = 60^\circ, 75^\circ, 90^\circ$  ve  $110^\circ$  yansıma açılarında yeni pikler elde edilmiştir.  $2\theta = 60^\circ$  ve  $75^\circ$  deki piklerin Mg<sub>0,85</sub>Cu<sub>0,15</sub> fazına ait olduğu,  $2\theta = 90^\circ$  ve  $110^\circ$  deki piklerin ise  $\alpha$ -Cu(Mg) fazına ait olduğu tespit edilmiştir. Mg<sub>0,85</sub>Cu<sub>0,15</sub> fazına ait pikler "λ" sembolü ile XRD grafiği üzerinde gösterilmiştir.



Şekil 1. Farklı sürelerde öğütme işlemine tabi tutulmuş Mg<sub>50</sub>Cu<sub>50</sub> toz karışımının XRD sonuçları. (XRD results of Mg<sub>50</sub>Cu<sub>50</sub> powders as a function of different milling time)

Mekaniksel alaşımlama boyunca elementel tozların (Mg, Cu) morfolojik özelliklerinde belirli değişimler meydana gelir. Alaşımı oluşturacak saf tozların kırılma, yapışkanlık, elastiksel ve plastiksel gibi bazı özellikleri malzemenin morfolojik değişimini yakından ilgilendirir. Bu değişimin açık bir şekilde gözlenmesi için Mg<sub>50</sub>Cu<sub>50</sub> toz alaşımının mikro yapısı ve morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) yardımı ile analiz edildi. Toz alaşımın 0 saat, 1 saat, 5saat, 15 saat ve 25 saat öğütme sonrası SEM fotoğrafları Şekil 2'de gösterilmektedir. Şekil 2a' da görüldüğü gibi herhangi bir işleme sokulmamış saf tozların başlangıçtaki şekil ve boyutları birbirlerinden farklıdır. Parçacık boyutu 100 µm'nin üzerinde olan ve mat görümlü, fasulye şekline benzer toz tanesi saf Mg elementine aittir. Açık renkli, parçacık boyutu 100 µm'nin altında bulunan dentritik morfolojiye sahip taneler ise saf Cu tozlarına aittir. 1 saatlik mekaniksel alaşımlama sonrasında (Şekil 2b) yoğun deformasyon sonucu elementel tozlar başlangıç şekillerini kaybetmiştir. Soğuk kaynaşma dolayısı ile düzensiz biçimlere sahip kümeler halinde yığınlar oluşturmaya başlamıştır. Bu kümeler zayıf bir şekilde bağlandıklarından dolayı kırılma bir yapıya sahiptir. Artan mekaniksel alaşımlama süresi (5 sa, 15 sa) ile toz parçacıklarının boyutları, kırılmaların etkisinden dolayı belirgin bir şekilde düşmektedir. Şekil 2 c ve d' de bu düşüşler açık bir şekilde görülmektedir. Alaşımlamanın bu safhasında küme içerisindeki bireysel toz parçacıkları birbirlerine daha sıkı bir şekilde bağlanmıştır. Toz parçacıklarının birbirleri ile oluşturdukları sıkı bağlar neticesinde yığınların azalarak tek bir toz parçacığı gibi görünmeye

başladığı tespit edilmektedir. Şekil 1’de XRD grafiğinin 5 saatlik öğütme sonrasında da görüldüğü üzere toz parçacıkları bu safhada alaşımı oluşturmaya yeni başlamıştır. Bu durumu SEM görüntüleri de (Şekil 2c ve d) desteklemektedir. Şekil 2 e toz parçacıklarının boyutunun ulaştığı son safhayı göstermektedir ve görüleceği üzere parçacık boyutu 5 µm’ nin altındadır. Şekil 2e’ den görüleceği gibi toz parçacıkları oldukça homojen bir yapıya sahip ve daha küresel şekillidir. XRD analizinde de tespit edildiği üzere bu safhada α-Cu(Mg) ve Mg<sub>0.85</sub>Cu<sub>0.15</sub> fazları meydana gelmiştir.



Şekil 2. Mg<sub>50</sub>Cu<sub>50</sub> toz alaşımının değişen öğütme zamanına göre SEM fotoğrafları a) 0 sa.; b) 1 sa.; c) 5 sa.; d) 15 sa.; e) 25 sa. (SEM micrographs of the Cu<sub>50</sub>Mg<sub>50</sub> powder alloy as a function of the milling time )

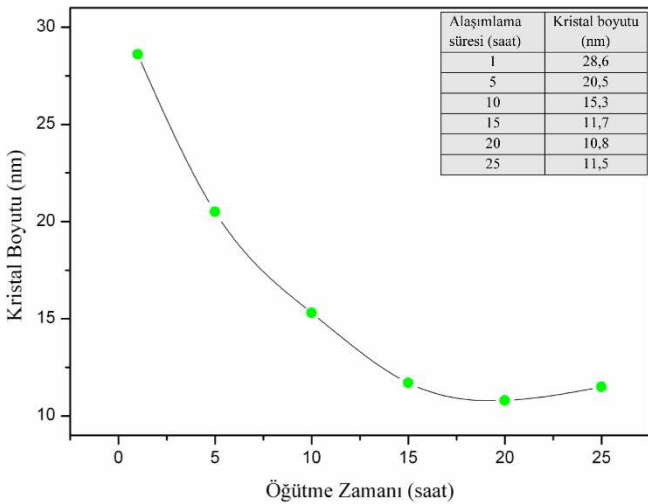
Yukarıda bahsedildiği gibi yoğun deformasyona maruz kalan tozlardan yansıyan kırınım pikleri (Şekil 1) artan öğütme süresinin etkisi ile genişlemiştir. Kırınım piklerindeki bu genişleme tozların kristal boyutunun da düştüğünü göstermektedir. Şekil 3’de Mg<sub>50</sub>Cu<sub>50</sub> toz alaşımının artan mekaniksel alaşım süresine göre kristal boyutundaki değişimi gösterilmektedir. Bu değişim XRD verileri kullanılarak Debye Scherrer eşitliği ile hesaplanmıştır [23]. Debye Scherrer eşitliği kristal boyutu hesaplamalarında en fazla kullanılan

metotlardan birisidir ve TEM ile yapılan ölçümlere en yakın sonuçlar elde edilir. Bu eşitlik aşağıda verilmektedir:

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta} \quad (1)$$

Burada,  $D$  ortalama kristal boyutu,  $\lambda$  kullanılan X-ışını dalga boyu,  $B$  yarı pik genişliği (radyan) ve  $\theta$  Bragg kırınım açısıdır.

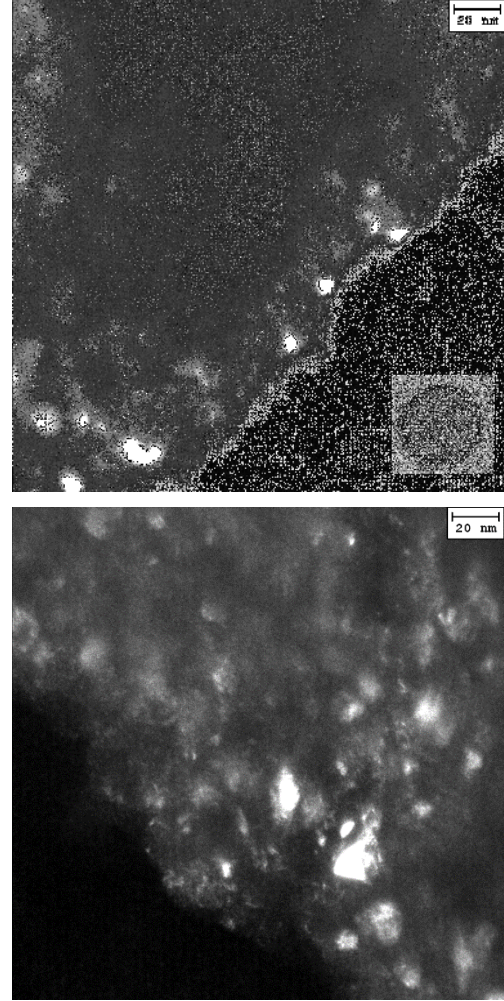
Şekil 3'den görüleceği üzere 0 – 10 saatlik alaşımlama işlemi sırasında Mg<sub>50</sub>Cu<sub>50</sub> tozlarının kristal boyutunda keskin bir şekilde düşüş meydana gelmiş ve 15,3 nm olarak hesaplanmıştır. İlerleyen öğütme sürecinde (15 sa) kristal boyutunun düşmeye devam ettiği görülmektedir ve bu safhadaki değeri 11,7 nm' dir. Toz alaşımı en düşük kristal boyutu değerine ise 20 saatlik alaşımla sonrasında ulaşmaktadır ve 10,8 nm olarak belirlenmiştir. Artan öğütme saatinde ise kristal boyutunda belirgin bir değişim söz konusu değildir. Bunun sebebini tozlar üzerinde meydana gelen deformasyonun dengeye gelmesi şeklinde açıklayabiliriz. Böylece 25 saatlik alaşımlama sonunda Mg<sub>50</sub>Cu<sub>50</sub> alaşımının kristal boyutu 11,5 nm olarak hesaplanmıştır. Toz alaşımın artan öğütme süresine göre hesaplanan kristal boyutundaki değişim Şekil 3'deki grafiğin içerisine ayrıca tablo halinde yerleştirilmiştir.



Şekil 3. Mg<sub>50</sub>Cu<sub>50</sub> toz alaşımının öğütme zamanına göre kristal boyutundaki değişim (Crystallite size changes of Mg<sub>50</sub>Cu<sub>50</sub> powder alloy as a function of milling time)

Kristal boyutu analizlerinde doğrudan gözleme dayalı olan geçirimli elektron mikroskobu (TEM), nano yapının hesaplanmasında kullanılan diğer tüm yöntemler için referans olarak bilinmektedir [24]. Bu sebeple XRD verileri ile Debye Scherrer eşitliği kullanılarak kristal boyutu hesaplanan Mg<sub>50</sub>Cu<sub>50</sub> alaşımının boyut doğrulaması TEM

yardımı ile yapıldı. Şekil 4' de mekaniksel olarak alaşımlanan Mg<sub>50</sub>Cu<sub>50</sub> tozlarının 25 saatlik öğütme sonrasındaki karanlık alan TEM görüntüleri ve görüntülerin alındığı tozlar verilmektedir. Şekil 4a ve b' den açık bir şekilde görüleceği üzere alaşımın kristal boyutu 10 nm civarındadır. Bu değer Debye Scherrer eşitliği ile elde edilen kristal boyutuna çok yakındır. Böylece TEM sonucu XRD verileri vasıtasıyla elde edilen kristal boyutu değerini doğrulamaktadır.



Şekil 4. Mg<sub>50</sub>Cu<sub>50</sub> toz alaşımının 25 sa öğütme sonrası karanlık alan TEM mikrografları ve ekli küçük resim: ölçüm için kullanılan tozlar (Dark field TEM micrographs of Mg<sub>50</sub>Cu<sub>50</sub> powder alloy after 25 h of milling time and the inset: powders used for measurement )

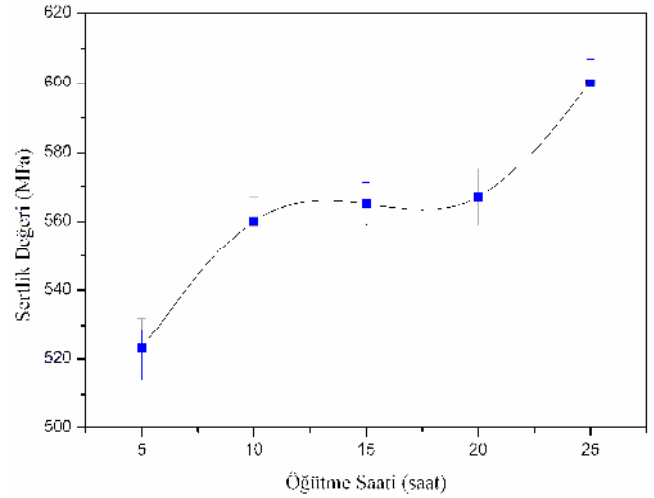
Malzemelerin sertliklerini ölçmek için kullanılan en yaygın yöntem Vickers sertlik ölçme yöntemidir. Nanoyapılı Mg<sub>50</sub>Cu<sub>50</sub> toz alaşımın mekaniksel özellikleri bu yöntem ile incelenmiştir. Buna göre toz alaşımın yüzey sertlik değeri aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplandı.

$$HV = \frac{2P \sin \frac{\phi}{2}}{d^2} = \frac{1.854P}{d^2} \quad (2)$$

Burada;  $P$  uygulana yük,  $d$  uygulana yük sonucu oluşan izin köşegen uzunluğu,  $\phi$  ise elmas ucun zıt yüzeyleri arasındaki açıdır.

Mekaniksel olarak ala şımlanan Mg<sub>50</sub>Cu<sub>50</sub> tozların öğütme süresine göre de ğişen sertlik de ğerleri Şekil 5’de verilmiştir. Şekil 5’den görülece ği üzere 5 saatlik öğütme sonrasında tozların sertlik de ğeri 523 ±9 Mpa olarak ölçülmüştür. Bu de ğer herhangi bir işlem görmemiş saf Mg (421 MPa) ve Cu (369 Mpa) elementlerinin sertlik de ğerlerinden ~1,5 kat daha yüksektir. Mg<sub>50</sub>Cu<sub>50</sub> ala şımının XRD grafi ğinde (Şekil 1) 5 saatlik öğütme sonrasında tozların ala şımlanmaya ba şladığı bilinmektedir. Bu safhada tozların SEM görüntülerinde de (Şekil 5) toz parçacıklarının birbirlerine sıkı ba ğlarla ba ğlandı görülmektedir. 5 saatlik ala şımlama sonrasında gerek XRD grafi ği gerekse SEM görüntüleri toz ala şımın sertlik de ğerinin artışıını destekler mahiyettedir. İlerleyen öğütme saatinde (10 sa) ala şımın sertlik de ğeri 560 ±9 Mpa olarak hesaplanmıştır. 10 saatlik öğütme sonrasında geni ş bir kırınım piki ile  $\alpha$ -Cu(Mg) fazının oluştu ğu Şekil 1’de gösterilmiştir. Artan ala şımlama sürecinde (15-20 sa) toz ala şımın sertlik de ğeri yükselerek sırasıyla 565 ±6 Mpa’ dan 567 ±8 Mpa’a ulaşmıştır. Dikkat edilecek olursa 10sa – 20sa arası öğütme sırasında ala şımın sertlik de ğerinde belirgin bir artış söz konusu de ğildir. Bunun sebebinin belirtilen saatler arasında herhangi bir faz de ğişiminin olmamasından kaynaklandığı düşünölmektedir. Nitekim bu durum 25 saatlik ala şımlama sonrası elde edilen sertlik de ğerine (600 ±7 MPa) bakıldığında daha iyi anlaşılabilir. Çünkü 25 saat öğütme sonrası Mg<sub>50</sub>Cu<sub>50</sub> ala şımının XRD grafi ğine bakıldığında yeni bir fazın oluştu ğu görölmektedir. Oluşan yeni faz ala şımın sertlik de ğerini belirgin bir şekilde artırmıştır. Mekaniksel ala şımlama işleminde bu durum şu şekilde açıklanabilir; artan öğütme sonrası meydana gelen yeni fazlar ala şımın sertlik de ğerini artırmaktadır. Bu sebeple elde edilen her yeni faz, oluşturulması hedeflenen ala şımın mekaniksel özelliklerine olumlu yönde katkı sağlamaktadır. Daha önce yapılan benzer çalışmalarda da; mekaniksel ala şımlama süresinin artışıyla toz ala şımın sertlik de ğerinin arttığı [25], malzemede meydana gelen yeni fazların ve katkıların ala şımın sertlik de ğerine olumlu yönde etkiledi ği [26-30], üretilen malzemenin kristal boyutunun düşük olmasının malzemenin sertliğini artırdığı[31] bildirilmiştir. J. C. Díaz-Guillén ve arkadaşları üretmiş oldukları plazma-nitrürlü AISI 316L paslanmaz çelik numuneler sayesinde kristal

boyutundaki düşüşün malzeme sertliğine etkisini ortaya koymuştur. Buna göre elde ettikleri malzemelerin sertlik de ğerlerinin kristal boyutunun düşmesiyle birlikte 262 HV’den 1245 HV’ye arttığını belirtmişlerdir [31].

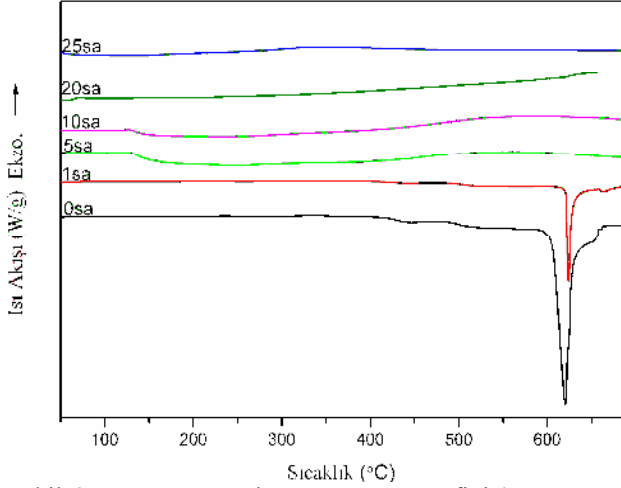


Şekil 5. Mg<sub>50</sub>Cu<sub>50</sub> toz ala şımının öğütme zamanının göre sertlik de ğerindeki de ğişim (The change in Vickers microhardness of Mg<sub>50</sub>Cu<sub>50</sub> powder alloy values as a function of milling time)

Mekaniksel ala şımlama ile üretilen Mg<sub>50</sub>Cu<sub>50</sub> ala şımının ısısız davranışları DSC ile incelendi. Ala şımın DSC sonuçları Şekil 6’da gösterilmektedir. Toz ala şımın DSC incelenmesi 50-700 °C arasında yapılmıştır. Şekil 6’daki DSC sonuçlarına bakıldığında herhangi bir işlem görmemiş (0 sa) saf tozlara ait ~650 °C’ de bir endotermik pik gözlenmiştir. Bu pik erime noktası 650 °C olan Mg elementinden kaynaklanmaktadır. 1 saatlik öğütme sonrasında da aynı sıcaklık de ğerinde endotermik bir pik gözlenmiştir. Bu pik de yine aynı şekilde Mg elementinin erime sıcaklığını temsil etmektedir. Ala şımlamanın 1 saatlik XRD grafi ğine (Şekil 1) bakıldığında saf Mg elementine ait piklerin hala olduğu görölmektedir. Bu sebeple DSC ve XRD sonuçları birbirini doğrulamaktadır. Artan öğütme süresi (5sa) ile endotermik pikin gözden kayboldu ğu görölmektedir. Bunun sebebi 5 saatlik öğütme sonrası XRD grafi ğinden de görülece ği üzere herhangi bir elementel pikin bulunmaması ve ala şımlamanın ba şlamış olmasıdır. Böylece Mg elementi Cu içerisinde çözünmüş olup yeni bir faz ( $\alpha$ -Cu(Mg)) meydana gelmiştir ve bu fazın erime noktası Mg elementinin erime noktasından daha yüksektir. Şekil 6’dan görüldü ğü gibi 10-25 saat öğütme arasında gözlenen başka endotermik veya ekzotermik pik bulunmamaktadır. Böyle olmasının nedeni ala şımlama boyunca meydana gelen yeni fazların erime sıcaklıklarının 700 °C’den daha fazla olmasıdır. Dikkat edilirse 25



saat öğütme sonrasında XRD grafiğinde ortaya çıkan Mg oranı yüksek Mg<sub>0.85</sub>Cu<sub>0.15</sub> fazı için herhangi bir endotermik pik gözlenmemektedir. Bunun sebebi artan sıcaklıkla birlikte Mg' nin Cu içerisinde çözünmeye başlamasıdır. Böylece erime noktası da yükselmektedir ve buna bağlı olarak herhangi bir erime piki de oluşmamaktadır.



Şekil 6. Mg<sub>50</sub>Cu<sub>50</sub> toz alaşımlarının DSC grafiği (DSC traces of Mg<sub>50</sub>Cu<sub>50</sub> powder alloy)

#### 4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışmada nanokristal Mg<sub>50</sub>Cu<sub>50</sub> toz alaşımı mekaniksel alaşımlama tekniği ile 25 saatlik öğütme sonrasında başarılı bir şekilde sentezlendi. Alaşımlamanın ilk 10 saatinde α-Cu(Mg) katı çözelti fazı elde edilirken 25 saatlik alaşımlama sonrasında Mg<sub>0.85</sub>Cu<sub>0.15</sub> fazı elde edilmiştir. Başlangıçta farklı şekil ve boyutlara sahip saf metaller ilerleyen öğütme sürecinde alaşımlanarak küresel şekle dönüşmüş ve parçacık boyutları 5µm'nin altına düşmüştür. Toz alaşımlarının kristal boyutu Debye Scherrer eşitliği ile ~10 nm olarak hesaplanmıştır. Bu değer TEM görüntüleri ile doğrulanmıştır. Mekaniksel olarak alaşımlanan Mg<sub>50</sub>Cu<sub>50</sub> tozlarının sertlik değerleri artan öğütme saatiyle yükselmiştir ve 25 saatlik alaşımlama sonrasında ~600 Mpa olarak belirlenmiştir. Toz alaşımlarının ayrıca termal davranışları incelenmiş ve 0-1sa öğütme arasında 650 °C'de Mg elementine ait bir endotermik gözlenmiştir. İlerleyen öğütme saatlerinde ise endotermik pik gözden kaybolmuştur. 5-25 saatlik öğütme sırasında da herhangi bir endotermik veya ekzotermik pik gözlenmemiştir.

#### TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGMENTS)

Finansal desteklerinden dolayı Yüksek Öğretim Kurumu'na (Lisansüstü Araştırma Desteği) ve

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi'ne, laboratuvar olanaklarını sağladığı için Technische Universität Dresden'e (IFW-Germany) teşekkür ederim. Ayrıca alaşımların DSC analizinin yorumlanmasındaki katkılarından dolayı Prof. Dr. Musa GÖĞEBAKAN' a teşekkür ederim.

#### KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] D. Zhao, Q.M. Dong, P. Liu, B.X. Kang, J.L. Huang, Z.H. Jin, "Aging behavior of Cu-Ni-Si alloy," *Mater. Sci. Eng., A*, vol. 361, pp. 93-99, 2003.
- [2] M. Azimi, G.H. Akbari, "Characterization of nano-structured Cu-6 wt.% Zr alloy produced by mechanical alloying and annealing methods," *J. Alloys Compd.*, vol. 555, pp. 112-116, 2013
- [3] K.J. Laws, K.F. Shamlaye, J.D. Cao, J.P. Scicluna, M. Ferry, "Locating new Mg based bulk metallic glasses free of rare earth elements," *J. Alloys Comp.*, vol. 542, pp. 105-110, 2012.
- [4] P. Rojas, S. Ordonez, D. Serafini, A. Zuniga, E. Lavernia, "Microstructural evolution during mechanical alloying of Mg and Ni," *J. Alloys Comp.*, vol. 391, pp. 267-276, 2005.
- [5] Y. Zhenxing, L. Zuyan, W. Erde, "Hydrogen storage properties of nanocomposite Mg-Ni-Cu-CrCl<sub>3</sub> prepared by mechanical alloying," *Mater. Sci. Eng., A*, vol. 335, pp. 43-48, 2002.
- [6] R. Ölmez, G. Çakmak, T. Öztürk, "Combinatorial search for hydrogen storage alloys: Mg-Ni and Mg-Ni-Ti," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, pp. 11957 - 11965, 2010.
- [7] B. Zhang, Y. Lv, J. Yuan, Y. Wu, "Effects of microstructure on the hydrogen storage properties of the melt-spun Mg-5Ni-3La (at.%) alloys," *J. Alloys Comp.*, vol. 702, pp. 126-131, 2017.
- [8] Y. Zhou, L. Bian, G. Chen, L. Wang, W. Liang, "Influence of Ca addition on microstructural evolution and mechanical properties of near-eutectic Mg-Li alloys by copper-mold suction casting," *J. Alloys Comp.*, vol. 664, pp. 85-91, 2016.

