

ISSN 1012-2354



ERCIYES ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ DERGİSİ

*Erciyes University
Journal of
the
Institute
of
Science and Technology*

Cilt (Vol.): 38

Sayı (No):1



ERCİYES ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ

Erciyes University Journal of Institute of Science and Technology

ISSN: 1012-2354



Genel Yayın Yönetmeni

Prof. Dr. Recai KILIÇ, Erciyes Üniversitesi

İmtiyaz Sahibi

Prof. Dr. Mustafa ÇALIŞ, Erciyes Üniversitesi

Baş Editör

Prof.Dr. Emel KIZILKAYA AYDOĞAN, Erciyes Üniversitesi

Editör

Prof. Dr. M. Duran TOKSARI, Erciyes Üniversitesi

Prof. Dr. M. Gökhan HALICI, Erciyes Üniversitesi

Düzenleme Editörleri

Hüseyin ÖZKAYA

Ali Yankı TEKOL

Editörler Kurulu

Prof.Dr. Mehmet AKKURT, Erciyes Üniversitesi, akkurt@erciyes.edu.tr

Prof. Dr. Musa SARI, Gazi Üniversitesi, msari@gazi.edu.tr

Prof. Dr. Orhan BÜYÜKGÜNGÖR, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, orhanb@omu.edu.tr

Prof. Dr. Hasan KÜÇÜKBAY, İnönü Üniversitesi, hasan.kucukbay@inonu.edu.tr

Prof. Dr. Kamil KOÇ, Manisa Celal Bayar Üniversitesi, kamil.koc@cbu.edu.tr

Prof. Dr. Tuncay CANDAN, The American University of the Middle East, tuncay.candan@aum.edu.kw

Prof. Dr. Derviş KARABOĞA, Erciyes Üniversitesi, karaboga@erciyes.edu.tr

Prof.Dr. M. Tamer ŞENEL, Erciyes Üniversitesi, senel@erciyes.edu.tr

Prof. Dr. Doğan IŞIK, Erciyes Üniversitesi, dogani@erciyes.edu.tr

Prof. Dr. M. Duran TOKSARI, Erciyes Üniversitesi, dtoksari@erciyes.edu.tr

Doç. Dr. Burak UZAL, Abdullah Gül Üniversitesi, burak.uzal@agu.edu.tr

Doç. Dr. Niğmet UZAL, Abdullah Gül Üniversitesi, nigmet.uzal@agu.edu.tr

Doç. Dr. Murat GÖKÇEK, Ömer Halisdemir Üniversitesi, mgokcek@ohu.edu.tr



ERCİYES ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ

Erciyes University Journal of Institute of Science and Technology

ISSN: 1012-2354



Yayın Danışma Kurulu

Prof. Dr. Ülkü YETİŞ, Ortadoğu Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Filiz B. DİLEK, Ortadoğu Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Gülçin BÜYÜKÖZKAN, Galatasaray Üniversitesi

Prof. Dr. Ceyda OĞUZ, Koç Üniversitesi

Prof. Dr. Yaman BARLAS, Boğaziçi Üniversitesi

Prof. Dr. Levent KANDİLLER, Yaşar Üniversitesi

Prof. Dr. Cengiz KAHRAMAN, İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Metin DAĞDEVİREN, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Cevriye Temel GENCER, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Mehmet TANYAŞ, Maltepe Üniversitesi

Prof. Dr. Tuncay CANDAN, Ömer Halisdemir Üniversitesi

Prof. Dr. Li TONGXING, Linyi University

Prof. Dr. Panos M. PARDALOS, University of Florida

Prof. Dr. José Machado Minho, University

Prof. Dr. Petraq PAPAJORGJË, University of New York Tirana

Prof. Dr. Fatih ALTUN, Erciyes Üniversitesi

Prof. Dr. Şahin YILDIRIM, Erciyes Üniversitesi

Prof. Dr. Derviş KARABOĞA, Erciyes Üniversitesi

Prof. Dr. Orhan BÜYÜKGÜNGÖR, Ondokuz Mayıs Üniversitesi



ERCİYES ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ

Erciyes University Journal of Institute of Science and Technology

ISSN: 1012-2354



Cilt 38, Sayı 1, Hakem Kurulu

Prof. Dr. Alev TAŞKIN GÜMÜŞ, Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Aslı BARLA DEMİRKOZ, Haliç Üniversitesi

Prof. Dr. Ayten ÇELEBİ KESKİN, Kırıkkale Üniversitesi

Prof. Dr. David COÏT, Rutgers University

Prof. Dr. Gökhan GECE, Bursa Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Halis BİLGİL, Aksaray Üniversitesi

Prof. Dr. Ünal ŞEN, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi

Doç. Dr. Fatih SEMERCİ, Kırklareli Üniversitesi

Doç. Dr. Erkan ARI, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi

Doç. Dr. H. Hale KOZLU, Erciyes Üniversitesi

Doç. Dr. Mustafa BENER, İstanbul Üniversitesi

Doç. Dr. Fatih ÖZYURT, Fırat Üniversitesi

Doç. Dr. Burcu BEKDEŞER, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Doç. Dr. Hare KILIÇASLAN, Karadeniz Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Fatih ÇEMREK, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi

Doç. Dr. Gül YAKALI, İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi

Doç. Dr. Nihat MOROVA, Süleyman Demirel Üniversitesi

Doç. Dr. Sercan SERİN, Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Ahmet Nusret TOPRAK, Erciyes Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Ahmet Şakir DOKUZ, Ömer Halisdemir Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Aktan ACAR, Erzurum Teknik Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Bengü ÇINA, Cumhuriyet Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Cengiz GAZELOĞLU, Süleyman Demirel Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Ebutalib ÇELİK, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Ersin YANMAZ, Balıkesir Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Fatih AVCIL, Bitlis Eren Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Gözde YALÇIN, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Gökhan ALTAY, Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Gökhan DOK, Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Hüseyin KUTLU, Adıyaman Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi İlknur ERUCAR FINDIKÇI, Özyeğin Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Mark RODGERS, Rutgers University
Dr. Öğr. Üyesi Mustafa MERT, Fatih Sultan Mehmet Vakıf Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Mustafa Sinan YARDIM, Yıldız Teknik Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Mücahit ÇALIŞAN, Bingöl Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Nazmiye SABANCI, Siirt Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Nilgün KUŞÇULU, Kayseri Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Nuh AZGINOĞLU, Kayseri Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Pelin TEKİN, Trakya Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Temel ERMİŞ, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Ümit Ziya SAVCI, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Zehra Şule GARİP, Karabük Üniversitesi
Arş. Gör. Kutalmış Recep AKÇA, Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi
Arş. Gör. Talip ÇAKMAK, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi

Cilt: 38 Sayı: 1

Nisan 2022

İçindekiler

Sayfalar	Makaleler	Türü
1-11	Boronik Asit İçeren Zirkonyum Esaslı Metal-Organik Kafes Yapıların Üretimi ve Şeker Molekülü Yakalama Kapasitelerinin Belirlenmesi	Araştırma Makalesi
12-20	Görüntü Kimlik Doğrulaması İçin Yeni Bir Ayrık Kosinüs Dönüşümü Tabanlı Kendinden Gömülü Kırılma Damgalama Yöntemi	Araştırma Makalesi
21-37	Simülasyon ile Öğrenme İçin Tasarlanmış Web Tabanlı Yeni Bir Elektrik Ticareti Oyunu	Araştırma Makalesi
38-72	Theoretical and Vibrational Analysis of Substituted Hydrazones: Valence Force Field	Araştırma Makalesi
73-78	Effect of Different Mineral Filler Ratios on Viscosity in Slurry Seal Mixtures	Araştırma Makalesi
79-87	Farklı Zaman Serisi Modelleri İçin Önkestirim Performanslarının Karşılaştırılması: Bitcoin Örneği	Araştırma Makalesi
88-99	Maden-Ergani Bakır İşletmesi Yerleşkesinde Yer Alan Konut Yapılarının Mekânsal Analizi	Araştırma Makalesi
100-108	Üç Boyutlu Tetrakis Hexahedron Uzayında Küresel İnversonlar Üzerine	Araştırma Makalesi
109-116	Oscillation Criteria for Fourth Order Differential Equations	Araştırma Makalesi
117-127	Sismik İzolasyonlu Yapıların Tasarımında Kullanılan Analiz Yöntemlerinin Karşılaştırılması	Araştırma Makalesi
128-136	Optimizing and Modeling of Microwave Assisted Extraction of Phenolics from Dandelion (<i>Taraxacum officinale</i>) by Response Surface Methodology	Araştırma Makalesi
137-146	Yönel Türev Tabanlı Yakınsama Yaklaşımlarının Karşılaştırmalı Analizi	Araştırma Makalesi
147-154	Topraktan İzole Edilen Bacillus Türlerinin Biyokalsifikasyon Özelliklerinin Belirlenmesi	Araştırma Makalesi
155-167	Tünel Kazı Jet-grout Destek Sistemleri ve İnşa Aşamalarının 3B Tedrici Etkileri: İsviçre Aescher (Zürih) Tünel Örneği	Araştırma Makalesi

Boronik Asit İçeren Zirkonyum Esaslı Metal-Organik Kafes Yapıların Üretimi ve Şeker Molekülü Yakalama Kapasitelerinin Belirlenmesi

Mustafa Erkartal ¹,

¹Abdullah Gül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Nanoteknoloji Mühendisliği, KAYSERİ

(Alınış / Received: 09.07.2022, Kabul / Accepted: 20.04.2022, Online Yayınlanma / Published Online: 30.04.2022)

Anahtar Kelimeler

Metal-Organik Kafesler,
Cis-Diol Molekülleri,
Şeker Adsorpsiyon,

Öz: Karışım-ligant sentez metoduyla işlevselleştirilen metal-organik kafes (MOF) yapılar çeşitli alanlarda büyük ilgi görmektedir. Bu çalışmada karışım-ligant metodu kullanılarak zirkonyum (Zr) esaslı UiO-66 yapısına 4-karboksifenil boronik asit ligantları dahil edilerek, gözenek yüzeylerinde serbest halde boronik asit $-B(OH)_2$ fonksiyonel grupları bulunan Zr-MOF'lar başarılı bir şekilde sentezlendi. Çalışmada elde edilen MOF'ların kristal yapıları ve kompozisyonları PXRD, FTIR, ¹H-NMR ölçümleri ile aydınlatıldı. Sıvı azot sıcaklığında azot gazı adsorpsiyon ölçümleri yapılan MOF'ların yüzey alanları BET teorisine göre ve gözenek boyutları ise NLDFT teorisine göre hesaplandı. Elde edilen bütün MOF yapılarının aktive edildikten sonra cis-diol içeren şeker moleküllerini (glikoz, früktoz, galaktoz ve ksiloz) tutma kapasiteleri HPLC ile ölçüldü. Boronik asit içeren UiO-66B yapılarının, işlevselleştirilmemiş UiO-66 yapısına göre boronik asit ve şeker molekülleri arasındaki kovalent etkileşimler nedeniyle daha iyi şeker tutma kapasitelerinin olduğu gözlemlendi. Şeker tutma kapasitelerinin yapıda artan boronik asit oranı ve ortamın pH'ının yükselmesiyle arttığı görüldü.

Development of Boronic Acid Containing Zirconium-Based Metal-Organic Frameworks and Determination of Their Sugar Molecules Adsorption Capabilities

Keywords

Metal-Organic Frameworks,
Cis-Diols,
Sugar Capture,

Abstract: Functionalizations of metal-organic frameworks (MOF) by the mixed-ligand synthesis method are of great interest in various fields. In this study, Zr-MOFs with free boronic acid $-B(OH)_2$ functional groups on the pore surfaces were successfully synthesized by incorporating 4-carboxyphenyl boronic acid ligands into the UiO-66 (Zr) using the mixed-ligand method. The crystal structures and compositions of the MOFs obtained in the study were elucidated by PXRD, FTIR, ¹H-NMR measurements. The surface areas of the MOFs, whose nitrogen gas adsorption measurements were carried out at -196 °C, were calculated according to the BET theory and the pore sizes were calculated according to the NLDFT theory. After activation of all obtained MOF structures, their adsorption capabilities of cis-diol containing sugar molecules (glucose, fructose, galactose and xylose) was measured by HPLC. It was observed that the boronic acid-containing UiO-66B structures had better sugar adsorbing capacities than the unfunctionalized UiO-66 structures due to the covalent interactions between boronic acids and cis diols. It was observed that the sugar adsorption capacity increased with increasing boronic acid ratio in the structure and increasing of pH of the medium.

*İlgili Yazar, email: mustafaerkartal@gmail.com

1. Giriş

Sakkaritler, gliko-proteinler gibi cis-diol içeren biyo-moleküller birçok biyolojik süreçte önemli roller almaktadırlar. Bu yüzden cis-diol içeren moleküller üzerine yapılan çalışmalar biyokimya ve biyotıp alanında oldukça ilgi çekmektedirler[1]. Bununla beraber, bu moleküllerin tanımlanması ve tespiti halen aşılması gereken önemli bir sorundur. Bu problemi ortaya çıkaran nedenlerden birincisi, cis-diol moleküllerinin yapılarında bulunan çoklu hidroksil (-OH) gruplarıdır. Hidroksil grupları nedeniyle bu moleküllerin geleneksel ön-işleme metotlarıyla biyolojik bir yapıdan ayrıştırılması ve zenginleştirilmesi zordur. İkinci olarak ise bu moleküllerin UV-vis veya floresan soğurması yoktur. Ayrıca kütle spektrometresinde verdikleri sinyal de oldukça zayıftır. Bu nedenle belirtilen metotlarla bu moleküllerin tespit edilmesi, tanımlanması ve analizi de mümkün değildir ya da oldukça zordur[1, 2]. Bu yüzden, cis-diol moleküllerinin ayrıştırılması ve tanımlanması için yeni yüksek verimli malzemelerin ve algılayıcıların geliştirilmesi oldukça fazla önem arz etmektedir. Metal-organik kafes yapılar (MOF'lar), anorganik metal düğümlerin organik bağlayıcılar (ligantlar) ile birleştirilmesiyle oluşan 2 ve 3 boyutlu kristal yapıda oluşan yeni nesil melez malzemelerdir. Zeolitler gibi geleneksel gözenekli malzemeler ile karşılaştırıldığında, MOF'lar yüksek gözenekliliğe, ayarlanabilir gözenek boyutuna ve kimyasal kompozisyona sahiptirler[3]. Sahip oldukları bu avantajlar nedeniyle, gaz depolama ve ayırma[4], elektrokimyasal uygulamalar[5], kataliz reaksiyonları[6] ve sensör[7] uygulamaları gibi çok çeşitli alanlarda umut vaat eden malzemelerdir. Son zamanlarda çeşitli yöntemlerle işlevselleştirilmiş MOF yapıları biyolojik uygulamalarda da oldukça ilgi çekmişlerdir[8]. MOF'ların, kullanılmak istenilen uygulama için arzu edilen şekilde işlevselleştirilmesi için kullanılan yöntemlerden bir tanesi karışım-ligant yöntemidir. Bu yöntemde MOF'un ana ligantı ve yapıya katılmak istenilen ikincil ligant MOF sentezinde aynı anda kullanılır. Bu sentez sonucunda oluşan yapı, ana MOF yapısıyla aynı kristal yapıya sahip olur. Karışım-ligant sentez stratejisi özel fonksiyonel grupların MOF yapısını bozmadan yapıya dahil edilmesini oldukça kolaylaştıran bir yöntemdir[9].

Cis-diol içeren moleküllerin boronik asitler ile tanınması supramoleküler kimyada ilgi çekici bir konudur. Boronik asitlerin, şeker moleküllerini de içeren 1,2-diol ve 1,3-dioller ile kovalent bağ yaparak tersinir olarak beşli veya altılı siklik ester oluşturdukları konusunda genel bir fikir birliği vardır[1]. Yeniden kullanılabilirliği sağlamak ve boronik asitlerin katı faz ayırmasını iyileştirmek için, boronik asitlerin çözünmeyen katı destek malzemeleri içerisinde sabit bir fonksiyonel grup haline getirilmesi oldukça önemlidir. Bu açıdan bakıldığında MOF'lar boronik asitlerin fonksiyonel grup olarak yapıya dahil edilmesi için oldukça potansiyelli malzemelerdir. Boronik asit fonksiyonel grupları (-B(OH)₂) içeren MOF'ların ayırma ve adsorpsiyon kapasitelerinin iyileşmesi oldukça mümkündür. Literatürde karışım-ligant metoduyla üretilmiş boronik asit içeren MOF'ların sentezi daha önce rapor edilmiştir[1, 9, 10]. Buradan hareketle bu çalışmada, yüksek yüzey alanına sahip ve kimyasal, termal dayanımı yüksek Zirkonyum (Zr) esaslı UiO-66 (University of Oslo) MOF'u saf halde ve karışım-ligant metoduyla sentezlenmiştir. Saf haldeki UiO-66'nın sentezinde organik bağlayıcı olarak sadece tereftalik asit (BDC) kullanılırken, karışım-ligant metoduyla sentezlenen MOF'lar BDC'ye ek olarak ikinci ligant olarak 4-karboksifenil boronik asit ligantı (CPB) de ikincil ligant olarak kullanılmıştır. BDC ile hemen hemen aynı uzunlukta olan CPB ligantının kullanılmasıyla kristal yapıyı bozmadan fonksiyonel boronik asit gruplarının MOF yapısına eklenmesi amaçlanmıştır (Şekil 1). Çalışma dahilinde elde edilen tüm malzemelerin yapısal karakterizasyonları yapılmış ve şeker moleküllerini tutma kapasiteleri incelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Malzemeler

Zirkonyum (IV) klorür (ZrCl₄, 99.5%), tereftalik asit (BDC, 98%), 4- karboksifenil boronik asit (CPB, 97%) Alfa Aesar'dan satın alındı. DMF, EtOH, döteryum oksit (D₂O, 99.9%) Merck'ten alındı. NaOH, glikoz, früktoz, galaktoz ve ksiloz Sigma Aldrich'ten temin edildi. Tüm kimyasallar alındığı gibi, ek bir saflaştırmaya tabi tutulmadan kullanıldı.

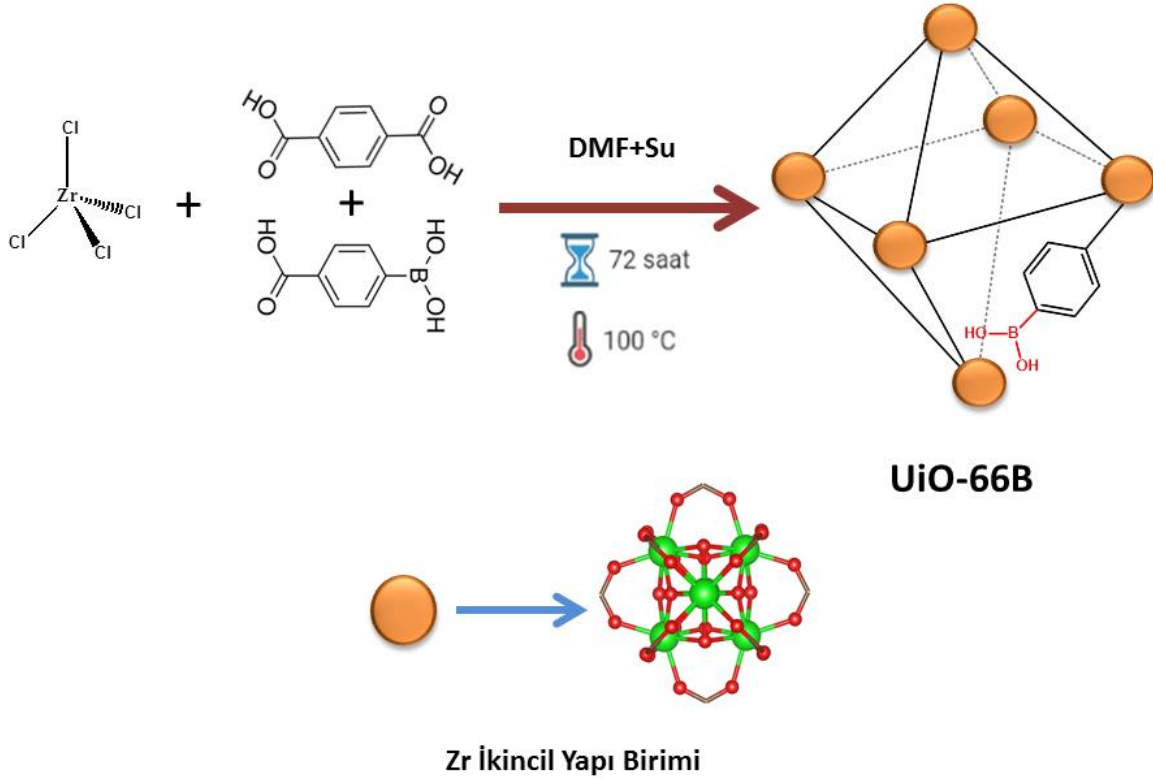
2.2. Karakterizasyonlar

Tüm numunelerin kızılötesi spektrumları, Thermo Nicolet 6700 cihazı ile Fourier dönüşüm spektroskopisi (FTIR) kullanılarak toplanmıştır. Spektrumlar, 400 ve 4000 cm⁻¹ arasında 4 cm⁻¹ çözünürlükle elde edilmiştir. Toz X-ışını kırınım (PXRD) desenleri, Cu K α radyasyonu ile donatılmış bir Rigaku Ultima-IV toz X-ışını kırınım ölçer kullanılarak elde edildi. Ölçümler 2° < 2 θ < 50° aralığında, 1°/dakika tarama hızıyla 0.02 adım boyutunda gerçekleştirilmiştir. ¹H NMR spektrumları, Bruker 400 spektrometresinde (¹H, 400 MHz) kaydedildi. Tipik bir ölçüm için, 1 M 600 μ L NaOH/D₂O stok solüsyonunda 20 mg toz halinde aktive edilmiş MOF çözüldü. Daha sonra çözelti 30 dakika sonikasyona tabi tutuldu ve 24 saat oda sıcaklığında bekletildi. Çözünen numuneler 0,45 μ m gözenek boyutuna sahip PTFE filtreler kullanılarak süzülde. Ardından ölçüm için bir NMR tüpüne konuldu ve ¹H NMR spektrumları elde edildi. MOF'ların yüzey alanı ölçümleri için öncelikle toz halindeki MOF'lar (yaklaşık 100-150 mg) darası alınmış numune kabına aktarıldı ve ardından numuneler Micrometrics SmartPrep cihazı ile 150 °C'de 15 saat boyunca dinamik vakum altında aktive edildi. Daha sonra azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi 196 °C'de Micromeritics Tristar II Plus yüzey alanı ve gözeneklilik analiz cihazında elde edildi. Doğruluk için her ölçüm en az iki kez yapıldı. Çalışmada elde edilen MOF'ların şeker tutma kabiliyetleri, ICE-COREGEL 87H3 kolonu ve bir Shimadzu RID-20A kırılma indisi detektörü (RID) kullanılarak yüksek performanslı sıvı

kromatografisi (HPLC, Shimadzu LC-20AD) ile belirlendi. Ölçümlerde gazı giderilmiş DI su kullanılan mobil faz 1,5 mL/dk hızında beslendi ve kolonun sıcaklığı 25 °C 'de tutuldu.

2.3. UiO-66 ve UiO-66B (Zr) MOF yapılarının sentezi

UiO-66 ve UiO-66B MOF'larının sentezinde daha önceki çalışmamızda rapor ettiğimiz yöntem kullanıldı[9]. Buna göre, sırasıyla 350:1:1.3:1 molar oranında DMF, ZrCl₄, H₂O ve organik bağlayıcılar (BDC, CPB) beherlerde karıştırılarak hazırlandı. Üç farklı BDC:CPB (1:0, 3:1 ve 1:1) oranına göre üç farklı karışım elde edildi. Karışımlar 200 mL'lik vida kapaklı şişelere aktarıldı ve 72 saat boyunca 100 °C'de izotermal bir fırına yerleştirildi. Elde edilen mikrokristal ürün, oda sıcaklığına soğutulduktan sonra santrifüjleme yoluyla ana sıvıdan ayrıldı ve üç defa DMF ve üç defa da EtOH ile yıkandı. Yapı içerisinde kalan çözücüler, numuneler 200 °C'de 24 saat ısıtılarak gözeneklerden uzaklaştırıldı (Şekil 1). Tüm karakterizasyonlar bu aktifleştirilmiş materyaller üzerinde gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada saf haldeki MOF yapısı UiO-66 olarak adlandırılırken, CPB içeren yapı UiO-66B olarak adlandırıldı.

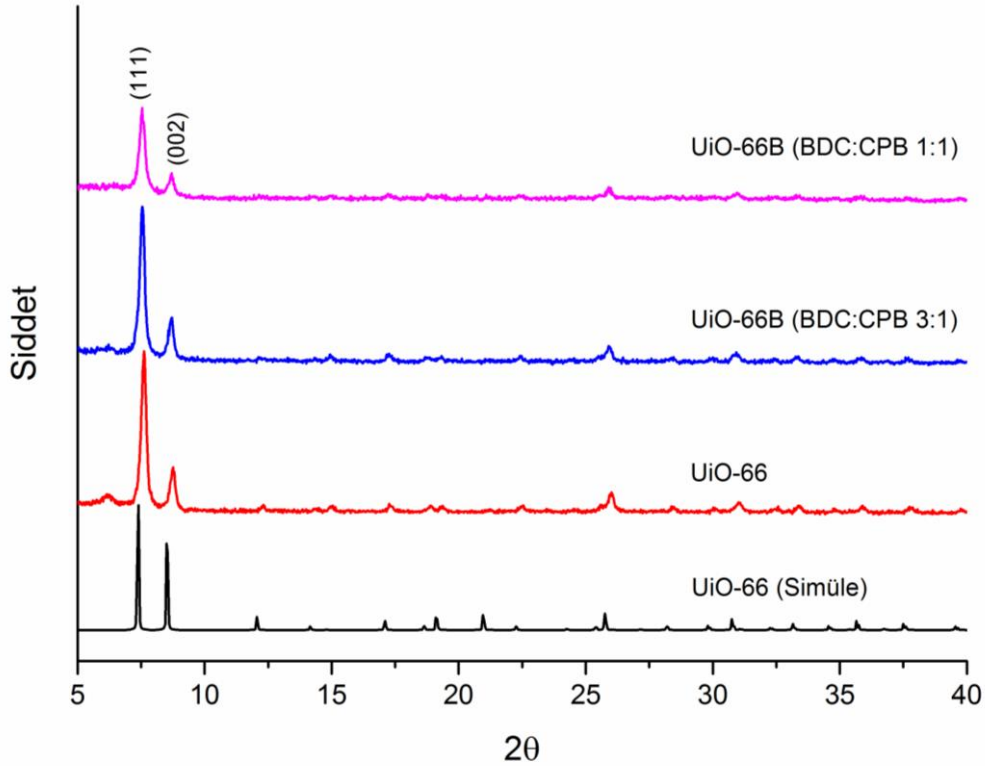


Şekil 1. Karışım-ligant sentez yöntemiyle UiO-66B sentezini gösteren şema. Turuncu daireler UiO-66 içerisindeki metal düğümlerin yer aldığı ikincil yapı birimlerini göstermektedir.

3. Bulgular

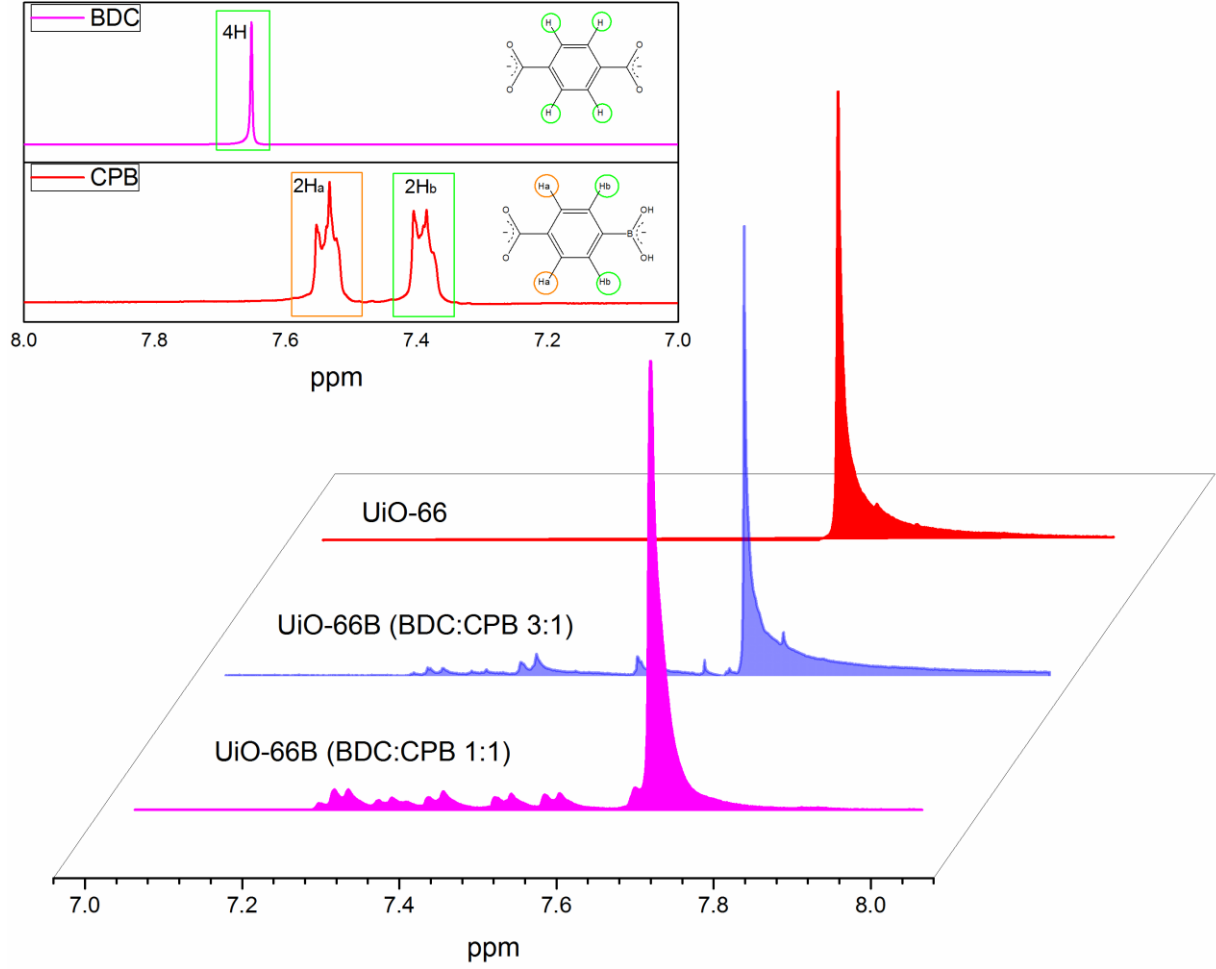
3.1. UiO-66 ve UiO-66B (Zr) MOF'ların yapısal karakterizasyonları

UiO-66B yapıları zirkonyum ve BDC (ana ligant) ile CPB ligant (ikincil ligant) karışımlarının doğrudan solvo-termal reaksiyonlarıyla elde edilmiştir. Farklı oranlarda fonksiyonel boronik asiti içeren MOF yapıları elde etmek için iki farklı başlangıç ligant konsantrasyonu (BDC:CPB – 3:1 ve 1:1) kullanılmıştır. Bu farklı ligant oranları için MOF'ların kristal yapılarındaki değişim PXRD tekniği kullanılarak incelenmiştir. Her iki UiO-66B yapısının PXRD örüntüleri, UiO-66'nın hem simüle edilmiş hem de saf faz olarak elde edilmiş PXRD örüntüleri ile aynı Bragg piklerini içermektedir (**bknz. Şekil 2**). Bu CPB içeren iki ligantlı yapıların UiO-66 ile aynı kristal yapıya sahip (F m -3 m) olduklarını kanıtlamaktadır. Bununla beraber, yapıda CPB oranının artması kafes yapının kristalliğinin azalmasına neden olduğundan (111) ve (002) kırınım piklerinde bir genişleme ve şiddetlerinde azalma gözlenmiştir[9].



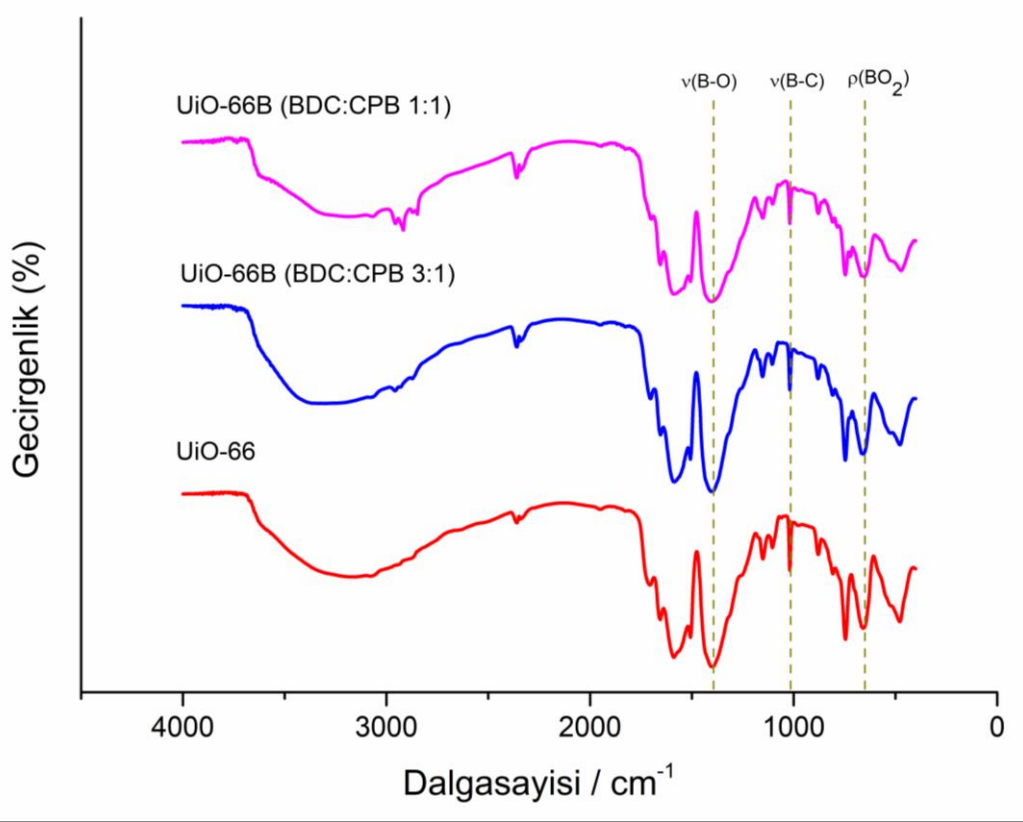
Şekil 2. Çalışmada elde edilen MOF'ların PXRD örüntüleri

UiO-66B yapısına giren CPB ligant oranını nicel ve doğru bir şekilde belirlemek için $^1\text{H-NMR}$ analizleri yapıldı. Bu bağlamda 20 mg UiO-66B örneği NaOH/D₂O döteryumlu ortamda çözüldü. Bu bazik ortamda MOF yapıları metal ve ligant bileşenlerine ayrıldı. Metal bileşen katı olarak dibe çökerken, organik bileşenler (ligantlar, yapıya koordine olmuş ya da gözenekler içerisinde hapsolmuş çözücü molekülleri) çözücü içerisinde çözünmüştür. Şekil 3'ten görüldüğü üzere, simetrik yapısı nedeniyle BDC benzen halkasında dört eşdeğer protona karşılık gelen 7.69 ppm'de bir tekil spektral çizgiye sahiptir. Öte yandan, CPB'de bulunan boronik asit nedeniyle yapıdaki simetri bozulmaktadır. Bu yüzden, CPB her bir tepe noktası için simetrik olmayan farklı iki protona (Ha ve Hb etiketli) atanan 7.35 ve 7.58 ppm'de çok katlı spektral çizgilere sahiptir. Her iki liganta ait bu spektral çizgiler karışık ligant sentez stratejisi ile üretilmiş UiO-66B yapılarında birlikte gözlenmiştir. Ayrıca artan CPB oranı ile birlikte, NMR spektrumunda CPB'e ait piklerin şiddeti görece artmaktadır. BDC ve CPB ligantlarının yapı içerisindeki oranları $^1\text{H-NMR}$ spektrumundaki piklerin integrasyonu ile hesaplanmıştır. Buna göre sentez konsantrasyonları BDC:CPB 3:1 ve 1:1 olan yapılar için, NMR spektrumlarının integrasyonu ile hesaplanan BDC:CPB oranları sırasıyla 0.8:0.2 ve 0.69:0.31 olarak bulunmuştur. Buna göre, UiO-66B'deki CPB oranları başlangıç sentez oranı ile doğrusal bir ilişki göstermemektedir ve yapıya daha az girmektedir.



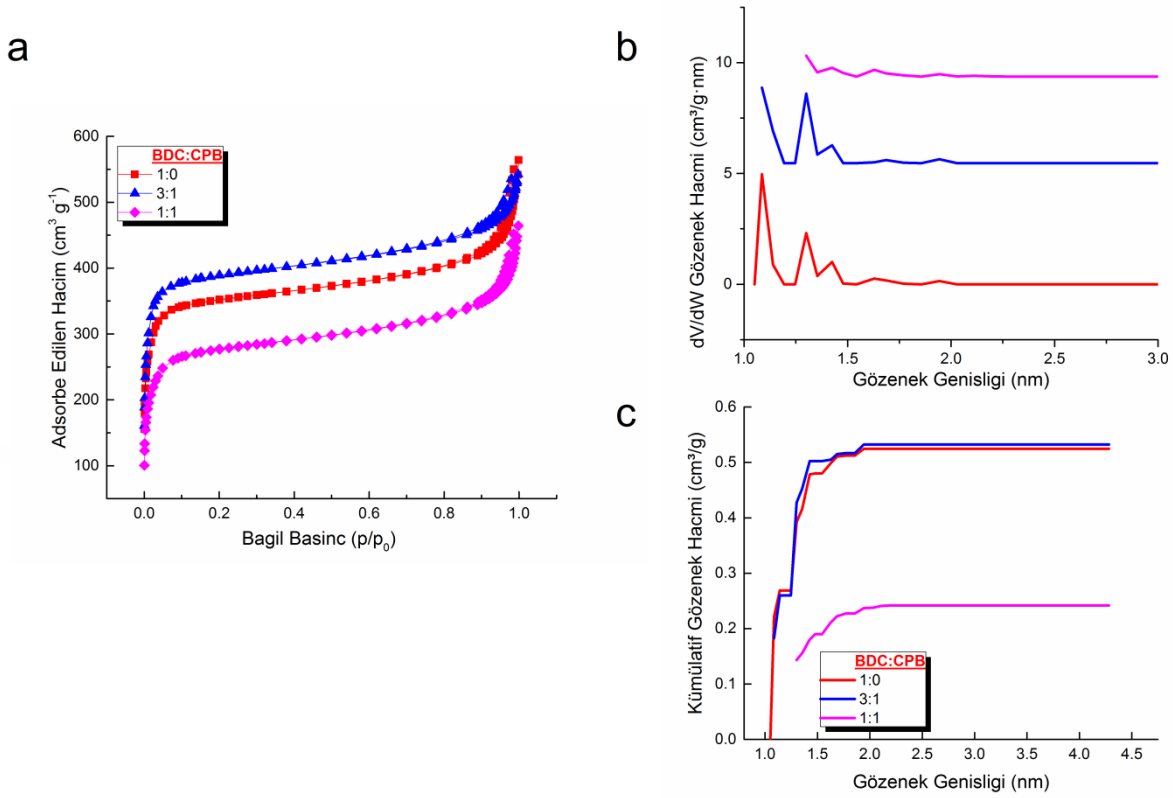
Şekil 3. Çalışmada elde edilen MOF'ların ve ligantların ¹H-NMR spektrumları

Kafes yapı içerisindeki moleküller-arası etkileşimi incelemek için hem UiO-66 hem de UiO-66B yapılarının FTIR analizleri de yapılmıştır (bknz. Şekil 4). 1390 ve 680 cm^{-1} civarında gözlenen sırasıyla BDC ve $\text{Zr}-(\mu_3)\text{O}'$ un karakteristik pikleri, CPB'nin karakteristik pikleri ile çakışmaktadır[11, 12]. Bununla beraber belirtilen pik şiddetlerindeki artış yapıdaki CPB varlığını doğrulamaktadır. Öte yandan 1380, 1000 ve 660 cm^{-1} civarında gözlenen pikler sırasıyla B-O ve B-C bağlarının gerilme titreşimine ve BO_2 'nin düzlem dışı deformasyonuna karşılık gelmektedir[13, 14]. Sonuç olarak hem ¹H-NMR hem de FTIR sonuçları CPB ligantının yapıya başarıyla katıldığını kanıtlamaktadır.



Şekil 4. Çalışmada elde edilen MOF'ların FTIR spektrumları

Elde edilen yapıların gözenekliliğini ve yüzey alanlarını incelemek için 77 K'de azot adsorpsiyon analizleri yapılmıştır. Bu deneylerin öncesinde yapı içerisinde sentez sonucu kalan çözücülerin uzaklaştırılması için malzemeler dinamik vakum altında 150 °C'de 15 saat boyunca aktive edilmişlerdir. Buna göre elde edilen yapılar, MOF'ların mikro-gözenekli yapısını gösteren tip-I izotermine sahiptir (Şekil 5). Bu izotermilerden hesaplanan BET yüzey alanı saf faz UiO-66 için 1361 m²/g ve BDC:CPB 3:1 ile 1:1 başlangıç konsantrasyonlu UiO-66B'ler için sırasıyla 1526 ve 1061 m²/g olarak bulunmuştur. Boronik asit gruplarının Zr kümesi ile koordinasyona girmemesi nedeniyle, yapı içerisinde belli bir CPB oranına kadar oluşan yapısal kusurlar MOF'un yüzey alanını artırmaktadır. Bununla beraber, CPB oranının daha da artması kafes yapıdaki yapı kusurlarının sayısını da artırdığından yapının kristallliği azalmaktadır. NLDTF metodu ile hesaplanan gözenek boyut dağılımında BDC:CPB 1:1 konsantrasyonlu malzemenin küçük gözeneginin kaybolması bu yorumu desteklemektedir[9].



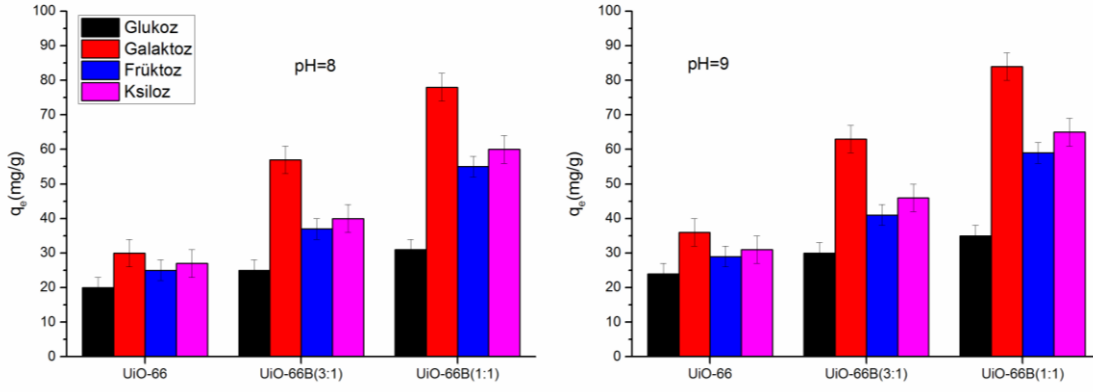
Şekil 5. Çalışmada elde edilen MOF'ların a) N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri, b) NLDFT metodu ile hesaplanmış gözenek boyut dağılımları, c) Toplam gözenek hacimleri

3.2. UiO-66 ve UiO-66B yapılarının monosakkarit yakalama kabiliyetleri

Elde edilen yapıların monosakkarit moleküllerini tutma kabiliyetlerini belirlemek için galaktoz, fruktoz, ksiloz ve glikoz şeker molekülleri seçildi. Bu moleküller distile su içerisinde çözülerek 30 g/L'lik sulu stok çözeltileri hazırlandı. Test çözeltileri bu stok çözeltinin seyreltilmesiyle hazırlandı ve 1mM NaOH çözeltisi kullanılarak şeker çözeltilerinin pH'ları 8 ve 9 olarak ayarlandı. 60 mg UiO-66 veya UiO-66B aktive edilmiş MOF katısı 2 mL (30 g/L) şeker molekülü çözeltisine eklendi. Karışım oda sıcaklığında 250 rpm hızında çalkalayıcıda yeterli adsorpsiyonun oluşması için 24 saat karıştırıldı. MOF katısı çözeltiden santrifüj ile ayrıldı ve şeker konsantrasyonunun HPLC ile belirlendi. Bu aşamada denge konsantrasyonunda birim MOF kütlesi başına tutunan şeker molekülü miktarı q_e (g/g),

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m/V}$$

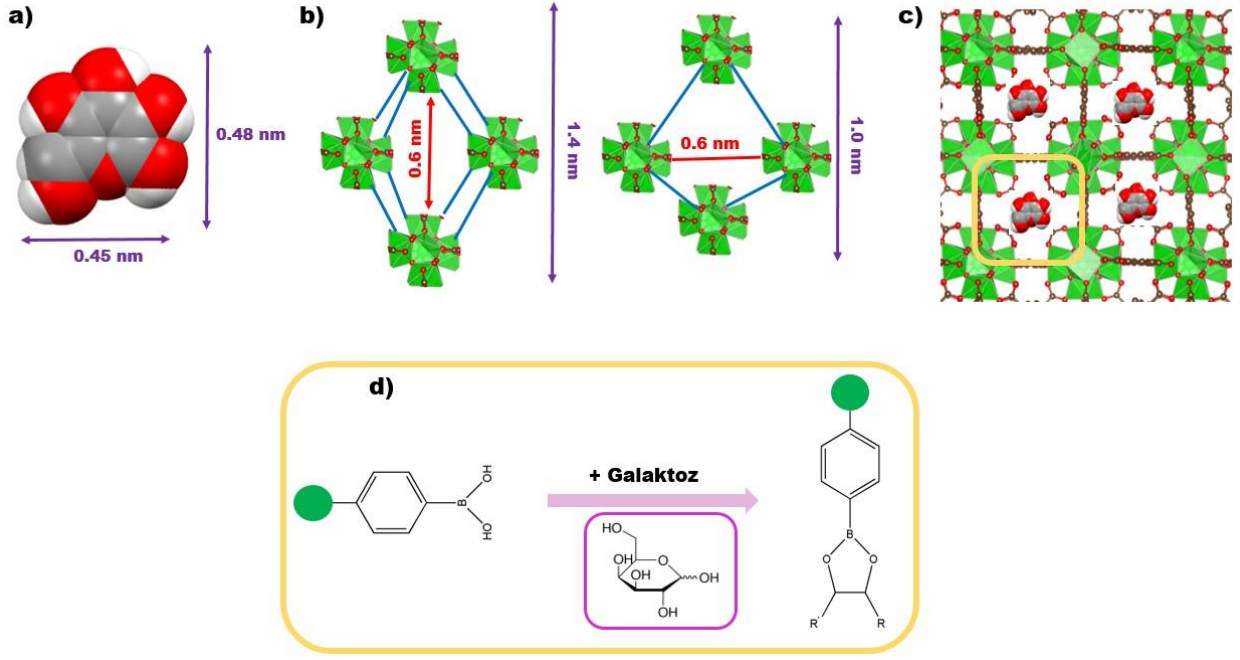
eşitliğinden hesaplandı. Burada C_0 ve C_e şeker moleküllerinin sırasıyla başlangıç ve denge konsantrasyonlarını (g/L), V sıvı fazının hacmini (L) ve m ise MOF'un kütlesini (g) belirtmektedir. Elde edilen sonuçlara göre (Şekil 6), UiO-66B yapılarının seçilen şeker moleküllerini tutma kapasiteleri, işlevselleştirilmemiş UiO-66'ninkinden çok daha yüksek olduğu ve yapıdaki CPB miktarının artmasıyla birlikte şeker tutma kapasitesinin de arttığı gözlenmiştir. Bu sonuçlar, yapıya dahil olan boronik asit gruplarının şeker moleküllerinin adsorpsiyonunda önemli bir fonksiyonu olduğunun doğrulamaktadır. Bu çalışmada incelenen UiO-66 örnekleri için, kullanılan şeker molekülleri arasında galaktozun MOF yapıları tarafından en etkili şekilde adsorblanan molekül olduğu bulundu. Boronik asit-cis-diol içeren moleküllerin etkileşimleri, galaktozun UiO-66B yapılarında seçici adsorpsiyonu galaktozun boronik asitlerle kompleksleşmesini kolaylaştıran nispeten daha yüksek furanoz tipi isomer içeriğine bağlanabilir[15]. Literatürde ayrıca boronik asit ile cis-diol içeren moleküllerin ortamın pH'ına bağlı olduğu rapor edilmiştir[16]. Bu nedenle ortam pH'ında ufak bir değişiklik UiO-66B yapısına katılmış boronik asit gruplarının şeker moleküllerine ilgisinde gözle görülür bir değişikliğe neden olabilir. pH'ın glikoz, galaktoz, fruktroz ve ksilozun UiO-66 yapılarında adsorpsiyonu üzerine etkilerini incelemek için tutunma deneyleri 8 ve 9 pH'larda yapıldı. Ortamın pH'ının artmasıyla birlikte UiO-66B yapılarının şeker tutma kapasitelerinin de arttığı gözlemlenmiştir. Örneğin UiO-66B (1:1) yapısı pH'ın 8 olduğu ortamda yaklaşık 78 mg/g galaktoz tutma kapasitesine sahipken, pH 9'a çıktığında bu değer 85 mg/g olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar, literatürde cis-diol moleküllerine boronat ilgisinin pH ile doğru orantılı olduğu hipotezi ile uyum içindedir[1].



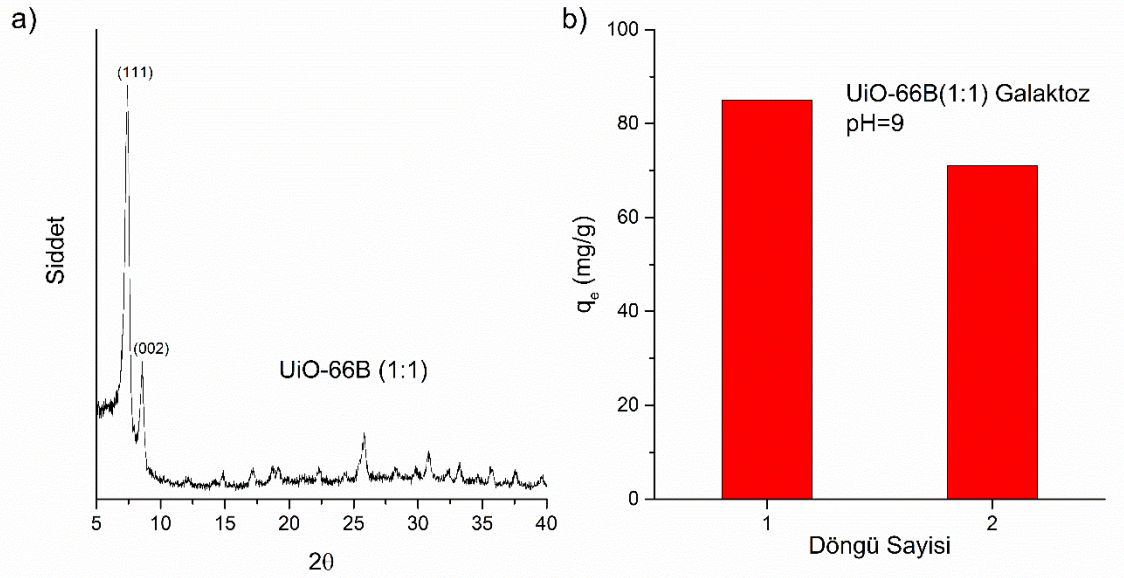
Şekil 6. Elde edilen MOF'ların pH=8 ve 9'da şeker moleküllerini tutma kapasiteleri

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar ve mevcut literatür göz önüne alındığında, UiO-66B yapısının şeker tutma mekanizması hem fiziksel hem de kimyasal süreçleri içermektedir. Çalışmada kullanılan şeker moleküllerinin boyutları 0,4-0,5 nm aralığında değişmektedir (Şekil 7a). Saf UiO-66 yapısı 0,6 nm gözenek açıklığı ile erişilebilen 1,0 ve 1,4 nm çapında iki tip mikro-gözeneğe sahiptir (Şekil 7b). Öte yandan, UiO-66 Zr₆ düğümündeki Zr-OH gruplarının Zr-OH₂⁺ oluşturma eğilimi nedeniyle pozitif yüzey yüküne sahipken[17], şeker molekülleri üzerindeki -OH gruplarında oksijen atomları kısmi olarak negatif yüklüdür[18]. Dolayısıyla UiO-66B yapısının gözenek açıklığı ve gözenek boyutunun şeker moleküllerinin boyutundan büyük olması ve ayrıca kafes yapı ile şeker moleküllerinin zıt yüzey yüklerine sahip olması, şeker moleküllerinin UiO-66B yapısı içerisinde fiziksel olarak tutunmasına neden olmaktadır (Şekil 7c). Alkollerin (yani -OH grubu içeren moleküllerin) oksijen atomları (O) boronik asit türevlerinde bulunan bor atomu (B) ile kovalent B-O bağları yaparak boranat ya da boronik esterleri oluşturdukları iyi bilinmektedir. Borun geometrisi, değerliliği ve boronik asit yapısındaki açık kabukların varlığı, boronik asit moleküllerinin şeker ve diğer Lewis bazları ile tersinir olarak reaksiyona girmesinin arkasındaki temel nedenlerdir[19]. Bu bilgiler ışığında, UiO-66B yapısı içerisinde fiziksel olarak tutunan şeker molekülleri, gözenek yüzeylerindeki serbest boronik asit grupları ile kimyasal reaksiyona girerek boranat esterleri oluştur ve yapı içerisinde kimyasal olarak da tutunmuş olur (Şekil 7d).

Katalizör ve algılama gibi pratik uygulamalar için MOF'ların yeniden kullanımı büyük önem taşımaktadır. Yukarıda da belirtildiği gibi boronik asit ve şeker molekülleri arasındaki reaksiyonlar tersinirdir ve ortamın pH'ı değiştirilerek kontrol edilebilir. Bu bağlamda UiO-66B yapısının tekrar kullanılabilirliğini göstermek için UiO-66B (1:1) ve galaktoz model adsorban ve adsorbat olarak seçildi. Galaktoz tutmuş UiO-66B (1:1) yapısından şeker moleküllerini uzaklaştırmak için toz numune, 1 mL formik asit içerisinde oda sıcaklığında (25 °C) 6 saat boyunca çalkalayıcı da tutuldu. Asitli işlemin ardından su ve etanol ile yıkanan UiO-66B tozları vakumlu fırında 150 °C de 15 saat boyunca kurutuldu. Kafes yapının, şeker adsorpsiyonu ve formik asit yardımcı şeker desorpsiyonu sonrası kristal yapısını koruduğu PXRD sonucu ile gözlemlendi (Şekil 8a). Aynı koşullarda (pH=9, oda sıcaklığı) tekrar galaktoz tutma süreçlerine maruz bırakılan geri kazanılmış UiO-66B'nin galaktoz tutma kapasitesinin ikinci çevrimde 85 mg/g'dan 71 mg/g düştüğü gözlemlenmiştir (Şekil 8b). Yapının şeker tutma kapasitesindeki bu azalma, B-O kovalent bağları ile yapıya tutunan galaktoz moleküllerinin desorpsiyon sürecinde tamamen yapıdan uzaklaştırılamaması ve kimyasal süreçler sonucunda UiO-66B'nin gözeneklerinde oluşan kısmi çökme ile açıklanabilir.



Şekil 7. a) Galaktoz molekülünün boyutları, b)UiO-66 yapısının gözenek açıklıkları, c) Model şeker molekülünün kafes yapıda fiziksel tutunma mekanizması, d) Model şeker molekülünün kafes yapıda kimyasal tutunma mekanizması (yeşil daireler ikincil yapı birimlerini göstermektedir.)



Şekil 8. a) UiO-66B(1:1) yapısının şeker desorpsiyonu sonrası PXRD örüntüsü, b)UiO-66B (1:1)'in tekrarlı galaktoz tutma kapasitesi

4. Tartışma ve Sonuç

Özetle, gözenek yüzeylerinde erişilebilir boronik asit grubuna sahip yeni MOF'lar, ticari olarak erişilebilir CPB ligantını kullanarak karışım ligant sentez metodu ile UiO-66(Zr) yapısına katılarak sentezlendi. Yapıdaki boronik asit miktarı CPB ligantının başlangıç konsantrasyonu değiştirilerek ayarlandı. Elde edilen yeni UiO-66B yapılarının UiO-66 ile aynı kristal yapıya sahip olduğu gözlemlendi. Boronik asit miktarının yapıda artmasıyla beraber, UiO-66B yapılarının şeker moleküllerini tutma kabiliyetlerinin iyileştiği gözlemlendi. Bu çalışmada araştırılan tipik glikoz, galaktoz, fruktoz ve ksiloz cis-diol içeren biyomoleküllerin yanısıra burada sunulan UiO-66B yapıları ve benzerlerinin çok çeşitli cis-diol moleküllerinin seçici yakalanması uygulamalarında kullanılabilir. Ayrıca, boronik asit gruplarının ayırma, hedeflenen ilaç dağıtımı, algılama ve

sentetik organik kimyada kullanıma potansiyeli nedeniyle boronik asit içeren MOF yapıları birçok uygulama alanı için umut verici bir platform olabilir.

Teşekkür

HPLC ölçümlerinde değerli yardımları için Öğr. Gör. Şeyma Dadı'ya çok teşekkür ederim.

Kaynakça

- [1] R.Q. Zhang, Z. Wang, T.F. Wang, P. Su, Y. Yang, Boronic acid-decorated metal-organic frameworks modified via a mixed-ligand strategy for the selective enrichment of cis-diol containing nucleosides, *Anal Chim Acta* 1106 (2020) 42-51.
- [2] G.S. Chen, X.A. Fang, Q. Chen, J.G. Zhang, Z.S. Zhong, J.Q. Xu, F. Zhu, G.F. Ouyang, Boronic Acid Decorated Defective Metal-Organic Framework Nanoreactors for High-Efficiency Carbohydrates Separation and Labeling, *Adv Funct Mater* 27(38) (2017) 1702126.
- [3] H. Furukawa, K.E. Cordova, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks, *Science* 341(6149) (2013) 974.
- [4] H. Li, K.C. Wang, Y.J. Sun, C.T. Lollar, J.L. Li, H.C. Zhou, Recent advances in gas storage and separation using metal-organic frameworks, *Mater Today* 21(2) (2018) 108-121.
- [5] L.T. Liu, Y.L. Zhou, S. Liu, M.T. Xu, The Applications of Metal-Organic Frameworks in Electrochemical Sensors, *Chemelectrochem* 5(1) (2018) 6-19.
- [6] C.Y. Gao, J. Ai, H.R. Tian, D. Wu, Z.M. Sun, An ultrastable zirconium-phosphonate framework as bifunctional catalyst for highly active CO₂ chemical transformation, *Chem Commun* 53(7) (2017) 1293-1296.
- [7] K. Zhan, Y.B. Zhu, J. Yan, Y.L. Chen, Enhanced-performance relative humidity sensor based on MOF-801 photonic crystals, *Phys Lett A* 384(26) (2020) 126678.
- [8] J. Yang, Y.W. Yang, Metal-Organic Frameworks for Biomedical Applications, *Small* 16(10) (2020) 1906846.
- [9] M. Erkartal, U. Sen, Boronic Acid Moiety as Functional Defect in UiO-66 and Its Effect on Hydrogen Uptake Capacity and Selective CO₂ Adsorption: A Comparative Study, *Acs Appl Mater Inter* 10(1) (2018) 787-795.
- [10] X.Y. Zhu, J.L. Gu, J.Y. Zhu, Y.S. Li, L.M. Zhao, J.L. Shi, Metal-Organic Frameworks with Boronic Acid Suspended and Their Implication for cis-Diol Moieties Binding, *Adv Funct Mater* 25(25) (2015) 3847-3854.
- [11] J.H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K.P. Lillerud, A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability, *J Am Chem Soc* 130(42) (2008) 13850-13851.
- [12] C.H. Wang, X.L. Liu, J.P. Chen, K. Li, Superior removal of arsenic from water with zirconium metal-organic framework UiO-66, *Sci Rep-Uk* 5 (2015) 16613.
- [13] Y. Wang, L.L. Lu, H. Peng, J. Xu, F.Y. Wang, R.J. Qi, Z.A. Xu, W. Zhang, Multi-doped carbon dots with ratiometric pH sensing properties for monitoring enzyme catalytic reactions, *Chem Commun* 52(59) (2016) 9247-9250.
- [14] S.W. Oh, J.W.E. Weiss, P.A. Kerneghan, I. Korobkov, K.E. Maly, D.L. Bryce, Solid-state ¹¹B and ¹³C NMR, IR, and X-ray crystallographic characterization of selected arylboronic acids and their catechol cyclic esters, *Magn Reson Chem* 50(5) (2012) 388-401.
- [15] M. Shimomura, B. Ono, K. Oshima, S. Miyauchi, Complexation of sugars with dihydroxyborylphenyl groups attached to magnetite particles via graft polymerization of acrylic acid, *Polymer* 47(16) (2006) 5785-5790.
- [16] C.C. Lu, H.Y. Li, H.Y. Wang, Z. Liu, Probing the Interactions between Boronic Acids and cis-Diol-Containing Biomolecules by Affinity Capillary Electrophoresis, *Anal Chem* 85(4) (2013) 2361-2369.

[17] X.Y. Li, H.C. Zhang, P.Y. Wang, J. Hou, J. Lu, C.D. Easton, X.W. Zhang, M.R. Hill, A.W. Thornton, J.Z. Liu, B.D. Freeman, A.J. Hill, L. Jiang, H.T. Wang, Fast and selective fluoride ion conduction in sub-1-nanometer metal-organic framework channels, *Nat Commun* 10 (2019) 2490.

[18] K. Singh, S. Mohan, Adsorption behavior of selected monosaccharides onto an alumina interface, *J Colloid Interf Sci* 270(1) (2004) 21-28.

[19] G.T. Williams, J.L. Kedge, J.S. Fossey, Molecular Boronic Acid-Based Saccharide Sensors, *Acs Sensors* 6(4) (2021) 1508-1528

Görüntü Kimlik Doğrulaması İçin Yeni Bir Ayrık Kosinüs Dönüşümü Tabanlı Kendinden Gömülü Kırılğan Damgalama Yöntemi

Ayhan Renkler^{1*}, Serkan Öztürk²,

*¹Kayseri Üniversitesi Develi Hüseyin Şahin Meslek Yüksekokulu Bilgisayar Teknolojisi Bölümü, Develi, KAYSERİ

²Erciyes Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Bilgisayar Mühendisliği, KAYSERİ

(Alınış / Received: 12.02.2022, Kabul / Accepted: 14.04.2022, Online Yayınlanma / Published Online: 30.04.2022)

Anahtar Kelimeler

Görüntü Damgalama,
Görüntü Doğrulama,
Ayrık Kosinüs Dönüşümü

Öz: Son yıllarda görüntü paylaşımının hızla artması ile birlikte görüntü kimlik doğrulaması önemli bir konu haline gelmiştir. Görüntü kimlik doğrulaması için genellikle görüntü damgalama yöntemleri kullanılmaktadır. Bu yöntemlerde, görüntüden elde edilen damga bilgisi algılanamaz bir şekilde görüntüye eklenir. Damgalı görüntüye herhangi bir saldırı olup olmadığı görüntüden çıkarılan damga ile görüntüden elde edilen damga karşılaştırılarak gerçekleştirilir. Bu yöntemlerin çoğunda damga bilgisi blok tabanlı olarak elde edilir. Küçük boyutlu blok kullanan yöntemlerde damga görüntünün kalitesini düşürürken, büyük boyutlu blok kullanan yöntemlerde ise kurcalanmamış bölgeler saldırılmış olarak algılanabilir. Bu makalede görüntü kimlik doğrulaması için Ayrık Kosinüs Dönüşümü (AKD) tabanlı trigonometrik fonksiyon kullanan yeni bir kendinden gömülü kırılğan damgalama metodu önerilmiştir. İlk olarak gri seviyeli görüntü birbiriyle örtüşmeyen 4x4 boyutunda bloklara ayrılır. Ayrılan bloğa AKD uygulanarak, DC bileşeni seçilir. Seçilen değer, blok konum bilgisi ve güvenlik anahtarı kullanılarak, yeni trigonometrik formül ile kontrol bitleri oluşturulur. Üretilen bu kontrol bitleri bloğun ilk en az anlamlı bitlerine damga olarak saklanır. Önerilen yöntemin damgalı görüntünün şeffaflığını koruduğu ve görüntü üzerine yapılan bölgesel saldırıları tespit ettiği deneysel çalışmalarla gösterilmiştir.

A Novel Discrete Cosine Transform Based Self-embedded Fragile Watermarking Method For Image Authentication

Keywords

Image Watermarking,
Image Authentication,
Discrete Cosine Transform

Abstract: With the rapid increase in image sharing in recent years, image authentication has become an important issue. Image watermarking methods are generally used for image authentication. In these methods, the watermark information obtained from the image is imperceptibly embedded to the image. Whether there is any attack on the watermarked image is performed by comparing the watermark extracted from the image with the watermark obtained from the image. In most of these methods, watermark information is obtained on a block basis. While watermarking reduces the quality of the image in methods using small blocks, methods using large blocks may detect untampered regions as attacked. In this article, a new self-embedded fragile watermarking method based on Discrete Cosine Transform (DCT) with a trigonometric function is proposed for image authentication. First, the gray-level image is divided into non-overlapping 4x4 blocks. By applying DCT to the allocated block, the DC component is selected. Using the selected value, block position information and security key information, the control bits are generated with the new trigonometric formula. These generated control bits are embedded as watermark to the first least significant bits of the block. It has been shown

by experimental studies that the proposed method preserves the transparency of the watermarked image and detects regional attacks on the image.

*İlgili Yazar, email: ayhan@kayseri.edu.tr

1. Giriş

Son yıllarda internet, akıllı cihazlar ve sosyal medya araçlarının gelişmesi ile birlikte görüntü paylaşımı hızla yaygınlaşmıştır. Buna bağlı olarak kullanılan görüntülerin değiştirilmesi ve kopyalanması çok kolay hale gelmiştir. Bu sebepten dolayı görüntülerin doğrulanması, bütünlüğünün korunması ve sahteciliğin tespiti için askeri, medya ve adli tıp alanlarında çalışmalar yapılmaktadır. Görüntü kimlik doğrulaması için sayısal imzalama ve sayısal damgalama yaygın olarak kullanılmaktadır. Sayısal imzalama tekniklerinde görüntü içeriği görüntü sahibi tarafından imzalanmaktadır [1]. Bu yöntemler, görüntü bütünlüğünün korunmasında başarılı olmalarına rağmen, kurcalanan bölgelerin tespit edilmesini gerçekleştirememektedir. Sayısal damgalama tekniklerinde ise görüntü üzerine damga bilgisi algılanamaz bir şekilde eklenir. Sonrasında görüntüden çıkarılan damga ile orijinal damga karşılaştırılır ve görüntü doğrulanır [2].

Sayısal damgalama teknikleri, dayanıklı, yarı-kırılğan ve kırılğan olarak üçe ayrılır. Dayanıklı damgalama tekniklerinde saldırı yapılan damgalanmış görüntüden çıkartılan damganın görünür olması amaçlanmaktadır [3]. Yarı kırılğan damgalama tekniklerinde damga belirli saldırılar karşısında dayanıklı olmalıdır. Kırılğan damgalama tekniklerinde ise görüntü üzerinde yapılabilecek en ufak değişiklikte, damganın bozulması istenmektedir.

Literatürde kırılğan görüntü damgalama konusunda birçok çalışma bulunmaktadır. Walton görüntü kimlik doğrulaması işlemini damgalama tekniği ile gerçekleştiren ilk kişidir. Walton'un önerdiği yöntemde, görüntü 8x8 bloklara ayrılır ve en önemli yedi bitinin ortalaması alınarak rastgele seçilen piksellerin en önemsiz bitlerine yerleştirilir. Ancak bu yöntemde kurcalanmış bölgeler tam olarak tespit edilememektedir [4]. Chen ve Wang çalışmalarında blok tabanlı bir yapı önermişlerdir. Blokları birbirleri ile ilişkilendirmek için fuzzy c-means kümeleme tekniği kullanmışlardır. Bu yöntemde güvenli anahtar ile birlikte kimlik doğrulama bitleri, her görüntü bloğunun son iki bitine gömülmüştür [5]. Trivedy ve Pal piksel düzeyinde kurcalanmış alanların tespiti için bir kırılğan damgalama yöntemi önermişlerdir. Bu yöntemde, lojik haritadan üretilen kaotik sıralama kullanılarak damgalama bitleri elde edilmiştir. Damgalama bitleri, anahtar matris yardımı ile orijinal görüntü üzerinde saklanmıştır [6]. Gül ve Öztürk görüntü kalitesini ve güvenilirliği arttırmak amacıyla çalışmalarında SHA-256 temelli bir çalışma yapmışlardır. Çalışmalarında 32x32 boyutunda blok kullanmışlar ve elde edilen özet bilgisini görüntü bloğunun dörtte birine yerleştirmişlerdir [7]. Neena ve Shreelekshmi MD5 ve SHA-256 özet fonksiyonlarını kullanarak karma bir yöntem önermişlerdir [8]. Renkler ve Öztürk Frei-Chen temelli bir blok tabanlı yöntem geliştirmişlerdir. Bu yöntemde 3x3 boyutu her bir blok için Frei-Chen özellikleri, blok bilgisi ve güvenlik anahtarı kullanılarak doğrulama bitlerini oluşturmuşlardır [9].

Kırılğan görüntü damgalamada blok tabanlı ve piksel tabanlı metotların yanı sıra dönüşüm tabanlı metotlar da kullanılmaktadır. Qin ve arkadaşları 8x8 bloklara ayrık kosinüs dönüşümünü (AKD) rastgele uygulayarak doğrulama bitlerini oluşturmuşlardır [10]. Yeh ve Lee, görüntüyü 8x8 örtüşmeyen bloklara bölüp, bu bloklara AKD uygulamışlardır. Bu AKD uygulananmış blokların entropi değerlerinden kurtarma bitlerini elde etmişlerdir. Bu bitleri Toral otomorfizmi tekniği ile bloklar içerisine gizlemişlerdir [12]. Zang ve arkadaşları ise 8x8 ve 4x4 örtüşen bloklar üzerinde hızlı fraktal kodlama temelli bir metot önermişlerdir. Kurtarma bitlerini oluşturmak için fraktal kodlama, AKD ve bitlerin sola kaydırılmasından faydalanmışlardır [13]. Pred ve Vizireanu, JPEG sıkıştırma saldırılarına karşı bir yöntem sunmuşlardır. Bu yöntemde, bloklara uygulanan AKD ve kalite faktörü ile kurtarma bitlerini elde etmişlerdir. Oluşturulan bitleri niceleme indeks modülasyonu ile gizlemişlerdir. Görüntünün kurcalanıp kurcalanmadığını tespit etmek için ters AKD ile kalite faktörüne bağlı damga kontrolü yapmışlardır [14]. He ve arkadaşları dalgacık dönüşümü temelli bir damgalama metodu önermişlerdir. Bu metotta, dalgacık dönüşümü ve güvenlik anahtarı yardımı ile damga elde edilmiştir. Oluşan damga, görüntünün en anlamsız bitine eklenmiştir [15].