- [9] A. Fikadu, B. Hertog, O. Ledyev, D. Volovik, R. Miller, A. Osinsky, S. Bakhshi, W. V. Schoenfeld, "High responsivity solar blind photo detector based on high Mg content MgZnO film grown via pulsed metal organic chemical vapour deposition," *Sens. Actuators A*, vol. 249, pp. 263–268, 2016.
- [10] X.K. Xi, D.Q. Zhao, M.X. Pan, W.H. Wang, "On the criteria of bulk metallic glass formation in MgCu-based alloys," *Intermetallics*, vol. 13, pp. 638–641, 2005.
- [11] C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling," *Prog Mater Sci.*, vol. 46, pp. 1-184, 2001.
- [12] C. Aguilar, D. Guzmán, F. Castro, V. Martínez, F. Cuevas, S. Lascano, T. Muthiah, "Fabrication of nanocrystalline alloys Cu-Cr-Mo super saturated solid solution by mechanical alloying," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 146, pp. 493-502, 2014.
- [13] K. Wiecezrak, P. Bala, R. Dziurka, T. Tokarski, G. Cios, T. Koziel, L. Gondek, "The effect of temperature on the evolution of eutectic carbides and  $M_7C_3$  -  $M_{23}C_6$  carbides reaction in the rapidly solidified Fe-Cr-C alloy," *J. Alloys Compd.*, vol. 698, pp. 673-684, 2017.
- [14] Y. Guo, L. Jia, B. Kong, S. Zhang, F. Zhang, H. Zhang, "Microstructure and surface oxides of rapidly solidified Nb-Si based alloy powders," *Mater. Des.*, vol. 120, pp. 109–116, 2017.
- [15] Y. Wang, H. Ji, X. Yan, H. Gao, W. Ma, Z. Zhang, "Microstructural and compositional evolution of nanoporous silver during dealloying of rapidly solidified  $Mg_{65}Ag_{35}$  alloy," *Intermetallics*, vol. 76, pp. 49-55, 2016.
- [16] A. A. Al-Joubori, C. Suryanarayana, "Synthesis of stable and metastable phases in the Ni-Si system by mechanical alloying," *Powder Technol.*, vol. 302, pp. 8–14, 2016.
- [17] K.B. Gerasimov, V.V. Boldyrev, "On mechanism of new phases formation during mechanical alloying of Ag-Cu, Al-Ge and Fe-Sn systems," *Mater. Res. Bull.*, vol. 31, pp. 1297–1305, 1996.
- [18] Y.C. Kim, J.C. Lee, P.R. Cha, J.P. Ahn, E. Fleury, "Enhance glass forming ability and mechanical properties of new Cu-based bulk metallic glasses," *Mater. Sci. Eng., A*, vol. 437, pp. 248–253, 2006.
- [19] T. Spassov, P. Solsona, S. Surinach, M.D. Baro, "Optimisation of the ball-milling and heat treatment parameters for synthesis of amorphous and nanocrystalline  $Mg_2Ni$ -based alloys," *J. Alloys Compd.*, vol. 349, pp. 142–254, 2003.
- [20] S. Venkataraman, W. Loser, J. Eckert, T. Gemming, C. Mickel, P. Schulbert-Bischoff, N. Wanderka, L. Schultz, D.J. Sordelet, "Nanocrystal development in  $Cu_{47}Ti_{33}Zr_{11}Ni_8Si_1$  metallic glass powders," *J. Alloys Compd.*, vol. 415, pp. 162–169, 2006.
- [21] S. Mula, S. Ghosh, S.K. Pabi, "Synthesis of an Al-based Al-Cr-Co-Ce alloy by mechanical alloying and its thermal stability," *Mater. Sci. Eng., A*, vol. 472, pp. 208–213, 2008.
- [22] R. Lei, M. Wang, H. Wang, S. Xu, "New insights on the formation of supersaturated Cu-Nb solid solution prepared by mechanical alloying," *Mater. Charact.*, vol. 118, pp. 324–331, 2016.
- [23] C. Suryanarayana, M. G. Norton, "X-ray Diffraction: A Practical Approach," Plenum Press, New York, 1998. 207.
- [24] J. Guerrero-Paz, D. Jaramillo-Vigueras, "Comparison of grain size distributions obtained by XRD and TEM in milled FCC powders," *Nanostruct Mater.*, vol. 11, pp. 1195-1204, 1999.
- [25] J. N. R. Olvera, A. Martínez Janete, H. H. Hernandez, I. Orozco G., L. D. B. Arceo, "Microstructural characterization and thermodynamic analysis of MoZn produced by mechanical alloying," *J. Alloys Compd.*, vol. 696, pp. 329-337, 2017.
- [26] S. Jayalakshmi, S. Sahu, S. Sankaranarayanan, S. Gupta, M. Gupta, "Development of novel  $Mg-Ni_{60}Nb_{40}$  amorphous particle reinforced composites with enhanced hardness and compressive response," *Mater. Des.*, vol. 53, pp. 849–855, 2014.
- [27] A. Kumar, G. K. Meenashisundaram, V. Manakari, G. Parande, M. Gupta, "Lanthanum effect on improving CTE, damping, hardness and tensile response of

- Mg-3Al alloy,” *J. Alloys Compd.*, vol. 695, pp. 3612-3620, 2017.
- [28] S. Sankaranarayanan, S. Jayalakshmi, M. Gupta, “Effect of addition of mutually soluble and insoluble metallic elements on the microstructure, tensile and compressive properties of pure magnesium,” *Mater. Sci. Eng., A*, vol. 530, pp. 149–160, 2011.
- [29] J. Zhu, X.H. Chen, L. Wang, W.Y. Wang, Z.K. Liu, J.X. Liu, X.D. Hui, “High strength Mg-Zn-Y alloys reinforced synergistically by Mg<sub>12</sub>ZnY phase and Mg<sub>3</sub>Zn<sub>3</sub>Y<sub>2</sub> particle,” *J. Alloys Compd.*, vol. 703, pp. 508-516, 2017.
- [30] K.R. Ramkumar, S. Ilangovan, S. Sivasankaran, A. S. Alaboodi, Experimental investigation on synthesis and structural characterization of Cu-Zn-x wt%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (x ¼ 0, 3, 6, 9 & 12%) nanocomposites powders through mechanical alloying,” *J. Alloys Compd.*, vol. 688, pp. 518-526, 2016.
- [31] C. Díaz-Guillén, E. E. Granda-Gutiérrez, G. Vargas-Gutiérrez, M. R. Díaz-Guillén, J. A. Aguilar-Martínez, L. Álvarez-Contreras, “Effect of Nitriding Current Density on the Surface Properties and Crystallite Size of Pulsed Plasma-Nitrided AISI 316L,” *J. of Mat. Sci. and Chem. Eng.*, vol. 3, pp. 45-51, 2015.

	<b>SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ</b> <i>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</i>		
	<b>e-ISSN: 2147-835X</b> <b>Dergi sayfası: <a href="http://www.saujs.sakarya.edu.tr">http://www.saujs.sakarya.edu.tr</a></b>		
	<u>Geliş/Received</u> 23-02-2017 <u>Kabul/Accepted</u> 31-10-2017	<u>Doi</u> 10.16984/saufenbilder.294788	

## Natural radioactivity analysis in soil samples of Ardahan province, Turkey for the assessment of the average effective dose

Gülçin BİLGİCİ CENGİZ<sup>1</sup>

### ABSTRACT

In this study, the distribution of natural radionuclides in surface soils in Ardahan province has been determined. The activity concentrations of  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{40}\text{K}$  and  $^{137}\text{Cs}$  in 35 soil samples collected from the Ardahan city and its surrounded districts were measured through NaI (Tl) gamma spectrometry. The average activities of the samples were determined to be  $29.9 \pm 6.2$ ,  $36.7 \pm 6.8$  and  $435.1 \pm 23.9$  Bq  $\text{kg}^{-1}$  for the natural radionuclides  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  and  $^{40}\text{K}$ , respectively. For the fission product  $^{137}\text{Cs}$ , the average activity of the samples was assigned to be  $15.5 \pm 0.8$  Bq  $\text{kg}^{-1}$ . The average outdoor gamma dose rate (terrestrial and cosmic) and also the average annual effective dose rate in air due to the presence of radionuclides in 35 soil samples were obtained as  $56.3 \pm 8.7$  nGy  $\text{h}^{-1}$  and  $69.0 \pm 6.7$   $\mu\text{Sv y}^{-1}$ , respectively. This research showed a clear correlation between the altitude and the natural radionuclides. The results obtained for Ardahan city centrum and its districts were presented graphically and compared with the world average values and those of Turkey.

**Keywords:** Ardahan province, natural radioactivity, soil, gamma-ray spectrometry, altitude.

### Ardahan ilinin (Türkiye) toprak örneklerinde ortalama etkin dozun değerlendirilmesi için doğal radyoaktivite analizi

### ÖZ

Bu çalışmada Ardahan ili yüzey topraklarında doğal radyonüklidlerin dağılımı belirlenmiştir. Ardahan ili ve çevre ilçelerinden toplanan 35 adet toprak örneğinin  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{40}\text{K}$  ve  $^{137}\text{Cs}$  aktivite konsantrasyonları, NaI(Tl) gama spektrometresi ile ölçülmüştür. Toprak numunelerindeki  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  ve  $^{40}\text{K}$  doğal radyonüklitlerinin ortalama aktiviteleri sırasıyla,  $29.9 \pm 6.2$ ,  $36.7 \pm 6.8$  ve  $435.1 \pm 23.9$  Bq  $\text{kg}^{-1}$  olarak tespit edildi. Fisyon ürünü  $^{137}\text{Cs}$  için, numunelerin ortalama aktivitesi  $15.5 \pm 0.8$  Bq  $\text{kg}^{-1}$  olarak belirlenmiştir. 35 adet toprak numunesinde radyonüklidlerin varlığına bağlı olarak ortalama açık hava gama doz oranı (karasal ve kozmik) ve havadaki ortalama yıllık etkili doz oranı sırasıyla,  $56.3 \pm 8.7$  nGy  $\text{h}^{-1}$  ve  $69.0 \pm 6.7$   $\mu\text{Sv y}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Bu araştırma, rakım ile doğal radyonüklidler arasında net bir korelasyon olduğunu gösterdi. Ardahan şehir merkezi ve ilçeleri için elde edilen sonuçlar, grafiksel olarak sunulmuş ve Türkiye ortalamaları ve dünya ortalamaları ile karşılaştırılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Ardahan ili, doğal radyoaktivite, toprak, gama spektrometresi, rakım.

<sup>1</sup> Kafkas Üniversitesi, Physics and Physical Engineering - [gulcincengiz@kafkas.edu.tr](mailto:gulcincengiz@kafkas.edu.tr)

## 1. INTRODUCTION

Human beings are subjected to radiations stemming from both the natural and artificial sources in their living environments. It is of great importance to know the natural radioactivity level in any region not only for letting people recognize the natural radioactivity levels of their living area, but also for detecting any possible variations in the radioactivity levels. Major contributions to environmental radiation are caused by radioactive elements such as  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  and  $^{40}\text{K}$ . The concentrations of uranium and thorium in soils are high in localized areas and cosmic rays are more intense at higher altitudes [1]. Natural environmental radioactivity and the associated outside exposure on account of gamma radiation depend largely on the geological and geographical circumstances, and seem at different levels in the soils of any domain in the world [2]. Therefore, many scientists around the world work on determining the terrestrial radiation from the radionuclides in the soil and investigating the effects of radiation on biological systems. The intention of this study was to ascertain the concentration of natural radionuclides, such as  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{40}\text{K}$  and artificial radionuclides  $^{137}\text{Cs}$  radioactivity in 35 soil samples collected from Ardahan Province for health risk assessment.

## 2. MATERIALS AND METHODS

### 2.1 Survey Area

In this study, the measurement fields as a center of Ardahan, Çıldır, Damal, Göle, Hanak, and Posof and also the surroundings have been selected. Locations of sampling points are determined with GPS (global position system) and locations are recorded. Ardahan province located in the Northeastern Anatolia is at an altitude of 1829 m between  $41^{\circ}36'13''$  north,  $40^{\circ}45'24''$  south latitudes and  $42^{\circ}25'43''$  west,  $43^{\circ}29'17''$  east longitudes. Ardahan Plateau is located in the central part of the province and this plateau is composed of the Neogene volcanic lavas. Animal husbandry has become a major source of livelihood, as landforms and climate conditions largely limit agricultural activities in this basin. Therefore, baseline data on a systematic evaluation of the background radiation is felt that it was necessary to define. The concentrations of natural radioactivity in soil

samples taken from these stations are determined (Figure 1).

### 2.2 Sampling

A total of 35 surface samples were collected from the undisturbed and uncultivated locations. Every soil sample was collected from 6 different spot in an area of about  $120\text{ m}^2$  and up to a deepness of 15-20 cm. After cleaning the foreign objects off the ground, the sub soil samples were blended properly and were placed in labeled plastic bags. The homogenized soil samples were dried in air and then pulverized with blender to pass through a 100-mesh sieve. Each sample was filled up in airproof cylindrical plastic container and dry-weighed. The dried samples were kept for about 45 days period to let for secular equilibrium between  $^{238}\text{U}$  and  $^{232}\text{Th}$  and their short lived decay products.

### 2.3 Gamma-ray detection system

The concentrations of natural radioactivity in soil samples taken from these stations were determined by the Ortec manufactured a  $7.62\text{ cm} \times 7.62\text{ cm}$  NaI(Tl) detector. Multi-channel analyzer emulation software (MAESTRO-32) is used in a conjunction with a personal computer to analyze the obtained spectral data. The detector was surrounded by a 5 cm thick lead shield to decrease background gamma-radiation [3]. Each sample was then counted for 86000 s using a NaI(Tl) detector. The background gamma-ray spectrum of the detection system was detected with an empty PVC container under same conditions, and was deducted from the spectra of each sample. Standard reference material (IAEA-375) was used to found energy calibration and relative efficiency calibration of the gamma spectrometer. For calculating the net count rates under the most considerable photo peaks of the radium and thorium daughter peaks, the corresponding count rate from the background spectrum acquired for the same counting time was deducted. Afterwards the background extracted area prominent gamma ray energies was used to calculate the activity of the radionuclide [4]. The activity concentrations per unit mass of the above radionuclides were ascertained for each soil samples in units of  $\text{Bq kg}^{-1}$ . The activity  $^{238}\text{U}$  concentration was determined from the average concentrations of  $^{214}\text{Bi}$  (609, 1120 and 1765 keV) in the samples and that of  $^{232}\text{Th}$  was determined from the average concentrations of  $^{208}\text{Tl}$  (583 keV) and  $^{228}\text{Ac}$  (911 keV).

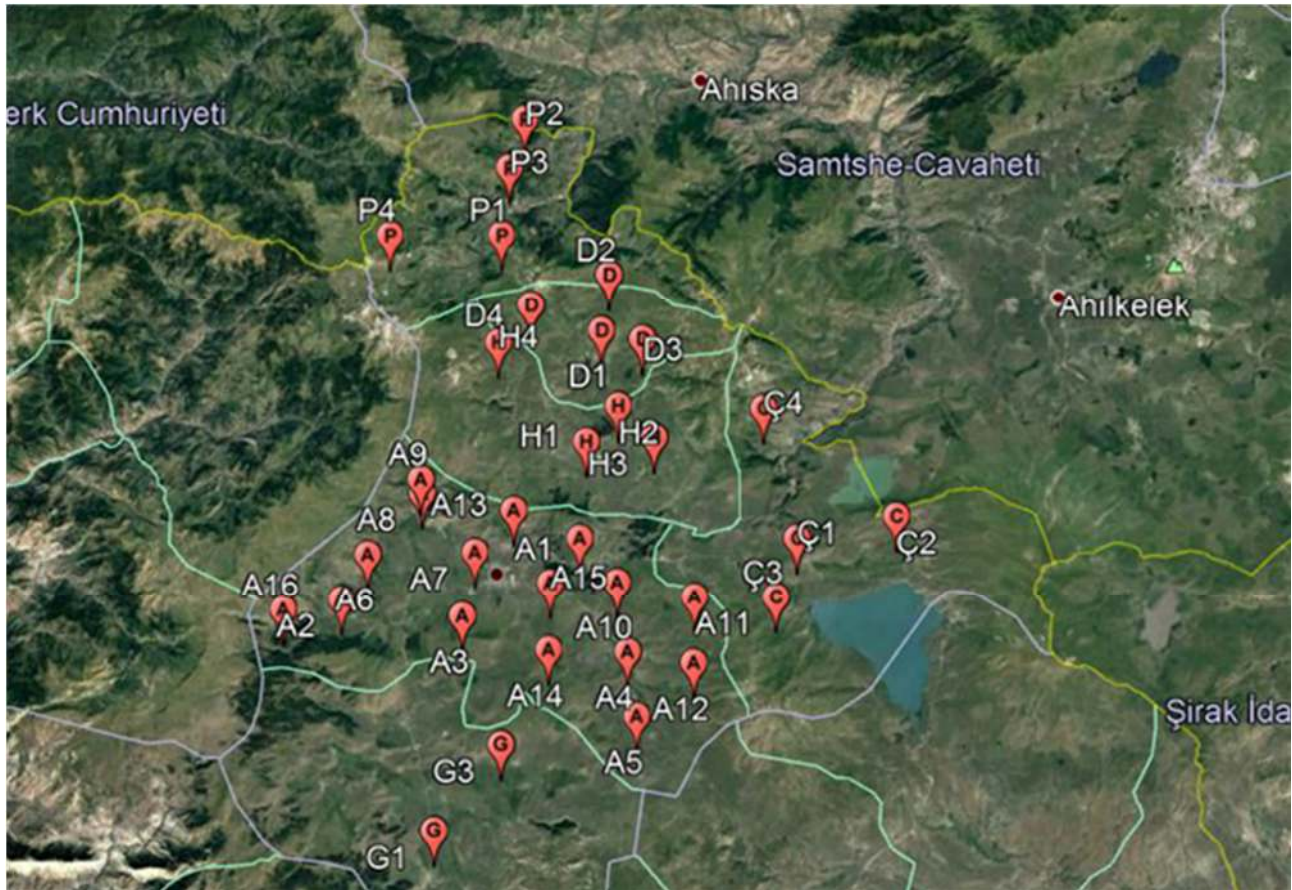


Figure 1. Satellite view of the sampling stations.

For the activity concentrations of  $^{40}\text{K}$  and  $^{137}\text{Cs}$ , the 1461 keV and 662 keV gamma lines analyzed [5].

#### 2.4 Calculation of absorbed dose rate and annual effective dose rate

The release of gamma radiation from natural radionuclides must be determined and monitored for reducing the risk of cancer of people. The external terrestrial and cosmic origin gamma-radiation absorbed dose rate in air (ADR) in  $\text{nGy h}^{-1}$  at a height of about 1 meter about the ground are calculated by using the following formula [6]

$$ADR(\text{nGy h}^{-1}) = 0.462C_U + 0.623C_{Th} + 0.0417C_K + 0.1243C_{Cs} \quad (1)$$

where  $C_U$ ,  $C_{Th}$ ,  $C_K$  and  $C_{Cs}$  are the activity concentrations of  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{40}\text{K}$  and  $^{137}\text{Cs}$ , respectively, in collected soil samples. The conversion factors of  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{40}\text{K}$  and  $^{137}\text{Cs}$  are 0.462, 0.623, 0.04147 and 0.1243  $\text{nGy h}^{-1}$  per  $\text{Bq kg}^{-1}$ , respectively [7].

For estimating the annual effective dose rates, the conversion coefficient from absorbed dose in air to effective and the outdoor occupancy factor was taken into account. The annual effective dose rate

(AED) was calculated by using the following relation

$$AED (\mu\text{Svy}^{-1}) = (ADR) n\text{Gy h}^{-1} \times 8760\text{h} \times 0.2 \times 0.7 \text{ Sv Gy}^{-1} \times 10^{-3} \quad (2)$$

where ADR is absorbed dose rate in air ( $\text{nGy h}^{-1}$ ), the conversion coefficient from absorbed dose in air to effective dose received by adults ( $0.7 \text{ Sv Gy}^{-1}$ ), the outdoor occupancy factor (0.2) and time (8760 h) [6].

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

The results of the measurements of natural radionuclide ( $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  and  $^{40}\text{K}$ ) concentrations and also  $^{137}\text{Cs}$  concentrations in the 35 soil samples collected from the studied areas are summarized in Table 1. The activity concentrations of  $^{228}\text{U}$  ranged from  $7.9 \pm 2.5 \text{ Bq kg}^{-1}$  (Posof) to  $48.6 \pm 7.4 \text{ Bq kg}^{-1}$  (Damal), of  $^{232}\text{Th}$  from  $11.8 \pm 2.9 \text{ Bq kg}^{-1}$  (Posof) to  $55.5 \pm 9.0 \text{ Bq kg}^{-1}$  (Damal), of  $^{40}\text{K}$  from  $256.2 \pm 26.4 \text{ Bq kg}^{-1}$  (Ardahan Centrum) to  $667.6 \pm 27.4 \text{ Bq kg}^{-1}$  (Damal) and  $^{137}\text{Cs}$  from  $1.3 \pm 0.6 \text{ Bq kg}^{-1}$  (Ardahan) to  $39.50 \pm 1.2 \text{ Bq kg}^{-1}$  (Hanak). The world average concentrations are  $35 \text{ Bq kg}^{-1}$ ,  $30 \text{ Bq kg}^{-1}$  and  $400 \text{ Bq kg}^{-1}$  for  $^{228}\text{U}$ ,

$^{232}\text{Th}$  and  $^{40}\text{K}$ , respectively. Table 2 represents the average concentrations of  $^{228}\text{U}$  in soil of these areas is lower than the world of average value and also the Turkey average value but slightly higher than the East Anatolia average value [6, 8, 9].

Table 1. Radioactivity concentrations  $^{228}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{40}\text{K}$  and  $^{137}\text{Cs}$  measured in the soil samples, absorbed dose rate (ADR) and annual effective dose rate (AED) at present study.

Districts of Sample	Number of Sample	$^{238}\text{U}$	$^{232}\text{Th}$	$^{40}\text{K}$	$^{137}\text{Cs}$	ADR (nGy h <sup>-1</sup> )		AED (μSv y <sup>-1</sup> )	
		(Bqkg <sup>-1</sup> )	(Bqkg <sup>-1</sup> )	(Bqkg <sup>-1</sup> )	(Bqkg <sup>-1</sup> )	Terrestrial+Cosmic		Terrestrial+Cosmic	
Ardahan									
Centrum	16	32.6±6.4	33.7±5.6	438.2±22.0	14.1±0.7	55.5±6.4		68.1±5.6	
Çıldır	4	27.6±6.2	44.8±7.7	410.7±21.8	10.5±0.7	59.4±6.2		72.9±7.7	
Damal	4	36.6±7.3	48.3±8.9	441.9±28.4	21.5±1.0	67.3±7.3		82.5±8.9	
Göle	3	23.9±6.2	42.1±7.5	397.2±21.8	22.2±0.9	55.8±6.2		68.5±7.5	
Hanak	4	30.7±6.7	38.0±8.3	421.9±25.2	18.1±0.9	57.0±6.7		69.9±8.3	
Posof	4	14.0±4.7	21.9±6.6	490.0±20.0	11.0±1.1	41.9±6.1		51.4±8.2	
Minimum		7.9±2.5	11.8±2.9	256.2±26.4	1.3±0.6	28.5±6.2		35.0±6.9	
Maximum		48.6±7.4	55.5±9.0	667.6±27.4	39.50±1.2	76.9±8.9		94.3±9.0	
Mean	35	29.9±6.2	36.7±6.8	435.1±23.9	15.5±0.8	56.3±8.7		69.0±6.7	

The average activity concentrations of  $^{232}\text{Th}$  and  $^{40}\text{K}$  for Ardahan province are higher than the average activity concentrations of the world and lower than some other published results mentioned in Table 2. The relatively high values of  $^{40}\text{K}$  may be a result of its abundance in the earth crust. In addition the heavy utilization of potassium having manure in the area close to the sampling areas may conduce to the excessive values of  $^{40}\text{K}$  activity [6].  $^{137}\text{Cs}$  is disseminated to atmosphere through nuclear power plant accidents, worldwide nuclear explosion and other preceding test of nuclear devices throughout the world. This study aimed to obtain an estimate of fallout in all of the locations.  $^{137}\text{Cs}$  activity concentration results in soil samples are given in Table 1. While some areas show significantly low activity concentration results, the

other areas show high results. The less fallout values of  $^{137}\text{Cs}$  can be explained by rain, winds, cattle grazing, harvest etc. or some other reason [10]. Figure 2 shows a map of the  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{40}\text{K}$  and  $^{137}\text{Cs}$  activity concentrations which is obtained from 35 soil samples in Ardahan Province.