Literatürde bulunan çalışmaların çoğu blok tabanlıdır. Küçük boyutlu blok kullanan yöntemlerde damga görüntünün kalitesini düşürmektedir. Büyük blok boyutu kullanan yöntemler ise, kurcalanmamış bölgeleri saldırıya uğramış olarak algılayabilmektedir. Bu makalede, görüntü kimlik doğrulaması için AKD tabanlı trigonometrik fonksiyona kullanan yeni bir kendinden gömülü kırılğan damgalama metodu önerilmiştir. Bu metotta, kontrol bitlerini oluşturmak için; görüntü, örtüşmeyen 4x4 bloklara ayrılır. Bu bloğa AKD uygulanarak, DC bileşeni seçilir. Seçilen DC bileşen değeri, blok konum bilgisi ve güvenlik anahtarı kullanılarak trigonometrik fonksiyon yardımıyla kontrol bitleri oluşturulur. Kontrol bitleri bloğun, en az anlamsız bitlerine damga olarak eklenir. Görüntülere farklı saldırılar uygulanarak, yöntemin kurcalanan bölgelerin tespitindeki başarısı ortaya konulmuştur. Analiz sonuçları, önerilen metodun geometrik saldırılar, görüntü işleme saldırıları gibi bölgesel saldırıları tespit ettiğini gösterilmiştir.

Makalenin bu kısımdan sonraki organizasyonu şu şekildedir: Materyal ve metotlar Bölüm 2'de verilmiştir. Bölüm 3'te bulgular yapılan deneysel çalışmalarla desteklenmiştir. Bölüm 4'te ise makalenin genel değerlendirilmesi yapılmıştır.

2. Materyal ve Metot

Bu yöntemde, görüntü kimlik doğrulaması için yeni bir AKD tabanlı kendinden gömülü kırılgan damgalama yöntemi önerilmiştir. Orijinal gri seviyeli görüntü, 4x4 boyutunda örtüşmeyen bloklara bölünmüştür. 4x4 görüntü bloğunun kimlik doğrulama anahtarının elde edilmesi için AKD tabanlı blok özelliği ve güvenlik anahtarı kullanılmıştır. AKD verilerin uzaysal bölgeden frekans bölgesine blok tabanlı dönüşümünü sağlayan etkili yöntemlerden biridir. Görüntü bloğunun vektörünü yine aynı katsayı kümesine eşleyen doğrusal bir dönüşüm türüdür. Orijinal görüntü üzerine AKD uygulanması ile oluşan katsayı kümesi değerlerinden ilk değer olan DC bileşeni kullanılır. Blok anahtarı, AKD sonucunda elde ettiğimiz bu DC bileşen değerine, görüntü güvenlik anahtarına ve blok konum bilgisine bağlı oluşturduğumuz özel trigonometrik fonksiyon ile üretilir. Oluşturulan bu kimlik doğrulama anahtarı, her bir görüntü bloğunun en az anlamlı bitine gömülür. Önerilen yöntem damga ekleme ve kurcalama tespiti üzere iki aşamadan oluşmaktadır.

2.1. Damga Ekleme Yöntemi

Önerilen damga ekleme yönteminin akış şeması Şekil 1'de verilmiştir. Orijinal gri seviyeli görüntü, ilk aşamada 4x4 boyutunda birbiri ile örtüşmeyen bloklara bölünmektedir. Görüntü için damgayı oluşturmadan önce, blok piksel değerlerinin en az anlamlı bitleri sıfırlanır. Her bir bloğa AKD uygulanır ve elde edilen sonuçlardan hassasiyeti en yüksek değer olan DC bileşen değeri alınır. Blok kimlik doğrulama anahtarı; DC bileşen değeri ($G_n^{s,d}(1,1)$), güvenlik anahtarı (I_{key}) ve (i, j) blok konum bilgisi kullanılarak Denklem 1'e göre hesaplanır.

$$B_a^o(i, j) = Round(|\sin(i * G_n^{s,d}(1,1)) + \cos(j * G_n^{s,d}(1,1))| \times I_{key}) \% 2^{16} \quad (1)$$

Oluşturulan kimlik doğrulama değeri ikili değere çevrilerek, bloktaki bulunan piksellerin en az anlamlı bitlerine eklenmektedir. Önerilen yöntemin damga ekleme adımları aşağıdaki gibidir:

1. BxB boyutundaki orijinal gri seviye görüntüyü, G^o , 4x4 boyutunda birbiriyle örtüşmeyen bloklara böl.
2. Görüntü bloğundaki piksellerinin en az anlamlı bitlerini(LSB) sıfırla ve $G^S(i, j)$ 'yi elde et.
3. 4x4 bloğa AKD uygula.

$$G_n^{s,d}(i, j) = AKD(G^S(i, j)) \quad (2)$$

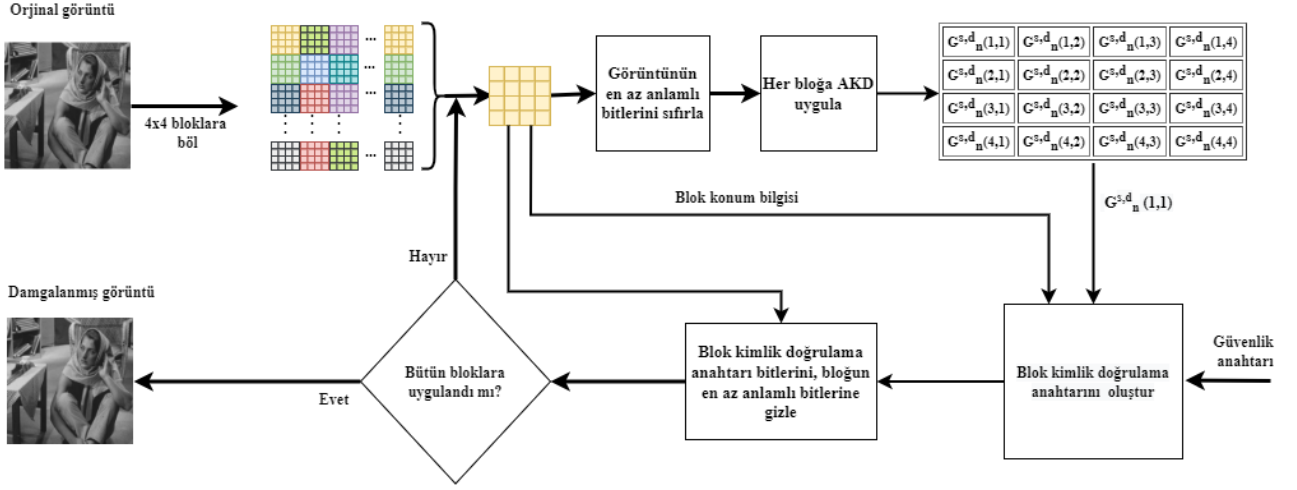
4. Blok konum bilgisi, güvenlik anahtarı ve DC bileşen değeri kullanılarak Denklem 1'e göre yeni bir blok anahtarı hesapla.
5. Blok anahtar değerini ikili sisteme çevir.

$$B_a^{o,b}(i, j) = Binary(B_a^o(i, j)) \quad (3)$$

6. Blok kimlik doğrulama bitlerini blok piksellerinin en az anlamlı bitlerine ekle.

$$G^w(i, j) = LSB(G^S(i, j) \oplus B_a^{o,b}(i, j)) \quad (4)$$

7. Tüm bloklar için 2-6 arasındaki adımları tekrarla.
8. Damgalanmış görüntüyü elde et.



Şekil 1. Önerilen damga ekleme yönteminin akış şeması

2.2. Kurcalama Tespit Yöntemi

Şekil 2'de önerilen kurcalama tespit yönteminin akış şeması gösterilmektedir. Saldırıya uğramış görüntü 4x4 boyutunda birbiri ile örtüşmeyen bloklara bölünmektedir. Görüntünün içerisine eklenmiş olan damgayı çıkartmak için bloğun birinci en az anlamlı bitlerinden kimlik doğrulama değeri çıkarılır. Bu kimlik doğrulama değeri ile saldırıya uğramış görüntüden damga ekleme işlemine benzer bir şekilde oluşturulan kontrol damga değeri karşılaştırılır. Karşılaştırma sonucuna göre o bloğun kurcalanıp kurcalanmadığı ortaya çıkarılır.

Kurcalama tespiti için kullanılan adımlar aşağıdaki gibidir:

1. BxB boyutundaki orijinal gri seviye görüntüyü, S^o , 4x4 boyutunda birbiriyle örtüşmeyen bloklara böl.
2. Blok kimlik doğrulama bitlerini blok piksellerinin en az anlamlı bitinden çıkar.

$$K^{s,b}(i,j) = LSB(G^S(i,j)) \quad (5)$$

3. Görüntü bloğunun piksellerinin ilk en az anlamlı bitlerini sıfırla ve $S^S(i,j)$ 'yi elde et.
4. 4x4 bloğa AKD uygula.

$$S_n^{s,d}(i,j) = AKD(S^S(i,j)) \quad (6)$$

5. Blok konum bilgisi, güvenlik anahtarı ve DC bileşen değeri kullanılarak yeni bir blok anahtarı hesapla.

$$B_a^s(i,j) = Round(|\sin(i * S_n^{s,d}(1,1)) + \cos(j * S_n^{s,d}(1,1))| \times I_{key}) \% 2^{16} \quad (7)$$

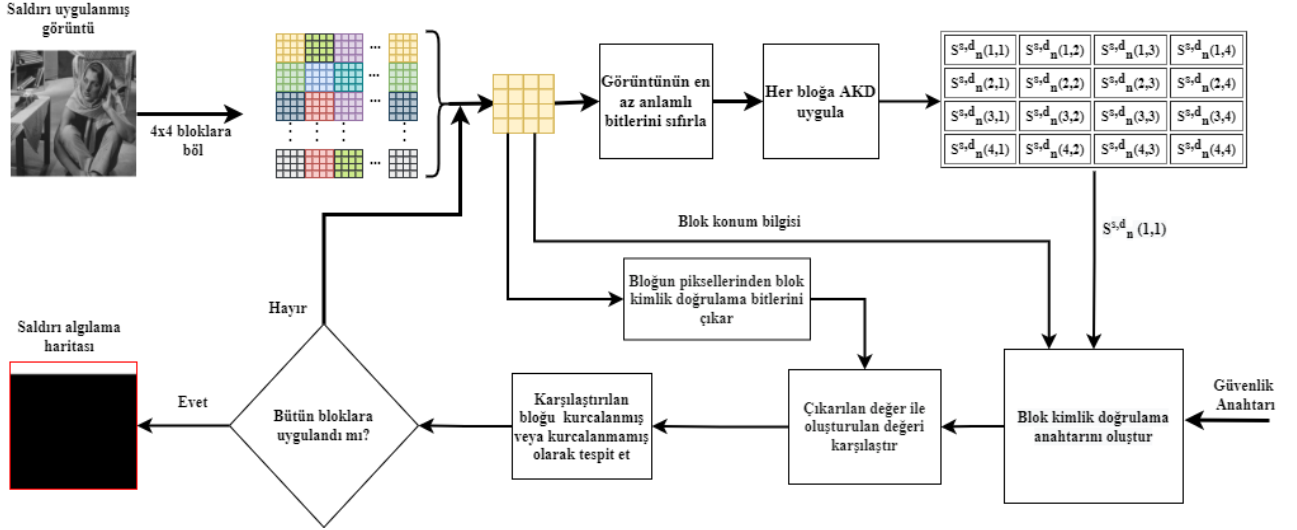
6. Blok anahtar değerini ikili sisteme çevir ve kontrol bitlerini oluştur.

$$B_a^{s,b}(i,j) = Binary(B_a^s(i,j)) \quad (8)$$

7. Blok kimlik doğrulama bitleri ile kontrol bitlerini karşılaştır:

$$K^{s,b}(i,j) = ?(B_a^{s,b}(i,j)) \quad (9)$$

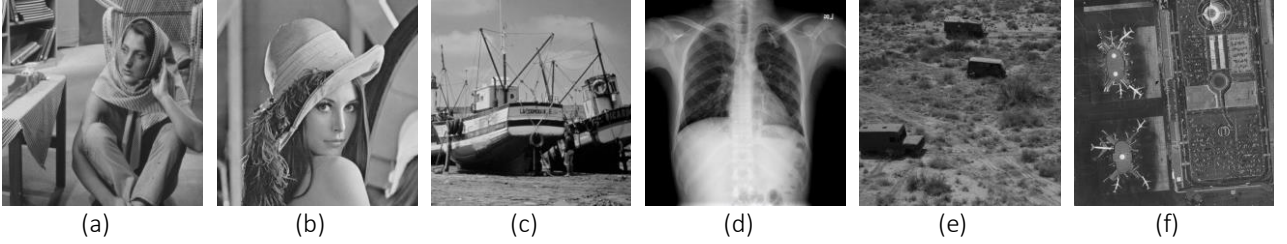
8. 4x4 blok için kurcalanmış veya kurcalanmamış olarak işaretle.
9. 2-8 adımları tüm 4x4 bloklar için uygula.



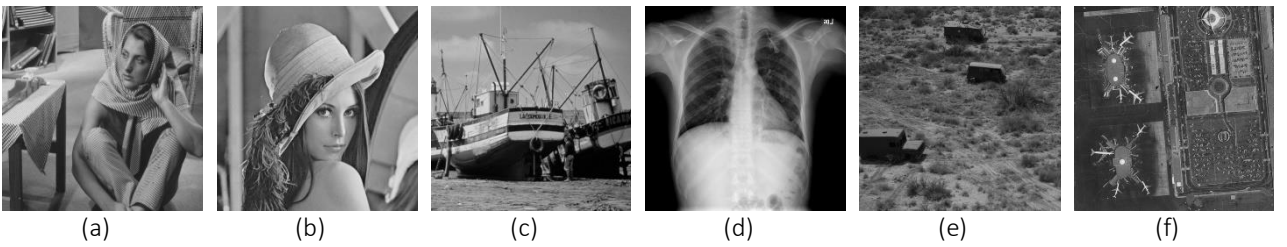
Şekil 2. Önerilen kurcalama tespit yönteminin akış şeması

3. Bulgular

Önerilen yöntemin başarımını değerlendirmek için deneysel çalışmalarda Şekil 3’de gösterilen gri seviyeli 512×512 boyutlarında “Barbara”, “Lena”, “Boat”, “X-Ray”, “Truck” ve “Airport” görüntüleri kullanılmıştır. Önerilen yöntem kullanılarak damgalanmış olan bu görüntüler Şekil 4’de verilmiştir.



Şekil 3. Orijinal Görüntüler a) Barbara, b) Lena, c) Boat, d) X-ray, e) Truck, f) Airport



Şekil 4. Damgalanmış Görüntüler a) Barbara, b) Lena, c) Boat, d) X-ray, e) Truck, f) Airport

Damgalanmış görüntülerin kalitesinin korunduğu ve damganın algılanamazlığının sağlandığı Şekil 4 incelendiğinde anlaşılmaktadır. Deneysel sonuçlarda, damgalanmış görüntü ile orijinal görüntü arasındaki benzerliği ölçmek için Tepe Sinyal Gürültü Oranı (TSGO) ve Yapısal Benzerlik İndeksi (YBi) değerleri kullanılmıştır. Genellikle orijinal görüntü ile damgalanmış görüntü arasındaki kalite değerini ölçmek için kullanılan TSGO aşağıdaki formül ile hesaplanır [16]:

$$TSGO(G^o, G^d) = 10 \log_{10} \left(\frac{255^2}{\frac{1}{MN} \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^N (G_{ij}^o - G_{ij}^d)^2} \right) \quad (10)$$

Burada $M \times N$ boyutundaki görüntü için G^o orijinal görüntüyü ve G^d damgalanmış görüntüyü ifade etmektedir. Ayrıca çalışmada diğer kalite ölçütü olarak YBI kullanılmıştır. Wang ve arkadaşları tarafından geliştirilen ve insan görsel sistemi ile ilişkili olduğu düşünülen YBI aşağıdaki formül ile hesaplanır [17]:

$$YBI(G^o, G^d) = \frac{(2\mu^{G^o} \mu^{G^d} + c_1)(2cov + c_2)}{((\mu^{G^o})^2 + (\mu^{G^d})^2 + c_1)((\sigma^{G^o})^2 + (\sigma^{G^d})^2 + c_2)} \quad (11)$$

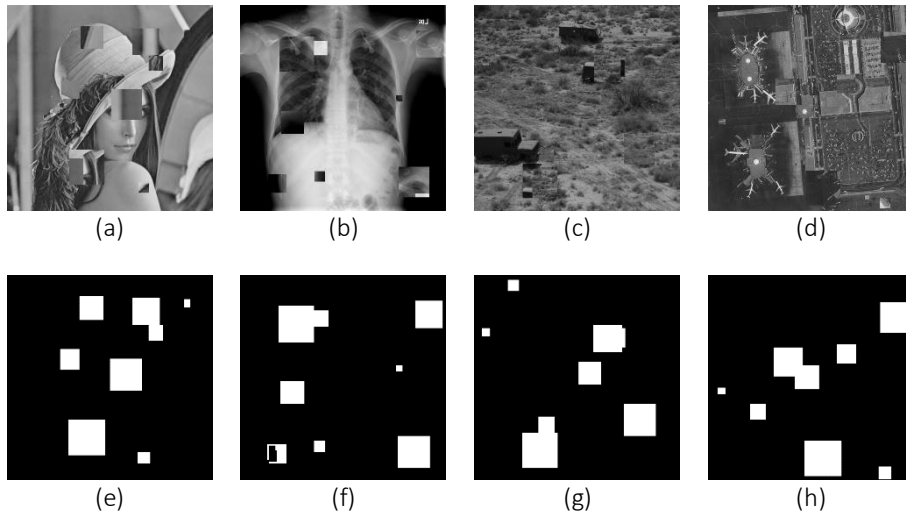
Burada G^o orijinal görüntüyü ve G^d damgalanmış görüntüyü, μ görüntülerin yerel ortalama değerlerini, σ standart sapma değerlerini, c_1 ve c_2 ise dengeleme için kullanılan değerleri göstermektedir. Yapılan çalışma sonucunda damgalanmış görüntülerin TSGO ve YBI değerleri Tablo 1’de verilmiştir.

Tablo 1. Damgalanmış görüntülerin TSGO ve YBI değerleri

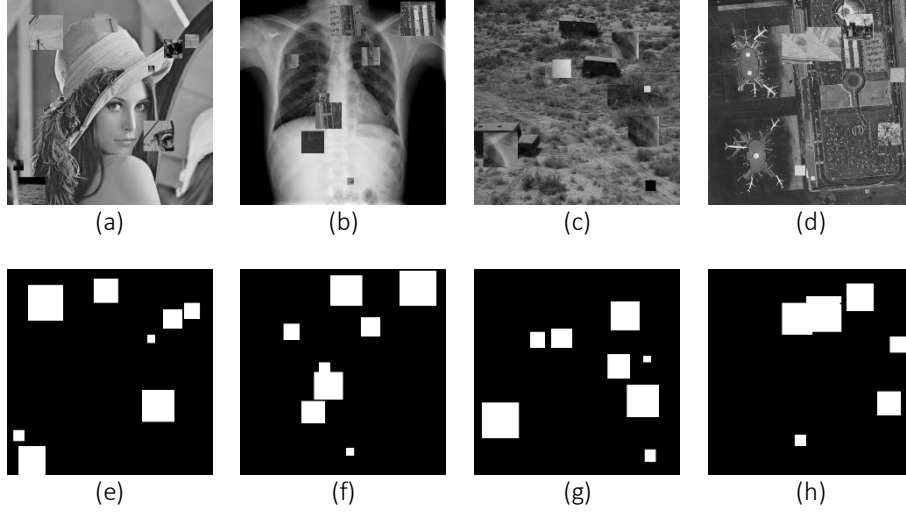
Görüntü	Barbara	Lena	Boat	X-ray	Truck	Airport
TSGO	51.2251	51.2427	51.2188	51.5710	51.2356	51.2304
YBI	0.9984	0.9978	0.9974	0.9940	0.9990	0.9986

TSGO ve YBI damgalanmış görüntülerin kalitesini ve damganın algılanamazlığını değerlendirmek için kullanılan objektif ölçütlerdir. Tablo 1’den görüntülerin TSGO ve YBI değerlerinin ortalamalarının sırasıyla 51.2872 ve 0.9975 olduğu görülmektedir. Sonuçlar, orijinal görüntüler ile damgalanmış görüntülerin birbirine kalite açısından yakın olduğunu göstermektedir. Kullanılan yöntemde her bir piksele eklenen veri olarak hesaplanan yük değeri 1bpp (piksel başına bit)’dir. Tablodaki sonuçlar incelendiğinde yöntemimizin damgalanmış görüntülerin kalitesini korunduğu ve damganın algılanamazlığını sağlandığı gözükmektedir.

Önerilen yöntemin saldırılara karşı başarımını değerlendirmek için damgalanmış görüntülere kopyala-taşı, ekleme ve metin ekleme gibi geometrik saldırılar ve keskinleştirme (1.0), ölçekleme ($2x \rightarrow x \rightarrow 2x$) ve tuz biber gürültüsü (0.1) gibi görüntü işleme saldırıları uygulanmıştır. Kopyala-taşı saldırıları görüntünün belirli bir bölgesinden seçilen alanın kopyalanarak görüntünün başka bir bölgesine taşınması olarak tanımlanır. Kopyala-taşı saldırısına uğramış görüntüler Şekil 5 (a-d)’de gösterilmektedir. Saldırıları rastgele boyutlarda oluşturularak görüntüler üzerinde rastgele konumlara yapılmıştır. Önerilen kurcalama tespit yöntemi uygulandıktan sonra elde edilen sonuçlar Şekil 5 (e-h)’de gösterilmektedir. Şekilde tespit edilen saldırı yapılmış bölgeler beyaz olarak belirtilmiştir. Kopyala-taşı saldırısı sonuçlarına bakıldığında saldırıların net olarak tespit edildiği açıkça gözükmektedir. Ekleme saldırısı, diğer görüntülerden farklı boyutlarda görüntü alanlarının kopyalanarak damgalanmış görüntünün rastgele konumlarına yapıştırılması olarak tanımlanır. Ekleme saldırısı yapılmış görüntüler Şekil 6 (a-d)’de gösterilmektedir. Önerilen yöntem sonucunda elde edilen saldırı tespit haritaları Şekil 6 (e-h)’de gösterilmektedir.

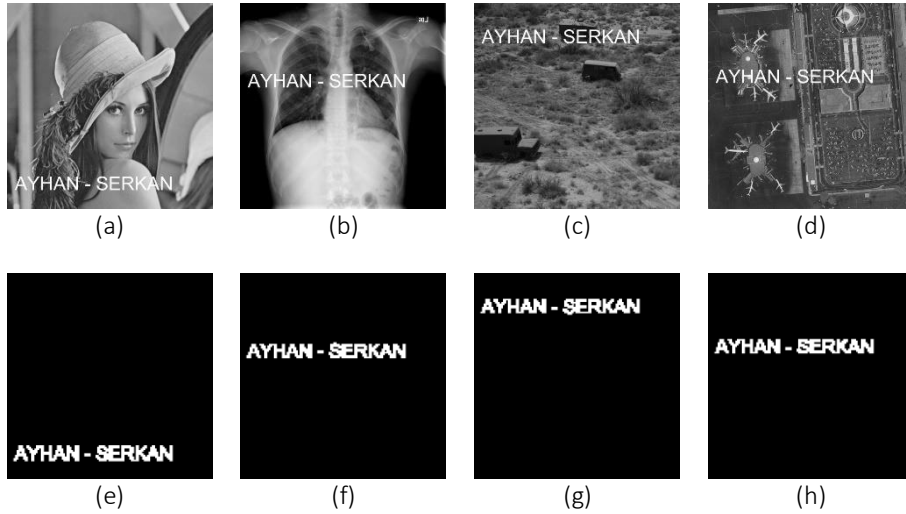


Şekil 5. Kopyala-taşı saldırısı uygulanmış görüntüler (a)-(d), saldırı yapılmış bölgelerin haritası (e)-(h)



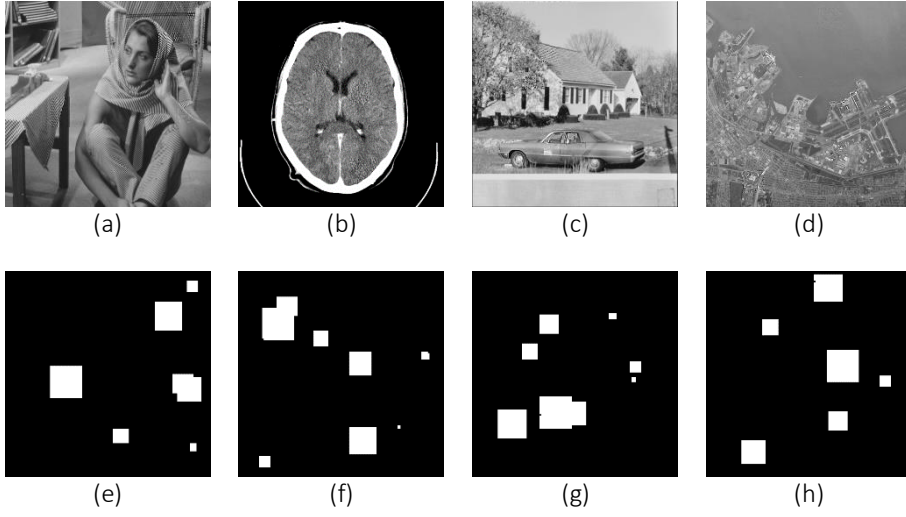
Şekil 6. Ekleme saldırısı uygulanmış görüntüler (a)-(d), saldırı yapılmış bölgelerin haritası (e)-(h)

Ayrıca damgalanmış görüntüler üzerine Şekil 7 (a-d)'de gösterildiği gibi "AYHAN-SERKAN" metin ekleme saldırısı uygulanmıştır. Tespit edilen saldırı bölgeleri Şekil 7 (e-h)'de gösterilmektedir. Şekilden saldırı yapılan bölgelerin tam olarak tespit edildiği anlaşılmaktadır. Blok boyutunun 4x4 olmasından dolayı bir pikselde meydana gelen bozulmanın 4x4 boyutundaki bloğu etkilediği açıkça gözükmemektedir.

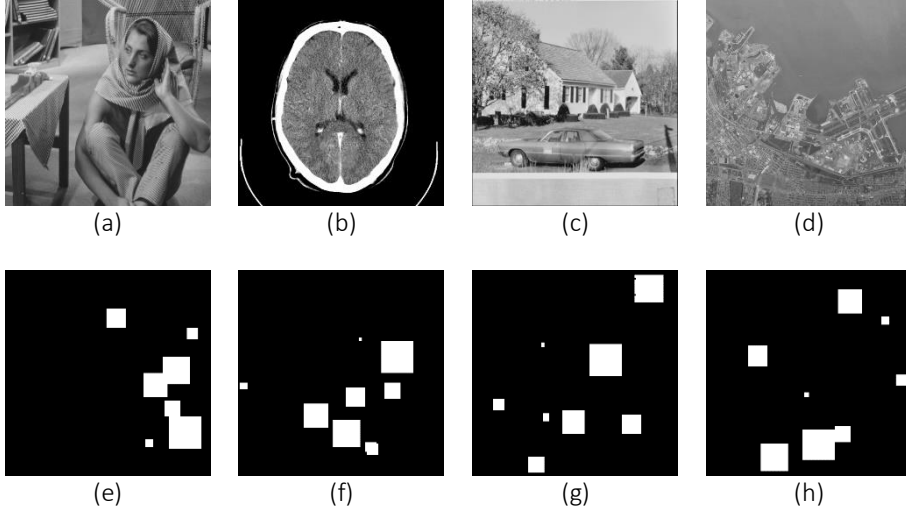


Şekil 7. Metin ekleme saldırısı uygulanmış görüntüler (a)-(d), saldırı yapılmış bölgelerin haritası (e)-(h)

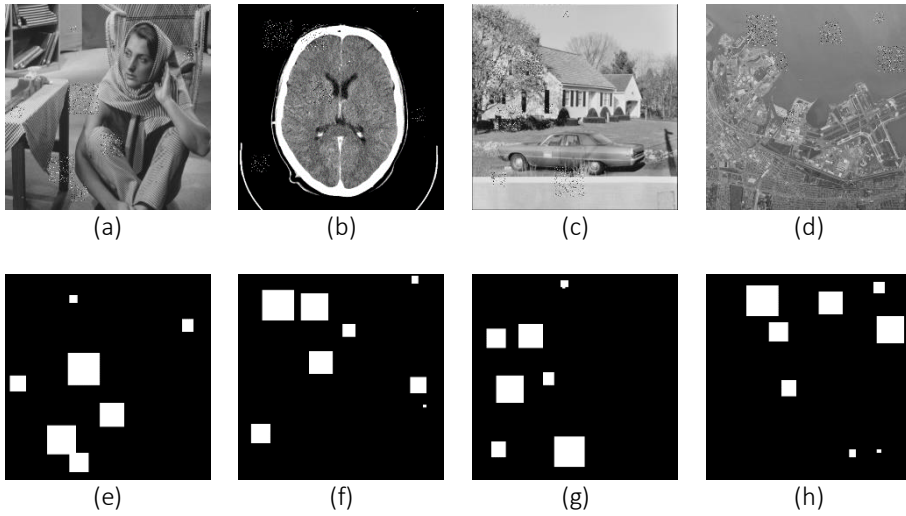
Damgalanmış "Barbara", "CT", "House" ve "San Francisco" görüntülerine yukarıda belirtilen görüntü işleme saldırıları uygulanmıştır. Bu saldırılar damgalanmış görüntüler üzerinde rastgele farklı bölgelere 10x10 ile 80x80 arasında rastgele boyutlarda uygulanmıştır. Şekil 8, 9, 10'da sırasıyla keskinleştirme, ölçekleme ve tuz biber saldırılarının uygulanmış görüntüleri ve önerilen metot sonucunda elde edilen saldırı bölgeleri gösterilmiştir. Önerdiğimiz yöntem ile kurcalanmış bölgelerin başarıyla tespit edildiği şekillerde açıkça gözükmemektedir. Kurcalama tespit sonuçlarına bakıldığında sadece kurcalanmış bölgenin sınırları değil, saldırıların yapıldığı alanların tamamen belirlendiği anlaşılmaktadır.



Şekil 8. Keskinleştirme saldırısı uygulanmış görüntüler (a)-(d), saldırı yapılmış bölgelerin haritası (e)-(h)



Şekil 9. Ölçekleme saldırısı uygulanmış görüntüler (a)-(d), saldırı yapılmış bölgelerin haritası (e)-(h)



Şekil 10. Tuz biber saldırısı uygulanmış görüntüler (a)-(d), saldırı yapılmış bölgelerin haritası (e)-(h)

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, gri seviye görüntülerin bütünlüğünün korunması ve sahteciliğin tespiti için AKD tabanlı trigonometrik fonksiyon kullanan bir kendinden gömülü kırılğan damgalama yöntemi önerilmiştir. Bu yöntemde kimlik doğrulama anahtarı oluşturmak üzere görüntü 4×4 bloklara ayrılmıştır ve bu blokların en az anlamlı bitleri sıfırlanmıştır. Daha sonra bu bloklara AKD uygulanarak, DC bileşeni seçilmiştir. Seçilen değer, blok konum bilgisi ve güvenlik anahtarı kullanılarak, yeni bir AKD tabanlı trigonometrik formül ile kimlik doğrulama anahtarı meydana getirilmiştir. Üretilen bu kimlik doğrulama anahtarı görüntünün en az anlamlı bitlerine damga olarak saklanmıştır.

Önerilen yöntemin başarımını değerlendirmek için damgalanmış görüntüler üzerine farklı saldırılar uygulanmış ve saldırıya uğrayan bölgeler analiz edilmiştir. Deneysel sonuçlar, önerilen yöntem ile damgalanmış görüntülerin kalitesinin korunduğu ve damganın algılanamazlığının sağlandığını göstermektedir. Ayrıca, geometrik saldırılar, görüntü işleme saldırıları gibi farklı saldırı gruplarının neden olduğu yetkisiz görüntü ataklarını önerilen yöntemin tespit ettiği anlaşılmaktadır. Çalışmamızın en önemli katkısı, AKD ve trigonometrik fonksiyon kullanan yeni bir kendinden gömülü kırılğan damgalama yönteminin önerilmesidir.

Gelecekte, güçlü algılama başarımı sağlayacak ve damgalanmış görüntünün kalitesini en üst seviye çıkaracak kırılğan bir damgalama yöntemi için önerdiğimiz yöntemi geliştirmeyi çalışacağız. Blok tabanlı tekniklerin blok boyutundan kaynaklanan dezavantajlarını azaltmak için kurcalanmış alanı piksel ölçeğinde saptamak üzere piksel tabanlı yöntemlerin geliştirilmesi amaçlanmaktadır. Ayrıca, derin öğrenme ve yapay zekâ gibi modern ileri teknikler kullanılarak yeni yaklaşımlar ortaya konulması düşünülmektedir.

Kaynakça

- [1] Sreenivas, K., Kamkshi Prasad, V. 2018. Fragile watermarking schemes for image authentication: a survey. *Int. J. Mach. Learn. & Cyber.* 9, (2018), 1193–1218. <https://doi.org/10.1007/s13042-017-0641-4>.
- [2] Rathi, S.C. and Inamdhar, V.S. 2012. Medical images authentication through watermarking preserving ROI, *Health Informatics-An International Journal (HIJ)*, (2012), 1,1.
- [3] Ali, M., Ahn, C.W., and Pant, M. 2018. An efficient lossless robust watermarking scheme by integrating redistributed invariant wavelet and fractional Fourier transforms, *Multimedia Tools and Applications*, 77(10),(2018),11751–11773.
- [4] Walton, S. 1995. Information authentication for a slippery new age, *Dr Dobb's J*, 20(4),(1995),18–26.
- [5] Chen, W.C., Wang, M.S. 2009. A fuzzy c-means clustering-based fragile watermarking scheme for image authentication, *Expert Systems with Applications*, 36(2),(2009),1300–1307.
- [6] Trivedy, S., Pal AK. 2017. A logistic map-based fragile watermarking scheme of digital images with tamper detection, *Iran J Sci Technol Trans Electric Eng*, 41,(2017),103–113
- [7] Gul, E., Ozturk, S. 2019. A novel hash function based fragile watermarking method for image integrity. *Multimed Tools Appl*, (2019), 78:1–18
- [8] Neena Raj, NR., Shreelekshmi, R. 2019 Security analysis of hash based fragile watermarking scheme for image integrity. In: 2019 2nd international conference on intelligent computing, instrumentation and control technologies (ICICT), vol 1. IEEE, (2019), 651–654.
- [9] Renkler, A., Öztürk, S. 2022. A novel Frei-Chen based fragile watermarking method for authentication of an image. *Concurrency and Computation: Practice and Experience*, e6897.
- [10] Qin, C., Chang, C-C., Chen, P-Y. 2012. Self-embedding fragile watermarking with restoration capability based on adaptive bit allocation mechanism, *Signal Process*, 92,(2012),1137–1150.
- [11] Li, C., Zhang, A., Liu, Z., Liao, L., Huang, D. 2015. Semi-fragile self-recoverable watermarking algorithm based on wavelet group quantization and double authentication, *Multimed Tools Appl* 74,(2015),10581–10604.
- [12] Yeh, FH., Lee, GC. 2006. Content-based watermarking in image authentication allowing remedying of tampered images. *Opt Eng* 45,7(2006),0770041–10.
- [13] Zhang, X., Xiao, Y., Zhao, Z. 2014. Self-embedding fragile watermarking based on DCT and fast fractal coding. *Multimed Tools Appl*, (2014),doi:10.1007/s11042-014-1882-9.
- [14] Pred, RO., Vizireanu, DN. 2015. Watermarking-based image authentication robust to JPEG compression. *Electr Lett* ,51,(2015),1873–1875.
- [15] He, H., Zhang, J., Tai H-M. 2006. A wavelet-based fragile watermarking scheme for secure image authentication, *IWDW 2006, LNCS 4283*, 422–432.
- [16] Horé, A., Ziou, D.2010. Image Quality Metrics: PSNR vs. SSIM,2010 20th International Conference on Pattern Recognition, (2010), 2366-2369.
- [17] Wang, Z., Bovik, A. C, Sheikh, H. R., Simoncelli E. P.2004. Image quality assessment: from error visibility to structural similarity, *IEEE Transactions on Image Processing*, vol. 13, 4,(2004), 600-612.

Simülasyon ile Öğrenme İçin Tasarlanmış Web Tabanlı Yeni Bir Elektrik Ticareti Oyunu

Ishmael Coffie ABUSAH^{ID*}1, Saltuk Buğra SELÇUKLU^{ID}1,

*1 Department of Energy Systems Engineering, KAYSERİ

(Alınış / Received: 30.12.2020, Kabul / Accepted: 02.02.2022, Online Yayınlanma / Published Online: 30.04.2022)

Anahtar Kelimeler

Elektrik piyasaları,
Simülasyon ile öğrenme,
Piyasa takas fiyatı,
Gün öncesi piyasası,
Gün içi piyasası

Öz: Pek çok ülkede, elektrik endüstrisi, düzenlenmiş ve tekel veya oligopol bir sistemden liberal bir sisteme dönüşümü sağlayan bir yeniden düzenleme (de regülasyon) sürecinden geçti. Yeni sistem, bağımsız üreticilerin elektrik piyasasına girmesine ve teklif yoluyla elektrik satmasına olanak tanımaktadır. Bazı pazarlarda, tüketiciler elektrik talep etmek için de teklif verebilir. Serbestleşen elektrik piyasası, yeni başlayanlar, öğrenciler ve genç profesyoneller için anlaması zor bir yapıdadır. Bu çalışmanın iki ana hedefi vardır: ilk olarak, yatırım ve ticaret dahil olmak üzere elektrik piyasasının dinamiklerini benzeten yeni bir web tabanlı elektrik ticaret oyunu sunmak ve ikinci olarak, karmaşık elektrik piyasası işleyişini anlatma açısından, simülasyon oyunu ile öğrenmeyi klasik sınıf öğretim yöntemleri ile karşılaştırmaktır. Anket sonuçları, öğrencinin bilgisinin başlangıçtaki durumuna göre yaklaşık %94 arttığını göstermektedir. Test sonuçları, oyunla ilgili sorular için ortalama %80'lik bir başarı oranı sergilemektedir. Klasik yöntemle öğretilen konuların ortalama başarısı ise yaklaşık %70'tir. Sonuçlar, simülasyon oyununun elektrik piyasası gibi karmaşık konular için daha iyi bir öğretim yöntemi olduğunu kanıtlamaktadır.

A Novel Web-Based Electricity Trading Game Designed for Simulation-based Learning

Keywords

Electricity markets, Simulation-based learning, Market-clearing price, Day-ahead markets, Intraday Markets

Abstract: In many countries, the electricity industry went through a deregulation process that changed it from a regulated and monopolistic/oligopolistic system to a liberal one. The new system allows independent producers to join the electricity market and sell electricity through bidding. In some markets, consumers can also bid to demand electricity. The characteristics of the liberalized electricity market in addition to its never-ending evolution make it difficult for students and young professionals to comprehend its structure and functioning. This paper sets out to achieve two goals. First, we will present a new web-based electricity trading simulation program that simulates the dynamics of the electricity market including investment and trading. Secondly, we compare classical classroom teaching methods against the simulation game teaching method to demonstrate the superiority of the latter in explaining the workings of the complex liberalized electricity market. Questionnaire results show that students' knowledge is increased by approximately 94%. Test results exhibit an average success rate of 80% for the game-related questions. The average success rate for subjects taught by classical methods is approximately 70%. The results show that the simulation game proves to be a better teaching method for complex subjects such as the liberalized electricity market.

*Corresponding Author, email: iabusah@gmail.com

1. Introduction

The electricity industry used to be regulated. Network sectors such as electricity began as private entities [1] but later morphed into monopolistic systems [2]. A sector is said to have a natural monopoly when its expensive capital cost and demand can be matched at the cheapest cost by one company [3]. Competition is not pondered as a tool for achieving good pricing and standard of service [4]. With a focus on the national level, governments used to plan to expand capacity as a means of investing in power plants in the monopoly system [5]. The most efficient combination of power plants, the appropriate capacity of the power plant, the best moment to decommission the plants are some of the reasons that necessitate central planning [6].

Even though the regulated or monopoly system ensures certainty in business operations, consumers' electricity demand and fuel prices remain uncertain [5]. The regulated electricity industry only allows electricity generators to decide the price of electricity [5]. These electricity generation companies are owned by the state and are integrated into a top-down fashion [7]. Moreover, monopolies are not usually very effective [8,9].

Researchers studied monopoly regulations [10] and how sectors such as electricity and gas are liberalized [4]. Natural monopoly began to be contended in the 1970s and 1980s citing that some utilities could operate better in a market environment [2]. Subsequently, the competition was introduced in the electricity sector [11]. Chile was the pacesetter [12] and England, Wales, and Norway followed suit [13,14]. This then propagated to other countries prompting the European Union (EU) to support competition in 2000 [15].

The liberalization of the electricity sector is needed to solve the problems in the monopoly system [13]. Even though the aim of deregulating electricity remains common across different jurisdictions, different methods of executing the competitive market system were adopted. In Europe, it was the quest for efficiency, which was believed will lead to cheaper electricity prices, and restricting the state's participation was the case for England [2]. Developing countries deregulated the electricity sector because they were unable to expand the industry due to financial constraints [16]. Deregulating the electricity sector reduced electricity prices and promoted new ideas as a result of competition [17].

Contrary to other deregulated markets that rarely regulate their system, electricity markets mostly require an established regulatory body [18]. This is because of the evolving market dynamics in terms of technology, initial designs, and behavioral changes of participants such as consumers, generators, and policymakers [2]. Several factors including adequate coverage, good capacity, and reasonable prices are considered during regulation [18].

The state of countries that adopted the electricity sector reform before the deregulation varied greatly [2]. For example, in terms of electricity coverage, while most countries in Western Europe had almost full nationwide coverage [2], just about a third of Nigeria was covered [19]; for technology, Norway adopted hydro as its primary technology [20] but Denmark used none [2]. In 1995, Columbia suffered a major electricity crisis before deregulation that resulted in major blackouts [21].

The format of deregulation is different for each country [2]. For example, to allow new entrants at the generation level and initiate competition, the UK liberalized generation while keeping transmission and distribution regulated [22]. It also started a new concept called the price-cap regulation which was intended to promote dependency and regulatory forecasting [23].

Because of the constant changes in the market dynamics, the intended objective, which is to provide reliable power at the lowest price possible across the nation, is not always realized [2]. This is due to the regulatory challenges [21] and solving these problems can be tough, expensive, and time-consuming.

Uncertainty became the major characteristic of the liberalized market as the state of the market depends on the consumer's desires and competition among generators; this makes planning a challenge [24]. Paşaoğlu [5] explained that the inconsistency in the market makes it difficult to use optimization methods to forecast and prescribe actions. Dyer and Larsen [16] complemented this by adding that other approaches such as agent-based modeling are needed to work in tandem with a solid strategy to succeed in the deregulated market.

The internet mostly exists as a tool for communication which most students are excited to use. However, Kiili [25] argues that students who are already conversant with technology no longer acknowledge this. Creating computer games that conform to how students behave will help them learn concepts easily [26]. According to Norman [27], games do not only

provide the necessary environment for learning but also enable the gamer to engage with the environment. The experiential environment games provide is the cause of the success of educational games [25].

In many universities across the world, courses are being introduced to teach the fundamental operations of electricity markets. However, the uncertain nature, basic shift of procedures in the market system, and its incorporation of a vast array of other disciplines complicate the understanding of the deregulated electricity market. Moreover, the newly liberalized electricity market is still under development in some countries [28, 29].

Students traditionally learn through the classical teaching methods but according to Paşaoğlu [5], this method fails to show participants the results of their actions. When Jennings [30] studied the case-based, simulation, and action learning methods to verify the best by evaluating the perceptions of course participants, the simulation method emerged the victor, followed by action learning, and then case learning. Senge [31] points out that people learn better through experience when the results of their exploits are clear and timely.

As such, we set to investigate the simulation game teaching method to justify which would be the most efficient in explaining the electricity market to the students and beginners. To bridge the learning gap, we developed a web-based electricity trading game that uses the simulation teaching method to help students on the deregulated electricity trading and its dynamics. Such simulation software can help students predict the results of the market dynamics before implementation. This paper sets out to achieve two goals. First, we will present a new web-based electricity trading simulation program that simulates the dynamics of the electricity market including investment and trading. Secondly, we compare classical classroom teaching methods against the simulation game teaching method to demonstrate the superiority of the latter in explaining the workings of the complex liberalized electricity market.

The research contributions of this article are as follows:

- Our first contribution is the game itself. While similar liberalized electricity trading simulation games exist, some require the installation of other software packages that might be inconsistent with operating systems or even come with malware, some are specific to a country or a school. Thus, making accessibility difficult and even if accessibility is granted, application to one's need poses unforeseeable challenges. The simulation game presented in this paper solves these difficulties. Also, from the pedagogical perspective, the existing electricity market games we examined have complex interfaces, which make them difficult to comprehend and play without a dedicated guide. Most games require deep expertise in electricity trading including mathematics. However, our system provides a simple and self-explanatory interface almost offering a do-it-yourself approach. We also abstracted all complex calculations from the user. Thus, no specialized knowledge of the electricity market is required. As such students can organize and play the games among themselves without supervision from their professors.
- Although it is not the scope of the paper the game is designed and intended to be used in further research on agent behavior in electricity markets. Analysis of the agents' behavior is not presented in this paper, however, the game offers the opportunity to all interested researchers.
- To the best of our knowledge, there is no other paper that discusses the effects of simulation-based teaching on explaining the electricity market. The main contribution of this paper is to show that the simulation game is superior compared to the traditional teaching methods in learning the electricity markets.

The rest of the article is organized as follows: Section 2 describes the developed electricity market simulation tool, Section 3 presents the results obtained from student questionnaires and examination results, and Section 4 concludes the paper.

2. Material and Method

Electricity is generated by power plants of generation companies, and then it is transmitted via transmission lines before it is distributed to the end-users (Figure 1). The electricity market game is related to the wholesale of electricity at the generation level. Private generation companies (gencos) bid to sell their electricity in an auction. The auction results in determining the market-clearing price (MCP) which is the amount to be paid to all the winning gencos. The MCP is set at the intersection of the supply of gencos and the demand. Each genco needs to consider the demand level and strategies of other gencos. The bid should be low enough to win the auction but the MCP has to be high enough to cover the costs.

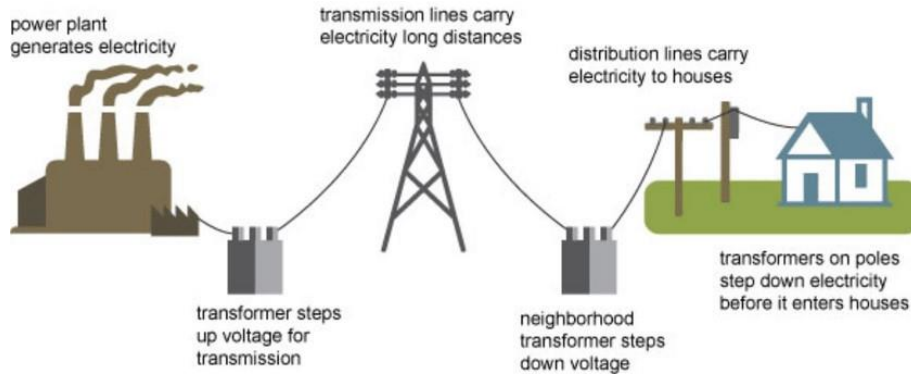


Figure 1 . Simple illustration of the electricity network [33].

2.1 Example Game

Table 1 presents bids of gencos in one period of a simple game to explain how the bidding process works and MCP is determined in a real electricity market (The example game and related table and figure are adapted from [34]). There are five gencos in the game, each of which offers its capacity to the market at a different price. The supply offers are ordered by ascending price which is called the *merit order*. Demand is 55 MW and is represented by a vertical line in Figure 2. The stepped line in the figure is the cumulative supply curve of offers of the gencos. The market is cleared at the intersection of supply and demand lines. In this example, the MCP is set at 55 MW and 40 \$/MWh. Dispatch ratios of gencos are determined by the intersection of supply and demand. Supply offers up to the intersection are accepted and the rest is rejected. Gencos A, B, and C are dispatched fully, and D is dispatched with a ratio of 40% so that the accepted supply is equal to the demand. 60% of Genco D’s capacity is excess and it is not accepted. Genco E’s supply offer is too high to be accepted and it is not dispatched, hence, it will not be paid. Generators A, B, C, and D would each be paid \$40 per MWh of their dispatched capacity.

Genco	Capacity (MW)	Bid price (\$/MWh)	Dispatch Ratio
A	10	\$10	100%
B	15	\$15	100%
C	20	\$30	100%
D	25	\$40	40%
E	10	\$70	0%

Table 1. Gencos’ bids in the market [34]

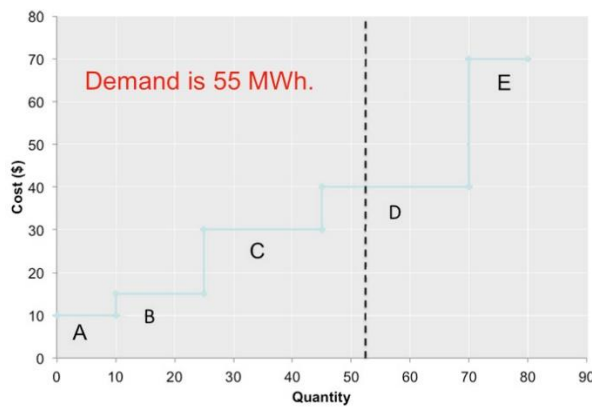


Figure 2. The uniform price auction [34]

In the next period of the game, the gencos, especially D and E, have to reevaluate their strategy to win the auction or get a better dispatch ratio. Genco D would like to get full acceptance and Genco E would like to get paid as well. Therefore, they need to adjust their bid price according to the fuel cost, efficiency, and CO₂ penalty of their technology, the demand increase, and the previous market-clearing price.

Apart from the trading of existing capacity, gencos also need to plan for new investments due to the retirement of existing power plants and/or the desire to earn more money with a higher capacity. For their investment strategy, gencos should evaluate the demand increase rate, possible investment options with their costs, construction and operation times, and investment strategies of other gencos.

2.2 The Electricity Market Game Interface

We present the features of the new electricity market game in this section. It is a web-based game platform that simulates the day-ahead markets of the deregulated electricity trading process. It incorporates the investment, trading (bidding), and power exchange stages of the electricity market. It is a competitive game with an unlimited number of human agents (players). Its web-based characteristic allows user accessibility from anywhere in the world and on any computer with an internet connection. This eradicates the need for software installation. Besides, it is cross-platform and independent of the operating system. These features make the system simple and user-friendly.

The game is played in periods and each period represents a year. A period begins with investment and bidding and ends with the determination of the market price. Figure 3 shows the main investment page and demand. The investment page contains a box with a field to select the power plant that must be purchased. Also, attention must be given to the budget and the demand for that particular period.

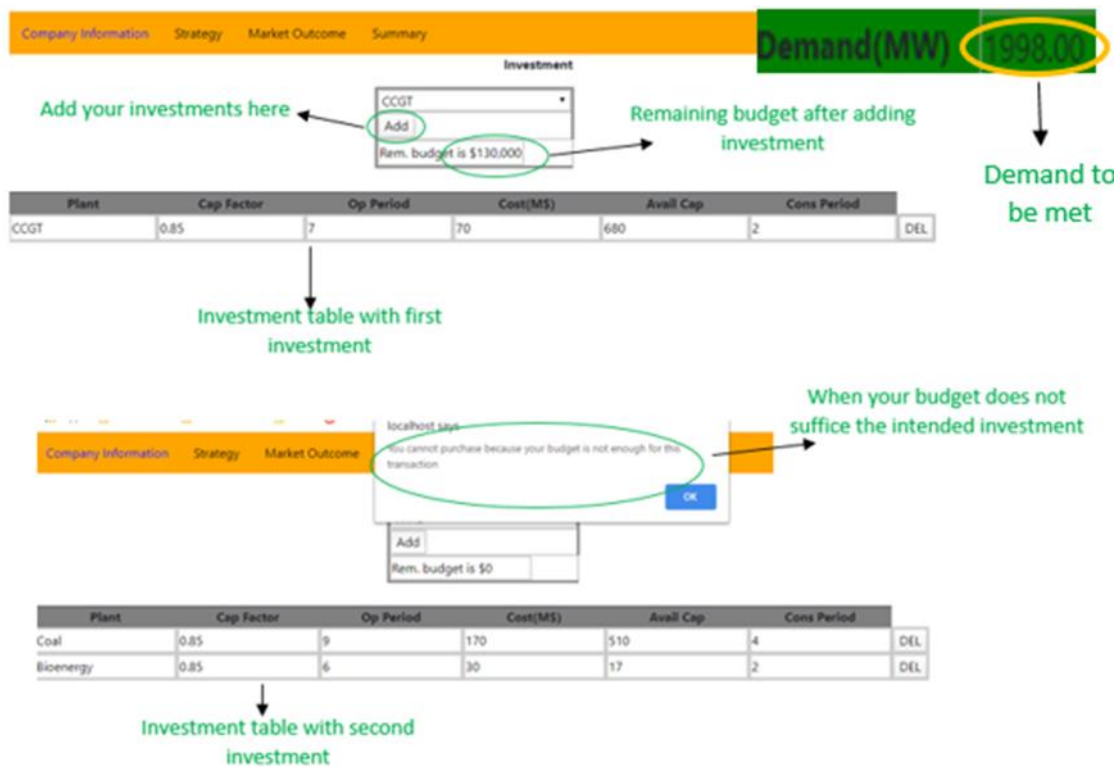


Figure 3. Investment procedures and demand

Each player starts the game with a power plant portfolio and each plant is given a plant number. There are eight alternative technologies to invest in the game and their technical properties are presented in Figure 4. For their investment strategy, players should evaluate the demand increase rate, possible investment options with their costs, construction and operation times, and investment strategies of other players. For example, the nuclear power plant has the greatest capacity and the longest operation period. New players usually choose to invest in it, however, it is the most expensive power plant. Moreover, the construction period for a nuclear plant is the longest. So, even if a player's budget is high enough for a nuclear plant, the player must wait for 5 periods to utilize it. On the other hand, the coal power plant is reasonably priced with relatively good capacity and high efficiency. However, one must consider its high carbon emission as it pollutes the environment and could be charged for each tonne per MWh. The solar plant is one of the cheapest and has the shortest construction period with no carbon emission because it is a renewable energy source. But, it has the lowest efficiency and shortest operation period.









Plant	Nuclear	Coal	CCGT	Hydro	Wind	Solar	Geothermal	Bioenergy
								
Price(M\$)	800	170	70	60	30	40	60	30
Capacity(MW)	900	600	800	120	30	30	50	20
Efficiency/ Cap factors(renewables)(%)	30	40	60	35	30	16	75	85
CO2 Emission(ton/MWh)	0.0	1.0	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2
Con. Period	5	4	2	2	2	1	2	2
Op Period	10	9	7	9	7	6	8	6

Figure 4. Properties of each power plant

To bid in trading, the player selects the plant number in the bidding row. The properties of the selected plant are displayed in the table next to the bidding row. Then, the player inputs the quantity of power that would be offered in MW and the bidding price (\$ per MWh). The process continues for all the power plants the player wants to offer. These steps are illustrated in Figures 5 and 6.



Figure 5. Depiction of the bidding segment

1. Power plant number selection

The interface shows a dropdown menu for 'Select Plant Number' with options 8 and 9. Below it is a table with columns: Plant No, Quantity (MW), Price (\$/MW). To the right is a 'Your portfolio' table.

Plant No	Quantity (MW)	Price (\$/MW)
8	60	
9	680	
Total: 740		

2. Automatic display of selected plant's capacity

The 'Plant No' dropdown is now set to 8, and the 'Quantity (MW)' field is automatically populated with 60. The 'Your portfolio' table remains the same.

Plant No	Quantity (MW)	Price (\$/MW)
8	60	
9	680	
Total: 740		

3. Inputting data to bid

The 'Quantity (MW)' field is 60, and the 'Bid Price' field is 63. The 'Your portfolio' table remains the same.

Plant No	Quantity (MW)	Price (\$/MW)
8	60	63
9	680	
Total: 740		

4. Adding bid to bid table

The 'Add' button is highlighted with an arrow pointing to the text 'Add bids here'. Below, a table shows the bid added to the bid table.

Plant No	Quantity (MW)	Price (\$/MW)	DEL
8	45	63	

Below the table is the text: Bid table with first bid.

Figure 6. Demonstration of the bidding process

Bidding is done in a quantity-price format as represented in Figure 5. Dispatch ratios in the figure show if a bid is fully accepted, partially accepted, or rejected. For instance, with a total demand of 1998 MW, the supplies (quantity) in Figure 7 are bid to meet the demand. The process of determination of the market-clearing price is simply demonstrated below.

$$\text{Total demand} = 1998 \text{ MW} \tag{1}$$

$$\text{Supply} = 60 + 500 + 15 + 45 + 680 + 60 + (680 \times 0.9382) \approx 1998 \text{ MW} \tag{2}$$

$$\text{Market-clearing price} = \$ 96 \tag{3}$$

Quantity(MW)	Price(\$/MW)	Dispatch_Ratio
60	45	1.0000
500	45	1.0000
15	52	1.0000
45	63	1.0000
680	66	1.0000
60	74	1.0000
680	96	0.9382
180	100	0.0000

Annotations: A green bracket groups the first five rows as 'Fully accepted bids'. A green arrow points to the sixth row as 'partially accepted bids'. An orange arrow points to the price '96' in the seventh row as 'Market price'. A green arrow points to the eighth row as 'Unaccepted bids'.

Figure 7. Accumulated quantity-price bid from players

The market-clearing price is the price at which all the aggregated bids or quantities from generators (players) meet the demand (constant in this case) [32]. This is illustrated in Figure 8. Price per megawatt is represented on the vertical axis while the demand or quantity is on the horizontal axis.

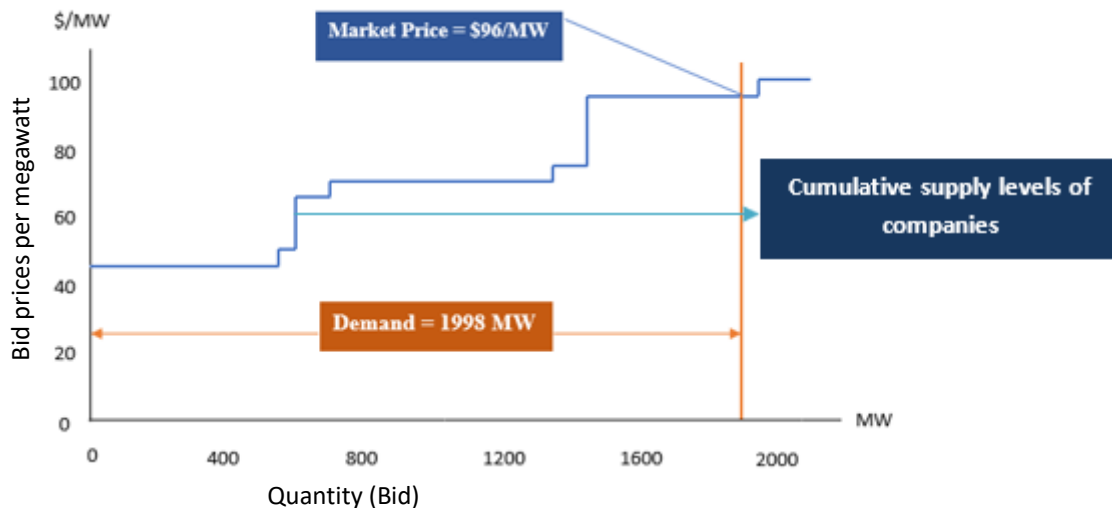


Figure 8. Supply-demand graph

The game continues for the number of periods designated by the manager. The player with the highest budget ranks first. Results are displayed in tables and graphics after each period and when the game is over.

2.3. Architecture of the Electricity Market Game

The general structure of the electricity market game is presented in Figure 9. The system is subdivided into 3 levels, namely, the client, middle, and data.

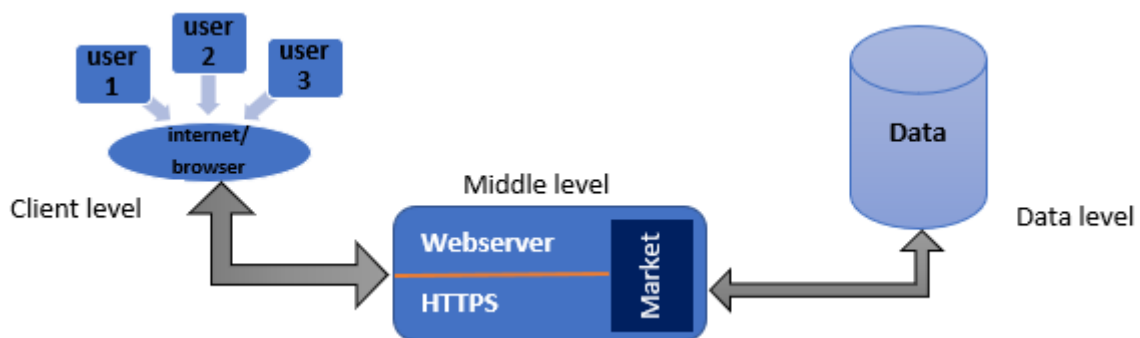


Figure 9. The general architecture of the electricity trading game

JavaScript and PHP are the key web development programming languages used. JavaScript interacts both with the browser and user and PHP performs server-side functions such as executing the algorithm at the power exchange and complementing the Structured Query Language (SQL) to transfer data to and from the database. The client level consists of the users, that is, the players (representing the generation companies) and the manager, and each agent interacts with the system via the web browser. The manager logs into the system, names the game, selects players, set a time limit for each period, and creates the game. The manager can also choose to play. The player logs in to the dashboard, invests in the power plant, submits bids from the power plant portfolio, and views the results of the bids. Each player aims for budget maximization. Figures 10 and 11 illustrate the roles of the manager and players at the client level, respectively.

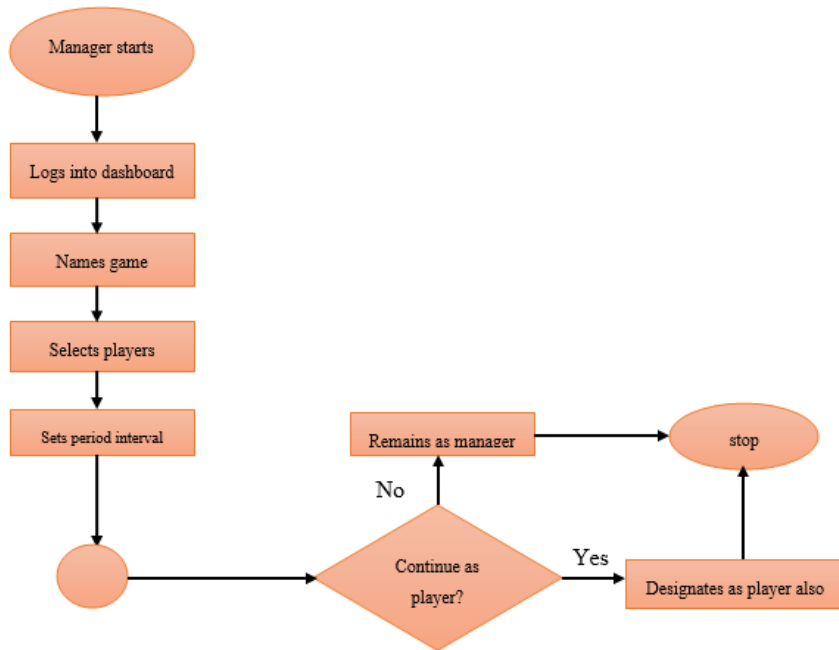


Figure 10. Flowchart displaying the manager's role

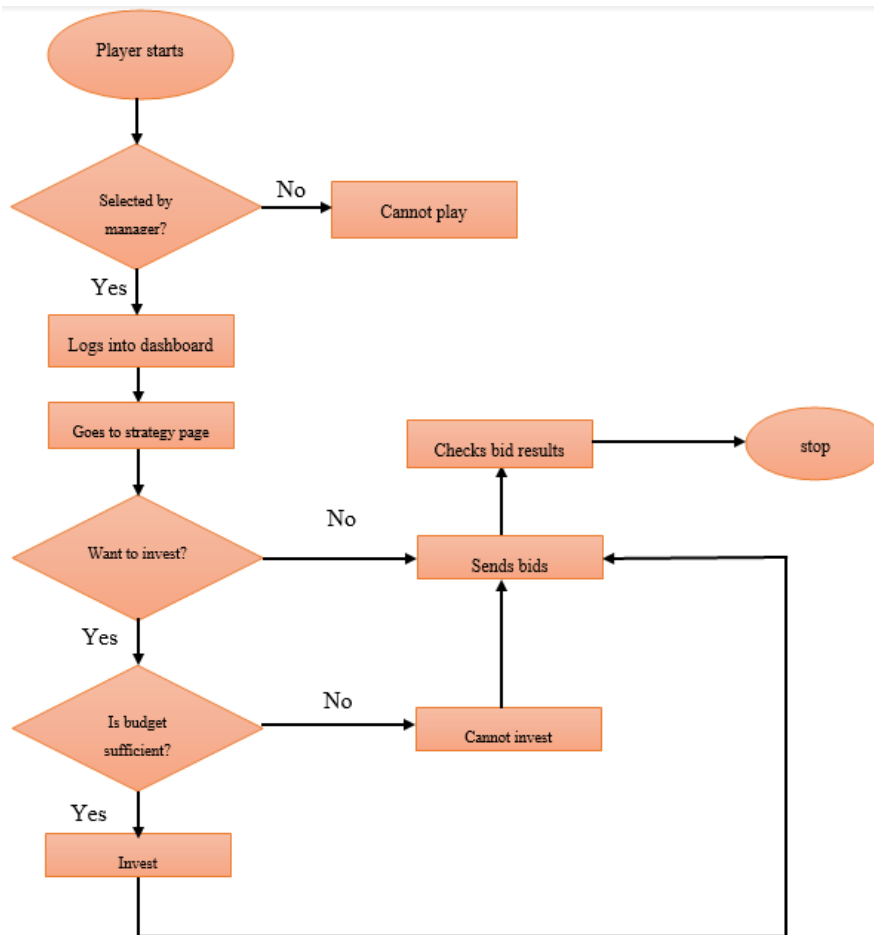


Figure 11. Flowchart displaying player's role

The middle level is made up of two parts, namely the webserver and the power exchange. The web server, with the aid of Hypertext Transfer Protocol (HTTP), creates an environment suitable for responding to clients' requests. The power exchange, created using PHP and JavaScript, hosts all the algorithms that compute the market-clearing price, demand for the next period, profits, and budgets. It also consists of a countdown timer and executes the algorithms continuously at the end of the set time (See Figure 12).

The data level encompasses the database. It stores both temporal and permanent data about the electricity trading system. Some of the temporal data are the market price, the calculated profit, and the budget for each period while the permanent data is the users' data. Figure 13 presents the power exchange.

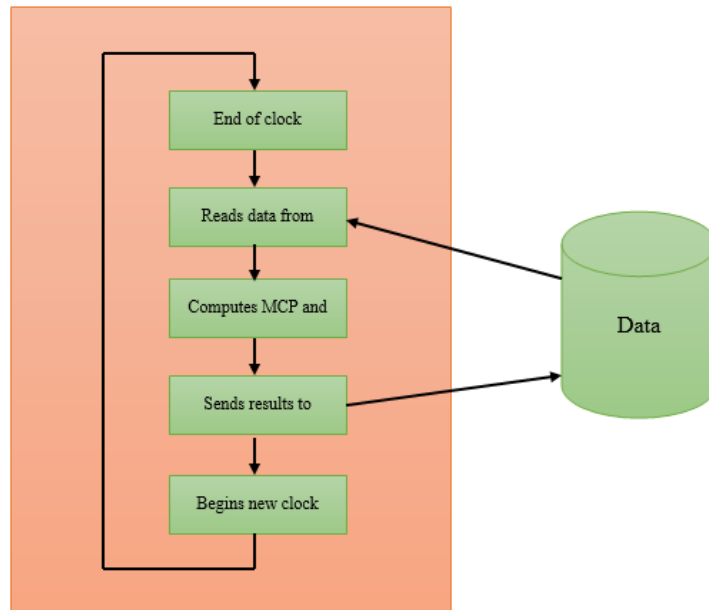


Figure 12. Flowchart showing the steps of the power exchanges (MCP: market-clearing price)

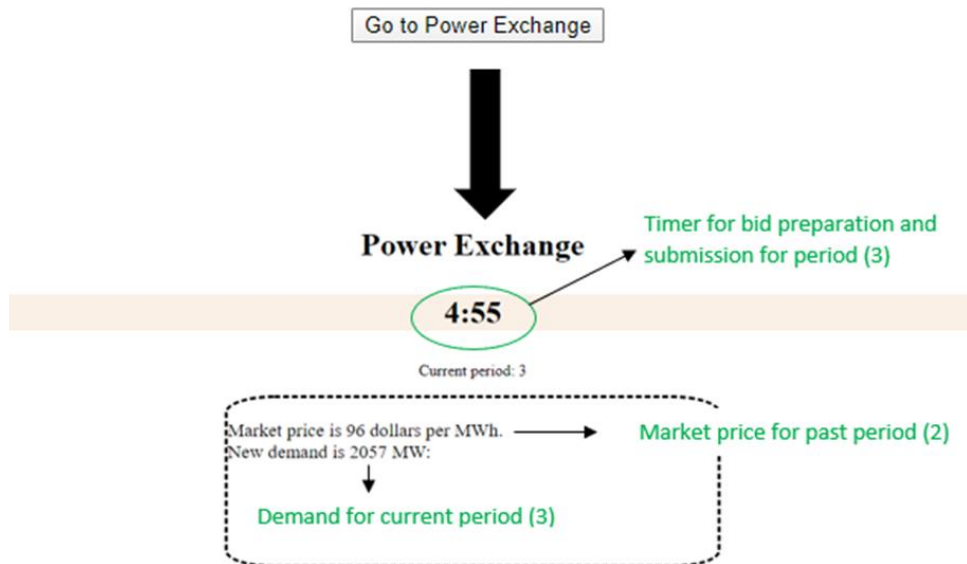


Figure 13. The power exchange

2.4. Application in the classroom

A total of 264 students participated in the game as part of the Energy Economics and Policy and/or Energy Law courses. The last 4 weeks of the semester for both courses are reserved for the game sessions. Students are allocated into groups of approximately 30 players and each group played the game in two sessions. Grouping was necessary due to the server capacity of the website hosting. It also helped to manage the game effectively and answer student questions in detail. Every student joined the game via their personal computer. Later, some experiments show that it is easier to organize the game sessions via online platforms such as Zoom because it is difficult for students to use their PC in the classroom especially due to the limited charging outlets and low wi-fi speed. Online platform teaching is also easier for the instructor to share their screen with students for explanations about the game.

3. Results

One of the main goals of this work is to assess students' understanding of the electricity market. We achieved this by comparing results obtained from questionnaire responses on the simulation game and examination tests of the electricity market lessons taken in class.

3.1 Results from the simulation game

After many rounds of the simulation game, 86 students responded to a questionnaire designed to examine their comprehension of various concepts as pertained to the deregulated electricity trading.

To ascertain the rate of increase in the understanding of the deregulated electricity market, we first checked their knowledge level before the game. We found out that only 3 students, representing 3.4% of the students have a firm understanding of the deregulated electricity market. The details are presented in Figure 14.