The absorbed dose rates in air due to the terrestrial radiations and cosmic radiations were calculated using formula (1). The values ranged from 28.5 to 76.9 nGy h<sup>-1</sup> with a mean of 56.3 nGy h<sup>-1</sup>. These values are comparable to the world average of 60 nGy h<sup>-1</sup> [6]. The annual effective outdoor dose rates estimated according to formula (2) for soil samples in Ardahan province ranged between 35.0 and 94.3 μSv y<sup>-1</sup>.

The mean annual effective dose rate equivalents from the calculated outdoor gamma radiation (the terrestrial radiations and cosmic radiations) were found to be 69.0 μSv y<sup>-1</sup>. The minimum value was obtained in Posof district and maximum value in Damal district. Our results for average annual effective dose rate are in the range of world average value (70 μSv y<sup>-1</sup>) [6]. In Table 2, the obtained mean outdoor gamma absorbed dose rates in air and the obtained mean annual effective dose rates for studied area were compared with the reported mean values of Turkey and worldwide.

Altitude of region has a significant effect on the level of background radiation. Despite their high altitude, low background radiation is seen in some areas due to low concentrations of radionuclides in their soils [26]. According to our measurements in this study indicate that there is a good correlation between the altitude and the concentration activity of the soil samples. Figure 3 shows that the concentrations of  $^{228}\text{U}$  and  $^{232}\text{Th}$  are increased with altitude but  $^{40}\text{K}$  is decreased linearly with altitude (Figure 4).

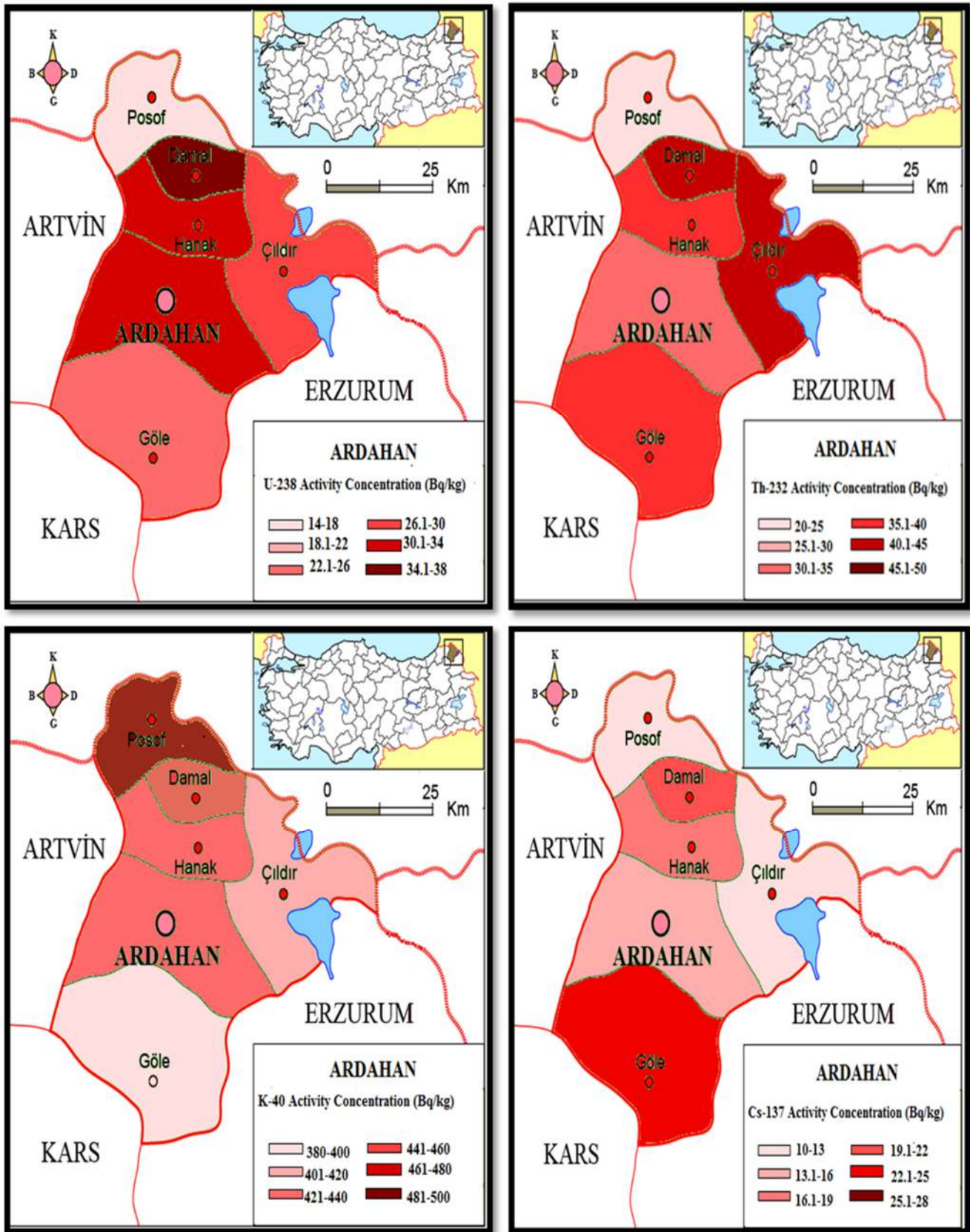


Figure 2.  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{40}\text{K}$  and  $^{137}\text{Cs}$  activity concentrations map of the studied area



Table 2: Comparison of natural radioactivity levels in soil samples, absorbed dose rate (ADR) and annual effective dose rate (AED) at present study stations with values reported in literature.

Region (References)	$^{238}\text{U}$ (Bqkg <sup>-1</sup> )	$^{232}\text{Th}$ (Bqkg <sup>-1</sup> )	$^{40}\text{K}$ (Bqkg <sup>-1</sup> )	$^{137}\text{Cs}$ (Bqkg <sup>-1</sup> )	$\frac{\text{ADR (nGyh}^{-1})}{1}$ Terrestrial	$\frac{\text{AED (}\mu\text{Svy}^{-1})}{1}$ Terrestrial
<b>Present Study</b>						
<b>Ardahan Province</b>	29.9±6.5	36.70±6.9	435.10±23.9	15.5±0.8	56.3	69.0
<b>Istanbul [11]</b>	21	37	342	1.8-81	49	65
<b>Manisa [12]</b>	29	27	340		54	66
<b>Rize [13]</b>	11-188	10-105	105-1235	19-232	77.4	
<b>Kastamonu [14]</b>	32.93	27.17	431.43	8.02	48.03	60
<b>Sanliurfa [15]</b>	20.8	24.95	298.6		38.24	46.9
<b>Adana [16]</b>	17.6	21.1	297.5	6.8	67	82
<b>Giresun [17]</b>	33±13	43±14	733±86	318±46		92
<b>Kirklareli [18]</b>	28±13	40±18	667±282	8±5	71	87
<b>Artvin and Ardahan [19]</b>	22±2	19±2	358±4	54±2	38	47
<b>Trabzon [20]</b>	36±1	31±0.6	341±3	14±0.4	50	62
<b>Kars Centre [21]</b>	41	35	437	21	59	72
<b>Kars Province [22]</b>	47.8	31.2	536	18	44.76	54.89
<b>East Anatolia [9]</b>	31.95±18.5	27.70±16.5	458.47±18.6	14.9±0.4	52.3	64.17
<b>India [23]</b>	29.1	31.7	437.3	13.8	50.9	62
<b>China [24]</b>	37.7	75.3	195.2		74.3	
<b>Nigeria [25]</b>	38.5	54.6	584		122	150
<b>United States [6]</b>	41.0±5.0	29.7 ± 4	412.5 ±20.0		54.6	200
<b>Greece [6]</b>	40	35	370		47	
<b>Bulgaria [6]</b>	25	21	360		56	
<b>Turkey [8]</b>	45	30	400		45	
<b>Worldwide [6]</b>	34.7±1.7	35.4±0.8	450±17.9	11.6±0.5	54.6	70
	35	30	400		60	70

The natural radioactivity levels in soil are dependent to the sort of rock from which the soils arise. As seen from Figure 3, the increasing of the concentrations of  $^{238}\text{U}$  and  $^{232}\text{Th}$  as a function of altitude may be explained by the presence of radioactive-rich granite, phosphate, quartzite and sedimentary rocks. According to our calculations the measured activity concentrations of  $^{40}\text{K}$  decrease at the higher attitudes of the studied area due to inability of agriculture and animal husbandry.

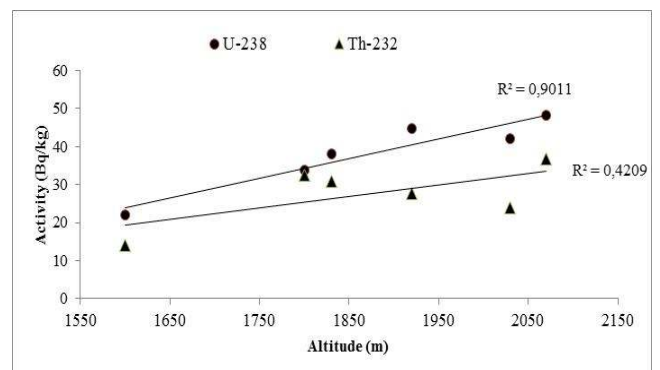


Figure 3. The determined activity concentrations of  $^{238}\text{U}$  and  $^{232}\text{Th}$  radionuclides from studied areas in soil at the various altitudes.

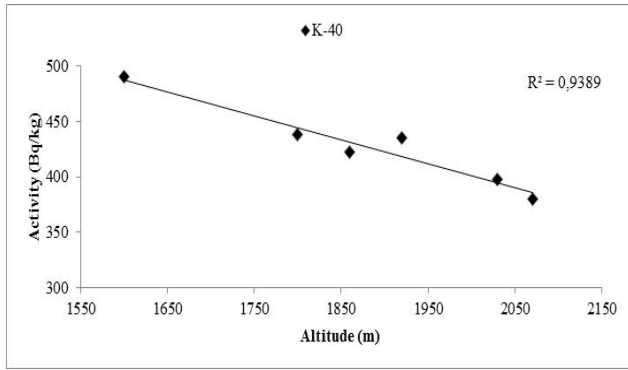


Figure 4. The activity concentrations of  $^{40}\text{K}$  radionuclide in soil at the different altitudes.

#### 4. CONCLUSION

The average activity concentrations of soil samples for the Ardahan province were found to be  $29.9 \pm 6.5$ ,  $36.7 \pm 6.9$ ,  $435 \pm 239$  and  $15.5 \pm 0.8$  Bq  $\text{kg}^{-1}$  for  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{40}\text{K}$  and  $^{137}\text{Cs}$ , respectively. The concentrations of  $^{232}\text{Th}$  and  $^{40}\text{K}$  in soil samples of Ardahan province are higher than the world wide mean values but the concentration of  $^{238}\text{U}$  is slightly lower than the world wide mean values. As can be seen from our analysis there is a good correlation between the altitude and the activity concentrations of soil samples for the studied area. The results obtained have shown that the annual effective dose rate due to natural radioactivity of samples is very much comparable with recommended world value and also with values reported in literature. The obtained data from this study can be used as baseline data for producing a radiological map of the studied area and determining the effects of radioactive contamination in the future.

#### REFERENCES

- [1] Anagnostakis M. J; E.P. Hinis, S.E. Simopoulos, et al. *Natural Radioactivity Mapping of Greek Surface Environment International*, 1996, Vol. **22**, Suppl. 1, S3-S8, Editor: J.P. McLaughlin, E.S. Simopoulos, F. Steinhäusler.
- [2] Ravisankar, R., Chandrasekaran, A., Vijayagopal, P., et al. Natural radioactivity in soil samples of Yelagiri Hills, Tamil Nadu, India and the associated radiation hazards, *Radiation Physics and Chemistry*, 2012, **81**, 1789-1795.
- [3] Chiozzi P., P. De Felice, A. Fazio, Pasquale, V.; Verdoya, M. Laboratory application of NaI (Tl)  $\gamma$ -ray spectrometry to studies of natural radioactivity in geophysics, *Applied Radiation and Isotopes*, 2000, **53**, 127-132.
- [4] Mehra, R., Singh, S. and Singh K. Analysis of  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  and  $^{40}\text{K}$  in soil samples for the assessment of the average effective dose, *Indian J. Phys.*, 2009, **83** (7), 1031-1037.
- [5] Hamby, D. M., Tynybekov, A.K. Uranium, thorium and potassium in soils along the shore of lake Issyk-Kyol in the Kyrghyz Republic, *Environ. Monitoring Assessment*, 2000, **73**, 101-108.
- [6] UNSCEAR, Sources, Effects and Risks of Ionizing Radiation Report of the United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation to the General Assembly. United Nations, New York, 2000.
- [7] Beck, H. L. Physics of Environmental Gamma Radiation Fields. The Natural Radiation Environment 2, USERDA Report CON-720805-P2, 101-134, 1972.
- [8] TAEK, Türkiye'deki Çevresel Radyoaktivitenin İzlenmesi 2009, Technique Report, Ankara 9-14, 2010.
- [9] Turhan Ş., Köse A., Varinlioğlu A., et al. Distribution of terrestrial and anthropogenic radionuclides in Turkish surface soil samples, *Geoderma*, 2012, **187-188**, 117-124.
- [10] Akhtar N., M. Ashraf, M. Tifail, et al. Radiometric and Chemical Analysis of Saline Soil Samples of Pacca Anna, Faisalabad, *Journal of Research*, 2003, **14**(1), 49-59.
- [11] Karahan, G., Bayülken, A. Assessment of Gamma Dose Rates Around İstanbul (Turkey), *Journal of Environmental Radioactivity*, 2000, **47**, 213-221.
- [12] Erees, F.S., Akozcan, S., Parlak, Y., et al. Assessment of dose rates around Manisa (Turkey), *Radiation Measurements*, 2006, **41**, 598-601.
- [13] Kurnaz, A., Küçükömeroğlu, B., Keser, et al. Determination of radioactivity levels and hazards of soil and sediment samples in Fırtına Valley (Rize, Turkey), *Applied*

- Radiation and Isotopes*, 2007, **65**, 1281–1289.
- [14] Kam, E., Bozkurt, A. Environmental radioactivity measurements in Kastamonu Region of northern Turkey, *Applied Radiation and Isotopes*, 2007, **65**, 440–444.
- [15] Bozkurt, A. Yorulmaz, N., Kam, E., et al. Assessment of environmental radioactivity for Sanliurfa region of Southeastern Turkey, *Radiation Measurements*, 2007, **42**, 1387–1391.
- [16] Değerlier, M, Karahan, G., Özger, G. Radioactivity concentrations and dose assessment for soil samples around Adana, Turkey, *Journal of Environmental Radioactivity*, 2008, **99(7)**, 1018–1025.
- [17] Çelik, N., Çevik, U., Çelik, A., Küçükömeroğlu, B. Determination of indoor radon and soil radioactivity levels in Giresun, Turkey, *Journal of Environmental Radioactivity*, 2008, **99**, 1349–1354.
- [18] Taskin H., Karavus, M., Ay, P., et al. Radionuclide concentrations in soil and lifetime cancer risk due to gamma radioactivity in Kirklareli, Turkey, *Journal of Environmental Radioactivity*, 2009, **100**, 49-53.
- [19] Küçükömeroğlu, B., Yeşilbağ, Y.O., Kurnaz, et al. Radiological characterization of Artvin and Ardahan provinces of Turkey, *Radiation Protection Dosimetry*, 2011, **145(4)**, 389–394.
- [20] Kurnaz, A., Küçükömeroğlu, B., Damla, N., et al. Radiological maps for Trabzon, Turkey, *Journal of Environmental Radioactivity*, 2011, **102**, 393-399.
- [21] Cengiz, G. B., Reşitoğlu, S. Determination of natural radioactivity levels in Kars City center, Turkey, *Journal of Nuclear Sciences*, 2014, **1**, 32-37.
- [22] Cengiz, G. B., İ. Çağlar. Determination of the Health Hazards and Life time Cancer Risk Due to Natural Radioactivity in Soil of Akyaka, Arpaçay and Susuz Areas of Kars, Turkey, *International Journal of Scientific & Engineering Research*, March 2016, **7(3)**, 619-626.
- [23] Selvasekarapandian S., R Sivakumar, NM Manikandan, et al. Natural radionuclide distribution in soils of Gudalore, India, *Applied Radiation and Isotopes* 2000, **52**, 299-306.
- [24] Y. Yang, X. Wu, Z. Jiang, et al. Radioactivity concentrations in soils of the Xiazhuang granite area China, *Appl. Radiat. Isot.*, 2005, **63**, 255–259.
- [25] Agbalagba, E. O, Avwiri, G.O, Chad-Umoreh, Y.E.  $\gamma$ -Spectroscopy measurement of natural radioactivity and assessment of radiation hazard indices in soil samples from oil fields environment of Delta State, Nigeria, *Journal of Environmental Radioactivity*, 2012, **109**, 64-70.
- [26] Daryoush Shahbazi-Gahrouei. Natural Background Radiation Dosimetry in the Highest Altitude Region of Iran, *Journal of Radiation Research*, 2003, **44**, 285-287.

	<b>SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ</b> SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE		
	e-ISSN: 2147-835X Dergi sayfası: <a href="http://www.saujs.sakarya.edu.tr">http://www.saujs.sakarya.edu.tr</a>		
	Geliş/Received 08-02-2017 Kabul/Accepted 31-10-2017	Doi 10.16984/saufenbilder.290819	

## Analysis of ejector expansion refrigeration cycle with two phase flow ejector

Candeniz Seçkin\*<sup>1</sup>

### ABSTRACT

The aim of this study is to determine the operational characteristics of an ejector expansion refrigeration cycle (EERC) working with refrigerant R134a. A constant-area two phase flow ejector at critical mode is modeled to determine the effect of condenser pressure ( $P_{cond}$ ) and evaporator pressure ( $P_{evap}$ ) on the performance parameters of EERC: ejector expansion factor (EEF) and coefficient of performance (COP). Additionally, since it is possible to use the EERC for different cooling requirements, variation of COP and EEF with  $Q_{evap}$  is also investigated. For this purpose, a simulation program is developed using EES software. The two-phase/compressible fluid flow in the ejector is analyzed accounting for real gas behavior of the refrigerant. Extensive details of mathematical modeling and applied computational procedure are also presented in the study.

**Anahtar Kelimeler:** Ejector, Ejector expansion refrigeration cycle, Constant-area ejector

### İki fazlı ejektör kullanan ejektörlü soğutma çevriminin analizi

### ÖZ

Bu çalışmanın amacı, R134a soğutucu akışkan ile çalışan bir ejektör genişleme soğutma çevriminin (EERC) çalışma karakteristiklerinin belirlenmesidir. Kritik modda çalışan, iki fazlı ve sabit alanlı bir ejektör, yoğunlaştırıcı basıncı ( $P_{cond}$ ) ve buharlaştırıcı basıncının ( $P_{evap}$ ), ejektör genişleme faktörü (EEF) ve performans katsayısı (COP) üzerindeki etkilerinin belirlenmesi için modellenmiştir. EERC'nin farklı soğutma yükü ihtiyaçlarında kullanılması mümkün olduğundan, COP ve EEF'nin soğutma kapasitesi ( $Q_{evap}$ )'ne bağlı değişimleri de incelenmiştir. Bu amaçla, EES programı kullanılarak bir simülasyon programı geliştirilmiştir. Ejektör içindeki iki fazlı/sıkıştırılabilir akış modellenirken soğutucunun gerçek gaz davranışı hesaba katılmıştır. Geliştirilen matematiksel model ve hesaplama prosedürü detayları ile sunulmuştur.

**Keywords:** Ejektör, Ejektörlü soğutma çevrimi, Sabit-alanlı ejektör

<sup>1</sup> Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Marmara University, Goztepe Campus, Istanbul 34722, Turkey  
 candeniz.seckin@marmara.edu.tr

## 1. INTRODUCTION

In classical vapor compression refrigeration cycle (VCRC, reversed Rankine cycle), one of the major reason of efficiency loss is the throttling loss in the expansion valve which is originated by the isenthalpic expansion of the refrigerant from the condensation pressure to the evaporation pressure of the cycle. One of the efficient ways of improving the efficiency is replacing the isenthalpic expansion valve of the classical refrigeration cycle by a device that operates closer to ideal isentropic expansion process. When an ejector is used as a substitute of the expansion valve in the refrigeration cycle, the expansion work lost during isenthalpic expansion process is recovered which means higher ejector outlet pressure, i.e., higher pressure at the compressor inlet. Hence, use of ejector in the refrigeration cycle reduces the power requirement of the compressor, and additionally, supplying the higher pressure refrigerant to the compressor also effectively increases the capacity of the cycle. As a result, replacement of expansion valve by an ejector is a reasonable and effective modification in refrigeration technology to reduce the energy consumption of the total refrigeration cycle and hence, to increase the efficiency of the cycle [1-3].

As a result of the above mentioned advantages, ejector expansion refrigeration cycles (EERC) have recently received considerable attention. The preliminary efforts of modeling EERC cycles are performed for single-phase working fluids. While most of the studies are performed for transcritical applications of high pressure fluids, i.e. carbon dioxide, later thermodynamic analyses showed that ejectors offer remarkable efficiency improvement in refrigeration systems working with low pressure refrigerants, as well. At low pressures (in subcritical region) the phase of the substance is saturated mixture while passing through the ejector and “two phase flow ejector” name is employed to emphasize the existence of two phase refrigerant in the ejector. A two-phase ejector performs expansion, mixing and compression of the refrigerant fluxes consecutively [1, 2]. However, approaches applied in mathematical modeling of a two-phase flow ejector to determine the design parameters and the operational conditions are significantly different than those of a single-phase flow application [4]. In this study, a detailed theoretical investigation of

using a two-phase flow ejector expansion device in a refrigeration cycle is presented.

In supersonic ejector applications, one of the most important operational parameters which has a significant effect on ejector performance is the entrainment ratio ( $w$ ). The physical meaning of  $w$  is ratio of mass flow rate of two streams (motive stream and secondary stream) in the ejector and detailed explanation is available in further sections of this study. To describe the ejector performance in terms of entrainment ratio, operational modes of the ejector can be divided into three modes: critical mode, sub-critical mode and back pressure mode [5-9]. Variation of entrainment ratio with back pressure of the ejector is shown in Fig. 1 when inlet pressure of the streams is constant. During critical mode operation, the motive and the secondary flows are both choked, and the entrainment ratio ( $w$ ) reaches a maximum value that remains constant. When the operation mode is the critical mode, back pressure of the ejector is low. At sub-critical mode of operation, only the motive flow is choked and the entrainment ratio is not constant but varies with the back pressure. At the back flow mode, the secondary flow is reversed and the entrainment ratio is less than zero. Munday and Bagster [9] reported the results of a secondary flow choking in the converging nozzle before mixing with the motive steam. The supersonic mixture with uniform pressure that obtained is compressed by a shock wave in the constant area mixing section before discharging to the outside of the diffuser. The ejector is supposed to operate at critical mode and refrigeration performance is determined to be optimal at critical mode. Eames et al. [10] reported their experimental and theoretical study of ejector refrigeration system. The maximum COP was obtained when the ejector was operated at critical mode. Huang et al. [5] proposed a 1-dimensional modeling procedure for a constant pressure ejector operating at critical mode with ideal gas assumption. It is obtained that the system reaches its maximum performance at critical mode. In this study, considered ejector in EERC is analysed at critical mode of operation.

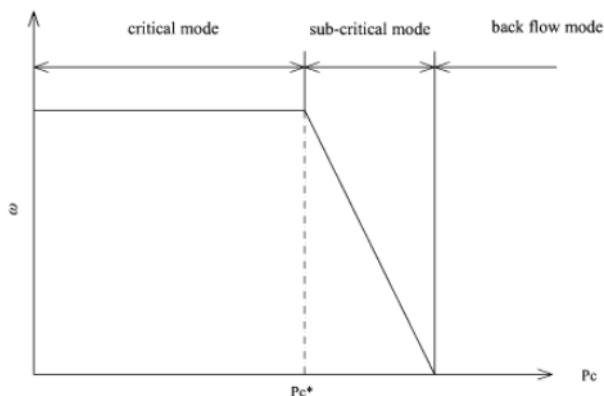


Figure 1. Operational modes of ejector

The first attempt of the two-phase ejector cycle application was performed by Gay [11]. This cycle has received the majority of the attention in two-phase ejector studies. Kemper et al. [12], Newton [13] and Newton [14] modified the Gay's cycle to have better cooling performance. One of the first theoretical analysis of EERC is performed by Kornhauser [15] and a 1-D, homogeneous equilibrium model with the assumption of constant pressure mixing for two-phase ejector is developed. The proposed model is broadly accepted and has been used extensively in theoretical works analysing two-phase ejectors. The ejector is two-phase and COP is determined for different refrigerants. Theoretical COP increase of 13, 21, 20, and 12 % is reported for refrigerants of R11, R12, R22 and ammonia, respectively, relative to classical VCRC. Domanski [16] investigated the performance of 38 different refrigerants by utilizing the model by Kornhauser [15] in a two-phase EERC. R218 is determined as the highest COP providing refrigerant with almost 60 % COP increase over classical VCRC operating under the same conditions. In this study, COP improvement of R12, R22, R32, R134a, propane, isobutane, and ammonia is found to be between 10 - 30 % theoretically. Nehdi et al. [17] reported that COP of the cooling cycle is possible to be improved by 22% with R141b and 20 % with R410A in a two-phase ejector EERC compared to VCRC. Experimental results for two phase ejector refrigeration cycle using R134a refrigerant are reported by Harrell and Kornhauser [18]. Another experimental study of two phase ejector cycle is performed by Nakagawa et al. [19] with the refrigerant of R12. They found that longer mixing section, lower entrainment ratio and smaller mixing diameter give higher results of ejector pressure lift (the ratio of pressure at the diffuser exit to that of the secondary nozzle inlet). Nakagawa and Tackeuchi [20] showed the results

of ejectors with different geometries and all working with R134a. It is stated that better ejector performance is provided when primary nozzle diverging length is longer. COP improvement of 10 % over a classical VCRC is determined for a standard two-phase ejector cycle. Experimental works which compare a two-phase EERC to a classical VCRC are conducted by Disawas and Wongwises [21] and Wongwises and Disawas [22] with refrigerant of R134a. COP improvements of about 5 % are reached. The effect of primary nozzle throat diameter on the cooling performance and efficiency of EERC with two-phase ejector is analysed experimentally by Chaiwongsa and Wongwises [23]. The cycle operates with R134a. It is found that the smaller the primary nozzle throat diameter is, the higher the cooling capacity and COP are. Chaiwongsa and Wongwises [24] experimentally determined that variation in primary nozzle outlet diameter does not result in considerable change in COP of the EERC. Khalil et al. [25] developed a mathematical model to design a constant pressure ejector and the remaining refrigeration cycle working with R134a. Seckin [26] performed a similar analysis for a ejector refrigeration cycle with a constant pressure ejector. Tashtoush et al. [27] selected ejector refrigeration cycle with refrigerant R134a as the basic cycle and investigated the performance of other refrigerants only at critical mode. Experimental results of refrigeration cycle with constant area ejector using R-134a refrigerant are also presented by Ersoy and Bilir Sag [28], Bilir Sag et al. [29] and Yapici et al. [30].

In this present study, effect of condenser pressure and evaporator pressure on the performance parameters of EERC: ejector expansion factor (EEF) and coefficient of performance (COP). Additionally, since it is possible to use the EERC for different cooling requirements, variation of COP and EEF with cooling capacity is also investigated. The analysis is performed for a constant-area type ejector. The ejector operates at critical mode, i.e. the primary and secondary flows are both choked and the entrainment is constant [25]. The considered EERC is modeled by using EES software (Engineering Equation Solver). The real gas thermodynamic properties of R134a are used to have more accurate results which are away from the analytical deviation occurs when ideal gas assumption is applied [31-33]. Normal shock takes place at the end of the constant area mixing chamber [25, 34, 35]. Modeling procedure has some common points with that of [25] but in this

present study, 1) the type of the ejector is constant-area ejector (not constant-pressure as it is in [25]) 2) design of the analysed ejector refrigeration cycle (EERC) is different and 3) thermodynamic properties of the fluid at critical conditions are determined by Henry and Fauske method (i.e. an iterative computational procedure conducted based on determining the maximum flow rate is not applied). The modeling procedure and design conditions in this study are also different from [34] and [35]. Extensive discussion of computational details and Henry and Fauske method is presented in further sections of this study.

## 2. EJECTOR EXPANSION REFRIGERATION CYCLE AND EJECTOR DESIGN

Schematic of considered EERC is seen in Fig. 2 with corresponding P-h diagram of the cycle. The main components of the EERC are: compressor, evaporator, condenser, ejector and separator. Ejector is the key component of EERC. The difference between EERC and VCRC is extra components of: two-phase flow ejector and separator chamber in the ejector expansion cycle. The refrigerant exits from ejector as saturated mixture and enters the separator. The separator is assumed to be 100% efficient and hence, the refrigerant is split into two parts perfectly: saturated vapor and saturated liquid parts. The saturated vapor refrigerant circulates the upper loop of the EERC (seen in Fig. 2). First, the refrigerant is compressed to a high pressure by the compressor. The phase of the refrigerant is superheated vapor at the compressor exit (state point 5). The superheated vapor refrigerant is condensed in the condenser (heat is discharged from the refrigerant to the surrounding medium through the condenser,  $Q_{cond}$ ). At the exit of the condenser (at the inlet of the ejector primary nozzle, state point 1 in Fig. 2) the phase of the refrigerant is saturated liquid and the pressure is condenser pressure. This flow is named “motive flow” which is sucked by the primary nozzle of the ejector. The saturated liquid part of the refrigerant at the separator exit (state point 6) leaves the separator and circulates the lower loop of the cycle in Fig. 2. The refrigerant is expanded in the expansion device (state point 7). Then the refrigerant is evaporated in the evaporator (heat is extracted from the cooled environment and is transferred to the refrigerant while passing through the evaporator,  $Q_{evap}$ ). At the exit of the evaporator

(at the inlet of the ejector secondary nozzle, state point 2 in Fig. 2), the phase of the refrigerant is saturated vapor and the pressure is evaporator pressure. This flow is named “secondary flow” which is sucked by the secondary nozzle of the ejector [36].

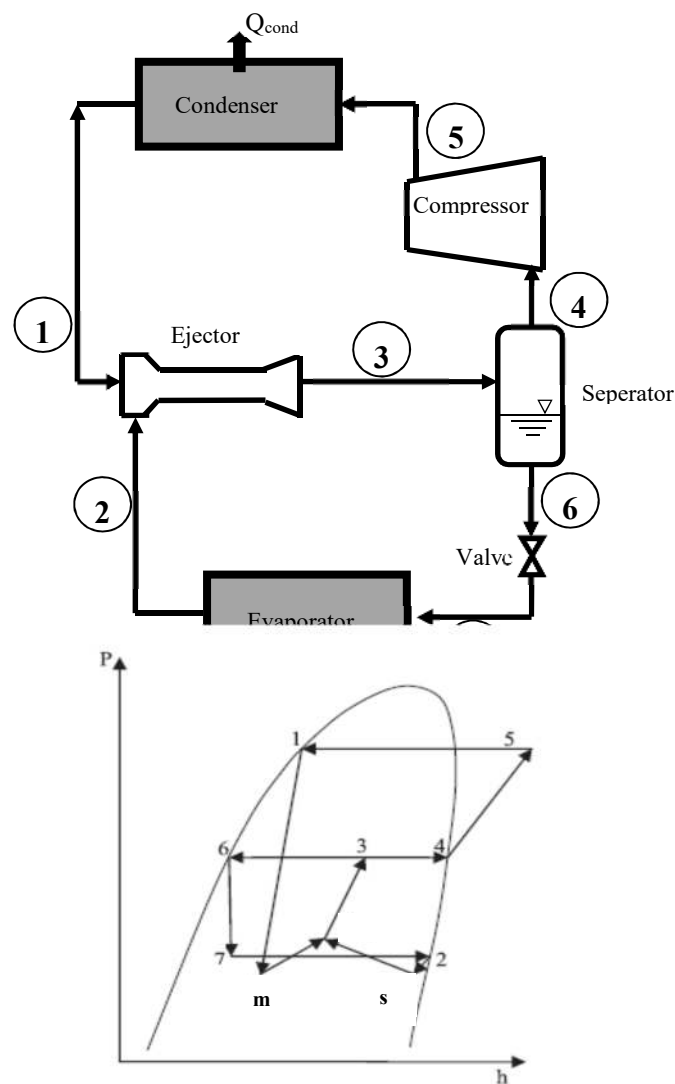


Figure 2. a) Schematic overview of EERC b) P-h diagram of EERC.

In a refrigeration cycle, the function of an integrated two-phase ejector is twofold: expansion of the primary stream fed from the condenser, and compression of the secondary stream drawn from the evaporator. Ejector is essentially composed of a primary nozzle (converging- diverging nozzle), secondary nozzle (converging only), constant area mixing section and diffuser (Fig. 3). Mostly encountered ejector designs can be categorized into two types based on the location of primary and secondary nozzle exits: “constant area ejector” and “constant pressure ejector”. In constant area type ejector design, the primary and secondary nozzle

exits are located at the beginning of the “constant area mixing chamber” of the ejector (Fig. 3). In the other type of the ejector, exits of the nozzles are located prior to the beginning of “constant area mixing chamber”. In both designs, the mixing process takes place inside the constant area mixing chamber [5, 36]. In this study, a constant area ejector is analyzed and mathematical modeling of the ejector is presented in details in the further sections.

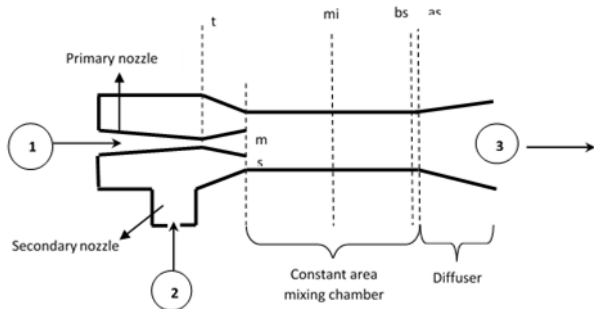


Figure 3. Constant area ejector design

Operational principle of constant area ejector is illustrated in Fig. 3. The high-pressure motive flow (state point 1) is expanded in the converging-diverging primary nozzle to the pressure  $P_m$  (at cross section  $m$  in Fig. 3) which is lower than the evaporator pressure ( $P_{evap}$ ). Due to the vacuum effect, which occurs at the exit of the primary nozzle for the secondary flow, the secondary flow is sucked into the ejector. The secondary flow is to be expanded through the secondary nozzle to the pressure  $P_s$  (at cross section  $s$  in Fig. 3) and then, both refrigerant streams are mixed in the “constant area mixing chamber” at constant pressure (cross section “mix” in Fig. 3). A normal shock wave takes place in the constant-area mixing chamber (specifically at the end of the constant area mixing chamber in this study, cross section “bs” in Fig. 3) and hence, velocity of the refrigerant decreases and the pressure increases where the normal shock occurs (at the cross section “as” in Fig. 3). In the diffuser, the pressure of the refrigerant increases further and the phase of the refrigerant is saturated mixture at the ejector exit (state point 3). An intermediate pressure is reached at the exit of the ejector ( $P_3$ ) which is between the motive and secondary stream pressures ( $P_1$  and  $P_2$ ) and is equal to separator pressure [35, 37].

### 3. MATHEMATICAL MODELING AND COMPUTATIONAL ANALYSIS

As it is stated above, the performance of the ejector is crucial for the performance of EERC since the

ejector recovers the expansion process losses and increases the inlet pressure of the compressor, i.e., the use of ejector in EERC increases the refrigeration system overall efficiency by reducing the power requirement of the compressor. As a result, understanding the operational mechanism of the ejector and modeling the ejector properly have the corresponding importance. Applied assumptions in mathematical modeling of the system are listed below [34, 38, 39]:

1. One-dimensional and steady state flow through the ejector.
2. Primary and secondary fluids are supplied at zero velocities (stagnation conditions) at state points (1) and (2). Also, velocity of compressed mixture at the exit of diffuser (state point 3 in Fig 2) is zero (stagnation condition).
3. Pressure is constant in the mixing process.
4. Friction losses are defined in terms of isentropic efficiencies in the nozzles and diffuser.
5. The design pressure at the primary nozzle exit is uniform (cross section “m” in Fig 3) and the secondary stream velocity reaches the speed of sound at this level (cross section “s” in Fig 3).
6. Critical-mode operation, i.e. the primary and secondary flows are both choked and the entrainment is constant.
7. Normal shock occurs at the end of the constant area mixing chamber.
8. The heat transfer between the fluid and ejector wall is neglected.
9. The gravitational force effect on the flow is neglected.
10. Within the condenser and evaporator, pressure and temperature are constant.

The mathematical representation of refrigerant flow inside the ejector and also in different components of EERC is complex. Additional complexity occurs when two-phases are present in the flow. In this study, to determine the critical properties of the two-phase flow, Henry and Fauske method [40] is applied and details are given in the following sections. It should be noticed that Henry and Fauske [40] used experimental data of refrigerant R744 to validate their model and this renders the model credible. In order to eliminate the analytical error induced by the ideal gas assumption when the ejector issued with refrigerants, the thermodynamics properties of real gases were used [31, 32, 33] to apply mass,



momentum, and energy conservation principles. Below, governing equations are derived by applying the conservation of mass, energy and momentum principles to each part of the ejector to determine the main dimensions and performance characteristics of EERC. Added to this, thermodynamic analysis of the other components of the EERC is also presented.

### 3.1. Primary Nozzle

Specific enthalpy of the motive stream at the primary nozzle exit ( $h_m$ ) is calculated as follows based on the isentropic efficiency of nozzle:

$$h_m = h_1 (1 - \eta_p) + \eta_p h_{m,is} \quad (1)$$

$$h_{m,is} = f(P_m, s_1) \quad (2)$$

where  $\eta_p$  is the primary nozzle isentropic efficiency,  $h_{p,is}$  is the specific enthalpy of the motive stream at the end of the isentropic expansion process in the primary nozzle,  $h_1$  is the specific enthalpy of the motive stream at the nozzle inlet,  $P_m$  is the motive stream pressure at the primary nozzle exit,  $s_1$  is the specific entropy of the motive stream at the nozzle inlet.

Applying the conservation of energy principle between primary nozzle inlet and outlet, following equation is obtained, where  $V_m$  is the velocity of the motive stream at the primary nozzle exit:

$$V_m = \sqrt{2(h_1 - h_m)} \quad (3)$$

Based on the conservation of mass equation, the following equation is obtained for the primary nozzle:

$$m_1 = \left( \frac{1}{1+w} \right) m_{tot} = \frac{V_m A_m}{v_m} \quad (4)$$

$$v_m = f(P_m, h_m) \quad (5)$$

where  $w$  is the entrainment ratio which is the ratio of the secondary stream mass flow rate ( $m_2$ ) to the motive stream mass flow rate ( $m_1$ ),  $m_{tot}$  is the total mass flow rate of the refrigerant ( $m_1+m_2$ ),  $A_m$  and  $v_m$  are the cross-sectional area and the specific volume at the primary nozzle exit, respectively.

### 3.2. Secondary Nozzle

In a real ejector, the secondary nozzle is a chamber through which secondary stream is transferred to constant area mixing chamber due to the pressure difference at the exit. However, in ejector modeling studies (presented earlier), the secondary

stream is modeled in such a manner so that expansion of the secondary flow occurs in a converging nozzle (which is called secondary nozzle) [39].

At the nozzle outlet (cross-section  $m$  and  $s$ ), the motive stream pressure becomes lower than secondary stream pressure and secondary stream is transferred to the constant area mixing section by means of the pressure difference between primary and secondary streams pressures ( $P_m$  and  $P_s$ ). It is assumed that the secondary fluid leaves the secondary nozzle at critical pressure, i.e.,  $Ma_s = 1$  [25, 38]. Critical properties of the secondary stream are determined by applying Henry and Fauske method. Details of the method are presented further.

Specific enthalpy of the secondary stream at the secondary nozzle exit ( $h_s$ ) is calculated as follows based on the isentropic efficiency of nozzle:

$$h_s = h_2 (1 - \eta_s) + \eta_s h_{s,is} \quad (6)$$

$$h_{s,is} = f(P_s, s_2) \quad (7)$$

where  $\eta_s$  is the secondary nozzle isentropic efficiency,  $h_{s,is}$  is the specific enthalpy of the secondary stream at the end of the isentropic expansion process in the secondary nozzle,  $h_2$  is the specific enthalpy of the secondary stream at the nozzle inlet,  $P_s$  is the secondary stream pressure at the secondary nozzle exit,  $s_2$  is the specific entropy of the secondary stream at the nozzle inlet.

Applying the conservation of energy principle between secondary nozzle inlet and outlet, following equation is obtained, where  $V_s$  is the velocity of the secondary stream at the secondary nozzle exit:

$$V_s = \sqrt{2(h_2 - h_s)} \quad (8)$$

Based on the conservation of mass equation, the following equation is obtained for the secondary nozzle:

$$m_2 = \left( \frac{w}{1+w} \right) m_{tot} = \frac{V_s A_s}{v_s} \quad (9)$$

$$v_s = f(P_s, h_s) \quad (10)$$

$$x_s = f(P_s, h_s) \quad (11)$$

where  $x_s$  is the quality of secondary stream at nozzle exit,  $A_s$  and  $v_s$  are the cross-sectional area and the specific volume at the secondary nozzle exit, respectively.

### 3.3. Constant Area Mixing Chamber

The constant area mixing chamber starts from the exits of the primary nozzle and the secondary nozzle to the inlet of diffuser section (between cross-section “m+s” and “as” in Figure 3). To model and simulate the constant area mixing chamber, below listed assumptions are applied:

- At the inlet plane (m), the motive stream has the velocity of  $V_m$ , pressure of  $P_m$ , and occupies the cross-sectional area  $A_m$ .
- At the inlet plane (s), the secondary stream has the velocity of  $V_s$ , pressure of  $P_s$ , and occupies the cross-sectional area  $A_s$ .
- At the cross section (mix), the flow becomes uniform and has the velocity of  $V_{mix}$  and pressure of  $P_{mix}$ .
- A constant pressure mixing process occurs between the motive stream and secondary stream (between cross-sections (m+s) – (mix) in Fig. 3).
- Normal shock occurs at the exit of the constant area mixing chamber. The cross sectional area is  $A_{bs}$  just before the shock and  $A_{as}$  after the shock.

$$A_{bs} = A_{as} = A_s + A_m \quad (12)$$

Conservation of mass, momentum and energy equations for the flow “before shock” (at the cross-section “bs” in Fig. 3) are developed and presented between Eq. (13)-(15):

$$m_{tot} = \frac{V_{bs} A_{bs}}{v_{bs}} \quad (13)$$

where  $V_{bs}$  and  $v_{bs}$  are velocity and specific volume of the refrigerant at cross-section “bs” in Fig. 3, respectively.

Conservation of momentum equation:

$$P_{bs} A_{bs} + m_{tot} V_{bs} = \varphi_m (P_m A_m + m_1 V_m + P_s A_s + m_2 V_s) = P_{bs} A_{bs} + \frac{A_{bs} V_{bs}^2}{v_{bs}} = \varphi_m \left( P_m A_m + \frac{A_m V_m^2}{v_m} + P_s A_s + \frac{A_s V_s^2}{v_s} \right) \quad (14)$$

where  $P_{bs}$  is the pressure of the mixed flow at the end of the constant area mixing section (before shock),  $\varphi_m$  is the coefficient accounting for the frictional loss [5, 41].

Under the assumption of  $P_{bs}$  is known, inserting  $A_{bs}$  and  $m_{tot}$  into the Eq. (14),  $V_{bs}$  is possible to be determined. Using  $V_{bs}$  in Eq. 13,  $v_{bs}$  is also obtainable.

Conservation of energy equation:

$$m_{tot} \left[ h_{bs} + \frac{V_{bs}^2}{2} \right] = m_1 \left[ h_m + \frac{V_m^2}{2} \right] + m_2 \left[ h_s + \frac{V_s^2}{2} \right] \quad (15)$$

Inserting  $V_{bs}$  into Eq. (15),  $h_{bs}$  (specific entropy of the refrigerant before shock) can be determined. Then,

$$P_{bs} = f(h_{bs}, v_{bs}) \quad (16)$$

$$x_{bs} = f(P_{bs}, h_{bs}) \quad (17)$$

Determined  $v_{bs}$  and  $h_{bs}$  must comply with the thermodynamic relation presented in Eq. (16). In Eq. (17),  $x_{bs}$  is the quality of the refrigerant if exists.

The ejector is designed in such a manner so that normal shock takes place at the end of constant area mixing chamber, i.e.,  $Ma=1$  at the cross-section “bs” in Fig. 3. If the phase of the substance is saturated mixture, Henry and Fauske method is applied to determine the fluid properties before shock. If the phase is superheated vapor, below procedure is applied:

$$Ma=1 = \frac{V_{bs}}{C_{bs}} \quad (18)$$

$$C_{bs} = f(P_{bs}, h_{bs}) \quad (19)$$

where  $C_{bs}$  is the speed of sound at cross-section “bs” (before shock). Pressure of the mixed refrigerant before the shock wave occurs ( $P_{bs}$ ) is iterated until Mach number at the mixed section reaches unity (Eq. (18)).

In Fig. 3, cross-section “as” represents the flow after the shock occurs. Equations of mass, momentum and energy conservation principles as well as entropy balance before and after the normal shock are applied in below equations between cross-sections “bs” and “as” [42]. In the equations,  $A_{as}$ ,  $P_{as}$ ,  $V_{as}$ ,  $v_{as}$ ,  $h_{as}$  and  $s_{as}$  are area, pressure, velocity, specific volume, specific enthalpy and specific entropy at the cross-section “as” in Fig. 3, respectively.

$$A_{bs} = A_{as} \quad (20)$$

Conservation of mass equation:

$$m_{bs} = m_{as} \Rightarrow \frac{A_{bs} V_{bs}}{v_{bs}} = \frac{A_{as} V_{as}}{v_{as}} \Rightarrow v_{as} = \frac{V_{as} v_{bs}}{V_{bs}} \quad (21)$$

Conservation of momentum equation:

$$P_{bs} A_{bs} + m_{tot} V_{bs} = P_{as} A_{as} + m_{tot} V_{as}$$

$$\Rightarrow V_{as} = \frac{(P_{bs} - P_{as}) A_{as}}{m_{tot}} + V_{bs} \quad (22)$$

Conservation of energy equation:

$$h_{bs} + \frac{V_{bs}^2}{2} = h_{as} + \frac{V_{as}^2}{2} \quad (23)$$

$$P_{as} = f(v_{as}, h_{as}) \quad (24)$$

$$s_{as} = f(P_{as}, h_{as}) \quad (25)$$

$$s_{as} > s_{bs} \quad (26)$$

### 3.4. Diffuser

Specific enthalpy at the diffuser exit ( $h_3$ ) can be obtained by applying conservation of energy equation:

$$m_{tot} h_3 = m_1 h_1 + m_2 h_2 \quad (27)$$

Another way to determine  $h_3$  is to be introduced by using diffuser isentropic efficiency ( $\eta_d$ ) as presented below:

$$\eta_d = \frac{h_{3,is} - h_{as}}{h_3 - h_{as}} \quad (28)$$

$$h_{3,is} = f(P_3, s_{as}) \quad (29)$$

where  $h_{3,is}$  is the specific enthalpy at the end of an isentropic process in the diffuser,  $P_3$  is the pressure at the exit of the diffuser and  $s_{as}$  is the specific entropy at the diffuser inlet (after shock).

The diffuser outlet quality ( $x_3$ ) is obtained from thermodynamic property relation:

$$x_3 = f(P_3, h_3) \quad (30)$$

In Eq. (31), the relation between the entrainment ratio ( $w$ ) and the quality of the refrigerant at the ejector outlet ( $x_3$ ) is presented. To realize the considered refrigeration cycle, Eq. (31) must be satisfied.

$$x_d (1 + w) = 1 \quad (31)$$

### 3.5. Determination of Critical Flow Properties - Henry and Fauske Method

As stated in earlier sections, in this present study, a constant area ejector is analysed under the critical operation mode conditions, i.e., the primary and secondary flows are both choked and the entrainment is constant. Considered ejector is a two phase flow ejector, hence, at the cross

section “t” in the motive nozzle and at the cross section “s” in the secondary nozzle (Fig. 3), the flows are two-phase critical flows. In this study, diameters of the ejector and thermodynamic properties of two-phase refrigerant at critical conditions are determined by using empirical flow model proposed by Henry and Fauske [40]. Henry and Fauske [40] made credible assumptions to mathematically express the critical pressure ratio as a function of the input pressure and quality of the refrigerant. It must be underlined that the model is validated by experiments performed with R744 refrigerator in [40] and this is the substantial reason to use their model in this study. The obtained results from the model showed good agreement with the experimental data. In the literature, Henry- Fauske model is used in different studies [21, 22, 24, 43- 46].