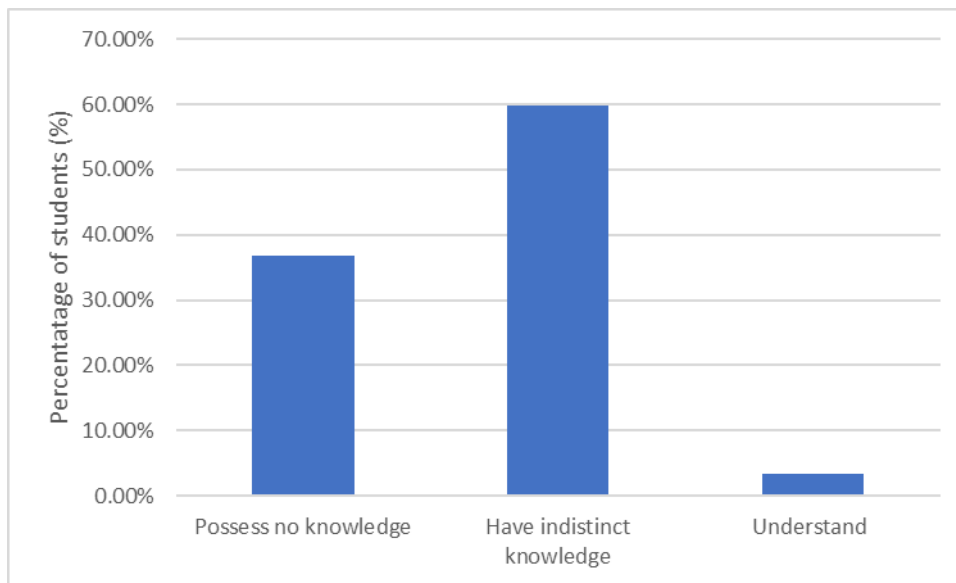


Figure 14. Students' knowledge of the liberalized market before the game

After the game and using a scale of 0 to 5, where 0 means "Have no knowledge" and 5 means "Absolutely understood", we examined the students' comprehension of electricity auctions and determination of bidding price, the investment process, and the determination of market-clearing price. 19 students (22.1%) "absolutely understood" (scale 5) the electricity auctions and determination of bidding price and 44 students (51.2%) chose scale 4, signifying that they "understood".

19 students (22.1%) "absolutely understood" the investment process, 37 (43%) checked scale 4, and scale 3 was marked by 29 students (33.7%). Only 1 student chose 1 and none selected 0.

The trend is similar for the market-clearing price where 33 students (38.4%) marked 5, 37 (43%), and 13 (15.1%) students selected scales 4 and 3, respectively. Figure 15 illustrates these results in detail.

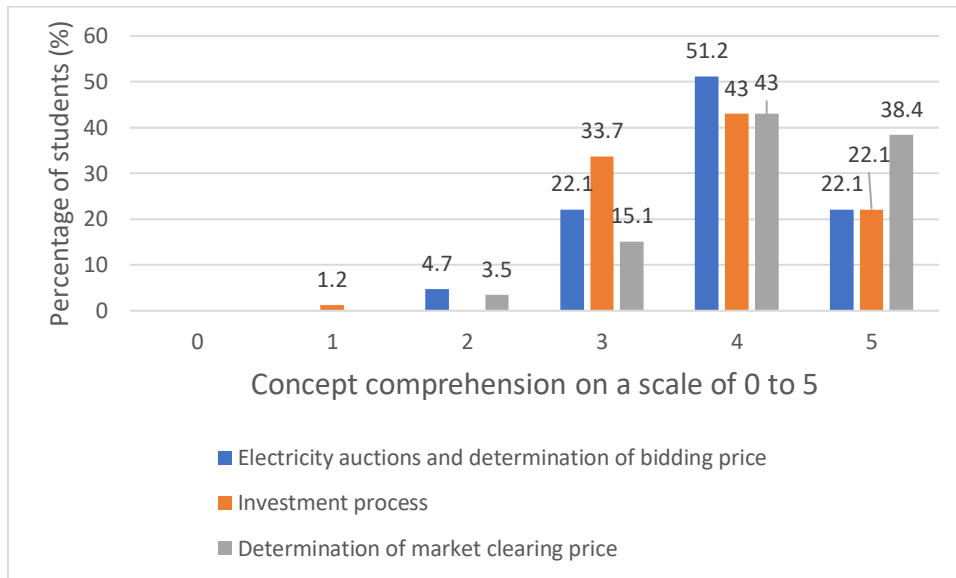


Figure 15. Students' knowledge level after playing the game

We can conclude that 95.4% of students understood the electricity auctions and determination of bidding price, 98.8% understood the investment process, and 97.5% understood the determination of market-clearing price. On average, 97.23% of the students generally understand the liberalized electricity trading through the simulation game. Comparing this with the pregame percentage, there is a 93.83% increase in knowledge which is a convincing improvement on the effectiveness of the simulation game.

Figure 16 presents students' comments on the game. Most of them find the game fun, educative, and informative. Only one student found the game boring. One other student stated that the game was difficult to understand. However, the same student stated that the game was informative. More than 70% of the respondents stated they wish other lessons also use simulation games.

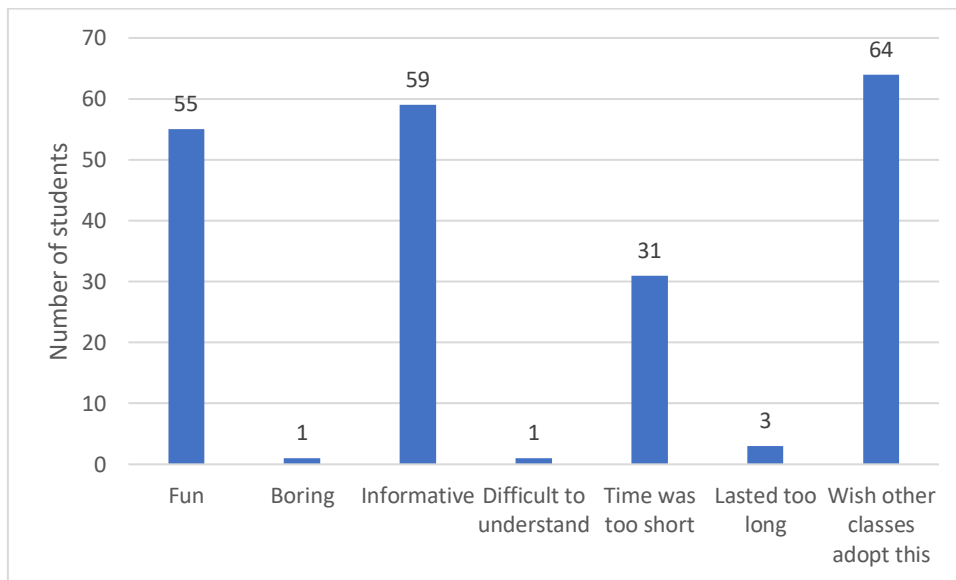


Figure 16. Students' perspective of the game

3.2. Results from tests

Students take a final test for the Energy Economics and Policy course conducted in the Department of Energy Systems Engineering at Erciyes University where the game is used for teaching purposes. A total of 264 students participated in a 40-question examination. The questions are categorized as follows: (a) bidding questions related to the simulation game, (b) cost computation problems associated with power plants, (c) profit maximization problems related to power plants, (d) Herfindahl-Hirschman Index (HHI) calculation problems, (e) game theory and analysis questions, and (f) conceptual questions about energy economics and policy.

There are 15 simulation game questions, and they are designed to assess the student's knowledge about the bidding process and market clearing. There are five questions about power plant cost calculation questions and students need to make detailed calculations about plant capacity, efficiency, fuel cost, carbon penalties, and investment costs. There are five questions about profit maximization and these questions require taking derivatives of profit and revenue functions. There are seven HHI calculation and market analysis-related questions, and these are relatively easier than cost calculation and profit maximization problems. Game theory and analysis questions are related to a simple two-OPEC-country problem where countries try to maximize their revenue. There is also one conceptual question, usually related to the definition of a term about energy economics and policy.

The overall success rate of the students is determined to be 76.68%. Recorded as the best success rate is the bidding question as 212 students, representing 80.4%, performed excellently. This makes sense since the questions in this category are tied to the simulation game. A sharp contrast to that and the least success rate at 68.4% (181 students), is the conceptual question. This is pure theory and has no relation to the simulation game. Other success rates include 185 students (70.2%) for the cost computation, 188 students (71.5%) for the profit maximization, 197 students (74.6%) for HHI, and 212 students (80.1%) for the game theory problems. Figure 17 presents these findings. Just as the conceptual question category, cost computation, and profit maximization are also theory lessons entirely covered in class, hence the lower success rates.

The game theory category also had a gaming component besides the bidding question category. Even though they were also covered in class, the supervisor organized a game session that was used to demonstrate the concept. Thus, the success rate is higher. This again demonstrates the advantage of simulation gaming as a tool for explaining complex ideas and theories to students and inexperienced professionals.

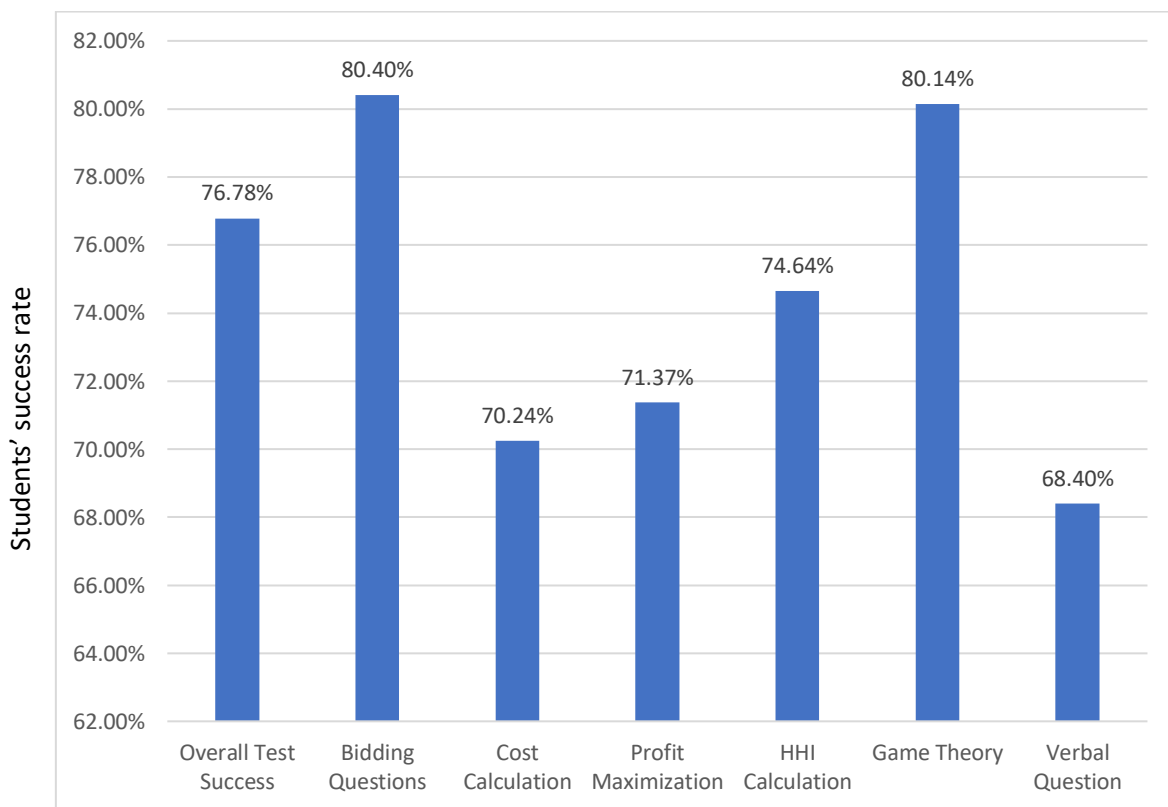


Figure 17. Student success rates after taking classroom lessons

The game is also implemented in the Energy Law course so that students can offer legal regulations to overcome the flaws of the simulation game. Students are asked before the game to observe the game process and potential flaws while playing the game. After the game, the groups are given homework to offer two legal regulations to fix the observed flaws of the market as simulated in the game. The legal regulations are asked to be written in the format of Turkish law. There have been several interesting ideas, however, most students focused on low prices due to the competition and excessive investments. Most groups offered some kind of price floor regulation because they observed that their profits are lost due to the low bid prices. The second most offered regulation type was on investment cap. Students observed that they have invested excessively at the beginning rounds of the game and this caused destructive competition towards the end and most groups suffered serious losses in the market.

The original idea of the Energy Law course was to implement the most voted legal regulation offer to the simulation game and to play one more session with the same groups so that students could observe the changes. However, this idea could not be implemented due to the high number of students and the limited class time.

Another purpose of the game is to observe player behaviors so that artificial intelligent agents can be designed for future research. We are still working on analyzing data for this purpose and the game will be modified accordingly.

4. Discussion and Conclusion

We present a web-based game that simulates the deregulated electricity market. The simulation consists of three levels; client, middle, and data levels. The client is made up of the users and the web browser. The users (players and the manager) use the web browser to interact with the system. The middle level contains the HTTP which helps to receive and respond to users' requests and the power exchange that hosts the algorithms to compute the market results such as the market-clearing price.

Unlike the existing similar games, our application does not require any installation of other software packages, it is much easier to access and more universal in terms of game specifics. Also, from the pedagogical perspective, the existing electricity market games we examined have complex interfaces, which make them difficult to comprehend and play without a dedicated guide. Most games require deep expertise in electricity trading including mathematics. However, our system provides a simple and self-explanatory interface almost offering a do-it-yourself approach. We also abstracted all complex calculations from the user. Thus, no specialized knowledge of the electricity market is required. As such students can organize and play the games among themselves without supervision from their professors.

To the best of our knowledge, there is no other paper that discusses the effects of simulation-based teaching on explaining the electricity market. The main contribution of this paper is to show that the simulation game is superior compared to the traditional teaching methods in learning the electricity markets. Findings show that simulation-based learning has proven to be successful with the complex deregulated electricity market. Results from the simulation game were compared to the students' end-of-semester examinations results. The average questionnaire score for the simulation game was 97.23% and that of the exam result was 80%, proving the superiority of the simulation game teaching over the classical teaching methods.

Although it is not the scope of the paper the game is designed and intended to be used in further research on agent behavior in electricity markets. Analysis of the agents' behavior is not presented in this paper, however, the game offers the opportunity to all interested researchers. In the future, we intend to add artificial intelligence (AI) components such that either only AI-agent will act as players or play together with human agents, implement carbon market, and demand-side bidding. We are now working on an upgraded version of the game which is more flexible and allows changes in a shorter time. It also includes different market mechanisms for comparison. We will present the related results in a future research paper.

Additionally, from the pedagogical perspective, we are working with researchers from the Faculty of Education to develop the classroom or online application for a better learning experience and to better use assessment and evaluation techniques.

References

- [1] Parker, D., 1999. Regulation of privatised public utilities in the UK: performance and governance. *International Journal of Public Sector Management*. 12(1999), 213–235.
- [2] Gencer, B., Larsen, E. R., & van Ackere, A. 2020. Understanding the coevolution of electricity markets and regulation. *Energy Policy*, 143(2020), 111585.
- [3] Baumol, W. J. 1977. On the proper cost tests for natural monopoly in a multiproduct industry. *The American economic review*, 67(1977), 809-822.
- [4] Armstrong, M., & Sappington, D. E. 2006. Regulation, competition and liberalization. *Journal of economic literature*, 44(2006), 325-366.

- [5] Paşaoğlu, G. 2011. Using the decentralized and liberalized electricity market microworld (LEMM) as an educational tool. *Energy Policy*, 39(2011), 187–199.
- [6] Ku, A. 1995. *Modeling Uncertainty in Electric Capacity Planning*. London Business School, Doctoral dissertation, Ph. D. Thesis, 472s, London
- [7] Delarue, E., Laga, E., Meeus, L., Belmans, R., & D’Haeseleer, W. 2011. Achieving learning potentials in an educational simulation game for trading and generating electrical energy. *International Journal of Engineering Education*, 27(2011), 703–712.
- [8] Demsetz, H. 1968. Why regulate utilities?. *The Journal of Law and Economics*, 11(1968), 55-65.
- [9] Winston, C. 1998. US industry adjustment to economic deregulation. *Journal of Economic Perspectives*, 12(1998), 89-110.
- [10] Posner, R. A. 1969. Natural monopoly and its regulation: a reply. *21 Stanford. Law. Review* 548 (1968).
- [11] Thatcher, M. 2004. Winners and losers in Europeanisation: Reforming the national regulation of telecommunications. *West European Politics*, 27(2004), 284-309.
- [12] Watts, D., & Ariztía, R. 2002. The electricity crises of California, Brazil and Chile: lessons to the Chilean market. *LESCOPE'02. 2002 Large Engineering Systems Conference on Power Engineering. Conference Proceedings*, 26-28 June, Halifax, 7-12.
- [13] Bye, T., & Hope, E. 2005. Deregulation of electricity markets: the Norwegian experience. *Economic and Political Weekly*, 40(2005), 5269-5278.
- [14] Green, R., 1998. Electricity deregulation in England and Wales. *Deregul. Electr. Util. Springer*, 28(1998), 179–202.
- [15] Jamasb, T., & Pollitt, M. 2005. Electricity market reform in the European Union: review of progress toward liberalization & integration. *The Energy Journal*, 26(2005), (special issue).
- [16] Dyner, I., & Larsen, E. R. 2001. From planning to strategy in the electricity industry. *Energy policy*, 29(2001), 1145-1154.
- [17] Joskow, P. L. 2008. Lessons learned from electricity market liberalization. *The Energy Journal*, 29(Special Issue# 2).
- [18] Hunt, S. 2002. *Making competition work in electricity*. John Wiley & Sons, 467s
- [19] Adenikinju, A. F. 2005. Analysis of the cost of infrastructure failures in a developing economy: The case of the electricity sector in Nigeria, 44s, Ibadan.
- [20] Energy and manufacturing. *Stat Norway*, 2017. <https://www.ssb.no/en/energi-og-industri>. (Erişim Tarihi: 25. 11. 2020).
- [21] Larsen, E. R., Dyner, I., Bedoya, L., & Franco, C. J. 2004. Lessons from deregulation in Colombia: successes, failures and the way ahead. *Energy policy*, 32(2004), 1767-1780.
- [22] Green, R. J., & Newbery, D. M. 1992. Competition in the British electricity spot market. *Journal of political economy*, 100(1992), 929-953.
- [23] Dnes, A. W., Kodwani, D. G., Seaton, J. S., & Wood, D. 1998. The regulation of the United Kingdom electricity industry: an event study of price-capping measures. *Journal of Regulatory Economics*, 13(1998), 207-226.
- [24] Larsen, E. R., & Bunn, D. 1999. Deregulation in electricity: Understanding strategic and regulatory risk. *Journal of the Operational Research Society*, 50(1999), 337–344.
- [25] Kiili, K. 2005. Digital game-based learning: Towards an experiential gaming model. 8(2005), 13–24.
- [26] Prensky, M. 2001. *Digital game-based learning*. USA7 McGraw-Hill 464s.
- [27] Norman, D. A. 1993. *Things that make us smart: Defending human attributes in the age of the machine*. Basic Books; Revised ed. Edition, 304s.

- [28] Shahidehpour, M., & Alomoush, M. 2002. Restructured Electric Power Systems: Operation, Trading, and Volatility [Book Review]. IEEE Computer Applications in Power, 15(2002), 60-62.
- [29] Stoft, S. 2002. Power system economics. Journal of Energy Literature, 8(2002), 94-99.
- [30] Jennings, D. 2002. Strategic management: an evaluation of the use of three learning methods. Journal of Management Development, 21(2002), 655-665.
- [31] Senge, P. M. 2006. The Fifth Discipline: The Art and Practice of the Learning Organization. Doubleday, 445s.
- [32] Hur, J., Kang, D. J., Kook, K. S., Kim, T. H., Lee, J. H., & Moon, Y. H. 2003. The framework design of an electricity market simulator. IFAC Proceedings Volumes, 36(2003), 653-657.
- [33] U.S. Energy Information Administration, How Electricity is Delivered to Consumers (2017).
URL [https://www.eia.gov/energyexplained/index.php?page=electricity delivery](https://www.eia.gov/energyexplained/index.php?page=electricity%20delivery)
- [34] PennState. College of Earth and Mineral Sciences. Introduction to Electricity Markets (2021).
URL <https://www.e-education.psu.edu/ebf483/node/646>

Theoretical and Vibrational Analysis of Substituted Hydrazones: Valence Force Field

Lütfiye AYDIN^{ID*}, Talat ÖZPOZAN^{ID},

*1 Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, KAYSERİ

(Alınış / Received: 06.01.2021, Kabul / Accepted: 14.04.2022, Online Yayınlanma/ Published Online: 30.04.2022)

Keyword

Diketone Hydrazone,
Valence Force Field,
GF Matrix,
DFT calculations

Anahtar Kelimeler

Değerlik Kuvvet Alanı,
GF Matrix,
DFT Hesaplamaları

Abstract: The vibrational spectroscopic and theoretical investigation of some diketo hydrazones derivatives; (2Z)-2-[2-(4-methylphenyl)hydrazinylidene]-1-(naphthalen-2-yl)butane-1,3-dione(NBTMH), (2Z)-2-[2-(4bromophenyl)hydrazinylidene]-1-(naphthalen-2-yl)butane-1,3-dione (NBTBH), and (2Z)-2-[2,4-(phenyl)hydrazinylidene]-1-(naphthalen-2-yl) butane-1,3-dione (NBTBFH) were made in this study. Theoretical investigations of these compounds includes conformational, NBO and vibrational analyses to see the most stable structure, possible hydrogen bondings and chemical bond diversities of the compounds, respectively. The potential energy surfaces of the compounds were obtained by DFT method regarding the selected degree of torsional freedom, which was varied from 0° to 360° in 18° steps. The geometries of the compounds were optimized through conformational analysis followed by the minimum energy conformer. Possible hydrogen bonds were searched by NBO analysis. The vibrational frequencies were calculated using the optimized geometry (bond lengths, bond angles), the atomic masses, and the force constants as the input. The atomic radii and the electronegativities of the compounds were also used as the input to calculate IR and RAMAN activities. Wilson's GF Matrix method was used for the calculation of vibrational frequencies and the activities. The experimentally measured vibrational spectra were elucidated through theoretical calculations.

Dallanmış Hidrazonların Teorik ve Titreşim Analizi: Değerlik Kuvvet Alanı

AnahtarKelimeler

Diketon Hidrazon,
Değerlik kuvvet Alanı,
GF Matrix,
DFT hesaplamaları

Öz:Bazı diketo hidrazon türevlerinin, (2Z) -2- [2- (4-metilfenil) hidrazinylidene] -1-(naftalen-2-il) bütan-1,3-dion (NBTMH), (2Z) -2- [2- (4-bromofenil) hidrazinylidene] -1-(naftalen-2-il) bütan-1,3-dion (NBTBH) ve (2Z) -2- [2 Bu çalışmada 4- (fenil) hidrazinylidene] -1- (naftalen-2-il) bütan-1,3-dion (NBTBFH), titreşim spektroskopik ve teorik olarak incelenmesi yapılmıştır. Bu bileşiklerin teorik çalışmaları sırasıyla; konformasyonları, en kararlı yapıların NBO ve titreşim analizleri, olası hidrojen bağları ve kimyasal bağ türlerini içermektedir. Bileşiklerin potansiyel enerji yüzeyleri, 0° ila 360° arası 18°'lik aralıklarla değişen torsiyon değerinden bağımsız olarak DFT yöntemi ile elde edilmiştir. Bileşiklerin konformasyon analizi ardından minimum enerjili konformerleri optimize edilmiştir. Olası hidrojen bağları NBO analizi ile araştırılmıştır. Titreşim frekansları, optimize edilmiş geometrileri (bağ uzunlukları, bağ açıları), atom kütleleri ve kuvvet sabitleri kullanılarak hesaplanmıştır. Bileşiklerin atomik yarıçapları ve elektronegatiflikleri de IR ve RAMAN aktivitelerini hesaplamak için kullanıldı. Titreşim frekanslarının ve aktivitelerin hesaplanmasındaWilson'ın GF Matrix yöntemi kullanılmıştır. Deneysel olarak ölçülen titreşimspektrumları teorik hesaplamalarla açıklanmıştır.

*Corresponding Author, email: lkarasu@erciyes.edu.tr

1. Introduction

Some diketo hydrazone compounds are present in chemical structure of some important pigments. Depending on the type and the position of the side functional groups they show different color characteristics. The most important yellow classical pigments are a group of acetoacetanilide series of compounds. These are known as diarylide yellow compounds [1-3]. These yellow colored compounds are used in printing inks, painting and coloring of plastic materials. They are available in markets commercially in different tautomeric forms [4]. Due to general insolubility of these compounds, they are usually dispersed in solid form in the matrix of polymeric structure and used as coloring material. Their structures are examined through x-ray methods [5, 6].

In this study, the novel compounds; (2Z)-2-[2-(4-methylphenyl)hydrazinylidene]-1-(naphthalen-2-yl)butane-1,3-dione (NBTMH), (2Z)-2-[2-(4-bromophenyl)hydrazinylidene]-1-(naphthalen-2-yl)butane-1,3-dione (NBTBH), and (2Z)-2-[2,4-(phenyl)hydrazinylidene]-1-(naphthalen-2-yl)butane-1,3-dione (NBTBFH) as azo dyes were examined from several aspects regarding spectroscopic and physicochemical properties to clarify some of their behaviors. Conformer analysis through geometry optimization, vibrational analysis, and NBO analysis were performed. The three diketo hydrazone compounds differ from each other by substitution of R group as shown in Figure 1.

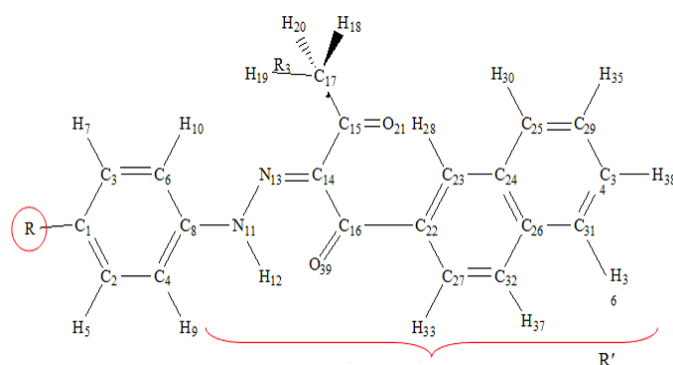


Figure 1. Numbering of atoms in NBTMH (where R= CH₃, Br, R').

The experimental IR and Raman spectra of these azo dyes were recorded and assigned by normal coordinate analysis using Wilson's GF matrix method. The advantage of using GF matrix is that it makes the problem more coherent and even the force constants in terms of these internal coordinates have a more easily visualized physical meaning than others. The force constants can be transferred from one molecule to another if they belong to the same chemical group. The geometry optimizations of these molecules were made by theoretical calculations to obtain most stable conformer employing DFT/B3LYP method. The intramolecular interactions and the hydrogen bondings were searched by NBO analysis. The theoretical results were compared with the experimental analogs and found to be in good agreement.

2. Material and Method

2.1. Experimental

The novel compounds; NBTMH, NBTBH, and NBTBFH as azo dyes were synthesized [6]. In this study, Jasco FTIR spectrometer was used in 400-4000 cm⁻¹ wave number region for both compounds. 30 scans were made for each spectrum. All samples were prepared in 1-3 % (w/w) KBr pellets to measure IR absorption signals as shown in Figure 2.

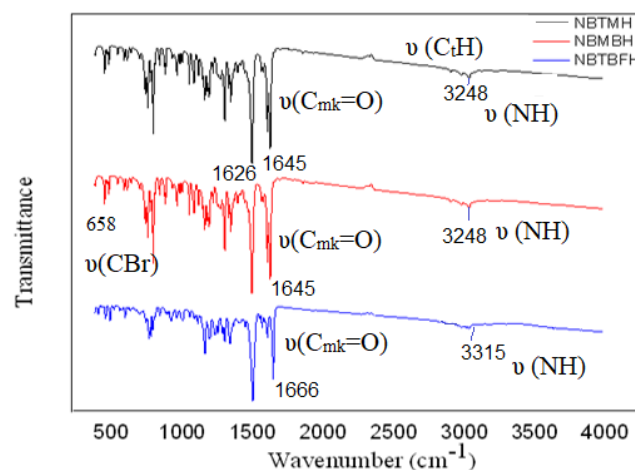


Figure 2. Experimental FT-IR Spectra.

The Raman spectra were recorded on a Horiba Jobin Yvon Labram Model HR 80 Raman spectrometer. The spectrometer is equipped with a Nd: YAG LASER operated at 20 mW with a wavelength 532.1 nm. The collected signals were transmitted into a 600 grooves/mm holographic grating with a resolution of 3 cm^{-1} . The Raman spectra were collected by manually placing the 10x lens near the desired point of the sample on silicon wafer and all the spectra were calibrated according to the silicon peak at 522 cm^{-1} . An increasing photoluminescence effect above 1700 cm^{-1} of the spectrum for NBTMH negatively affected the Raman bands in this region. A similar destructive effect was also observed in the Raman spectrum of NBTBH, NBTBFH compounds. Only visible Raman signals exceeding the fluorescence bands were taken to the frequency lists additionally to IR bands for assignments of vibrational modes.

2.2 Computational Procedures

The conformer analyses were performed in two successive steps employing Spartan 08 [7] and Gaussian 09 programs [8]. The possible conformers of the compounds NBTMH, NBTBH were determined first by Spartan 08 program employing MMF method. The imaginary frequencies in calculated vibrational spectra, the overlapping structures and the structures having energies above 2 kcal/mol were eliminated. Using DFT/B3LYP/6-31 G [9] method the lowest relative energy conformer was determined as the most stable structure in Spartan 08 for practical and fast treatment and the output was transferred to Gaussian 09 program as input for further calculations. Gauss View 3.09 program [10] was also employed to form the molecular structure and to visualize 3D appearance; NBTMH, NBTBH and NBTBFH have been illustrated on Figures 4, 5 and 6, respectively. The critical torsional angles of flexible bonds affecting the conformational structures were determined as $T(C_{22}C_{16}C_{14}C_{15})$, $T(C_8N_{11}N_{13}C_{14})$, and $T(N_{13}C_{14}C_{15}C_{17})$. The potential energy surfaces were obtained through rotating the related bonds by 18° increments for 20 times to get 360° full scan using DFT B3LYP/6-31G method, they were showed figure 7. More precise scanning was applied around the minimum energy regions by 2° to get more correct minimum energy value.

The optimized geometrical parameters including only the bond lengths and the bond angles for NBTMH, NBTBH and NBTBFH (Appendix A, Appendix B, Appendix C, respectively) were listed in supplementary data the internal coordinates can be seen on Figure 3 and the optimized structures of these compounds have been illustrated on Figures 4, 5 and 6, respectively. The calculated potential energy surfaces can be seen in Figure 7

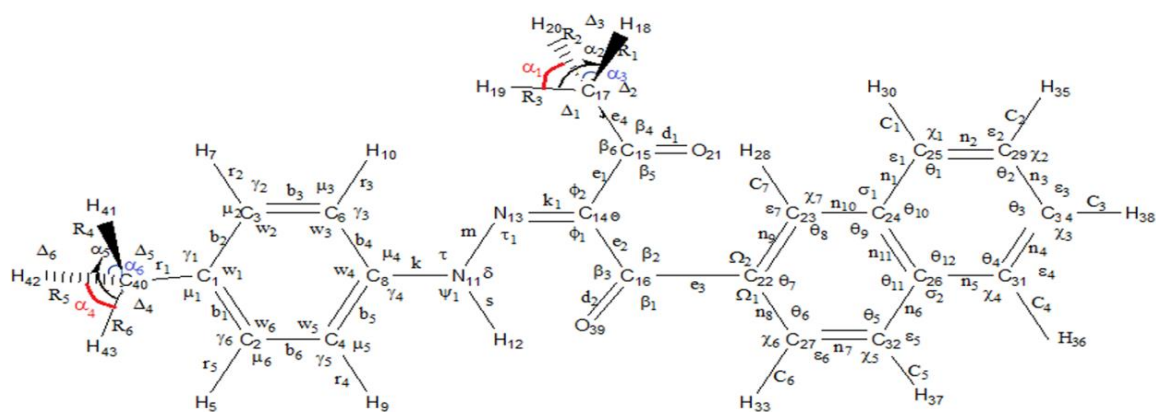


Figure 3. Internal coordinates of NBTMH.

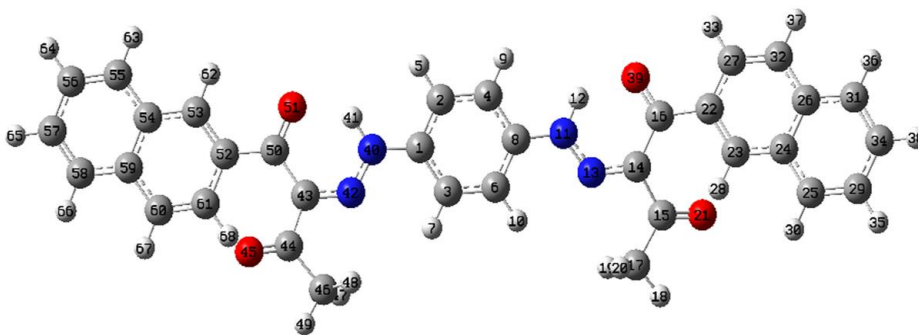


Figure 4. Optimized geometry of the NBTBFH.

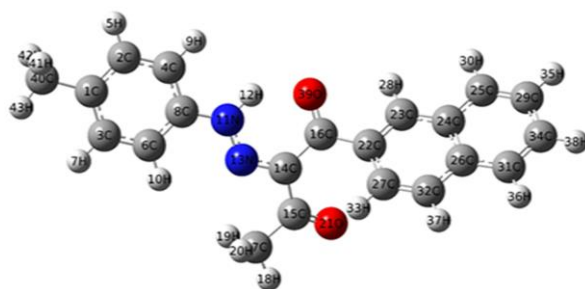


Figure 5. Optimized geometry of the NBTMH.

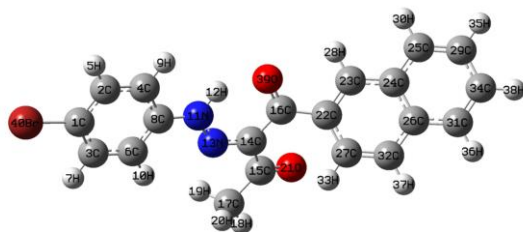
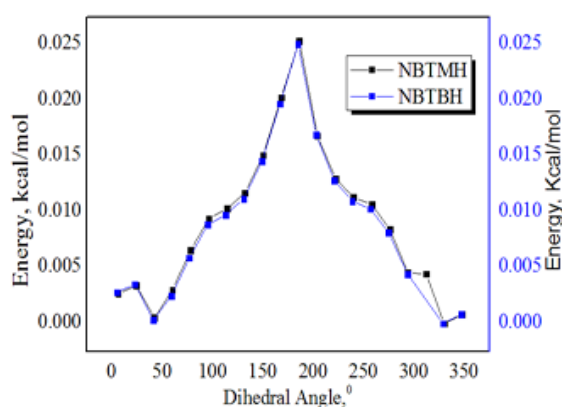
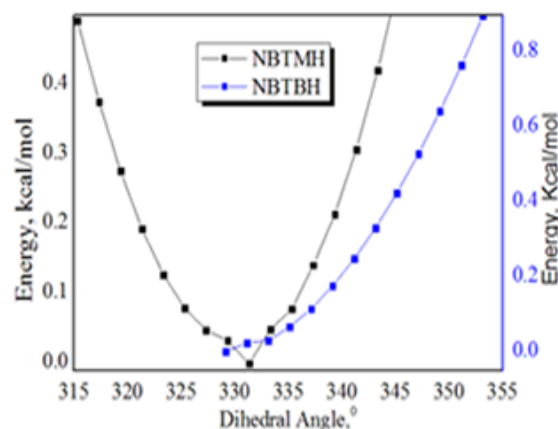
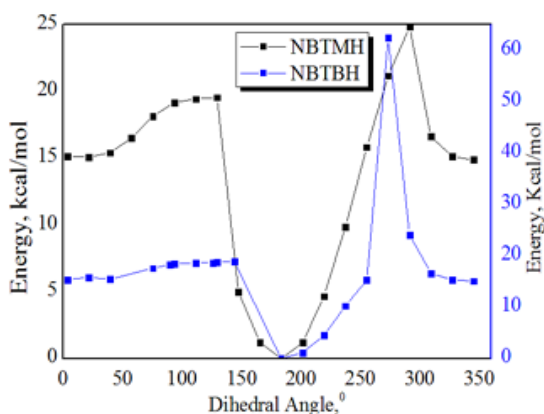
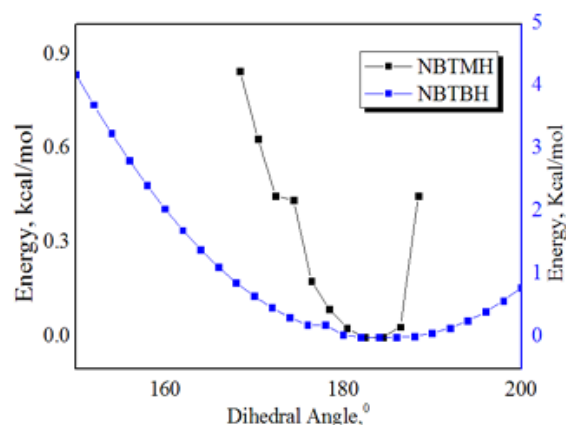
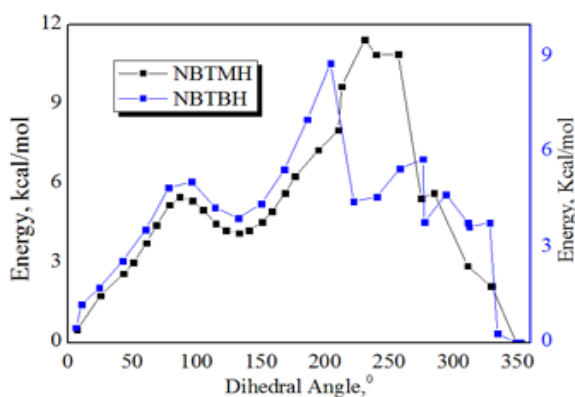
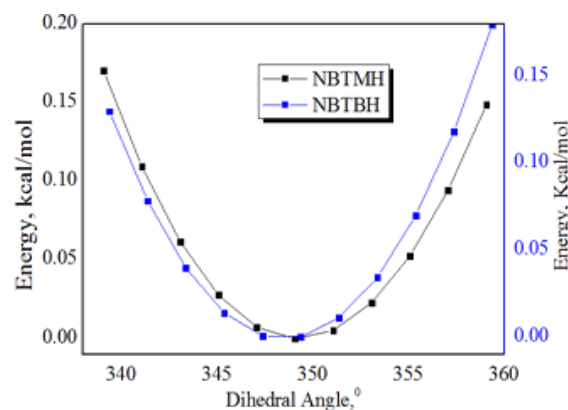


Figure 6. Optimized geometry of the NBTBH.

7a. Energy vs. rotational angle of $C_{16}C_{14}$ (18°)7b. Energy vs. rotational angle of $C_{16}C_{14}$ (2°)7c. Energy vs. rotational angle of $N_{11}N_{13}$ (18°)7d. Energy vs. rotational angle of $N_{11}N_{13}$ (2°)7f. Energy vs. rotational angle of $C_{14}C_{15}$ (18°)7g. Energy vs. rotational angle of $C_{14}C_{15}$ (2°)Figure 7. Energy vs. scanned rotational angles of flexible bonds by 18° and 2° increments.

The Normal Coordinate Analysis was made by Wilson's GF matrix method [11]. The frequencies were calculated by the program written originally by Shimanouchi [12], the activities (IR & Raman) and the normal coordinate treatment of the related compounds to interpret their vibrational spectra have been performed by the program SPSIM developed by Schrader et al. [13-17]. The valence force constants transferred from similar compounds were refined to calculate vibrational frequencies in AXS and NCF modules then IR and Raman activities were calculated in ACT module of SPSIM program [16]. Additional calculation of vibrational frequencies were performed by DFT/B3LYP 6-31G(d, p) method to compare the results with the semiempirical method used in SPSIM program. Intra molecular H bondings were investigated through NBO analysis and the criteria for H bond classification were considered as given by Jeffrey [18].

3. Results

3.1 Conformer Distribution and NBO Analysis

The critical torsional angles and the corresponding molecular energies before and after the conformational analysis of NBTMH and NBTBH can be seen on Table 1. The critical torsional angles of NBTMH and NBTBH calculated by the two programs did not differ too much as can be seen from the graphs given in Figure 7. This result was expected since the initial geometrical parameters for the calculation in Gaussian were obtained from the calculation of the molecule in Spartan using the same method DFT-B3LYP in both. This procedure is usually preferred because of easy, fast and practical conformational analysis in Spartan and more accurate molecular energy calculations [19]. The critical torsional angles for the third compound NBTBFH were transferred from the compound NBTMH in the final form because of very similar duplicated structure of NBTMH. After optimization of the geometries the possible H-bondings of the most stable conformer were determined depending on the Jeffrey's classification of hydrogen bonding. No strong H-bonding was observed in any of the compounds NBTMH and NBTBH. A medium H-bonding were found between H₁₂...O₃₉ atoms of NBTMH and H₁₂...O₃₉ atoms of NBTBFH with respect to this classification. A weak H bondings were also found between H₂₈...O₂₁ atoms in NBTMH and H₂₈...O₂₁ atoms in NBTBH molecules. No energy transfer was found for NBTMH and NBTBH molecules originate from the electron transfer but NBTBFH molecule has shown energy transfer in the NBO analysis.

Depending on the conjugative effect in NBTBFH molecule, the atoms H₁₂...O₃₉ came closer and leading to increase in N₁₁-H₁₂...O₃₉ angle. This causes easy energy transfer from O₃₉ lone pair electrons to N₁₁-H₁₂ antibonding electrons. The similar conjugative effect can be observed between O₅₁ lone pair electrons and N₄₀-H₄₁ antibonding electrons of the same molecule. The increase in size of the molecule causes more conjugations and more interaction sites between donors and acceptors along the molecule. A-H...B angles of NBTMH and NBTBH can be seen Table 2. A-H...B angles of NBTBFH and NBO for NBTBFH analyses were given in Table 3, Table 4, respectively.

Table 1. The comparison of the critical torsional angles and the energies before and after conformational analysis of the molecules.

NBTMH			NBTBH		
Critical Torsional Angles	Initial Values ^a	Final Values ^b	Critical Torsional Angles	Initial Values	Final Values
T(N ₁₃ C ₁₄ C ₁₅ C ₁₇)	170.79247	-170.77227	T(N ₁₃ C ₁₄ C ₁₅ C ₁₇)	170.69264	-170.69110
T(C ₈ N ₁₁ N ₁₃ C ₁₄)	-176.55079	-176.55156	T(C ₈ N ₁₁ N ₁₃ C ₁₄)	176.55079	-176.57896
T(C ₂₂ C ₁₆ C ₁₄ C ₁₅)	010.90706	-10.878450	T(C ₂₂ C ₁₆ C ₁₄ C ₁₅)	010.907060	-011.61980

Table 2 A-H...B angles of NBTMH and NBTBH.

Bond	Bond Angle (°)	Bond	Bond length (Å)
H ₂₈ -C ₂₃	97.10458	O ₂₁	1.28
H ₁₂ -N ₁₁	132.66725	O ₃₉	1.01
H ₁₀ -C ₆	94.66316	H ₁₀	1.18
C ₆₁ -H ₆₈	97.10458	H ₆₈	1.091
N ₄₀ -H ₄₁	132.66725	H ₄₁	1.08
C ₄₆ -H ₄₈	80.67206	H ₄₈	1.12
C ₃ -H ₇	94.66316	H ₇	1.085

Table 3. A-B angles of NBTBFH.

NBTMH				NBTBH			
Bond	Bond Angle, °	Bond	Bond Length, Å	Bond	Bond Angle, °	Bond	Bond Length, Å
C ₂₄ -H ₂₈ ...O ₂₁	96.77593	H ₂₈ ...O ₂₁	2.56455	C ₂₄ -H ₂₈ ...O ₂₁	96.77780	H ₂₈ ...O ₂₁	2.58221
N ₁₁ -H ₁₂ ...O ₃₉	132.35344	H ₁₂ ...O ₃₉	1.77235	N ₁₁ -H ₁₂ ...O ₃₉	132.26133	H ₁₂ ...O ₃₉	1.77543

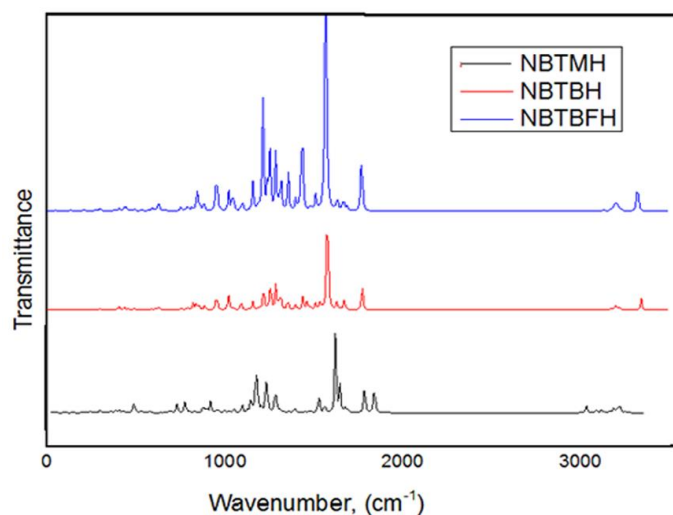
Table 4. NBO for NBTBFH.

Donor NBO (i) electron	Acceptor NBO (j) electron	${}^1E(2)^a$ (kcal/mol)	${}^2E(i)-E(j)^b$ (au)	${}^3F(i,j)^c$ (au)
LP (2) O ₂₁	BD*(1) C ₂₇ – H ₃₃	124.14	1.39	379
LP (1) O ₂₁	BD*(1) C ₂₇ – H ₃₃	10.25	1.23	105
LP (1) O ₂₁	BD*(1) C ₁₄ – C ₁₅	44059	0.82	103
LP (1) O ₂₁	BD*(1) C ₁₅ – C ₁₇	7.92	0.81	73
LP (2) O ₃₉	BD*(1) N ₁₁ – H ₁₂	1.23	0.70	26
LP (1) O ₃₉	BD*(1) N ₁₁ – H ₁₂	0.63	1.13	24
LP (1) O ₄₅	BD*(1) C ₅₃ – H ₆₂	8.57	1.30	99
LP (2) O ₄₅	BD*(1) C ₅₃ – H ₆₂	146.36	1.41	417
LP (1) O ₄₅	BD*(1) N ₄₀ – H ₄₁	14.83	0.67	90
LP (1) O ₅₁	BD*(1) N ₄₀ – H ₄₁	0.57	1.13	23
LP (2) O ₅₁	BD*(1) N ₄₀ – H ₄₁	1.13	0.70	25
LP (1) N ₄₂	BD*(1) C ₄₆ – H ₄₈	0.72	0.80	22

¹Hyperconjugative interactions². Energy difference between donor and acceptor NBO orbitals³. Fock matrix energy between donor and acceptor NBO orbitals, $F(i, j)$

3.2 Vibrational assignments

In all the frequencies calculations of the three compounds, the geometrical parameters are taken from the DFT/B3LYP/631G (d, p) calculations for each compound in Gaussian 09 program following the determination of the most stable conformer. Predicted spectra of the compounds NBTMH, NBTBH, NBTBFH at B3LYP/6-31G* level were given figure 8.

**Figure 8.** Predicted spectra of the compounds NBTMH, NBTBH, NBTBFH at B3LYP/6-31G* level.

The compound NBTMH has 43 atoms and C_1 symmetry. 123 vibrational degrees of freedom are active both in IR and Raman spectra. 163 internal coordinates (Figure 1.) are required for the calculation of the frequencies of the compound. Totally 162 force constants (118 diagonal + 44 nondiagonal) were used in F matrix to calculate the frequencies of NBTMH. The force constants were transferred from the similar small molecules such as naphthalene [20], benzene [20], ethylmethylketone [21], toluene [22], hydrazine [23], saturated hydrocarbons [25] and aniline [24, 26]. Only the diagonal

force constants were listed in **Appendix D**. The calculated Raman spectra of the compounds (NBTMH, NBTBH, NBTBFH at B3LYP/6-31G* level) were given figure 9.

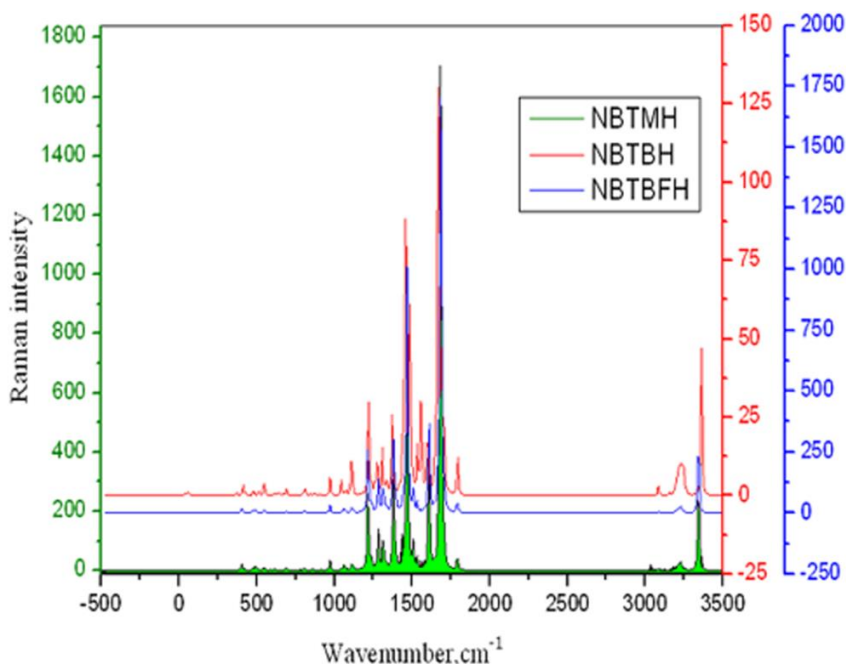


Figure 9. The calculated Raman spectra of the compounds NBTMH, NBTBH, NBTBFH at B3LYP/6-31G* level.

The part of these values as vibrational frequencies and their assignments in comparison with other compounds are given in Table 5. The compound NBTBH has 40 atoms and the fourth atom on the phenyl ring of NBTMH was replaced by Bromine atom instead of the methyl group. The molecule was assumed to have C_1 symmetry. 114 vibrational degrees of freedom are active both in IR and Raman. 153 internal coordinates are required for the calculation of the normal vibrational frequencies. 161 force constants (114 diagonals + 47 nondiagonals) were employed in the F matrix to calculate the vibrational frequencies of NBTBH. The force constants were transferred from the similar small molecules as used in the previous calculations of NBTMH. Additionally, bromophenol compound was used for transferring the force constants [27].

The NBTBFH molecule is nearly a duplicate of NBTMH and has 68 atoms. The molecule assumed to have C_1 symmetry. 198 vibrational degrees of freedom are active both in IR and Raman spectra. 166 force constants (125 diagonals + 45 nondiagonals) were required in F matrix to calculate the frequencies of NBTBFH. The list of the force constants used for the last three molecules were given on Supplementary data. The IR and Raman activities of these three compounds were also calculated using atomic radii, atomic electronegativities as input data in ACT module of the program [28]. A new valence force field (VFF) was developed for the compounds. All the bands in the vibrational spectra were assigned by means of theoretically calculated spectra. The theoretically calculated spectra were found to be in good agreement with the experimental frequencies as can be seen in Figure 10. The R^2 values of the correlation graphics of experimental vs. theoretical frequencies (by GF method) were found to be 0.9999, 0.9998, and 0.9999 for NBTMH, NBTBH, and NBTBFH compounds, respectively. The relative % errors of the theoretical frequencies of the same compounds were calculated as 0.79% for NBTMH, 0.97% for NBTBH and 0.65% for NBTBFH molecule

Table 5. Assignments for NBTMH, NBTBH, NBTBFH.

No.	Assignment	NBTMH			NBTBH			NBTBFH		
		IR	Raman	GF	IR	Raman	GF	IR	Raman	GF
1	ν (NH)	3248	-	3248	3248	-	3248	3315,33	-	3322,33
2	ν (C _n H)	3097,3078, 3072	3083	3094,3083, 3069	3097, 3078	-	3095,31	3097 3069	-	3097,3096, 3082, 3070
3	ν (C _b H)	3055	3060	3057,3056,305 0, 3049	3055, 3050	3065	3069, 3057-3055- 3048	3069 3055 -	-	3067 3058,3055, 3050,3049
4	ν (C _n H)	3037 3006	-	3038,3030 3014,3013	3039 3008	-	3038,3032, 3022,3014	3035 3013	-	3039,3032, 3031, 3017,3015
5	ν (C _t H)	2999	-	3005,3	-	-	-	-	-	-
6	ν (C _m H)	2960 2896	-	2969, 2959, 2887	2999, 2979 2922	- 2933	2980, 2971 2899	2999, 2966 2941, 2912 2851	-	2972,2966, 2941,2912, 2851
7	ν (C _t H)	2924	2928	2924	-	-	-	-	-	-
8	ν (C _m k=O)	1645	1644	1655	1645	1650	1658	1666	1653	1665
9	ν (C _n kO)	1626	1624	1642	-	-	-	1657	-	1650,16
10	ν (C _n kO), ν (C _m kO)	-	-	-	1625	1627	1636	-	-	-
11	ν (C _b C _b)	-	-	-	1625, 1593	1627, 1601	1625,16	1605	1601	1604
12	ν (C _n C _n)	1614	-	1630	1625, 1582	1627, 1570	1628,16	1657,16	-0,16	1649,16
13	ν (C _n C _n), ν (C _n C _n k)	-	-	-	-	-	-	1624,16	1616, 1592	1590,16
14	ν (C _b C)+ ν (C _n C)	-	-	-	-	-	-	1605	1572	1568
15	ν (C _b C _b)	1596	1587	1594,16	-	-	-	1520	1510	1526

Table 5.Cont.

No.	Assignment	NBTMH			NBTBH			NBTBFH		
		IR	Raman	GF	IR	Raman	GF	IR	Raman	GF
16	$\nu(\text{C}_b\text{C}), \delta(\text{C}_b\text{C}_b\text{N})$	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17	$\nu(\text{C}_n\text{C}_n)$	1593	1587	1575	-	-	-	1569	1572	1567,1561,1560
18	$\nu(\text{C}=\text{N}), \nu(\text{C}_n\text{C}_n)$	-	-	-	1515	-	1541	1469	-	1455
19	$\nu(\text{C}=\text{N}), \nu(\text{C}_{mk}\text{O})$	-	-	-	1506	1505	1533	-	-	-
20	$\nu(\text{C}=\text{N})$	1514	1516	1538	-	-	-	1500	-	1511
21	$\nu(\text{C}_n\text{C}_n)$	1508	-	1530	1487	1496	1485	1537,1520 1500,1487	1537, 1510 1502	1536,1513,1502, 1494
22	$\delta(\text{HC}_m\text{H}), \nu(\text{C}_h\text{C}_{mk})$	1487	1487	1497	-	-	-	1537	1537	1545
23	$\delta(\text{NNH}), \delta(\text{C}_b\text{NH})$	1487	1466	1492	1464	1463	1472	-	-	-
24	$\delta(\text{NNH}), \nu(\text{C}_n\text{C}_n)$	-	-	-	-	-	-	1429	-	1439
25	$\delta(\text{HC}_t\text{H}), \delta(\text{C}_t\text{C}_t\text{H})$	1464	1466	1473	-	-	-	-	-	-
26	$\delta(\text{HC}_m\text{H})$	1464	1466	1463	1458	-	1443,14	1469,14	-	1468, 1449
27	$\delta(\text{HC}_m\text{H})$	1430	1434	1442	-	-	-	1429,14	-	1435, 1416
28	$\nu(\text{C}_n\text{C}_n), \delta(\text{HC}_m\text{H})$	1430	-	1440	-	-	-	-	-	-
29	$\delta(\text{HC}_t\text{H})$	1430	-	1439	-	-	-	-	-	-
30	$\delta(\text{HC}_m\text{H}), \delta(\text{C}_b\text{C}_t\text{H})$	1430	-	1438	-	-	-	-	-	-

Table 5. Cont.

	Assignment	NBTMH			NBTBH			NBTBFH		
		IR	Raman	GF	IR	Raman	GF	IR	Raman	GF
31	$\delta(\text{HC}_m\text{H}), \delta(\text{C}_n\text{C}_n\text{H})$ -	-	-	-	-	-	-	1404, 1381	1404, 1389	1401, 1393
32	$\delta(\text{C}_b\text{C}_t\text{H})$	1430	-	1437	-	-	-	-	-	-
33	$\delta(\text{C}_b\text{C}_b\text{H})$	1412	1410	1416	1430, 1350	1431, 1347	1431, 1341	1381	1389	1396
34	$\delta(\text{C}_b\text{C}_b\text{H}), \nu(\text{C}_b\text{C}_b)$ -	-	-	-	-	-	-	1417	-	1413
35	$\nu(\text{C}_n\text{C}_n)$	1389	1392	1401	-	-	-	1429	-	1432
36	$\delta(\text{C}_n\text{C}_n\text{H})$	1364	1374	1375	1412	-	1414	-	-	-
37	$\delta(\text{C}_n\text{C}_n\text{H})$	1364, 1350	1374, 1347	1364, 1343	1382, 1364	1374, 1361	1378, 1362	-	-	-
38	$\nu(\text{C}_b\text{C}_b)$	1350	1347	1347	1389	1386	1396	-	-	-
39	$\delta(\text{C}_{mk}\text{C}_m\text{H})$	-	-	-	1321	-	1340	1367	1374	1374
40	$\delta(\text{C}_{mk}\text{C}_m\text{H}),$ $\delta(\text{HC}_m\text{H})$	1321	1323	1336	-	-	-	-	-	-
41	$\nu(\text{C}_n\text{C}_n), \delta(\text{C}_b\text{C}_b\text{H})$	1240	1241	1253	1379	1372	1299	-	-	-
42	$\delta(\text{C}_n\text{C}_n\text{H}), \nu(\text{C}_n\text{C}_n)$	1269	1284	1299	-	-	-	-	-	-
43	$\nu(\text{C}_n\text{C}_n)$	1180,1	-0,1	1175, 1040	1020	1021	1048	-	-	-
44	$\nu(\text{C}_b\text{N}), \delta(\text{C}_b\text{C}_b\text{H})$ -	-	-	-	1238	1238	1249	-	-	-
45	$\delta(\text{C}_n\text{C}_n\text{H}), \nu(\text{C}_n\text{C}_n)$ -	-	-	-	1269, 1209, 1096	-, 1210, -	1274, 1221, 1088	1381, 1367, 1198, 1175	1389, 1374, --	1385, 1369, 1196, 1187, 1172
46	$\delta(\text{C}_n\text{C}_n\text{H})$	1209,12	1204, 1180	1215, 1159	1134	1137	1157	1306, 1273, 1259	1311, 1268, -	1306, 1273, 1231

Table 5.Cont.

	Assignment	NBTMH			NBTBH			NBTBFH		
		IR	Raman	GF	IR	Raman	GF	IR	Raman	GF
47	$\delta(C_b C_b H)$	1290,12	1299, 1180	1315, 1175	1294, 1163	1299, 1161	1277, 1162	1321	1330	1326
48	$\nu(C_n C_{nk})$	1163	1164	1147	-	-	-	-	-	-
49	$\nu(C_n C_n), \nu(C_n C_{nk})$	-	-	-	1178,11	1174,11	1173,12	-	-	-
50	$\delta(C_b C_b H)$	1163	1164	1156	-	-	-	-	-	-
51	$\nu(NN), \nu(C_n C_n)$	1105	1102	1102	860	856	874	-	-	-
52	$\nu(NN)$	-	-	-	1103	1108	1103	1110,89	1112,88	1101,88
53	$\delta(C_{mk} C_m H), \nu(NN)$	-	-	-	-	-	-	1110	1112	1110
54	$\nu(NN), \nu(C_{nk} C_h)$	-	-	-	-	-	-	981	-	984
55	$\nu(C_b C_b)$	1095	-	1078	1096,92	-0,94	1088,93	-	-	-
56	$\nu(NN), \delta(C_n C_n H)$	1136	1137	1137	-	-	-	-	-	-
57	$\nu(C_b C_b), \delta(C_b C_t H)$	1071	1071	1066	-	-	-	-	-	-
58	$\delta(C_{mk} C_m H), \delta(H C_m H)$	-	-	-	-	-	-	1217,12	1210,12	1225,12
59	$\delta(C_{mk} C_m H)$	1071,1	1071,1	1073,1	1071,1	-0,1	1069,1	1357,1072, 1011, 941,860	1359,- - -,-	1313,1065, 1006-1002 948-43,865
60	$\delta(CC_m H) + \delta(C_b C_b C)$	-	-	-	1005	-	1006	-	-	-
61	$\nu(C_n C_{nk}) + \delta(C_n C_n C)$	-	-	-	-	-	-	1144	1148	1152
62	$\delta(C_{mk} C_m H), \nu(C_n C_n)$	-	-	-	-	-	-	1072	-	1054
63	$\delta(C_{mk} C_m H), \nu(C_b C_b)$	-	-	-	-	-	-	1034	-	1032
64	$\delta(C_b C_t H)$	986	983	983	-	-	-	-	-	-

Table 5. Cont.

	Assignment	NBTMH			NBTBH			NBTBFH		
		IR	Raman	GF	IR	Raman	GF	IR	Raman	GF
65	$\delta(C_n C_n H)$	970	-	969	-	-	-	-	-	-
66	$\nu(C_b C_b), \delta(C_b C_b C_b)$	970	-	964	-	-	-	-	-	-
67	$\gamma(C_b)$	949	958	940	984,97	-996	978,96	981,96	-	983,97
68	$\nu(C_{nk} C_h), \nu(C_m C_{mk})$	949	-	933	958	958	946	-	-	-
69	$\delta(C_n C_n H)$	908	-	922	-	-	-	1161	-	1167,12
70	$\delta(C_n C_n H), \nu(C_n C_n)$	-	-	-	779	-	786	1072, 1022, 935,831	-	1053,1016, 937,856
71	$\gamma(C_n)$	908,83	-	920,86	893,827,7 98	-830,-	889,858,797	920,660,47 4	-	921,919,666-664,464
72	$\gamma(C_b)$	903,82	-901	907,84	949,78	-,-	945,77	-	-	-
73	$\gamma(C_b)$	903,76	-	903,75						
74	$\gamma(C_n)$	893	-	886	760	752	751	860,831 796785,762 1110, 1034	-	856, 850,802-799- 792,752
75	$\nu(C_n C_n)$	860	859	879	903	901	923	908,900 831,649,63 0	1112	1108-1102,1032, 911,896-892 850,650-647,632
76	$\delta(C_n C_n C_n), \nu(C_n C_n)$	656	658	652	779,66	-	786,66	474	484	469
77	$\delta(C_n C_n C_n)$	798	-	785	893,82	-,-	890,8			
78	$\nu(C_b C_b)$	775	769	759	760	769	758	785	772	791,783,
79	$\gamma(C_b), \gamma(N)$	759	-	754						
80	$\gamma(N)$	759	-	754						

Table 5. Cont.

	Assignment	NBTMH			NBTBH			NBTBFH		
		IR	Raman	GF	IR	Raman	GF	IR	Raman	GF
81	$\nu(\text{C}_b\text{C}_b)$	-	-	734	-	-	-	-	-	-
82	$\gamma(\text{C}_b), \tau(\text{C}_b\text{C}_b)$	716	-	725	-	-	-	-	-	-
83	$\nu(\text{C}_b\text{C}_b)$	-	696	702	-	-	-	709	-	722
84	$\gamma(\text{C}_b), \gamma(\text{N})$	687	-	686	-	-	-	692	691	693
85	$\nu(\text{CBr}), \delta(\text{CNN})$	-	-	-	658	-	667	-	-	-
86	$\gamma(\text{C}_n)$	656	658	656	658	-	657	-	-	-
87	$\delta(\text{C}_h\text{C}_{mk}\text{O})$	635	631	621	635	-	639	-	-	-
88	$\delta(\text{C}_n\text{C}_{nk}\text{O}), \delta(\text{C}_b\text{C}_b\text{C}_b)$	629	-	611	-	-	-	981	976	892
89	$\delta(\text{C}_b\text{C}_b\text{C}_b)$	608	-	603	629	621	614	590	-	-
90	$\gamma(\text{C}_{nk})$	608	-	600	629	621	619	958,58	-952	911
91	$\gamma(\text{C}_b)$	563	-	582	-	-	-	-	-	-
92	$\nu(\text{C}_{mk}\text{C}_k), \delta(\text{C}_n\text{C}_n\text{C}_n)$	-	-	-	608,55	-601	603,54	-	-	-
93	$\nu(\text{C}_{mk}\text{C}_k)$	553	-	566	-	-	-	-	-	-
94	$\nu(\text{C}_{mk}\text{C}_k), \delta(\text{C}_m\text{C}_{mk}\text{O})$	-	-	-	-	-	-	590	-	599
95	$\gamma(\text{C}_n)$	510	518	537	500	515	510	500	-	490
96	$\tau(\text{C}_n\text{C}_n)$	-	-	-	-	-	-	615	-	622
97	$\gamma(\text{C}_b), \tau(\text{C}_b\text{C}_b)$	500	-	527	608,46	-601	592,44	-	-	-

Table 5. Cont.

	Assignment	NBTMH			NBTBH			NBTBFH		
		IR	Raman	GF	IR	Raman	GF	IR	Raman	GF
98	$\gamma(C_n), \tau(C_n C_n)$	-	-	-	-	-	-	603, 509	- 515	604,602 520,505
99	$\delta(C_m C_{mk} O)$	-	-	-	-	-	-	576	-	566
100	$\gamma(C_b)$	488	-	497	460	441	445	-	-	-
101	$\delta(C_n C_n H)$	-	-	-	563,488,4 03	565,485,40 3	566,490,427	-	-	-
102	$\gamma(C_{mk})$	-0,4	-	477,42	-	-	-	451,42	-	458,43
103	Naphthalene ring def.	471	-	456	471	-	460	615,58	-	618,56
104	$\gamma(C_{nk}), \gamma(N)$	-	-	-	-	-	-	590	-	587
105	$\gamma(C_b), \gamma(N)$	-	-	-	-	-	-	534	-	541
107	$\tau(C_n C_n), \gamma(C_{nk})$	460	461	438	-	-	-	-	-	-
108	$\delta(C_b C_b N)$	-	-	-	-	-	-	451	-	-
109	$\delta(C_b C_b C_b), \delta(C_b C_b N)$	408	-	429	-	-	-	-	-	-
110	$\gamma(C_{mk}), \tau(C_n N)$	-	-	-	-	-	-	424	-	-
111	$\tau(C_n N)$	-	-	-	-	-	-	401	-	-
112	$\gamma(C_{mk}), \tau(C_b C_b)$	-	-	-	-	-	-	451	-	-
113	$\delta(C_n C_n C_n)$	-	-	390	-	-	-	-	-	-
114	$\gamma(C_n)$	-	-	367	-	-	-	-	-	-
115	$\gamma(C_n), \tau(C_b C_b)$	-	-	362	-	-	-	941	928	-
116	$\delta(C_b C_b C_b)$	-	-	339	-	-	-	-	-	-
117	$\tau(C_b C_b), \gamma(C_n)$	-	-	328	-	-	-	935	924	-

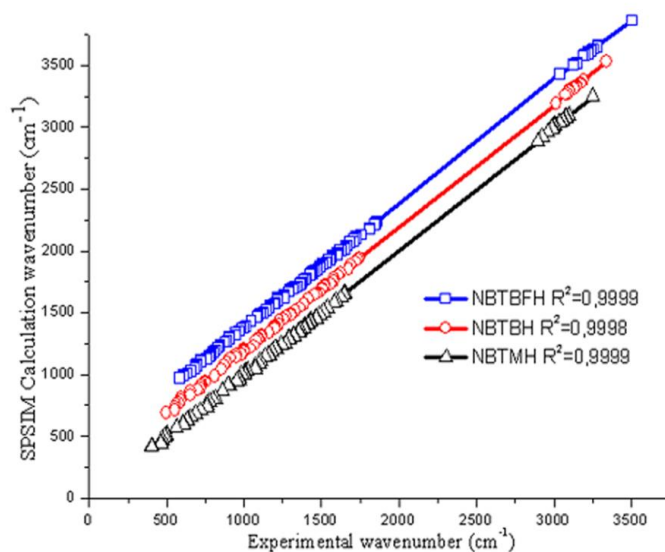


Figure 10. Correlation plot of experimental vs. theoretical frequencies by GF.

The correlation between experimental and the calculated wave numbers by the method DFT/B3LYP/631G (d, p) for the three compounds can be seen in Figures 11-13. The R^2 (n) values of calculated frequencies by DFT were found to be 0.9929 (n=97), 0.9961 (n=88), and 0.9965 (n=154), for the compounds NBTMH, NBTBH, and NBTBFH, respectively. The average percent relative error of the calculated frequencies of NBTMH in the present study was found to be 11 cm^{-1} and the maximum deviation is 27 cm^{-1} at 500 cm^{-1} corresponding to the out of plane $P(C_b)$ vibrations. The average percent relative error of the calculated frequencies for NBTBH was also found to be 9 cm^{-1} and the maximum deviation is 30 cm^{-1} at 828 cm^{-1} corresponding to C_n-C_n out of plane deformation vibration. The similar calculation was also performed for NBTBFH and the average percent relative error of the calculated frequencies was found to be 7. The maximum deviation is 28 cm^{-1} observed at 1259 cm^{-1} wavenumber corresponding to C_nC_nH in plane deformation vibration aromatic rings

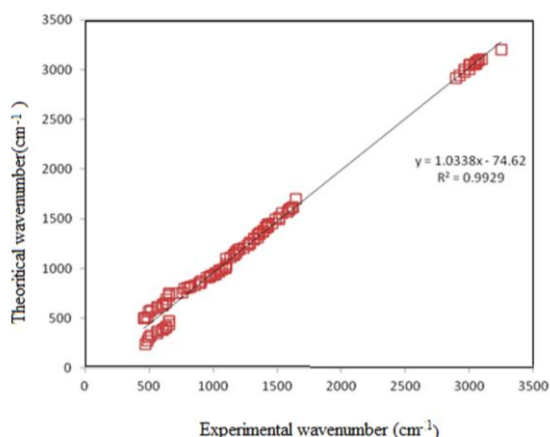


Figure 11. Correlation plot of experimental vs. theoretical frequencies of NBTMH.

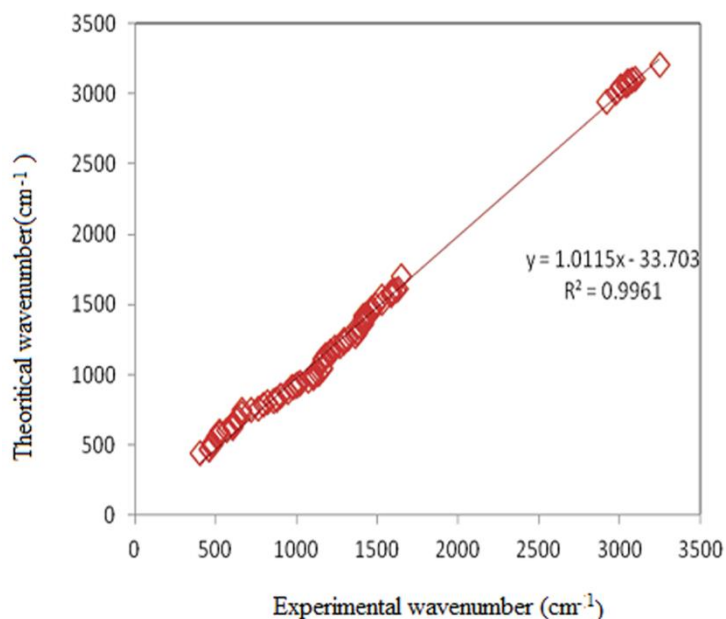


Figure 12. Correlation plot of experimental vs. theoretical frequencies of NBTBH.