The formulas introduced by Henry and Fauske (1971) [40] to determine the critical mass flux ( $G_c$ , mass flow rate per unit cross-sectional area at critical cross section) are presented below, in Eq. (33) and (34).  $G_c$  is to be calculated by simultaneous solving of below equations [40]. Mathematical definition of  $G_c$  is presented in Eq. (32):

$$G_c = \frac{m}{A} \quad (32)$$

$$G_c^2 = \left[ \frac{x_0 v_{g,t}}{n P_t} + (v_{g,t} - v_{f,0}) \left\{ \frac{(1-x_0)N}{s_{g,t} - s_{f,t}} \frac{ds_{f,t}}{dP_t} - \frac{x_0 c_{g,t,p} (1/n - 1/\gamma)}{P_t (s_{g,0} - s_{f,0})} \right\} \right]^{-1} \quad (33)$$

$$(1-x_0) v_{f,0} (P_0 - P_t) + \frac{x_0 \gamma}{\gamma-1} (P_0 v_{g,0} - P_t v_{g,t}) = \frac{[(1-x_0) v_{f,0} + x_0 v_{g,t}]^2}{2} G_c^2 \quad (34)$$

where  $x_0$  is the quality at the inlet of the flux,  $P_t$  is the throat pressure,  $P_0$  is the inlet pressure,  $v_{g,t}$  is the specific volume of saturated vapour at the throat pressure,  $v_{g,0}$  is the specific volume of saturated vapour at the inlet pressure,  $v_{f,0}$  is the specific volume of saturated liquid at the inlet pressure,  $s_{f,t}$  is the specific entropy of saturated liquid at the throat pressure,  $s_{f,0}$  is the specific entropy of saturated liquid at the inlet pressure,  $s_{g,t}$  is the specific entropy of saturated vapour at the throat pressure,  $s_{g,0}$  is the specific entropy of saturated vapour at the inlet pressure,  $c_{g,t,p}$  is the constant pressure specific heat of the saturated vapour at the throat pressure.  $N$  is the partial phase change at the throat and is determined experimentally as presented in Eq. (35).  $n$  and  $\gamma$

are coefficients which are presented in Eq. (36) and (37), respectively.

$$N = \left\{ \begin{array}{ll} x_t / 0.14 & 0 < x_t < 0.14 \\ 1 & x_t > 0.14 \end{array} \right\} \quad (35)$$

$n$  [40] and  $\gamma$  [47] are computed based on below equations:

$$n = \frac{(1 - x_t) (c_{f,t,p} / c_{g,t,p}) + 1}{(1 - x_t) (c_{f,t,p} / c_{g,t,p}) + 1 / \gamma} \quad (36)$$

$$\gamma = \frac{c_{0,p}}{c_{0,v}} \quad (37)$$

where  $x_t$  is the quality at the throat,  $c_{f,t,p}$  and  $c_{g,t,p}$  are the constant pressure specific heat of the saturated liquid and saturated vapour at the throat pressure, respectively.  $c_{0,p}$  is the constant pressure specific heat of the refrigerant when  $x=x_0$  and  $P=P_t$ .  $c_{0,v}$  is the constant volume specific heat of the refrigerant when  $x=x_0$  and  $P=P_t$ .

### 3.5.1. Primary Nozzle Throat

The input pressure to the primary nozzle ( $P_0$  in Eq. (34)) is the pressure at state point 1 in Fig 3 ( $P_1$ , condenser pressure) and the quality ( $x_0$ ) is zero since the refrigerant leaves the condenser at saturated liquid state. For the special case of primary nozzle, mathematical equivalents which are inserted into Eq. (33) and (34) are presented between Eq. (38) – (40). Eq. (38)-(40) are substituted into Eq. (34) and Eq. (41) is obtained.  $G_{c,m}$  is determined by Eq. (41) where  $G_{m,c}$  is the critical mass flow at the primary nozzle throat and  $P_{t,m}$  is the motive stream pressure at the primary nozzle throat.

$$x_0 = x_1 = 0 \quad (38)$$

$$P_0 = P_1 \quad (39)$$

$$v_{f,0} = v_1 \quad (40)$$

$$\left[ \frac{P_{t,m}}{P_0} \right] = 1 - \frac{v_{f,0} G_{c,m}^2}{2 P_0} \quad (41)$$

Cross sectional area of primary nozzle throat ( $A_{t,m}$ ) can be determined as:

$$G_{c,m} = \frac{m_1}{A_{t,m}} \Rightarrow A_{t,m} = \frac{m_1}{G_{c,m}} \quad (42)$$

Using the definition of primary nozzle's isentropic efficiency ( $\eta_p$ ), the specific enthalpy of the primary fluid at the nozzle throat ( $h_{t,m}$ ) is obtained by the following:

$$h_{t,m} = h_1 (1 - \eta_p) + \eta_p h_{t,m,is} \quad (43)$$

$$h_{t,m,is} = f(P_{t,m}, s_1) \quad (44)$$

where  $\eta_p$  is the primary nozzle isentropic efficiency,  $h_{t,m,is}$  is the specific enthalpy of the motive stream at the throat of the primary nozzle at the end of an isentropic expansion process,  $h_1$  and  $s_1$  are the specific enthalpy and specific entropy of the motive stream at the nozzle inlet, respectively.

Velocity of the motive stream at the primary nozzle throat ( $V_{t,m}$ ) is determined by Eq. (45) based on conservation of energy principle:

$$V_{t,m} = \sqrt{2 (h_1 - h_{t,m})} \quad (45)$$

According to the conservation of mass principle, it is required that below equations hold true at the throat of the primary nozzle where  $v_{t,m}$  is the specific volume of the motive stream at the throat of the nozzle.

$$m_1 = \left( \frac{1}{1 + w} \right) m_{tot} = \frac{V_{t,m} A_{t,m}}{v_{t,m}} \Rightarrow \quad (46)$$

$$v_{t,m} = \frac{V_{t,m} A_{t,m}}{m_1}$$

$$P_{t,m} = f(v_{t,m}, h_{t,m}) \quad (47)$$

### 3.5.2. Secondary Nozzle Exit

As it is stated above, the secondary stream leaves the secondary nozzle at critical pressure. Application of Henry and Fauske method to the special case of secondary nozzle exit (Fig. 3) is presented below between Eq. (48 - 55) where  $G_{s,c}$  is the critical mass flow at the secondary nozzle exit.

For secondary flow, quality of the refrigerant ( $x_0$ ) and pressure ( $P_0$ ) at the inlet are equal to the quality and pressure at state point 2 (Fig 3) as mathematically expressed in Eq. (49) and (50).

$$G_{c,s} = \frac{m_2}{A_s} \quad (48)$$

$$x_0 = x_2 = 1 \quad (49)$$

$$P_0 = P_2 \quad (50)$$

Inserting Eq. (35) into Eq. (32) gives:

$$n = \gamma \quad (51)$$

Based on Eq. (35) and Eq. (36), Eq. (28) becomes:

$$G_{c,s}^2 = \left[ \frac{v_{g,t}}{n P_t} \right]^{-1} \quad (52)$$

In Eq. (52),  $P_t$  is the throat pressure which refers to the secondary nozzle exit pressure ( $P_s$ ) for considered special case.

In Henry and Fauske method, expansion process is assumed to be isentropic [40]. Inserting Eq. (52) into Eq. (34) and applying isentropic process assumption, Eq. (34) can be written as Eq. (53).

$$[v_{g,t}]_s^{\gamma-1} = [v_{g,0}]_s^{\gamma-1} \left[ (\gamma-1) \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{\gamma-1} \right) \right] \quad (53)$$

where  $[v_{g,0}]_s$  is the specific volume of saturated vapor at the secondary nozzle inlet pressure which is equal to  $v_2$  (Eq. (54)).  $[v_{g,t}]_s$  is the specific volume of the saturated vapor at the throat of the secondary nozzle which is the exit of the nozzle.

$$[v_{g,0}]_s = v_2 \quad (54)$$

After determination of  $[v_{g,t}]_s$ , throat pressure ( $P_s$ ) is determined by Eq. (55).

$$P_s = f(v = [v_{g,t}]_s, x = 1) \quad (55)$$

After determination of  $P_s$ , computation between Eq. (6)-(10) applied to determine  $A_s$ .

An alternative way of determining  $A_s$  is inserting  $P_s$  into Eq. (52) to determine  $G_{c,s}$  and substituting  $G_{c,s}$  into Eq. (48). The deviation of  $A_s$  which is determined by applying the computational procedure between Eq. (48)-(55) and by this alternative way is checked and it is seen that deviation is strongly negligible.

### 3.6. Separator, Compressor and Evaporator

The saturated mixture refrigerant leaves the ejector, and is split into saturated liquid and saturated vapour parts in the separator. The separator is 100% efficient. Then,

$$h_4 = f(P_3, x_4 = 1) \quad (56)$$

$$h_6 = f(P_3, x_6 = 0) \quad (57)$$

Applying conservation of energy principle to the expansion valve, below equation is obtained:

$$h_6 = h_7 \quad (58)$$

where  $h_4$ ,  $h_6$  and  $h_7$  are specific enthalpy of the refrigerant at state point 4, 6 and 7 in Fig 2, respectively.  $x_4$  and  $x_6$  are quality of the refrigerant at the corresponding state points of EERC in Fig. 2.

Cooling capacity of the cycle (the rate of heat removal from the cold space through the evaporator,  $\dot{Q}_{\text{evap}}$ ) is derived by the below equation:

$$\dot{Q}_{\text{evap}} = \dot{m}_2 (h_2 - h_7) \quad (59)$$

Saturated vapour refrigerant exits from the separator and is compressed in the compressor. Isentropic efficiency of the compressor ( $\eta_{\text{cp}}$ ) can be computed as follows [48]:

$$\eta_{\text{cp}} = 0.874 - 0.0135 \left( \frac{P_5}{P_4} \right) \quad (60)$$

$$P_3 = P_4 = P_6 \quad (61)$$

$$P_5 = P_1 \quad (62)$$

Using the isentropic efficiency of the compressor, the actual enthalpy at the compressor outlet ( $h_5$ ) can be found by:

$$\eta_{\text{cp}} = \frac{h_{5,\text{is}} - h_4}{h_5 - h_4} \quad (63)$$

$$s_4 = f(P_4, x_4 = 1) \quad (64)$$

$$h_{5,\text{is}} = f(P_5, s_4) \quad (65)$$

$h_{5,\text{is}}$  is the specific enthalpy at the end of the isentropic process in the compressor,  $P_3$ ,  $P_4$  and  $P_5$  are pressure at the state points 3, 4 and 5, respectively.  $s_4$  is the specific enthalpy at the point 4 (Fig 2).

Then, power consumption of the compressor ( $\dot{W}_{\text{cp}}$ ) is determined as follows:

$$\dot{W}_{\text{cp}} = \dot{m}_1 (h_5 - h_4) \quad (66)$$

Definition of COP is presented in Eq. (67). As it is seen in the mathematical definition, COP is a direct measure of cooling performance of the refrigeration cycle. The main function of the ejector in the refrigeration cycle is increasing the pressure of the refrigerant as high as possible to supply the high-pressure refrigerant to the compressor and to decrease the power consumption of the cycle. High pressure refrigerant at the compressor inlet (ejector outlet)

is the primary advantage of the EERC over VCRC. Ejector expansion factor (EEF) is a dimensionless parameter which indicates the difference between the pressure at the inlet of the primary nozzle and the pressure at the exit of the ejector (Eq. (68)). EEF is a significant factor depicting the ejector performance. Cooling capacity is a direct measure of the refrigeration function of the cycle and its computation is presented in Eq. (59).

$$\text{COP} = \frac{\dot{Q}_{\text{evap}}}{\dot{W}_{\text{cp}}} \quad (67)$$

$$\text{EEF} = \frac{P_3}{P_1} \quad (68)$$

The simulation of EERC is carried out by writing a computer program in EES (Engineering Equation Solver) to apply the mathematical model presented above. The flow chart of the mathematical 1-D model is shown in Fig. 4. The refrigerant thermodynamic properties, available in the EES data bank, are incorporated into the program. The program runs with a given set of the input values, including: isentropic efficiencies of the nozzles, diffuser isentropic efficiency, total mass flow rate, evaporator and condenser pressures.

## 4. RESULTS AND DISCUSSION

Considering the cooling system presented in Fig. 2, external parameters which are independent from internal operational characteristics of the refrigeration system (EERC) are: type of the refrigerant, temperature and pressure of the condenser, temperature and pressure of the

evaporator and efficiencies of ejector parts (primary nozzle efficiency, secondary nozzle efficiency and diffuser efficiency). It is also possible to analyze the effect of different system parameters (such as: ejector dimensions, entrainment ratio, etc.) on the performance of the EERC but these system parameters are already a function of above listed external parameters. Thereby, in this present study, a constant-area two phase flow ejector at critical mode is simulated to evaluate the effect of condenser and evaporator pressure on the characteristic performance parameters of: ejector expansion factor (EEF) and coefficient of performance (COP) in the ejector expansion refrigeration system (EERC) working with R134a. Additionally, since it is possible to use the EERC cycle for different cooling requirements, variation of COP and EEF with  $\dot{Q}_{\text{evap}}$  is investigated.

### 4.1. Effect of Evaporator Pressure

In Fig. 5, COP and compressor power consumption of the refrigeration cycle ( $\dot{W}_{\text{cp}}$ ) with respect to variation of evaporator pressure ( $P_{\text{evap}}$ ) is seen for constant condenser pressure of 1.8 MPa.

Additionally, variation of EEF and  $\dot{W}_{\text{cp}}$  of the refrigeration cycle with evaporator pressure ( $P_{\text{evap}}$ ) is reported in Fig. 6. In the analysis, primary nozzle isentropic efficiency ( $\eta_p$ ), secondary nozzle isentropic efficiency ( $\eta_s$ ) and diffuser isentropic efficiency ( $\eta_d$ ) are taken to be 0.9. The cooling capacity ( $\dot{Q}_{\text{evap}}$ ) of the refrigeration cycle is kept constant at 17 kW. The range of evaporator pressure is 240-490 kPa.

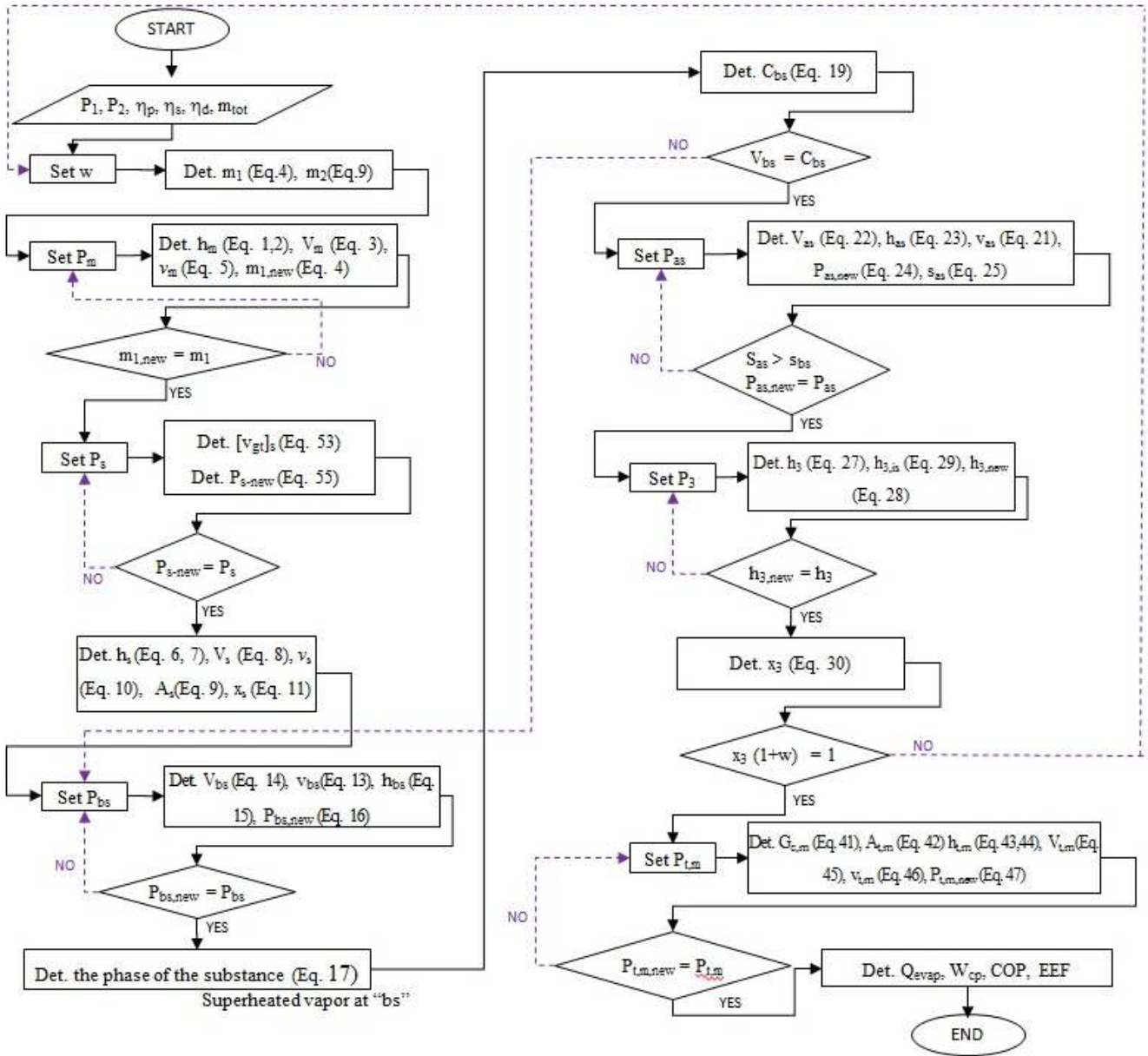


Figure 4. Flowchart of simulation program for EERC with constant area ejector (Det. = determine).

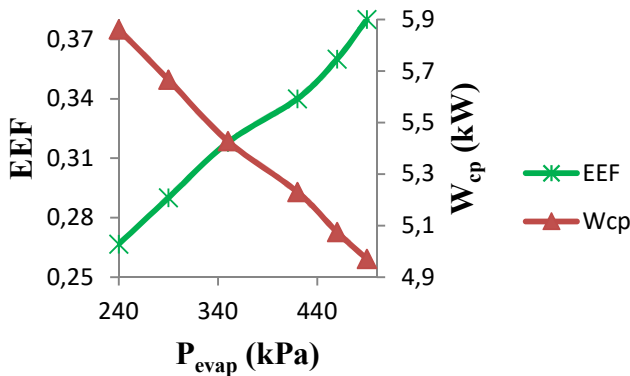


Figure 5. Variation of EEF and  $\dot{W}_{cp}$  with evaporator pressure ( $P_{evap}$ ).

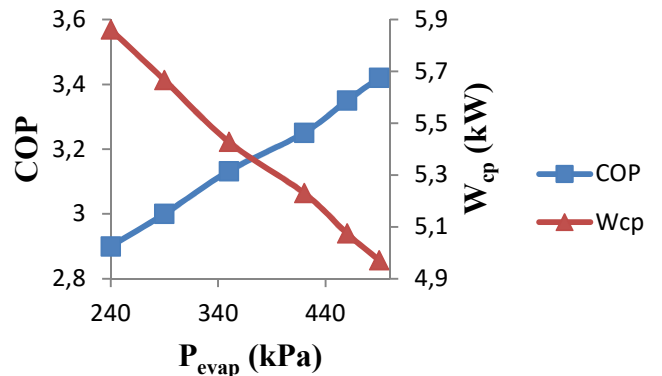


Figure 6. Variation of COP and  $\dot{W}_{cp}$  with evaporator pressure ( $P_{evap}$ ).

As seen in Fig. 5, EEF of the ejector is increasing parallel with increase in  $P_{evap}$ . Since  $P_1$  is constant, according to the definition of EEF (Eq. (68)), it is

inferred that ejector exit pressure ( $P_3$ ) increases with increasing  $P_{evap}$ . This is attributed to the effect of increase in  $P_s$  at the secondary nozzle exit as  $P_{evap}$  increases. Increasing  $P_3$  results in increasing  $P_6$  (based on Eq. (61)) and  $h_6$ . Since  $h_6$  is equal to  $h_7$  (Eq. (58)), cooling capacity ( $\dot{Q}_{evap}$ ) gets lower with increasing  $P_3$ , based on Eq. (59). In order to compensate this effect and to keep the  $\dot{Q}_{evap}$  constant, it is required to increase the secondary stream mass flow rate ( $m_2$ ) as  $P_{evap}$  gets higher. In summary, as  $P_{evap}$  increases, increase in  $m_2$  and  $P_3$  values with accompanying increase of EEF is observed.

To express the above mentioned operational characteristics of the system, it could be remarked that the mass flow rate through nozzle is driven by the pressure difference through the nozzle. As  $P_{evap}$  increases at constant condenser pressure ( $P_{cond}$ ), secondary nozzle back pressure ( $P_s$ ) increases but rate of increase is lower than that of  $P_{evap}$ . Due to higher pressure difference across the nozzle ( $P_2 - P_s$ ), secondary stream mass flow rate ( $m_2$ ) increases with increasing  $P_{evap}$ . Therefore, for constant  $m_{tot}$ , the motive stream mass flow rate ( $m_1$ ) reduces with increasing  $P_{evap}$ .

In Fig. 6, variation of COP and compressor power consumption ( $\dot{W}_{cp}$ ) with increasing  $P_{evap}$  is shown. It is seen that response of COP to increasing  $P_{evap}$  is similar to that of EEF, i.e., COP increases with increasing  $P_{evap}$ . Based on Eq. (67), COP is directly associated with  $\dot{W}_{cp}$ . Due to the aforementioned system characteristics of: decreasing motive stream mass flow rate ( $m_1$ , mass flow rate of the refrigerant which enters into the compressor) and increasing ejector exit pressure ( $P_4 = P_3$ , compressor inlet pressure) as  $P_{evap}$  increases, it is expected to see decreasing  $\dot{W}_{cp}$  as seen in Fig. 5 and Fig. 6.

In conclusion, for the case of constant  $\dot{Q}_{evap}$ , increasing  $P_{evap}$  results in EEF and COP increase and  $\dot{W}_{cp}$  reduction for considered EERC.

#### 4.2. Effect of Condenser Pressure

In Fig. 7, COP and compressor power consumption of the refrigeration cycle ( $\dot{W}_{cp}$ ) with respect to variation of condenser pressure ( $P_{cond}$ ) is

seen for constant evaporator pressure of 415 kPa.

Additionally, variation of EEF and  $\dot{W}_{cp}$  of the refrigeration cycle with evaporator pressure ( $P_{evap}$ ) is reported in Fig. 8. In the analysis, primary nozzle isentropic efficiency ( $\eta_p$ ), secondary nozzle isentropic efficiency ( $\eta_s$ ) and diffuser isentropic efficiency ( $\eta_d$ ) are taken to be 0.9. The cooling capacity ( $\dot{Q}_{evap}$ ) of the refrigeration cycle is kept constant at 17 kW. The range of condenser pressure is 1.3 - 2.1 MPa.

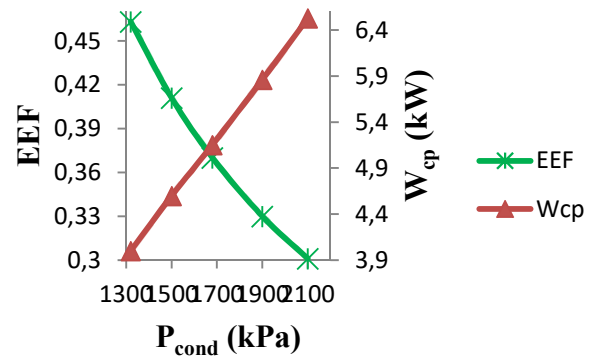


Figure 7. Variation of EEF and  $\dot{W}_{cp}$  with condenser pressure ( $P_{cond}$ ).

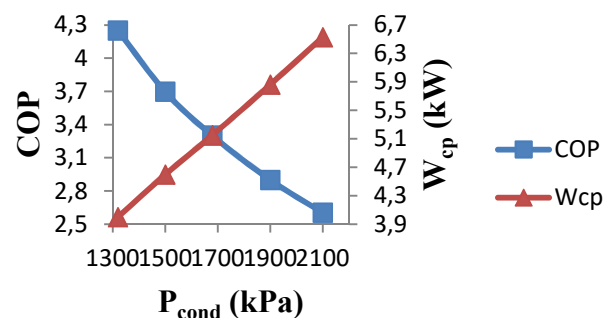


Figure 8. Variation of COP and  $\dot{W}_{cp}$  with condenser pressure ( $P_{cond}$ ).

In Fig. 7, reduction of EEF with increasing condenser pressure ( $P_{cond}$ ) is seen. As  $P_{cond}$  increases at constant evaporator pressure, primary nozzle back pressure ( $P_m$ ) increases. Increase in  $P_m$  causes increase in resulting  $P_3$  pressures. But the rate of increase in  $P_m$  and  $P_3$  is lower than that of  $P_{cond}$ . As a result, EEF values gets lower as  $P_{cond}$  increases based on Eq. (68). Another result is: pressure difference of ( $P_1 - P_m$ ) increases as  $P_{cond}$  gets higher. Since the mass flow rate through nozzle is driven by the pressure difference ( $P_1 - P_m$ ), motive stream mass flow rate ( $m_1$ ) increases with increasing  $P_{cond}$ .



The reasons of cooling capacity ( $\dot{Q}_{\text{evap}}$ ) decrease with increasing  $P_3$  are stated above. In order to keep the  $\dot{Q}_{\text{evap}}$  constant, it is required to increase also the secondary stream mass flow rate ( $m_2$ ).

It is seen from Fig. 7 and Fig. 8 that compressor power consumption ( $\dot{W}_{\text{cp}}$ ) increases with increase in  $P_{\text{cond}}$ . As it is mentioned above, reduction of  $\dot{W}_{\text{cp}}$  can be performed by two concurring factors: increase in  $P_3$  and decrease in  $m_1$ . But, despite the presence of increasing  $P_3$  values, increase of  $m_1$  is the prevailing factor on  $\dot{W}_{\text{cp}}$ . As a result,  $\dot{W}_{\text{cp}}$  increases with increasing  $P_{\text{cond}}$  as seen in Fig. 7 and Fig. 8, i.e., COP decreases with increasing  $P_{\text{cond}}$  based on Eq. (67).

### 4.3. Effect of Cooling Capacity

Effect of variation in cooling capacity of EERC ( $\dot{Q}_{\text{evap}}$ ) to COP and EEF is seen in Fig. 9 when evaporator pressure ( $P_{\text{evap}}$ ) is 415 kPa, condenser pressure ( $P_{\text{cond}}$ ) is 1.8 MPa, primary nozzle isentropic efficiency ( $\eta_p$ ), secondary nozzle isentropic efficiency ( $\eta_s$ ) and diffuser isentropic efficiency ( $\eta_d$ ) are taken to be 0.9. Cooling capacity of the EERC changes from 10 to 100 kW.

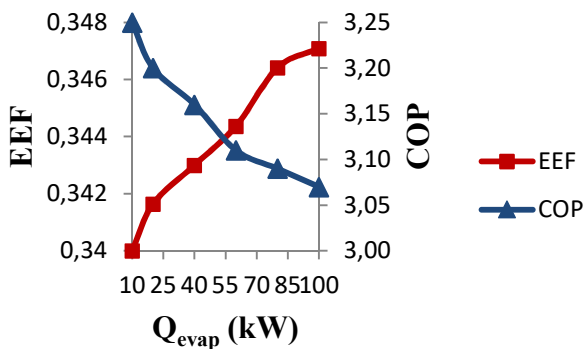


Figure 9. Variation of EEF and COP with  $\dot{Q}_{\text{evap}}$ .

As seen in Fig. 9, effect of increasing  $\dot{Q}_{\text{evap}}$  on COP and EEF is quite limited. The main reason is: to supply increasing rate of cooling performance ( $\dot{Q}_{\text{evap}}$ ), variation of  $P_3$  values is negligible due to the necessary modifications in main diameters of the ejector. Presenting the effect of considered operational parameters on design conditions of the ejector would cause an overcrowding of information, results and tables in this single study

which is avoided here. But, it is determined that  $P_3$  is mainly a function of operational conditions and they are constant in this case. As a result, since change of  $P_3$  values are limited, EERC system response to increasing  $\dot{Q}_{\text{evap}}$  in terms of EEF is very limited (Fig. 9).

A very slight decrease of COP can be observed in Fig. 9 as  $\dot{Q}_{\text{evap}}$  increases. In order to perform higher  $\dot{Q}_{\text{evap}}$  under fixed operational conditions, it is necessary to increase the refrigerant mass flow rate passing through the evaporator which is  $m_2$ . To balance the system, simultaneous increase occurs in  $m_1$  values, i.e., mass flow rate of the refrigerant at the input of the compressor gets higher. As a result, higher compressor power consumptions are seen as  $\dot{Q}_{\text{evap}}$  increases. In other words, as stated above, increase of  $m_1$  affects  $\dot{W}_{\text{cp}}$  in increasing direction. Thereby, based on Eq. (67), COP values are balanced and variation of COP is quite limited as presented in Fig. 9.

## 5. CONCLUSION

In this present study, a 1-D analysis of EERC system with a constant area ejector which operates at critical mode is performed. In order to perform the analysis, a simulation program is developed using EES software and the effects of variation in evaporator pressure ( $P_{\text{evap}}$ ) and condenser pressure ( $P_{\text{cond}}$ ) and cooling capacity ( $\dot{Q}_{\text{evap}}$ ) to ejector expansion factor (EEF) and coefficient of performance (COP) are investigated. Based on the above reported results, the following conclusions are drawn:

As the evaporation pressure ( $P_{\text{evap}}$ ) of the EERC increases from 240 kPa to 490 kPa:

- EEF values rise from 0.26 to 0.38 (increased by 42%)
- COP values rise from 2.9 to 3.42 (increased by 18%)

As the condenser pressure ( $P_{\text{cond}}$ ) of the EERC increases from 1.3 MPa to 2.1 MPa:

- EEF values reduce from 0.46 to 0.3 (decreased by 35%)
- COP values reduce from 4.25 to 2.6 (decreased by 38%)

As the cooling capacity ( $\dot{Q}_{\text{evap}}$ ) of the EERC increases from 10 to 100 kW:

- EEF values rise from 0.34 to 0.347 (increased by 2%)

- COP values reduce from 3.25 to 3.07 (increased by 5%)

It can be concluded from above listed results that variation of  $P_{\text{evap}}$  and  $P_{\text{cond}}$  have adverse effects on EEF and COP. It is also determined that, due to the necessary modifications in main diameters of the ejector, variation of  $\dot{Q}_{\text{evap}}$  affects EEF and COP values quite slightly.

### Nomenclature



A	Cross-sectional area (m <sup>2</sup> )
COP	Coefficient of performance
h	Specific enthalpy (kJ/kg)
Ma	Mach number
P	Pressure (kPa)
s	Specific entropy (kJ/kg K)
T	Temperature (°C)
V	Velocity (m/s)
v	Specific volume (m <sup>3</sup> /kg)
w	Entrainment ratio
x	Quality
Q	Heat transfer rate (kW)
W	Power (kW)
η	Isentropic efficiency
1,2,3...,7	Number of points in Fig. 2
Subscripts	
cond	Condenser
evap	Evaporator
is	Isentropic
m	Primary nozzle
s	Secondary nozzle
t	Throat
tot	Total

### REFERENCES

- [1] J. Sarkar, "Geometric parameter optimization of ejector expansion refrigeration cycle with natural refrigerants," *Int. J. Energy Res.*, vol. 34, pp. 84-94, 2010.
- [2] N. Lawrence and S. Elbel, "Experimental and analytical investigation of automotive ejector air conditioning cycles using low-pressure refrigerants," in *Proceedings of Int. Air Conditioning and Refrigeration Conference*, Purdue, West Lafayette, USA, 2012.
- [3] S. Gurulingam, A. Kalaiselvane and N. Alagumurthy, "Performance Improvement of Forced Draught Jet Ejector Using Constant Rate Momentum Change Method," *International Journal of Engineering and Advanced Technology*, vol. 2, pp. 149-153, 2012.
- [4] D. Li, "Investigation of An Ejector-Expansion Device in A Transcritical Carbon Dioxide Cycle For Military Ecu Applications," West Lafayette, Indiana, USA, 2006.
- [5] B. J. Huang, J. M. Chang, C. P. Wang and V. A. Petrenko, "A 1-D analysis of ejector performance," *Int. J. Refrig.*, vol. 22, pp. 354-364, 1999.
- [6] W. Chen, M. Liu, D. Chong, J. Yan, A. B. Little and Y. Bartosiewicz, "A 1D model to predict ejector performance at critical and sub-critical operational regimes," *International Journal of Refrigeration*, vol. 36, pp. 1750-1761, 2013.
- [7] L. Boumara and L. André, "Modeling of an ejector refrigerating system operating in dimensioning and off-dimensioning conditions with the working fluids R142b and R600a," *Applied Thermal Engineering*, vol. 29, p. 265-274, 2009.
- [8] B. J. Huang and J. M. Chang, "Empirical correlation for ejector design," *International Journal of Refrigeration*, vol. 22, p. 379-388, 1999.
- [9] J. T. Munday and D. F. Bagster, "A new ejector theory applied to steam jet refrigeration," *Ind. Engng Chem. Process Des. Dev.*, vol. 16, p. 442-449, 1977.
- [10] I. W. Eames, S. Aphornratana and H. Haider, "A theoretical and experimental study of a small-scale steam jet refrigerator," *International Journal of Refrigeration*, vol. 18, p. 378-386, 1995.
- [11] N. H. Gay, "Refrigerating System". US Patent 1,836,318, 1931.
- [12] C. A. Kemper, G. F. Harper and G. A. Brown, "Multiple-phase ejector refrigeration system". US Patent 3,277,660, 1966.
- [13] A. B. Newton, "Capacity control for multiple-phase ejector refrigeration systems". U.S. Patent 3,670,519, 1972.
- [14] A. B. Newton, "Control for multiple-phase ejector refrigeration systems". U.S. Patent 3,701,264, 1972.

- [15] A. A. Kornhauser, "The use of an ejector as a refrigerant expander," in *Proc. of the 1990 USNC/IIR-Purdue Refrigeration Conference*, West Lafayette, USA, 1990.
- [16] P. A. Domanski, "Theoretical Evaluation of the Vapor Compression Cycle With a Liquid-Line/ Suction-Line Heat Exchanger, Economizer, and Ejector," 1995. [Online]. Available: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.600.603&rep=rep1&type=pdf>.
- [17] E. Nehdi, L. Kairouani and M. Bouzaina, "Performance analysis of the vapour compression cycle using ejector as expander," *International Journal of Energy Research*, vol. 31, pp. 364-375, 2007.
- [18] G. S. Harrell and A. A. Kornhauser, "Performance tests of a two phase ejector," in *Proc. of 30th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference*, Orlando, FL, U.S.A., 1995.
- [19] M. Nakagawa, T. Matumi, H. Takeuchi and N. Kokubo, "Mixing of the confined jet of mist flow," *JSME International Journal - Series B*, vol. 39, pp. 381-386, 1996.
- [20] M. Nakagawa and H. Takeuchi, "Performance of two-phase ejector in refrigeration cycle," in *Proc. of the 3rd International Conference on Multiphase Flow*, Lyon, France, 1998.
- [21] S. Disawas and S. Wongwises, "M. Nakagawa and H. Takeuchi, "Performance of two-phase ejector in refrigeration cycle", in Proc. of the 3rd International Conference on Multiphase Flow, Lyon, France, 1998.," *International Journal of Refrigeration*, vol. 27, p. 587-594, 2004.
- [22] S. Wongwises and S. Disawas, "Performance of the two-phase ejector expansion refrigeration cycle," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 48, pp. 4282-4286, 2005.
- [23] P. Chaiwongsa and S. Wongwises, "Effect of throat diameters of the ejector on the performance of the refrigeration cycle using a two-phase ejector as an expansion device," *International Journal of Refrigeration*, vol. 30, pp. 601-608, 2007.
- [24] P. Chaiwongsa and S. Wongwises, "Experimental study on R-134a refrigeration system using a two-phase ejector as an expansion device," *Applied Thermal Engineering*, vol. 28, pp. 467-477, 2008.
- [25] A. Khalil, M. Fatouh and E. Elgendy, "Ejector design and theoretical study of R134a ejector refrigeration cycle," *International Journal of Refrigeration*, vol. 34, pp. 1684-1698, 2011.
- [26] C. Seckin, "Effect Of The Primary Nozzle Throat Diameter on The Cooling Performance of An Ejector Expansion Refrigeration Cycle with A Two Phase Ejector Under Critical Conditions," in *Proc. of Istanbul International Conference On Progress In Applied Science*, Istanbul, Turkey, 2017.
- [27] B. Tashtoush, A. Alshare and S. Al-Rifai, "Performance study of ejector cooling cycle at critical mode under superheated primary flow," *Energy Convers. Manage.*, vol. 94, p. 300-310, 2015.
- [28] H. K. Ersoy and N. B. Sag, "Preliminary experimental results on the R134a refrigeration system using a two-phase ejector as an expander," *International Journal of Refrigeration*, vol. 43, pp. 97-110, 2014.
- [29] N. B. Sag, H. K. Ersoy, A. Hepbasli and H. S. Halkaci, "Energetic and exergetic comparison of basic and ejector expander refrigeration systems operating under the same external conditions and cooling capacities," *Energy Convers. Manage.*, vol. 90, p. 184-194, 2015.
- [30] R. Yapici, H. K. Ersoy, A. Aktoprakoglu, H. S. Halkaci and O. Yigit, "Experimental determination of the optimum performance of ejector refrigeration system depending on Ejector Area Ratio," *International Journal of Refrigeration*, vol. 31, p. 1183-1189, 2008.
- [31] E. D. Rogdakis and G. K. Alexis, "Investigation of ejector design at optimum operating condition," *Energy Conver Mngmnt*, vol. 41, p. 1841-1849, 2000.
- [32] M. Sokolov and D. Hershgal, "Enhanced ejector refrigeration cycles powered by low grade heat. Part 2. Design procedures," *International Journal of Refrigeration*, vol. 13, p. 357-363, 1990.
- [33] H. K. Abdel-Aal, A. S. Al-Zakri, M. El-Sarha and M. E. El-Swify, "Other options of mass and energy input for steam jet refrigeration systems," *ChemEngng J*, vol. 45, p. 99-110, 1990.
- [34] A. Selvaraju and A. Mani, "Analysis of an ejector with environment friendly

- refrigerants," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 24, pp. 827-838, 2004.
- [35] J. Chen, H. Havtun and B. Palm, "Parametric analysis of ejector working characteristics in the refrigeration system," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 69, pp. 130-142, 2014.
- [36] K. Sumeru, H. Nasution and F. N. Ani, "A review on two-phase ejector as an expansion device in vapor compression refrigeration cycle," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, p. 4927-4937, 2012.
- [37] K. Chunnanond and S. Aphornratana, "Ejectors: applications in refrigeration technology," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 8, p. 129-155, 2004.
- [38] M. Ouzzane and Z. Aidoun, "Model development and numerical procedure for detailed ejector analysis and design," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 23, p. 2337-2351, 2003.
- [39] F. Liu and E. A. Groll, "Analysis of a Two Phase Flow Ejector For Transcritical CO<sub>2</sub> Cycle," in *Proc. of International Refrigeration and Air Conditioning Conference*, Purdue, USA, 2008.
- [40] R. E. Henry and H. K. Fauske, "The two-phase critical flow of one component mixtures in nozzles, orifices, and short tubes," *Journal of Heat Transfer*, vol. 93, pp. 179-187, 1971.
- [41] K. H. Ersoy, "Theoretical Investigation of Performance Characteristics of Ejector Refrigeration Systems (in Turkish)," Konya, Turkey, 1999.
- [42] Y. A. Cengel and M. A. Boles, *Thermodynamics: An engineering approach*, Boston: McGraw-Hill, 2001.
- [43] M. Hassanain, E. Elgendy and M. Fatouh, "Ejector expansion refrigeration system: Ejector design and performance evaluation," *International Journal Journal of Refrigeration*, vol. 58, pp. 1-13, 2015.
- [44] S. Elbel, "Experimental And Analytical Investigation of A Two-Phase Ejector Used For Expansion Work Recovery In A Transcritical R744 Air-Conditioning System," Urbana, USA, 2007.
- [45] K. Ameer, Z. Aidoun and M. Ouzzane, "Expansion of subcooled refrigerant in two-phase ejectors with no flux induction," *Experimental Thermal and Fluid Science*, vol. 82, p. 424-432, 2017.
- [46] M. E. Ahammed, S. Bhattacharyya and M. Ramgopal, "Thermodynamic design and simulation of a CO<sub>2</sub> based transcritical vapour compression refrigeration system with an ejector," *International Journal of Refrigeration*, vol. 45, pp. 177-188, 2014.
- [47] R. F. Tangren, C. H. Dodge and H. S. Seifert, "Compressibility Effects in Two-Phase Flow," *Journal of Applied Physics*, vol. 20, p. 637-645, 1949.
- [48] O. Brunin, M. Feidt and B. Hivet, "Comparison of the working domains of some compression heat pumps and a compression-absorption heat pump," *International Journal Journal of Refrigeration*, vol. 20, p. 308-318, 1997.

	<b>SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ</b> SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE		
	e-ISSN: 2147-835X Dergi sayfası: <a href="http://dergipark.gov.tr/saufenbilder">http://dergipark.gov.tr/saufenbilder</a>		
	<u>Geliş/Received</u> 15-06-2017 <u>Kabul/Accepted</u> 01-11-2017	<u>Doi</u> 10.16984/saufenbilder.321646 <u>Online Access</u>	

## The effect of nanofiber on the biological traits of *Drosophila Melanogaster*

Eda Güneş<sup>1</sup>, Mehmet Okan Erdal, Lokman Gemi

### ABSTRACT

Today nanofiber components (polyacrylonitrile dimethyl formamide etc.) are used in many engineering fields and food industry. Possible effects are need to be identified on the environment and non-target organisms. *Drosophila melanogaster* Meigen (Diptera: Drosophilidae) has been one of the most studied organisms, working as a model in developmental biology and environmental studies. In this study, adults were fed with nanofiber coated diet (PAN-DMF; produced by the electrospinning, range of diamer 260 nm), eggs were obtained from adults, and biological traits were observed until the adult stage. The effect of nanofiber on survivorship and development ratio of *D. melanogaster* were investigated. Nutrient surface and viability were visualized by using SEM. According to the obtained results, PAN-DMF is suited with the nutrient surface compared to controls; and was found to have no adverse effect on the development of insect. Nanofibers can be used in food contact organisms, but more detailed studies would be needed to understand the effects of these components on environment and non target organisms.

**Keywords:** Nanofiber, *Drosophila melanogaster*, Nutrition, Development

### *Drosophila Melanogaster*'in Biyolojik özelliklerine nanofiberin etkisi

### ÖZ

Günümüzde nanofiber komponentler (poliakrilonitril dimetil formamit gibi) bir çok mühendislik alanında ve gıda sektöründe kullanılmaktadır. Çevre ve hedef olmayan organizmalar üzerindeki muhtemel etkilerin belirlenmesi gerekmektedir. *Drosophila melanogaster* Meigen (Diptera: Drosophilidae) gelişim biyolojisi ve çevre çalışmalarında çok çalışılan model bir organizmadır. Bu çalışmada, erginler nanofiber (elektrospinle üretilen 260 nm çap aralığına sahip PAN-DMF) kaplı diyetle beslenerek yetiştirilmiş, ergin evreye kadar biyolojik özellikler gözlenmiştir. Nano fiberin etkisi ile *D. melanogaster*'in yaşama gelişme ve hayatta kalma oranları araştırılmıştır. Besin yüzeyi ve canlılık SEM kullanarak görüntülenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, PAN-DMF kontrolle karşılaştırıldığında besin yüzeyinin uygun olduğu görülmüş; ve böceğin gelişim sürecini kötü etkilemediği bulunmuştur. Besinle ilişkili organizmalarda nanofiberler kullanılabilir, fakat bu bileşenlerin çevre ve hedef olmayan organizmalar üzerindeki etkilerinin anlaşılabilmesi için çok detaylı çalışmalara gerek duyulmaktadır.

**Anahtar Kelimeler:** Nanofiber, *Drosophila melanogaster*, Beslenme, Gelişim

<sup>1</sup> Necmettin Erbakan Üniversitesi - egunes@konya.edu.tr

## 1. INTRODUCTION

Nanoparticles (NP) such as proteins present in biological systems are common in nature. These particles are biocompatible materials having surface modifications, but not biodegradable. In recent years, the production of nanomaterials (NM<100 nm) by NP and nanotechnological developments has increased [1]. NPs are classified as metal-based (transition metals and metal oxides), carbon-based (graphene, single- and multi-wall carbon nanotubes and fullerenes), nanocrystals, dendrimers (nano-scale polymers) and cadmium quantum particles [1, 2, 3]. NPs have been produced and used since the 1990s, because of their specific structural properties [4, 5]. Nanoparticles used in medicine and cosmetics products, packaging products (paper, plastic, metal, glass / ceramics), engineering, industrial products and applications (solar batteries, gas sensors, oxygen pumps, polishing, electronics), household appliances, textiles, food products (additive) and biomedical, bioengineering, in vivo applications including tissue repair, magnetic resonance imaging, immunoassay, detoxification of biologic fluids [6, 7, 8].

In use NMs have many advantages but can cause (the lack of standardized risk assessment and toxicological classification) health problems [1, 9, 10, 11]. Due to the widespread use and production of NM, it is very important to evaluate the reliability of these particles before they can be used in model organisms. *Drosophila melanogaster* Meigen is commonly used a model organism in in vivo toxicity studies for understanding vertebrate [10, 12, 13, 14, 15, 16]. In this study have been determined possible effects of nanofibers produced by the electrospinning in *Drosophila* biology and morphology.

## 2. MATERIALS AND METHODS

*D. melanogaster* (Wild type) stocks were cultured ( $25 \pm 2^\circ\text{C}$ , 60-70% relative humidity and 12/12 h L/D photoperiod) with an artificial diet [17, 18]. Nanofiber polyacrylonitrile dimethylformamide (PAN-DMF, diameter 260 nm, 10% range) was produced by electrospinning ( $26^\circ\text{C}$ , 20 kV, 1-3 ml/h syringe pump, 12 cm collectors distance, Figure 1) [19].

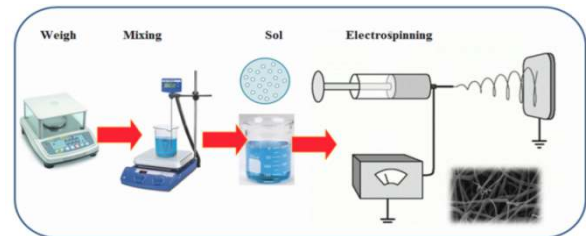


Figure 1. Synthesis Technique of PAN-DMF

The culture diet was coated with PAN-DMF (only the upper surface), and newly emerged adults (6 female: 2 male) were transferred to medium (Figure 2). Eggs were feed with PAN-DMF until adult stage, and biological traits (survivorship, development and sex ratio) of 3<sup>rd</sup> instar larvae, puparium, female and male were investigated.

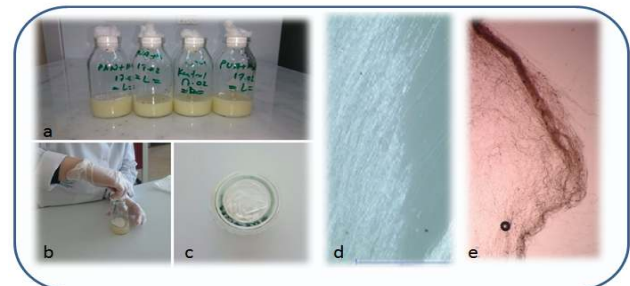


Figure 2. The experimental setup; a. Culture design, b. Food coating, c. The first coating instantly, Microscopic image of Nanofiber d. 1 mm, e. x40.