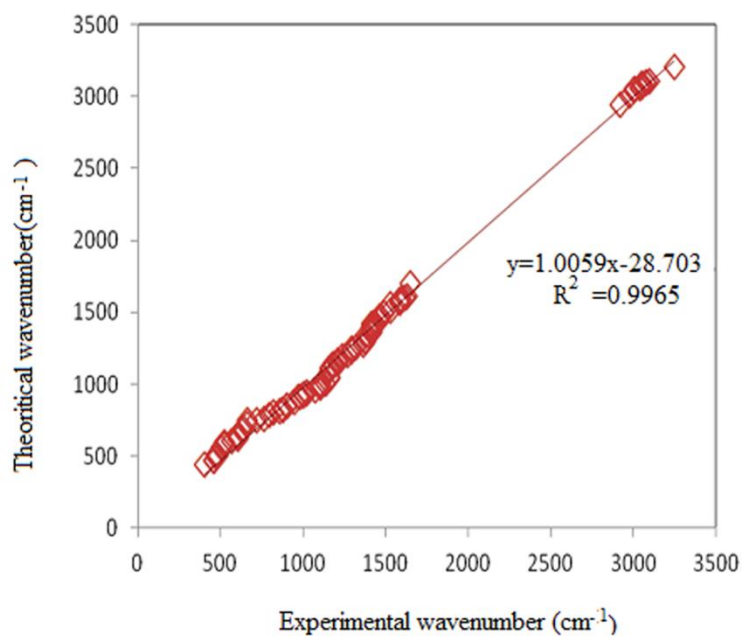


Figure 13. Correlation plot of experimental vs. theoretical frequencies of NBTBFH.

3.2.1N-H vibrations

N-H stretching mode observed usually at 3350-3200 cm⁻¹. N-H stretching vibration for a similar structure of p-CH₃ and m-CH₃cyanoformazone were calculated at 3230, 3222 cm⁻¹ by Abdel Ghani *et al.* [29].

The N-H stretching vibration of the hydrazine group of NBTMH was calculated at 3248 cm^{-1} by GF method same as the observed IR wave number value. Similarly, the N-H stretching vibration of NBTBH was calculated and observed at 3248 cm^{-1} . The same signal for NBTBFH was calculated at 3301 cm^{-1} and observed at 3315 cm^{-1} . The shift and broadening of the -NH stretching band and the shift of the C=O stretching band of the naphthyl keto group in NBTBFH corresponding to the same groups in NBTMH and NBTBH were mainly responsible for the weak hydrogen bonding [30] between the N-H of hydrazine and the C=O of the naphthyl keto groups as can be seen in Table 4.

NH bending mode observed usually at $1505\text{--}1570\text{ cm}^{-1}$ was calculated at 1505 cm^{-1} with a 37% contribution and at 1556 cm^{-1} with low percentage (17%) for diacetylmonoxime semicarbazone in the same work [31]. The deformation vibrations of NNH group for p-CH₃ substituted cyanoformazones were calculated at 1404 cm^{-1} and observed at 1400 cm^{-1} . The same band were observed at 1469 cm^{-1} and calculated at 1466 cm^{-1} for m-CH₃ substituted analog [29].

In the present study, NNH in plane bending of NBTMH was calculated at 1487 cm^{-1} with 18% contributions of NNH and %18 contributions of CNH internal coordinates. The same mode was calculated at 1472 cm^{-1} for NBTBH and at 1439 cm^{-1} for NBTBFH, respectively.

NH out of plane vibration of the hydrazone group was observed at 652 cm^{-1} and calculated at 654 by Dodd *et al.* [32]. The same mode for NBTMH was observed at $754, 686\text{ cm}^{-1}$ and calculated at 687 and 759 cm^{-1} . The out of plane vibration of NBTBFH was observed 692 cm^{-1} and calculated at 693 cm^{-1} .

3.2.2 C-H vibrations

The C-H stretching frequencies of monosubstituted benzenes are expected in the region $3010\text{--}3120\text{ cm}^{-1}$ and substituted groups do not alter much in this range very much [29, 33]. C-H in plane and out of plane bendings are usually observed at $1100\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ and in $800\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ regions, respectively [34]. Netto *et al.* Observed C-H stretching vibrations at $3073, 3064, 3056, 3057\text{ cm}^{-1}$ for benzene and at $3065, 3056, 3055, 3029, 3025, 2980\text{ cm}^{-1}$ for naphthalene. The C-H vibrations the C-H in plane bendings of benzene and naphthalene were observed at $1482, 1350, 1309, 1178, 1152\text{ cm}^{-1}$ and $1460, 1436, 1389, 1240, 1209, 1144, 1125, 1099\text{ cm}^{-1}$ respectively [20]. The aromatic C-H stretching vibrations of the naphthalene group in NBTMH were observed at $3097, 3078, 3072, 3037, 3006, \text{cm}^{-1}$ and calculated at $3094, 3083, 3069, 3038, 3014, \text{cm}^{-1}$ with a contribution of 100, 97, 98 and 100, 85 percents to the PED of the normal vibrations, respectively. The C-H stretching vibrations of benzene observed at 3055 cm^{-1} were attributed to the calculated wave numbers of $3057, 3056, 3050\text{ cm}^{-1}$ with 99% contributions each.

The C-H stretching vibrations of benzene ring belonging to NBTBH compound was calculated at $3054, 3049, 3048\text{ cm}^{-1}$ and observed at 3055 cm^{-1} as single band. The naphthalene's C-H stretchings vibrations of NBTBH compound were observed at $3097, 3078, 3039, 3008\text{ cm}^{-1}$ and calculated at $3095, 3081, (3038, 3032), (3022, 3014)\text{ cm}^{-1}$ wavenumbers. C-H stretchings belonging to benzene ring of NBTBFH was observed at 3069 and 3055 cm^{-1} and calculated at 3067 and $(3058, 3055, 3050, 3049)\text{ cm}^{-1}$. The C-H stretchings belonging to naphthalene group of the same compound was observed at $3035, 3013\text{ cm}^{-1}$ and calculated at $(3039, 3032, 3031)$ and $(3017, 3015)\text{ cm}^{-1}$ wavenumbers.

The C-H stretching vibrations of toluenic CH₃ group connected to hydrazone bridge of cyanoformazans, similar to our system, were calculated at $2998, 2960, 2946\text{ cm}^{-1}$ for asymmetrical stretchings and $2945, 2939, 2920\text{ cm}^{-1}$ for symmetrical stretchings of ortho- meta and para methylylated benzene ring, respectively [29]. The C-H stretching vibrations of methyl group connected to kethonic carbonyls in another study were observed at $2982, 2953\text{ cm}^{-1}$ wavenumbers [35]. The C-H vibrations of toluenic methyl group of NBTMH were observed at $2999, 2924\text{ cm}^{-1}$ and calculated at $(3005, 2990), 2924\text{ cm}^{-1}$ while the C-H stretching vibrations of ketonic CH₃ group were observed at $2960, 2896\text{ cm}^{-1}$ and calculated at $(2969, 2959), 2887\text{ cm}^{-1}$ for NBTMH. Since there are only ketonic C-H vibrations available as aliphatic C-H vibrations in NBTBH and NBTBFH molecules, the wavenumbers $2999, 2979, 2922\text{ cm}^{-1}$ were observed and calculated at $2980, 2971, 2899\text{ cm}^{-1}$ wavenumbers for this group of NBTBH. The same aliphatic C-H vibrations of NBTBFH were observed at $2999, 2966, 2941, 2912, 2851\text{ cm}^{-1}$ and calculated at $2972, 2966, 2941, 2912, 2851\text{ cm}^{-1}$.

Toluenic HCH bendings of CH₃ in nitrotoluenes appear at $1477, 1469, 1374\text{ cm}^{-1}$ [22], in the same study C₆H₅ bending was observed at 997 cm^{-1} wavenumber. In another study, aliphatic HCH bendings were observed at $1440, 1380\text{ cm}^{-1}$

wavenumbers. CCH bending belonging to CH_3 observed at 990 cm^{-1} and calculated at 990 cm^{-1} with 65% contribution [31]. The HCH bendings of ketonic CH_3 for NBTMH were observed at $1464, 1430\text{ cm}^{-1}$ wavenumbers and calculated at $1463, 1442\text{ cm}^{-1}$. The HCH of toluenic methyl deformations were observed at $1465, 1430\text{ cm}^{-1}$ and calculated at $1473, 1439\text{ cm}^{-1}$ wavenumbers. The HCH deformation vibrations of ketonic methyl group for NBTBFH are observed at $1469, 1442, 1429, 1417\text{ cm}^{-1}$ and calculated at $1468, 1449, 1435, 1416\text{ cm}^{-1}$ wavenumbers, respectively.

CCH in-plane bendings of naphthalene groups are observed at $1460, 1209, 1008\text{ cm}^{-1}$ wavenumbers. The same bending vibrations of benzene ring are observed at $1482, 1350, 1178, 1010\text{ cm}^{-1}$ [36]. The CCH in-plane bending of naphthalene groups in NBTMH was observed at $1364, 1350\text{ cm}^{-1}$ and it was calculated at $(1375, 1364), 1343\text{ cm}^{-1}$ wavenumbers. For NBTBH the same bendings were observed at the $1412, 1382, 1364, \text{ cm}^{-1}$ wavenumbers and calculated at $1414, 1378, 1362\text{ cm}^{-1}$ wavenumbers. The same vibrations for NBTBFH was observed at $1381, 1367\text{ cm}^{-1}$ and calculated at $1385, 1369\text{ cm}^{-1}$ wavenumbers. The similar bending frequencies of benzene ring in all the three compounds were observed at $1412\text{-}1163\text{ cm}^{-1}$ wavenumber region as expected and calculated between $1416\text{-}1156\text{ cm}^{-1}$

The out of plane bending vibrations of aromatic rings appear generally in the range $1000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ [29, 37]. The out of plane vibrations of the aromatic rings of the three compounds of the present study were observed in the range 984 to 460 cm^{-1} .

3.2.3 C=C Vibrations

C=C stretching vibrations of aromatic rings usually give strong bands between 1400 and 1600 cm^{-1} . Netto *et al.*, observed the C=C stretching vibrations of benzene at $1599, 1309, 1037, 993\text{ cm}^{-1}$ and theoretically calculated them at $1602, 1316, 1026, 993\text{ cm}^{-1}$, respectively [20]. The C=C stretching vibrations of naphthalene were observed by the same group at $1624, 1595, 1579, 1509, 1361, 1379, 1144, 1025, 1008, 763\text{ cm}^{-1}$ and calculated them at $1625, 1597, 1577, 1529, 1357, 1368, 1136, 1013, 1007, 767\text{ cm}^{-1}$ respectively.

The C=C stretching vibrations of NBTMH molecule including benzene and naphthalene rings were calculated at $1630, 1575, 1530, 1401, 1175, 1040\text{ cm}^{-1}$. For naphthalene and $1594, 1591, 1347, 1078\text{ cm}^{-1}$ for benzene with a considerably high contribution of the related internal coordinate to the potential energy term. These frequencies were assigned to the observed bands of naphthalene at $1614, 1582, 1508, 1389, 1198, 1020\text{ cm}^{-1}$ and of benzene at $1596, 1593, 1350, 1095\text{ cm}^{-1}$, respectively. The similar results were obtained for NBTBH and NBTBFH compounds. The C=C stretching bands of benzene and naphthalene groups of NBTBH were observed at $1627, 1625, 1601, 1593, 1582, 1570, 1496, 1487, 1389, 1386, 1096, 1021, 1020, 936, 921, 903, 901$ and $769, 760\text{ cm}^{-1}$, their corresponding wave numbers were calculated at $1625, 1596, 1577, 1485, 1396, 1088, 1048, 931, 923$ and 758 cm^{-1} , respectively. The aromatic C=C stretching bands of NBTBFH were observed nearly at twice the number of aromatic C=C stretching bands due the additional naphthalene ring of NBTBFH with respect to previous compounds. The aromatic C=C stretching vibrations were observed at $1657, 1624, 1616, 1605, 1592, 1572, 1569, 1537, 1520, 1510, 1510, 1502, 1500, 1487, 1429, 1381, 1367, 1198, 1175, 1072, 1112, 1034, 908, 900, 831, 785, 772, 709, 649, 630, \text{ cm}^{-1}$ and calculated at $1649, 1610, 1604, 1568, 1567, 1561, 1560, 1536, 1526, 1513, 1502, 1494, 1432, 1108, 1054, 1032, 1002, 911, 896, 892, 850, 791, 783, 722, 650, 647, 632\text{ cm}^{-1}$.

The C_nC_{nk} bond between naphthalene ring and carbonyl group frequency of NBTMH was calculated at 1147 cm^{-1} and observed at 1163 with a 41% C-C character. The other C-C bonds between naphthylketo carbon and hydrazone carbone (C_{nk}C_h) and between methyl carbon and ketonic carbon (C_mC_{mk}) were calculated at 933 cm^{-1} with nearly equal contribution to the PED in total of 30% and assigned to 949 cm^{-1} .

The stretching vibration of C_nC_{nk} belonging to NBTBH were calculated at $1173, 1152\text{ cm}^{-1}$ and observed at $1178, 1134\text{ cm}^{-1}$. For the same compound, the C_{nk}C_h and C_mC_{mk} aliphatic stretchings were observed at 958 cm^{-1} and calculated at 946 cm^{-1} . For NBTBFH, the C_nC_{nk} stretching vibration was observed at 1144 cm^{-1} and calculated at 1152 cm^{-1} wavenumber.

3.2.4 C=O, C=N, N-N vibrations

The p-diketones, which have α -hydrogen, do not have the C=O stretching band at 1700-1750 cm^{-1} characteristic of normal conjugated ketones but instead they have very broad band between 1640-1530 cm^{-1} [30, 38]. This broad band has been attributed to a reduction of the double bond character by the resonance between forms $\text{H}_{12}\text{-N}_{11}$ and $\text{H}_{12}\text{-O}_{39}$.

The energy difference between keto and enol forms in NBTMH, NBTBH and NBTBFH compounds were found to be $1.2 \cdot 10^{-5}$, $8.2 \cdot 10^{-5}$ and $2.1 \cdot 10^{-5}$ kcal/mol, respectively in DFT method. According to the calculations the keto forms are more stable than enol forms for each three compounds.

The C=O stretching were appeared at 1645 and 1626 cm^{-1} in the vibrational spectra for NBTMH and these frequencies were calculated at 1655 and 1642 cm^{-1} . The same vibrations of NBTBH were observed at 1645, 1625 and calculated at 1658, 1636 cm^{-1} . For NBTBFH there are more carbonyls therefore the bands at 1666, 1657 cm^{-1} are correspond to calculated, 1665, 1650, 1642 cm^{-1} numbers.

The stretching vibration of C=N group in NBTMH was observed 1516, 1514 cm^{-1} and was calculated at 1538 cm^{-1} with a 32% contribution of C=N stretching force constant. The C=N stretching vibrations for both NBTBH and NBTBFH were calculated at 1541, 1533 and 1511 cm^{-1} and observed 1515, 1506, 1505 and 1500 cm^{-1} respectively.

Doddof and his friends observed N-N stretching vibration for hydrazine at 1096 cm^{-1} wavenumbers. The N-N stretching vibration was calculated at 1136, 1105, 1005, 860 cm^{-1} wavenumbers [32]. The N-N stretching vibrations of NBTMH were observed at 1137, 1136, 1105, cm^{-1} and were calculated at 1137 and 1102 cm^{-1} wavenumbers. The same stretchings were observed at 1108, 1103 and 860 cm^{-1} for NBTBH and calculated at 1103 and 874 cm^{-1} . For NBTBFH the same stretching were observed at 1112, 1110 and 887 cm^{-1} wavenumbers and calculated at 1101 and 878 cm^{-1} wavenumbers.

3.2.5. C-Br vibrations

Krishnakumar *et al*, reported that C-Br vibrations were observed at 650- 400 cm^{-1} with a very intense band and they observed this vibrations at 609 cm^{-1} for 1-bromo-4-fluronaphthalene and at 544 cm^{-1} for 4-bromo benzonitrile [39]. The out of plane bending vibration of C-Br was observed at 279 cm^{-1} [40].

The C-Br stretching vibrations for NBTBH were calculated at 667 cm^{-1} and 358 cm^{-1} and the out of planes of the same group were calculated at 239, 220 cm^{-1} wavenumbers.

4. Discussion and Conclusion

The potential energy surfaces of the compounds were calculated by DFT/6-31G (d, p). Two remarkable H-bondings were obtained through NBO analysis in gas phase for NBTBFH. The most strong hyperconjugative interaction were calculated between the LP O_{21} atom and BD^* ($\text{C}_{23} - \text{H}_{28}$) bond. The second remarkable interaction in gas phase was found between the LP O_{45} and BD^* $\text{C}_{61} - \text{H}_{68}$ for NBTBFH.

The complete vibrational analysis has been performed by emphasizing on the vibrations of O-H, C=N, C-H, C=O/C-O, C=C/C-C (stretchings), CCH, HCH, CCC, COH (deformations). Our study may hopefully be assistance, theoretical results for the title compound in reaction intermediates, theoretical chemistry and health science. The vibrational dynamics of Hydrazones can be satisfactorily interpreted from the normal modes of N=N, C=N as obtained by Wilson's GF matrix method for finite systems. The vibrational dynamics of Hydrazone derivatives can also interpret satisfactorily through normal modes analysis by the other researchers.

Acknowledgment

This study was supported financially by the Research Centre of Erciyes University. In this study, DFT calculations were performed at TÜBİTAK ULAKBİM, (TR-Grid e-Infrastructure). Moreover, authors are thankful to Prof. Dr. Zeki BÜYÜKMUMCU for supervising DFT calculations. The authors are thankful to Bozok University Organic Chemistry Department. The authors are thankful to Şefik Süzer Turkey for recording Raman spectra.

References

- [1] Robertson, G.H. 1988. Diarylide Yellow and orange Pigments. 2nd edition. John Wiley & Sons, New York.
- [2] Christie, R. M. 1993. Pigments: Structures and Synthetic Procedures. Blackwell Scientific, Wembley.
- [3] Herbst, W. and Hunger, K. 1993. Industrial organic pigments.: Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- [4] Christie, R. M. and Standring, P. N., 1989. Colour and constitution relationships in organic pigments. Part 2: Disazoacetoacetanilides. 9; 11: p. 109-121.
- [5] Schmidt MU. Proceedings of colour science UK: Harrogate; 1998.
- [6] Aydın L., Koca İrfan, Üngören H., Özpozan T., 1-(2-Naphthyl)Butane-1, 2, 3-trione 2-[(4-methylphenyl)hydrazone] Sentezi ve Normal Koordinat Analizi, XXIV. Ulusal Kimya Kongresi, 29 Haziran-2 Temmuz 2010.
- [7] Spartan, Version 08. 2009. **Wavefunction Inc., Irvine, CA, (2009).**
- [8] Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., et al. Gaussian 09, Revision B.01. 2010.
- [9] Becke A.D. 1993. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.*, 98(1993), 5648.
- [10] Gauss View 3.09, Gaussian Inc., Carnegie Office Park, Pittsburg, USA.
- [11] Wilson E.J., Decius J.C., Cross Paul C. 1980. Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra. Molecular Vibrations New York: Dover Publications Inc. 416s
- [12] Shimanouchi T. 1968. Programs for the Normal Coordinate Treatment of Polyatomic Molecules. University of Tokyo.
- [13] B. S, DH. B, J. O, B. 1980. S. Coupled calculation of vibrational frequencies and intensities I. Calculation of Intensities by a CNDO/2 method with extended basis set. *Theoret. Chim. Acta.*, 54(1980), 301.
- [14] Fischer P., Grunenberg A., Bougeard D.; Schrader B. 1986 *J.Mol. Struct.* 113(1986), 51.
- [15] Fischer P., Bougeard D., Schrader B. 1989. SPSIM Spektren Simulation. Universität-Gesamthochschule-Essen, Essen. 1989.
- [16] Colthup N.B., Dally L.H., Wiberley S.E. 1974. In Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy. New York academic press, 523s.
- [17] Schrader B, 1990. Infrared and Raman Spectroscopy. **WILEY-VCH Weinheim, 791s.**
- [18] Jeffrey GA. 2010. An Introduction to Hydrogen Bonding : An Update Crystallography Reviews. (1994), 135-176.
- [19] Ogruc-İldiz G., Akyuz S., Ozel Aysen E. 2009. Experimental, ab initio and density functional theory studies on sulfadiazine. *Journal of Molecular Structure* (2009), 514–522.
- [20] Netto N., Scrocco M., Califano S. 1996. Simplified Valence Force Field of Aromatic Hydrocarbons-I Normal Coordinate Calculations for C₆H₆, C₆D₆, C₁₀H₈, C₁₀D₈, C₁₄H₁₀ and C₁₄D₁₀. *Spectrochim. Acta.* 22(1996), 1981-1998.
- [21] Buric Z, Kreuger. J. 1974. Vibrational Analysis of diethyl ketone and its deuterated analogues . *S.Acta.* 30(1974), 2069-2090.
- [22] Qayyum M., Venkatram R.B., Ramana R.G. 2004. Vibrational analysis of mononitro substituted benzamides, benzaldehydes and toluenes Part I. Vibrational spectra, normal coordinate analysis and transferability of force constants of nitrobenzamides, nitrobenzaldehydes and nitrotoluen 60(2004), 279-290.
- [23] Apal M. 2004. Bazı Sülfonil Hidrazin Türevi Metal Komplekslerinin Titreşim Spektroskopik İncelenmesi ve Spektrum Yapı İlişkisinin İrdelenmesi. Erciyes University, Master thesis. Kayseri
- [24] Figueroa K., Peña C. R., and Campos-Vallette M. M. 1989. Valence Force Constants of N-Benzylideneanilines. *Z. Naturforsch.* 44(1989), 923–927.
- [25] Synder R.G., Schachtschneider A. 1965. Valence force field for saturated hydrocarbons. *J. Spectrochim. Acta.* 21(1965), 169.

- [26] Büyükyıldız S. 1997. Trans-N-Benzil' den anilin Moleküllerine Ait Titreşim Spektrumlarının Teorik Hesaplanması ve Simülasyonu. Master thesis. Kayseri.
- [27] Rao P.V.R, Rao G.R. 2002. Vibrational analysis of substituted phenols, Part I, vibrational spectra, normal coordinate analysis and transferability of force constants of some formyl, methoxy-, formylmethoxy-, methyl- and halogeno-phenols. *Spectrochimica Acta Part A*. 58(2002), 3039-3065.
- [28] Shimanouchi T. Tables Of Molecular vibrational frequencies consolidated volume II. *J Phys Chem* 6(1977), 621-673.
- [29] Abdel G., Issa NT, Mikosch Y.M., Bauer G.H. 1999. Spectral Studies and Normal Coordinate Analysis of Some Symmetric 1,5-Diaryl-3-cyanoformazans. *Microchemical Journal*. 61(1999), 85-93.
- [30] Yao H.C. 1964. Azohydrazone Conversion, II The coupling of Diazanium Ion with Beta Diketones. *J. Org. Chem.* (1964), 2959-2963.
- [31] Nigam S., Patel M. M. 2008. Arabinda R. Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry. 28(2008), 1187-1205.
- [32] Dodoff NI. 1999. Normal Coordinate Analysis of Acetone Methanesulfonylhydrazone. *Internet J. Vibr. Spectrosc.* (1999), 4-7.
- [33] Varsanyi G. 1973. Assignments for Vibrational Spectra of Seven Hundred Benzene Derivatives. *Academic Kiado*. 1973.
- [34] Subramanian N., SN, O. D, E. T. 2011. FT-IR, FT-Raman spectra, density functional computations of the vibrational spectra and molecular conformational analysis of 2,5-di-tert-butyl-hydroquinone. *Spectrochimca Acta*. 83(2011), 165-174.
- [35] Ravikumar C, Joe HI, Sajjan DVcttsonopopcsa. *Chemical Physics*. 369(2010) 1–7.
- [36] Sellers H, Pulay P, Boggs EJ. 1985. Theoretical prediction of vibrational spectra. 2. Force field, spectroscopically refined geometry, and reassignment of the vibrational spectrum of naphthalene. *J. Am. Chem. Soc.* 23(1985), 6487-6494.
- [37] Chakraborty D., Ambashta R., Manogaran S. 1996. Force field and assignment of the vibrational spectrum of anthracene: theoretical prediction. *J. Phys. Chem.* 100(1996), 13963-13970.
- [38] Shimanouchi T, Abe Y, Mikami M. 1968. Skeletal Deformation Vibrations and Rotational Isomerism of Some Ketones and Olefins. *S.Acta*. 24(1968),1037-1053.
- [39] Krishnakumar V, Balachandran V. 2005. Analysis of vibrational spectra of 5-fluoro, 5-chloro and 5-bromo-cytosines based on density functional theory calculations. *Spectrochimica Acta Part A*. 61(2005),1001–1006.
- [40] Krishnakumar V., Mathammal R., Muthunatesan V. 2008. Density functional theory study of vibrational spectra, and assignment of fundamental vibrational modes of 1-bromo 4-fluoronaphthalene. *Spectrochimica Acta Part A*. 70(2008),991–996.
- [41] Han Y., Vinh Huynh H., Koh LL. 2007. d(II) complexes of a sterically bulky, benzannulated N-heterocyclic carbene and their catalytic activities in the Mizoroki–Heck reaction. *Journal of Organometallic Chemistry*. 692 (2007),3606–3613.

Appendices

Appendix A Geometrical parameters of NBTMH

Bonding Atoms	Bond lengths(Å)	Bonding Atoms	Bond angles	Bonding Atoms	Bond angles
C ₂ -C ₁	1.39993	C ₃ -C ₁ -C ₂	117.71	C ₃₄ -C ₂₉ -H ₃₅	119.64413
C ₃ -C ₁	1.40365	C ₄ -C ₂ -C ₁	121.38655	C ₃₁ -H ₃₆ -C ₂₆	118.80527
C ₄ -C ₂	1.39248	C ₂ -C ₁ -H ₅	119.54116	C ₃₄ -C ₃₁ -H ₃₆	120.44559
C ₂ -H ₅	1.08666	C ₂ -C ₄ -H ₅	119.07222	C ₃₂ -H ₃₇ -C ₂₇	120.27306
C ₆ -C ₃	1.39010	C ₆ -C ₃ -C ₁	121.84494	C ₂₆ -C ₃₂ -H ₃₇	118.77647
C ₃ -H ₇	1.08714	C ₃ -C ₁ -H ₇	119.27556	C ₃₄ -H ₃₈ -C ₂₉	119.54203
C ₆ -C ₈	1.40099	C ₆ -C ₃ -H ₇	118.87947	C ₃₄ -H ₃₈ -C ₃₁	119.99280
C ₈ -C ₄	1.39958	C ₃ -C ₆ -C ₈	119.41237	O ₃₉ -C ₁₆ -C ₁₄	118.62368
C ₄ -H ₉	1.08668	C ₈ -C ₄ -C ₂	119.87881	C ₂₂ -C ₁₆ -O ₃₉	117.71778
C ₆ -H ₁₀	1.08314	C ₄ -C ₈ -C ₆	119.76303	C ₂ -C ₁ -C ₄₀	121.33152
N ₁₁ -C ₈	1.40462	C ₆ -C ₈ -H ₁₀	119.45447	C ₃ -C ₁ -C ₄₀	120.94615
N ₁₁ -H ₁₂	1.02731	C ₂ -C ₄ -H ₉	120.23740	C ₄₀ -H ₄₁ -H ₄₂	107.94727
N ₁₃ -N ₁₁	1.30532	C ₈ -C ₄ -H ₉	119.88333	C ₄₀ -H ₄₁ -H ₄₃	107.38534
C ₁₄ -N ₁₃	1.32487	C ₃ -C ₆ -H ₁₀	121.13233	C ₄₀ -H ₄₂ -H ₄₃	107.07721
C ₁₅ -C ₁₄	1.49221	N ₁₁ -C ₈ -C ₆	122.28796	C ₁ -C ₄₀ -H ₄₁	111.46868
C ₁₆ -C ₁₄	1.48918	C ₄ -C ₈ -N ₁₁	117.94893	C ₁ -C ₄₀ -H ₄₂	111.43794
C ₁₇ -C ₁₅	1.52148	C ₈ -N ₁₁ -H ₁₂	121.32274	C ₁ -C ₄₀ -H ₄₃	111.30667
C ₁₇ -H ₁₈	1.09063	N ₁₁ -C ₈ -N ₁₃	121.63454		
C ₁₇ -H ₁₉	1.09367	N ₁₃ -N ₁₁ -H ₁₂	116.99472		
C ₁₇ -H ₂₀	1.09393	N ₁₃ -N ₁₁ -C ₁₄	122.01574		
C ₁₅ -O ₂₁	1.22329	N ₁₃ -C ₁₄ -C ₁₅	113.48766		
C ₁₆ -C ₂₂	1.49021	C ₁₆ -C ₁₄ -N ₁₃	122.29952		
C ₂₂ -C ₂₃	1.38306	C ₁₆ -C ₁₅ -C ₁₄	123.95640		
C ₂₃ -C ₂₄	1.41674	C ₁₇ -C ₁₅ -C ₁₄	117.84447		
C ₂₃ -C ₂₅	1.42159	C ₁₅ -H ₁₈ -C ₁₇	107.89792		
C ₂₃ -C ₂₆	1.43284	C ₁₅ -H ₁₉ -C ₁₇	111.49341		
C ₂₇ -C ₂₂	1.42481	C ₁₇ -H ₁₈ -H ₁₉	109.49473		

Appendix A Geometrical parameters of NBTMH (Cont.)

Bonding Atoms	Bond lengths(Å)	Bonding Atoms	Bond angles	Bonding Atoms
C ₂₃ -C ₂₈	1.08354	C ₁₅ -H ₂₀ -C ₁₇	110.75544	
C ₂₅ -C ₂₉	1.37597	C ₁₇ -H ₁₈ -H ₂₀	106.89032	
C ₂₅ -H ₃₀	1.08668	C ₁₇ -H ₁₉ -H ₂₀	110.31096	
C ₂₆ -C ₃₁	1.41905	C ₁₇ -C ₁₅ -O ₂₁	120.50913	
C ₂₆ -C ₃₁	1.42232	O ₂₁ -C ₁₅ -C ₁₄	121.60007	
C ₂₇ -C ₃₂	1.37150	C ₂₂ -C ₁₆ -C ₁₄	123.52475	
C ₂₇ -H ₃₃	1.08400	C ₂₃ -C ₂₂ -C ₁₆	123.11197	
C ₂₉ -C ₃₄	1.41653	C ₂₄ -C ₂₃ -C ₂₂	121.18740	
C ₃₁ -C ₃₄	1.37736	C ₃₁ -C ₂₆ -C ₂₄	118.82753	
C ₂₉ -H ₃₅	1.08583	C ₃₂ -C ₂₆ -C ₂₄	118.62223	
C ₃₁ -H ₃₆	1.08679	C ₃₂ -C ₂₂ -C ₂₇	120.73476	
C ₃₂ -H ₃₇	1.08675	C ₃₁ -C ₂₆ -C ₃₂	122.54965	
C ₃₄ -H ₃₈	1.08610	C ₂₇ -H ₃₃ -C ₂₂	118.22933	
C ₁₆ -O ₃₉	1.24550	C ₃₂ -C ₂₇ -H ₃₃	121.03581	
C ₁ -H ₄₀	1.50970	C ₃₄ -C ₂₉ -C ₂₅	120.18789	
C ₄₀ -H ₄₁	1.09476	C ₂₉ -C ₃₄ -C ₃₁	120.46517	
C ₄₀ -H ₄₂	1.09354	C ₃₄ -C ₃₁ -C ₂₆	120.74912	
C ₄₀ -H ₄₃	1.09719	C ₂₉ -H ₃₅ -C ₂₅	120.16785	

Appendix B Geometrical parameters of NBTBH

Bonding Atoms	Bond lengths(Å)	Bonding Atoms	Bond angles	Bonding Atoms	Bond angles
C ₂ -C ₁	1.39350	C ₃ -C ₁ -C ₂	120.81590	C ₁₇ -H ₁₉ -H ₂₀	110.29219
C ₃ -C ₁	1.39530	C ₂ -C ₁ -C ₄₀	119.60775	C ₂₇ -C ₂₂ -C ₁₆	117.24960
C ₁ -Br ₄₀	1.90928	C ₃ -C ₁ -C ₄₀	119.57620	C ₂₃ -C ₂₂ -C ₁₆	123.04060
C ₄ -C ₂	1.39180	C ₄ -C ₂ -C ₁	119.40720	C ₂₄ -C ₂₃ -C ₂₂	121.18140
C ₂ -H ₅	1.08380	C ₂ -C ₁ -H ₅	120.28750	C ₂₅ -C ₂₃ -C ₂₄	121.85010
C ₆ -C ₃	1.39090	C ₄ -C ₂ -H ₅	120.30522	C ₂₅ -C ₂₄ -C ₂₆	119.03861
C ₃ -H ₇	1.08410	C ₆ -C ₃ -C ₁	119.84790	C ₂₆ -C ₂₄ -C ₂₃	119.11070
C ₈ -C ₄	1.40150	C ₃ -C ₁ -H ₇	120.02450	C ₂₇ -C ₂₃ -C ₂₂	119.38038
C ₄ -H ₉	1.08630	C ₆ -C ₃ -H ₇	120.02446	C ₂₄ -H ₂₈ -C ₂₃	118.19779
C ₆ -C ₈	1.40148	C ₈ -C ₄ -C ₂	120.20970	C ₂₂ -C ₂₄ -H ₂₈	120.61820
C ₆ -H ₁₀	1.08290	C ₂ -C ₄ -H ₉	119.82220	C ₂₉ -C ₂₅ -C ₂₄	120.72960
N ₁₁ -C ₈	1.40160	C ₈ -C ₄ -H ₉	119.96876	C ₂₅ -H ₃₀ -C ₂₄	118.73450
N ₁₁ -H ₁₂	1.02700	C ₃ -C ₆ -C ₈	119.76845	C ₂₉ -C ₂₅ -H ₃₀	120.53501
N ₁₃ -N ₁₁	1.30900	C ₃ -C ₆ -H ₁₀	120.72540	C ₃₁ -C ₂₆ -C ₃₂	122.53279
C ₁₄ -N ₁₃	1.32150	C ₆ -C ₈ -H ₁₀	119.50642	C ₃₂ -C ₂₆ -C ₂₄	118.64220
C ₁₅ -C ₁₄	1.49420	N ₁₁ -C ₈ -C ₆	122.11490	C ₃₁ -C ₂₆ -C ₂₄	118.82400
C ₁₆ -C ₁₄	1.49260	C ₄ -C ₈ -C ₆	119.95061	C ₃₂ -C ₂₂ -C ₂₇	120.69132
C ₁₇ -C ₁₅	1.52060	C ₄ -C ₈ -N ₁₁	117.93514	C ₂₇ -H ₃₃ -C ₂₂	118.26129
C ₁₅ -O ₂₁	1.22260	C ₈ -N ₁₁ -H ₁₂	122.11490	C ₃₂ -C ₂₇ -H ₃₃	118.26150
C ₁₆ -C ₂₂	1.48840	N ₁₁ -C ₈ -N ₁₃	121.38846	C ₃₄ -C ₂₉ -C ₂₅	120.19008
C ₁₆ -O ₃₉	1.24458	N ₁₃ -N ₁₁ -H ₁₂	121.38850	C ₂₉ -H ₃₅ -C ₂₅	120.19000
C ₁₇ -H ₁₈	1.09050	N ₁₃ -N ₁₁ -C ₁₄	121.89230	C ₃₄ -C ₂₉ -H ₃₅	119.64543
C ₁₇ -H ₁₉	1.09390	N ₁₃ -C ₁₄ -C ₁₅	113.62640	C ₂₅ -C ₃₁ -C ₂₆	120.16420
C ₁₇ -H ₂₀	1.09380	C ₁₆ -C ₁₄ -N ₁₃	122.36820	C ₃₁ -H ₃₆ -C ₂₆	118.81520
C ₂₄ -C ₂₃	1.41650	C ₁₆ -C ₁₅ -C ₁₄	123.73487	C ₃₄ -H ₃₈ -C ₂₉	119.53524
C ₂₂ -C ₂₃	1.38350	C ₁₇ -C ₁₅ -C ₁₄	117.91200	C ₅₆ -C ₅₇ -H ₆₅	119.53460
C ₂₄ -C ₂₅	1.42160	O ₂₁ -C ₁₅ -C ₁₄	121.31790		
C ₂₄ -C ₂₆	1.43290	C ₁₇ -C ₁₅ -O ₂₁	117.91232		
C ₂₂ -C ₂₇	1.42500	C ₃₄ -C ₃₁ -H ₃₆	120.44608		
C ₂₃ -C ₂₈	1.08360	C ₂₆ -C ₃₂ -C ₂₇	120.96679		
C ₂₅ -C ₂₉	1.37590	C ₂₆ -C ₃₂ -H ₃₇	118.77030		
C ₂₅ -H ₃₀	1.08670	C ₃₂ -H ₃₇ -C ₂₇	120.26118		
C ₂₆ -C ₃₁	1.41890	C ₂₉ -C ₃₄ -C ₃₁	120.47832		
C ₂₆ -C ₃₂	1.42250	C ₃₄ -H ₃₈ -C ₃₁	119.98620		
C ₂₇ -C ₃₂	1.37129	C ₂₂ -C ₁₆ -C ₁₄	123.37090		
C ₂₇ -H ₃₃	1.08400	O ₃₉ -C ₁₆ -C ₁₄	118.47360		
C ₂₉ -C ₃₄	1.41650	C ₂₂ -C ₁₆ -O ₃₉	118.01944		
C ₂₉ -H ₃₅	1.08580	C ₁₅ -H ₁₈ -C ₁₇	108.94860		
C ₃₁ -C ₃₄	1.37740	C ₁₅ -H ₁₉ -C ₁₇	110.73900		
C ₃₁ -H ₃₆	1.08670	C ₁₅ -H ₂₀ -C ₁₇	111.45140		
C ₃₂ -H ₃₇	1.08670	C ₁₇ -H ₁₈ -H ₁₉	106.93207		
C ₃₄ -H ₃₈	1.08600	C ₁₇ -H ₁₈ -H ₂₀	109.47837		

Appendix C Geometrical parameters of NBTBFH (bond length (Å) and bond angle (°) as input to the SPSIM

Bond	Bond lengths (Å)	Bond	Bond lengths (Å)	Bond	Bond angles(deg)	Bond	Bond angles(deg)	Bond	Bond angles(deg)
C ₂ -C ₁	1.40161	C ₅₄ -C ₅₉	1.43288	C ₃ -C ₁ -C ₂	119.66980	C ₄₆ -C ₄₄ -O ₄₅	117.86304	C ₂₉ -C ₂₅ -C ₂₄	120.70410
C ₃ -C ₁	1.40361	C ₁₇ -H ₂₀	1.09055	C ₂ -C ₁ -N ₄₀	118.10493	C ₂₂ -C ₁₆ -C ₁₄	122.90070	C ₅₄ -C ₅₅ -C ₅₆	120.73230
C ₁ -Br ₄₀	1,4	C ₄₆ -H ₄₇	1,09	C ₃ -C ₁ -N ₄₀	122.22520	C ₄₃ -C ₅₀ -C ₅₂	123.55840	H ₃₀ -C ₂₅ -C ₂₄	118.73360
C ₄ -C ₂	1.38852	C ₄₆ -H ₄₈	1.09395	C ₄ -C ₂ -C ₁	120.16870	O ₃₉ -C ₁₆ -C ₁₄	118.65600	C ₅₄ -C ₅₅ -H ₆₃	118.73690
C ₂ -H ₅	1.08610	C ₂₂ -C ₂₇	1.42375	H ₅ -C ₂ -C ₁	119.95690	C ₂₂ -C ₁₆ -O ₃₉	118.34345	C ₂₉ -C ₂₅ -H ₃₀	120.56235
C ₆ -C ₃	1.38660	C ₂₃ -H ₂₈	1.08539	C ₄ -C ₂ -H ₅	119.87449	C ₅₂ -C ₅₀ -O ₅₁	117.84108	C ₅₆ -C ₅₅ -H ₆₃	120.52952
C ₃ -H ₇	1.08289	C ₂₅ -C ₂₉	1.37597	C ₆ -C ₃ -C ₁	120.16020	H ₁₈ -C ₁₇ -C ₁₅	110.67760	C ₃₁ -C ₂₆ -C ₃₂	122.53203
C ₈ -C ₄	1.40150	C ₃₁ -C ₃₄	1.37731	H ₇ -C ₃ -C ₁	119.23820	H ₁₉ -C ₁₇ -C ₁₅	111.41240	C ₅₈ -C ₅₉ -C ₆₀	122.54030
C ₄ -H ₉	1.08606	C ₅₇ -C ₅₈	1.37738	C ₆ -C ₃ -H ₇	120.60102	H ₂₀ -C ₁₇ -C ₁₅	108.02300	C ₅₇ -C ₅₆ -H ₆₄	119.64271
C ₆ -C ₈	1.40356	C ₅₅ -C ₅₆	1.37593	C ₈ -C ₄ -C ₂	120.15880	C ₄₄ -C ₄₆ -H ₄₉	107.92460	C ₅₄ -C ₅₉ -C ₆₀	118.62720
C ₆ -H ₁₀	1.08293	C ₂₅ -H ₃₀	1.08669	C ₂ -C ₄ -H ₉	119.87280	C ₄₄ -C ₄₆ -H ₄₈	110.70020	C ₃₁ -C ₂₆ -C ₂₄	118839
N ₁₁ -C ₈	1.40072	C ₃₁ -H ₃₆	1.08673	C ₈ -C ₄ -H ₉	119.96847	C ₄₄ -C ₄₆ -H ₄₇	111.50670	C ₅₄ -C ₅₉ -C ₅₈	118.83193

Appendix C Cont.

Bond	Bond lengths (Å)	Bond	Bond lengths (Å)	Bond	Bond angles(deg)	Bond	Bond angles(deg)	Bond	Bond angles(deg)
N ₁₁ -H ₁₂	1.02834	C ₅₈ -H ₆₆	1.08673	C ₃ -C ₆ -C ₈	120.16082	H ₁₈ -C ₁₇ -H ₁₉	106.93688	C ₃₂ -C ₂₇ -C ₂₂	120.48058
N ₄₀ -H ₄₁	1.02792	C ₅₅ -C ₆₃	1.08668	C ₃ -C ₆ -H ₁₀	120.61130	H ₁₈ -C ₁₇ -H ₂₀	109.51418	H ₃₃ -C ₂₇ -C ₂₂	119.8485
N ₁₃ -N ₁₁	1.30764	C ₂₆ -C ₃₂	1.42200	H ₁₀ -C ₆ -C ₈	119.22750	H ₁₉ -C ₁₇ -H ₂₀	110.27684	C ₆₁ -C ₆₀ -H ₆₇	120.25543
N ₄₀ -N ₄₂	1.30802	C ₅₃ -C ₅₄	1.41656	N ₁₁ -C ₈ -C ₆	122.22660	H ₄₉ -C ₄₆ -H ₄₈	109.45134	C ₃₄ -C ₃₁ -C ₂₆	120.72384
C ₁₄ -N ₁₃	1.32369	C ₅₉ -C ₆₀	1.42238	C ₄ -C ₈ -N ₁₁	118.09290	H ₄₉ -C ₄₆ -H ₄₇	110.31360	C ₅₇ -C ₅₈ -C ₅₉	120.73670
N ₄₂ -N ₄₃	1.32344	C ₂₇ -C ₃₂	1.37203	C ₄ -C ₈ -C ₆	119.68052	H ₄₇ -C ₄₆ -H ₄₈	106.94430	C ₃₁ -H ₃₆ -C ₂₆	118.83720
C ₂ -C ₁	1.40161	C ₅₄ -C ₅₉	1.43288	C ₃ -C ₁ -C ₂	119.66980	C ₄₆ -C ₄₄ -O ₄₅	117.86304	C ₂₉ -C ₂₅ -C ₂₄	120.70410
C ₃ -C ₁	1.40361	C ₁₇ -H ₂₀	1.09055	C ₂ -C ₁ -N ₄₀	118.10493	C ₂₂ -C ₁₆ -C ₁₄	122.90070	C ₅₄ -C ₅₅ -C ₅₆	120.73230
C ₁ -Br ₄₀	1,4	C ₄₆ -H ₄₇	1,09	C ₃ -C ₁ -N ₄₀	122.22520	C ₄₃ -C ₅₀ -C ₅₂	123.55840	H ₃₀ -C ₂₅ -C ₂₄	118.73360
C ₄ -C ₂	1.38852	C ₄₆ -H ₄₈	1.09395	C ₄ -C ₂ -C ₁	120.16870	O ₃₉ -C ₁₆ -C ₁₄	118.65600	C ₅₄ -C ₅₅ -H ₆₃	118.73690
C ₂ -H ₅	1.08610	C ₂₂ -C ₂₇	1.42375	H ₅ -C ₂ -C ₁	119.95690	C ₂₂ -C ₁₆ -O ₃₉	118.34345	C ₂₉ -C ₂₅ -H ₃₀	120.56235
C ₆ -C ₃	1.38660	C ₂₃ -H ₂₈	1.08539	C ₄ -C ₂ -H ₅	119.87449	C ₅₂ -C ₅₀ -O ₅₁	117.84108	C ₅₆ -C ₅₅ -H ₆₃	120.52952

Appendix C Cont.

Bond	Bond lengths (Å)	Bond	Bond lengths (Å)	Bond	Bond angles(deg)	Bond	Bond angles(deg)	Bond	Bond angles(deg)
N ₁₁ -H ₁₂	1.02834	C ₅₈ -H ₆₆	1.08673	C ₃ -C ₆ -C ₈	120.16082	H ₁₈ -C ₁₇ -H ₁₉	106.93688	C ₃₂ -C ₂₇ -C ₂₂	120.48058
C ₈ -C ₄	1.40150	C ₃₁ -C ₃₄	1.37731	H ₇ -C ₃ -C ₁	119.23820	H ₁₉ -C ₁₇ -C ₁₅	111.41240	C ₅₈ -C ₅₉ -C ₆₀	122.54030
C ₄ -H ₉	1.08606	C ₅₇ -C ₅₈	1.37738	C ₆ -C ₃ -H ₇	120.60102	H ₂₀ -C ₁₇ -C ₁₅	108.02300	C ₅₇ -C ₅₆ -H ₆₄	119.64271
C ₆ -C ₈	1.40356	C ₅₅ -C ₅₆	1.37593	C ₈ -C ₄ -C ₂	120.15880	C ₄₄ -C ₄₆ -H ₄₉	107.92460	C ₅₄ -C ₅₉ -C ₆₀	118.62720
C ₆ -H ₁₀	1.08293	C ₂₅ -H ₃₀	1.08669	C ₂ -C ₄ -H ₉	119.87280	C ₄₄ -C ₄₆ -H ₄₈	110.70020	C ₃₁ -C ₂₆ -C ₂₄	118839
N ₁₁ -C ₈	1.40072	C ₃₁ -H ₃₆	1.08673	C ₈ -C ₄ -H ₉	119.96847	C ₄₄ -C ₄₆ -H ₄₇	111.50670	C ₅₄ -C ₅₉ -C ₅₈	118.83193
N ₁₁ -H ₁₂	1.02834	C ₅₈ -H ₆₆	1.08673	C ₃ -C ₆ -C ₈	120.16082	H ₁₈ -C ₁₇ -H ₁₉	106.93688	C ₃₂ -C ₂₇ -C ₂₂	120.48058
N ₄₀ -H ₄₁	1.02792	C ₅₅ -C ₆₃	1.08668	C ₃ -C ₆ -H ₁₀	120.61130	H ₁₈ -C ₁₇ -H ₂₀	109.51418	H ₃₃ -C ₂₇ -C ₂₂	119.8485
N ₁₃ -N ₁₁	1.30764	C ₂₆ -C ₃₂	1.42200	H ₁₀ -C ₆ -C ₈	119.22750	H ₁₉ -C ₁₇ -H ₂₀	110.27684	C ₆₁ -C ₆₀ -H ₆₇	120.25543
N ₄₀ -N ₄₂	1.30802	C ₅₃ -C ₅₄	1.41656	N ₁₁ -C ₈ -C ₆	122.22660	H ₄₉ -C ₄₆ -H ₄₈	109.45134	C ₃₄ -C ₃₁ -C ₂₆	120.72384
C ₁₄ -N ₁₃	1.32369	C ₅₉ -C ₆₀	1.42238	C ₄ -C ₈ -N ₁₁	118.09290	H ₄₉ -C ₄₆ -H ₄₇	110.31360	C ₅₇ -C ₅₈ -C ₅₉	120.73670
N ₄₂ -N ₄₃	1.32344	C ₂₇ -C ₃₂	1.37203	C ₄ -C ₈ -C ₆	119.68052	H ₄₇ -C ₄₆ -H ₄₈	106.94430	C ₃₁ -H ₃₆ -C ₂₆	118.83720

Appendix C Cont.

Bond	Bond lengths (Å)	Bond	Bond lengths (Å)	Bond	Bond angles(deg)	Bond	Bond angles(deg)	Bond	Bond angles(deg)
C ₁₅ -C ₁₄	1.49181	C ₆₀ -C ₆₁	1.37132	H ₁₂ -C ₈ -N ₁₁	121.59860	C ₂₃ -C ₂₂ -C ₁₆	117.36020	C ₅₉ -C ₅₈ -H ₆₆	118.80544
C ₄₃ -C ₄₄	1.49381	C ₂₇ -H ₃₃	1.08302	C ₁ -N ₄₀ -H ₄₁	121.59380	C ₅₀ -C ₅₂ -C ₅₃	123.14430	C ₃₄ -C ₃₁ -H ₃₆	120.43889
C ₁₆ -C ₁₄	1.48877	C ₂₉ -H ₃₅	1.08585	N ₁₁ -C ₈ -N ₁₃	121.54390	C ₂₇ -C ₂₂ -C ₁₆	123.07820	C ₅₇ -C ₅₈ -H ₆₆	118.80540
C ₄₃ -C ₅₀	1.49106	C ₃₂ -H ₃₇	1.08653	C ₁ -N ₄₀ -N ₄₂	121.50150	C ₅₀ -C ₅₂ -C ₆₁	117.18072	C ₂₆ -C ₃₂ -C ₂₇	121.19467
C ₁₇ -C ₁₅	1.52021	C ₃₄ -H ₃₈	1.08607	H ₁₂ -N ₁₃ -N ₁₁	116.81209	C ₂₄ -C ₂₃ -C ₂₂	121.43470	C ₅₉ -C ₆₀ -C ₆₁	120.95790
C ₄₄ -C ₄₆	1.52101	C ₅₆ -H ₆₄	1.08579	H ₄₁ -N ₄₀ -N ₄₂	116.83312	C ₅₂ -C ₅₃ -C ₆₁	119.35270	C ₂₆ -C ₃₂ -H ₃₇	118.76680
C ₁₅ -O ₂₁	1.22308	C ₅₇ -H ₆₅	1.08606	N ₁₃ -N ₁₁ -C ₁₄	121.64650	C ₂₅ -C ₂₄ -C ₂₃	122.08000	C ₃₂ -C ₂₇ -H ₃₃	119.66010
C ₄₄ -O ₄₅	1.22276	C ₆₀ -H ₆₇	1.08672	N ₄₀ -N ₄₂ -C ₄₃	121.86210	C ₅₂ -C ₅₃ -C ₅₄	121.18110	C ₃₄ -C ₂₉ -C ₂₅	120.21830
C ₁₆ -C ₂₂	1.49091	C ₅₃ -H ₆₂	1.08351	N ₁₃ -C ₁₄ -C ₁₅	113.86171	C ₂₅ -C ₂₄ -C ₂₆	119.04011	C ₅₅ -C ₅₆ -H ₅₇	120.19220
C ₅₀ -C ₅₂	1.48887	C ₆₁ -H ₆₈	1.08396	N ₄₂ -C ₄₃ -C ₄₄	113.45000	C ₅₃ -C ₅₄ -C ₅₅	121.83550	C ₂₉ -C ₂₅ -H ₃₅	120.15480
C ₁₆ -O ₃₉	1.24544	C ₂₉ -C ₃₄	1.41671	C ₁₆ -C ₁₄ -N ₁₃	122.59970	C ₅₅ -C ₅₄ -C ₅₉	119.03136	C ₅₅ -C ₅₆ -H ₆₄	120.16499
C ₅₀ -O ₅₁	1.24561	C ₅₆ -C ₅₇	1.41652	N ₄₂ -C ₄₃ -C ₅₀	122.33649	C ₂₆ -C ₂₄ -C ₂₃	118.87760	C ₃₄ -C ₂₉ -H ₃₅	119.62687

Appendix C Cont.

Bond	Bond lengths (Å)	Bond	Bond lengths (Å)	Bond	Bond angles(deg)	Bond	Bond angles(deg)	Bond	Bond angles(deg)
C ₁₇ -H ₁₈	1.09395	C ₆₁ -C ₅₂	1.42504	C ₁₆ -C ₁₅ -C ₁₄	123.29030	C ₅₃ -C ₅₄ -C ₅₉	119.13230	C ₅₉ -C ₆₀ -H ₆₇	118.78490
C ₁₇ -H ₁₉	1.09384	C ₅₂ -C ₅₃	1.38335	C ₄₄ -C ₄₃ -C ₅₀	122.33650	C ₂₇ -C ₂₂ -C ₂₃	119.34282	H ₃₇ -C ₃₂ -C ₂₇	120.03763
C ₅₄ -C ₅₅	1.42160	C ₄₆ -H ₄₉	1.09059	C ₁₇ -C ₁₅ -C ₁₄	118.06210	C ₅₂ -C ₆₁ -C ₆₀	120.72040	C ₂₉ -C ₃₄ -C ₃₁	120.47469
C ₅₉ -C ₅₈	1.41891	C ₂₄ -C ₂₃	1.41560	C ₄₃ -C ₄₄ -C ₄₆	117.86300	H ₂₈ -C ₂₃ -C ₂₂	119.00310	C ₅₆ -C ₅₇ -C ₅₈	120.47490
C ₅₀ -C ₅₂	1.48887	C ₂₄ -C ₂₅	1.42170	O ₂₁ -C ₁₅ -C ₁₄	121.47330	C ₅₂ -C ₆₁ -H ₆₈	120.63939	C ₃₄ -H ₃₈ -C ₃₁	119.98990
C ₂₂ -C ₂₃	1.38422	C ₂₆ -C ₃₁	1.41908	C ₄₃ -C ₄₄ -O ₄₅	121.47330	C ₂₄ -C ₂₃ -H ₂₈	119.56183	C ₅₈ -C ₅₇ -H ₆₅	119.53460
C ₂₄ -C ₂₆	1.43313			C ₁₇ -C ₁₅ -O ₂₁	120.80647	C ₆₀ -C ₆₁ -H ₆₈	121.02840	C ₃₄ -H ₃₈ -C ₂₉	119.53537

Appendix D Force constants for NBTMH

Force const.		Internal coordinate	Force const. ^b	Ref. ^c	Force const.		Internal coordinate	Force const. ^b	Ref. ^c
No	Sym. ^a				No	Sym. ^a			
1	K _{b1}	C ₂ -C ₁	500000	[20]*	23	K _{R3}	C ₁₇ -H ₁₉	470300	[25]
2	K _{b2}	C ₃ -C ₁	500000	[20]*	24	K _{R2}	C ₁₇ -H ₂₀	470300	[25]
3	K _{r1}	C ₁ -H ₄₀	430030	[22]	25	K _{n10}	C ₂₃ -C ₂₆	490000	[20]*
4	K _{b6}	C ₄ -C ₂	507330	[20]*	26	K _{n9}	C ₂₂ -C ₂₃	699800	[20]
5	K _{r5}	C ₂ -H ₅	507000	[20]*	27	K _{n2}	C ₂₄ -C ₂₅	485600	[20]*
6	K _{b3}	C ₆ -C ₃	507330	[20]*	28	K _{n1}	C ₂₄ -C ₂₆	603400	[20]
7	K _{r2}	C ₃ -H ₇	507000	[20]*	29	K _{n8}	C ₂₂ -C ₂₇	487820	[20]*
8	K _{b5}	C ₈ -C ₄	505000	[20]*	30	K _{C7}	C ₂₃ -H ₂₈	490000	[20]*
9	K _{r4}	C ₄ -H ₉	505900	[20]*	31	K _{n3}	C ₂₅ -C ₂₉	588800	[20]*
10	K _{b4}	C ₆ -C ₈	505000	[20]*	32	K _{C1}	C ₂₄ -H ₃₀	502200	[20]
11	K _{r3}	C ₆ -H ₁₀	505900	[20]*	33	K _{n11}	C ₂₆ -C ₃₁	485600	[20]*
12	K _k	N ₁₁ -C ₈	512580	[22]	34	K _{n6}	C ₂₆ -C ₃₂	430000	[20]*
13	K _s	N ₁₁ -H ₁₂	581760	[22]*	35	K _{n7}	C ₂₇ -C ₃₂	600000	[20]*
14	K _m	N ₁₃ -N ₁₁	580000	[21]*	36	K _{C6}	C ₂₇ -H ₃₃	507970	[20]*
15	K _{k1}	C ₁₄ -N ₁₃	690000	[26]*	37	K _{n4}	C ₂₉ -C ₃₄	590100	[20]
16	K _{e1}	C ₁₅ -C ₁₄	401700	[21]	38	K _{C2}	C ₂₉ -H ₃₅	507970	[20]*
17	K _{e2}	C ₁₆ -C ₁₄	399900	[21]*	39	K _{n5}	C ₃₁ -C ₃₄	588800	[20]*
18	K _{e4}	C ₁₇ -C ₁₅	399900	[21]*	40	K _{C4}	C ₃₁ -H ₃₆	502200	[20]
19	K _{d1}	C ₁₅ -O ₂₁	798000	[21]*	41	K _{C5}	C ₃₂ -H ₃₇	505050	[20]*
20	K _{c3}	C ₁₆ -C ₂₂	430030	[22]	42	K _{C3}	C ₃₄ -H ₃₈	507970	[20]*
21	K _{d2}	C ₁₆ -O ₃₉	800000	[21]*	43	K _{R4}	C ₄₀ -H ₄₁	469850	[22]*
22	K _{R1}	C ₁₇ -H ₁₈	470300	[25]	44	K _{R5}	C ₄₀ -H ₄₂	469850	[22]*

Appendix D Cont.

Force const.	Internal coordinate	Force const. ^b	Ref. ^c	Force const.	Internal coordinate	Force const. ^b	Ref. ^c		
No	Sym. ^a			No	Sym. ^a				
45	K _{R6}	C ₄₀ -H ₄₃	469850	[22]*	62	H _{w4}	C ₄ -C ₈ -C ₆	110000	[20]*
46	H _{w1}	C ₃ -C ₁ -C ₂	92000	[20]	63	H _{v4}	C ₄ -C ₈ -N ₁₁	105.00	[26]*
47	H _{μ1}	C ₂ -C ₁ -C ₄₀	86080	[22]	64	H _{ψ1}	C ₈ -N ₁₁ -H ₁₂	56000	[26]*
48	H _{v1}	C ₃ -C ₁ -C ₄₀	86080	[22]	65	H _δ	C ₈ -N ₁₁ -N ₁₃	64800	[26]*
49	H _{w6}	C ₄ -C ₂ -C ₁	92000	[20]	66	H _τ	N ₁₃ -N ₁₁ -H ₁₂	60000	[26]*
50	H _{v6}	C ₁ -C ₂ -H ₅	50800	[20]	67	H _{τ1}	N ₁₁ -N ₁₃ -C ₁₄	64800	[26]*
51	H _{μ6}	C ₄ -C ₂ -H ₅	50800	[20]	68	H _{φ2}	N ₁₃ -C ₁₄ -C ₁₅	139160	[23]
52	H _{w2}	C ₆ -C ₃ -C ₁	92000	[20]	69	H _{φ1}	C ₁₆ -C ₁₄ -N ₁₃	139160	[23]
53	H _{μ2}	C ₁ -C ₃ -H ₇	50800	[20]	70	H _θ	C ₁₆ -C ₁₄ -C ₁₅	50800	[21]*
54	H _{v2}	C ₆ -C ₃ -H ₇	50800	[20]	71	H _{β6}	C ₁₇ -C ₁₅ -C ₁₄	50800	[21]*
55	H _{w5}	C ₈ -C ₄ -C ₂	92000	[20]	72	H _{β5}	O ₂₁ -C ₁₅ -C ₁₄	105.00	[21]*
56	H _{v5}	C ₂ -C ₄ -H ₉	50800	[20]	73	H _{β4}	C ₁₇ -C ₁₅ -O ₂₁	108800	[21]*
57	H _{μ5}	C ₈ -C ₄ -H ₉	50800	[20]	74	H _{β2}	C ₂₂ -C ₁₆ -C ₁₄	90800	[21]*
58	H _{w3}	C ₃ -C ₆ -C ₈	92000	[20]	75	H _{β3}	O ₃₉ -C ₁₆ -C ₁₄	100800	[21]
59	H _{μ3}	C ₃ -C ₆ -H ₁₀	50800	[22]*	76	H _{β1}	C ₂₂ -C ₁₆ -O ₃₉	100800	[21]
60	H _{v3}	C ₈ -C ₆ -H ₁₀	50800	[20]	77	H _{Δ2}	C ₁₅ -H ₁₈ -C ₁₇	60600	[21]*
61	H _{μ4}	N ₁₁ -C ₈ -C ₆	105000	[21]*	78	H _{Δ1}	C ₁₅ -C ₁₇ -H ₁₉	60600	[25]*

Appendix D Cont.

Force const.	Internal coordinate	Force const. ^b	Ref. ^c	Force const.	Internal coordinate	Force const. ^b	Ref. ^c		
No	Sym. ^a			No	Sym. ^a				
79	H _{Δ3}	C ₁₅ -H ₂₀ -C ₁₇	60600	[25]*	96	H _{θ11}	C ₃₂ -C ₂₆ -C ₂₄	64200	[20]*
80	H _{α2}	C ₁₇ -H ₁₈ -H ₁₉	54100	[25]	97	H _{θ12}	C ₃₁ -C ₂₆ -C ₂₄	62900	[20]
81	H _{α1}	C ₁₇ -H ₁₈ -H ₂₀	54100	[25]	98	H _{θ6}	C ₃₂ -C ₂₇ -C ₂₂	97900	[20]
82	H _{α3}	C ₁₇ -H ₁₉ -H ₂₀	54100	[25]	99	H _{χ6}	C ₂₂ -C ₂₇ -H ₃₃	49400	[20]
83	H _{Ω1}	C ₂₇ -C ₂₂ -C ₁₆	86800	[22]	100	H _{ε6}	C ₃₂ -C ₂₇ -H ₃₃	49400	[20]
84	H _{Ω2}	C ₂₃ -C ₂₂ -C ₁₆	86800	[22]	101	H _{θ2}	C ₃₄ -C ₂₉ -C ₂₅	97900	[20]
85	H _{θ8}	C ₂₄ -C ₂₃ -C ₂₂	97900	[20]	102	H _{ε2}	C ₂₉ -H ₃₅ -C ₂₅	48400	[20]*
86	H _{σ1}	C ₂₅ -C ₂₃ -C ₂₄	88000	[20]	103	H _{χ2}	C ₃₄ -C ₂₉ -H ₃₅	49400	[20]
87	H _{θ10}	C ₂₅ -C ₂₄ -C ₂₆	62900	[20]	104	H _{θ4}	C ₃₄ -C ₃₁ -C ₂₆	97900	[20]
88	H _{θ9}	C ₂₆ -C ₂₄ -C ₂₃	62900	[20]	105	H _{χ4}	C ₂₆ -C ₃₁ -H ₃₆	51400	[20]*
89	H _{θ7}	C ₂₇ -C ₂₂ -C ₂₃	97900	[20]*	106	H _{ε4}	C ₃₄ -C ₃₁ -H ₃₆	51400	[20]*
90	H _{χ7}	C ₂₄ -C ₂₃ -H ₂₈	49400	[22]*	107	H _{θ5}	C ₂₆ -C ₃₂ -C ₂₇	97900	[20]
91	H _{ε7}	C ₂₂ -C ₂₃ -H ₂₈	49900	[22]*	108	H _{ε5}	C ₂₆ -C ₃₂ -H ₃₇	51400	[20]
92	H _{θ1}	C ₂₉ -C ₂₅ -C ₂₄	97900	[20]	109	H _{χ5}	C ₂₇ -C ₃₂ -H ₃₇	51400	[20]
93	H _{ε1}	C ₂₄ -C ₂₅ -H ₃₀	51400	[20]*	110	H _{θ3}	C ₂₉ -C ₃₄ -C ₃₁	97900	[20]
94	H _{χ1}	C ₂₉ -C ₂₅ -H ₃₀	51400	[20]*	111	H _{χ3}	C ₃₁ -C ₃₄ -H ₃₈	48400	[20]*
95	H _{σ1}	C ₃₁ -C ₂₆ -C ₃₂	51400	[20]*	112	H _{ε3}	C ₂₉ -C ₃₄ -H ₃₈	49400	[20]

Appendix D Cont.

Force const.		Internal coordinate	Force const.	Ref.	Force const.		Internal coordinate	Force const.	Ref.
No.	Sym.				No	Sym.			
113	H _{Δ8}	C ₁ -C ₄₀ -H ₄₁	64220	[22]	135	P _(C)	P (C ₂₉)	75800	[20]
114	H _{Δ4}	C ₁ -C ₄₀ -H ₄₂	64220	[22]	136	P _(C)	P (C ₃₁)	75800	[20]
115	H _{Δ6}	C ₁ -C ₄₀ -H ₄₃	64220	[22]	137	P _(C)	P (C ₃₂)	27840	[26]
116	H _{α4}	C ₄₀ -H ₄₁ -H ₄₂	55120	[22]	138	P _(C)	P (C ₃₄)	75800	[20]
117	H _{α5}	C ₄₀ -H ₄₁ -H ₄₃	55120	[22]	139	T _(CC)	T(C ₁ -C ₂)	27840	[26]
118	H _{α6}	C ₄₀ -H ₄₂ -H ₄₃	55120	[22]	140	T _(CC)	T(C ₁ -C ₃)	27840	[26]
119	P _(C)	P (C ₁)	3060	[22]	141	T _(CC)	T(C ₂ -C ₄)	27840	[26]
120	P _(C)	P(C ₂)	78400	[20]	142	T _(CC)	T(C ₃ -C ₆)	27840	[26]
121	P _(C)	P (C ₃)	78400	[20]	143	T _(CC)	T(C ₈ C ₄)	27840	[26]
122	P _(C)	P (C ₄)	78400	[20]	144	T _(CC)	T(C ₆ -C ₈)	27840	[26]
123	P _(C)	P (C ₆)	78400	[20]	145	T _(CN)	T(N ₁₁ -C ₈)	1900	[24]
124	P _(C)	P (C ₈)	92380	[23]*	146	T _(NN)	T(N ₁₁ -N ₁₃)	3000	[26]
125	P _(N)	P (N ₁₁)	20640	[23]	147	T _(CN)	T(N ₁₃ -C ₁₄)	49100	[28]
126	P _(C)	P (C ₁₄)	21700	[21]	148	T _(CC)	T(C ₁₅ -C ₁₄)	5000	[28]
127	P _(C)	P (C ₁₅)	70800	[28]	149	T _(CC)	T(C ₁₄ -C ₁₆)	5000	[28]
128	P _(C)	P (C ₁₆)	70800	[28]	150	T _(CC)	T(C ₁₇ -C ₁₅)	5000	[28]
129	P _(C)	P (C ₂₂)	75800	[20]	151	T _(CC)	T(C ₁₆ -C ₂₂)	5000	[26]
130	P _(C)	P (C ₂₃)	47800	[20]	152	T _(CC)	T(C ₂₄ -C ₂₃)	27840	[26]
131	P _(C)	P (C ₂₄)	65060	[20]*	153	T _(CC)	T(C ₂₂ -C ₂₃)	27840	[26]
132	P _(C)	P (C ₂₅)	114.72	[20]*	154	T _(CC)	T(C ₂₄ -C ₂₅)	27840	[26]
133	P _(C)	P(C ₂₆)	75800	[20]	155	T _(CC)	T(C ₂₄ -C ₂₆)	27840	[26]
134	P _(C)	P (C ₂₇)	75800	[20]	156	T _(CC)	T(C ₂₂ -C ₂₇)	27840	[26]

Appendix D Cont.

Force const.		Internal coordinate	Force const.	Ref.	Force const.		Internal coordinate	Force const. Ref
No.	Sym.				No.	Sym.		
156	T _(CC)	T(C ₂₂ -C ₂₇)	27840	[26]				
157	T _(CC)	T(C ₂₉ -C ₂₅)	27840	[26]				
158	T _(CC)	T(C ₂₆ -C ₃₁)	27840	[26]				
159	T _(CC)	T(C ₃₂ -C ₂₆)	27840	[26]				
160	T _(CC)	T(C ₃₂ -C ₂₇)	27840	[26]				
161	T _(CC)	T(C ₃₄ -C ₂₉)	27840	[26]				
162	T _(CC)	T(C ₃₄ -C ₃₁)	27840	[26]				
163	T _(CC)	T(C ₁ -C ₄₀)	3600	[22]				

^a K; stretching; H; in-plane; P; out-of-plane bending; T; torsion; and F; is interaction force constants, Sym; symbols, ^b units in N/m for stretching, Nm/rad² for bending (H & P) and N²m/rad for stretch/Bend interactions,

^cReferences for the transferred force constants, * refined force constants.

Effect of Different Mineral Filler Ratios on Viscosity in Slurry Seal Mixtures

Bekir Aktaş^{ID}*, Şevket Aslan^{ID}*1,

¹Erciyes University, Faculty of Engineering, Department of Civil Engineering, KAYSERİ

(Alınış / Received: 08.07.2020, Kabul / Accepted: 14.04.2022, Online Yayınlanma / Published Online: 30.04.2022)

Keywords

Slurry seal,
Microsurfacing,
Viscosity

Abstract: Slurry seal and Microsurfacing are two of the most significant applications of pavement preservation methods on highway surfaces. The slurry seal mixtures consist of aggregate, bitumen emulsion, water, mineral filler (cement etc.), and some additives. The appropriate amounts of these materials play an important role in viscosity. In this study, laboratory research was performed to understand the viscosity changing in slurry seal samples according to Standard Test Method for Viscosity Determination of Asphalt (ASTM D 4402-15 2015), which is usually used in determining the bitumen properties. Considering the first 1 hour period, the viscosity values of the samples with 1%, 2%, and 3% cement additions are approximately 9 Pa.s, 18 Pa.s, and 38 Pa.s, respectively. Also, the results indicate that the slurry seal samples prepared with different mineral filler ratio have different viscosity values in the long term.

Harç Tipi Kaplamalardaki Farklı Mineral Filler Oranlarının Viskozite Üzerine Etkisi

Anahtar Kelimeler

Harç Tipi Kaplama,
Mikro yüzeyleme,
Viskozite

Öz: Harç tipi kaplamalar, yol kaplama yüzeylerinde kullanılan koruma yöntemlerinin en önemli uygulamalarından biridir. Harç tipi kaplamalar, agrega, bitüm emülsiyonu, su, mineral filler (çimento vb.) ve bazı katkı malzemelerinden oluşur. Bu malzemelerin oranları viskozite parametresinde önemli bir rol oynar. Bu çalışmada, normalde bitümün özellikleri için kullanılan Standard Test Method for Viscosity Determination of Asphalt (ASTM D 4402-15 2015) yöntemi kullanılarak harç tipi kaplama numunelerindeki viskozite değişimi üzerine laboratuvar araştırması yapılmıştır. İlk 1 saatlik periyot dikkate alındığında %1, %2 ve %3 çimento katkılı numunelerin viskozite değerleri sırasıyla yaklaşık 9 Pa.s, 18 Pa.s ve 38 Pa.s'dir. Ayrıca sonuçlar, farklı filler oranları ile hazırlanan harç tipi kaplama numunelerinin uzun vadede farklı viskozite değerlerine sahip olduğunu göstermektedir.

1. Introduction

Slurry seal is one of the rehabilitation methods for road pavement surfaces. The mixture of slurry consists of well-proportioned fine aggregate, water, mineral filler, and emulsified asphalt. The appropriate dosage forms a creamy, homogeneous, and liquid mixture that can be applied in thin layers. Due to its fluidity, it can penetrate cracks and cavities [1]. Since the 1950s, slurry seals have been used in the prevention and maintenance of pavement surfaces preventing surface deterioration caused by oxidation of asphalt, loss of matrix and abrasion at room temperature, slurry seals are applied to the existing asphalt surface at a thickness of fewer than 10 millimeters. When the slurry seal is applied to the existing road surface, water in emulsion evaporates and a form of a thin and dense grade of the bituminous mixture remain. The water evaporates over time, leaving behind a structure whose surface properties are similar to those of hot asphalt concrete (HMA). Generally, slurry seals are applied to low-traffic

*Corresponding Author, email: sevketaslan@erciyes.edu.tr

roads while microsurfacing was developed as a "high performance" slurry seal that can be applied in multilayers, filling ruts and improving the surface properties of a high traffic volume. The combination of high-quality materials such as cationic emulsions modified with polymers, innovated emulsifiers, and well-graded fine aggregates play an important role in micro-surfacing [2-15].