The experiments were performed four times. Experimental data were expressed as means  $\pm$  S.E. The data were subjected to statistical analysis by one-way analysis of variance (ANOVA) was followed by least significant difference (LSD) test to determine significant differences between means. Data on survivorship were compared by chi-squared test [19]. A values of  $p < 0.05$  was considered significant (SPSS, 1997).

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

Nutrient surface and viability were visualized by using SEM. According to the obtained results, PAN-DMF is suited with the nutrient surface compared to controls; and was found to have no adverse effect on the development of insect (Figure 3).

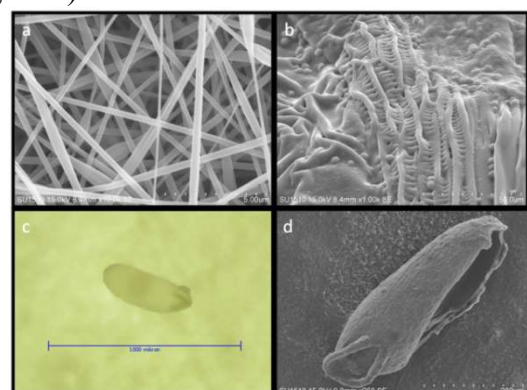


Figure 3. The SEM photos of nutrient surface before (a) and after (b) nutrition experiment with PAN-DMF, c.

Microscopic image of egg (1 mm scale), d. SEM image of the egg (diameter 150 um, height 420 um)

*Drosophila* is influenced by nutrition [21].

Nutrition has influences on development, fertility, longevity, immune defense in variety of animals [22, 23]. The diets containing the PAN-DMF didn't influence the development time compared to controls. It was found that this application increased the survival rate of the insects by about 14%, and did not changed the ratio of female and male compared to control (Table 1). It is stated that *Drosophila* may be an increase in survival rate and developmental time (CeO<sub>2</sub>, CuO) without any interaction with various NPs (Multi-Walled Carbon Nanotubes, silica, p-aminobenzoic acid) [24, 25, 26, 27, 28].

Table 1. Effects of PAN-DMF on survival, development and sex ratio of the *D. melanogaster*

PAN-DMF %	Survival to third instar. (%)	Time to third instar. (day)	Survival to pupal stage. (%)	Time to pupal stage. (day)	Survival to adult stage. (%)	Time to adult stage. (day)	Sex ratio (%)	
	(Mean ± S.E) <sup>§</sup>	(Mean ± S.E) <sup>§</sup>	(Mean ± S.E) <sup>§</sup>	(Mean ± S.E) <sup>§</sup>	(Mean ± S.E) <sup>§</sup>	(Mean ± S.E) <sup>§</sup>	Male (Mean ± S.E) <sup>§</sup>	Female (Mean ± S.E) <sup>§</sup>
0.00 <sup>§</sup>	85.75 ± 2.1a	3.52 ± 0.2a	85.75 ± 3.0a	4.65 ± 0.2a	84.04 ± 1.7a	7.50 ± 0.2a	40.00 ± 1.0a	60.00 ± 1.0a
%10	99.75 ± 0.7b	3.01 ± 0.1a	98.00 ± 0.5b	4.30 ± 0.1a	90.00 ± 1.2b	8.12 ± 0.4a	33.00 ± 1.0a	67.00 ± 1.0a

\*Four replicates with 100 larvae per replicate, <sup>b</sup>Values followed by the same letter are not significantly different from each other, P > 0,05 ( $\chi^2$  test, LSD Test). <sup>§</sup>Control.

Gold NP has been reported to cause phenotypic disturbances, reducing life span and sexual productivity in *Drosophila* [29, 30]. In our study, although all stages of development appear to be morphologically similar to controls, males that use of PAN-DMF have been increased size and seen genital wounds (at least 50 individuals, Figure 4). It is expressed in studies where exposure of various NPs may caused developmental retardation (Ag, CdSe, Magnetite), decreased egg production (TiO<sub>2</sub>) and survival rate -body pigmentation in *Drosophila* [1]. *Drosophila* protect themselves from harmful effects of environmental stress depending on their detoxification capacities [31]. Also the absence of genital wounds in female may indicate that female subjects are more resistant to environmental stress.

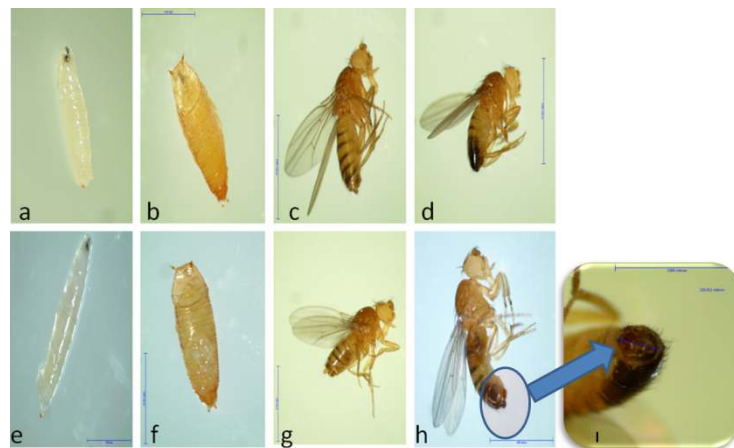


Figure 4. Morphological images of experimental subjects; Control (a) larvae, (b) pupae, (c) female, (d) male, and PAN-DMF (e) larvae, (f) pupae, (g) female, (h) male, (i) genital wound.

#### 4. CONCLUSIONS

*Drosophila* is a recommended and used model for biological parameters, pigmentation, physiological, metabolic and morphological disorders in the toxicity studies NPs can produce for NM production. The findings of this study showed that nanofiber positively affected on survival and development properties of insect but not morphological. Nanofibers can be used in food contact organisms, but more detailed studies would be needed to understand the effects of these components on environment and non target organisms.

#### ACKNOWLEDGMENTS

This study is presented as a oral in International Conference of Ecosystems 2017, Tirana, Albania.

#### REFERENCES

- [1] E. Demir, "Nanomateriyallerin toksisite ve genotoksisite çalışmalarında bir in vivo model organizma olarak *Drosophila melanogaster* (meyve sineği)'in kullanılması," *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, vol. 9, no. 1, pp. 01-11, 2016.
- [2] KL. Dreher, "Health and environmental impact of nanotechnology: toxicological assessment of manufactured nanoparticles," *Toxicological Sciences*, vol. 77, pp. 3-5, 2004.
- [3] CB. Murray, CR. Kagan and MG. Bawendi, "Synthesis and characterization of

- monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies,” *Annual Review in Material Sciences*, vol. 30, pp. 545–610, 2000.
- [4] R. Elghanian, JJ. Storhoff, RC. Mucic, RL. Letsinger and CA. Mirkin, “Selective colorimetric detection of polynucleotides based on the distance-dependent optical properties of gold nanoparticles,” *Science*, vol. 277, pp. 1078-80, 1997.
- [5] M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss and AP. Alivisatos, “Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels,” *Science*, vol. 281, pp. 2013-2016, 1998.
- [6] N. Singh, B. Manshian, GJ. Jenkins, SM. Griffiths, PM. Williams, TG. Maffei, CJ. Wright and SH. Doak, “Nanogenotoxicology: the DNA damaging potential of engineered nanomaterials,” *Biomaterials*, vol. 30, pp. 3891-3914, 2009.
- [7] D. Yohan and BD. Chithrani, “Applications of nanoparticles in nanomedicine,” *Journal of Biomedicine and Nanotechnology*, vol. 10, pp. 2371-2392, 2014.
- [8] Ş. Yüksek Kaygısız, “Investigation of genotoxic potential of various sizes Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles with *Drosophila melanogaster* somatic cells and allium test methods,” Afyon Kocatepe University, Institute of Science and Technology, Department of Molecular Biology and Genetics, Doctorate Thesis, pp. 1-89, 2016.
- [9] RGK. Louis Theodore, Nanotechnology/Environmental Overview, in *Nanotechnology: Environmental Implications and Solutions*, pp 1-60, 2005.
- [10] PE. Barker, T. Butler, JM. Dawley, P. Herran, B. King, KL. Nathanson, K. Patel, J. Wedeking, H. Weiss, J. Wubinger and S. Ziesmann, “Nanotechnology Briefing Paper: Clean Water Act, in Section of Environment, Energy, and Resources,” American Bar Association, Chicago, IL, pp. 13, 2006.
- [11] A. Nel, T. Xia, L. Mädler and N. Li, “Toxic potential of materials at the nanolevel,” *Science*, vol. 311, pp. 622-627, 2006.
- [12] U. Graf, FE. Würzler, AJ. Katz, H. Frei, H. Juan, CB. Hall and PG. Kale, “Somatic mutation and recombination test in *Drosophila melanogaster*,” *Environmental Mutagenesis*, vol. 6, pp. 153-188, 1984.
- [13] B. Falakalı, “*Drosophila* Genetiği,” Ege Üniversitesi Basımevi Basımevi, ss. 44, Bornova-İzmir, 1990.
- [14] MD. Adams, SE. Celniker, RA. Holt, CA. Evans, JD. Gocayne, PG. Amanatides et al., “The genome sequence of *Drosophila melanogaster*,” *Science*, vol. 287, no. 5461, pp. 2185-2195, 2000.
- [15] MD. Rand, “Drosophotoxicology: the growing potential for *Drosophila* in neurotoxicology,” *Neurotoxicology and Teratology*, vol. 32, pp. 74-83, 2010.
- [16] UB. Pandey and CD. Nichols, “Human disease models in *Drosophila melanogaster* and the role of the fly in therapeutic drug discovery,” *Pharmacological Reviews*, vol. 63, pp. 411-436, 2011.
- [17] B. Rogina, RA. Reenan, SP. Nilsen and SL. Helfand, “Extended life-span conferred by cotransporter gene mutations in *Drosophila*,” *Biogerontology Science*, vol. 290, pp. 2137-2140, 2000.
- [18] C. Lesch, A. Goto, M. Lindgren, G. Bidla, MS. Dushay and U. Theopold, “A role for Hemolymph in coagulation and immunity in *Drosophila melanogaster*,” *Developmental and Comparative Immunology*, vol. 31, pp. 1255-1263, 2007.
- [19] I. Uslu, “Elektrospinning Yöntemi ile Seramik Nano Borkarbür Üretimi ve Karakterizasyonu,” ISBN 978-605-61162-0-9, Konya, 2010.
- [20] GW. Snedecor and WG. Cochran, *Statistical methods* 6th ed. Ames. Iowa, USA, Iowa State Univ. Press., 1967.
- [21] E. Güneş, “Effects of Quinoa (*Chenopodiaceae*) on some biological traits of *Drosophila melanogaster*,” XXV International Congress of Entomology, Orlando/Florida ABD, 2016.
- [22] MDW. Piper, W. Mair and L. Partridge, “Counting the Calories: The Role of Specific Nutrients in Extension of Life Span by Food Restriction,” *Journal of Gerontology*, vol. 60A, no. 5, pp. 549-555, 2005.
- [23] RL. Unckless, SM. Rottschaefer and BP. Lazzaro, “The Complex Contributions of Genetics and Nutrition to immunity in



- Drosophila melanogaster*,” *PLOS Genetics*, pp. 1-26, 2015.
- [24] CA. Cohen, JA. Karfakis, MD. Kurnick and B. Rzigalinski, “Cerium oxide nanoparticles reduce free radical- mediated toxicity in *Drosophila melanogaster*,” *Journal of FASEB*, vol. 22, pp. 624-1, 2008.
- [25] JS. Yadav, MP. Lavanya, PP. Das, I. Bag, A. Krishnan, R. Leary, A. Bagchi, B. Jagannadh, DK. Mohapatra, MP. Bhadra and U. Bhadra, “4-N-pyridin-2- yl-benzamide nanotubes compatible with mouse stem cell and oral delivery in *Drosophila*,” *Nanotechnology*, vol. 21, pp. 155102, 2010.
- [26] F. Barandeh, PL. Nguyen, R. Kumar, GJ. Iacobucci, ML. Kuznicki, A. Kosterman, EJ. Bergeyn, PN. Prasad and S. Gunawardena, “Organically modified silica nanoparticles are biocompatible and can be targeted to neurons in vivo,” *PLoS One*, vol. 7, pp. e29424, 2012.
- [27] X. Han, B. Geller, K. Moniz, P. Das, AK. Chippindale and VK. Walker, “Monitoring the developmental impact of copper and silver nanoparticle exposure in *Drosophila* and their microbiomes,” *Sciences of the Total Environment*, vol. 487, pp. 822-829, 2014.
- [28] B. Liu, EM. Campo and T. Bossing, “*Drosophila* embryos as model to assess cellular and developmental toxicity of multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) in living organisms,” *PloS One*, vol. 9, pp. e88681, 2014.
- [29] PP. Pompa, G. Vecchio, A. Galeone, V. Brunetti, S. Sabella, G. Maiorano, A. Falqui, G. Bertoni and R. Cingolani, “In vivo toxicity assessment of gold nanoparticles in *Drosophila melanogaster*,” *Nano Research*, vol. 4, pp. 405-413, 2011.
- [30] G. Vecchio, A. Galeone, V. Brunetti, G. Maiorano, L. Rizzello, S. Sabella, R. Cingolani and PP. Pompa, “Mutagenic effects of gold nanoparticles induce aberrant phenotypes in *Drosophila melanogaster*,” *Nanomedicine*, vol. 8, pp. 1-7, 2012.
- [31] P. Vasseur and C. Leguille, “Defense systems of benthic invertebrates in response to environmental stressors,” *Environmental Toxicology*, vol. 19, pp. 433-436, 2004.

	<b>SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ</b> <i>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</i>		
	<b>e-ISSN: 2147-835X</b> <b>Dergi sayfası: <a href="http://www.saujs.sakarya.edu.tr">http://www.saujs.sakarya.edu.tr</a></b>		
	<u>Geliş/Received</u> 19-10-2017 <u>Kabul/Accepted</u> 15-11-2017	<u>Doi</u> 10.16984/saufenbilder.345140	

## Kalay dioksit nano ince filmlerin üretimi ve morfolojik karakterizasyonu

Hilal Köse<sup>1</sup>

### ÖZ

Kalay dioksit ( $\text{SnO}_2$ ) nanofilmler sol-jel yöntemi ile üretilen solların döndürerek kaplama cihazı ile paslanmaz çelik altlıklara kaplanmasıyla elde edildi. Sol çözeltileri üretilirken jelleştirici görevi gören tartarik asit stabilizör olarak kullanıldı. Stabilizör katkılı ve katkısız sol ile üretilen nanofilmlerin yanı sıra yaşlandırmanın tane boyutuna etkisini göstermek amacıyla tartarik asit içeren solün yaşlandırılması ile de  $\text{SnO}_2$  film kaplamaları yapıldı.  $\text{SnO}_2$  filmlerinin morfolojileri, yapısı, kristal ve tane boyutu incelenerek tartarik asit stabilizörünün tane büyüklüğü ve morfoloji üzerine etkisi araştırıldı. Nanofilmlerin yüzey özelliklerinin karakterizasyonu için taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM); kristal yapının incelenmesi ve kristal boyutunun hesaplanması için X-ışını kırınımı (XRD) analizi yapıldı.

**Anahtar Kelimeler:** Kalay dioksit nanofilmler, sol-jel prosesi, morfolojik analiz, tartarik asit stabilizörü, yaşlandırma

## Production and morphological characterization of tin dioxide nano thin films

### ABSTRACT

Tin dioxide ( $\text{SnO}_2$ ) nanofilms were obtained by coating the sols produced by the sol-gel method on stainless steel substrates with a spin coating device. Tartaric acid which acts as a gelation agent were used as a stabilizer in the production of sols. In addition to the nanofilms produced with and without stabilizer addition,  $\text{SnO}_2$  film coatings were also performed with an aging process involving tartaric acid to demonstrate the effect of aging on grain size. The morphology, structure, crystal and grain size of  $\text{SnO}_2$  nanofilms were investigated and the effect of tartaric acid stabilizer on grain size and morphology was investigated. Scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM) for the characterization of surface properties of nanofilms, and also X-ray diffraction (XRD) analysis for the examination of the crystal structure and the calculation of the crystal size were performed.

**Keywords:** Tin dioxide nanofilms, sol-gel process, morphological analysis, tartaric acid stabilizer, aging.

<sup>1</sup> Sakarya Üniversitesi - [hkose@sakarya.edu.tr](mailto:hkose@sakarya.edu.tr)

## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

SnO<sub>2</sub> yüksek geçirgenliğe, mekanik ve kimyasal kararlılığa sahip n-tipi bir yarıiletkenidir. SnO<sub>2</sub> örgüsündeki dokular arasında bulunan boşluklar ile ilişkili olan ve stokiyometrik olmayan karakter, geniş optik bant aralığı (3,6 eV) ile yüksek n-tipi iletkenliğe ve yüksek optik geçirgenliğe sebep olmaktadır [1, 2, 3]. Bu özelliklere sahip olması sebebiyle SnO<sub>2</sub> birçok uygulama alanında en yaygın kullanılan yarıiletken oksitlerden biri olmuştur. Özellikle, kaplandığında yaklaşık % 95 oranında yüksek şeffaflık gösteren kalay dioksit ince filmlerin kullanım alanı oldukça geniştir [4]. Pil uygulamalarında anot malzemesi olarak [5], yanıcı olmayan gazların belirlenmesinde katı-hal gaz sensörleri olarak [6] ve güneş pillerinde şeffaf elektrot ve tampon tabakası olarak [7] sıkça kullanılmasının yanı sıra zararlı emisyonların kontrolü için katalizör olarak [8] da kullanılmaktadır.

Çeşitli malzemelerin nanoyapılı olarak üretimi malzemelerin fiziksel, optik, magnetik özellikleri gibi birçok özelliğini etkileyerek bahsi geçen uygulama alanlarında birçok avantaj sağlamaktadır. Tanecik boyutu nano boyutlara ulaştıkça yüzey alanı artmakta ve birbiriyle etkileşimi artan daha aktif malzemeler elde edilmektedir. Bu sebeple nanoboyutta üretim tercih edilmekte ve amaçlanmaktadır [9]. Nanoboyutlu SnO<sub>2</sub> malzemeler farklı üretim yöntemleriyle elde edilebilir. İnce filmlerin özellikleri de büyük ölçüde bu hazırlama metotlarına dayanmaktadır. Bunun sonucu olarak çok çeşitli depozisyon teknikleri araştırılmıştır. Bu teknikler arasında kimyasal buhar depozisyonu [10], sprey pirolizi [11], elektron ışın buharlaştırma [12], püskürtme [13], sol-jel döndürerek [14] ve daldırarak kaplama [15] metotları sayılabilir. Bu tekniklerden biri olan sol-jel yöntemi düşük maliyetli olması, düşük sıcaklıklarda uygulanabilmesi ve üretilen madde stokiyometrisini hassas bir şekilde kontrol edebilmesi gibi avantajlar sunar [16]. Hazırlanan ince filmlerin elektrot ve sensör uygulamaları gibi alanlarda kullanımı ise uygun depozisyon tekniği ile çatlaksız ve homojen bir yapıda üretilebilmelerini gerektirir. Örneğin; nanoyapılı elektrot malzemeleri, yüksek güce sahip, yüksek kapasiteli ve yüksek emniyet gerektiren şarj edilebilir lityum pillerle ilgili araştırmaların merkezinde yer almaktadır. Nanoyapılı elektrot malzemelerin hacimli (bulk) muadillerine kıyasla

daha yüksek kapasite ve daha yüksek hız kabiliyeti sağlaması, aşırı potansiyeli azaltarak elektrot yüzeyinde daha hızlı reaksiyon kinetiğine izin vermesi yüksek yüzey alanına atfedilebilir [17]. Sonuç olarak, nano boyutlarda sentezlenen SnO<sub>2</sub> filmleri anot uygulamaları gibi birçok alanda bu tür avantajlar sağlar.

Bu çalışmada, SnO<sub>2</sub> ince film nanokaplamalar sol-jel döndürerek kaplama yöntemiyle üretilmiş ve tartarik asit de stabilizör olarak kullanılmıştır. İnce film morfolojileri, yapısı ve kristal boyutu tartarik asit ilaveli ve ilavesiz olarak; ayrıca yaşlandırmanın bu parametrelere etkisi de incelenerek araştırılmıştır. Bilindiği kadarıyla, tartarik asidin SnO<sub>2</sub> ince film üretiminde kullanıldığı ve nanofilm yapısı ile morfolojisi üzerine etkisini inceleyen bu tür bir çalışma bulunmamaktadır. İnce film morfolojisi SEM ve AFM ile kristal yapısı ve boyutu ise XRD analizi yapılarak incelenmiştir.

## 2. DENEYSEL KISIM (EXPERIMENTAL PART)

Çalışmalarda önce, 0,01 mol kalay(IV) asetat (Sn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub>) magnetik karıştırıcı yardımıyla 30 mL saf etanolde karıştırılarak çözündürülmüştür. Solüsyon süspansiyon haline geçtiğinde ortama stabilizör olarak 1:1 mol oranında L-(+)-tartarik asit (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>) ilave edilmiştir. Ardından reaksiyon başlatıcı olarak sulu NH<sub>3</sub> (%25) çözeltisi ilave edilmiştir. Bu işlemin sonunda koloidal ve stabil halde sol elde edilmiştir. Aynı üretim yöntemi ile tartarik asit ilave etmeden başka bir sol daha hazırlanmıştır. Üretilen sollerden üç farklı film kaplaması yapılmıştır. Bunlardan birincisi tartarik asit ilavesiz, ikincisi tartarik asitli ve üçüncüsü ise tartarik asitli solün bir gün yaşlandırılmasıyla elde edilen sollerden üretilmiştir. Bu ince filmler döndürerek kaplama yöntemiyle 3000 rpm hızda ve 30 saniye süre ile paslanmaz çelik altlıklar üzerine kaplanarak hazırlanmıştır. İstenilen kalınlığa ulaşmak için bu proses beş defa tekrarlanmıştır. Kaplanan filmler her defasında 100 °C sıcaklıkta hava atmosferinde kurutulmuştur. Son kaplama ve kurutma işleminin ardından 1 °C/dakika ısıtma hızı ile 350 °C de yarım saat süreyle ön kalsinasyon yapıldıktan sonra aynı ısıtma hızıyla sıcaklık 550 °C'ye çıkarılarak hava atmosferinde 2 saat süre ile kalsine edilmiştir.

Üretilen SnO<sub>2</sub> filmlerin yüzeyi taramalı elektron mikroskobu (SEM, JEOL-JSM 6060LV) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM NT-MTD NTEGRA Probe NanoLaboratory, NTEGRA P9) ile incelenmiştir. Filmlerin kristal yapısı ise Rigaku D/MAX/2200/PC model XRD cihazı ile (CuK $\alpha$  radyasyonu  $\lambda = 1,54050 \text{ \AA}$ , 1 °/dakika tarama hızı) ile analiz edilmiştir. Üretilen filmlerin yapısını belirlemenin yanı sıra kristal boyutu Scherrer formülü ile hesaplanmıştır.

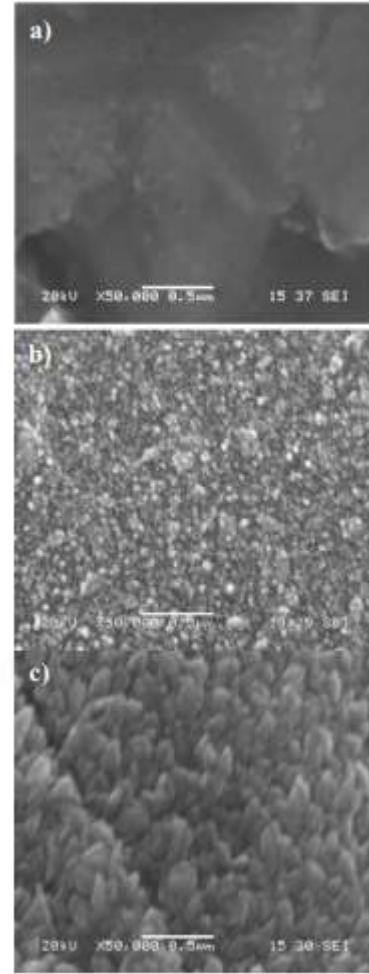
### 3. SONUÇLAR ve TARTIŞMA (RESULTS and DISCUSSION)

Bu çalışmada, sol-jel tekniği uygulanırken kalay (IV) asetat prekürsörü kullanılmıştır. Genellikle başlangıç maddesi olarak kolay uygulanabilir ve ucuz olan kalay klorürler (SnCl<sub>4</sub> ya da SnCl<sub>2</sub>) tercih edilmesine rağmen klorür iyonlarının uzaklaştırılması zor olmakta, kalan klorür iyonları filmlerin yüzey ve elektriksel özelliklerini etkilemektedir. Bu etkiler arasında, materyale rastgele n-tipi doplama, sensör hassasiyetlerinin modifikasyonu, partiküller arasında aglomerasyon ve daha yüksek sinterleme sıcaklıkları gibi negatif etkiler sayılabilir [18]. Bu sebeplerden dolayı Sn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub> prekürsör olarak tercih edilmiş ve sol-jel metodu uygulamasında kullanılmıştır.