To design a good structure of slurry seal, the combination of the materials must be selected properly. If there is too much water, a segregation problem will occur. Also, an excess amount of water will result in a low-quality transverse joint [16]. Moreover, the aggregate physical characteristics play an important role in slurry seal performance. For this reason, the origin of aggregate, shape, texture, age and reactivity, cleanliness, soundness, and abrasion resistance must be controlled before application. Also, the quality and quantity of the aggregate are critical since aggregate constitutes approximately 94% by weight of the slurry mixture. The aggregate should be a crushed stone such as basalt, steel slag, high-quality limestone. In addition, the aggregate must be 100% crushed and be densely graded to meet the requirements of one of the gradations of specifications. This aggregate gradation is used to fill surface voids, address surface distresses, seal, and provide a durable wearing surface. In general, in the production of slurry seal, Conventional Portland cement is used as mineral filler [17]. The focus of this study was to investigate the viscosity characteristics of slurry seal mixtures manufactured with different amounts of portland cement. Moreover, in this study, the rotational viscometer, which is originally used to determine the properties of bitumen, was used to determine the properties of slurry seal mixtures.

2. Materials

To produce the samples, different types of materials were used. These materials are suitable materials that are also widely used in slurry seal production. In this section, the materials used for slurry seal samples were described.

2.1. Aggregates

In this study, basalt aggregates received from Tuzhisar quarry in Kayseri, Turkey were used. The general fraction of the aggregates in the quarry was 0-5 mm and 5-9.5 mm. Aggregates were washed using #200 sieve (0.075 mm) and divided into various fractions to arrange slurry seal gradation. In addition, portland cement was used as filler in the mixture. The properties of aggregates are shown in Table 1.

Table 1. Physical Properties of Aggregates.

Test	Requirements	Filler	Fine Aggregate	Course Aggregate	Standard
Bulk Specific Gravity (g/cm ³)			2.738	2.775	ASTM C 854
Apparent Specific Gravity (g/cm ³)		2.750	2.850	2.856	ASTM C 854
Water Absorption (%)			1.43	1.04	
Los Angeles Abrasion Test (%)	≤30		14.02	14.02	AASHTO T - 96
Na ₂ SO ₄ Sulfate Soundness Test (%)	≤14		0.02		ASTM C - 88

2.2. Water and Emulsion

Slurry seals consist of aggregates, mineral fillers, water, and emulsion. In this study, tap water and C65B9-4 type emulsion were used. Properties of emulsion are shown in Table 2.

Table 2. Physical Properties of Emulsion.

Properties		Standard
Saybolt Furol sec. viscosity @ 25°C	24	ASTM D 7496
Residual Asphalt Content (%)	65	ASTM D 7497
Emulsion Type	Cationic	
Bitumen Penetration Grade	B 70/100	ASTM D5
pH Value	2.5	

3. Experimental Program

In order to analyze the viscosity characteristics of slurry seal mixtures, a rotational viscosity test (ASTM D 4402-15 2015) was conducted.

3.1 Viscosity Test

The rotational viscosity test aims to determine the torque effect of the selected spindle inside the liquid materials [18]. The results of torque values give information about the consistency and fluidity characteristics of the tested material. If the consistency of the material is high and flowing, the viscosity value is low. The rotational viscosity test is used in many sectors. In the highway sector, it is generally used to determine the viscosity of the bitumen material under the influence of temperature change. In this study, time-dependent viscosity changes of the cement added aggregate mixtures of slurry samples were investigated at room temperature. The viscosity values were recorded every minute by testing with spindle number 07 at 10 rpm speed. Figure 1 shows a picture of slurry during the viscosity test.

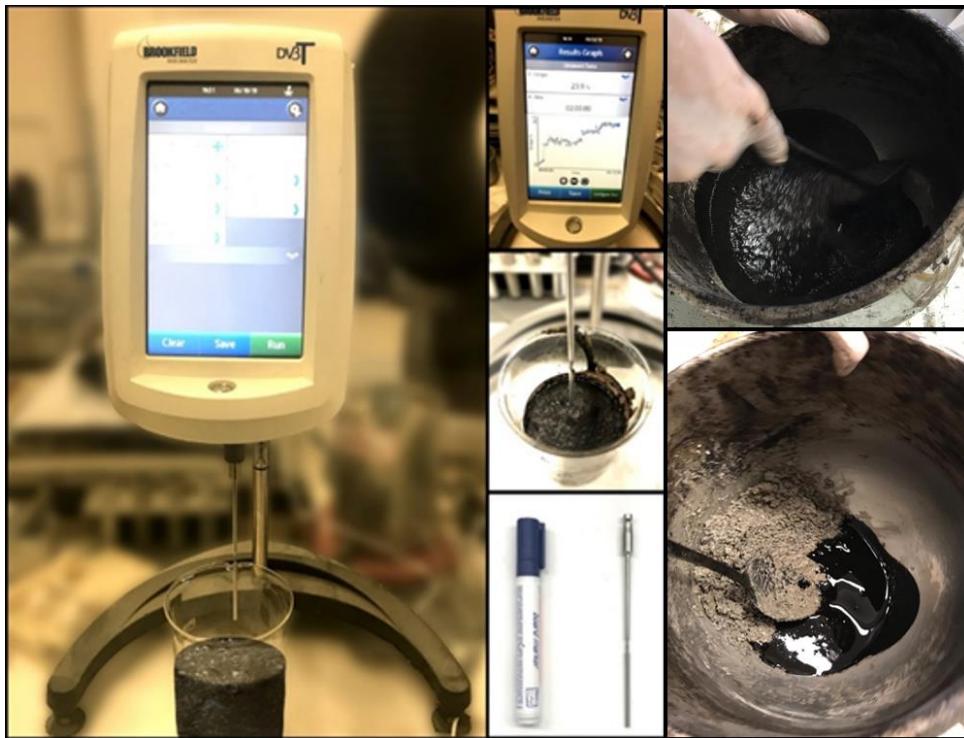


Figure 1. Sample preparation and viscosity test.

3.2 Mix Design

For slurry seal samples fabrication, the average of the lower and upper limits of the Type II gradation was used. The gradation curve of Type II according to the Turkish General Directorate of Highways was considered in determining the aggregate gradation. The selected aggregate gradation curve of the slurry seal mixtures is shown in Figure 2. The emulsion ratio and water ratio were selected as 17 % and 12 % respectively considering the suggested limits of ISSA A105. The combinations with aggregate type, aggregate gradation, emulsion, and water ratio are the same but the cement ratio varying between 1%, 2%, and 3% is used. Samples were kept at room temperature in a closed drawer to be removed from the effects of wind and temperature, and the results were compared by examining the cure changes depending on the time.

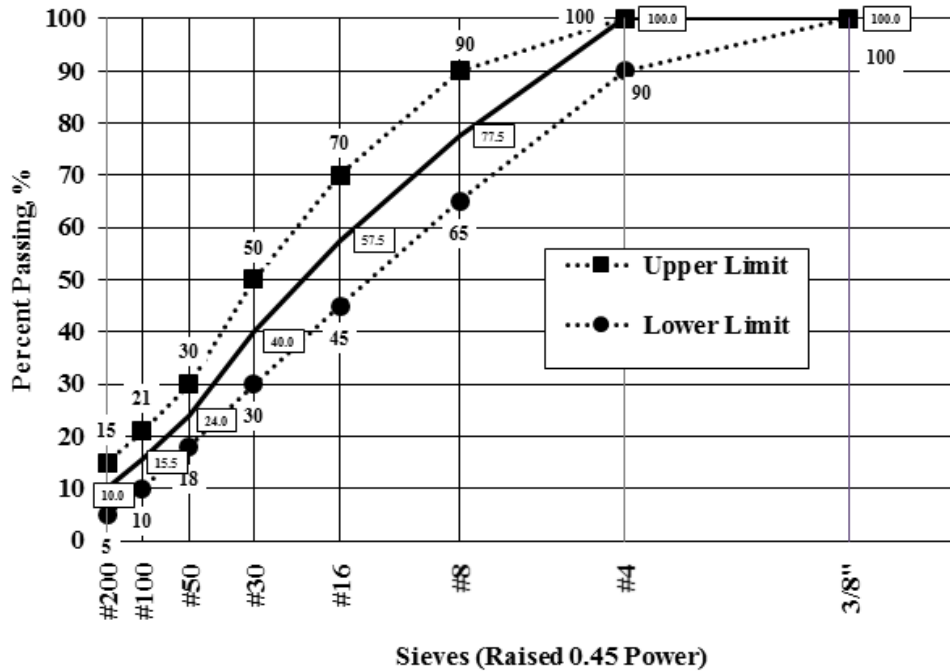


Figure 2. Slurry Seal Type II Design Limits and Gradation Curve

3.3 Viscosity Test Results

The results of rotational viscosity values of the samples with 1%, 2%, and 3% of cement additives can be seen in Figure 3. The test was conducted on the samples containing aggregates, emulsion, water and mineral filler. Due to the structure of the mixtures, during the rotation, sometimes the viscosity values may increase or decrease rapidly. This is because of the possible contact of the spindle of the device with large-size aggregates during its rotation. Therefore, the results were interpreted from a larger perspective rather than focusing on the results from a narrower perspective. Consequently, in general, the viscosity results increase as the amount of filler increases.

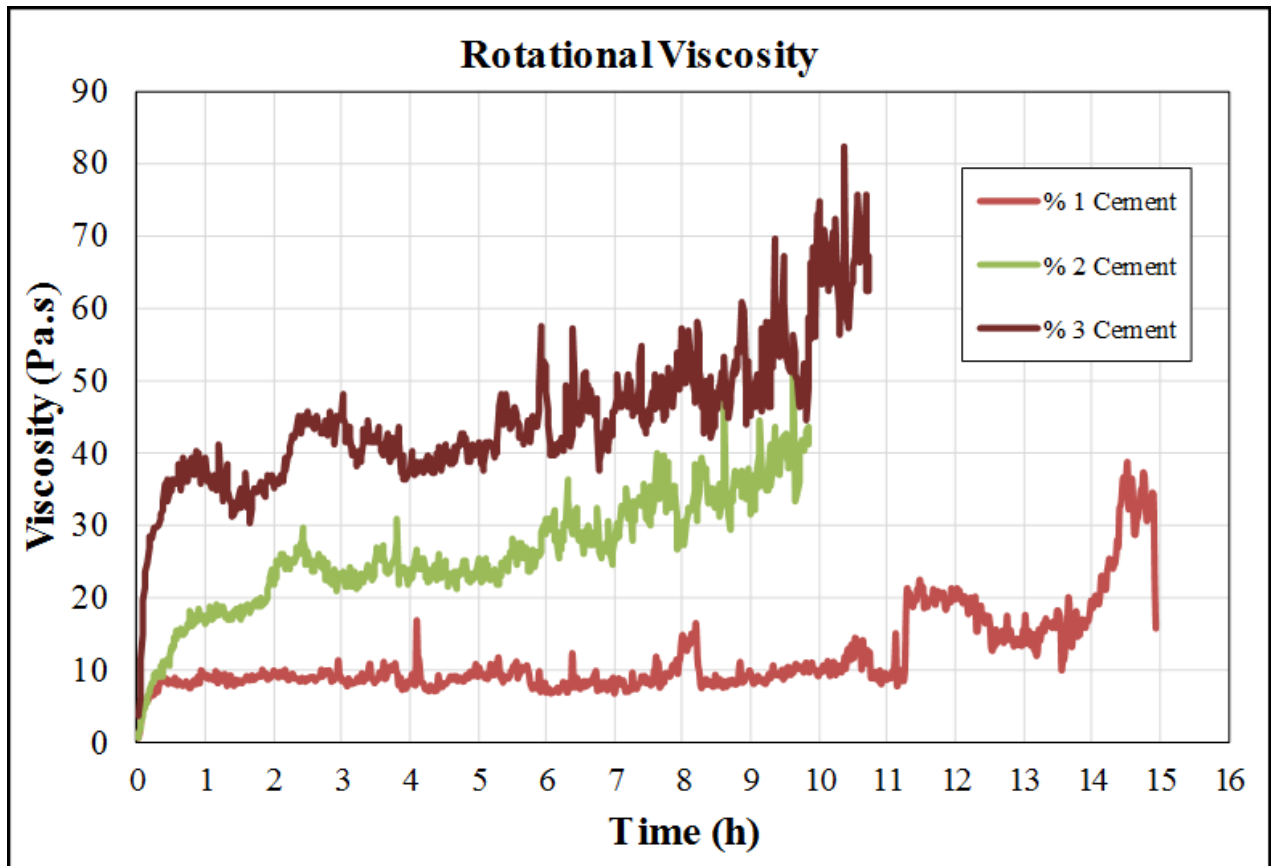


Figure 3. Viscosity test results of the slurry seal samples

Short-term viscosity values obtained from slurry seal samples differ within the first hour. While a rapid increase in the viscosity value of the 3% filler added sample is observed in a short time, this increase is slower in the samples with 2% and 1% filler added samples. Considering the first 1 hour period, the viscosity values of the samples with 1%, 2%, and 3% cement additions are approximately 9 Pa.s, 18 Pa.s, and 38 Pa.s, respectively. These values remain constant for a certain period of time and then increase again. Considering the periods, the viscosity values increase in the long term.

The reason why these results are different is that the cement added to the mixture as fillers react chemically with the water existing in the bitumen emulsion and harden the mixture. With the hardening, the viscosity value of the mixture increases over time. When the viscosity values of the mixtures are examined at the same moment, it is seen that the mixtures with a higher cement ratio yield higher viscosity values.

4. Conclusion and Discussion

The consistency of slurry seals is one of the most significant properties and it plays a vital role in the performance of the slurry seal production. To develop a better application of slurry seals, the consistency characteristics must be examined at the design phase. A small change in the percentages of the materials or/and gradation may cause big problems, which can be difficult to fix. In this research, the consistency values of slurry seal mixtures, which contain different amounts of filler, were compared according to ASTM D 4402. The amount of filler has a direct effect on the viscosity values of the slurry seal. Especially in the first hour after the fabrication, a rapid increase in the viscosity value of the 3% filler added sample is observed. This increase is slower in the samples with 2% and 1% filler added samples. Considering the first 1 hour period, the viscosity values of the samples with 1%, 2%, and 3% cement additions are approximately 9 Pa.s, 18 Pa.s, and 38 Pa.s, respectively. Consequently, the different amounts of filler in the slurry seal mixtures yield different viscosity values. As the filler ratio increase, the higher viscosity values are observed at the same time of different mixtures. Therefore, the effect of filler in the slurry seal mixtures can be easily determined by considering the rotational viscometer test results.

Acknowledgment

This study was supported by the Scientific Research Projects Coordination Department of Erciyes University (Project Number: FBA-2018-7907). The authors of this study express their gratitude to ERÜ/BAP for sponsoring the project.

References

- [1] Bhargava, N., Siddagangaiah, A. K., Ryntathieng, T. L. 2021. Sustainable Development with Microsurfacing: A Review. *Journal of Testing and Evaluation*, 49(2), 1-14.
- [2] Gransberg, D. 2010. *Synthesis of Microsurfacing*, NCHRP, USA, 411 p.
- [3] Aslan, Ş., Aktaş, B. 2018. Determining the Consistency Values of Slurry Seal Mixtures Having Different Amounts of Water, Emulsion and Mineral Filler. 13th International Congress on Advances in Civil Engineering, 12-14 September, İzmir, 1-6.
- [4] Issa. 2010a. Recommended Performance Guideline For Emulsified Asphalt Slurry Seal A105. *International Slurry Surfacing Association*, 2010(1), 1-15.
- [5] Bhargava, N., Bright S. W. L., Teiborlang L. R., Anjan, K. S. 2019. Laboratory Investigation on the Effect of Emulsion Type and Additive on Microsurfacing Mix. *Advances In Civil Engineering Materials*, 8(1), 235–47.
- [6] Singgih, C., Handayani, D., Setyawan, A. 2016. Assessing The Durability of Polymer Modified Asphalt Emulsions Slurry Seal. *Journal of Physics*, 755(1), 1-11.
- [7] Caltrans. 2010. *Slurry Seal / Micro-Surface Mix Design Procedure Contract 65A0151 Phase II Report*. California Department of Transportation, 2010(1).
- [8] Fakhri, M., Hossein, A. A., Soroush, N. A. 2016. Experimental Evaluation of Cement Replacement Fillers on the Performance of Slurry Seal. *Earth and Environmental Science*, 44(5).
- [9] Johannes, P. T. 2014. *Development of an Improved Mixture Design Framework for Slurry Seals and Micro-Surfacing Treatments*. Wisconsin University, Doctoral Thesis, Wisconsin, USA.
- [10] Oikonomou, N., Eskioglou, P. 2007. Alternative Fillers for Use in Slurry Seal. *Global Nest Journal* 9(2), 182–86.
- [11] Saghafi, M., Nader, T., Soheil, N. 2019. Performance Evaluation of Slurry Seals Containing Reclaimed Asphalt Pavement. *Transportation Research Record* 2673(1), 358–68.
- [12] Bhargava, N., Anjan K. S., Teiborlang L. R. 2020. State of the Art Review on Design and Performance of Microsurfacing. *Road Materials and Pavement Design*, 21(8), 2091–2125.
- [13] Esfahani, M. A., Alireza, K. 2020. Effect of Type and Quantity of Emulsifier in Bitumen Polymer Emulsion on Microsurfacing Performance. *International Journal of Pavement Engineering*, 23(4), 957-971.
- [14] Robati, M. 2014. *Evaluation and Improvement of Micro-Surfacing Mix Design Method and Modelling of Asphalt Emulsion Mastic in Terms of Filler-Emulsion Interaction*. École de Technologie Supérieure Université du Québec, Doctoral Thesis, Canada.
- [15] Shafaghat, L. M., Mahmoud, N. 2016. Laboratory Investigation of Materials Type Effects on the Microsurfacing Mixture. *Civil Engineering Journal* 2(3), 86–94.
- [16] Broughton, B., Lee, S. J., Kim, Y. J. 2012. 30 Years of Microsurfacing: A Review. *ISRN Civil Engineering*, 2012(1).
- [17] Patel, N., Gujar, R. 2017. Evaluation of Performance of High Calcium Fly Ash as a Mineral Filler in Mix Design of Microsurfacing of Road Pavement. *Civil Engineering and Urban Planning: An International Journal (CIVEJ)* 4 (2), 49–58.
- [18] Astm. 2015. Standard Test Method for Viscosity Determination of Asphalt at Elevated Temperatures Using a Rotational Viscometer. *American Society of Testing and Materials*, 2015(1), 1-12.

Farklı Zaman Serisi Modelleri İçin Önkestirim Performanslarının Karşılaştırılması: Bitcoin Örneği

Nefise FERMANCI¹, Sinan SARAÇLI^{1*}

¹ Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi İstatistik Bölümü, AFYONKARAHİSAR

(Alınış / Received: 18.11.2021, Kabul / Accepted: 20.04.2022, Online Yayınlanma / Published Online: 30.04.2022)

Anahtar Kelimeler

Zaman Serileri, ARIMA, YSA, ATA Metodu, Kripto Para

Öz: Bu çalışmada saatlik ve günlük Bitcoin kripto para birimine ait veri seti kullanılarak, zaman serileri analizinde son yıllarda önemi gittikçe artan Bütünleşik Otoregresif Hareketli Ortalama (ARIMA), Yapay Sinir Ağları (YSA) ve ATA metotları yardımı ile önkestirimler yapılarak elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. Gerçek değerlere en yakın sonuç veren modeli belirlemede Hata Kareler Ortalaması (HKO) değerleri dikkate alınarak modeller karşılaştırılmıştır.

Yapılan analiz sonuçlarında sırası ile ATA, YSA ve ARIMA modellerden elde edilen sonuçların gerçeğe en yakın ve bu metotlara ait HKO değerlerinin sırası ile en küçük olduğu gözlemlenmiştir. Çalışmadan elde edilen ayrıntılı sonuçlar ilgili şekil ve çizelgelerde verilmiştir.

Comparison of Forecasting Performances for Different Time Series Models: Bitcoin Sample

Keywords

Time series, ARIMA, YSA, ATA Method, Cryptocurrency

Abstract: In this study, using dataset of hourly Bitcoin cryptocurrency, forecasting values are obtained with the help of Integrated Autoregressive Moving Average (ARIMA), Artificial Neural Networks (ANN) and ATA methods, which have become increasingly important in time series analysis in recent years. results were compared. In determining the model that gives the closest result to the real values, the mean squares of error (MSE) values are taken into account, and the models are compared.

In the analysis results, it was observed that the results obtained from the ATA, ANN and ARIMA models were the closest to the actual and the MSE values of these methods were the smallest, respectively. Detailed results obtained from the study are given in the relevant figures and tables.

1. Giriş

Kripto para birimi, güvenlik için kriptografi kullanan dijital ya da sanal bir para birimidir. Kripto paranın özüne girmeden önce paranın tanımını anlamak gerekir. Ekonomistlerin çoğu, parayı bir değiş tokuş aracı, muhasebe birimi ve değer deposu olarak tanımlamaktadır. Paranın değerli olabilmesi için; yeterince insan paraya sahip olmalı, satıcılar bunu bir ödeme şekli olarak kabul etmeli ve toplum paranın değerli olduğuna ve gelecekte de değerli kalacağına güvenmelidir gibi özelliklere sahip olması gerekir. Eski zamanlarda da eşyaların takas edilmesi alışverişin doğasını oluşturmuştur. Daha sonralarda ise sırasıyla nakit para ve kredi kartları devreye girdi, böylece paranın tanımı ve daha da önemlisi paranın güven modeli değişmiştir. Paradaki bir diğer önemli değişiklik ise işlem kolaylığı olmuştur. Altın külçelerini bir ülkeden diğer ülkelere taşıma zorluğu nakit icadının ana sebeplerinden birisi olmuştur. Daha sonraları farklı ihtiyaçlar çıkınca ve insanlar tembelleşince kredi kartları icat edilmiştir. Ancak kredi kartları hükümetin kontrolündeki parayı taşımaktadır. Dünya ülkeleri birbiriyle daha bağlantılı hale geldikçe ve insanların çıkarlarını en iyi şekilde düşünen ya da düşünmeyen

*İlgili Yazar, email: ssaracli@aku.edu.tr

otoritelerle daha fazla ilgilendikçe kripto para birimleri insanlar için değerli bir alternatif haline gelmiştir. Kriptografi kullanımı ile oluşan güvenlik özelliğinden dolayı kripto para biriminin sahtesini yapmak zordur. Bir kripto paranın tanımlayıcı özelliği ve tartışmasız en büyüleyici yanı, herhangi bir merkezi otorite tarafından çıkarılmamış olmasıdır. Bu da kripto parayı devlet müdahalesine veya manipülasyona karşı teorik olarak bağımsız kılmaktadır [1-3].

Bitcoin 2009 yılında açık kaynak kodlu olarak piyasaya çıkan ilk kripto para birimidir. Kaynak kodu açık olduğu için günümüzde mevcut Bitcoin' in orijinali ile uyumlu binlerce çeşidi vardır. Bu çeşitlerine alternatif dijital para birimleri anlamına gelen alt coin denilmektedir [3, 4].

Zaman serisi, yıllık, aylık, haftalık, günlük, saatlik gibi eşit aralıklı zaman dilimleri içinde toplanan gözlemlerin sıralanmasıyla oluşur. Zaman serileri ekonomi, mühendislik, meteoroloji, işletme, deniz bilimi, jeofizik, sağlık, eğitim vb. gibi alanlarda; firmaların harcamaları, satış ve alış rakamları, ihracat, ithalat miktarları, hisse senedi fiyatları, nüfus ölçümleri, hava sıcaklığı değerleri gibi farklı yapılar, birçok zaman serisi türleri ortaya çıkar. Mühendislikte ve ekonomide çok karşılaşılmakla beraber özellikle istatistik alanında zaman serisi analiz yöntemleri önemli bir alanı oluşturmaktadır [5].

Bu çalışmada Bitcoin, kripto para birimi için saatlik verilerle ait zaman serileri analizi yardımı ile (Trend Analizi, ARIMA Modelleri- Box Jenkins Metodolojisi, Artificial Neural Network (Yapay Sinir Ağları (YSA), ATA Forecasting) modellenerek gelecek dönem tahminlerinin yapılmış olup, ARIMA, YSA ve ATA yöntemlerinin karşılaştırılması amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Metot

Çalışmada kullanılmak üzere Bitcoin kripto para birimlerine ait Aralık 2020-Mart 2021 tarihleri arasındaki 3 aylık dönemi kapsayacak şekilde derlenen 2126 saatlik kapanış değerlerini içeren veri seti ile çalışılmıştır. İlgili veri seti tradingview.com sitesi üzerinden derlenmiş olup, para birimi dolar olarak ele alınmıştır. Literatürde önkestirim amaçlı kullanılan pek çok zaman serisi yöntemi mevcut olmakla beraber bu çalışmada ARIMA, YSA ve ATA metotlarından yararlanılmıştır. Uygun ARIMA, YSA ve ATA modelleri elde edildikten sonra modellerin karşılaştırılmasında HKO kriterinden yararlanılmıştır. Veri setlerinin analizlerde Eviews, MATLAB ve R Studio programlarından yararlanılmış olup R studio programında ATA metodu için geliştirilen ATAForecasting paketinden yararlanılmıştır.

Zaman serileri bir stokastik süreçtir. Durağanlık ise bu stokastik süreç ile ilgili önemli bir kavramdır. Stokastik süreç olarak bir zaman serisinin bütün özellikleri; ortalaması, varyansı, kovaryansı, ve daha yüksek dereceden momentlerinde zamana göre sistematik bir değişim mevcut değilse ya da seri dönemsel değişimlerden arınmışsa, seri durağan zaman serisi denilmektedir ve bu durum da “durağanlık” olarak adlandırılmaktadır [6, 7].

Pratikte ortaya çıktıkları şekliyle birçok zaman serisi durağan değildir. Örneğin, birçok ülkenin ekonomisi gelişiyor ve büyüyor. Bu nedenle tipik ekonomik göstergeler zaman içinde bir eğilim gösterecektir. Bu eğilim ortalamada, varyansta veya her ikisinde de olabilir. Bu tür durağan olmayan zaman serileri bazen evrimsel olarak adlandırılır. Zaman serileri analizinin pratiğinin büyük bir kısmı, durağan bir zaman serisinde gelişen bir zaman serisinin dönüşümü ile bağlantılıdır [8].

Otokorelasyon fonksiyonu, analiz edilecek seri için uygun olabilecek model veya modellerin belirlenmesinde ve seçiminde kullanılan önemli analiz araçlarından birisidir. Otokorelasyon aynı değişkenin farklı zaman aralıklarında aldığı değerlerin ilişkisinin derecesini belirler. Zamana göre art arda elde edilmiş gözlem kümesinde farklı zaman aralıklarına sahip gözlemler arasındaki ilişkinin derecesinin ölçülmesinde kullanılan katsayıya “otokorelasyon katsayısı” denir ve $\rho(k)$ ile gösterilir. Farklı değerdeki k gecikmeleri $k = 0, 1, 2, \dots, n$ için hesaplanan $\{\rho(k)\}$ ları k gecikmelerine bağlayan fonksiyona “otokorelasyon fonksiyonu” denir [6, 9]. Otokorelasyon fonksiyonu zaman serisindeki iki nokta arasındaki ilişkiyi incelemektedir. Kısmi otokorelasyon fonksiyonu ise, diğer zaman gecikmelerinin etkisini arındırarak, X_t ve X_{t-k} arasındaki ilişkinin derecesini ölçmektedir [10].

2.1. Box–Jenkins metodolojisi (B.J)

Box ve Jenkins tarafından 1970 yılında durağanlık şartını sağlamış tek değişkenli zaman serilerinin analiz süreci için geliştirilmiş ve önkestirim metodolojisinde ARIMA (otoregresif bütünleşik hareketli ortalama, autoregressive integrated moving average) modeli olarak da isimlendirilen bir yöntemdir. Durağan halde bulunan zaman serilerinin önkestirim edilmesinde en sık kullanılan ve en uygun olan yöntem Box-Jenkins metodudur [11].

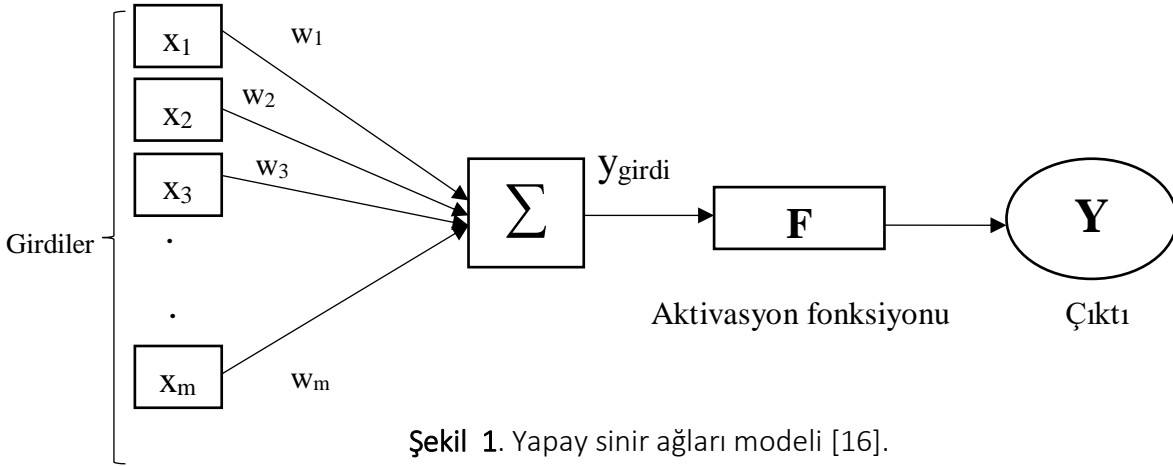
Bu yöntemin önemli varsayımları arasında eşit zaman aralıklarıyla gözlenen değerlerin oluşturduğu serinin kesikli ve durağan olması yer almaktadır. Otokoregresif (autoregressive (AR)) modelleri ve hareketli ortalama (moving average (MA))

modelleri ve bunların birleşimi olan otoregresif hareketli ortalama (autoregressive moving average ARMA) modelleri durağan süreçlere uygulanmaktadır. ARIMA modelleri durağan olmayan süreçlere uygulanan modellerdir [12].

2.2 Yapay sinir ağları (YSA)

Yapay sinir ağları, insanların beyin yapısını modelleyerek elde ettiği örnekleri kullanarak olayları öğrenen, bu olaylara tepkiler üreten bilgisayar sistemleridir. Beynin öğrenmek, ilişkilendirmek, gruplandırmak gibi işlevsel özelliklerine benzer şekilde; pek çok alanda başarılı bir şekilde uygulanabilmektedir. Örneklerden elde edilenler dahilinde kendi deneyimlerini oluşturarak sonrasında, benzer konular hakkında benzer sonuca ulaşabilirler. Yapay sinir ağları birbirine hiyerarşik olarak bağlı ve paralel olarak çalışabilen, süreç elemanları da denilen yapay hücrelerden oluşmuştur. Bu hücrelerin birbirlerine bağlandıkları ve her bağlantının bir değerinin olduğu kabul edilmektedir. Süreç elemanlarının birbirleri ile bağlanmaları sonucu oluşan ağa yapay sinir ağı adı verilmektedir [13]. YSA günümüzde istatistik, işletme, tıp, teknoloji, biyoloji, otomotiv, finans ve bankacılık, ekonomi ve mühendislik gibi pek çok alanda ve konuda karşımıza çıkmaktadır [14].

Şekil 1’de verilen ağ modelinde her bir girdi x_i ($i: 1,2, \dots, m$), w_i ($i: 1,2, \dots, m$) faktörü ile ağırlıklandırılmıştır. Her bir girdi birimi, ağırlıkları çarpılarak girdilerin toplamı hesaplanmaktadır. Bu hesaplama sonucunda elde edilen y_{girdi} F aktivasyon fonksiyonunda işlenerek çıktı olan Y ’nin elde edilmesini sağlar. Bu şekilde birçok girdi kullanılarak tek bir çıktı elde edilmiş olur.



Şekil 1. Yapay sinir ağları modeli [16].

Transfer fonksiyonu da denilen aktivasyon fonksiyonu, hücreye gelen net girdiyi ağırlıklar ile işleyerek hücrenin bu girdiyeye karşılık gelen net çıktısını belirler. Bu fonksiyon performansa etki edeceğinden doğru seçilmelidir. Transfer fonksiyonu olarak çıktıyı hesaplamada farklı formüller kullanılmaktadır [16, 17]. YSA yaklaşımında kullanılan bir algoritma olan Levenberg-Marquardt (LM) algoritması en yaygın kullanılan optimizasyon algoritmasıdır. Çok çeşitli problemlerde basit gradyan iniş ve diğer eşlenik gradyan yöntemlerinden daha iyi performans gösterir. LM algoritması geleneksel gradyan iniş ve Gauss-Newton yinelemesinin bir karışımıdır [18].

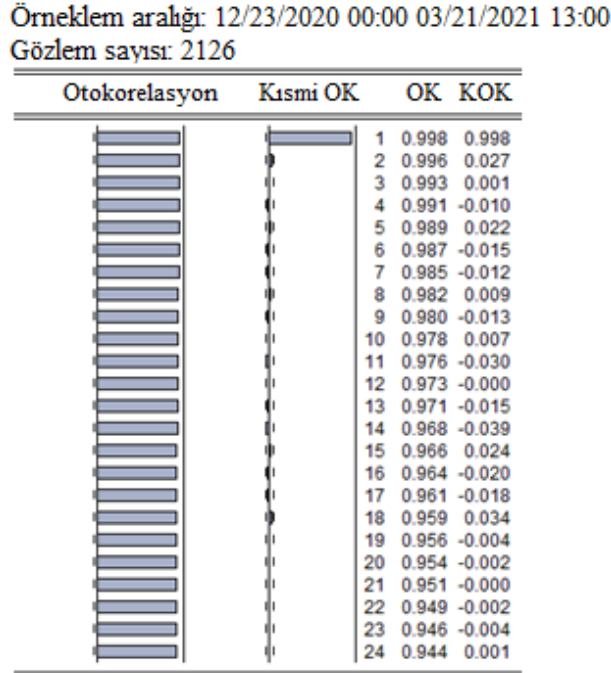
2.3 ATA Metot

Tek değişkenli zaman serileri için, modelleme ve önkestirim sürecine çok sayıda zaman serisi dahil edildiğinde, doğru ve sağlam önkestirim yöntemlerinin geliştirilmesi çok önemlidir. Model seçim algoritmalarının avantajlarına rağmen, doğru kestirim yöntemlerine hala ihtiyaç vardır. Önkestirim rekabeti, yüksek performanslı yöntemleri belirleme hedefiyle, çok sayıda zaman serisinin önkestirimine doğru ilerlemede önemli bir rol oynamıştır. ATA yöntemi, basitliği, kolay etkinlik sağlaması ve şaşırtıcı derecede iyi performansı ile büyük ilgi çekmiştir. ATA yöntemi mevsimsel olmayan ya da mevsimsizleştirilmenin çarpımsal klasik ayrıştırma yoluyla gerçekleştirildiği zaman serilerine uygulanabilir [19].

Üstel düzeltme (exponential smoothing (ES)), zaman serileri literatüründe en başarılı önkestirim yöntemlerinden birisi olarak duyurulsa ve basitliği nedeniyle pratikte yaygın olarak kullanılsa da doğruluğu takip edilen başlatma ve optimizasyon prosedürlerinden etkilenebilir. Ayrıca ağırlıklandırma şeması yakından incelendiğinde açıkça görülebilen bazı temel sorunlardan mustarıptir. Üstel düzeltme, geçmiş verilere ağırlık atarken önkestirime katkıda bulunabilecek veri noktalarının miktarını hesaba katamaz. ATA, düzeltmeye alternatif bir önkestirim yöntemi olarak önerilmiştir ve deneysel veriler üzerinde doğruluklar karşılaştırıldığında ES’ten daha iyi performans gösterdiği gösterilmiştir [20].

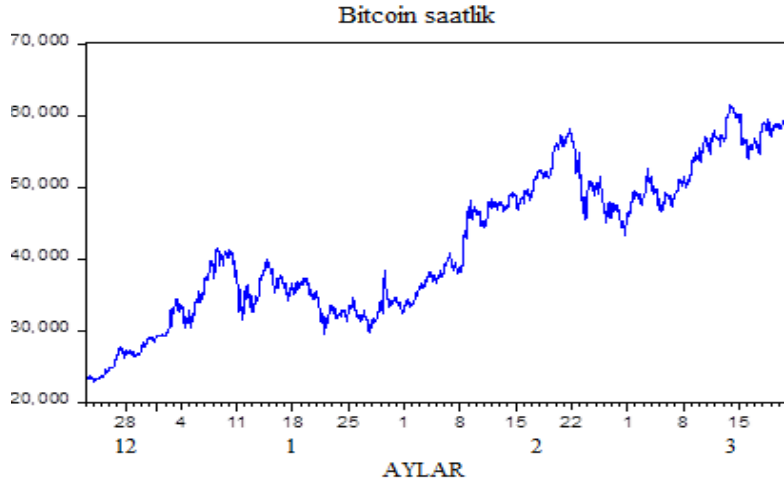
3. Bulgular

İlk olarak ARIMA modelleri için elde edilen sonuçlar ve bu sonuçlara ilişkin yorumlar aşağıda verilmektedir.



Şekil 2. Saatlik Bitcoin verisine ait korelogram

Şekil 2’de gösterilen ve saatlik Bitcoin verileri için incelenen korelogram grafiğinden yola çıkarak otokorelasyonun sifıra doğru hızlı bir şekilde değil de yavaş yavaş azalması ve değerlerin eşik değer dışında yoğunluk göstermesi serinin durağan olmadığını göstermektedir. Bunun daha net anlaşılabilmesi için serinin zaman serisi grafiği çizdirilir.



Şekil 3. Saatlik Bitcoin verisine ait zaman serisi grafiği

Serinin Şekil 3’te gösterilen grafiğine bakıldığında da serinin artan bir trende sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca bu grafikte veri belirli bir ortalama etrafında dağılım eğilimi göstermediği için verinin durağan olmadığı çıkarımı yapılmaktadır. Gelecek dönem önkestirimi yapılmadan önce seri durağan hale getirilmelidir. Durağanlığı belirlemek için Augmented Dickey-Fuller (ADF) testi kullanılmıştır.

Tablo 1. Saatlik Bitcoin verisine ait ADF test istatistik sonucu

	t-istatistiği	p-değeri
ADF test istatistiği	-2.71	0.2324
Anlamlılık seviyesi	%1	-3.96
	%5	-3.41
	%10	-3.12

$H_0: \delta = 0$ Seri durağan değildir.
 $H_1: \delta < 0$ Seri durağandır.

Tablo 1'e göre p-değeri=0.2324>0.05'tir. Bu durumda H_0 hipotezi reddedilemez ve serinin istatistiksel olarak %95 güvenilirlikte durağan olmadığı çıkarımı yapılır. Serinin durağan hale gelebilmesi için fark işlemi uygulanmalıdır.

Tablo 2. Birinci dereceden farkı alınmış saatlik Bitcoin verisinin ADF test istatistik sonucu

		t-istatistiği	p-değeri
ADF test istatistiği		-48.18	0.0000
Anlamlılık seviyesi	%1	-3.96	
	%5	-3.41	
	%10	-3.12	

Tablo 2'ye göre p-değeri=0.0000<0.05'tir. Bu durumda H_0 hipotezi reddedilemez ve serinin istatistiksel olarak %95 güvenilirlikte durağan hale geldiği çıkarımı yapılır.

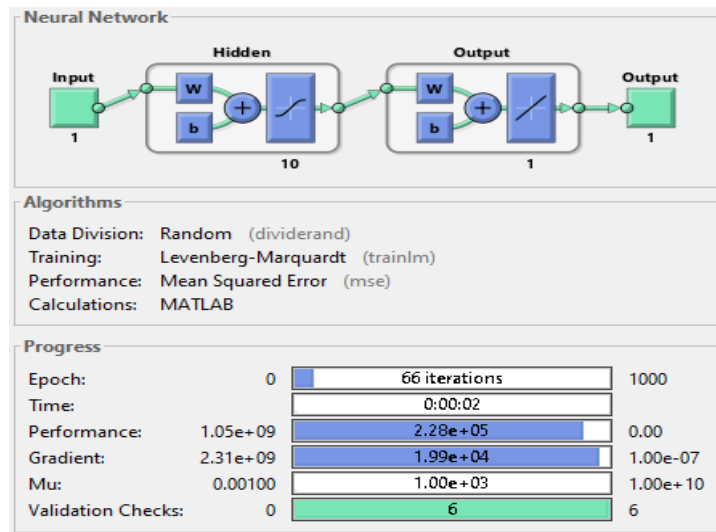
Seride durağanlık sağlandıktan sonra, durağan serinin korelogramı göz önünde bulundurularak olası modeller belirlenir ve olası modeller arasından önkestirim yapmada kullanılacak en uygun model seçilir. Olası modelleri belirlemede otokorelasyon ve kısmi otokorelasyon beraber değerlendirilmelidir. Modelin MA bileşenini belirlemede otokorelasyon, AR bileşenini belirlemede kısmi otokorelasyon kullanılır.

Olası modeller arasından modelde en fazla anlamlı katsayıya sahip, en düşük Akaike Bilgi Kriteri (AIC) ve Schwarz bilgi kriterine (SIC) sahip olan model ile en yüksek R^2 'ye sahip model uygun model olarak seçilir. Bu koşullar altında saatlik Bitcoin verisi için olası modeller arasından analize en uygun model ARIMA (13,1,1) modeli olarak belirlenmiştir. Modele ait bilgiler Tablo 3 ile verilmiştir.

Tablo 3. Saatlik Bitcoin serisine ait ARIMA modeli

Değişken	Katsayı	p-değeri
C	15.47	0.1473
AR(13)	0.07	0.0004
MA(1)	-0.05	0.0071

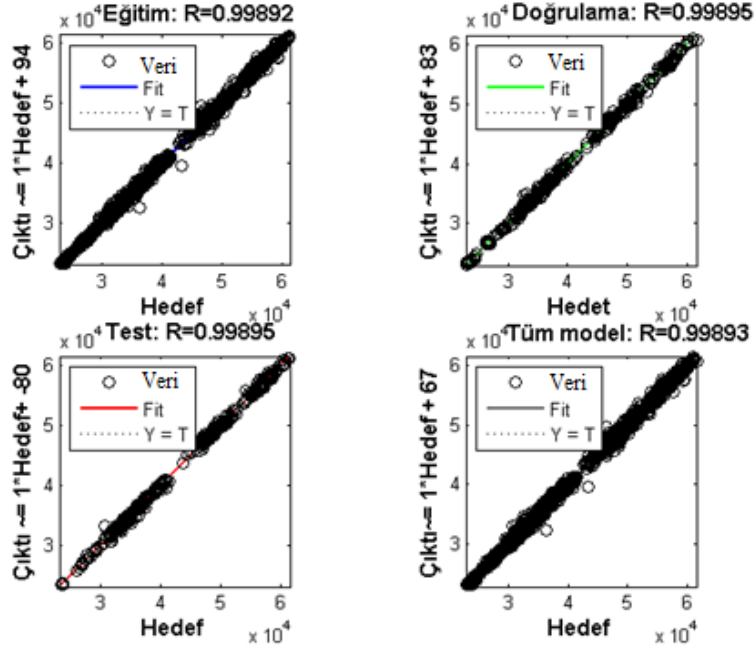
Ele alınan zaman serilerine ait YSA modelleri için elde edilen sonuçlar ve bu sonuçlara ilişkin yorumlar aşağıda verilmektedir.



Şekil 4. Saatlik Bitcoin verisine ait yapay sinir ağları modeli

Şekil 4 Saatlik Bitcoin verisine ait olan Yapay Sinir Ağları (YSA) modelini göstermektedir. Bu modele bakarak algoritmaya ait bilgilere, eğitim süreci bilgilerine ve model performansını değerlendirmede kullanılacak grafiklere ulaşılabilir. Bu bilgilerden yola çıkılarak model ile ilgili ağda eğitim yaparken verilerin rassal olarak alındığı, eğitim

algoritması olarak Levenberg-Marquardt algoritmasının kullanıldığı, model performansını ölçmede hata kareler ortalamasının kullanıldığını (HKO), eğitimin 66 iterasyonda tamamlandığı gibi çıkarımlar yapılabilmektedir. Literatürde birçok eğitim algoritması bulunmaktadır, bu çalışma için Levenberg-Marquardt algoritmasının seçilmesinin sebebi, diğer eğitim algoritmalarına göre daha hızlı sonuçlar üretmesidir.



Şekil 5. Modeldeki gizli katmanda eğitim, doğrulama, test ve tüm model sonuçlarına ait R değerleri

Şekil 5'te modeldeki eğitim, doğrulama ve test veri gruplarının regresyon değerleri yer almaktadır. Burada R değerleri korelasyonu ve modelin öğrenme başarısını göstermektedir. R değerleri 0.95 ve üzeridir. Yüksek olan bu R değerleri 1'e yakın olduğundan, modelde öğrenme işleminin başarılı olduğunu göstermektedir [21].

Tablo 4. Saatlik Bitcoin verileri için kurulan modellere ait HKO değerleri

Model	HKO
ARIMA	1352667.81
YSA	513277.75
ATA	205117.14

Tablo 4 ile verilen sonuçlarda, model belirlemede kullanılan HKO değerleri ARIMA, YSA ve ATA yöntemleri için karşılaştırıldığında, ATA yöntemi hatayı en aza indirerek gerçek değerlere en yakın önkestirim sonuçlarını vermiştir.

Kurulan modelden elde edilen önkestirim değerleri ile gerçek değerler arasındaki uygunluk için; ortalama mutlak hata (Mean Absolute Error (MAE)), HKO (Hata Kareler Ortalaması) ve simetrik ortalama mutlak hata (symmetric Mean Absolute Percentage Error (sMAPE)) gibi ölçütler kullanılan ölçütlerden bazılarıdır [22].

Tablo 5. ATA metot ile kripto para birimleri model belirleme

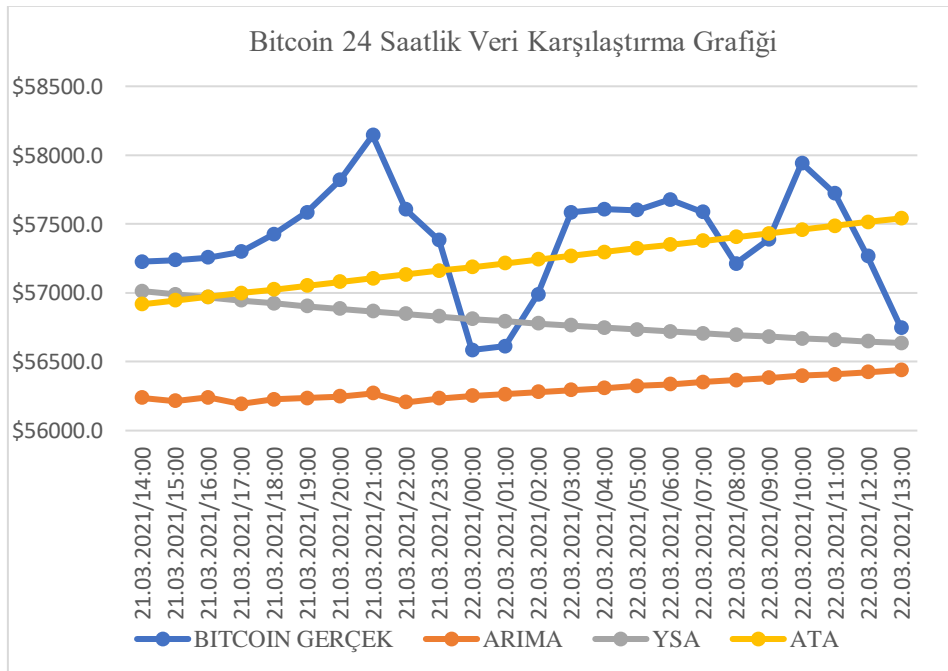
Kripto Para	Model	sMAPE
Bitcoin Günlük	Mevsimsel olmayan	3.05
	Mevsimsel	14.58

Tablo 5'te ATA metodu yardımı ile kripto para birimlerine ait kurulan mevsimsel ve mevsimsel olmayan model belirlemede elde edilen sMAPE değerleri verilmiştir. Bu değerler incelendiğinde, ilgili zaman aralığındaki günlük bitcoin değerlerini ATA metodu ile belirlemede mevsimsel olmayan modelin kullanılmasının uygun olduğu belirlenmiş ve önkestirim değerleri elde edilirken ATA metod içerisinde mevsimsel olmayan modelden yararlanılmıştır.

Tablo 6. Bitcoin için saatlik gerçek ve önkestirim değerleri

ZAMAN	BITCOIN (Gerçek)	(\$)	ARIMA (\$)	YSA (\$)	ATA (\$)
21.03.2021/14:00	57226.70		56237.97	57013.11	56916.74
21.03.2021/15:00	57238.39		56214.40	56989.95	56943.72
21.03.2021/16:00	57255.31		56240.10	56967.45	56970.71
21.03.2021/17:00	57297.08		56193.66	56945.60	56997.72
21.03.2021/18:00	57425.55		56226.28	56924.42	57024.73
21.03.2021/19:00	57583.82		56235.24	56903.89	57051.76
21.03.2021/20:00	57819.01		56247.71	56884.02	57078.80
21.03.2021/21:00	58143.87		56271.55	56864.80	57105.86
21.03.2021/22:00	57604.01		56205.57	56846.22	57132.93
21.03.2021/23:00	57381.79		56232.86	56828.27	57160.01
22.03.2021/00:00	56585.27		56253.00	56810.94	57187.10
22.03.2021/01:00	56611.91		56263.10	56794.23	57214.21
22.03.2021/02:00	56988.52		56279.71	56778.11	57241.32
22.03.2021/03:00	57584.31		56294.43	56762.58	57268.46
22.03.2021/04:00	57606.61		56307.31	56747.62	57295.60
22.03.2021/05:00	57600.00		56323.46	56733.22	57322.76
22.03.2021/06:00	57677.50		56334.84	56719.36	57349.93
22.03.2021/07:00	57585.38		56351.44	56706.03	57377.11
22.03.2021/08:00	57213.17		56366.48	56693.22	57404.31
22.03.2021/09:00	57387.73		56381.76	56680.90	57431.52
22.03.2021/10:00	57942.06		56397.78	56669.06	57458.74
22.03.2021/11:00	57720.67		56407.86	56657.69	57485.97
22.03.2021/12:00	57266.22		56424.12	56646.77	57513.22
22.03.2021/13:00	56748.00		56439.90	56636.29	57540.48

Tablo 6'da saatlik Bitcoin verileri için, gerçek değerler ve kullanılan yöntemlerden (ARIMA, YSA, ATA) elde edilen önkestirim sonuçları, Şekil 6'da ise saatlik Bitcoin verisine ait gerçek ve yöntemlerden elde edilen önkestirim değerlerinin ele alınan zaman periyodundaki seyrine ilişkin grafiği verilmiştir.



Şekil 6. Saatlik Bitcoin verisine ait gerçek-önkestirim değer karşılaştırma grafiği

4. Tartışma ve Sonuç

Zaman serileri analizi, istatistik biliminde gelecek dönemler hakkında bilgi sağlaması özelliği bakımından oldukça önemli bir yere sahip olmakla beraber, gelecek dönem ön kestirimlerinin gerçek değerlere en yakın sonuçları vermede kullanılan farklı yaklaşımlar söz konusudur. Her ne kadar zaman serileri modele katılmayan pek çok unsur ve değişkenden etkilense de bu etkileri hesaba katarak gerçeğe en yakın sonucu veren modelin belirlenmesi, gelecek dönemler için doğru önkestirim sonuçlarına bağlı olarak gerekli önlemlerin alınması ya da yatırımların yapılabilmesi bakımından da büyük önem arz etmektedir.

Önkestirim yapmak amacıyla farklı kullanılan modellerin karşılaştırılmasında farklı kriter ve yaklaşımlar olmakla beraber, ana kriter gözlem değerleri ile elde edilen kestirim değerleri arasındaki farkın genelini ifade eden hata üzerine kurulu olup bu hatanın en küçük olduğu model en iyi model olarak belirlenmektedir.

Bu çalışmada ele alınan kripto paralara ait zaman serilerinin modellenmesinde ARIMA, YSA ve ATA metotları kullanılarak, bu metotların performanslarını karşılaştırmada HKO ölçütünden yararlanılmıştır.

ARIMA modeller zaman serisi analizinde çok bilinen bir model grubu olmakla beraber, Yapay Sinir Ağları da zaman serileri analizinde kullanılan ve önemi gün geçtikçe artan bir algoritma yaklaşımı olarak karşımıza çıkmaktadır. ATA metodu ise, son zamanlarda önkestirim yapmada bilinen yöntemlere alternatif olarak ortaya çıkan ve uluslararası alanda yapılan yarışmalarda önkestirim doğruluğu yanında basitliği açısından oldukça başarılı sonuçlar vermiş olan yeni ve etkili bir zaman serisi modelleme yaklaşımıdır.

Bu çalışmada kripto para birimleri olan Bitcoin, Ethereum ve Litecoin için saatlik ve günlük veriler kullanılarak olarak ARIMA, YSA ve ATA metotları ile önkestirimler elde edilerek bu önkestirim değerleri gerçek değerlerle karşılaştırılarak en etkili metod belirlenmiştir.

Elde edilen analiz sonuçlarından da görüleceği üzere YSA'ndan elde edilen önkestirim değerleri ARIMA modellerinden elde edilen önkestirim değerlerinden gerçeğe daha yakın iken, ATA Metot aracılığı ile elde edilen önkestirim değerlerinin de YSA'dan elde edilen değerlere göre gerçeğe daha yakın olduğu belirlenmiştir.

ATA metodu son yıllarda önemi artan ve mevcut diğer yöntemlere göre daha yansız önkestirimler veren bir yaklaşım olmakla beraber, bu çalışmadan elde edilen sonuçlar G. Yapar vd. [20, 23, 24]'nin yaptığı çalışmalardan elde edilen sonuçlara benzer olup, ATA metodunun karşılaştırdığı diğer yöntemlere karşı başarısına benzer sonuçlar göstermektedir.

Kaynakça

- [1] Danial, K. 2019. Cryptocurrency Investing for Dummies. John Wiley & Sons, New Jersey, 326s.
- [2] Bunjaku, F., Trajkovska, G. O., Kacarski, M. E. 2017. Cryptocurrencies – Advantages and Disadvantages, Journal of Economics, 2(1), 31-39.
- [3] Fermancı, N. 2021. Önkestirim amaçlı kullanılan farklı yöntemlerin karşılaştırılması: kripto paralar üzerine bir uygulama. Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 111s, Afyonkarahisar.
- [4] Matharu, A. 2019. Introduction to Cryptocurrency. ss 1-8, Doukas, J. A., ed. 2019. Understanding Cryptocurrencies The Money of the Future, Business Expert Press, the United States of America, 102s.
- [5] Bölük, E. 2012. Zaman serisi modellerinin belirlenmesinde artıklara uygulanan tanı teknikleri üzerine bir çalışma. Dokuz Eylül Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 115s, İzmir.
- [6] Duru, Ö. 2007. Zaman serileri analizinde ARIMA modelleri ve bir uygulama. İstanbul Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Ekonometri Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 92s, İstanbul.
- [7] Tüzen, M. F. 2012. Türkiye turizm gelirinin öngörüsünde zaman serilerinin bileşenlerine ayrıştırılarak yapay sinir ağları ve Box-Jenkins yöntemleri ile karşılaştırmalı analizi. Kafkas Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 139s, Kars.
- [8] Fuller, W. A. 1996. Introduction to Statistical Time Series. John Wiley & Sons Inc., Canada, 698s.
- [9] Özmen, A. 1986. Zaman serisi analizinde Box-Jenkins yöntemi ve banka mevduat önkestiriminde uygulama denemesi. Anadolu Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Doktora Tezi, 156s, Eskişehir.
- [10] Oğhan, S. 2010. Zaman serisi analiz yöntemlerinin karşılaştırılması. Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 75s, İzmir.

- [11] Can, S. 2020. Rüzgâr türbinleri kullanılarak üretilen elektrik enerjisi miktarının zaman serileri ile analizi ve uygulaması. İskenderun Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 87s, İskenderun.
- [12] Şenyüz, M. 2019. Türkiye'deki organik tarım ürünlerinin zaman serileri ile analizi. İstanbul Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 69s, İstanbul.
- [13] Uslu, Ç. S. 2011. Zaman serisi analizi ile yapay sinir ağları kestirimlerinin karşılaştırılması. Mimar Sinan Güzel Sanatlar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 59s, İstanbul.
- [14] Keskenler, M. F., Keskenler, E. F. 2017. Geçmişten Günümüze Yapay Sinir Ağları ve Tarihçesi, *Takvim-i Vekayi*, 5(2), 8–18.
- [15] Ansarı, H. 2020. Artificial Neural Network: Learn About Electronics. Independently Publisher, the United States of America, 93s.
- [16] Özdemir, Ö. 2008. Zaman serisi modellemesinde yapay sinir ağlarının kullanımı ve bir uygulama. Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 110s, Eskişehir.
- [17] Öztürk, K., Şahin, M. E. 2018. Yapay Sinir Ağları ve Yapay Zekâ' ya Genel Bir Bakış, *Takvim-i Vekayi*, 6(2), 25-36.
- [18] Ranganathan, A. 2004. The Levenberg- Marquardt algorithm, *Tutorial on LM Algorithm*, 11, 101-110.
- [19] Selamlar, T. H. 2017. Modelling and forecasting time series data using ATA method., *Dokuz Eylül University, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Degree of Doctor*, 137s, İzmir.
- [20] Yapar, G., Yavuz, İ., Selamlar, H. T. 2017. Why and How Does Exponential Smoothing Fail? An in Depth Comparison of ATA-Simple and Simple Exponential Smoothing. *Turkish Journal of Forecasting*, 01(1), 30-39.
- [21] Cansız, Ö. M., Erginer, İ., Erginer, M. 2020. Trafik Kaza Sayısının ve Yaralı Sayısının Yapay Sinir Ağları ve Regresyon Yöntemleri ile Tahmini. *Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 3(1), 29-35.
- [22] Yılmaz, E. T. 2018. Time series forecasting of intermittent demand by using ATA method and computational intelligence. *Dokuz Eylül University, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Degree of Master*, 67s, İzmir.
- [23] Yapar, G., Çapar, S., Selamlar, H. T., Yavuz, İ. 2018. Modified Holt's Linear Trend Method. *Hacettepe Journal of Mathematics and Statistics*, 47(5), 1394-1403.
- [24] Yapar, G., Çapar, S., Yavuz, İ., Selamlar, H. T. 2019. ATA Metod. *Hacettepe Journal of Mathematics and Statistics*, 48(6), 1838–1844.

Maden-Ergani Bakır İşletmesi Yerleşkesinde Yer Alan Konut Yapılarının Mekânsal Analizi

Merve BULANIK^{1*}, Mehmet UYSAL²,

¹Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Mimarlık Ana Bilim Dalı, KONYA
²Necmettin Erbakan Üniversitesi Güzel Sanatlar ve Mimarlık Fakültesi Mimarlık Bölümü, KONYA

(Alınış / Received: 29.11.2021, Kabul / Accepted: 20.04.2022, Online Yayınlanma / Published Online: 30.04.2022)

Anahtar Kelimeler

Erken Cumhuriyet Dönemi,
İşçi Yerleşkeleri,
Konut,
Mekânsal Analiz,

Öz: Sanayi Devrimi ile üretim sistemi fabrikalara aktarılmış böylece oluşan yeni işçi sınıfının barınma sorununa karşı fabrika yakınlarında işçi yerleşkeleri inşa edilmiştir. Türkiye’de 1923-50 yılları arasında devlet tarafından kurulan fabrika ve işçi yerleşkeleri ile savaşlar sonrası tahribata uğrayan yurdun yeniden inşası amaçlanmış ayrıca Cumhuriyet rejimi ulusal kimlik arayışı sorununun çözümü de bu sanayi girişimlerine yüklenmiştir. Bu nedenle Erken Cumhuriyet Dönemi işçi yerleşkelerindeki konut yapıları, ülkemizin modernleşme olgusunun mekânsal karşılığını yansıtmaktadır. I. Dünya Savaşı nedeniyle kapatılıp Cumhuriyetin ilanının ardından I. Beş Yıllık Sanayileşme Planı kapsamında yeniden açılması kararlaştırılan Ergani Bakır İşletmesi; modern üretim tesisi, yerleşkeleri ve beraberinde getirdiği yatırımlar ile Maden ilçesini, modern Cumhuriyet kentlerinin temsilcisi haline getirmiştir. Çalışma kapsamında Ergani Bakır İşletmesi yerleşkelerindeki konut yapılarının plan ve cephe bağlamında mekânsal analizleri yapılmıştır. Çalışma sonucunda ise asal geometrik formlar kullanılarak az katlı, yalın/sade, esnek tasarım kriterleriyle şekillenen konutlarda işlevselliğin ön planda tutulduğu ayrıca *kullanıcı sayısı/medeni durumu ve statüsünün* de konut biçimlenişinde etkili olduğu tespit edilmiştir.

A Spatial Analysis of Housing Structures on Maden- Ergani Copper Settlement

Keywords

Early Republican Period,
Workers' Campus,
Housing,
Spatial Analysis

Abstract: With the Industrial Revolution, the production system was transferred to the factories, and thus, worker campuses were built near the farm against the housing problem of the new working class. It was aimed to rebuild the factory and worker settlements established between 1923-50 in Turkey and the homeland that was destroyed after the wars, and the solution of the problem of the search for national identity in the Republican regime was assigned to these industrial initiatives. For this reason, the housing structures in the workers' campuses of the Early Republican Period reflect the spatial counterpart of the modernization phenomenon of our country. Ergani Copper Plant, which was closed due to the First World War and decided to reopen within the scope of the I. Five-Year Industrialization Plan after the proclamation of the Republic; with its modern production facility, campuses and the investments it brings, Maden district has become the representative of modern Republican cities. At the study, spatial analyzes of the residential buildings in the campuses of Ergani Copper Plant were carried out in the context of plan and facade. As a result of the study, it has been determined that the functionality is kept in the foreground in the houses shaped with low-rise, simple/plain, flexible design criteria by using prime geometric forms, and *the number of users/marital status and status* are also effective in the shaping of the house.

*İlgili Yazar, email: mrvblnk23@hotmail.com

1. Giriş

18. yüzyılın sonlarında ortaya çıkan Sanayi Devrimi ile üretim; insan ve hayvan gücüne dayalı küçük ölçekli atölyelerden fabrikalara aktarılınca fabrikada çalışacak yeni bir işçi sınıfı ortaya çıkmıştır [1]. İşçiler ile ailelerinin barınma, sağlık, eğitim, sosyo-kültürel ihtiyaçlarını karşılamak ve zaman kaybını en aza indirerek işçi verimliliğini maksimum düzeyde tutmak adına fabrika yakınlarında işçi yerleşkeleri yapılmaya başlanmıştır [2]. Osmanlı Devletinin yıkılma sürecine girmesi ve savaşlar nedeniyle Türkiye’de yarım asırlık gecikmenin ardından Cumhuriyetin ilanı ile sanayileşme hamleleri hız kazanmış ancak özel sektörün sermaye sıkıntısı nedeniyle geri planda kalması ilk sanayi girişimlerinin devlet eliyle yapılmasını zorunlu hale getirmiştir. Sanayi girişimleri ile ekonomik kalkınmayı hedefleyen Türkiye Cumhuriyeti Devleti, Etibank ve Sümerbank kurumlarını oluşturmuş, bu kurumlar aracılığıyla tüm yurttaki fabrika ve işçi yerleşkeleri inşa edilmeye başlanmıştır [3]. I. Dünya Savaşı nedeniyle kapatılan, Cumhuriyetin ilanının ardından Atatürk’ün yönergesiyle tekrar açılması kararlaştırılan Ergani Bakır İşletmesi; son teknolojik yeniliklere sahip üretim tesisi, modern işçi yerleşkeleri, bölgesel ilkleri barındırması ve tarihsel geçmişi ile dikkat çeken önemli bir erken dönem ağır sanayi hamlesidir.

Ulusal kimlik oluşturma çabasının birer ürünü olan Erken Cumhuriyet Dönemi sanayi yapıları ve yerleşkeleri –özellikle okul, hastane, yemekhane, konut yapıları ile- Türkiye’nin modernleşme sürecine ışık tutmaktadır. Bu düşünceden hareketle Ergani Bakır İşletmesine ait yerleşkelerdeki konut yapılarının mekânsal analizinin yapılması böylece dönemin mekânsal düzeni hakkında bilgiler elde edilmesi amaçlanmıştır. İşletmeye ait konut yapılarının çoğunun yıkılmış yahut atıl durumda olması, ilçenin yüksek heyelan riskli alan ilan edilmesi ve taşınmasının gündeme gelmesi çalışmanın önemini daha da arttırmaktadır.

2. Materyal ve Metot

Çalışma kapsamında Etibank Ergani Bakır İşletmesi yerleşkelerinde yer alan konut yapılarının plan ve cephe analizleri yapılarak Erken Cumhuriyet Dönemi mimarisi hakkında bulgular elde edilmiştir.

Çalışma konusu ile ilgili akademik çalışmalar incelenerek konu başlıklarının belirlenmesi çalışma yönteminin ilk aşamasını oluşturmaktadır. İzlenen yöntemin diğer aşamaları ise internet veri tabanı, kitap, kurum ve kişilerden bilgi/belge toplama; çalışma alanında gözlem, ölçüm, çizim, fotoğraflama; elde edilen tüm verilerin analizi ve değerlendirmesi şeklinde devam etmektedir. Erken Cumhuriyet Dönemi sanayi yapıları ve işçi yerleşkeleri hakkında gerekli bilgilendirmenin ardından esas çalışma birimi olan konut yapılarının mekânsal analizleri yapılarak tespitlerde bulunulmuştur.

Francis D. K. Ching, Cristion Norberg Schulz gibi bazı önemli kuramcılarının mekânla alakalı çalışmaları incelendiğinde mekânın oluşumunda; kullanıcı gereksinimleri, fonksiyon, asal formlar, tümevarım/tümdengelim/tekil/parçalı... süreç stratejileri, simetri/denge/hiyerarşi/ritim... gibi sayıları daha da arttırılabilecek farklı tasarım kriterlerinin ön plana çıktığı görülmektedir [4,5]. Buradan yola çıkılarak çalışmada incelenen yapıların bileşenleri ile arasındaki ilişkiler tümevarım – parçaları birleştirerek bütünü sentezlendiği- yöntemi kullanılarak; form, fonksiyon, büyüklük, malzeme ve renk analizleri üzerinden çözümlenmiştir.

2.1. Erken Cumhuriyet Dönemi Sanayi Yapıları ve İşçi Yerleşkeleri

2.1.1. Erken Cumhuriyet Dönemi Sanayi Yapıları

Doğan’ın ülkemizin sanayileşme süreciyle ilgili çalışmasında da bahsettiği üzere Türkiye’nin ekonomisini devraldığı Osmanlı Devletinde sanayi; çinicilik, el sanatları, gemi yapımı gibi küçük ölçekli işletmelerden ibaretti. 1750-60’lı yıllarda İngiltere’de başlayan ve kısa zamanda tüm dünyayı etkisi altına alan “Sanayileşme” hareketi Osmanlı’da, 1800’lü yılların başında daha çok ordunun silah ve kıyafet ihtiyacını gidermek adına açılan fabrikadan oluşmaktaydı. Osmanlı, “İslahî Sanayi Komisyonu” ile sanayileşme sürecine ayak uydurmaya çalışsa da savaşlar, antlaşmalar, ekonomik çöküş vb. nedenler bu süreci sekteye uğratmıştır [6].

Cumhuriyetin ilanının hemen ardından ekonomik kalkınmanın hızlanması adına ilk olarak 17 Şubat 1923 yılında “İ. İktisat Kongresi” düzenlenmiş ve “İ. Liberal Dönem” olarak adlandırılan on yıllık planlama sürecine girilmiştir. Bu süreçte yabancı şirketlerde bulunan hisselerin bir an önce satın alınmasının gerekliliği üzerinde durulmuş ve ilk millileştirme kararı ile Ergani Bakır İşletmesinin yabancı şirketlerde bulunan hisseleri satın alınarak Etibank’a devredilmiştir [7,8]. 1926 yılında Alpulu ve Uşak şeker fabrikaları açılmış, 1927’de ise “Teşvik-i Sanayi Kanunu” çıkarılarak yerli üretim desteklenmeye çalışılmıştır. Etibank Ergani Bakır İşletmesinin tekrar faaliyete geçme kararının da yer aldığı “İ. Beş Yıllık Sanayi Planı” (1934) ile yurdun dört bir yanında fabrika ve demiryolu yapımına hız verilmiş, planlama kapsamındaki ilk iç borçlanma ile de Ergani Bakır İşletmesinden çıkacak bakırın nakliyesi için demiryolu hattının yapımına başlanmıştır [9]. İ. Beş Yıllık Sanayi Planı kapsamında açılan işletmelerden bazıları Tablo 1’de verilmiştir.

Tablo 1. I. Beş Yıllık Sanayi Planı Kapsamında Faaliyete Geçen Bazı Fabrikalar [10]

1934	Konya Ereğli Bez Fabrikası
1935	Paşabahçe Cam Fabrikası
1936	Elazığ Şark Kromlar İşletmesi
1937	Nazilli Basma Fabrikası
1938	Gemlik Suni İpek Fabrikası
1939	Ergani Bakır İşletmesi

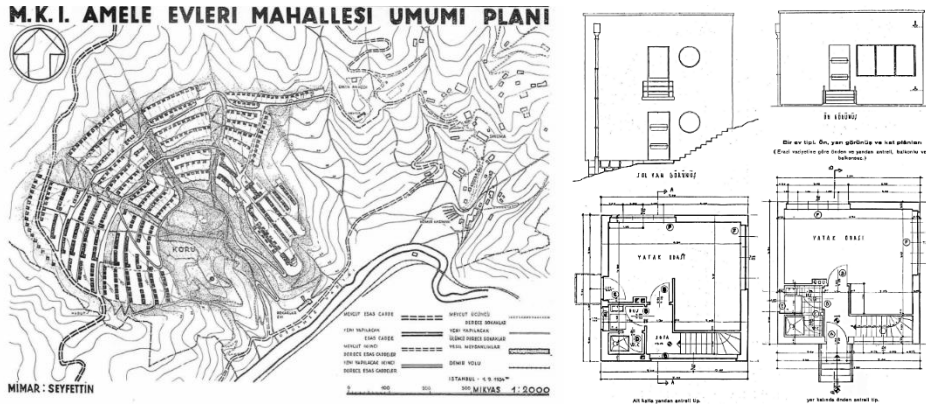
I. Beş Yıllık Sanayi Planının sanayi ve ekonomide olumlu sonuçlar doğurmasının ardından 1938 yılında “II. Beş Yıllık Sanayi Planı” hazırlanmış ancak katılmamıza rağmen II. Dünya Savaşı'nın (1939-45) olumsuz etkileri nedeniyle uygulanamamış ve 1950 yılına kadar planlanan sanayi yatırımlarının çoğu askıya alınmıştır. 1960 yılında “Devlet Planlama Teşkilatının” kurulması ile stratejik kalkınma planları hazırlanmaya başlamıştır [10].