Tartarik asit beyaz kristaller halinde bulunan diprotik organik bir asittir ve bu tür çalışmalarda stabilizör [21] ve jelleştirme ajanı [22] olarak kullanılmıştır. Hagemeyer ve arkadaşları Pechini metodu ile farklı prekürsörler ve jelleştirici maddeler ile SnO<sub>2</sub> sentezleyerek BET ile karşılaştırmalı yüzey alanı çalışması yapmıştır. Bu grup, çalışmalarında Sn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub> prekürsörü ile diğer jelleştiricilerin yanı sıra tartarik asiti de kullanarak SnO<sub>2</sub> toz üretmiş ve tartarik asit eklenen numunenin en yüksek yüzey alanına sahip olduğunu belirlemiştir [20]. Daha yüksek yüzey alanı daha küçük tane boyutu anlamına geldiği için tartarik asidin sol-jel metoduyla nanoyapılı malzeme üretiminde kullanışlı olacağı belirlenmiştir.

Deneysel aşama kısmında bahsi geçen üç farklı solden kaplanarak hazırlanan SnO<sub>2</sub> ince filmlerin SEM görüntüleri Şekil 1'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Şekil 1(a) jelleştirici katılmayan, 1(b) tartarik asit ilaveli ve 1(c) tartarik asitli olup

yaşlandırma yapılan sollere ait ince filmlerin yüzey morfolojilerini farklı büyütme oranlarında göstermektedir.



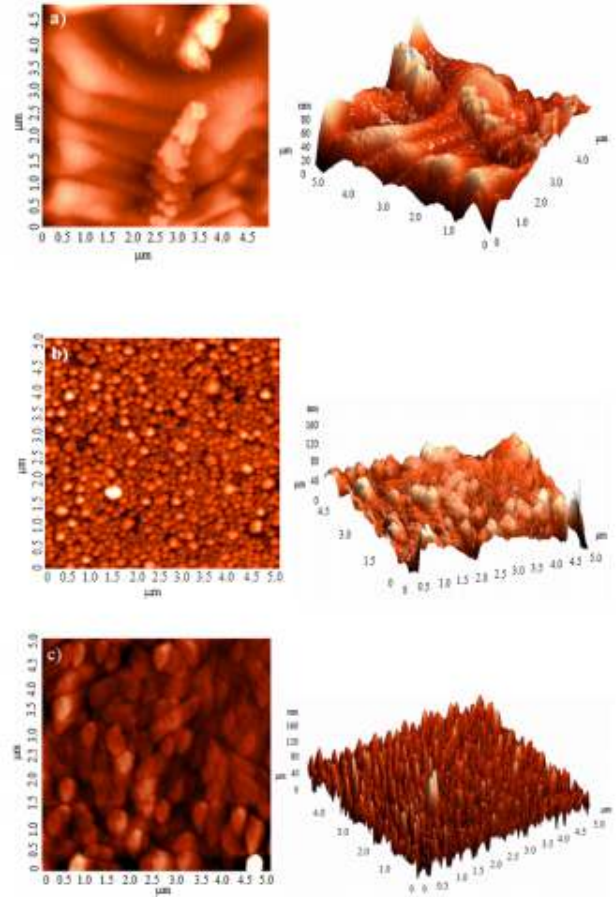
Şekil 1. (a) Stabilizör katılmayan, (b) tartarik asit ile stabilize edilen (1: 1 [Sn] / [C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>]) çözeltinin ve (c) b'deki çözeltinin yaşlandırma sonrası kaplanmasıyla üretilen SnO<sub>2</sub> nano ince filmlerin SEM mikrografları (SEM micrographs of SnO<sub>2</sub> nano thin films produced by coating with (a) no stabilizer, (b) 1:1 [Sn]/[C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>] solution stabilized with tartaric acid (c) after aging of the solution in b.)

Şekil 1(a)'daki SEM görüntülerinden görüldüğü gibi, tartarik asit ilavesi yapılmayan birinci solden elde edilen SnO<sub>2</sub> filmi homojen olmadığı gibi kaba tanecikli bir yapıya sahiptir. Yapıda aglomerasyona uğramış partiküllerden oluşan düzensiz bir yapı görülmektedir. Tartarik asit ilavesi ile elde edilen sol ile kaplanarak üretilen SnO<sub>2</sub> filmin ise stabilizörün etkisiyle daha küçük nanoboyutlu taneciklere sahip olduğu Şekil 1(b)'de görülmektedir. 1:1 mol oranında tartarik asit ile muamele edilen bu numune homojen yapılı ve çok ince taneciklerden oluşan bir morfoloji sunmaktadır. Tartarik asit ile stabilize edilen numunenin 24 saat süreyle yaşlandırılması sonucu elde edilen sol ile kaplanarak üretilen SnO<sub>2</sub> ince

filmin tanecik boyutunda ise bir büyüme ve kabalaşma gözlemlenmektedir (Şekil 1c). Yaşlandırma tane boyutunu büyütürken homojen dağılımlı kalay oksit tanecikleri arasında aglomerasyona sebebiyet vermektedir. Her bir numune için elde edilen SEM görüntülerinden görüldüğü gibi SnO<sub>2</sub> ince filmlerin yüzeyinde çatlak oluşumu meydana gelmemiştir. Sonuç olarak, birçok uygulama alanında kullanıma imkan sağlayacak morfoloji elde edilmiştir.

SnO<sub>2</sub> ince filmlerin yüzey morfolojisi ve pürüzlülüğü AFM ile de incelenmiştir. SnO<sub>2</sub> ince filmlerine ait iki boyutlu (2D) ve üç boyutlu (3D) AFM görüntüleri Şekil 2'de verilmektedir. Tartarik asit ilavesiz sol ile kaplanarak üretilen SnO<sub>2</sub> ince filmlerin morfolojisi ise Şekil 2(a)'da görülmektedir. AFM yüzey görüntüsü incelendiğinde, bu numunenin daha kaba taneciklere ve oldukça pürüzlü bir yüzeye sahip olduğu açıkça görülmektedir. Aglomerasyona uğrayan tanecikler yüzeyin homojenliğini bozmaktadır. Aynı zamanda AFM sonuçları SEM görüntüsüyle uyumlu bir morfoloji sağlamıştır. 3D görüntüsünde ise film pürüzlülüğünün en fazla 80 nm olduğu ve yer yer değişkenlik gösterdiği görülmektedir.

Şekil 2(b)'de ise tartarik asit ilavesi ile üretilen solden elde edilen SnO<sub>2</sub> ince filmlerin AFM görüntüsü verilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi, küresel ve oldukça homojen dağılımlı nanopartiküllerden oluşan bir morfoloji elde edilmiştir. Bu numuneye ait 3D AFM görüntüsü incelendiğinde ise mezoporlar içeren yapının yüzey pürüzlülüğünün 40 nm civarında ve homojen dağılımlı olduğu görülmektedir. Sonuç olarak, tartarik asit yapıyı iyileştirerek daha küçük tane boyutlarına sahip daha düzenli bir film yapısı sağlamıştır. Ayrıca, mezoporöz SnO<sub>2</sub> yapısı, geniş yüzey alanı ve birbirine bağlı gözenekleri sebebiyle boya adsorbanları, lityum iyon piller ve süperkapasitörler gibi bir dizi uygulama alanında kullanım potansiyeli taşımaktadır, dolayısıyla bu yapı aranan bir özelliktir [21].



Şekil 2. (a) Stabilizör katılmayan, (b) tartarik asit ile stabilize edilen (1: 1 [Sn] / [C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>]) çözeltinin ve (c) b'deki çözeltinin yaşlandırma sonrası kaplanmasıyla üretilen SnO<sub>2</sub> nano ince filmlerin AFM 2D ve 3D mikrografları (2D and 3D AFM micrographs of SnO<sub>2</sub> nano thin films produced by coating with (a) no stabilizer, (b) 1:1 [Sn]/[C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>] solution stabilized with tartaric acid (c) after aging of the solution in b).

Şekil 2(c) ise tartarik asitli ve 24 saat yaşlandırma sonucu elde edilen sol ile kaplanarak üretilen SnO<sub>2</sub> ince filmlerin AFM görüntüsünü vermektedir. Yaşlandırma sonucu nanopartiküller arasında bir kaynaşma ve dolayısıyla büyüme gözlenmiştir. SEM görüntüsü ile de uyumlu olan bu sonuç 3D görüntüsünde daha fazla yüzey pürüzlülüğüne sebep olmuştur. Fakat poröz yapı varlığını sürdürmektedir.

Üretilen ince filmlerin kristal yapısını karakterize etmek için XRD analizi uygulanmıştır. XRD verilerinden faydalanarak kristal boyutunun hesaplanmasını sağlayan Scherrer denklemi ile de ince filmi oluşturan SnO<sub>2</sub> partiküllerinin kristal boyutu maksimum şiddet gösteren (110) düzlemine göre belirlenmiştir. Aşağıda verilen denklemde t kristal yapının tane boyutunu vermektedir. Burada, x-ışınının dalga boyu  $\lambda$ , yarı yükseklikteki tam genişlik veya XRD pikinin

integral genişliği (FWHM-full width at half maximum)  $\beta$ , ve Bragg açısı  $\theta_\beta$  olmaktadır. K değeri ise şekil faktörü olup küresel partiküller için bu değer 0,9 olarak kabul edilir.

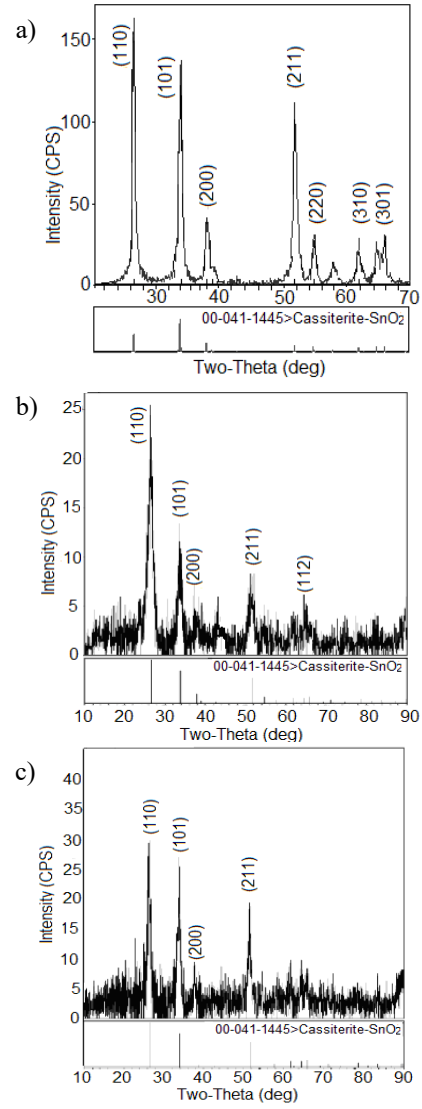
$$t = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta_\beta} \quad (1)$$

Tablo 1'de SnO<sub>2</sub> ince film numunelerine ait kristal boyutları verilmektedir. En büyük kristal boyutu tartarik asit ilave edilmeyen sol ile kaplanan SnO<sub>2</sub> film numunesinden; en küçük kristal boyutu ise tartarik asitli ve yaşlandırma yapılmayan sol ile kaplanarak hazırlanan SnO<sub>2</sub> ince filminden elde edilmiştir. En küçük boyutu veren tartarik asitli numuneye yaşlandırma yapılmaya kristal boyutunda artış gözlenmiştir.

Tablo 1. SnO<sub>2</sub> ince filmlerine ait Scherrer denklemi ile hesaplanan kristal boyutları (The crystallite size of SnO<sub>2</sub> thin films, which calculated by Scherrer equation.)

SnO <sub>2</sub> ince film numuneleri	Tartarik asitsiz	Tartarik asitli	Yaşlandırma yapılan
Kristal boyutu, nm	55	10	22

SnO<sub>2</sub> ince filmlerin XRD analizi Şekil 3'de verilmektedir. Sırasıyla Şekil 3(a) stabilizör katkısız, (b) tartarik asit katkılı ve (c) tartarik asitli ve yaşlandırma yapılan solden kaplanarak üretilen SnO<sub>2</sub> ince filmlerin XRD analizini göstermektedir. Her üç numune için de elde edilen XRD pikleri sadece 00-041-1445 JCPDS kart numarasına sahip SnO<sub>2</sub> kassiterit kristal yapısına ait olup herhangi bir safsızlığa dair kristal piki görülmektedir. Tartarik asitsiz solden elde edilen SnO<sub>2</sub> filminin XRD sonucu hiçbir tercihli çekirdeklenme göstermemektedir. En baskın pik (110) düzlemine ait olmak üzere (101) ve (211) düzlemlerine ait piklerin şiddeti de yüksektir. Piklerin şiddeti ve çok keskin olması kararlı kristal yapının oluştuğunu göstermektedir. Piklerin keskinliği tane boyutu hakkında da bilgi sağlamaktadır Kristal yapı amorflaştırıkça, daha geniş ve keskinliği daha düşük pikler elde edildiğinden kristal boyutunun daha küçük nanoboyutlara ulaştığı anlaşılmaktadır [22].



Şekil 3. (a) Stabilizör katılmayan, (b) tartarik asit ile stabilize edilen (1: 1 [Sn] / [C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>]) çözeltinin ve (c) b'deki çözeltinin yaşlandırma sonrası kaplanmasıyla üretilen SnO<sub>2</sub> nano ince filmlerin XRD difraktogramları (XRD diffractograms of SnO<sub>2</sub> nano thin films produced by coating with (a) no stabilizer, (b) 1:1 [Sn]/[C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>] solution stabilized with tartaric acid (c) after aging of the solution in b.)

Şekil 3(b)'de görüldüğü gibi en düşük şiddet gösteren en geniş pikler tartarik asit ilavesi ile üretilen ince filmde elde edilmiştir. Dolayısıyla, elde edilen bu sonuçla da uyumlu olarak, bu SnO<sub>2</sub> ince filmin daha küçük kristal boyutuna sahip olduğu Scherrer denkleminde hesaplanarak elde edilmiştir. Ayrıca, tartarik asitli çözeltiden elde edilen SnO<sub>2</sub> filminin XRD kırınım grafiğinde (Şekil 3(b)) SnO<sub>2</sub> ağırlıklı olarak (110) yönünde tercihli çekirdeklenme ve büyüme göstermiştir. Buradan hareketle, bu ince film numunesi için nanotanelerin (110) düzlemi yönünde kristallendiği sonucu çıkarılabilir.

Şekil 3(c)'de yaşlandırma yapılan sol ile hazırlanan SnO<sub>2</sub> ince filmin (110), (101) ve (211)

düzlemlerinde tercihli büyüme göstermesi ve nano SnO<sub>2</sub> aglomerasyonu ile kristal boyutunda görülen artış (Tablo 1) yaşlandırma işleminin sonucu olarak meydana gelmiştir. XRD analiz sonuçları değerlendirildiğinde tüm numuneler için en baskın kristal düzlemi (110) olmuştur. Ayrıca Tablo 1’de görülen ve Scherrer denklemi ile hesaplanan kristal boyutları ile XRD piklerinin şiddeti ve genişliği incelendiğinde sonuçların uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Kristal boyutu en küçük bulunan tartarik asitli numune ile üretilen SnO<sub>2</sub> ince filmin XRD pik şiddetleri (Şekil 3(b)) en düşük seviyede olup tartarik asitsiz numuneninki (Şekil 3(a)) maksimum seviyededir.

#### 4. SONUÇ (CONCLUSIONS)

SEM, AFM ve XRD sonuçları incelendiğinde, SEM ve AFM ile belirlenen morfoloji ve tane boyutu, XRD paternleri ve bu verilerden hesaplanan kristal boyutları ile uyumlu sonuçlar vermiştir. Tartarik asit ile stabilize edilen sol ile kaplanarak elde edilen SnO<sub>2</sub> ince filmi 10 nm boyutlarında çok ince küresel partiküllerden oluşmaktadır. Elde edilen SnO<sub>2</sub> ince filmin yüzeyi ise homojen ve mezoporöz özellikte olup pürüzlülüğü düşüktür. Ayrıca (110) kristal düzleminde tercihli çekirdeklenme göstermiştir. Polikristal özellik gösteren kristal yapıdan ziyade tek kristal yapının elde edilmesi daha düzenli yapıda, kaliteli malzeme üretimini sağlamaktadır. Dolayısıyla, bu tür malzemeler uygulamalarda daha verimli sonuçlar sağlamaktadır. Film kaplamasında kullanılan solün yaşlandırılmasıyla SnO<sub>2</sub> partikülleri arasında aglomerasyonla büyüme gözlemlenerek tane boyutu artmıştır. Buradan sonuçla, 1:1 mol oranında Sn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub> ve tartarik asit ile hazırlanan solün 24 saat yaşlandırılması sonucu ince film üretimi morfoloji ve nanomateryal üretimi açısından fayda sağlamamaktadır. Tartarik asit ile stabilize edilmeyen solden üretilen SnO<sub>2</sub> film yapısı daha iri partiküllerden oluşmakta ve film yüzeyinin homojenliği bozulmaktadır.

Sonuç olarak, kullanışlı ve daha az masraflı bir proses olan sol-jel yöntemiyle hazırlanan ve tartarik asit ile jelleştirilerek stabilize edilen solden döndürerek kaplama yoluyla üretilen nanoboyutlu, homojen, çatlaksız SnO<sub>2</sub> ince filmlerin sensörler, güneş pilleri ve lityum iyon piller gibi ince film elektrot uygulamalarında kullanılmaya uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

#### KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] D. Y. T. Martinez, R. C. Perez, G. T. Delgado, O. Z. Angel, “Undoped tin oxide thin films obtained by the sol gel technique, starting from a simple precursor solution”, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 22, pp. 684, 2011.
- [2] M. N. Romyantseva, O. V. Safonova, M. N. Boulova, L. I. Ryabova, A. M. Gas’kov, “Dopants in nanocrystalline tin dioxide”, *Russ. Chem. Bull.*, vol. 52, no.6, pp.1217-1238, 2003.
- [3] G. Faglia, C. Baratto, G. Sberveglieri, “Adsorption effects of NO<sub>2</sub> at ppm level on visible photoluminescence response of SnO<sub>2</sub> nanobelts” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, pp. 011923, 2005.
- [4] K. Nose, A.Y. Suzuki, N. Oda, M. Kamiko, Y. Mitsuda, “Oxidation of SnO to SnO<sub>2</sub> thin films in boiling water at atmospheric pressure”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, pp. 091905-1-091905-4, 2014.
- [5] H. Köse, A.O. Aydın, H. Akbulut, “Sol-gel preparation and electrochemical characterization of SnO<sub>2</sub>/MWCNTs anode materials for Li-ion batteries”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 275, pp. 160-167, 2013.
- [6] G. Korotcenkov, S. D. Han, B. K. Cho, V. Brinzari, “Grain size effects in sensor response of nanostructured SnO<sub>2</sub>- and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based conductometric thin film gas sensor”, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, vol. 34, no.1-2, pp. 1-17, 2009.
- [7] Supriyono, H. Surahman, Y. K. Krisnandi, and J. Gunlazuardi, “Preparation and characterization of transparent conductive SnO<sub>2</sub>-F thin film deposited by spray pyrolysis: relationship between loading level and some physical properties”, *Procedia Environ. Sci.*, vol. 28, pp. 242 – 251, 2015.
- [8] M. Dimitrov, T. Tsoncheva, S. Shao, R. Köhn, “Novel preparation of nanosized mesoporous SnO<sub>2</sub> powders: Physicochemical and catalytic properties”, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 94, pp. 158, 2010.
- [9] L. Zhao, A. Seth, N. Wibowo, C-X. Zhao, N. Mitter, C. Yu, A. P. J. Middelberg, “Nanoparticle vaccines”, *Vaccine*, vol. 32, no.3-9, pp. 327-337, 2014.
- [10] Y. S. Kim, S. G. Ansari, Z. A. Ansari, R. Wahab, H. S. Shin, “A simple method to

- deposit palladium doped SnO<sub>2</sub> thin films using plasma enhanced chemical vapor deposition technique”, *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 81, no.11, pp. 113903, 2010.
- [11] S. P. Choudhury, S. D. Gunjal, N. Kumari, K. D. Diwate, K. C. Mohite, A. Bhattacharjee, “Facile synthesis of SnO<sub>2</sub> thin film by spray pyrolysis technique, investigation of the structural, optical, electrical properties”, *Mater. Today: Proceed.*, vol. 3, no. 6, pp. 1609–1619, 2016.
- [12] A. F. Khan, M. Mehmood, M. Aslam, M. Ashraf, “Characteristics of electron beam evaporated nanocrystalline SnO<sub>2</sub> thin films annealed in air”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, no.7, pp. 2252-2258, 2010.
- [13] M. Ferreira, J. Loureiro, A. Nogueira, A. Rodrigues, R. Martins and I. Ferreira, “SnO<sub>2</sub> thin film oxides produced by rf sputtering for transparent thermoelectric devices”, *Mater. Today: Proceed.*, vol. 2, pp. 647 – 653, 2015.
- [14] H. Köse, A. O. Aydın, H. Akbulut, “Sol–gel synthesis of nanostructured SnO<sub>2</sub> thin film anodes for Li-ion batteries”, *Acta Physica Polonica A*, vol. 121, no.1, pp.227–229, 2012.
- [15] S. N. S. Lekshmy, V. S. N. Anitha, P. K. V. Thomas, K. Joy, “Magnetic Properties of Mn-doped SnO<sub>2</sub> Thin Films Prepared by the Sol–Gel Dip Coating Method for Dilute Magnetic Semiconductors”, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 97, no.10, pp. 3184–3191, 2014.
- [16] W. Hamd, Y. C. Wu, A. Boule, E. Thune, R. Guinebretière, “Microstructural study of SnO<sub>2</sub> thin layers deposited on sapphire by sol–gel dip-coating”, *Thin Solid Films*, vol. 518, pp.1–5, 2009.
- [17] S. Goriparti, E. Miele, F. De Angelis, E. Di Fabrizio, R. P. Zaccaria, C. Capiglia, “Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries”, *J. Power Sour.*, vol. 257, pp. 421-443, 2014.
- [18] J. Zhang, L. Gao, “Synthesis and characterization of nanocrystalline tin oxide by sol–gel method”, *J. Solid State Chem.*, vol. 177, pp. 1425-1430, 2004.
- [19] G. Gasparro, J. Pütz, D. Ganz, M. A. Aegerter, “Parameters affecting the electrical conductivity of SnO<sub>2</sub> : Sb sol–gel Coatings”, *Solar Energy Mater. Solar Cells*, vol. 54, pp. 287-296, 1998.
- [20] A. Hagemeyer, Z. Hogan, M. Schlichter, B. Smaka, G. Streukens, H. Turner, A. Jr Volpe, H. Weinberg, K. Yaccato, “High surface area tin oxide”, *Appl. Catal. A: General*, vol. 317, pp. 139, 2007.
- [21] H. Bian, Y. Tian, C. Lee, M-F. Yuen, W. Zhang, Y. Y. Li, “Mesoporous SnO<sub>2</sub> Nanostructures of Ultrahigh Surface Areas by Novel Anodization”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, pp. 28862–28871, 2016.
- [22] P. Lian, X. Zhu, S. Liang, Z. Li, W. Yang, H. Wang, “High reversible capacity of SnO<sub>2</sub>/graphene nanocomposite as an anode material for lithium-ion batteries”, *Electrochim. Acta*, vol. 56, no.12, pp. 4532-4539, 2011.