2.1.2. Erken Cumhuriyet Dönemi İşçi Yerleşkeleri

Temelde işçilerin barınma sorununu çözmek amacıyla ortaya çıkan işçi yerleşkeleri; zaman kaybını en aza indirme, işçi verimliliğini yüksek tutma, işçi ve ailelerine sunulan imkânlar ile işçilerin fabrikada kalmalarını sağlama gibi nedenlerle fabrikalara yakın noktalara konumlandırılmıştır. Osmanlı Döneminde nitelikli bir işçi sınıfının oluşmaması işçi yerleşkelerini yeri, türü, kullanım amacı bakımından farklılıklar gösteren tek odalı “hücerat”, “bekâr odaları” ile 20. yüzyılın başlarında görülen “amele yuvaları” ile sınırlandırmıştır [11]. Erken Cumhuriyet Döneminde artan fabrika sayıları çalışanları ve aileleri için barınma, eğitim, sağlık, sosyal ihtiyaçların karşılanması adına konut, okul, hastane, lokal, misafirhane, sinema, spor alanları gibi yapı ve rekreasyon düzenlemelerini de beraberinde getirmiştir. Özellikle 1930-40 yılları arasında mimarlık-yapı üretimi alanında yoğun gelişmelere sahne olan işçi yerleşkeleri, Osmanlıdan tamamen bağımsız modern mekânsal düzenlemeleri ile Anadolu kentlerinin modernleşme sürecini hızlandırmıştır [12,13].

Ankara'nın başkent olmasıyla beraber artan memur ve bürokrat kesimin konut ihtiyacını karşılamak üzere Avrupa'dan getirtilen mimar ve şehir plancıları tarafından imar planı ile konut projeleri hazırlanarak Ankara'nın modernleşme sürecine geçilmiştir. Berlinli Mimar Dr. Carl Christoph Lörcher tarafından “Lörcher Planı” (1925) olarak adlandırılan imar planı ve Ankara'nın ilk toplu konut projesi, Herman Jansen tarafından ise 1934 yılında memurlar için “Bahçelievler Konutları” projesi uygulanmıştır. “Bahçe Şehir” kavramının ön planda tutulduğu her iki konut projesinde de işçilerin yaşam kalitesini arttırmak adına yeşil alan içerisinde, gelir grubu dikkate alınarak, az katlı, esnek tasarım anlayışı benimsenmiştir [13].

Cumhuriyetin ilanının ardından yerel kaynaklar kullanılarak yapılan ilk fabrika Alpullu Şeker Fabrikası iken kısa sürede Uşak, Eskişehir ve Turhal şeker fabrikaları da faaliyete geçmiştir. Bu dönemde açılan her fabrikayla beraber konut, okul, misafirhane, sinema, spor sahaları gibi temel ihtiyaçlar ve modern yaşamın getirdiği yeni yapı gruplarını içeren işçi yerleşkeleri de inşa edilmiştir [14]. Cumhuriyet döneminin ilk işçi yerleşkesi, Seyfi Arkan tarafından 1934-36 yıllarında tasarlanan Zonguldak/Kozlu ve Üzülmüş Amele Evleri kabul edilmektedir. İşçilerin barınma sorununa uzun vadede çözüm önerisi getirilen bu yerleşkelerde sade, yalın, asal prizmatik kütlelerden oluşan modern konut yapıları, kullanıcı sayısı ve statüsüne göre farklılaşmaktadır (Şekil 1) [15].

**Şekil 1.** Zonguldak Maden-Kömür İşletmeleri Yerleşke Planı ve Konut Örneği [16]

Türkiye'nin ilk entegre demir-çelik tesisi olan Karabük Demir Çelik Fabrikası işçi yerleşkelerindeki konut yapıları, temel ihtiyaçları karşılayacak minimum boyutlarda ve kullanıcı grubu dikkate alınarak tasarlanmıştır [14]. Karabük Demir Çelik Fabrikası ile çalışma kapsamında incelenen Ergani Bakır İşletmesine ait konut örnekleri, benzerliklerini göstermek amacıyla Resim 1'de bir arada verilmiştir.



Resim 1. Karabük Demir Çelik Fabrikası (solda)[17] ve Ergani Bakır İşletmesine Ait Konut Örneği (sağda)[18]

2.2. Maden-Ergani Bakır İşletmesi Yerleşkelerindeki Konut Yapılarının Mekânsal Analizi

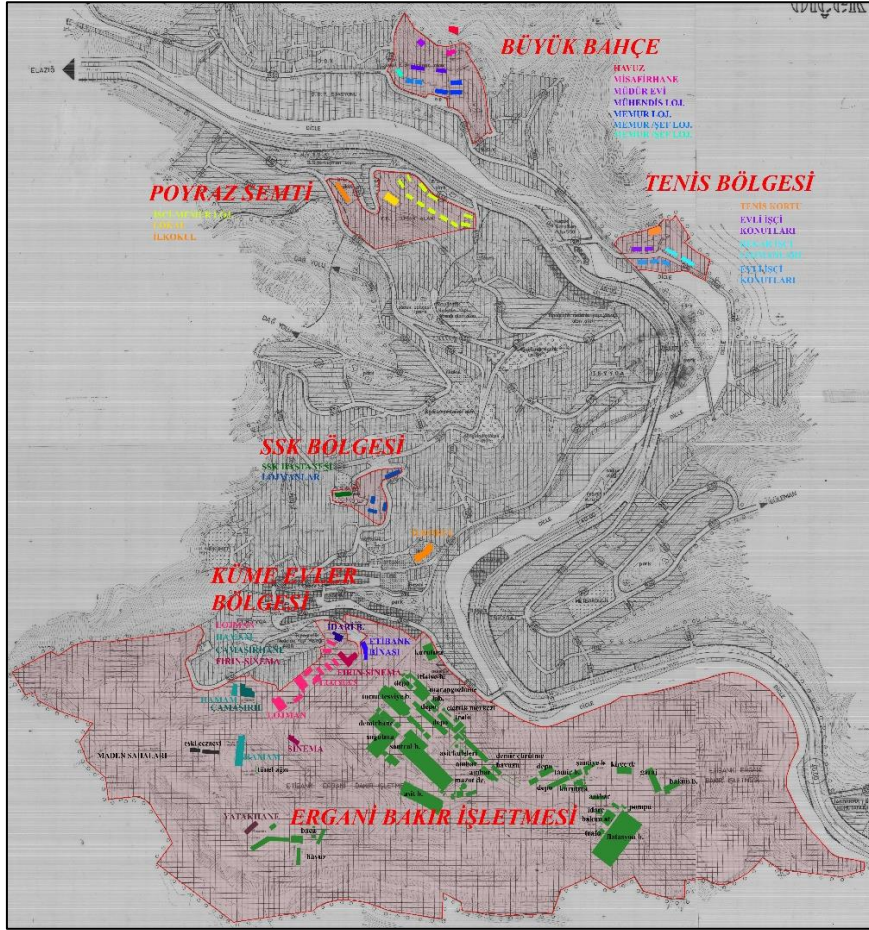
2.2.1. Ergani Bakır İşletmesi ve Yerleşkeleri

Doğu Anadolu Bölgesinde Elazığ il merkezine yaklaşık 80 km uzaklıktaki Maden ilçesi, bakır rezervinin varlığı ile tarihlenen ancak Ergani Bakır İşletmesi ile en üst düzeyde gelişmişlik seviyesine ulaşan bir maden kentidir. İlçede ilk düzenli ve gelişmiş bakır üretimi ile kente ait yerleşim dokusu Osmanlı Dönemine ait olup işletme, I. Dünya Savaşı nedeniyle kapatılmıştır. Cumhuriyetin ilanının ardından I. Beş Yıllık Sanayi Planı kapsamında tekrar açılması kararlaştırılan Ergani Bakır İşletmesi için 1936'da modern üretim tesisi ve işçi yerleşkelerinin yapımına başlanmıştır, 1939 yılında ise ilk bakır üretimi gerçekleşmiştir (Resim 2)[18]. 1975'lere kadar yıllık karı 100 milyon TL'nin üzerine çıkan sanayi yapısı, ülke ekonomisi için önemli bir kalkınma hamlesi olmuştur. 1980'lerde zarar etmeye başlayan tesis, 1995'de bir firmaya 10 yıllığına kiralanmış, 2007'den günümüze ise Yıldızlar Holdinge ait bir fabrika olarak faaliyetine devam etmektedir [19].



Resim 2. Ergani Bakır İşletmesi ve Maden ilçesi Kent Dokusu [20]

Etibank Ergani Bakır İşletmesinin yer aldığı Maden ilçesinin aşırı eğimli topoğrafyası, heyelan riskinden ötürü yapı yasaklı alanların varlığı, sıkışık kent dokusu nedeniyle işletmeye ait işçi yerleşkeleri, kent merkezinde parçalı ve dağınık halde bulunmaktadır [21]. Fabrikanın tekrar açılması kararının ardından henüz fabrika temelleri dahi atılmadan 1935 yılında konut yapımına başlanmıştır ve sürekli artan işçi kapasitesi ile 1970'lere kadar konut yapımı devam etmiştir [22]. İşlemeye ait yapı grupları; üretim tesisi, yönetici, memur ve işçi konutları, idari binalar, misafirhane, lokal, ilkokul, hastane, sinema salonu, kamp alanı ve çeşitli rekreasyon alanlarından oluşmakta olup ilçe merkezinde yer alan işçi yerleşkeleri ve günümüzdeki mevcut yapılar Şekil 2'de belirtilmiştir [18,21].



Şekil 2. Ergani Bakır İşletmesi İşçi Yerleşkeleri ve Mevcut Yapı Grupları [18]

2.2.2. Konut Yapılarının Mekânsal Analizi

Çalışma kapsamında; Ergani Bakır İşletmesinde yer alan üst düzey yönetici, memur ile işçilere ait 12 tip konut ve bir misafirhane yapısı incelenmiştir. İncelenen yapı gruplarının yerleşkelerdeki adet bilgisine Tablo 2'de yer verilmiştir.

Tablo 2. Ergani Bakır İşletmesi Yerleşkelerinde Yer Alan Konut Tipleri ve Sayıları [21]

Büyük Bahçe Semti	Küme Evler Bölgesi	SSK Bölgesi	Tenis Bölgesi	Poyraz Semti
-Tip 9*2 Adet	-Tip 1*1 Adet	-Tip 3*1 Adet	-Tip 6*2 Adet	-Tip 5*5 Adet
-Tip 10*1 Adet	-Tip 2*1 Adet	-Tip 4*3 Adet	-Tip 7*3 Adet	
-Tip 11*1 Adet			-Tip 8*2 Adet	
-Tip 12*1 Adet				
-Misafirhane*1 Adet				

Konut tiplerinin incelenmesinde parçadan bütüne varan endüksiyon (tümevarım) analiz stratejisi ile birçok parametreye bağlı kalınarak şekillenen binaların fiziksel özellikleri üzerinden çözümlenmeleri yapılmıştır. Yapıların 2. ve 3. boyuttaki oluşumlarının kavranması için Tablo 3'de listelenen plan düzleminde; modül, fonksiyon ve mekan organizasyonu ile cephe düzleminde; modül, doluluk-boşluk ve malzeme-renk alt analiz başlıklarından yararlanılmış böylece bina ve alt bileşenleri arasındaki biçim ve işlev ilişkileri tespit edilmiştir.

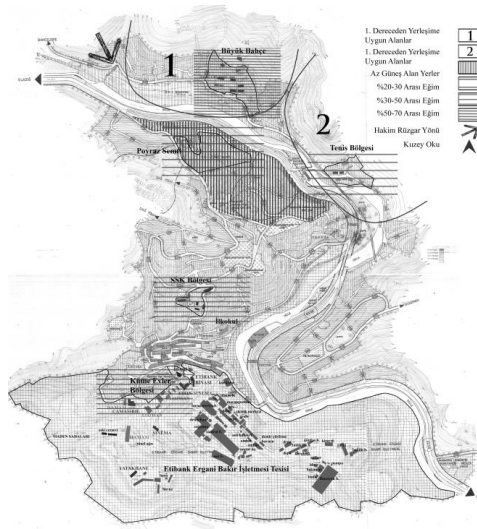
Tablo 3. Konut Yapıları Mekânsal Analiz Yöntemi

Mekânsal Analiz Yöntemleri	
Plan Analizi	Cephe Analizi
-Modül/Kütle Analizi	-Modül/Kütle Analizi
-Fonksiyon-İşlev Analizi	-Doluluk Boşluk Analizi
-Mekân Organizasyonu Analizi	-Malzeme/Renk Analizi



Şekil 3. Ergani Bakır İşletmesi Yerleşkelerinin Kronolojik Oluşum Süreci [18]

İşletmeye ait konutların yapımına fabrikanın açılış tarihinden önce -ilk yapılar Tip 12(müdüriyet)konutu ve misafirhane yapısı- başlanmış, ilk işçi konutları ise fabrika açılışı ile paralel dönemde ve Küme Evler Bölgesine yapılmıştır (Şekil 3). Maden'in dar, parçalı ve eğimli arazi yapısı; ilerleyen yıllarda işçi kapasitesine bağlı artan konut ihtiyacının boş araziler üzerinde dağınık gruplandırılmasına neden olmuştur. Bu gruplandırmada işçi konutlarını içeren Küme Evler, SSK ve Poyraz yerleşkeleri işletme tesisine yakınlık ön planda tutularak memur ve mühendislerin kaldığı Tenis Bölgesi ile üst düzey yönetici ve çalışanların kaldığı Büyük Bahçe Sementi ise fiziksel çevre verileri dikkate alınarak konumlandırılmıştır [22]. Bu durum Kutluay'ın ilçe raporundan yararlanılarak oluşturulan Şekil 4'deki fiziksel çevre analizinden de anlaşılmaktadır. I. dereceden yerleşime uygun alana Büyük Bahçe Sementi, II. dereceden uygun alana Tenis Bölgesi yerleştirilmiş işçi konutlarının yer aldığı diğer yerleşkeler ise güneşlenme, hâkim rüzgâr, manzara yönü gibi çevre verilerinden olumsuz etkilenecek şekilde inşa edilmiştir[23].



Şekil 4. Ergani Bakır İşletmesi Yerleşkeleri ve Fiziksel Çevre Koşulları [18]

2.2.2.1. Plan Analizleri


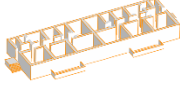
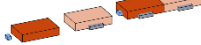


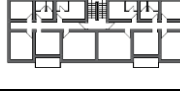




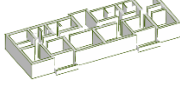


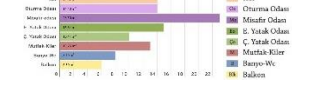
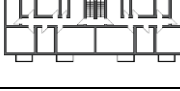




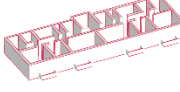


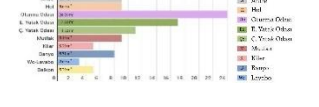
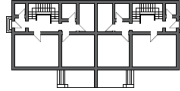




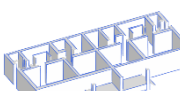


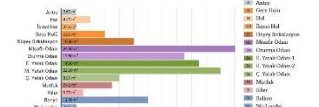



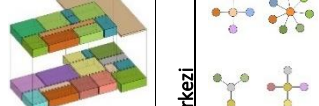


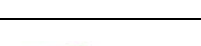

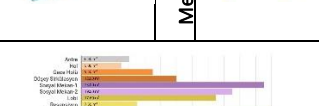
Plan analizi başlığı altında; konutta yer alan işlevler ile aralarındaki ilişkilerin belirlenmesi adına fonksiyon analizinden, mekânlar arası işlev akış yoğunluğunun gösterildiği mekânsal ilişki bağ diyagramından, işlev-boyut ilişkisi doğrultusunda mekânsal büyüklük analizinden, mekân kurgusundaki hiyerarşinin tespiti için mekân organizasyonu analizinden faydalanılmıştır.

Yukarıda belirtilen analiz başlıkları doğrultusunda Ergani Bakır İşletmesine ait yapı gruplarının plan analizleri karşılaştırmalı olarak Tablo 4'de verilmiştir. Tip 2 konutu içerisine girilemediğinden yalnızca cephe analizi başlığı altında değerlendirilmiştir.

Tablo 4. Ergani Bakır İşletmesi Yapı Grupları Plan Analizleri

Yapı Bilgileri ve Yapı Görseli		Plan Şeması	Modül İlişkisi	Fonksiyon Şeması	Mekansal Büyüklük	Mekansal Dağılım
Konut Tip 1	Kat Adedi: Tek Katlı Kattaki Daire Sayısı: 2 Dairenin m ² : 88.67 m ²					Merkezi
				Bağ D. 		

Konut Tip 3	Kat Adedi: Bod.+Zemin+ 1 Kattaki Daire Sayısı: 2 Dairenin m ² : 79 m ²					Merkezi	
				Bağ D. 		Merkezi	
Konut Tip 4A-4B	Kat Adedi: Zemin+ 2 Kat Kattaki Daire Sayısı: 2 Dairenin m ² : 74 m ²					Merkezi	
				Bağ D. 		Merkezi	
Konut Tip 4/C	Kat Adedi: Bod.+Zemin+ 2 Kattaki Daire Sayısı: 4 Dairenin m ² : 74 m ²					Merkezi	
				Bağ D. 		Merkezi	
Konut Tip 5	Kat Adedi: Bod.+Zemin+3 Kattaki Daire Sayısı: 2 Dairenin m ² : 63 m ²					Merkezi	
				Bağ D. 		Merkezi	
Konut Tip 6	Kat Adedi: Bod.+Zemin+1 Kattaki Daire Sayısı: 4 Dairenin m ² : 44 m ²					Merkezi	
				Bağ D. 		Merkezi	
Konut Tip 7	Kat Adedi: Bod.+Zemin+ 1 Kattaki Daire Sayısı: 2 Dairenin m ² : 63 m ²					Merkezi	
				Bağ D. 		Merkezi	
Konut Tip 8	Kat Adedi: Bod.+Zemin+ 1 Kattaki Daire Sayısı: 2 Dairenin m ² : 86,1 m ²					Merkezi	
				Bağ D. 		Merkezi	
Konut Tip 9	Kat Adedi: Bod.+Zemin+ 1 Daire Sayısı: 2 Dairenin m ² : 112,74 m ²					Merkezi	

				Bağ D.		
Konut Tip 10	Kat Adedi: Bod.+Zemin+1 Kattaki Daire Sayısı: 2 Dairenin m²: 107,5 m²			Bağ D.		
				Bağ D.		
Konut Tip 11	Kat Adedi: Bod.+Zemin+ 1 Kattaki Daire Sayısı: 2 Dairenin m²: 102 m²			Bağ D.		
				Bağ D.		
Konut Tip 12	Kat Adedi: Bod.+Zemin+ 1 Kattaki Daire Sayısı: 2 Dairenin m²: 167,5 m²			Bağ D.		
				Bağ D.		
Misafirhane	Kat Adedi: Bod.+Zemin+ 1 Yatak Ünite Sayısı: 7 Zeminde Kapladığı Toplam Alan:214 m²			Bağ D.		
				Bağ D.		

Tablo 4'teki plan analizleri değerlendirilecek olursa;

- İşlevsel gereksinimleri karşılayacak mekânların bir araya gelmesiyle oluşan asal forma balkon ve sirkülasyon hacimleri eklenerek/çıkarılarak oluşan şeklin, yatayda simetriğinin alınması tüm konutlar için ortak bir modüler gelişim aşamasıdır. Bu aşamadan sonra oluşan modülün Tip 3, 4A, 4B, 5, 7, 8, 9, 10, 12 konutlarında düşeyde Tip 4C, 6, 11'de ise hem yatay hem de düşeyde ötelenmesiyle bina modül oluşumları tamamlanmıştır. Misafirhane yapısı ise temel dikdörtgen forma eklenen parçaların düşeyde iki kez tekrarı ile modüler oluşumunu sonlandırmıştır.
- Konutlardaki gelişim ve değişimin net bir şekilde görüldüğü fonksiyon analizlerine bakıldığında tüm yapılarda yaşama, yatma, yemek pişirme, banyo/hela işlevleri yer almaktadır. Ancak bu işlevlerin mekânsal ilişkileri konutların yapım tarihi, bulunduğu yerleşke yani kullanıcı grubu ve kullanıcı sayısına göre değişmektedir. En erken yapım tarihli işçi konutlarının bulunduğu Küme Evler Bölgesindeki Tip 1 konutu ile SSK Bölgesindeki Tip 4 konutunda yaşama ve yatma mekânı ayrımı olmayıp banyo ve hela işlevi tek hacim içerisinde çözülmüştür. Tip 3 konutunda ise yaşama ve yatma mekânı ayrımı yapılmış ayrıca mutfak ve kiler küçük bir hol ile yaşama mekânı içerisinde tekrar gruplandırılmıştır. Poyraz Semtindeki tek tip işçi konutu olan Tip 5 ve aynı plan şemasına sahip Tip 7 konutundaki işlevler gece ve gündüz kullanım sıklığına göre gruplandırılmış salon ise yaşama mekanına ek antre ile diğer mekanlar arasında geçiş görevi de üstlenmiştir. Yaşama, yatma, yemek bölümü ve ıslak hacimlerden oluşan Tip 6 konutunda mekânsal bir gruplama bulunmamakla

birlikte mutfak ve ıslak hacimler tesisat bütünlüğünü sağlayacak şekilde organize edilmiştir. Tip 8 konutunda da salon dışındaki diğer mekânlar bir hol etrafında dizilmiş salon ise yine mekânlar arası bağlantı görevini sürdürmektedir. *Büyük Bahçe Semtinde* yer alan Tip 9, 10, 11, 12 konutlarında her işlevin mekânsal bir karşılığı olmakla birlikte aynı işlev yüklü mekân sayısında artış görülmüştür. Ayrıca işlevsel ilişkileri dikkate alındığında mekânlar arası bağlantı holler üzerinden sağlanmış ve yaşama mekânları girişe yakın yatma mekânları ise girişten daha uzağa konumlandırılmıştır. Villa sınıfında yer alan Tip 12’de yaşama ve yatma mekânları arasındaki ilişki düşey sirkülasyonla sağlanmıştır. Tip 12 dışındaki diğer konutlarda tesisat bütünlüğüne fayda sağlayacak şekilde ıslak hacimler ile mutfak lineer bir aks üzerine yerleştirilmiştir. Misafirhane yapısının fonksiyon ilişkine bakıldığında zemin katta yatak üniteleri, sosyal mekânlar ve hizmet grubu yer alırken üst katta ise sadece yatak üniteleri ve ıslak hacim bulunmaktadır. Zemin katın girişinde yatak üniteleri ile karşılaşılması ve ardından resepsiyon bölümüne geçilmesi, bu mekanların birinci katta iz düşümlerinin olmaması ayrıca terasa birinci kattan erişimin sağlanamaması bu bölümün ilave olduğunu göstermektedir.

- Küme Evler, SSK ve Poyraz yerleşkelerindeki işçi konutları 63 ila 88.67 m² arasında değişen büyüklüklere sahiptir. Tenis Bölgesindeki bekâr memura/mühendise tahsis edilen Tip 6 konutu 44 m² iken evli olanların konakladığı Tip 8 konutu ise 86,1 m²’dir. Yönetici konutların yer aldığı *Büyük Bahçe Semtindeki* Tip 9, 10, 11 ve 12 konutlarının büyüklükleri artan mekân boyutu ve sayısına bağlı olarak 102-167,5 m² arasında değişmektedir.
- Mekan organizasyonları incelendiğinde Tip 1, 3, 4, 5, 6, 7 ve 8 konutlarında hol, antre veya salon üzerinden merkezi dağılımın baskın olduğu Tip 9, 10, 11, 12 konutları ile misafirhane yapısında ise yakın işlevli mekanların merkezi dağılım ile gruplandırıldığı gruplar arasında ise lineer bağlantının bulunduğu görülmüştür.

2.2.2.2. Cephe Analizleri

Cephe analizi kısmında; modül/kütle analizi ile yüzey oluşumunda etkili bileşenler arasında modül tekrarının tespiti, doluluk-boşluk analizi ile kullanıcı-dış mekan bağlantısını kuran ve yapıya karakteristik özellik kazandıran boşlukların belirlenmesi, malzeme/renk analizi ile de yapıda kullanılan malzeme ve rengin yapı kimliği üzerindeki etkisinin ortaya çıkarılması amaçlanmıştır. Bu doğrultuda yapılan cephe analizleri Tablo 5’de gösterilmiştir.

Tablo 5. Ergani Bakır İşletmesi Yapı Grupları Cephe Analizleri

	Modül Analizi (Ön Cephe)	Modül Analizi (Arka Cephe)	Modül Analizi (Yan Cephe)	Doluluk-Boşluk Analizi	Malzeme- Renk Analizi
Konut Tip 1					
Konut Tip 2					
Konut Tip 3					
Konut Tip 4A					
Konut Tip 4B					

Konut Tip 4C					
Konut Tip 5					
Konut Tip 6					
Konut Tip 7					
Konut Tip 8					
Konut Tip 9					
Konut Tip 10					
Konut Tip 11					
Konut Tip 12					
Misafirhane					

Tablo 5'teki cephe analizleri değerlendirilecek olursa;

- Plan düzleminde oluşan modülün simetriğinin alınarak yatayda, düşeyde ya da her ikisinde de ötelenmesi ile yapı kütleleri ortaya çıkmıştır. Konutların çoğunda katlara erişim sağlayan sirkülasyon elemanı daire modülleri arasında yer alırken Tip 6 konutu simetrik iki daire modülünün tekrar çekirdek etrafında simetriğinin alınması ile oluştuğundan köşe dairelere erişim bina yüzeyinde yer alan yatay sirkülasyon elemanı ile sağlanmıştır. Tip 8 ve 9 konutlarında da birinci katlara erişim yine bina yan yüzeyinde yer alan merdivenler ile mümkündür.

- *Küme Evler, SSK, Poyraz ve Tenis* yerleşkelerindeki işçi ve memur konutlarında cephe açıklıkları işlevsel özellik gösterip daha küçük boyutlarda iken *Büyük Bahçe Semtindeki* yönetici konutlarında açıklık boyutu ile pencere sayısında artış olduğu ve bununda daha çok manzara yönü olan ön cephelerde olduğu görülmüştür. Karasal iklim bölgesinde yer alan bu konutların cephe yüzeylerindeki ortalama doluluk yüzdesi ise ön cephede %83.3, arka cephede %86.3, yan cephelerde ise %92.8'dir. Misafirhane yapısının ön, arka ve yan cephelerindeki doluluk yüzdesi sırasıyla %79.2, %81, %93.2 ve %97.6 şeklindedir.
- Misafirhane ile tüm konut yapıları yığma yapım tekniğinde ve *kâgir malzemen* (taş ve tuğla) inşa edilmiş olup cephe yüzeyleri boyanmış veya yalın taş duvar halindedir. İşçi konutları açık sarı renge boyanırken memur ve yönetici konutları pembe renge boyanmış ve karakteristik özellik kazanmıştır. Tip 12 konutu ile misafirhane yapısında ise kat silmeleri ve pencere söveleri pembe renge boyanmış bina yüzeyindeki taş duvar görüntüsü de yalın halde bırakılmıştır. Balkon ve merdiven korkuluklarında demir, çatı örtüsünde ise sac veya kiremit malzeme kullanılmıştır.

3. Bulgular

Çalışma kapsamında incelenen Ergani Bakır İşletmesi yerleşkelerindeki 12 tip konut ve 1 misafirhane yapısının plan ve cephe analizlerinden elde edilen bulgular maddeler halinde sıralanmıştır.

- Yapılarda işlevsel gereksinimlere bağlı boyutlanan ve asal geometrilerin kullanıldığı modüller tercih edilmiştir.
- Plan ve cephe düzleminde kullanılan dikdörtgen daire modülleri arasında tekrar ve simetrik tasarım ilişkisi bulunmaktadır.
- Konut tiplerinin neredeyse tamamı, simetrik daire modüllerinin bir araya gelmesi ile oluşurken Tip 4C konutu simetrik daire modülleri içeren yapı bloğunun yatayda 2 kez tekrarı, Tip 6 konutu ise bitişik nizamda bir araya gelen daire modüllerinin sirkülasyon etrafında simetrik bir araya gelişleriyle tüm yapı bağlamında modül biçimlenişlerini tamamlamıştır.
- Farklı boyutlarda yatak bölümleri içeren misafirhane yapısında ise modül tekrarı yoktur.
- Asal geometrik biçimlere temel yardımcı parçaların eklenmesi yada çıkarılması ile oluşan daire modüllerinde eklenen yada çıkarılan parçalar ile balkon ve/veya sirkülasyon hacmi ortaya çıkarılmıştır.
- Rasyonalist yaklaşım ile tasarlanan yapılar; az katlı, yalın ve esnek kütlelerden oluşmuştur.
- *Büyük Bahçe Senti*, benzer dönemde Ankara'da inşa edilen Bahçelievler Konutlarındaki *Bahçe Şehir* kavramı ile benzer tasarım yaklaşımları göstermektedir
- Kullanıcı sayısı, medeni durumu ve statüsü konutların yer seçiminde olduğu gibi konut tasarımı üzerinde de etkili olmuştur.
- Konut yapılarının tamamında yaşama alanı, yatma mekânı, yemek pişirme alanı ile yıkanma-hela bölümleri mevcuttur.
- Tip 1 konutundan Tip 12 konutuna mekânsal bir gelişim gözlenmiştir. Ancak bu gelişim doğrudan yapım yılları ile ilişkilendirilemez zira en gelişmiş konut örneği ilk yapılanlar arasında yer almaktadır. Bu durum konutlar arasındaki plan ve cephe farklılıklarının büyük oranda kullanıcı statüsünden kaynaklandığını göstermektedir. Yine de aynı kullanıcı grubuna (işçilere) yönelik farklı dönemlerde tasarlanan konutlar arasındaki fonksiyon ilişkilerindeki değişim yapım yıllarının da konut gelişim sürecine etki ettiğini göstermektedir.
- *Büyük Bahçe Senti* yer alan konutlarda mekân boyutu, sayısı ve çeşitliliğinde artış yaşanmıştır.
- Misafirhane yapısında ise sosyal mekânlar ile hizmet grubu zemin katta yatak grupları ise üst katta toplanmıştır. Modül birleşimleri ve fonksiyon ilişkilerinden zemin kat girişinde yer alan iki yatak bölümünün ilave olduğu anlaşılmaktadır.
- Mekân organizasyonunda merkezi dağılım -genellikle hol üzerinden- baskın gelmekle birlikte lineer bağlantılarla desteklenmiştir.
- İşlev odaklı açıklıklar ile düz lentoların bulunduğu masif cephelerde sadelik ön plandadır.
- Cephede hem kütle oluşumunda hem de yüzeyde yer alan açıklıklar arasında modül tekrarı ve simetri ilkesi bulunmakta
- İncelenen tüm yapılar yığma yapım tekniğinde inşa edilmiş, yapı malzemesi olarak taş ve tuğla kullanılmıştır. Yapıların neredeyse tamamında subasman seviyesine kadar moloz taş örgü, yalın halde bırakılmışken Tip 12 konutu ve Misafirhane yapısında tüm yapı yalın taş örgüsünde olup kat silmeleri, pencere söveleri pembe renge boyanmıştır.
- Üst düzey yönetici ve çalışan konutlarının karakteristik boya rengi pembe iken diğer konutlarda kent dokusu ile uyumlu açık sarı renkte boya kullanılmıştır.
- Kıрма, beşik ve sundurma çatı çeşitlerinin kullanıldığı yapılarda örtü malzemesi olarak sac ve kiremit malzeme tercih edilmiştir.

4. Sonuç

Türkiye Cumhuriyeti Devletinin kuruluşundan 1950'li yıllara kadar özel sektörün yetersiz kalması ülke çapında sanayi girişimlerinin devlet tarafından yapılmasını zorunlu kılmıştır. Savaşlar sonrası ekonomik çöküş nedeniyle yabancı devletlerden maddi ve teknik destek alınarak inşa edilen fabrika ve işçi yerleşkeleri, temelde kalkınma amacı taşısa da yeni

kurulmuş ulus devletinin kentleşme, modernleşme, sosyalleşme sorunlarının da çözüm odağı olmuştur. Özellikle işçi yerleşkelerinde yer alan yapı grupları üzerinden dönemin mimarisi incelenebilmektedir. Bu doğrultudan yola çıkılarak Erken Dönem ağır sanayi hamlelerinden biri olan Etibank Ergani Bakır İşletmesi Yerleşkesindeki konut yapıları çalışılmıştır.

Çalışma sonucunda plan ve cephe analizleri ile ikinci ve üçüncü boyutta oluşumları kavranmaya çalışılan konutların mekânsal analizlerinden asal geometriler kullanılarak biçimlenen yapıların sade, yalın, az katlı ve esnek tasarlandığı; tasarım aşamasında kullanıcı sayısı/medeni durumu/statüsünün etkili olduğu; plan ve cephe düzleminin oluşumunda belirleyici unsurun işlev olduğu; kullanılan malzeme ve rengin yapı kimliği üzerinde etkili olduğu, tüm yapıların yığma yapım tekniğinde inşa edildiği görülmüştür.

1935'lerden 1970'lere yalın ve sade tasarım dili ile Ergani Bakır İşletmesi yerleşkelerinde yer alan konut yapıları; Erken Cumhuriyet Dönemi mimarisinin birer temsilcisi olup önem kazanmaktadır.

Kaynakça

- [1] Dönmez, G., 2019. Cumhuriyet Dönemi İşçi Yerleşkeleri ve Lojman Alanlarının Kente Olan Etkileri: Bursa Örneği. PARADOKS Ekonomi, Sosyoloji ve Politika Dergisi, Sayı 1, s. 55-76.
- [2] Zeybekoğlu, S., 2002. Erken Cumhuriyet Dönemi Sanayi Komplekslerinin Mekânsal Analizi: Nazilli, Kayseri, Bursa ve Eskişehir Örnekleri. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [3] Kalaycı, İ., 2008. Atatürk'ün Kalkınma Modeli: Devletçi İktisat Politikası Boyutu. Ekonomik Yaklaşım Dergisi, Özel Sayı, Cilt 19, s. 227-249.
- [4] Ching, F. D. K., 2002. Mimarlık (Biçim-Mekan-Düzen). Çev. S. Lökçe, Yem Yayınları, İstanbul.
- [5] Schulz, N. C., 1971. Existence, Space and Architecture. Praeger Publishers, s.120, New York.
- [6] Erdoğan, S., 1992. Türkiye'de Sanayinin Tarihi Gelişimi. Dicle Üniversitesi, Hukuk Fakültesi Dergisi, Sayı 5.
- [7] Ulus Gazetesi, 1936. Ergani Bakır Şirketindeki Yabancı Hisseleri Tamamen Devlet Satın Aldı, 3 Mayıs, s. 1.
- [8] Ulus Gazetesi, 1937. Yer Altı Servetlerimizi Kıymetlendiren Müessese ETİ BANK, 29 Ekim, s. 26.
- [9] Yıldırım, İ., 1989. Cumhuriyet Dönemi Demir Yolu İnşaatlarının Mali Kaynakları ve İlk İç Borçlanmalar. Mustafa Kemal Atatürk, Söylev ve Demeçler I. Ankara, s.313.
- [10] Doğan, M., 2013. Türkiye Sanayileşme Sürecine Genel Bir Bakış. Marmara Coğrafya Dergisi, Sayı 28, s. 229-230.
- [11] Cengizkan, A., 2009. Fabrikada Barınmak Erken Cumhuriyet Dönemi'nde Türkiye'de İşçi Konutları: Yaşam, Mekân ve Kent. Derleme, Arkadaş Yayınları, Ankara.
- [12] Asiliskender, B., 2008. Modernleşme ve Konut; Cumhuriyet'in Sanayi Yatırımları İle Kayseri'de Mekânsal ve Toplumsal Değişim. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [13] İlerisoy, Z. Y., Tuncel, S. G., 2016. Bahçe-Şehir Kavramı Ve Ankara Bahçelievler Sementi. International Academic Research Congress.
- [14] Akçadoğan, M., 2014. Cumhuriyet Dönemi İşçi Yerleşkeleri ve Lojman Alanlarının Kente Olan Etkileri: Zonguldak Örneği. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- [15] İmamoğlu, B., 2003. Zonguldak Maden Havzasında Seyfi Arkan Tarafından Tasarlanan İşçi Konutları. Yüksek Lisans Tezi, ODTÜ, Mimarlık Tarihi, Ankara.
- [16] Arkan, S., 1935. Kozlu- Zonguldak Amele Evleri, İlkokul, Mutfak ve Çamaşırılık Binası. Arkitekt Dergisi 9, s.253-259.
- [17] Öktem, S., 2004. Türkiye Cumhuriyeti'nde Modernleşme Hareketi: Karabük Demir Çelik Fabrikaları Yerleşim Örneği. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bil. Ens., Mimarlık Anabilim Dalı, Mimari Tasarım Programı, İstanbul.
- [18] Bulanık, M., 2021. Maden Ergani Bakır İşletmesi Yerleşkesi Mekânsal Analizi. Yüksek Lisans Tezi, Necmettin Erbakan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- [19] Çevik, M., Demir, Ö., 2014. Etibank Ergani Bakır İşletmesi'nin Kuruluşu ve Elazığ'ın Maden İlçesine Getirdikleri. International Periodical For The Languages, Literature and History of Turkish or Turkic, Volume 9/7 Summer, s.27-36, Ankara.
- [20] Bulanık, M., Google Earth Elazığ- Maden İlçesi. <https://earth.google.com/web/search/ELAZI%c4%9e+MADEN>. (Erişim Tarihi: 18.04.2021)
- [21] İlbak Arşivi, 2019. Maden İlçesine Ait 1964 ve 1978 Yılı İmar Planları, Ankara.
- [22] Ergene, L., 2021. Yazar Arşivinden, Maden ve Ergani Bakır İşletmesi ile alakalı yazılı ve sözlü bilgi ile belge ve fotoğraflar. Ankara.
- [23] Kutluay, S., 1980. Maden(Elazığ) Araştırma Raporu. O.D.T.Ü. Şehir Plancısı, Ankara.

On Spherical Inversions in Three Dimensional Tetrakis Hexahedron Space

Zeynep CAN *,

*: Aksaray Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Matematik Bölümü, AKSARAY

(Alınış / Received: 07.01.2022, Kabul / Accepted: 14.04.2022, Online Yayınlanma / Published Online: 30.04.2022)

Keywords

Tetrakis Hexahedron Space,
Spherical Inversion,
Tetrakis Hexahedron
Sphere,
Cross Ratio,
Harmonic Conjugates

Abstract: In this research, we study on general properties and basic concepts of spherical inversions in Tetrakis Hexahedron space. We also investigate cross ratio and harmonic conjugates and inverses of lines, planes and Tetrakis Hexahedron spheres in \mathbb{R}_{TH}^3 under an inversion with respect to a Tetrakis Hexahedron sphere.

Üç Boyutlu Tetrakis Hexahedron Uzayında Küresel İnceysiyonlar Üzerine

Anahtar Kelimeler

Tetrakis Hexahedron Uzayı,
Küresel İnceysiyon,
Tetrakis Hexahedron Küresi,
Çifte Oran,
Harmonik Bölme

Öz: Bu çalışmada, Tetrakis Hexahedron uzayında küresel inceysiyonların genel özellikleri ve temel kavramları üzerinde çalıştık. Ayrıca çifte oran ve harmonik eşlenik kavramları ile \mathbb{R}_{TH}^3 de bir Tetrakis Hexahedron küresine göre bir inceysiyon altında doğruların, düzlemlerin ve Tetrakis Hexahedron kürelerinin küresel tersleri araştırıldı.

*Corresponding Author, email: zeynepcan@aksaray.edu.tr

1. Introduction

Inversion is one of the most interesting transformation in the plane, since it reveals difficult questions and many challenging problems. Also in geometry many problems become much manageable when an inversion is applied. As it has been stated in [1] Apollonius of Perga was probably the first to reveal this transformation in his last book *Plane Loci*. Later in 1820s Jakob Steiner investigated inversion systematically. Inversion would be used to examine some problems and theorems in geometry as Pappus chain theorem, Feuerbach’s theorem, Ptolemy’s theorem, Steiner porism, the problem of Apollonius, etc. [2]. When an inversion is considered the first thing that comes to mind is an inversion with respect to a circle, but some authors investigated different inversion maps by using other objects, see [3, 4, 5, 6, 7] and some authors defined new inversion maps by using different distance functions, see [4, 8, 9, 10, 11]. Furthermore inversion has been studied in three dimensional Euclidean and non-Euclidean spaces, see [12, 13, 14].

As it has stated in [15] Minkowski geometry is a non-Euclidean geometry in a finite number of dimensions and only because the distance is not uniform in all directions it is a non-Euclidean geometry. The unit ball of a Minkowski geometry is a general symmetric convex set. Throughout the studies on polyhedra and metric geometry it has seen that unit balls of some Minkowski geometries are convex solids, some of these studies are [16, 17, 18, 19]. In [20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27] some metrics are given which are induced by some of convex polyhedra such that their unit spheres are corresponding convex solids. Since the only difference of a Minkowski geometry and the Euclidean geometry is the distance, it is interesting to study on the problems of the Euclidean geometry that include the distance concept in different Minkowski geometries. By these motivations in this study first we define the inversion with respect to a sphere in Tetrakis Hexahedron space. Then we investigate general properties and basic concepts of this inversion. Furthermore we give some properties related with spherical inversion in Tetrakis Hexahedron space such as cross-ratio and harmonic conjugates.

2. Material and Method

This section consists of two subsections to give primary definitions of Tetrakis Hexahedron space and spherical inversion in this space.

2.1 Some Basics of Tetrakis Hexahedron Space

Now we give some basic definitions of tetrakis hexahedron space, for more detail see [23]. Geometrical construction of Tetrakis Hexahedron space \mathbb{R}_{TH}^3 is similar to the well-known Euclidean space \mathbb{R}^3 . Set of points and collection of lines are the same, the angles are measured by the same way. The only difference is the definition of the distance. Tetrakis Hexahedron metric in \mathbb{R}^3 is defined by using the distance function

$$d_{TH}(P_1, P_2) = \max\{|x_1 - x_2|, |y_1 - y_2|, |z_1 - z_2|\} + (\sqrt{3} - 1)\text{mid}\{|x_1 - x_2|, |y_1 - y_2|, |z_1 - z_2|\} \quad (1)$$

where $P_1 = (x_1, y_1, z_1), P_2 = (x_2, y_2, z_2) \in \mathbb{R}^3$. Thus the distance is sum of maximum and $(\sqrt{3} - 1)$ times of middle of $\{|x_1 - x_2|, |y_1 - y_2|, |z_1 - z_2|\}$. The unit ball in \mathbb{R}_{TH}^3 is the set of all points (x, y, z) satisfying the equation

$$\max\{|x|, |y|, |z|\} + (\sqrt{3} - 1)\text{mid}\{|x|, |y|, |z|\} = 1$$

which is a Tetrakis Hexahedron.

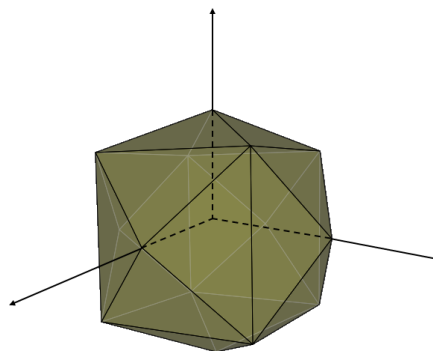


Figure 1. Unit ball in \mathbb{R}_{TH}^3

2.2 Preliminaries about Inversions in Tetrakis Hexahedron Space

In this subsection we define an inversion with respect to a sphere in Tetrakis Hexahedron space as an analogue of inversion in \mathbb{R}^3 . As it has been stated in [4] and [28] an inversion with respect to a circle with radius r is a mapping that transforms points inside out and outside in of the circle such that a point P and its inverse point P' are on a ray emanating from the center O of the circle where the points P and P' satisfies the equation $d(O, P) \cdot d(O, P') = r^2$. Since an inversion maps points close to O to points far from O , and maps points far from O to points close to O , this classical definition of inversion excludes O the center of inversion. Thus expanding the Euclidean plane by adjoining one "ideal point", or "point at infinity", we can include O in the domain and range of an inversion.

Now we define the new concept of inversion in \mathbb{R}_{TH}^3 as follows:

Definition 2.4 Let \mathcal{T} be a TH -sphere centered at the point O with radius r in \mathbb{R}_{TH}^3 , and P_∞ be the ideal point adjoined to the Tetrakis Hexahedron space. In \mathbb{R}_{TH}^3 the TH -spherical inversion with respect to \mathcal{T} is the transformation

$$I_{\mathcal{T}(O,r)}: \mathbb{R}_{TH}^3 \cup \{P_\infty\} \rightarrow \mathbb{R}_{TH}^3 \cup \{P_\infty\}$$

defined by $I_{\mathcal{T}(O,r)}(O) = P_\infty$, $I_{\mathcal{T}(O,r)}(P_\infty) = O$, $I_{\mathcal{T}(O,r)}(P) = P'$ for $P \neq O$ and P' lies on the ray \overrightarrow{OP} and

$$(2) \quad d_{TH}(O, P) \cdot d_{TH}(O, P') = r^2$$

\mathcal{T} is called the sphere of the inversion, O is called the center of inversion, the point P' is called the inverse of the point P with respect to the sphere \mathcal{T} .

In Euclidean space, an inversion shifts the points outside to the inside of the sphere and vice versa. Now the following theorem states that this property is valid in the Tetrakis Hexahedron space.

Lemma 2.5 Let \mathcal{T} be the TH -sphere with center O and the radius r . If the point P is in the interior of \mathcal{T} , the point P' is exterior to \mathcal{T} , and viceversa.

Proof. Let us consider the inversion $I_{\mathcal{T}(O,r)}$ with respect to the sphere \mathcal{T} with center O and the radius r and the point P which is in the interior of \mathcal{T} . Thus, $d_{TH}(O, P) < r$. Since $P' = I_{\mathcal{T}(O,r)}(P)$ and by Eq. (3), $r^2 = d_{TH}(O, P) \cdot d_{TH}(O, P') < r \cdot d_{TH}(O, P')$ then $d_{TH}(O, P') > r$. So the point P' is in the exterior of \mathcal{T} .

Corollary 2.6 Under a spherical inversion $I_{\mathcal{T}(O,r)}$ in \mathbb{R}_{TH}^3 , \mathcal{T} itself is left pointwise fixed.

Theorem 2.7 If P and P' is a pair of inverse points with respect to the tetrakis hexahedron spherical inversion $I_{\mathcal{T}(O,r)}$ with center $O = (0,0,0)$ and radius r then

$$(3) \quad P' = \mu P$$

where $\mu = r^2 / (d_{TH}(O, P))^2$

Proof. Let $P = (x, y, z)$ and $P' = (x', y', z')$ be inverse pair with respect to the tetrakis hexahedron spherical inversion $I_{\mathcal{T}(O,r)}$ with center $O = (0,0,0)$ and radius r . Since the points P and P' are on the ray emanating from O

$$\overrightarrow{OP'} = \mu \overrightarrow{OP}, \mu \in \mathbb{R}^+$$

Thus $(x', y', z') = (\mu x, \mu y, \mu z)$. By the equation (2) we get that $\mu = r^2 / (d_{TH}(O, P))^2$ and by substituting the resulting value of μ the required result is obtained.

Note that since P and P' is a pair of inverse points with respect to the tetrakis hexahedron spherical inversion $I_{\mathcal{T}(O,r)}$ with center $O = (0,0,0)$ and radius r , the coordinates of P would be obtained by the coordinates of P' by the same way in the Theorem 2.7. Thus $P = \mu P'$ where $\mu = r^2 / (d_{TH}(O, P'))^2$

Corollary 2.8 Let $P = (x, y, z)$ and $P' = (x', y', z')$ is an inverse pair under the tetrakis hexahedron spherical inversion $I_{\mathcal{T}(O,r)}$ with center $O = (x_0, y_0, z_0)$ and radius r then

$$P' - O = \mu(P - O) \quad (4)$$

where $\mu = r^2 / (d_{TH}(O, P))^2$.

Proof. It is easy to see that translation preserves distances in \mathbb{R}_{TH}^3 . Thus by translating $(0,0,0)$ to (x_0, y_0, z_0) in \mathbb{R}_{TH}^3 values of x', y', z' would easily be obtained as required.

Theorem 2.9 Let O, P and Q be any three collinear distinct points in \mathbb{R}_{TH}^3 . If P, P' and Q, Q' are inverse pairs with respect to the tetrakis hexahedron spherical inversion $I_{T(O,r)}$ then

$$d_{TH}(P', Q') = \frac{r^2 \cdot d_{TH}(P, Q)}{d_{TH}(O, P) \cdot d_{TH}(O, Q)} \quad (5)$$

Proof. Let $I_{T(O,r)}$ be the spherical inversion with center O and radius r in \mathbb{R}_{TH}^3 . If P, P' and Q, Q' are inverse pairs with respect to $I_{T(O,r)}$ then by equation (1), $d_{TH}(O, P) \cdot d_{TH}(O, P') = r^2 = d_{TH}(O, Q) \cdot d_{TH}(O, Q')$. Since O, P and Q are collinear points and ratios of Euclidean and Tetrakis Hexahedron distances along a line are the same,

$$\begin{aligned} d_{TH}(P', Q') &= |d_{TH}(O, P') - d_{TH}(O, Q')| \\ &= \left| \frac{r^2}{d_{TH}(O, P)} - \frac{r^2}{d_{TH}(O, Q)} \right| \\ &= \frac{r^2 \cdot d_{TH}(P, Q)}{d_{TH}(O, P) \cdot d_{TH}(O, Q)} \end{aligned}$$

is obtained.

Note that converse statement of the theorem above is not true. Also the theorem is not valid for any three non-collinear points in \mathbb{R}_{TH}^3 . But under some other conditions the equation (5) holds. Now we give the following theorem that shows the equation (5) is satisfied under such conditions.

Theorem 2.10 Let O, P and Q be any three distinct points in \mathbb{R}_{TH}^3 , P, P' and Q, Q' be inverse pairs with respect to the tetrakis hexahedron spherical inversion $I_{T(O,r)}$ with center O and radius r , and u and v be direction vectors of the rays \overrightarrow{OP} and \overrightarrow{OQ} , respectively. If $u \in \Delta_i$ and $v \in \Delta_i \setminus \{u\}$ where

$$\Delta_1 = \{(1,0,0), (0,1,0), (0,0,1), (-1,0,0), (0, -1,0), (0,0, -1)\}$$

$$\Delta_2 = \{(1,1,0), (1,0,1), (0,1,1), (1,0, -1), (1, -1,0), (0,1, -1), (0, -1, -1), (-1,1,0), (-1,0,1), (-1,0, -1), (-1, -1,0)\}$$

$$\Delta_3 = \{(1,1,1), (1,1, -1), (1, -1,1), (-1,1,1), (1, -1, -1), (-1,1, -1), (-1, -1,1), (-1, -1, -1)\}$$

and $i = 1,2,3$, then

$$d_{TH}(P', Q') = \frac{r^2 \cdot d_{TH}(P, Q)}{d_{TH}(O, P) \cdot d_{TH}(O, Q)}$$

Proof. Since all translations are elements of the group of isometries of Tetrakis Hexahedron space it is convenient to consider O the center of inversion as origin. So let $I_{T(O,r)}$ be the tetrakis hexahedron spherical inversion with center O and radius r in \mathbb{R}_{TH}^3 . Suppose that $u \in \Delta_1$ and $v \in \Delta_1 \setminus \{u\}$. If $P = (0,0, p)$ and $Q = (q, 0, 0)$ then the inverses of P and Q with respect to $I_{T(O,r)}$ are $P' = (0,0, \frac{r^2}{p})$ and $Q' = (\frac{r^2}{q}, 0, 0)$, respectively. Thus we get

$$d_{TH}(P', Q') = \max \left\{ \left| \frac{r^2}{p} \right|, \left| \frac{r^2}{q} \right| \right\} + (\sqrt{3} - 1) \text{mid} \left\{ \left| \frac{r^2}{p} \right|, \left| \frac{r^2}{q} \right| \right\}. \text{ Here there are two subcases;}$$

$$\text{Case 1: If } |p| \geq |q|, \text{ then } d_{TH}(P', Q') = \frac{r^2(|p| + (\sqrt{3}-1)|q|)}{|p||q|} = \frac{r^2 d_{TH}(P, Q)}{d_{TH}(O, P) \cdot d_{TH}(O, Q)}.$$

$$\text{Case 2: If } |p| < |q|, \text{ then } d_{TH}(P', Q') = \frac{r^2(|q| + (\sqrt{3}-1)|p|)}{|p||q|} = \frac{r^2 d_{TH}(P, Q)}{d_{TH}(O, P) \cdot d_{TH}(O, Q)}.$$

Suppose that $u \in \Delta_2$ and $v \in \Delta_2 \setminus \{u\}$. If $P = (p, p, 0)$ and $Q = (q, -q, 0)$ then the inverses of P and Q with respect to $I_{T(O,r)}$ are $P' = (\frac{r^2}{p}, \frac{r^2}{p}, 0)$ and $Q' = (\frac{r^2}{q}, -\frac{r^2}{q}, 0)$, respectively. Thus we get

$$d_{TH}(P', Q') = \max \left\{ \left| \frac{r^2}{p} - \frac{r^2}{q} \right|, \left| \frac{r^2}{p} + \frac{r^2}{q} \right|, 0 \right\} + (\sqrt{3} - 1) \text{mid} \left\{ \left| \frac{r^2}{p} - \frac{r^2}{q} \right|, \left| \frac{r^2}{p} + \frac{r^2}{q} \right|, 0 \right\}. \text{ Here there are two subcases;}$$

$$\text{Case 1: If } |p - q| \geq |p + q|, \text{ then } d_{TH}(P', Q') = \frac{r^2(|p-q|+(\sqrt{3}-1)|p+q|)}{|p||q|} = \frac{r^2 d_{TH}(P, Q)}{d_{TH}(O, P) \cdot d_{TH}(O, Q)}.$$

$$\text{Case 2: If } |p + q| < |p - q|, \text{ then } d_{TH}(P', Q') = \frac{r^2(|p+q|+(\sqrt{3}-1)|p-q|)}{|p||q|} = \frac{r^2 d_{TH}(P, Q)}{d_{TH}(O, P) \cdot d_{TH}(O, Q)}.$$

Suppose that $u \in \Delta_3$ and $v \in \Delta_3 \setminus \{u\}$. If $P = (p, p, p)$ and $Q = (-q, q, q)$ then the inverses of P and Q with respect to $I_{\mathcal{T}(O, r)}$ are $P' = \left(\frac{r^2}{3p}, \frac{r^2}{3p}, \frac{r^2}{3p}\right)$ and $Q' = \left(\frac{-r^2}{3q}, \frac{r^2}{3q}, \frac{r^2}{3q}\right)$, respectively. Thus we get

$$d_{TH}(P', Q') = \max \left\{ \left| \frac{r^2}{3p} - \frac{r^2}{3q} \right|, \left| \frac{r^2}{3p} + \frac{r^2}{3q} \right| \right\} + (\sqrt{3} - 1) \min \left\{ \left| \frac{r^2}{3p} - \frac{r^2}{3q} \right|, \left| \frac{r^2}{3p} + \frac{r^2}{3q} \right| \right\}.$$

Here there are two subcases;

$$\text{Case 1: If } |p - q| \geq |p + q|, \text{ then } d_{TH}(P', Q') = \frac{r^2(|p-q|+(\sqrt{3}-1)|p+q|)}{3|p||q|} = \frac{r^2 d_{TH}(P, Q)}{d_{TH}(O, P) \cdot d_{TH}(O, Q)}.$$

$$\text{Case 2: If } |p + q| < |p - q|, \text{ then } d_{TH}(P', Q') = \frac{r^2(|p+q|+(\sqrt{3}-1)|p-q|)}{3|p||q|} = \frac{r^2 d_{TH}(P, Q)}{d_{TH}(O, P) \cdot d_{TH}(O, Q)}.$$

For other possible choices of elements in $\Delta_i, i = 1, 2, 3$, by similar calculations it is easy to see that equality is valid.

3. Results

This section includes two subsections to investigate results and definitions obtained by spherical inversions in tetrakis hexahedron space. We study on inverses of lines, planes and tetrakis hexahedron spheres under an inversion $I_{\mathcal{T}(O, r)}$ as a comparison of inverses of lines and circles in Euclidean plane under a circular inversion. Also we investigate cross-ratio and harmonic conjugates in \mathbb{R}_{TH}^3 .

3.1. Spherical Inversions of Lines, Planes and Tetrakis Hexahedron Spheres in \mathbb{R}_{TH}^3

In Euclidean version inverse of a line is a circle and inverse of a circle is a line, only the lines passing through the inversion center is invariant. In this section, tetrakis hexahedron spherical inversions of lines, planes and tetrakis hexahedron spheres are studied according to their positions in \mathbb{R}_{TH}^3 .

Theorem 3.11 Let $I_{\mathcal{T}(O, r)}$ be a tetrakis hexahedron spherical inversion with center O and radius r . Any line and any plane containing O is invariant under $I_{\mathcal{T}(O, r)}$.

Proof. Consider the tetrakis hexahedron spherical inversion $I_{\mathcal{T}(O, r)}$ with center O and radius r . By equation (2) it is obvious that a line passing through O is invariant under $I_{\mathcal{T}(O, r)}$. Let $Ax + By + Cz = 0$ be a plane containing O . Under $I_{\mathcal{T}(O, r)}$ we get the equation of the plane as;

$$A \frac{r^2 x'}{(d_{TH}(O, P'))^2} + B \frac{r^2 y'}{(d_{TH}(O, P'))^2} + C \frac{r^2 z'}{(d_{TH}(O, P'))^2} = 0.$$

That is $Ax' + By' + Cz' = 0$ which completes the proof.

Theorem 3.12 Let $I_{\mathcal{T}(O, r)}$ be a tetrakis hexahedron spherical inversion with center O and radius r . The inverse of a tetrakis hexahedron sphere with center O under $I_{\mathcal{T}(O, r)}$ is a tetrakis hexahedron sphere with center O .

Proof. Since the translation preserves distance in \mathbb{R}_{TH}^3 we would take center of inversion $I_{\mathcal{T}(O, r)}$ as $O = (0, 0, 0)$, thus the tetrakis hexahedron sphere \mathcal{T} with center O and radius r is

$$\mathcal{T} = \{P = (x, y, z): d_{TH}(O, P) = r\}$$

Let \mathcal{T}_1 be the tetrakis hexahedron sphere with center O and radius r_1 , then

$$\mathcal{T}_1 = \{P = (x, y, z): d_{TH}(O, P) = r_1\}$$

Thus the inverse of \mathcal{T}_1 under $I_{\mathcal{T}(O, r)}$ is $\mathcal{T}'_1 = \{P' = (x', y', z'): d_{TH}(O, P') = \frac{r^2}{r_1}\}$ which is a tetrakis hexahedron sphere.

Theorem 3.13 Let $I_{\mathcal{T}(O,r)}$ be a tetrakis hexahedron spherical inversion with center O and radius r . The inverse of every edges, vertices and faces of \mathcal{T} is itself.

Proof. By Corollary 2.6, \mathcal{T} is pointwise fixed under $I_{\mathcal{T}(O,r)}$. Thus every edges, vertices and faces of \mathcal{T} is invariant under $I_{\mathcal{T}(O,r)}$.

3.2. The Cross Ratio and Harmonic Conjugates in \mathbb{R}_{TH}^3

The distance is not invariant under tetrakis hexahedron spherical inversion. Thus, the inversion in tetrakis hexahedron space is not an isometry. However, the fact that the cross-ratio is preserved under inversion reveals the necessity of focusing on the cross-ratio by means of the distance. Therefore, in this section, we investigate the cross ratio and harmonic conjugates in \mathbb{R}_{TH}^3 under a spherical inversion.

The following definition will be given in a similar sense of the definition given in [29].

Definition 3.13 For any two points X and Y on a directed line l , the directed tetrakis hexahedron length of the line segment \overline{XY} is denoted by $d_{TH}[X, Y]$. If the line segment \overline{XY} and l have the same direction, then $d_{TH}[X, Y] = d_{TH}(X, Y)$ and if have the opposite direction, then $d_{TH}[X, Y] = -d_{TH}(X, Y)$.

Definition 3.14 Let P, Q, R and S are four distinct points on an oriented line in \mathbb{R}_{TH}^3 . The tetrakis hexahedron cross-ratio $(PQ, RS)_{TH}$ is defined by

$$(PQ, RS)_{TH} = \frac{d_{TH}[P,R]d_{TH}[Q,S]}{d_{TH}[P,S]d_{TH}[Q,R]} \quad (6)$$

Corollary 3.15 Let P, Q, R and S are four distinct points on an oriented line in \mathbb{R}_{TH}^3 . The tetrakis hexahedron cross-ratio $(PQ, RS)_{TH}$ is positive if both R and S are between P and Q or if neither R nor S are between P and Q .

Proof. Let both R and S points be between P and Q points. For the directed line PQ the tetrakis hexahedron cross-ratio is

$$\begin{aligned} (PQ, RS)_{TH} &= \frac{d_{TH}[PR]d_{TH}[QS]}{d_{TH}[PS]d_{TH}[QR]} \\ &= \frac{d_{TH}(P, R) \cdot (-d_{TH}(Q, S))}{d_{TH}(P, S) \cdot (-d_{TH}(Q, R))} = \frac{d_{TH}(P, R) \cdot d_{TH}(Q, S)}{d_{TH}(P, S) \cdot d_{TH}(Q, R)} \end{aligned}$$

and thus $(PQ, RS)_{TH}$ is positive.

If neither R nor S are between P and Q , then there are six arrays for R and S . Since it is similar to prove for all possible combinations we give the proof for the orientation $R - P - Q - S$. Thus the tetrakis hexahedron cross-ratio is

$$\begin{aligned} (PQ, RS)_{TH} &= \frac{d_{TH}[PR]d_{TH}[QS]}{d_{TH}[PS]d_{TH}[QR]} \\ &= \frac{(-d_{TH}(P, R)) \cdot d_{TH}(Q, S)}{d_{TH}(P, S) \cdot (-d_{TH}(Q, R))} = \frac{d_{TH}(P, R) \cdot d_{TH}(Q, S)}{d_{TH}(P, S) \cdot d_{TH}(Q, R)} \end{aligned}$$

and thus $(PQ, RS)_{TH}$ is positive.

Corollary 3.16 Let P, Q, R and S are four distinct points on an oriented line in \mathbb{R}_{TH}^3 . If the pairs $\{P, Q\}$ and $\{R, S\}$ separate each other, then the tetrakis hexahedron cross-ratio $(PQ, RS)_{TH}$ is negative.

Proof. If the pairs $\{P, Q\}$ and $\{R, S\}$ separate each other, then there are four arrays for R and S . For the orientation $R - P - S - Q$ the tetrakis hexahedron cross-ratio is

$$\begin{aligned} (PQ, RS)_{TH} &= \frac{d_{TH}[PR]d_{TH}[QS]}{d_{TH}[PS]d_{TH}[QR]} \\ &= \frac{(-d_{TH}(P, R)) \cdot (-d_{TH}(Q, S))}{d_{TH}(P, S) \cdot (-d_{TH}(Q, R))} = -\frac{d_{TH}(P, R) \cdot d_{TH}(Q, S)}{d_{TH}(P, S) \cdot d_{TH}(Q, R)} \end{aligned}$$

and since for other possible arrays, by similar calculations, same results are obtained, thus $(PQ, RS)_{TH}$ is negative.

Theorem 3.17 The tetrakis hexahedron cross-ratio is invariant under tetrakis hexahedron spherical inversion in \mathbb{R}_{TH}^3 .

Proof. Let $I_{\mathcal{T}(O,r)}$ be a tetrakis hexahedron spherical inversion with center O and radius r , and P, Q, R and S be four points on an oriented line l passing through O . Let P', Q', R' and S' be inverse points of P, Q, R and S respectively under $I_{\mathcal{T}(O,r)}$. Observe that the tetrakis hexahedron spherical inversion preserves the separation or non-separation of the pairs $\{P, Q\}$ and $\{R, S\}$ and also it reverses the tetrakis hexahedron - directed distance from the point P to the point Q along a line l to tetrakis hexahedron -directed distance from the point Q' to the point P' . The required result follows from Theorem 2.9;

$$\begin{aligned} (P'Q', R'S')_{TH} &= \frac{d_{TH}(P', R') \cdot d_{TH}(Q'S')}{d_{TH}(P'S') \cdot d_{TH}(Q'R')} \\ &= \frac{\frac{r^2 \cdot d_{TH}(P,R)}{d_{TH}(O,P) \cdot d_{TH}(O,R)} \cdot \frac{r^2 \cdot d_{TH}(Q,S)}{d_{TH}(O,Q) \cdot d_{TH}(O,S)}}{\frac{r^2 \cdot d_{TH}(P,S)}{d_{TH}(O,P) \cdot d_{TH}(O,S)} \cdot \frac{r^2 \cdot d_{TH}(Q,R)}{d_{TH}(O,Q) \cdot d_{TH}(O,R)}} \\ &= \frac{d_{TH}(P,R) \cdot d_{TH}(Q,S)}{d_{TH}(P,S) \cdot d_{TH}(Q,R)} \\ &= (PQ, RS)_{TH} \end{aligned}$$

Definition 3.18 Let l be a line in \mathbb{R}_{TH}^3 . Suppose that P, Q, R and S are four points on l . It is called that P, Q, R and S form a harmonic set if $(PQ, RS)_{TH} = -1$ and it is denoted by $H(PQ, RS)_{TH}$. That is, any pair R and S on l for which

$$\frac{d_{TH}[P,R]d_{TH}[Q,S]}{d_{TH}[P,S]d_{TH}[Q,R]} = -1 \quad (7)$$

is said to divide P and Q harmonically. The points R and S are called tetrakis hexahedron harmonic conjugates with respect to P and Q .

Theorem 3.19 Let T be a tetrakis hexahedron sphere with center O , and line segment $[PQ]$ be a diameter of T in \mathbb{R}_{TH}^3 . Let R and S be distinct points of the ray \overrightarrow{OP} , which divide the segment $[PQ]$ internally and externally. Then R and S are tetrakis hexahedron harmonic conjugates with respect to P and Q if and only if R and S are inverse points with respect to the tetrakis hexahedron spherical inversion $I_{\mathcal{T}(O,r)}$.

Proof. Let R and S are tetrakis hexahedron harmonic conjugates with respect to P and Q . Then

$$(PQ, RS)_{TH} = -1 \Rightarrow \frac{d_{TH}[P, R] \cdot d_{TH}[Q, S]}{d_{TH}[P, S] \cdot d_{TH}[Q, R]} = -1$$

Since R divides the line segment $[PQ]$ internally and R is on the ray \overrightarrow{OQ} ,

$$d_{TH}(R, Q) = r - d_{TH}(O, R) \text{ and } d_{TH}(P, R) = r + d_{TH}(O, R).$$

Since S divides the line segment $[PQ]$ externally and S is on the ray \overrightarrow{OQ} ,

$$d_{TH}(P, S) = r + d_{TH}(O, S) \text{ and } d_{TH}(Q, S) = d_{TH}(O, S) - r.$$

Thus

$$\frac{(r + d_{TH}(O, R)) \cdot (d_{TH}(O, S) - r)}{(r + d_{TH}(O, S)) \cdot (r - d_{TH}(O, R))} = -1$$

$$\Rightarrow (r + d_{TH}(O, R)) \cdot (d_{TH}(O, S) - r) = (r + d_{TH}(O, S)) \cdot (d_{TH}(O, R) - r).$$

Simplifying the last equality $d_{TH}(O, R) \cdot d_{TH}(O, S) = r^2$ is obtained. So R and S are tetrakis hexahedron spherical inverse points with respect to the tetrakis hexahedron spherical inversion $I_{\mathcal{T}(O,r)}$. For the other condition (S and R are on the ray \overrightarrow{OP}) by similar calculations the same conclusion is obtained.

Conversely, if R and S are tetrakis hexahedron spherical inverse points with respect to the tetrakis hexahedron spherical inversion $I_{\mathcal{T}(O,r)}$ the proof is similar.

4. Discussion and Conclusion

Inversion theory is of interest to geometers today, as it used to be, since it suggests challenging problems and when it is applied many problems in geometry became much manageable. Classical inversion is defined with respect to a circle but there are many different definitions of inversion in the literature by using other objects or using different distance functions or expanding dimension. In this study inversion is defined in a three dimensional non-Euclidean geometry and by using obtained results in this space some properties of this inversion is investigated. We hope that this topic would provoke further researches by interested readers or their students.

References

- [1] Patterson B.C., The origins of the Geometric Principle of Inversion, *Isis*, 19-(1), (1933), 154 - 180.
- [2] Ramirez, J.L., Rubiano G.N., Jurcic-Zlobec, B., 2015. Generating Fractal Patterns by Using p-circle Inversion, *Fractals*, 23-(4), 1-13.
- [3] N. Childress, 1964. Inversion with respect to the central conics, *Math. Mag.*, 38-(3), 147-149.
- [4] Nickel, J. A., 1995. A Budget of inversion, *Math. Comput. Modelling*, 21, 87-93.
- [5] Ramirez, J.L., 2014. Inversions in an ellipse, *Forum Geom.*, 14, 107-115.
- [6] Gdawiec, K., 2014, Star-shaped Set Inversion Fractals, *Fractals*, 22-(4), 1-7.
- [7] Ramirez, J.L. and Rubiano, G.N., 2014. A Geometrical Construction of Inverse Points with Respect to an Ellipse, *International Journal of Mathematical Education in Science and Technology*, 45-(8), 1254-1259.
- [8] Ramirez, J.L and Rubiano, G.N., 2014. Elliptic Inversion of Two Dimensional Objects, *International Journal of Geometry*, 3-(1), 12-27.
- [9] Pekzorlu, A., 2019. On Inversions in Non-Euclidean Geometries, Phd. Thesis, Eskişehir Osmangazi University, 106p, Eskişehir.
- [10] Bayar, A. and Ekmekçi, S. , 2014. On circular inversions in taxicab plane, *Journal of Advanced Research in Pure Mathematics.*, 6-(4), 33-39.
- [11] Gelişgen, Ö. and Ermiş, T., 2019. Some Properties of Inversions in Alpha Plane, *Forum Geometricorum*, 19, 1-9.
- [12] Ramirez, J.L. and Rubiano, G.N., 2016. A Generalization of the Spherical Inversion, *International Journal of Mathematical Education in Science and Technology*, 48-(1), 132-149.
- [13] Pekzorlu, A. and Bayar, A., 2020. On the Chinese Checkers Spherical Inversions in Three Dimensional Chinese Checkers Space, *Com. Fac. of Sci. Univ. of Ank. Ser. A1 Math. and Stat.*, 69-(2), 1498-1507.
- [14] Pekzorlu, A. and Bayar, A., 2020. Taxicab Spherical Inversions in Taxicab Space, *Journal of Mahani Math. Research Center*, Vol. 9, no 1-2, 45-54.
- [15] Thompson, A. C., 1996. *Minkowski Geometry*, Cambridge University Press, 346p.
- [16] Cromwell, P. R., 1997. *Polyhedra*, Cambridge University Press, 443p.
- [17] Ermiş, T., 2014. On The Relations Between The Metric Geometries and Regular Polyhedra, Phd.Thesis, Eskişehir Osmangazi University, 93p, Eskişehir.
- [18] Gelişgen, Ö. and Kaya, R., 2019. The Taxicab Space Group, *Acta Mathematica Hungarica*, 122(1-2), 187– 200.
- [19] Gelişgen, Ö. and Kaya, R., 2015. The Isometry Group of Chinese Checker Space, *International Electronic Journal of Geometry*, 8-(2), 82–96.
- [20] Can, Z., Gelişgen, Ö., Kaya, R., 2015. On the Metrics Induced by Icosidodecahedron and Rhombic Triacontahedron, *Scientific and Professional Journal of the Croatian Society for Geometry and Graphics (KoG)*, 19, 17-23.

- [21] Can, Z., Çolak, Z., Gelişgen, Ö., 2015. A Note On The Metrics Induced By Triakis Icosahedron And Disdyakis Triacontahedron, Eurasian Academy of Sciences Eurasian Life Sciences Journal, 1, 1- 11.
- [22] Çolak Z. and Gelişgen Ö., 2015. New Metrics For Deltoidal Hexacontahedron and Pentakis Dodecahedron, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 19(3), 353-360.
- [23] Gelişgen, Ö. and Çolak, Z., 2015. A Family of Metrics for Some Polyhedra, Automation Computers Applied Mathematics Scientific Journal, 24-(1), 3–15.
- [24] Gelişgen, Ö. and Can, Z., 2016. On The Family of Metrics for Some Platonic and Archimedean Polyhedra, Konuralp Journal of Mathematics, 4, 25-33.
- [25] Gelişgen, Ö., Ermiş, T., Günaltılı, İ., 2017. A Note About The Metrics Induced by Truncated Dodecahedron And Truncated Icosahedron, International Journal Of Geometry, 2(6), 5 – 16.
- [26] Ermiş, T, Savcı, Ü. Z., Gelişgen, Ö., 2019. A Note About Truncated Rhombicuboctahedron and Truncated Rhombicosidodecahedron Space, Scientific Studies and Research Series Mathematics and Informatics, 29-(1), 73–88.
- [27] Savcı, Ü. Z., 2019. Truncated Truncated Dodecahedron and Truncated Truncated Icosahedron Spaces, Cumhuriyet Science Journal (CSJ), 40-(2), 457-470.
- [28] Blair, D., 2000. Inversion Theory and Conformal Mapping, Student Mathematical Library, American Mathematical Society, 118p.
- [29] Özcan, M. and Kaya, R., 2002. On the ratio of directed lengths in the Taxicab plane and related properties, Missouri J. of Math. Sci., 14, 107-117.

Oscillation Criteria for Fourth Order Differential Equations

Nagehan KILINÇ GEÇER^{ID*}1, PAKİZE TEMTEK^{ID}2,

1Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Matematik, KIRŞEHİR
2Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi Matematik, KAYSERİ

(Alınış / Received: 20.01.2022, Kabul / Accepted: 18.02.2022, Online Yayınlanma / Published Online: 30.04.2022)

Keywords

Oscillation,
Fourth order,
Differential Equation

Abstract: Oscillation theory is one of the important and striking subjects of applied mathematics. Therefore, it has been meticulously studied by many researchers for many years. Many results have been obtained concerning the oscillation of differential equations of various orders. Some of the oscillation criteria obtained are related to fourth order differential equations. In this study, new oscillation criteria are given for a special type of fourth order differential equation. The importance of these criteria is due to the fact that the known results are expanded and have not been used before.

Dördüncü Mertebeden Diferensiyel Denklemler için Salınım Kriterleri

Anahtar Kelimeler

Salınım,
Dördüncü mertebe,
Diferensiyel denklem

Öz: Salınım teorisi, uygulamalı matematiğin önemli ve ilgi çekici konularından biridir. Bu nedenle birçok araştırmacı tarafından uzun yıllar yoğun bir şekilde incelenmiştir. Çeşitli mertebeden diferensiyel denklemlerin salınımı ile ilgili birçok sonuç elde edilmiştir. Elde edilen salınım kriterlerinin bir kısmı dördüncü mertebeden diferensiyel denklemlerle ilgilidir. Bu çalışmada dördüncü mertebeden belirli tipteki diferensiyel denklemler için yeni salınım kriterleri verilmiştir. Burada elde edilen kriterlerin önemi, bilinen sonuçların genişletilmiş hali ve daha önce kullanılmamış olmasından kaynaklanmaktadır.

*Corresponding Author, email: nagehan.kilinc@ahievran.edu.tr

1. Introduction

This paper concerns the oscillatory behaviour of solutions to a fourth order linear delay differential equation

$$(r_2(r_1x'))'' + q_1(t)x(\tau_1(t)) = 0, \quad t \geq t_0 > 0. \quad (1)$$

The following properties are assumed to be provided during this study

(A₁) $r_1, r_2 \in C([t_0, \infty), \mathbb{R})$ are positive and satisfy

$$\pi_1(t_0) = \int_{t_0}^{\infty} \frac{ds}{r_1(s)} < \infty \quad \text{and} \quad \pi_2(t_0) = \int_{t_0}^{\infty} \frac{ds}{r_2(s)} < \infty,$$

(A₂) $q_1 \in C([t_0, \infty), \mathbb{R}), q_1(t) \geq 0$ and does not vanish for all large t for this interval $[t_*, \infty)$ for some $t_* \in [t_0, \infty)$,

(A_3) $\tau_1(t) \leq t$, $\lim_{t \rightarrow \infty} \tau_1(t) = \infty$ such that $\tau_1 \in C^1([t_0, \infty), \mathbb{R})$ is a strictly increasing function.

Further, equation (1) is called delay differential equation, since $\tau_1(t) \leq t$.

Define the operators

$$L_0x = x, L_1x = r_1x', L_2x = r_2(r_1x')', L_3x = (r_2(r_1x')')', L_4x = (r_2(r_1x')')''.$$

x is said to be a solution of (1); if function x four times continuously differentiable and satisfies equation (1) on $[T_x, \infty)$. If a solution of (1) has no largest zero for all large t then this solution is termed oscillatory. Otherwise, a solution of (1) is termed nonoscillatory. If all of the solutions of equation (1) are oscillates, (1) is called oscillatory.

Dzurina and Jadlovská[5] used the definition of property (A) in their work. The definition of property A is if any solution x of (1) is either oscillatory or satisfies $\lim_{t \rightarrow \infty} x(t) = 0$. We can also see this in the results of Kiguradze's work[6]. In place of property (A), some researchers prefer to use that the equation is almost oscillatory. Dzurina and Jadlovská's conclusions[5] include new results obtained on property (A) and oscillation of the form

$$(r_2(r_1y')')' + q_1(t)y(\tau_1(t)) = 0 \tag{2}$$

third order delay differential equation. Research of the qualitative behavior of canonical third order differential equations especially in point of oscillation and nonoscillation have been the main topic of wide research. And a lot of studies have been done on this point. Among these studies we can refer [1-5].

In addition, the oscillation theory for higher order differential equations call attention of a great number of authors. Thus, a lot of work have been conducted on the oscillation theory of higher order differential equations, especially the fourth order, which we can refer to as reference [7-11].

In summary, we can say the following for our work: First of all, we will examine the applicability of the new criteria obtained in [5] and the results of the oscillation of (2) to the fourth order differential equation in form (1), which we have discussed.

[5] forms the basis of our ideas. However, we would like to point out that the results we will obtain in this paper are more general and improved than those obtained in [5].

2. Material and Method

The whole of the functional inequalities used in our work are supposed to hold, which are satisfied for all large t . As usual, we may consider solely not negative solutions of (1). We begin with the main lemma, which is used in our theorems.

Lemma 1. Let $(A_1) - (A_3)$ hold and x be a solution of equation (1) such that $x(t) > 0$. Then there are eight cases

for x :

- Case (a): $x > 0, L_1x < 0, L_2x < 0, L_3x < 0, L_4x < 0,$
- Case (b): $x > 0, L_1x < 0, L_2x > 0, L_3x < 0, L_4x < 0,$
- Case (c): $x > 0, L_1x > 0, L_2x > 0, L_3x > 0, L_4x < 0,$
- Case (d): $x > 0, L_1x > 0, L_2x < 0, L_3x < 0, L_4x < 0,$
- Case (e): $x > 0, L_1x > 0, L_2x < 0, L_3x > 0, L_4x < 0,$
- Case (f): $x > 0, L_1x > 0, L_2x > 0, L_3x < 0, L_4x < 0,$
- Case (g): $x > 0, L_1x < 0, L_2x < 0, L_3x > 0, L_4x < 0,$
- Case (h): $x > 0, L_1x < 0, L_2x > 0, L_3x > 0, L_4x < 0,$

for $t \geq t_1$ with sufficiently large t .

Proof. The proof is obvious and hence is neglected.

At this time, we will build a new criterion for almost oscillatory, that is property (A) of (1).

Theorem 1. Let (A_1) - (A_3) hold. If

$$\int_{t_0}^{\infty} \frac{1}{r_1(z_1)} \left(\int_{t_0}^{z_1} \frac{1}{r_2(s_1)} \left(\int_{t_0}^{s_1} \int_{t_0}^{u_1} q_1(s) ds du_1 \right) ds_1 \right) dz_1 = \infty, \tag{3}$$

then all of the solutions of (1) are almost oscillatory.

Proof.

Firstly, we note that if both (A_1) and (3) hold, then

$$\int_{t_0}^{\infty} \frac{1}{r_2(s_1)} \int_{t_0}^{s_1} \int_{t_0}^{u_1} q_1(s) ds du_1 ds_1 = \int_{t_0}^{\infty} q_1(s) ds = \infty. \tag{4}$$

If x is a not an oscillatory solution of (1) on $[t_0, \infty)$, for $t \geq t_1$ we get $t_1 \geq t_0$ such that $x(t) > 0$ and $x(\tau_1(t)) > 0$. From Lemma 1, eight possible cases may emerge for $t \geq t_1$. Each of these cases will be taken into account individually.

Suppose that case (a) holds. As $L_1 x < 0$, we view that x is not increasing, namely, there is a constant $m \geq 0$ such that $\lim_{t \rightarrow \infty} x(t) = m$. It is assert that $m = 0$. Vice versa, suppose that $m > 0$. So there is a $t_2 \geq t_1$ such that $x(\tau_1(t)) \geq m$ for $t \geq t_2$. Hence, for $t \geq t_2$

$$-L_4 x(t) = q_1(t)x(\tau_1(t)) \geq m q_1(t). \tag{5}$$

Integrating (5) from t_2 to t twice, we acquire

$$-L_2 x(t) \geq -L_2 x(t_2) + m \int_{t_2}^t \int_{t_2}^{u_1} q_1(s) ds du_1 \geq m \int_{t_2}^t \int_{t_2}^{u_1} q_1(s) ds du_1.$$

Therefore

$$-(L_1 x)'(t) \geq \frac{m}{r_2(t)} \int_{t_2}^t \int_{t_2}^{u_1} q_1(s) ds du_1. \tag{6}$$

Integrating (6) again from t_2 to t , we obtain

$$-x'(t) \geq \frac{m}{r_1(t)} \int_{t_2}^t \frac{1}{r_2(s_1)} \left(\int_{t_2}^{s_1} \int_{t_2}^{u_1} q_1(s) ds du_1 \right) ds_1. \tag{7}$$

Integrating (7) from t_2 to t and because of (3), we get

$$x(t) \leq x(t_2) - m \int_{t_2}^t \frac{1}{r_1(z_1)} \left(\int_{t_2}^{z_1} \frac{1}{r_2(s_1)} \left(\int_{t_2}^{s_1} \int_{t_2}^{u_1} q_1(s) ds du_1 \right) ds_1 \right) dz_1 \rightarrow -\infty$$

as $t \rightarrow \infty$, this contradicts with our assumption. So $\lim_{t \rightarrow \infty} x(t) = 0$.

Suppose that case (b) exists. If proceeds same way with case (a), (5) is obtained. Integrating (5) from t_2 to t twice, we get

$$L_2 x(t) \leq -L_2 x(t_2) - m \int_{t_2}^t \int_{t_2}^{u_1} q_1(s) ds du_1 \rightarrow -\infty \quad \text{as } t \rightarrow \infty \tag{8}$$

we used (4), thus a contradiction is obtained and $\lim_{t \rightarrow \infty} x(t) = 0$.

Suppose that case (c) applies. So

$$w_1(t) = \frac{L_3 x(t)}{x(\tau_1(t))}, \quad t \geq t_1$$

is defined. Certainly, $w_1(t) > 0$ for $t \geq t_1$. By (1), we acquire

$$\begin{aligned} w_1'(t) &= \frac{L_4 x(t)}{x(\tau_1(t))} - \frac{L_3 x(t) x'(\tau_1(t)) \tau_1'(t)}{x^2(\tau_1(t))} \\ &\geq \frac{L_4 x(t)}{x(\tau_1(t))} = -q_1(t). \end{aligned}$$

If the integral taken from t_2 to t and using equality (4), we attain

$$w_1(t) \leq w_1(t_2) - \int_{t_2}^t q_1(s) ds \rightarrow -\infty \quad \text{as } t \rightarrow \infty,$$

which contradicts with $w_1(t) > 0$.

Suppose that case (d) applies. Because of x is an increasing function, integration (1) from t_1 to t gives,

$$-(L_2 x)'(t) \geq k \int_{t_1}^t q_1(s) ds. \quad (9)$$

Integrating (9) from t_1 to t twice and using equality (4), we obtain

$$r_1 x'(t) \leq r_1 x'(t_1) - k \int_{t_1}^t \frac{1}{r_2(s_1)} \left(\int_{t_1}^{s_1} \int_{t_1}^{u_1} q_1(s) ds du_1 \right) ds_1 \rightarrow -\infty$$

as $t \rightarrow \infty$, and this is a contradiction.

Proof of case (e) and case (f) are similar to proof of case (c) and case (b). Hence these cases are omitted. Now, we suppose that case (g) applies. From (1), we acquire

$$-L_4 x(t) = q_1(t) x(\tau_1(t)) \geq m q_1(t). \quad (10)$$

Integrating (10) from t_2 to t , we attain

$$L_3 x(t) \leq L_3 x(t_2) - m \int_{t_2}^t q_1(s) ds \rightarrow -\infty$$

as $t \rightarrow \infty$. Thus a contradiction is obtained and $\lim_{t \rightarrow \infty} x(t) = 0$.

Case (h) can be proved similar to case (g).

Hence, the proof is complete.

3. Results

Theorem 2. Assume $(A_1) - (A_3)$. If

$$\liminf_{t \rightarrow \infty} \int_{\tau_1(t)}^t \frac{1}{r_1(z_1)} \left(\int_{t_0}^{z_1} \frac{1}{r_2(s_1)} \left(\int_{t_0}^{s_1} \int_{t_0}^{u_1} q_1(s) ds du_1 \right) ds_1 \right) dz_1 > \frac{1}{e} \quad (11)$$

and

$$\limsup_{t \rightarrow \infty} \int_{\tau_1(t)}^t \frac{1}{r_1(s_1)} \int_{s_1}^t \frac{1}{r_2(u_1)} \int_{u_1}^t \int_{z_1}^t q_1(s) ds dz_1 du_1 ds_1 > 1 \quad (12)$$

then (1) is almost oscillatory.

Proof. Let x is not oscillatory solution of (1) on $[t_0, \infty)$. As usual, we may get a value of $t_1 \geq t_0$ such that $x(t) > 0$ and $x(\tau_1(t)) > 0$ for $t \geq t_1$. At the time there exist eight possible cases (a)-(h), as Lemma 1. Let case (a) holds. If the integral of equation (1) taken from t_1 to t with x is not increasing, we have

$$-L_3x(t) = -L_3x(t_1) + \int_{t_1}^t q_1(s)x(\tau_1(s))ds \geq x(\tau_1(t)) \int_{t_1}^t q_1(s)ds \quad (13)$$

namely,

$$-(L_2x)'(t) \geq x(\tau_1(t)) \int_{t_1}^t q_1(s)ds. \quad (14)$$

If the integral of (14) taken from t_1 to t again, we acquire

$$-L_2x(t) + L_2x(t_1) \geq \int_{t_1}^t x(\tau_1(u_1)) \int_{t_1}^{u_1} q_1(s)ds du_1 \geq x(\tau_1(t)) \int_{t_1}^t \int_{t_1}^{u_1} q_1(s)ds du_1.$$

If the integral taken from t_1 to t , we attain

$$\begin{aligned} -L_1x(t) &\geq \int_{t_1}^t \frac{x(\tau_1(s_1))}{r_2(s_1)} \int_{t_1}^{s_1} \int_{t_1}^{u_1} q_1(s)ds du_1 ds_1 \\ &\geq x(\tau_1(t)) \int_{t_1}^t \frac{1}{r_2(s_1)} \int_{t_1}^{s_1} \int_{t_1}^{u_1} q_1(s)ds du_1 ds_1 \end{aligned} \quad (15)$$

or

$$x'(t) + \left(\frac{1}{r_1(t)} \int_{t_1}^t \frac{1}{r_2(s_1)} \int_{t_1}^{s_1} \int_{t_1}^{u_1} q_1(s)ds du_1 ds_1 \right) x(\tau_1(t)) \leq 0.$$

But, by [6], condition (11) provides that this inequality have not a positive solution, this is a contradiction with our primary supposition.

Suppose that case (b) applies. Integrating (1) from u_1 to $t (> u_1)$, twice and from the fact the monotony of x , we acquire

$$-L_2x(t) + L_2x(u_1) \geq \int_{u_1}^t x(\tau_1(s_1)) \int_{u_1}^{s_1} q_1(s)ds ds_1,$$

and

$$(L_1x)'(u_1) \geq \frac{x(\tau_1(t))}{r_2(u_1)} \int_{u_1}^t \int_{u_1}^{s_1} q_1(s) ds ds_1.$$

Repeating the steps above, integrating from u_1 to $t (> u_1)$ twice, we attain

$$x(u_1) \geq x(\tau_1(t)) \int_{u_1}^t \frac{1}{r_1(z_1)} \int_{u_1}^{z_1} \frac{1}{r_2(s_1)} \int_{u_1}^{s_1} \int_{u_1}^x q_1(s) ds dx ds_1 dz_1. \quad (16)$$

Substitute of $u_1 = \tau_1(t)$ in (16), we get a contradiction with (12).

Pointing that (3) is required for the validation of (11), it pursue right away that cases (c)-(f) are not possible.

Suppose that case (g) holds. Integrating equation (1) from u_1 to $t (> u_1)$ and from the fact that the monotony of x we get

$$L_3x(t) - L_3x(u_1) = - \int_{u_1}^t q_1(s)x(\tau_1(s)) ds$$

namely

$$L_3x(u_1) \geq x(\tau_1(t)) \int_{u_1}^t q_1(s) ds.$$

Integrating again from u_1 to $t; (t > u_1)$, we have

$$L_2x(u_1) \geq x(\tau_1(t)) \int_{u_1}^t \int_{u_1}^{s_1} q_1(s) ds ds_1$$

that is

$$(L_1x)'(u_1) \geq \frac{x(\tau_1(t))}{r_2(t)} \int_{u_1}^t \int_{u_1}^{s_1} q_1(s) ds ds_1.$$

Integrating again from u_1 to $t; (t > u_1)$ twice, we acquire

$$x(u_1) \geq x(\tau_1(t)) \int_{u_1}^t \frac{1}{r_1(z_1)} \int_{u_1}^{z_1} \frac{1}{r_2(s_1)} \int_{u_1}^{s_1} \int_{u_1}^x q_1(s) ds dx ds_1 dz_1. \quad (17)$$

Substitute of $u_1 = \tau_1(t)$ in (17), this contradicts with (12).

Let case (h) holds. Integrating (1) from u_1 to t twice, we get

$$-(L_1x(u))' \geq \frac{x(\tau_1(t))}{r_2(t)} \int_{u_1}^t \int_{u_1}^{s_1} q_1(s) ds ds_1.$$

Integrating the last inequality from u_1 to $t; (t > u_1)$, we gain

$$0 \geq -L_1x(t) + L_1x(u_1) \geq \int_{u_1}^t \frac{x(\tau_1(z_1))}{r_2(z_1)} \int_{u_1}^{z_1} \int_{u_1}^{s_1} q_1(s) ds ds_1 dz_1.$$

Repeating the steps above, integration from u_1 to t ; ($t > u_1$) once, we have inequality (17) and a contradiction with (12). This situation is similar to the last part of the proof of the case (g). So the proof is completed.

Theorem 3. Let $(A_1) - (A_3)$. If

$$\limsup_{t \rightarrow \infty} \pi_1(t) \int_{t_0}^t \frac{1}{r_2(u_1)} \int_{t_0}^{s_1} \int_{t_0}^{u_1} q_1(s) ds du_1 ds_1 > 1 \tag{18}$$

and (12) hold, then equation (1) is oscillatory.

Proof. Let x is a not oscillatory solution of equation (1) on $[t_0, \infty)$. As usual, for $t \geq t_1$ we may get $t_1 \geq t_0$ such that $x(t) > 0$ and $x(\tau_1(t)) > 0$. At that time there are eight possible cases (a)-(h), as Lemma 1. Suppose that case (a) applies. In that case

$$x(t) = x(\infty) - \int_t^\infty \frac{1}{r_1(s)} L_1 x(s) ds \geq -L_1 x(t) \pi_1(t). \tag{19}$$

Using the monotony of x and (19) in (15), we see that

$$\begin{aligned} -L_1 x(t) &\geq x(t) \int_{t_1}^t \frac{1}{r_2(s_1)} \int_{t_1}^{s_1} \int_{t_1}^{u_1} q_1(s) ds du_1 ds_1 \\ &\geq -L_1 x(t) \pi_1(t) \int_{t_1}^t \frac{1}{r_2(s_1)} \int_{t_1}^{s_1} \int_{t_1}^{u_1} q_1(s) ds du_1 ds_1. \end{aligned}$$

If this inequality are taking limsup on both sides, and this contradicts with (18). The proof of case (b) keeps going in the same way as the case of Theorem 4. To prove that cases (c)-(f) are not possible, pointing that (4) is required for the validity of (18). The proof of the other cases keeps going in the same way as that of Theorem 2. Thus, the proof is completed.

Example 1. We take account of the fourth order delay differential equation form of

$$(t^3(t^2x'(t))')'' + 2t^3x\left(\frac{t}{2}\right) = 0, \quad t \geq 0, \tag{20}$$

where $r_1(t) = t^2, r_2(t) = t^3, q_1(t) = 2t^3, \tau_1(t) \leq t, \lim_{t \rightarrow \infty} \tau_1(t) = \infty$.

And the equation (20) has the main assumptions $(A_1) - (A_3)$. Also condition (3), i.e.,

$$\int_{t_0}^\infty \frac{1}{z_1^2} \left(\int_{t_0}^{z_1} \frac{1}{s_1^3} \left(\int_{t_0}^{s_1} \int_{t_0}^{u_1} 2s^3 ds du_1 \right) ds_1 \right) dz_1 = \infty$$

is supplied and by Theorem 2, we infer from all of the solutions of Eq. (20) are almost oscillatory without any additional requirement.

4. Discussion and Conclusion

In this paper, three theorem on oscillation for fourth order differential equations with noncanonical operators has been obtained and an example has been given for intelligibility of the theorems. Furthermore, obviously in Theorem 2 any nonoscillatory solution satisfies either case (a)-(b) or case (g)-(h) of Lemma 1. It has been shown that the oscillation results given for third order noncanonical differential equations can be applied to fourth order differential equations.

Acknowledgment

This work was supported by Kirşehir Ahi Evran University Scientific Research Projects Coordination Unit. Project Number: FEF.A4.18.028.

References

- [1] Agarwal, R., Bohner, M., Li, T. and Zhang, C. 2013. Oscillation of Third-Order Nonlinear Delay Differential Equations. *Taiwan. J. Math.*, 17 (2), 545-558.
- [2] Agarwal, R. P., Aktas, M. F., Tiryaki, A. 2009. On Oscillation Criteria for Third Order Nonlinear Delay Differential Equations, *Arc. Math. (Brno)*, 45 (1), 1-18.
- [3] Aktas, M., Tiryaki, A., Zafer, A. 2010. Oscillation Criteria for Third-Order Nonlinear Functional Differential Equations, *Appl. Math. Lett.*, 23 (7), 756-762.
- [4] Baculikova, B., Dzurina, J. 2010. Oscillation of Third-Order Functional Differential Equations. *Electron. J. Qual. Theory Differ. Equ.*, 43(2010), 1-10.
- [5] Dzurina, J., Jadlovska, I. 2018. Oscillation of Third-Order Differential Equations with Noncanonical Operators. *Applied Mathematics and Computation*, 336(2018), 394-402.
- [6] Kiguradze, I. T., Chantura, T. A. 1985. *Asymptotic Properties of Solutions of Nonautonomous Ordinary Differential Equations*, Mathematics and its Applications(Soviet Series), Kluwer Academic Publishers Group, 89, Dordrecht, Translated from the 1985 Russian original.
- [7] Li, W. T., Quan, H. S. 1995. Oscillation of Higher Order Neutral Differential Equations with Positive and Negative Coefficients, *Ann. Different. Equat.*, 2(1995), 70-76.
- [8] Parhi, N., Tripathy, A. K. 2004. On Oscillatory Fourth-Order Nonlinear Neutral Differential Equations, *I. Math. Slovaca*, 54(2004), 389-410.
- [9] Temtek, P., Kılınc Geçer, N. 2017. Oscillation Results for a Class of Fourth-Order Nonlinear Differential Equations with Positive and Negative Coefficients, *Mathematical Sciences and Applications E-Notes*, 5 (1), 99-107.
- [10] Tripathy, A. K., Panigrahi, S., Basu, R. 2013. Oscillation Results for Fourth-Order Nonlinear Neutral Differential Equations with Positive and Negative Coefficients, *Journal of Mathematical Sciences*, 194 (4), 453-471.
- [11] Zhang, C., Li, T., Sun, B., Thandapani, E. 2011. On the Oscillation of Higher-Order Half-Linear Delay Differential Equations, *Appl. Math. Lett.*, 24 (9), 1618-1621.

Sismik İzolasyonlu Yapıların Tasarımında Kullanılan Analiz Yöntemlerinin Karşılaştırılması

Hakan ÖZTÜRK^{ID*}

*¹Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, SAKARYA

(Alınış / Received: 28.01.2022, Kabul / Accepted: 20.04.2022, Online Yayınlanma / Published Online: 30.04.2022)

Anahtar Kelimeler

Kurşun çekirdekli
kauçuk izolatör,
Betonarme yapı,
İvme-yerdeğiştirme
tepki spektrumu

Öz: Sismik izolasyon sistemi, üst yapı ve temel arasında deprem esnasında oluşan enerjiyi sönmüleyerek, üst yapıya daha az ivme ve kuvvet talebi iletilmesini sağlamaktadır. Böylece gerek yapının gerekse yapıda bulunan ekipman ve cihazların depremden zarar görmesi engellenmektedir. Bu çalışmada, 4 katlı betonarme bir yapının kurşun çekirdekli kauçuk izolatörler kullanılarak tasarımı, farklı konum ve zemin sınıfı, izolasyon periyodu ve karakteristik dayanım oranı parametreleri TBDY2018’de tanımlanan Etkin Deprem Yüğü Yöntemi ve Zaman Tanım Alanında Doğrusal Olmayan Hesap Yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Çalışmada 3 farklı şehir merkezi, 2 farklı zemin sınıfı, 5 farklı periyot ve 5 farklı karakteristik dayanım oranı dikkate alınmıştır. Gerçekleştirilen parametrik çalışma ile üst yapının doğrusal, sismik izolatörlerin ise doğrusal olmayan davranışı dikkate alınarak izolasyon seviyesinde oluşan yerdeğiştirme, kesme kuvveti ve ivme-yerdeğiştirme tepki spektrumları (taban kesme oranı-yerdeğiştirme) belirlenmiş ve sismik izolatörlerin davranışına etki eden parametreler incelenmiştir.

Comparison of Analysis Methods in the Design of Structures with Seismic Isolation

Keywords

Lead rubber
bearing,
Reinforced
concrete structure,
Acceleration-displacement
response spectra

Abstract: The seismic isolation system absorbs the energy generated during an earthquake between the superstructure and the foundation, ensuring that less acceleration and force demands are transmitted to the superstructure. Thus, both the building and the equipment and devices in the building are prevented from being damaged by earthquakes. In this study, the design of a 4-storey reinforced concrete structure using lead rubber bearings, different location, soil class, isolation period and characteristic strength ratio parameters were examined using the Equivalent Seismic Load Method and Nonlinear Response History Analysis defined in TBDY2018. In the study, 3 different city centers, 2 different soil classes, 5 different periods, and 5 different characteristic strength ratios were taken into consideration. With the parametric study carried out, the displacement, shear force, and acceleration-displacement response spectra (base shear ratio-displacement) formed at the isolation level, taking into account the linear behavior of the superstructure and the nonlinear behavior of the seismic isolators, were determined, and the parameters affecting the behavior of seismic isolators were examined.

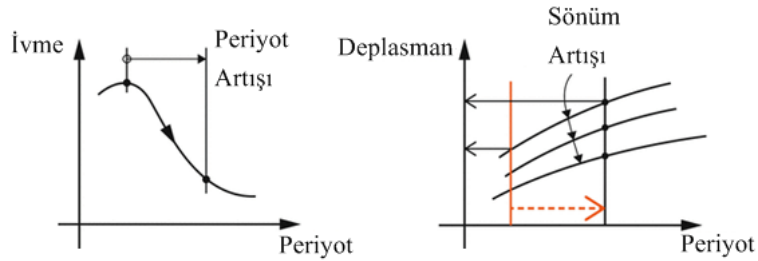
*İlgili Yazar, email: hakanozturk@sakarya.edu.tr

1. Giriş

Geleneksel olarak yapıların tasarımı, deprem yüklerine karşı yapıda yeterli rijitliği perde, çerçeve ve/veya çelik çaprazlarla güçlendirilmiş çerçeveler kullanarak sağlamak konseptine dayanmaktadır. Ancak bu geleneksel yöntemler rijit yapılarda büyük ivme değerleri ile esnek yapılarda ise büyük kat deplasmanları meydana getirebilmektedir. Bu nedenle yapısal ve yapısal olmayan elemanlar büyük bir deprem etkisinde önemli derece hasar görebilir. Bu durum bazen içerdiği ekipmanlar binanın kendisinden daha pahalı olan hastane binası, yüksek hassasiyetli üretim fabrikaları, telekomünikasyon merkezleri, polis ve itfaiye istasyonları gibi yapılar için tolere edilemez. Ayrıca bu tür yapıların depremden hemen sonra kullanılabilir olması gerekmektedir [1,2]. Bu amaçla kullanılan sismik izolasyon tekniği, deprem kuvvetlerinin yıkıcı etkilerine karşı yapıları korumak ve yapının deprem sırasındaki davranışını iyileştirmek amacıyla kullanılan pasif kontrol sistemlerinden birisidir. Sismik izolasyon aracılığı ile depremlerde yapısal ve yapısal olmayan elemanlar ile yapı içerisindeki önemli ekipmanlar deprem kuvvetlerine karşı korunmuş olmaktadır [3,4].

Sismik izolasyon sisteminin temel prensibi, yapının ve deprem ivmesinin özellikleri dikkate alınarak izolasyon seviyesinde yapı rijitliğinin azaltılması, periyot ve sönümünü artırarak yapıda daha küçük deprem kuvvetlerinin oluşmasının sağlanması ve yapıda depremden oluşabilecek hasarının önlenmesi veya en aza indirgenmesidir. Bu amaçla taşıyıcı sistemin doğal titreşim periyodu uzatılmakta ve/veya enerji tüketme kapasitesi artırılmaktadır. Bu durum yapısal ve yapısal olmayan hasarları azaltmaya ve yapı içerisindeki önemli ekipmanları korumaya yardımcı olmaktadır [4].

Sismik izolasyon sistemi kullanılmasıyla yapılarda yapı salınım periyodu uzatılarak yapıya etkiyecek olan ivmeler dolayısıyla kesme kuvvetleri ve görel kat ötelemeleri azaltılmaktadır. Bu etkiler yapı titreşim periyodu önemli bir ölçüde artırıldığında istenilir seviyeye ulaştırılır. Böylece yapı performansı önemli ölçüde artırılmaktadır. Şekil 1’de sismik izolasyonlu bir yapıda oluşabilecek periyot artışına bağlı olarak ivme, sönüm ve yerdeğiştirme değişimi temsili olarak gösterilmiştir.



Şekil 1. Sismik izolasyon kavramı a) Spektral ivmede azalma ve b) Spektral yerdeğiştirmede artış [5]

Ankastre mesnetli yapıda deprem nedeniyle ortaya çıkan enerji, taşıyıcı ve taşıyıcı olmayan yapı elemanları tarafından sönümlenmektedir. Bu durumda taşıyıcı ve taşıyıcı olmayan yapı elemanları hasar görebilmektedir. Sismik izolasyonlu yapıda ise yapı salınım periyodunun artmasıyla birlikte depremden dolayı yapıya etkiyecek olan ivme değerleri önemli ölçüde azalmaktadır. Periyodun artması ile yapının izolasyon seviyesinde yerdeğiştirme talebi de artmaktadır. Yerdeğiştirme talebini karşılayabilmek için izolasyon sisteminin yeterli sönüme sahip olması gerekmektedir [4].

Sismik izolasyonlu yapılarda deprem etkisi nedeni ile talep edilen yerdeğiştirme izolasyon seviyesinde gerçekleşmektedir. Böylece üst yapı tek serbestlik dereceli bir sistem davranışı göstererek rijit bir kütle gibi hareket etmektedir. Sismik izolasyon sisteminin avantajı, yapı ve yapı bileşenlerinin güvenliğini sağlamak amacıyla yapısal ve yapısal olmayan elemanlarda oluşabilecek hasarları azaltarak yapıya aktarılabilecek ivme değerlerini en aza indirilmesidir. Bu avantaj önemli yapılar ile birlikte hastane, veri merkezi, nükleer santraller, köprüler vb. yapılar için kullanılabilir [1].

Sismik izolasyonlu yapılar üzerine yapılan çalışmalar incelendiğinde, Yolcu vd. [6], tarafından DD1 ve DD2 deprem yer hareketi düzeyleri ile iki farklı zemin sınıfı dikkate alınmış ve doğrusal olmayan ivme-yerdeğiştirme tepki spektrumları ölçeklenmiş deprem kayıtları kullanılarak elde edilmiştir. Whittaker ve Jones [7], tarafından D tipi zeminde 7 farklı deprem kaydı kullanılarak gerçekleştirilen analizlerde 3 farklı periyot ve 4 farklı karakteristik dayanım oranı dikkate alınmış ve doğrusal olmayan ivme-yerdeğiştirme tepki spektrumları elde edilmiştir. Elde edilen ivme-yerdeğiştirme tepki spektrumlarının sismik izolatörlü yapıların ön tasarımı için etkili bir araç olduğu belirtilmiştir. Erdoğan vd. [8], tarafından gerçekleştirilen çalışmada, Deprem bölgelerinde yapılacak binalar hakkında yönetmelik (DBYBHY2007) [9] ve Türkiye bina deprem yönetmeliği (TBDY2018) [10] kriterleri dikkate alınarak sismik izolatörlü bir yapının iki farklı zemin sınıfında maksimum izolatör deplasman değerleri, Eşdeğer deprem yükü yöntemi (EDYY) ve Zaman tanım alanında doğrusal olmayan (ZTADO) hesap yöntemleri kullanılarak karşılaştırılmıştır. Özdemir ve Constantinou [11], tarafından iki farklı zemin tipi dikkate alınarak 3 katlı sismik izolatörlü betonarme bir yapının maksimum izolatör deplasman değerleri ve taban kesme oranları eşdeğer deprem yükü yöntemi ve zaman tanım alanında hesap yöntemleri ile belirlenmiş ve

karşılaştırılmıştır. Zaman tanım alanında hesaplar için toplam 22 adet yakın saha deprem kaydı dikkate alınmış ve ölçekleme yapılmıştır. Jones vd. [12], Türkiye, Kaliforniya ve Yeni Zelanda'da sahaya özgü ölçeklenmiş deprem kayıtları kullanarak, farklı zemin sınıflarında, farklı periyot ve karakteristik dayanım değerleri dikkate alarak ivme-yerdeğiştirme tepki spektrumlarını elde etmişlerdir. Elde edilen spektrumların, belirli bir bölge için etkili olması muhtemel izolasyon parametrelerine (periyot, karakteristik dayanım vb.) bağlı olarak sismik izolatör tasarımının hızlı bir şekilde belirlenmesinde değerli bir sezgisel araç olduğu vurgulanmıştır.

Bu çalışmada ise, TBDY2018 kriterleri dikkate alınarak, 4 katlı, 16m yüksekliğinde, kurşun çekirdekli kauçuk izolatörlü betonarme bir yapının ön tasarımı yapılmış olup lokasyon, zemin sınıfı, karakteristik dayanım oranı (Q/W) ile periyot (T) değişiminin sismik izolatör davranışa etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Yapı ve yalıtım sisteminin tasarımı TBDY2018'de tanımlanan EDYY ve ZTADO hesap yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmada, 3 farklı şehir merkezi (Ankara, İzmir ve Van), 2 farklı zemin sınıfı (ZC ve ZD), 5 farklı periyot (T=2.0s, 2.5s, 3.0s, 3.5s ve 4.0s) ve 5 farklı karakteristik dayanım oranı (Q/W=0.050, 0.075, 0.100, 0.125 ve 0.150) dikkate alınmıştır. Yalıtım birimi için doğrusal olmayan, üst yapı için ise doğrusal davranış kabulü yapılmıştır. İki farklı deprem yer hareketi düzeyi (DD1 ve DD2) dikkate alınarak izolasyon seviyesinde oluşan yerdeğiştirme, kesme kuvveti ve ivme-yerdeğiştirme tepki spektrumları belirlenmiş ve sismik izolatörlerin davranışına etki eden parametreler incelenmiştir. Böylece çalışmada kullanılan sismik izolatörlü yapının davranışını gözlemleyebilmek amacıyla tek serbestlik dereceli sistemler için geliştirilmiş olan ivme-yerdeğiştirme tepki spektrumları elde edilmiştir.

2. Materyal ve Metot

TBDY2018'de sismik izolatörlü yapıların tasarımı için 3 farklı hesap yöntemi bulunmaktadır. Bu yöntemler Etkin Deprem Yüğü Yöntemi, Mod Birleştirme Yöntemi ve Zaman Tanım Alanında Doğrusal Olmayan Hesap Yöntemidir. Etkin deprem yükü yöntemine göre yapı ZA, ZB, ZC veya ZD zemin sınıfında olup, yalıtımlı binanın DD-1 deprem yer hareketi etkisi altındaki etkin periyodu 4.0 saniyeden küçük olmalıdır. Bina kat adedi en fazla 4 olup toplam bina yüksekliği en fazla 20m olmalıdır. Yalıtım birimlerinde kalkma veya çekme oluşmamalı ve yalıtım sistemine ait etkin sönüm oranı %30 değerinin altında olmalıdır. Bina burulma düzensizliği katsayısı $\eta_{bi} < 2$ koşulu sağlanmalı, B2 türü düzensizlik bulunmamalıdır. Binaya ait düşey titreşim periyodu $T_v \leq 0.1s$ olmalıdır [10].

Çalışmada, TBDY2018 kriterleri kapsamında sismik izolatörlerin kuvvet-yerdeğiştirme ilişkisi belirlenmiştir. Isınma etkisi nedeniyle sismik izolatörlerde meydana gelebilecek olan dayanım kayıpları dikkate alınmamış olup, yaşlanma, çevresel etkiler, yükleme hızı ve ısınma etkilerini dikkate almak amacıyla TBDY2018'de belirtilen alt ve üst sınır değerler kullanılmıştır. Yalıtım sistemi için en büyük yerdeğiştirme değeri DD-1 deprem yer hareketi düzeyinde yalıtım birimlerine ait parametrelerin alt sınır değerleri ile üstyapıya etkileyen en büyük yatay kuvvet ise DD-2 deprem yer hareketi düzeyinde yalıtım birimlerine ait parametrelerin üst sınır değerleri ile belirlenmiştir [10].

Çalışma kapsamında, 3 farklı lokasyon için, zemin etkisini belirleyebilmek amacıyla ZC ve ZD olmak üzere 2 farklı zemin sınıfı, karakteristik dayanımın eksenel yüke oranı (Q/W) için 0.050, 0.075, 0.100, 0.125 ve 0.150 olmak üzere 5 farklı oran dikkate alınmıştır. Ayrıca farklı periyotlara sahip izolatörleri dikkate almak amacıyla 2.0s, 2.5s, 3.0s, 3.5s ve 4.0s olmak üzere 5 farklı sismik izolasyon periyodu dikkate alınmıştır. Bu parametreler göz önüne alınarak yalıtım birimi ve üst yapıda meydana gelen tepkiler incelenmiştir. EDYY ve ZTADO analizler yardımıyla maksimum izolatör yerdeğiştirmesi ve üst yapıya etkileyen kesme kuvveti belirlenmiştir. Böylece tek serbestlik dereceli sistemler için geliştirilmiş olan ivme-yerdeğiştirme tepki spektrumları elde edilmiştir. İvme-yerdeğiştirme tepki spektrumları, sismik izolatörlü yapılar için taban kesme oranı ve maksimum izolatör deplasmanı ilişkisini görsel olarak bir arada sunmakta olup tasarım aşamasında gerçek davranışa yakın sonuçlar elde etmeyi sağlamaktadır.

3. Sismik İzolatörlü Yapı Modeli

Sismik izolatörlü yapıların tasarımında yalıtım birimi seviyesinde doğrusal olmayan davranış kabul edilirken, yalıtım biriminin üst kısmında yer alan üst yapının ise elastik sınırlar içinde kaldığı ve rijit bir davranış gösterdiği kabul edilmektedir. Üst yapıda kabul edilen rijit davranış nedeniyle izolatör seviyesinde meydana gelen kuvvet ve yerdeğiştirme değerlerini belirlemek amacıyla analizler sadece yalıtım birimi üzerinde gerçekleştirilmiştir. Böylece yalıtım birimi tek serbestlik dereceli sistem (TSDS) olarak modellenmiş ve OpenSees [13] analiz programındaki "Zero Length Element" isimli bağlantı elemanı aracılığı ile tanımlanmıştır. Her ne kadar yalıtım birimi TSDS olarak modellenirse de EDYY ve ZTADO analizlerde ihtiyaç duyulan üst yapı modeli ve sismik izolatör sistemine ait bilgiler aşağıda sunulmuştur.

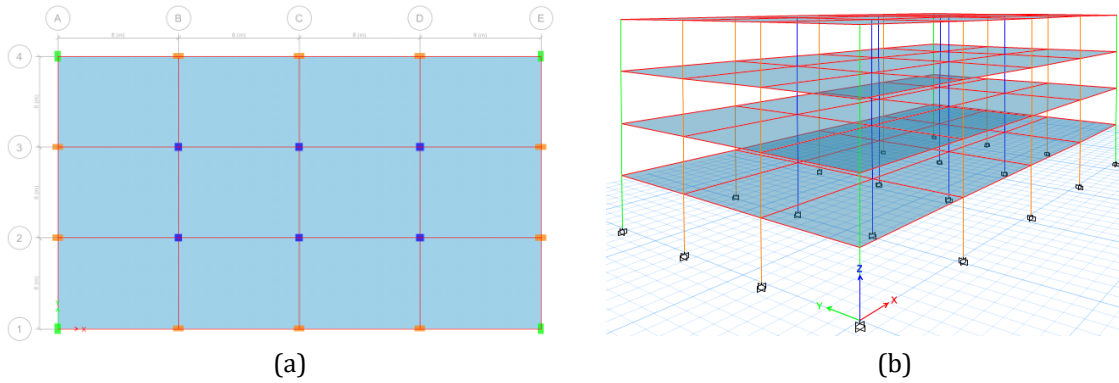
3.1. Üst Yapı Modeli

Çalışma kapsamında incelenen yapı 4 katlı ve kat yükseklikleri 4m olup toplam 16m yüksekliğindedir. Yapıya ait malzeme özellikleri beton için C30/37, donatı için S420 (B420C) olarak dikkate alınmıştır. Yapı, 3 farklı lokasyonda olup şehir merkezlerine ait deprem parametreleri Afet ve Acil Durum Yönetimi Başkanlığı, Türkiye Deprem Tehlike Haritası aracılığı ile alınmıştır [14]. Çalışmaya konu olan 3 farklı şehre ait enlem ve boylam bilgileri Tablo 1’de verilmiştir.

Tablo 1. Şehirlere ait enlem ve boylam bilgileri

	Ankara	İzmir	Van
Enlem	39.92	38.43	38.50
Boylam	32.88	27.16	43.40

Yapıya ait plan ve 3D görünümü Şekil 2’de verilmiştir. Yapı X yönünde 4, Y yönünde 3 açıklığa sahip olup X ve Y doğrultularında sırasıyla 8m ve 6m açıklıklara sahiptir. Taşıyıcı sistemde 3 farklı kolon tipi (C40x70, C70x40 ve C50x50) kullanılmıştır. Döşeme kalınlığı 20cm olarak belirlenmiş olup, taşıyıcı sistemde bulunan tüm kirişler (30x60) boyutlarındadır.



Şekil 2. Sismik izolasyonlu yapı modeli a) Plan b) 3D görünüm

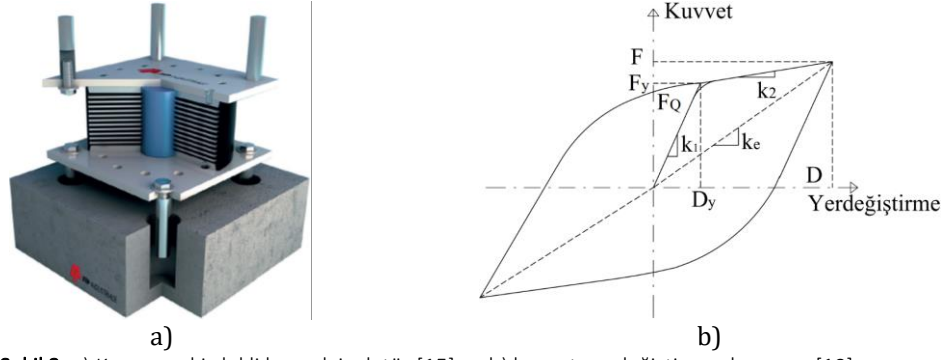
Türkiye Deprem Tehlike Haritası kullanılarak, dikkate alınan 3 farklı şehre ait spektral ivme değerleri Tablo 2’de sunulmuştur.

Tablo 2. Şehirlere ait tasarım spektral ivme katsayısı değerleri

		Ankara		İzmir		Van	
		ZC	ZD	ZC	ZD	ZC	ZD
DD1	SDS	0.859	0.871	2.584	2.153	1.512	1.26
	SD1	0.319	0.463	0.798	0.963	0.466	0.619
DD2	SDS	0.454	0.531	1.351	1.182	0.792	0.821
	SD1	0.182	0.285	0.414	0.565	0.245	0.371

3.2. Sismik İzolatör Sistemi

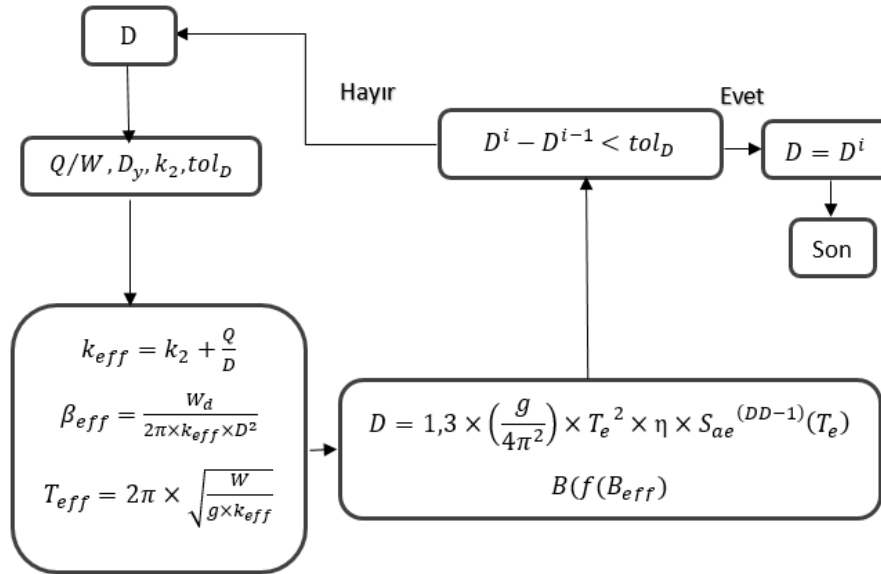
Çalışma kapsamında kullanılan kurşun çekirdekli kauçuk izolatörler (LRB) ve bu izolatörler için idealize edilmiş kuvvet-yerdeğiştirme ilişkisi Şekil 3a ve 3b’de sırasıyla verilmiştir. Şekil 3b’de belirtilen k_1 izolatöre ait akma öncesi başlangıç (elastik) rijitliğini, k_2 ise akma sonrası ikincil (elastik ötesi) rijitliğini, D_y etkin akma yerdeğiştirmesini, F_y etkin akma dayanımını, Q karakteristik dayanımı (TBDY2018’de F_Q şeklinde belirtilmektedir), D maksimum izolatör deplasmanını, F maksimum izolatör yerdeğiştirmesine karşılık gelen yatay kuvveti ve k_e maksimum izolatör yerdeğiştirmesine karşılık gelen etkin rijitliği ifade etmektedir [10].



Şekil 3. a) Kurşun çekirdekli kauçuk izolatör [15] ve b) kuvvet-yerdeğiştirme davranışı [10]

Kurşun çekirdekli kauçuk izolatör için verilen kuvvet-yerdeğiştirme ilişkisi dayanım kaybı göstermeyen iki doğrusal (bilineer) eğriler ile temsil edilmektedir. Yaşlanma, çevresel etkiler, yükleme hızı ve ısınma etkilerini dikkate almak için TBDY2018'de tasarımda kullanılmak üzere alt ve üst sınır değerlerin belirlenmesi amacıyla katsayılar verilmektedir. İzolatörlerde meydana gelebilecek olan dayanım kayıpları içerisinde yukarıda belirtilen sebeplerden en etkili olanının kurşun çekirdekte meydana gelen sıcaklık artışı olduğu gerçekleştirilen çalışmalarla ortaya konulmuştur [2, 4, 16- 22]. Bu çalışma kapsamında, izolatörlerin ömrü boyunca karşılaşılabileceği en olumsuz durumları dikkate alabilmek amacıyla TBDY2018'de verilen alt ve üst sınır değerler kullanılarak analizler gerçekleştirilmiştir [23-26].

TBDY2018'de, belirli koşullar altında EDYY kullanılarak sismik izolatörlerin ön tasarımı iteratif (yinelemeli) olarak gerçekleştirilmektedir. Söz konusu iteratif yöntem OpenSees yapısal analiz programına entegre edilmiş ve bu yöntemle ait işlem adımları Şekil 4'de sunulmuştur. Bu yöntemde Şekil 3'de bilineer olarak tanımlanan kuvvet-yerdeğiştirme ilişkisi kullanılmaktadır. Yöntemin iteratif olması nedeniyle başlangıçta bazı varsayımların kabul edilmesi gerekmektedir. Bunlar; D: başlangıç izolatör deplasmanı, Q/W: izolatör karakteristik dayanımının aksenal yüke oranı, T: periyot ve D_y : akma deplasmanıdır. Yapılan varsayımların ardından k_{eff} : etkin rijitlik, T_{eff} : etkin periyot ve β_{eff} : etkin sönüm oranı değerleri hesaplanmaktadır. Etkin sönüm oranı kullanılarak B sönüm azaltma katsayısı belirlenir. B sönüm azaltma katsayısı, %5 sönüm kullanılarak hazırlanmış olan spektrum eğrisi için bir azaltma çarpanı olarak dikkate alınmaktadır [3, 4, 10, 27]. Etkin periyot T_{eff} ve sönüm azaltma katsayısı kullanılarak izolatöre ait maksimum yerdeğiştirme değeri iteratif olarak hesaplanmaktadır. Yöntem iteratif olduğundan belirlenen bir kritere göre (deplasman toleransı) iterasyona devam edilir. Bu çalışma kapsamında akma deplasmanı değeri D_y : 25 mm olarak kabul edilmiştir [21, 28-30]. İteratif çözümde deplasman toleransı çok küçük bir değer (tol_D) olacak şekilde 0.001 mm olarak seçilmiştir. Tasarımı yapılan sismik izolatörlerde ED bir çevrim hareketi süresince sönümlenen enerjiyi, B_{eff} etkin sönüm oranını ve k_{eff} ise etkin rijitliği göstermek üzere, kauçuk tabaka kalınlığı 10mm ve çelik plaka kalınlığı 3mm olarak belirlenmiştir.



Şekil 4. İteratif çözüm akış şeması

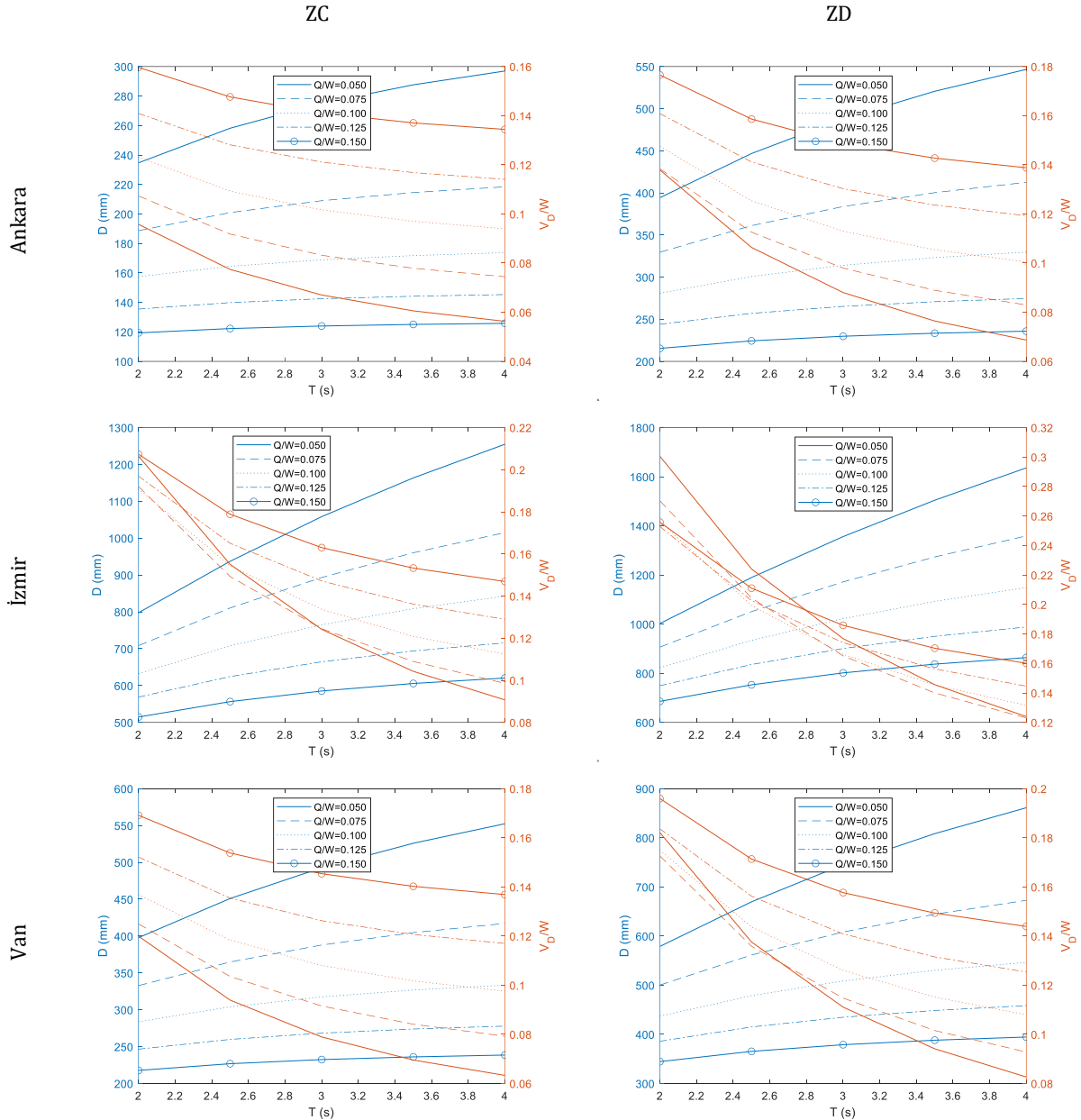
ZTADO analizler için seçilen lokasyonlarda ZD zemin sınıfı dikkate alınarak dinamik analizler gerçekleştirilmiştir. Dinamik analizler için TBDY2018 kriterleri dikkate alınarak her bir lokasyona ait spektrum eğrileri ile uyumlu 11 adet deprem kaydı

seçilmiş ve ölçeklendirilmiştir [10]. Seçilen deprem kayıtları yalıtım birimi modeline eş zamanlı olarak uygulanmıştır. Analizler OpenSees yapısal analiz programı aracılığı ile gerçekleştirilmiştir [13].

4. Bulgular

Beş farklı periyot (T) ve karakteristik dayanım oranı (Q/W) göz önüne alınarak sismik izolatörlerin yapabileceği maksimum yerdeğiştirme DD-1 deprem yer hareketi düzeyinde alt sınır değerler ile üst yapıya etkileyen en büyük yatay kuvvet ise DD-2 deprem yer hareketi düzeyinde üst sınır değerler ile belirlenmiştir.

3 farklı şehir için ZC ve ZD zemin sınıflarında, 5 farklı karakteristik dayanım oranı dikkate alınarak elde edilen en büyük yerdeğiştirme ve taban kesme oranı sonuçları periyoda bağlı olarak Şekil 5’de sunulmuştur. Şekil 5’de sol ve sağ düşey eksenler sırasıyla yerdeğiştirme ve taban kesme oranını, yatay eksen ise izolasyon periyodunu göstermektedir.

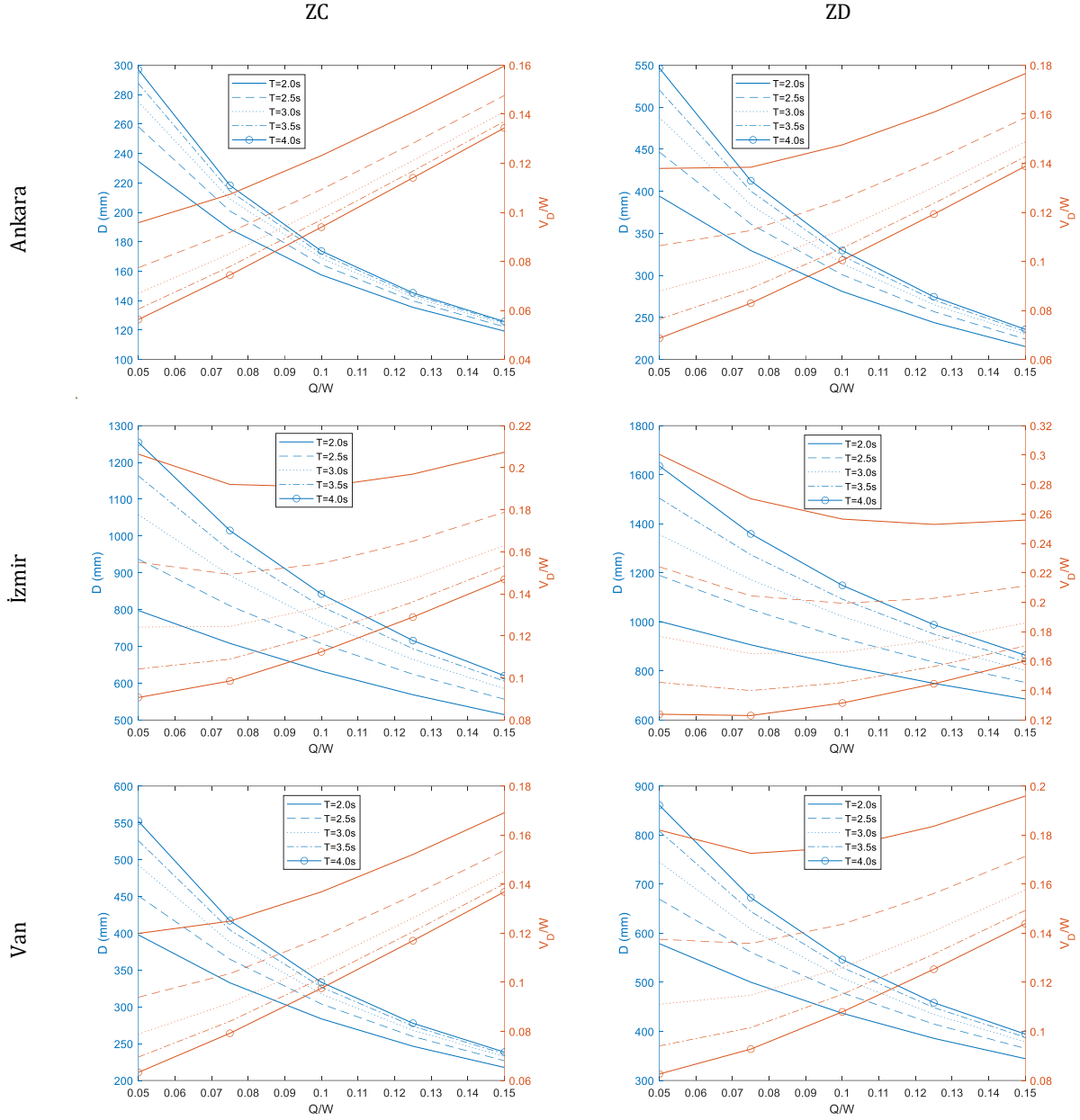


Şekil 5. Periyoda bağlı izolatör deplasmanı ve taban kesme oranı değişimi

Şekil 5’deki sonuçlar incelendiğinde her bir lokasyon için, ZD zemin sınıfında elde edilen deplasman ve taban kesme oranı değerlerinin, ZC zemin sınıfında elde edilen değerlerden daha fazla olduğu görülmektedir. Her iki zemin türünde periyot değeri arttıkça deplasman değeri artarken karakteristik dayanım değeri azalmaktadır. Küçük periyot değerlerinde farklı karakteristik dayanım oranlarından elde edilen deplasman ve taban kesme oranı değerleri arasındaki farkın, büyük periyot

değerlerinde farklı karakteristik dayanım oranlarında elde edilen deplasman ve taban kesme oranı değerleri arasındaki farktan daha az olduğu görülmektedir.

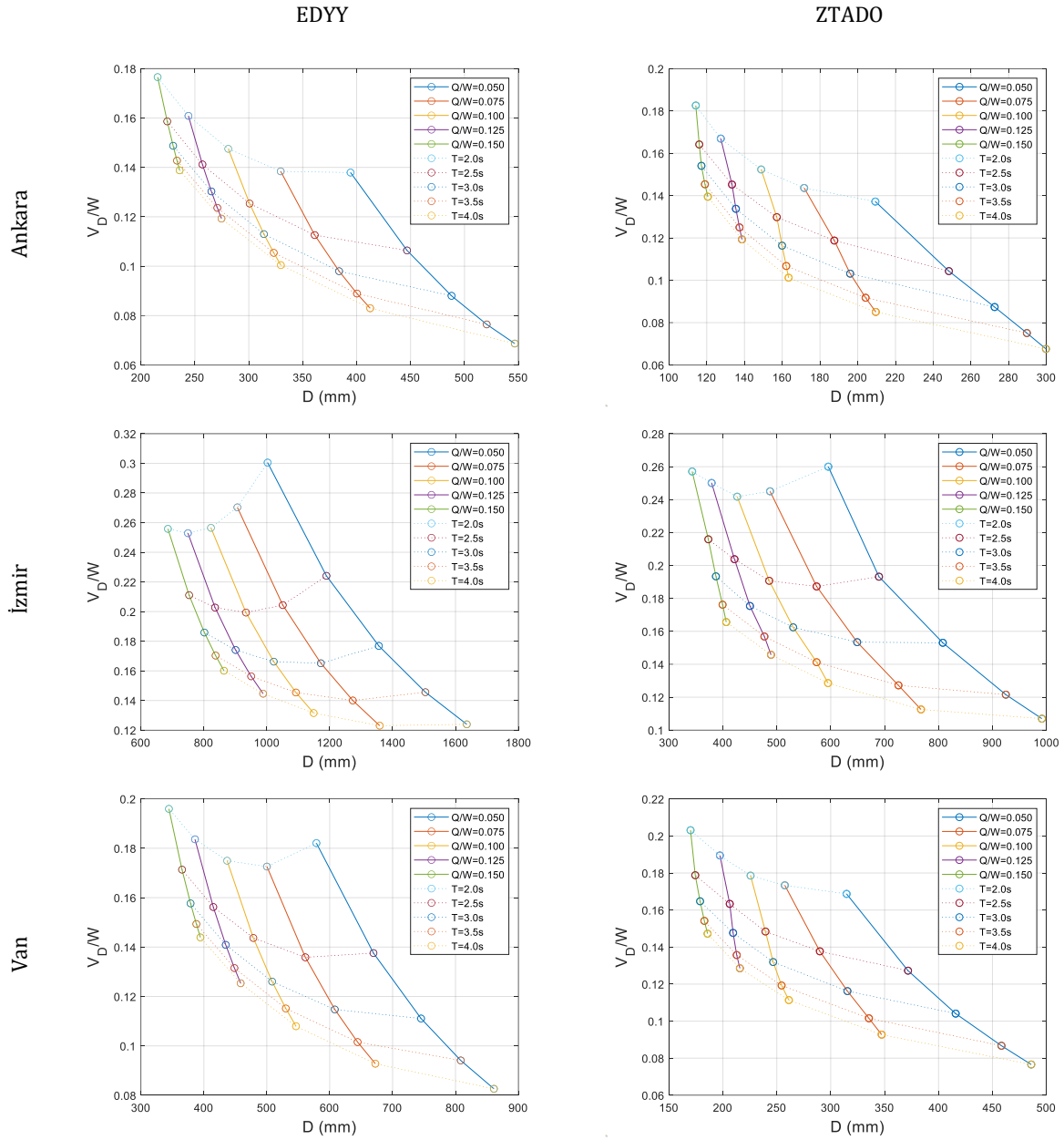
3 farklı şehir için ZC ve ZD zemin sınıflarında, 5 farklı periyot dikkate alınarak elde edilen en büyük yerdeğiştirme ve taban kesme oranı sonuçları karakteristik dayanım oranına bağlı olarak Şekil 6'da sunulmuştur. Şekil 6'da sol ve sağ düşey eksenler sırasıyla yerdeğiştirme ve taban kesme oranını, yatay eksen ise karakteristik dayanım oranını göstermektedir.



Şekil 6. Karakteristik dayanım oranına bağlı izolatör deplasmanı ve taban kesme oranı değişimi

Şekil 6'daki sonuçlar incelendiğinde her iki zemin türünde karakteristik dayanım oranı arttıkça deplasman değeri azalırken taban kesme oranının arttığı gözlenmektedir. Küçük karakteristik dayanım oranlarında farklı periyotlarda elde edilen deplasman ve taban kesme oranı değerleri arasındaki farkın, büyük karakteristik dayanım oranlarında farklı periyotlarda elde edilen deplasman ve taban kesme oranı değerleri arasındaki farktan daha fazla olduğu görülmektedir.

Sismik izolasyonlu yapıların davranışını etkileyen periyot (2.0s, 2.5s, 3.0s, 3.5s, ve 4.0s) ve karakteristik dayanım oranı (0.050, 0.075, 0.100, 0.125 ve 0.150) parametreleri kullanılarak EDYY ve ZTADO hesap yöntemi ile elde edilen taban kesme oranı-yerdeğiştirme sonuçları ZD zemin sınıfı için farklı deprem seviyeleri (DD-1, DD-2) dikkate alınarak Şekil 7'de karşılaştırılmıştır. Deplasman verileri elde edilirken DD-1 deprem seviyesinde alt sınır değerler, üst yapıya etkileyen kuvvet verileri elde edilirken ise DD-2 deprem seviyesi ve üst sınır değerler dikkate alınmıştır.



Şekil 7. ZD zemin sınıfı için taban kesme oranına bağlı izolatör deplasmanı değişimi

Her bir lokasyon için ZD zemin sınıfında deplasmana bağlı olarak taban kesme oranı (V_D/W) değişiminin verildiği Şekil 7'deki sonuçlar incelendiğinde, periyot değerinin artması ile taban kesme oranı azalırken, karakteristik dayanım oranının artması ile taban kesme oranı artmaktadır. En büyük deplasman değerleri, en büyük periyot ve en küçük karakteristik dayanım oranında elde edilmiştir. Bunun yanı sıra Ankara ve Van için en büyük taban kesme oranı en küçük periyot ve en büyük karakteristik dayanım oranında elde edilirken İzmir için en büyük taban kesme oranı en küçük periyot ve en küçük karakteristik dayanım oranında elde edilmiştir. Bu durum şehirlere ait farklı spektral değerler nedeniyle değişiklik göstermektedir. En büyük taban kesme oranı EDYY için 0.30, ZTADO hesap yöntemi için 0.26 ile İzmir şehir merkezinde meydana gelmiştir. En büyük deplasman değeri EDYY için 1635mm, ZTADO hesap yöntemi için 995 ile yine İzmir şehir merkezinde meydana gelmiştir. TBDY2018'de tanımlanan alt ve üst sınır değerlerin kullanılması nedeniyle gerçekleştirilen tüm analizler sonucunda elde edilen ve izolatör tasarımında en önemli parametrelerden biri olan yerdeğiştirme değerlerinin EDYY'de ZTADO hesap yöntemine kıyasla oldukça büyük olduğu görülmektedir [25, 31, 32]. Ayrıca her iki yöntemden elde edilen taban kesme oranı sonuçları karşılaştırıldığında izolasyon periyodu ve karakteristik dayanım oranlarına bağlı olarak farklılaşmalar meydana gelmektedir.

5. Tartışma ve Sonuç

Gerçekleştirilen bu çalışmada, TBDY2018 kriterleri dikkate alınarak, 2 farklı zemin sınıfında, 16m yüksekliğinde, kurşun çekirdekli kauçuk izolatörlü 4 katlı betonarme yapının tasarımı yapılmıştır. Karakteristik dayanımın eksenel yüke oranı (Q/W) ile periyot (T) değişiminin sismik izolatör ve yapı davranışa etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Çalışmada 2 farklı zemin sınıfının (ZC ve ZD) yanı sıra karakteristik dayanımın oranı (Q/W) için 0.05, 0.075, 0.100, 0.125 ve 0.150 olmak üzere 5 farklı oran dikkate alınmıştır. Ayrıca farklı periyotlara sahip izolatörleri dikkate almak amacıyla 2.0s, 2.5s, 3.0s, 3.5s ve 4.0s olmak üzere 5 farklı sismik izolasyon periyodu incelenmiştir.

TBDY2018 kriterleri dikkate alınarak, sismik izolatörlerin kuvvet-yerdeğiştirme ilişkisi belirlenmiştir. Yaşlanma, çevresel etkiler, yükleme hızı ve ısınma etkilerini dikkate almak için TBDY2018'de tanımlanan alt ve üst sınır değerler kullanılmıştır. Yalıtım sistemi için en büyük yerdeğiştirme değeri DD-1 deprem yer hareketi düzeyinde yalıtım birimlerine ait parametrelerin alt sınır değerleri ile üst yapıya etkileyen en büyük yatay kuvvet ise DD-2 deprem yer hareketi düzeyinde yalıtım birimlerine ait parametrelerin üst sınır değerleri ile belirlenmiştir. EDYY ve ZTADO hesap yöntemleri kullanılarak maksimum izolatör yerdeğiştirmesi ve üst yapıya etkileyen kesme kuvveti belirlenmiştir. Böylece tek serbestlik dereceli sistemler için geliştirilmiş olan taban kesme oranı-yerdeğiştirme tepki spektrumları elde edilmiştir.

Çalışma kapsamında incelenen zemin sınıfları içerisinde en büyük taban kesme oranı ve en büyük yerdeğiştirme değerleri ZD zemin sınıfında elde edilmiştir. Zemindeki kötü koşullara bağlı olarak taban kesme oranı ve yerdeğiştirme değerlerinde önemli artışlar meydana gelmiştir. Her bir şehir için, 3.0s ve üzeri periyot değerleri ile 0.100 karakteristik dayanım oranı incelendiğinde taban kesme oranı ve yerdeğiştirme değerlerinde çok küçük farklar meydana gelmektedir. Ancak 3.0s'den daha büyük periyot ve 0.100'den daha küçük karakteristik dayanım oranları dikkate alındığında taban kesme oranı ve yerdeğiştirme değerlerinde önemli farklılıklar meydana gelmektedir.

Sonuçlar genel olarak incelendiğinde periyot değerinin artmasıyla taban kesme oranındaki değişim miktarı azalmaktadır. Bununla birlikte karakteristik dayanım oranının artışına bağlı olarak yerdeğiştirme değerleri azalmaktadır. Her iki zemin sınıfı için azalan periyot etkisi ile taban kesme oranındaki artış miktarı artmaktadır. Karakteristik dayanım oranının etkisi küçük periyot değerlerinde daha belirgin olup yerdeğiştirme aralığı uzamakta, büyük periyot değerlerinde ise kısalmaktadır.

Gerçekleştirilen çalışma ile sunulan ivme-yerdeğiştirme tepki spektrumları (taban kesme oranı-yerdeğiştirme grafikleri) kullanılarak tasarım aşamasında sismik izolatörlü yapıların ivme, yerdeğiştirme, kuvvet vb. talepleri hızlı bir şekilde belirlenebilir. Sunulan taban kesme oranı-yerdeğiştirme eğrileri, yapı tasarımı için seçilecek periyot (T) ve karakteristik dayanım oranları (Q/W) göz önünde bulundurularak, üst yapıya etkileyecek kuvvet ve yalıtım biriminde oluşacak yerdeğiştirme taleplerinin hızlı bir şekilde belirlenmesine imkan sağlayacak ve tasarımcıya ön tasarım aşamasında yol gösterici olacaktır.

Analizler sonucunda EDYY ve ZTADO hesap yöntemleri, elde edilen yerdeğiştirme değerleri açısından kıyaslandığında, TBDY2018'de tanımlanan ve bu çalışma kapsamında kullanılan alt ve üst sınır değerler ve yöntem için tanımlanan diğer hesaplama kriterleri nedeniyle EDYY'nin güvenli tarafta kaldığı görülmektedir.

6. Öneriler

Gelecek çalışmalarda çevrimsel hareket sonucu kurşun çekirdekte ısınmaya bağlı olarak meydana gelen dayanım kaybı dikkate alınarak analizler tekrarlanabilir. Farklı tip ve yükseklikteki yapılar modele dahil edilerek izolasyon seviyesinde meydana gelen tepkilerin yanı sıra yapısal tepkilerde belirlenebilir. Ayrıca bu çalışmada dikkate alınan kurşun çekirdekli kauçuk izolatörlerin yanı sıra sürtümlü sarkaç tipi izolatörler kullanılarak analizler gerçekleştirilebilir.

Kaynakça

- [1] Chen, W.F., Scawthorn. C., 2013. Earthquake Engineering Handbook, CRC Press.
- [2] Alhan C., Şahin, F., 2011. Protecting vibration-sensitive contents: an investigation of floor accelerations in seismically isolated buildings, Bulletin of Earthquake Engineering, c. 9, s. 4, ss. 1203-1226.
- [3] Naeim, F., Kelly, J.M., 1999. Design of Seismic Isolated Structures, John Wiley Sons, Inc.
- [4] Çavdar, E., 2019. Deprem Etkime Açısının Kütle Dış Merkezliliği Olan Sismik İzolasyonlu Yapı Davranışı Üzerindeki Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Teknik Üniversitesi, LEE, Eskişehir.
- [5] Constantinou, M.C., Whittaker, A.S., Kalpakidis, Y., Fenz, D.M., Warn, G.P., 2007b. Performance of seismic isolation hardware under service and seismic loading, Technical Report MCEER-07-0012.
- [6] Yolcu, A., Tanırcan, G., Tüzün, C., 2019. Türkiye'deki deprem yalıtım sistemlerinin tasarımında doğrusal olmayan tepki spektrumlarına dayalı bir yöntem, 5. International Conference on Earthquake Engineering and Seismology (SICEES).
- [7] Whittaker, D., Jones, L., 2014. Displacement and Acceleration Design Spectra for Seismic Isolation Systems in Christchurch, N.Z. NZSEE Annual Technical Conference, Wellington, N.Z.
- [8] Erdoğan, H., Çavdar, E., Özdemir, G., 2019. 2007 ve 2018 Türkiye deprem şartnamelerinin kıyaslanması: Sismik taban izolasyonlu bir yapı tasarımı, 5. International Conference on Earthquake Engineering and Seismology (SICEES).
- [9] Deprem Bölgelerinde Yapılacak Binalar Hakkında Yönetmelik, Bayındırlık ve İskân Bakanlığı Afet İşleri Genel Müdürlüğü, Ankara, 2007.
- [10] TBDY-2018, Türkiye Bina Deprem Yönetmeliği, Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Ankara, 2018.
- [11] Özdemir, G., Constantinou, M.C., 2010. Evaluation of equivalent lateral force procedure in estimating seismic isolator displacements, Soil Dynamics and Earthquake Engineering (Soil Dyn. Earthquake Eng.), c. 30, s. 10, ss. 1036-1042.
- [12] Jones, L., Aiken, I., Black, C., Whittaker, D., Sadan, B., 2015. Nonlinear response spectra for isolation system design: case studies in Turkey, California and New Zealand, 3rd Turkish Conference on Earthquake Engineering and Seismology (3TDMSK).
- [13] Open System for Earthquake Engineering Simulation (OpenSees), 2021. Version: 3.3.0, Software, University of California, Pacific Earthquake Engineering Research Center, Berkeley, California, 2021. <http://opensees.berkeley.edu>
- [14] Türkiye Deprem Tehlike Haritası, AFAD, <https://tdth.afad.gov.tr>
- [15] Charleson, A., Guisasola, A., 2017. Seismic Isolation for Architects, Routledge, Taylor & Francis Group.
- [16] Robinson, W.H., 1982. Lead-rubber hysteretic bearings suitable for protecting structures during earthquakes, Earthquake Engineering and Structural Dynamics, 10, ss. 593-604.
- [17] Kalpakidis, I.V., Constantinou, M.C., 2008. Effects of heating and load history on the behavior of lead rubber bearings, Technical Report MCEER-08-0027.
- [18] Kalpakidis, I.V., Constantinou, M.C., 2009a. Effects of heating on the behavior of lead-rubber bearing. I:Theory, Journal of Structural Engineering, c. 135, s. 12, ss. 1440-1449.
- [19] Kalpakidis, I.V., Constantinou, M.C., 2009b. Effects of heating on the behavior of lead-rubber bearing II:Verification of Theory, Journal of Structural Engineering – ASCE, 135, ss. 1450-1461.
- [20] Özdemir, G., Avsar, Ö., Bayhan, B., 2011. Change in response of bridges isolated with LRBs due to lead core heating, Soil Dynamics and Earthquake Engineering, c. 31, s.7, ss. 921-929.
- [21] Özdemir, G., Dicleli, M., 2012. Effect of lead core heating on the seismic performance of bridges isolated with LRB in near-fault zones, Earthquake Engineering and Structural Dynamics, c. 41, s. 14, ss. 1989-2007.
- [22] Özdemir, G., 2014. Lead core heating in lead rubber bearings subjected to bidirectional ground motion excitations in various soil types, Earthquake Engineering and Structural Dynamics, c. 43, s.2, ss. 267-285.
- [23] McVitty, W.J., Constantinou, M.C., 2015. Property modification factors for seismic isolators: Design guidance for buildings, Technical Report MCEER-15-005.
- [24] McVitty, W.J., Constantinou, M.C., 2017. Seismic isolation bounding analysis: property modification factor approach of ASCE 7-2016 and ASCE 41-2017, 16th World Conference on Earthquake Engineering, Santiago Chile, 16WCEE.

- [25] Özdemir, G., Avşar, Ö., 2017. Use of bounding analyses to estimate the performance of a seismically isolated structure, *Anadolu University Journal of Science and Technology A- Applied Sciences and Engineering*, c. 18, s. 1, ss. 161-177.
- [26] Erdik, M., Ülker, Ö., Şadan, B., Tüzün, C., 2018. Seismic isolation code developments and significant applications in Turkey, *Soil Dynamics and Earthquake Engineering*, 115, ss. 413-437.
- [27] Özdemir, G., 2010. Response Of Isolated Structures Under Bi-Directional Excitations Of Near-Field Ground Motions, Doktora Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, FBE.
- [28] Özdemir, G., Avşar, Ö., 2013. Response of seismic-isolated bridges in relation to intensity measures of ordinary and pulse-like ground motions, *Journal of Bridge Engineering*, 18, ss. 250-260.
- [29] Çavdar E., Özdemir, G., 2018. Ölçeklendirilen yakın saha deprem kayıtlarının farklı doğrultularda etkimesi durumunda yalıtım birimi maksimum yer değiştirmelerinde gözlenen değişim, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University* c. 33, s. 2, ss. 585-598.
- [30] Kitayama, S., Constantinou, M.C., 2021, Implications of strong earthquake ground motion duration on the response and testing of seismic isolation systems, *Earthquake Engineering & Structural Dynamics*, c. 50, s. 2, ss. 290–308.
- [31] Erdoğan, H. , Çavdar, E. & Özdemir, G. 2021. Türk Deprem Yönetmelikleri (DBYBHY ve TBDY) Spektrum Tanımlarının Deprem Yalıtım Sistemi Tasarımı Özelinde Karşılaştırılması. *Teknik Dergi*, 32 (5) , 11127-11152. DOI: 10.18400/tekderg.713068
- [32] <http://www.dis-inc.com> (Erişim Tarihi: 10.08.2021).

Optimizing and Modeling of Microwave Assisted Extraction of Phenolics from Dandelion (*Taraxacum officinale*) by Response Surface Methodology

Nilay BEĞİÇ^{ID}*1,

*1Biruni Üniversitesi Eczacılık Fakültesi, İSTANBUL

(Alınış / Received: 04.02.2022, Kabul / Accepted: 07.04.2022, Online Yayınlanma / Published Online: 30.04.2022)

Keywords

Microwave-Assisted Extraction,
Dandelion,
Total Phenolic Content,
Response Surface
Methodology

Abstract: Modelling microwave assisted extraction (MAE) of phenolics from dandelion (*Taraxacum officinale*) was carried out via response surface methodology in this study. Face-centered composite design was used to optimize the MAE factors as temperature and time of extraction, concentration of solvent and ratio between solid and solvent. Process factors of the MAE were optimized for maximum total phenolic content (TPC) of the dandelion extract. When the relationship between independent parameters and response was examined, the model calculated for TPC was found to be significant ($p < 0.0001$). It was determined that the most significant factor is extraction temperature for the extraction of phenolics from the dandelion by MAE. The most insignificant parameter was determined as solid-to-solvent ratio parameter in MAE. Experimentally found and predicted data were found to be compatible with each other. It shows success of both the model and the optimization. The TPC yield was obtained as 1.26 mmol TR/g-dried sample in optimum MAE conditions. Consequently, the modeled method can be used for the extraction of phenolics from the dandelion in the pharmaceutical and food industries.

Yanıt Yüzey Metodolojisi ile Karahindiba'dan (*Taraxacum officinale*) Fenoliklerin Mikrodalga Destekli Ekstraksiyonunun Optimizasyonu ve Modellenmesi

Anahtar Kelimeler

Mikrodalga-Destekli Ekstraksiyon,
Karahindiba,
Toplam Fenolik İçerik,
Yanıt Yüzey Metodolojisi

Öz: Bu çalışmada, karahindibadan (*Taraxacum officinale*) fenoliklerin mikrodalga destekli ekstraksiyonunun (MAE) modellenmesi, yanıt yüzey metodolojisi ile gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon sıcaklığı, ekstraksiyon süresi, çözücü konsantrasyonu ve katı ile çözücü arasındaki oran gibi MAE faktörlerini optimize etmek için yüz merkezli kompozit tasarım kullanıldı. MAE'nin işlem faktörleri, karahindiba ekstraktının maksimum toplam fenolik içeriği (TPC) için optimize edildi. Bağımsız parametreler ile yanıt arasındaki ilişki incelendiğinde TPC için hesaplanan model anlamlı bulundu ($p < 0,0001$). MAE ile karahindibadan fenoliklerin ekstraksiyonunda en önemli faktörün ekstraksiyon sıcaklığı olduğu belirlenmiştir. MAE'de en önemsiz parametre olarak katı-çözücü oranı parametresi olduğu saptanmıştır. Deneysel olarak bulunan ve tahmin edilen verilerin birbiriyle uyumlu olduğu görülmüştür. Bu sonuç, hem modelin hem de optimizasyonun başarısını göstermiştir. TPC verimi, optimum MAE koşullarında 1.26 mmol TR/g kurutulmuş numune olarak elde edilmiştir. Sonuç olarak, modellenen yöntemin, farmasötik ve gıda endüstrilerinde karahindibadan fenoliklerin ekstraksiyonu için kullanılabilir bir yöntem olabileceği fikrine varılmıştır.

*Corresponding Author, email: nbegic@biruni.edu.tr

1. Introduction

As cells use oxygen to produce energy, reactive oxygen species (ROS) are formed as a result of the cellular redox process. The formation of reactive oxygen species in high concentrations causes oxidative stress [1, 2]. The oxidative stress is defined as imbalance between oxidant and antioxidant for living organisms [1]. Under oxidative stress conditions, excess ROS production may generate many health problems such as cardiovascular and neurodegenerative diseases, diabetes, hypertension and cancer [3]. Antioxidants are substances which can delay or inhibit oxidation by stabilizing or deactivating free radicals [4, 5]. The antioxidants are either produced in human body (endogenous) or taken through foods (exogenous). Food antioxidants both help in the production of endogenous antioxidants and play a direct role in scavenging reactive oxygen species [1, 6]. Therefore, dietary intake of food antioxidants is very important.

Dandelion (*Taraxacum officinale* Weber) is a medicinal plant and is mostly used for its stimulant, anti-inflammatory, diuretic, mild laxative properties [7, 8, 9]. Dandelion contains phytochemicals such as triterpenes, terpenoids, and phenolics (apigenin, luteolin, caffeic acid, chlorogenic acid, and isoquercitrin) [8]. These bioactive components make dandelion an important source of natural antioxidants.

The extraction procedures are an important step in purification of the bioactive constituents in the plant matrices. Traditional methods such as Soxhlet extraction and maceration, and modern methods including microwave-assisted (MAE), ultrasound-assisted extraction (UAE), and supercritical fluid extraction (SFE) have been used in the literature [10]. The advantages of MAE over other extraction methods are high extraction efficiency, shorter contact time, energy savings, less production cost due to reduced solvent waste, adoption of renewable fuel use and automated operation [11]. Microwave-assisted extraction has become popular for the separation of bioactive compounds in the plant matrices due to these advantages. The specific features of the interaction between solvents and microwave radiation are quite supportive in this regard, therefore this method is widely used and increase the efficiency of extraction of bioactive compounds [12].

There are many factors which affect microwave extraction; temperature, type of solvent, time of application of microwave, power level of microwave, and contact surface area [12]. All these factors need to be optimized to maximize extraction efficiency. Traditionally, optimization is performed on an experimental response by changing one factor at a time. In traditional optimization, only one parameter is changed while other parameters are kept constant. This technique does not include the interactive effects between the variables studied. In addition, as the number of experiments to be done will increase, it causes loss in terms of time and cost. In order to avoid these problems, response surface methodology (RSM), one of the multivariate statistical techniques, is widely used for optimization [13].

In this study, a simple, rapid and cost-effective MAE method was proposed for extraction of phenolics from the dandelion and RSM technique was used for optimizing the parameters of the proposed method. Temperature and time of extraction, ratio between solid and solvent, and concentration of solvent were optimized respectively. In order to optimize all these parameters, dandelion extract was aimed to have maximum total phenolic content (TPC). The effects of these parameters on TPC were evaluated.

2. Material and Method

2.1. Materials

Copper (II) sulfate, Folin-Ciocalteu reagent, and ethanol (EtOH) were supplied from Sigma-Aldrich (USA). Copper (II) chloride dihydrate, sodium carbonate, potassium sodium tartrate tetra hydrate, and sodium hydroxide were purchased from Merck (Germany). Dandelion was purchased from the seller of medicinal herbs.

2.2. Instrumentations

The absorption measurements were recorded using a ultraviolet-visible spectrophotometer (Varian Cary 100, Australia). MAE of the phenolic compounds from *Taraxacum officinale* was performed with an closed vessel oven system (Ethos-One, USA), and oven temperature was checked via a fiber optic sensor.

2.3. Microwave assisted extraction

Raw *Taraxacum officinale* sample was air dried and then ground. Microwave-assisted extraction process of *Taraxacum officinale* was carried out under parameters such as temperature and time of extraction, concentration of solvent, and ratio between solid and solvent. The temperature of extraction was performed from 50 to 100 °C, the time of extraction

was performed from 1 to 10 min. The solvent concentration was varied from 20% to 80%, ethanol in water. The ratio between solid and solvent was varied from 0.1 g/20 mL to 0.4 g/20 mL. The microwave power (0-1500 W) of MAE system with closed vessels was adjusted automatically according to temperature. The extracts obtained by changing each parameter were cooled, filtered using 0.45 μm PTFE filters (Merck, Germany). Filtered samples kept at 4 °C until analysis.

2.4. Total phenolic content assay

The TPC of *Taraxacum officinale* extract was determined using Folin–Ciocalteu method [14]. According to Folin assay, solutions were prepared as follow: Lowry A solution: 2% Na_2CO_3 was prepared in 0.1 M NaOH. Lowry B solution: 0.5% CuSO_4 was prepared in 1% $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$. Lowry A solution (50 mL) and Lowry B solution (1 mL) were mixed. This mixture solution is Lowry C reagent and should prepared freshly. Folin–Ciocalteu reagent diluted (1:3) with distilled water was used in the analysis.

x mL of the sample extract and (1 - x) mL of distilled water were added a test tube in this method. Lowry C solution (2.5 mL) was added to the test tube. After 10 min, Folin–Ciocalteu reagent (0.25 mL) was added to the test tube. The mixture was kept at room temperature for 30 min. The absorbance of the sample was measured against a reagent blank at 750 nm. The TPC was stated as Trolox (TR) equivalent and its unit is mmol TR per g-dried sample (DS).

2.5. Statistical analysis

Face Centered Composite Design (FCCD) was used in order to analyze and optimize the experimental data. Design-Expert Software Version 11 Trial (Minneapolis, USA) was used for this purpose. In this study, independent variables (four factors) were chosen as X_1 : extraction temperature, X_2 : extraction time, X_3 : concentration of solvent, and X_4 : solid-to-solvent ratio; and dependent variable (one response) was chosen as Y_1 : TPC.

The following relationship can be established between the independent factors and the responses:

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_k) + \mathcal{E} \quad (1)$$

If the quadratic polynomial model is applied to the experimental data, the equation can be written as [15]:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \dots + \sum_{j=2}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (2)$$

f: the response function, X: the independent variable, Y: the response, β_0 : the constant regression coefficient, β_i , β_{ii} , β_{ij} : interaction coefficients, k: the factor number and \mathcal{E} : the experimental error.

The TPC analysis was performed for triplicate of the plant extract. We determined the interaction between the independent parameters and the TPC responses with Design-Expert program and analysis of variance (ANOVA) test.

3. Results

Table 1 shows the independent factors and their levels were inputted into Design-Expert Software. It also gives the responses calculated by experimental data.

Table 1. The independent variables and levels employed in RSM for optimization.

Independent variables	Symbol of the variables	Units	Levels		
			-1	0	1
Extraction temperature	X_1	°C	30	75	120
Extraction time	X_2	min	1	4	7
Ethanol concentration	X_3	%, v/v	20	50	80
Solid-to-solvent ratio	X_4	g/20 mL	0.10	0.25	0.40

The influences of the independent factors on the TPC results of dandelion extract obtained via MAE were summarized in Table 2. The TPC results of the dandelion extracts were determined ranged from 0.795 to 1.264 mmol TR/g-DS.

Table 2. FCCD of the operational factors (X_1 , X_2 , X_3 , and X_4) for the TPC experimental results with the MAE.

Run No	Factors				TPC (mmol TR/g-DS)
	X_1	X_2	X_3	X_4	
1	30	1	20	0.10	0.795
2	120	1	20	0.10	1.033
3	30	7	20	0.10	0.944
4	120	7	20	0.10	1.049
5	30	1	80	0.10	1.019
6	120	1	80	0.10	1.088
7	30	7	80	0.10	0.988
8	120	7	80	0.10	1.176
9	30	1	20	0.40	0.817
10	120	1	20	0.40	1.040
11	30	7	20	0.40	1.026
12	120	7	20	0.40	1.136
13	30	1	80	0.40	0.903
14	120	1	80	0.40	1.045
15	30	7	80	0.40	1.053
16	120	7	80	0.40	1.187
17	30	4	50	0.25	0.988
18	120	4	50	0.25	1.137
19	75	1	50	0.25	1.100
20	75	7	50	0.25	1.170
21	75	4	20	0.25	1.175
22	75	4	80	0.25	1.239
23	75	4	50	0.10	1.157
24	75	4	50	0.40	1.220
25	75	4	50	0.25	1.264
26	75	4	50	0.25	1.261
27	75	4	50	0.25	1.247
28	75	4	50	0.25	1.260
29	75	4	50	0.25	1.258
30	75	4	50	0.25	1.261

3.1. Modeling and optimization of MAE with RSM

When the relationship between independent parameters and response was examined, the model calculated for TPC was found to be significant ($p < 0.0001$). The most important factor in the TPC of dandelion extract was found as the extraction temperature. The quadratic models are fitted to the data and the results are given in Table 3. According to the ANOVA results, the contribution of the quadratic model is significant.

Table 3. The ANOVA for the TPC quadratic equation.

	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F
Model (TPC)	0.4794	14	0.0342	21.51	< 0.0001
X ₁	0.1025	1	0.1025	64.41	< 0.0001
X ₂	0.0439	1	0.0439	27.60	< 0.0001
X ₃	0.0259	1	0.0259	16.26	0.0011
X ₄	0.0017	1	0.0017	1.05	0.3218
X ₁ X ₂	0.0012	1	0.0012	0.7308	0.4061
X ₁ X ₃	0.0013	1	0.0013	0.8052	0.3837
X ₁ X ₄	5.235 x 10 ⁻⁶	1	5.235 x 10 ⁻⁶	0.0033	0.9550
X ₂ X ₃	0.0009	1	0.0009	0.5781	0.4589
X ₂ X ₄	0.0089	1	0.0089	5.58	0.0321
X ₃ X ₄	0.0050	1	0.0050	3.12	0.0976
X ₁ ²	0.0502	1	0.0502	31.54	< 0.0001
X ₂ ²	0.0116	1	0.0116	7.26	0.0167
X ₃ ²	0.0001	1	0.0001	0.0381	0.8479
X ₄ ²	0.0005	1	0.0005	0.3062	0.5882
Residual	0.0239	15	0.0016		
Lack of Fit	0.0237	10	0.0024	62.10	0.0001
Pure Error	0.0002	5	0.0000		
Cor Total	0.5032	29			

The quadratic model for the TPC are summarized in Equation 3. The significance of each coefficient was established by p-value from Table 3 and F-test.

$$\begin{aligned} \text{TPC} = & +1.23 + 0.0755X_1 + 0.0494X_2 + 0.0379X_3 + 0.0096X_4 - 0.0085X_1X_2 - 0.0090X_1X_3 + 0.0006X_1X_4 - \\ & 0.0076X_2X_3 + 0.0236X_2X_4 - 0.0176X_3X_4 - 0.1392X_1^2 - 0.0668X_2^2 + 0.0048X_3^2 - 0.0137X_4^2 \end{aligned} \quad (3)$$

The model obtained for the TPC was found significant ($p > 0.05$). Furthermore, the predicted R^2 of 0.7411 is in reasonable agreement with the adjusted R^2 of 0.9083 (i.e. the difference is less than 0.2) for the TPC. Adequate precision ratio of the TPC was found as 15.901. For maximum TPC values, we optimized independent variables of the MAE via Design-Expert program. The highest TPC yield was obtained as 1.26 mmol TR/g-DS ($X_1 = 76^\circ\text{C}$, $X_2 = 5$ min, $X_3 = 76\%$, and $X_4 = 0.39$ g/20 mL).

3.2. Effects of operational factors on MAE

The 3D graphs in Figures 1, 2, and 3, drawn according to Equation 3, estimate the relationship between various parameters and the impact of these parameters on TPC responses. In the Figure 1, the relationship between time and temperature of the extraction is showed for the TPC responses of the dandelion extract. As in all other extraction types, the temperature of extraction is one of the most considerable parameters for MAE. Concordantly, it was determined that the most significant factor is extraction temperature for the extraction of phenolics from the dandelion by MAE in this work. We used a closed system for the microwave assisted extraction. The extraction process can be performed beyond the boiling point of the solvent with the closed system. The high extraction temperature causes the target components in the from the active sites sample matrix to dissolve easily, thus increasing the extraction efficiency. Besides, high temperature decreases the viscosity and surface tension of the solvent and increases the solubility capacity of the solvent. Thus, the extraction yield is increased [16-18]. In the different studies, authors reported that antioxidant and polyphenolic compounds begin to decompose after 80°C [19, 20]. In addition, it has been reported that at high temperatures, bioactive compounds react with other components of the plant, reducing the extraction yield [21]. As seen in Figure 1, the TPC values increased with temperature but decreased after 90°C . The optimum temperature is determined as 76°C . Therefore, the extraction process is not carried out at very high temperatures, considering the decrease in extraction efficiency.

Extraction times studied in the microwave assisted extraction are quite shorter than the other extraction procedures. According to the studies in the literature, the extraction efficiency increases with the increasing extraction time. But the increase is relatively lower after a certain period of time [22, 23]. The results obtained in terms of extraction time are consistent with the results of the studies in the literature. The extraction yield of phenolics increased depending on the extraction time however the extraction yield decreased after 5 minutes. So the optimum extraction time was determined as 5 min. In the MAE process, an additional 3 minutes is required to reach the extraction temperature. Ethanol and

methanol are solvents with high dielectric constant and high heating rate. In MAE processes with such solvents, long-term microwave irradiation can cause heating and decomposition of the analytes. Consequently, long MAE times should be avoided, both to save time and to avoid the risk of degradation of the analytes.

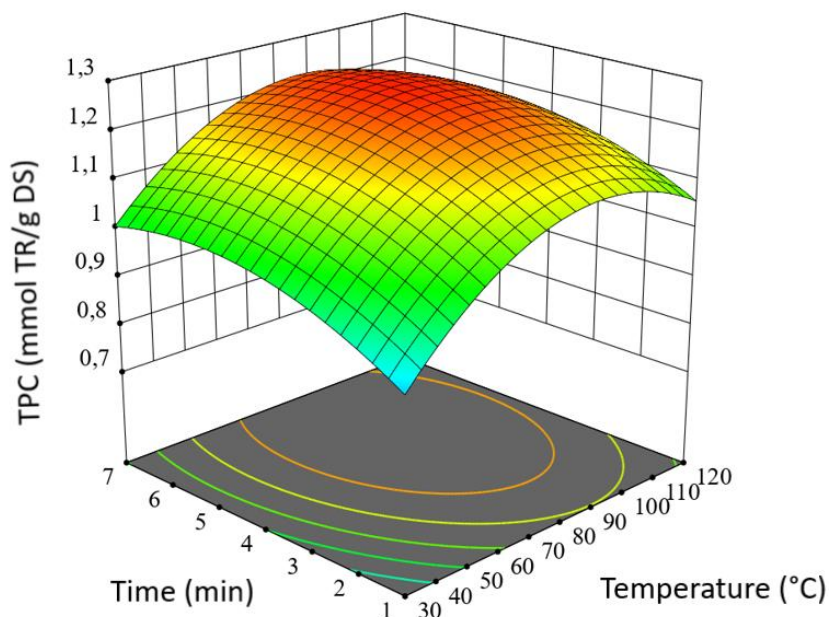


Figure 1. The response surface plot (3D) for the TPC of the dandelion extract as a function of extraction time to extraction temperature.

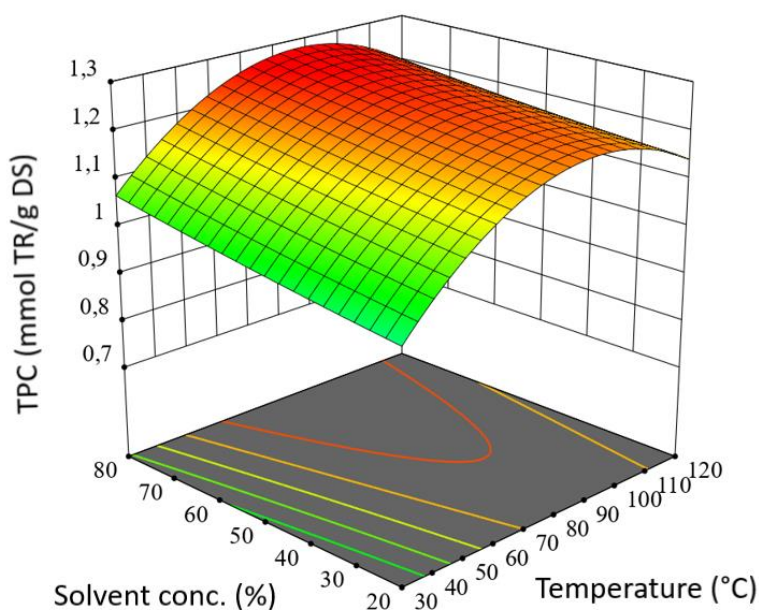


Figure 2. The response surface plot (3D) for the TPC of the dandelion extract as a function of solvent concentration to extraction temperature.

Figure 2 shows the relationship between temperature of extraction and concentration of solvent for the TPC responses of the dandelion extract. For the extraction of polyphenolic compounds from plant matrices, polar solvents are often used. The most commonly used solvents are water, methanol, ethanol, and acetone [24]. Ethanol is a good solvent for the extraction of polyphenolic compounds due to its eco-friendly and safe for human consumption [25]. It is thought that ethanol in the solvent mixture breaks the bonds between plant matrices and analytes, thereby enabling the analytes to dissolve, while water plays a role as the plant swelling agent [26]. For this reason, water and ethanol were chosen as

solvent components in the study. For optimum polyphenolic compound extraction, the ethanol concentration in the solvent mixture was determined as 49% ethanol in water.

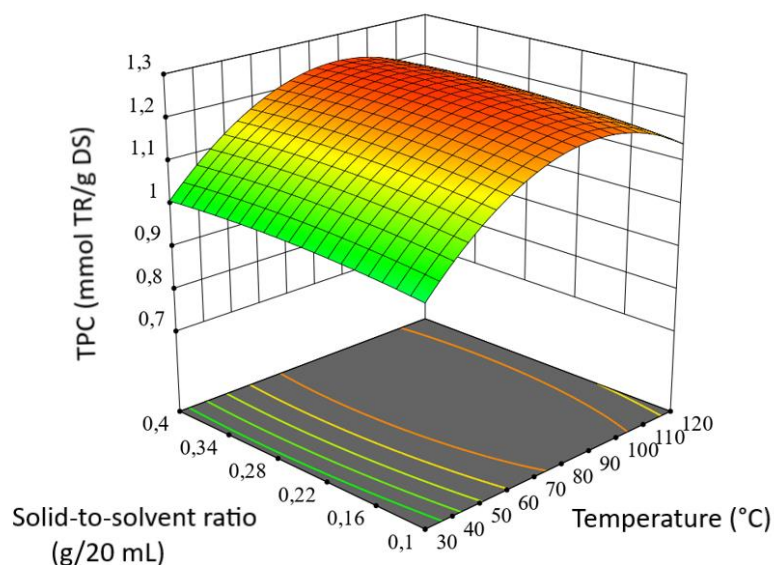


Figure 3. The response surface plot (3D) for the TPC of the dandelion extract as a function of solid-to-solvent ratio to temperature of extraction.

Figure 3 shows the relationship between temperature of extraction and solid-to-solvent ratio for the TPC responses of the dandelion extract. In this work, the optimum ratio between solid and solvent for the extraction of antioxidant compounds from the dandelion extract with MAE was determined as 0.39 g /20 mL. A high or low solid-solvent ratio can cause some problems. Excessive solvent consumption is not preferred in terms of both environmental factors and cost.

4. Discussion and Conclusion

Dandelion contains phytochemicals such as phenolics, terpenoids, and triterpenes. Due to the presence of these bioactive constituents, dandelion is an important source of natural antioxidants. RSM using four different MAE parameters was proposed for the extraction of phenolics from dandelion and the model was optimized in this work. The investigated parameters are temperature and time of extraction, concentration of solvent, and solid-to-solvent ratio. The most important operational factor in the TPC of dandelion extract was determined as the extraction temperature. The high extraction temperature increases the extraction efficiency by causing the target components in the sample matrix taken from the active sites to be easily dissolved. However, the extraction efficiency decreases due to the decomposition of bioactive components at very high temperatures. Similarly, the optimum extraction temperature was determined as 76 °C in the study. On the other hand, the most insignificant parameter is ratio between solid and solvent. The Folin method is used in many studies to determine total phenolic content. In this study, we used Folin method to determine the total phenolic content of dandelion. The obtained TPC values indicate the antioxidant capacity of the dandelion extract. As a result, the proposed MAE model will be an alternative method for the fast, simple, highly efficient and low-cost extraction of antioxidants from dandelion in pharmaceutical and food industries.

Acknowledgment

The author thanks Istanbul University-Cerrahpaşa, Department of Analytical Chemistry for sharing their research infrastructures.

References

- [1] Gupta, R. K., Patel, A. K., Shah, N., Choudhary, A. K., Jha, U. K., Yadav, U. C., ... & Pakuwal, U. 2014. Oxidative stress and antioxidants in disease and cancer: a review. *Asian Pacific Journal of Cancer Prevention*, 15(11), 4405-4409.
- [2] Genestra, M. 2007. Oxyl radicals, redox-sensitive signalling cascades and antioxidants. Review. *Cell Signal*, 19, 1807-1819.
- [3] Kondakçı, E., Özyürek, M., Güçlü, K., & Apak, R. 2013. Novel pro-oxidant activity assay for polyphenols, vitamins C and E using a modified CUPRAC method. *Talanta*, 115, 583-589.
- [4] Ozougwu, J. C. 2016. The role of reactive oxygen species and antioxidants in oxidative stress. *International Journal of Research*, 1-8.
- [5] Percival, M. 1998. Antioxidants. *Clinical Nutrition Insights*. 1-4.
- [6] Donaldson, M. S. 2004. Nutrition and cancer: a review of the evidence for an anti-cancer diet. *Nutrition journal*, 3(1), 1-21.
- [7] Hu, C., Kitts, D. D. 2005. Dandelion (*Taraxacum officinale*) flower extract suppresses both reactive oxygen species and nitric oxide and prevents lipid oxidation in vitro. *Phytomedicine*, 12(8), 588-597.
- [8] Saratale, R. G., Benelli, G., Kumar, G., Kim, D. S., & Saratale, G. D. 2018. Bio-fabrication of silver nanoparticles using the leaf extract of an ancient herbal medicine, dandelion (*Taraxacum officinale*), evaluation of their antioxidant, anticancer potential, and antimicrobial activity against phytopathogens. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(11), 10392-10406.
- [9] Grauso, L., Emrick, S., de Falco, B., Lanzotti, V., & Bonanomi, G. 2019. Common dandelion: a review of its botanical, phytochemical and pharmacological profiles. *Phytochemistry Reviews*, 18(4), 1115-1132.
- [10] Azwanida, N. N. 2015. A review on the extraction methods use in medicinal plants, principle, strength and limitation. *Med Aromat Plants*, 4(196), 2167-0412.
- [11] Vinatoru, M., Mason, T. J., & Calinescu, I. 2017. Ultrasonically assisted extraction (UAE) and microwave assisted extraction (MAE) of functional compounds from plant materials. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 97, 159-178.
- [12] Routray, W., & Orsat, V. 2012. Microwave-assisted extraction of flavonoids: a review. *Food and Bioprocess Technology*, 5(2), 409-424.
- [13] Bezerra, M. A., Santelli, R. E., Oliveira, E. P., Villar, L. S., & Escaleira, L. A. 2008. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta*, 76(5), 965-977.
- [14] Singleton, V. L., Orthofer, R., & Lamuela-Raventós, R. M. 1999. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent. *Methods in enzymology*, 299, 152-178.
- [15] Barani, H., & Maleki, H. 2011. Plasma and ultrasonic process in dyeing of wool fibers with madder in presence of lecithin. *Journal of dispersion science and technology*, 32(8), 1191-1199.
- [16] Eskilsson, C. S., Björklund, E., 2000. Analytical-scale microwave-assisted extraction. *Journal of Chromatography A*, 902(1), 227-250.
- [17] Stadler, A., Pichler, S., Horeis, G., & Kappe, C. O. (2002). Microwave-enhanced reactions under open and closed vessel conditions. A case study. *Tetrahedron*, 58(16), 3177-3183.
- [18] Chen, Y., Xie, M. Y., & Gong, X. F. (2007). Microwave-assisted extraction used for the isolation of total triterpenoid saponins from *Ganoderma atrum*. *Journal of Food Engineering*, 81(1), 162-170.
- [19] Spigno, G., Tramelli, L., & De Faveri, D. M. 2007. Effects of extraction time, temperature and solvent on concentration and antioxidant activity of grape marc phenolics. *Journal of food engineering*, 81(1), 200-208.
- [20] Bener, M., Shen, Y., Xu, Z., & Apak, R. 2016. Changes of the anthocyanins and antioxidant properties of concord Grape (*Vitis labrusca*) pomace after acid hydrolysis. *Records of Natural Products*, 10(6), 794.
- [21] González-Montelongo, R., Lobo, M. G., & González, M. 2010. The effect of extraction temperature, time and number of steps on the antioxidant capacity of methanolic banana peel extracts. *Separation and Purification Technology*, 71(3), 347-355.

- [22] Sulaiman, I. S. C., Basri, M., Masoumi, H. R. F., Chee, W. J., Ashari, S. E., & Ismail, M. 2017. Effects of temperature, time, and solvent ratio on the extraction of phenolic compounds and the anti-radical activity of *Clinacanthus nutans* Lindau leaves by response surface methodology. *Chemistry Central Journal*, 11(1), 1-11.
- [23] Wang, L., & Weller, C. L. 2006. Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants. *Trends in Food Science & Technology*, 17(6), 300-312.
- [24] Naczk, M., & Shahidi, F. 2006. Phenolics in cereals, fruits and vegetables: Occurrence, extraction and analysis. *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*, 41(5), 1523-1542.
- [25] Do, Q. D., Angkawijaya, A. E., Tran-Nguyen, P. L., Huynh, L. H., Soetaredjo, F. E., Ismadji, S., & Ju, Y. H. 2014. Effect of extraction solvent on total phenol content, total flavonoid content, and antioxidant activity of *Limnophila aromatica*. *Journal of food and drug analysis*, 22(3), 296-302.
- [26] Wang, Y., You, J., Yu, Y., Qu, C., Zhang, H., Ding, L., ... & Li, X. 2008. Analysis of ginsenosides in *Panax ginseng* in high pressure microwave-assisted extraction. *Food Chemistry*, 110(1), 161-167.

Yönel Türev Tabanlı Yakınsama Yaklaşımlarının Karşılaştırmalı Analizi

Ersan YAZAN^{ID}*₁, Muhammed Fatih TALU^{ID}₂,

*₁ Adıyaman Üniversitesi Besni MYO Bilgisayar Teknolojileri, ADIYAMAN
₂ İnönü Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Bilgisayar Mühendisliği, MALATYA

(Alınış / Received: 18.03.2022, Kabul / Accepted: 14.04.2022, Online Yayınlanma / Published Online: 30.04.2022)

Anahtar Kelimeler

Yönel türev,
Momentum, Adadelta,
Adagrad, Adam, Newton

Öz: Yönel türev tabanlı yakınsama yaklaşımları, doğrusal olmayan bir maliyet fonksiyonunu ($J(\theta)$) minimize veya maksimize etmek için θ parametre vektörünü iteratif olarak güncelleme mantığına dayanmaktadır. Yapay öğrenme alanında sık kullanılan bu yaklaşımlarla güncelleme yapılırken maliyet fonksiyonunun ilgili parametreye göre yönel türev bilgisi kullanılır. Bu çalışmada, literatürde kabul görmüş türev tabanlı yaklaşımların (Gradient Descent, Momentum, Adadelta, Adagrad, Rms, Adam, Newton ve BFGS) doğrusal olmayan fonksiyonlar üzerindeki yakınsama performansları incelenmiştir. Yaklaşım performanslarını kıyaslayabilmek için optimal noktaya yakınsama hızı ve toplam hesaplama maliyeti kriterleri değerlendirilmiştir.

Comparative Analysis of Gradient Based Convergence Approaches

Keywords

Gradient Descent,
Momentum, Adadelta,
Adagrad, Adam, Newton

Abstract: Directional derivative-based convergence approaches are based on the logic of iteratively updating the parameter vector θ to minimize or maximize a nonlinear cost function ($J(\theta)$). While updating with these approaches, which are frequently used in the field of artificial learning, directional derivative information of the cost function is used according to the relevant parameter. In this study, the convergence performances of derivative-based approaches (Gradient Descent, Momentum, Adadelta, Adagrad, Rms, Adam, Newton and BFGS) accepted in the literature on nonlinear functions were investigated. In order to compare the approach performances, the speed of convergence to the optimal point and the total computational cost criteria were evaluated.

*İlgili Yazar, email: eyazan@adiyaman.edu.tr

1. Giriş

Mühendislik uygulamalarında çok önemli bir yere sahip olan optimizasyon, en basit tanımıyla, belirlenen koşullar altında en iyi sonucun alınmasıdır. Bir sistemin gerçekleştirilme sürecinde bazı kararların alınması gerekir. Bu kararların amacı, sistemin gerçekleştirilmesi için gereken çabayı en aza indirmek veya sistemden beklenen kazanımı olabildiğince arttırmaktır. İstenen çaba veya kazanım, belirli karar değişkenlerinin bir fonksiyonu olarak ifade edilebildiğinden optimizasyon, bir fonksiyonun belirlenen amaç doğrultusunda maksimum veya minimum değerini veren koşulları bulma süreci olarak tanımlanabilir.

Optimizasyon yöntemlerinin temeli matematik bilimine dayanır. Bu nedenle matematik bilimindeki birçok gelişme optimizasyon yöntemlerinin geliştirilmesine temel oluşturmuştur. Newton ve Leibniz'in matematiğe katkısı optimizasyonun diferansiyel yöntemler geliştirilmesini mümkün kılmış, Bernoulli, Euler, Lagrange ve Weierstrass, fonksiyonların minimizasyonu alanın temellerini atmışlar, Cauchy ise kısıtlamasız minimizasyon problemlerini çözmek için en dik iniş metodunun ilk uygulamasını gerçekleştirmiştir [1]. Bunların dışında birçok gelişme optimizasyon alanında

ilerleme kat edilmesine yardımcı olmuştur. Bütün bu gelişmelere rağmen, sayısal bilgisayar teknolojisinin ortaya çıkışına kadar bu alandaki çalışmalarda kaydedilen ilerleme çok az denilebilecek kadar olabilmektedir. Bilgisayar teknolojisindeki gelişmeyle birlikte optimizasyon tekniklerinin uygulanması mümkün olmuş ve yeni metotlar üzerine daha fazla araştırma yapılmıştır.

Optimizasyon alanında geliştirilen yöntemler hemen her mühendislik alanında kullanıldığı gibi bilgisayar bilimlerinde de oldukça kullanım alanına sahiptir. Yapay öğrenme ve görüntü işleme bu alanların başında gelmektedir. Yapay öğrenme alanında problem fark etmeksizin, yapay sinir ağlarındaki hücreler arası ağırlık değerlerinin güncellenmesi için kullanılan bu yöntemler [2]-[4], görüntü işleme alanında şekil bölütleme, parmak izi tanıma, plaka tanıma gibi birçok alanda kullanılmaktadırlar [5]-[7]. Ayrıca bu iki alan temelinde medikal [8]-[10] ve sinyal işleme [11] gibi diğer farklı alanlardaki problemlerin çözümünde de kullanılmaktadırlar.

Genel bir optimizasyon probleminin matematiksel ifadesi eşitlik 1'deki gibi gösterilebilir:

$$\begin{aligned} & \text{Minimize } f(\theta), \theta = (\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_n)^T \\ & \text{Kısıtlamalar;} \\ & g_j(\theta) < \theta, j = 1, 2, \dots, m \\ & h_k(\theta) = \theta, k = 1, 2, \dots, n \end{aligned} \quad (1)$$

Burada θ tasarım değişkeni, $f(\theta)$ tasarım değişkenine bağlı minimize edilmek istenen amaç (hedef) fonksiyon, $g(\theta)$ ve $h(\theta)$ ise sırayla eşitsizlik ve eşitlik kısıtlayıcıları olarak adlandırılır. Bu şekilde tanımlanan optimizasyon problemleri; kısıtlayıcı optimizasyon problemi olarak adlandırılır ve çözüm kısıtlayıcılar ile çevrelenmiş bölgenin içerisinde aranır. Bazı problemler ise kısıtlayıcı içermez, bu tarz problemler ise kısıtlayıcı optimizasyon problemleri olarak adlandırılır. Bu iki problem türü haricinde optimizasyon problemlerinin farklı şekillerde sınıflandırılması yapılmıştır. Bu sınıflandırmaları genel olarak şu şekilde tanımlayabiliriz; amaç fonksiyonun ve varsa kısıtlama fonksiyonlarının doğrusal olup olmamasına bağlı olarak; doğrusal (lineer) programlama veya doğrusal olmayan (nonlinear) programlama, tasarım değişkenleri negatif olmayan tamsayı değerler alan lineer problemler tamsayı programlama, aksi durumda tamsayı olmayan programlama olarak isimlendirilirler. Bir diğer sınıflandırma da tasarım değişkenlerinin sürekli değerler olduğu sürekli optimizasyon problemleri veya sınırlı değerlerden oluştuğu ayrık optimizasyon problemleri şeklindedir.

Problemlerin sınıflandırıldığı gibi, bu problemlerin çözümü için geliştirilen yöntemler de çözüm yaklaşımına göre sınıflandırılmaktadır. Klasik optimizasyon yöntemleri genel olarak Doğrudan (direct) yöntemler (araştırma yöntemleri) ve Dolaylı (indirect) yöntemler (optimallik kriterleri) olmak üzere ikiye ayrılır [12]. Dolaylı yöntemlerde bir noktanın optimum nokta olabilmesi için gerek ve yeter şartları sağlaması gerekir. Problem çözümünde öncelikle bu şartları sağlayan aday noktalar bulunur, sonrasında bu aday noktalara göre çözüm uygulanarak optimum nokta elde edilmeye çalışılır. Doğrudan yöntemlerde ise, tahmini bir başlangıç noktası belirlenerek optimum nokta olarak kabul edilir ve bu noktaya göre çözüm elde edilir. Bu başlangıç değerine göre elde edilen çözüm genellikle optimallik şartlarını sağlamaz. Bu nedenle gerçek optimum nokta bulunana kadar tekrarlı (iteratif) olarak işlemler yinelenir.

Bu çalışmada doğrudan yöntemler sınıfına giren ve Kısıtlamasız Doğrusal Olmayan (Nonlinear) problemlerin çözümünde kullanılan Türev Tabanlı Yöntemler kıyaslamalı bir şekilde incelenmiştir. İkinci bölümde, kullanılan türev tabanlı yöntemler hakkında detaylı bilgi verilmektedir. Üçüncü bölümde yöntemlerin belirli test fonksiyonları üzerinde uygulanarak performansları gözlemlenmiş ve sonuçları gösterilmiştir. Son bölümde ise çalışmanın genel sonuçları üzerinde değerlendirmeler yapılmıştır.

2. Materyal ve Metot

Türev tabanlı yöntemler, optimum noktayı bulmak için türev bilgisini kullanırlar. Bu nedenle, bu yöntemlerin kullanıldığı problemlerde amaç fonksiyonunun, uygulanabilir aralıkta sürekli ve türevlenebilir olması gerekmektedir. Bu algoritmalar, tasarım değişkenleri için gelişmiş seçilen değerlerle işleme başlar ve amaç fonksiyonunun o noktadaki türevini alır. Bulunulan noktadan türev yönünde giderek optimum noktaya ulaşmaya çalışır. Bu yöntemler lokal bilgileri kullandıkları için varılacak optimum nokta lokal optimum noktadır. Bu yöntemlerin genel olarak işleyişi Eşitlik. 2'de vektörel formda gösterilmiştir.

$$\theta_{t+1} = \theta_t + \Delta\theta_t; \quad t = 0, 1, 2, \dots \quad (2)$$

Parametrelerin güncelleme işlemi optimal noktaya varıncaya kadar tekrar edilir. Optimum noktada türev değeri 0'a eşittir. Burada; θ , tasarım değişkeni, t iterasyon numarası, $\Delta\theta$ ise mevcut noktadaki değişim miktarını ifade etmektedir. Değişim miktarının hesaplanması genel olarak Eşitlik.3 'te gösterildiği gibi ifade edilebilir.

$$\Delta\theta_t = \alpha d_t \quad (3)$$

Burada d , ilerleme yönü; α , adım büyüklüğü olarak ifade edilmektedir. Eşitlik.3'te gösterilen değişim miktarının hesaplanması bu iki değer belirlenmesi problemini barındırmaktadır. Yönsel türev tabanlı yaklaşımlar, ilerleme yönünde atılacak adım büyüklüğünün hesaplanması noktasında farklılık gösterirler.

2.1. Türevsel iniş (Gradient descent)

1847'de Cauchy tarafından ortaya atılan yöntem [13] "Dereceli Alçalma Yöntemi" olarak da adlandırılır ve kısıtlamasız optimizasyon problemlerinin çözümünde kullanılan türev tabanlı yöntemlerin ilkidir. Bu yöntemde ilerleme yönünü hesaplariken amaç fonksiyonunun birinci türevi alındığı için "birinci dereceden yöntem" olarak nitelendirilir.

Bu yöntem, θ parametrelerine bağlı maliyet fonksiyonunu ($J(\theta)$) minimize etmek için kullanılır. Başlangıçta rastgele belirlenen θ parametrelerinin her adımda türevin tersi yönünde güncellenerek optimum değere ulaşıncaya kadar tekrar edilmesi ile gerçekleştirilir:

$$\theta_t = \theta_{t-1} - \alpha \cdot \nabla_{\theta} J(\theta) \quad (4)$$

Eşitlik.4'te yer alan θ güncellenecek parametre vektörü, α adım büyüklüğü ve $\nabla_{\theta} J(\theta)$ maliyet fonksiyonunun gradientini göstermektedir. Gradient descent (türevsel iniş) yönteminin, "Batch", "Mini-Batch" ve "Online (SGD)" olmak üzere üç farklı kullanım şekli bulunmaktadır [14]. Bu yöntemler maliyet hesabında kullanılan veri miktarına göre birbirinden ayrılırlar. Batch'de, maliyet fonksiyonu hesaplanırken tüm eğitim kümesi kullanılırken, mini-batch'de belirli sayıdaki örüntüler kullanılır, online'da her bir örüntü geldiğinde parametreler güncellenir. Dolayısıyla Batch kullanımında yavaş çalışır ancak yakınsama tutarlılığı en doğru olanıdır. Buna karşılık online kullanım her bir eğitim seti için güncelleme işlemi gerçekleştirdiği için daha hızlı çalışır ve yerel minimuma daha erken sürede ulaşabilir, ancak yakınsama hatası yüksektir.

$$\theta_t = \theta_{t-1} - \alpha \cdot \nabla_{\theta} J(\theta; x^i, y^i) \quad (5)$$

Mini-Batch kullanım her iki yöntemin avantajlarını barındıracak şekilde düşünülmüş geliştirilmiştir. Güncelleme işlemi, her bir n adet örüntü için gerçekleştirilir.

$$\theta_t = \theta_{t-1} - \alpha \cdot \nabla_{\theta} J(\theta; x^{i+n}, y^{i+n}) \quad (6)$$

Türevsel iniş yönteminin bazı dezavantajları vardır. Bu dezavantajlar şunlardır:

- Yöntem lokal minimuma yakınsamayı garanti eder, fakat bunun için çok fazla sayıda iterasyon gerekebilir
- Her iterasyon diğerlerinden bağımsız bir şekilde başlatılır ve bu da verimsiz olabilir. Önceki iterasyon bilgileri kullanılmaz.

Her iterasyonda ilerleme yönünü belirlemek için sadece birinci dereceden bilgiler kullanılır. Bu da yöntemin yakınsama kabiliyetini düşürür. Pratikte, ilk birkaç iterasyon sonucunda amaç fonksiyonunda önemli ölçüde bir azalma olduğu gözlemlenebilir, fakat sonraki iterasyonlarda bu azalma yavaşlamaktadır.

2.2. Momentum

Momentum yöntemi yönsel türevin sadece anlık değil, geçmiş değerlerini de oransal bir şekilde hesaba katar ve daha etkili bir yakınsama özelliği gösterir [15].

$$v_t = \rho \cdot v_{t-1} + \alpha \cdot \nabla_{\theta} J(\theta; x^i, y^i) \quad (7)$$

$$\theta_t = \theta_{t-1} - v_t \quad (8)$$

Eşitlik.7'de görülen ρ parametresi 0 ile 1 arasında olup, bir sonraki θ ' nın hesaplanmasında önceki türevlerin hangi oranda hesaba alınacağını belirlemek için kullanılır.

2.3. Adagrad

Adagrad yöntemi [16] sabit adım büyüklüğünden kaynaklanan problemi ortadan kaldıran bir yöntemdir. Bu yöneme göre, başlangıçta bir adım büyüklüğü belirlenerek ilk iterasyon gerçekleştirilir. Sonraki iterasyonlarda bu adım büyüklüğü güncellenerek işlemler gerçekleştirilir.

$$G_t = G_{t-1} + \nabla J(\theta_{t-1})^2 \quad (9)$$

$$\theta_t = \theta_{t-1} - \frac{\alpha}{\sqrt{G_{t-1} + \epsilon}} \cdot \nabla J(\theta_{t-1}) \quad (10)$$

G_t , geçmiş gradient bilgisini tutan, parametre sayısı ile aynı boyutta bir matristir ve adım büyüklüğünün ölçeklenmesinde kullanılır. Bu matrisin her bir elemanı ilgili parametrenin önceki gradientlerinin karelerinin toplamına eşittir. Eşitlik. 10' da yer alan ϵ terimi, sıfıra bölünmeyi önlemek için kullanılır ve çok küçük bir değerdir.

2.4. Adadelta

Adagrad yöntemi her ne kadar adım büyüklüğü parametresi problemine odaklanmış bir yöntem olsa da ilk iterasyonda bir adımbüyüklüğü değerine ihtiyaç duyar. Ayrıca dikkatle incelendiğinde iterasyon sayısı arttıkça G parametresi büyüyeceği için adım büyüklüğünün sıfıra yaklaştığı görülmektedir. Bu da belirli bir iterasyondan sonra yakınsama hızının azalmasına sebepiyet verir. İşte bu iki durum Adadelta [17] yönteminin geliştirilmesinde önemli bir etken olmuştur. Adadelta yöntemi, Adagrad yönteminin bu iki dezavantajını ortadan kaldırmıştır.

$$E[g^2]_t = \rho E[g^2]_{t-1} + (1 - \rho)g_t^2 \quad (11)$$

$$\Delta\theta_t = - \frac{RMS[\Delta\theta]_{t-1}}{RMS[g]_t} \cdot g_t \quad (12)$$

$$RMS[g]_t = \sqrt{E[g^2]_t + \epsilon} \quad (13)$$

$$E[\theta^2]_t = \rho E[\theta^2]_{t-1} + \Delta\theta_t^2 \quad (14)$$

$$G_t = G_{t-1} + \nabla J(\theta_{t-1})^2 \quad (15)$$

$$\theta_{t+1} = \theta_t - \Delta\theta_t \quad (16)$$

Eşitlik. 11'de görüldüğü üzere, Adagrad yönteminde olduğu gibi önceki türevler (gradientler) karelerinin tamamı olacak şekilde değil, belirli bir oranda alınmaktadır. Bunu da momentum yönteminde olduğu gibi ρ sabit terimi ile ayarlamaktadır.

2.5. RMSProp

Geoff Hinton tarafından önerilmiş ve onun ders notlarında yer alan RMSProp yöntemi [18], Adadelta ile yakın zamanda birbirinden bağımsız olarak ortaya atılmıştır [14]. Adadelta yöntemine benzer fakat öğrenme katsayısı parametresini kullanır.

$$E[g^2]_t = \rho E[g^2]_{t-1} + (1 - \rho)g_t^2 \quad (17)$$

$$\theta_{t+1} = \theta_t - \frac{\alpha}{\sqrt{E[g^2]_t + \epsilon}} \cdot g_t \quad (18)$$

Notlarında $\rho = 0.9$ ve $\alpha = 0.001$ olarak alınmasını öneren Hinton, bu değerle yöntemin iyi sonuçlar vereceğini belirtmiştir.

2.6. Adam

Adaptive Moment Estimation (Adam) yöntemi [19] de sabit adım büyüklüğü yerine, her iterasyonda güncellenen bir adım büyüklüğü kullanan yöntemlerdendir. Bu yöntemde önceki türev değerinin karesel toplamları da hesaba katılmaktadır.

$$m_t = \beta_1 m_{t-1} + (1 - \beta_1)g_t \quad (19)$$

$$v_t = \beta_2 v_{t-1} + (1 - \beta_2)g_t^2 \quad (20)$$

$$\hat{m}_t = \frac{m_t}{1 - \beta_1^t} \quad (21)$$

$$\tilde{v}_t = \frac{v_t}{1 - \beta_2^t} \quad (22)$$

$$\theta_{t+1} = \theta_t - \frac{\alpha}{\sqrt{\tilde{v}_t + \epsilon}} \cdot \hat{m}_t \quad (23)$$

Ayrıca çalışmada, $\beta_1 = 0$ ve çok küçük bir β_2 seçildiğinde Adagrad yöntemine karşılık geldiği belirtilmiştir.

2.7. Newton

Newton tarafından önerilen ve kendi adıyla anılan yöntem, parametre güncellemesinde, sadece birinci kısmi türevi değil ikinci türev değerini de kullanır [20]. Bu nedenle "ikinci dereceden yöntem" olarak nitelendirilir. Birinci dereceden yöntemlere göre daha etkili olan yöntem, özellikle optimum noktaya belirli bir mesafeden sonra çok hızlı bir yakınsama özelliği gösterir. Temel fikri Taylor serisi genişlemesine dayanan yöntem Eşitlik.24 'te gösterildiği gibidir.

$$\theta_{t+1} = \theta_t + \frac{f'(\theta)}{f''(\theta)} \quad (24)$$

Eşitlik.24 'te de görüldüğü gibi adım büyüklüğü (α) parametresi kullanılmamaktadır. Bu nedenle yöntem her zaman için yerel optimum değere yakınsamayı garanti etmez. Bu problem, adım büyüklüğünü de eşitliğe ekleyerek giderilebilir.

Newton yöntemi kuadratik iç bükey fonksiyonlarda çok başarılı olurken içbükey olmayan fonksiyonlarda aynı başarıyı gösterememektedir [18]. Başka bir deyişle içbükeylik azaldıkça Newton yönteminin performansı da azalmaktadır.

Newton yönteminin en büyük dezavantajı her iterasyonda ikinci dereceden türevlerin (Hessian matrisi) hesaplanmasıdır. Bu işlem genellikle oldukça zaman alır, hatta bazı uygulamalarda bu türevi hesaplamak mümkün olmayabilir. Bir diğer dezavantajı da, Hessian matrisinin tekil olması gerekliliğidir. Fakat her iterasyonda Hessian matrisi tekil olmayabilir. Bundan dolayı ilerleme yönü bizi optimum noktaya götürmeyebilir. Optimum noktaya gidebilmek için Hessian matrisinin pozitif tanımlı ve tekil olması gerekmektedir.

2.7. Bfgs

Newton yöntemindeki, Hessian matrisinin oluşturulması ile ilgili dezavantajları ortadan kaldırmak için bazı yöntemler önerilmiştir [21 - 24]. Önerilen bu yöntemler, her iterasyonda Hessian matrisi veya Hessian matrisinin tersine yaklaşık bir matris üreterek, Hessian matrisi yerine kullanmışlardır. BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno) yöntemi [25] Hessian matrisine yaklaşık matris üreten yöntemlerden en popüler olanıdır. Yöntemin algoritması şu şekildedir:

Adım 1: Başlangıç değişken atamalarını yap.

Parametreler: $\theta_t = 0.1 \text{rand}()$

Simetrik pozitif tanımlı yaklaşım matrisi: $H_{t=0} = I$

Yakınsama parametresi: $\epsilon = 10^{-4}$

İterasyon sayısı: $t = 0$

Yakınsama büyüklüğü: $c_{t=0} = \nabla f(\theta_{t=0})$

Adım 2: $\|c_t\| < \epsilon$ ise algoritmayı sonlandır.

Adım 3: İlerleme yönünü: $d_t = -c_t H_t^{-1}$

Adım 4: Parametreleri güncelle: $\theta_{t+1} = \theta_t + \alpha d_t$

Adım 5: Hessian matrisini güncelle: $H_{t+1} = H_t + D_t + E_t$

D ve E, doğrulama matrisleri olup Eşitlik.25'de gösterildiği şekilde hesaplanırlar

$$D_t = \frac{y_t y_t^T}{(s_t \cdot y_t)}, \quad E_t = \frac{-c_t c_t^T}{(c_t \cdot d_t)} \quad (25)$$

Adım 6: Değişimleri hesapla

$$y_t = c_{t+1} - c_t \quad (26)$$

$$s_t = \alpha d_t \quad (27)$$

Adım 7: $t = t + 1$ yap ve Adım 2'ye git.

Algoritmadan da anlaşıldığı üzere, ilk adımda Hessian yaklaşım matrisi birim matris (I) olduğundan dolayı, ilk iterasyon Türev Azaltma Yöntemi ile aynıdır. Sonraki iterasyonlarda bu matrisin değeri değişeceğinden dolayı daha hızlı bir yakınsama davranışı gösterir.

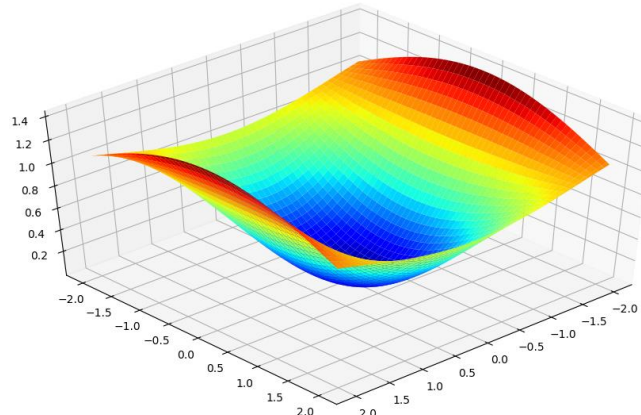
3. Bulgular

Yaklaşımların optimum noktaya yakınsama karakteristiklerini gözlemek amacıyla iki ayrı test fonksiyonu (Griewank ve Branin [26]) kullanılmıştır. Uygulama Python dili ile kodlanmış olup, her bir yöntem ile ayrı ayrı güncellenen parametreler, fonksiyon yüzey grafiği üzerinde gösterilerek bir animasyon oluşturulmuş, oluşturulan animasyon sayesinde yöntemlerin farklı başlangıç noktalarından optimum noktaya ilerleme hızları görsel olarak da gözlemlenmiştir.

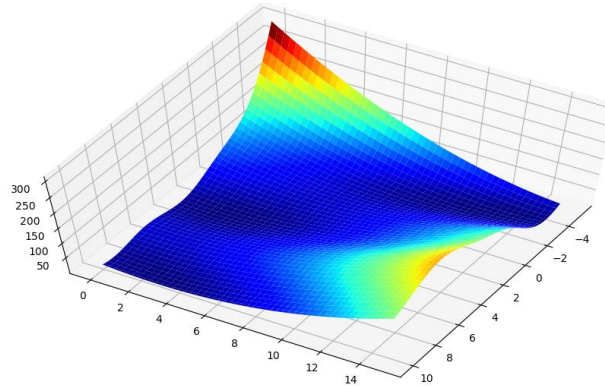
Eşitlik.28'de matematiksel denklemleri verilen Griewank fonksiyonu; iki parametre (d=2) için $x_{opt} = (0,0)$ noktasında $f(x_{opt}) = 0$ olacak şekilde tek bir global minimum değere sahiptir.

$$f(x) = \sum_{i=1}^d \frac{x_i^2}{4000} - \prod_{i=1}^d \cos\left(\frac{x_i}{\sqrt{i}}\right) + 1 \quad (28)$$

Fonksiyonun $[-2, 2]$ aralığında çizilen yüzey grafiği Şekil 1'de gösterilmiştir.



Şekil 1. Griewank fonksiyonu yüzey grafiği



Şekil 2. Branin fonksiyonu yüzey grafiği

$$f(x) = a(x_2 - bx_1^2 + cx_1 - r)^2 + s(1 - t) \cos(x_1) + s \quad (29)$$

Eşitlik.29'da yer alan Branin fonksiyonunda a,b,c,r,s ve t sabitler olup değerleri şu şekildedir: $a = 1$, $b = 5.1/(4\pi^2)$, $c = 5/\pi$, $r = 6$, $s = 10$ ve $t = 1/(8\pi)$. Branin fonksiyonu iki parametre için $f(x_{opt}) = 0.397887$ global minimum değerine sahiptir. Bu global minimum değere üç farklı noktada erişilir. Bu noktadaki parametrelerin değerleri $x_{opt} = (-\pi, 12.275)$, $(\pi, 2.275)$, $(9.4278, 2.475)$ şeklindedir. Branin fonksiyonunun $x_1 \in [-5, 10]$, $x_2 \in [0, 15]$ aralıklarında elde edilen yüzey grafiği Şekil 2'de görülmektedir. Yöntemler ilk olarak Griewank fonksiyonu üzerinde farklı başlangıç noktaları için ayrı ayrı test edilmiş ve belirli bir yakınsama değerine göre (ϵ) elde edilen sonuçlar Tablo 1 ve Tablo 2'de gösterilmiştir.

Tablo 1'den de görüldüğü üzere Adagrad, Adadelta, RMS ve Adam yaklaşımları genel olarak en başarılı sonuçları veren yöntemler olmuşlardır. Momentum yöntemi [1.8, 1.8] başlangıç noktasında diğer başlangıç noktalarına göre daha iyi bir performans sergilemiştir. BFGS yaklaşımı SGD'den daha hızlı yakınsamış olsa da yakın değerler elde edilmiştir. Newton yöntemi ise [0.5, 0.5] başlangıç noktasında hem hız hem de optimum değere yakınlık konusunda çok başarılı bir performans göstermiş fakat optimum noktadan uzaklaştıkça yakınsama özelliği gösterememiş bu nedenle bir müddet sonra iterasyon durdurulmuştur.

Aynı uygulama yakınsama değeri $\epsilon = 10^{-6}$ olacak şekilde küçültülerek yeniden çalıştırılmış ve optimum noktaya belirli yakınlıkta yöntemlerin davranışları gözlemlenmek istenmiştir. Bu uygulama sonucunda [0.5, 0.5] başlangıç noktasında Newton yöntemi yine en hızlı yöntem olmuş Adadelta ve RMS yöntemleri sırayla ikinci ve üçüncü olmuşlardır. Uygulama [0.8, 0.8] ve [1, 1] başlangıç noktalarından çalıştırıldığında Adagrad ve Adadelta sıralamada yer değiştirmiş Adadelta yöntemi daha hızlı yakınsama özelliği göstermiştir. Bunun haricinde genel olarak yöntemlerin ilk yakınsama değerine göre aynı hız sıralamasında yakınsadıkları gözlemlenmiştir.

Tablo 1.Griewank fonksiyonu için $\epsilon = 0.001$ yakınsama değerine göre yöntemlerin yakınsadığı optimum değerler.

Başlangıç Noktası	x1			x2			x1			x2		
	x1	x2		x1	x2		x1	x2		x1	x2	
	0.5	0.5		0.8	0.8		1	1		1.8	1.8	
	Optimum Değer			Optimum Değer			Optimum Değer			Optimum Değer		
Yaklaşım	x1opt	x2opt	İtr.	x1opt	x2opt	İtr.	x1	x2	İtr.	x1opt	x2opt	İtr.
SGD	0.060	0.178	21	0.039	0.185	31	0.031	0.185	37	0.017	0.190	76
Momentum	0.076	0.144	23	-0.067	0.136	34	-0.056	0.168	35	0.033	0.083	45
Adadelta	0.033	0.164	2	0.011	0.102	4	0.034	0.172	4	2.79e-4	0.122	10
Adagrad	-0.099	-0.109	3	0.101	0.093	2	0.011	0.072	1	0.034	0.130	6
Adam	-0.069	-0.149	14	0.115	-0.012	24	0.120	-0.021	25	0.115	-0.062	37
RMS	0.060	0.176	2	0.055	0.152	4	0.068	0.168	5	0.006	0.161	14
Newton	0.004	0.006	2	-1.572	-2.222	80	4.717	6.667	80	1.572	2.222	80
BFGS	0.059	0.178	20	0.040	0.190	28	0.031	0.189	33	0.017	0.191	70

Tablo 2.Griewank fonksiyonu için yaklaşımların yakınsadığı optimum noktadaki fonksiyon değeri ($\epsilon = 0.001$)

Başlangıç Noktası	x1		x2		x1		x2		x1		x2	
	x1	x2	x1	x2	x1	x2	x1	x2	x1	x2	x1	x2
	0.5	0.5	0.8	0.8	1	1	1.8	1.8				
	Optimum Değer			Optimum Değer			Optimum Değer			Optimum Değer		
Yaklaşım	F _{opt}		İtr.	F _{opt}		İtr.	F _{opt}		İtr.	F _{opt}		İtr.
SGD	0.0097		21	0.0093		31	0.0090		37	0.0092		76
Momentum	0.0080		23	0.0069		34	0.0086		35	0.0023		45
Adadelta	0.0072		2	0.0027		4	0.0080		4	0.0038		10
Adagrad	0.0078		3	0.0073		2	0.0013		1	0.0048		6
Adam	0.0079		14	0.0067		24	0.0073		25	0.0076		37
RMS	0.0095		2	0.0073		4	0.0094		5	0.0065		14
Newton	1.7013e-05		2	1.0019		80	1.0167		80	1.0019		80
BFGS	0.0096		20	0.0098		28	0.0094		33	0.0093		70

Yaklaşımlar, Branin fonksiyonu için $\epsilon = 10^{-6}$ yakınsama değeri ile çalıştırılmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 3 ve Tablo 4'te gösterilmiştir. Tablo 3 incelendiğinde yöntemlerin aynı noktalardan başlamasına rağmen farklı optimum noktalara yakınsadığı görülmektedir.

Tablo 3.Branin fonksiyonu için $\epsilon = 0.000001$ yakınsama değerine göre yöntemlerin yakınsadığı optimum değerler.

	x_1	x_2		x_1	x_2		x_1	x_2		x_1	x_2	
Başlangıç Noktası	-3	3		-4	1		6	6		-4	12	
	Optimum Değer			Optimum Değer			Optimum Değer			Optimum Değer		
Yaklaşım	x1opt	x2opt	İtr.	x1opt	x2opt	İtr.	x1opt	x2opt	İtr.	x1opt	x2opt	İtr.
SGD	3.141	2.276	45	3.141	2.276	40	3.141	2.276	42	-1.899	12.061	250
Momentum	nan	nan	250	nan	nan	250	9.420	2.470	250	15.714	12.885	250
Adadelta	-3.141	12.274	131	-3.141	12.274	158	3.141	2.276	59	-3.142	12.276	43
Adagrad	-3.139	12.262	250	-3.084	12.037	250	3.141	2.276	65	-3.142	12.276	42
Adam	3.142	2.276	105	3.141	2.276	142	3.141	2.275	117	-3.142	12.275	120
RMS	-3.183	12.234	250	-3.116	12.298	250	3.141	2.276	82	-3.142	12.276	49
Newton	-3.142	12.275	2	-3.141	12.275	3	6.283	1.1	250	-3.142	12.275	3
BFGS	3.141	2.276	56	3.141	2.276	48	3.141	2.276	56	-1.888	12.047	250

Tablo 4.Branin fonksiyonu için yaklaşımların yakınsadığı optimum noktadaki fonksiyon değeri ($\epsilon=0.000001$)

	x_1	x_2		x_1	x_2		x_1	x_2		x_1	x_2	
Başlangıç Noktası	-3	3		-4	1		6	6		-4	12	
	Optimum Değer			Optimum Değer			Optimum Değer			Optimum Değer		
Yaklaşım	Fopt		İtr.	Fopt		İtr.	Fopt		İtr.	Fopt		İtr.
SGD	0.397889		45	0.397889		40	0.397889		42	13.524034		250
Momentum	nan		250	nan		250	0.397997		250	0.398086		250
Adadelta	0.397889		131	0.397889		158	0.397889		59	0.397888		43
Adagrad	0.397965		250	0.423815		250	0.397889		65	0.397888		42
Adam	0.397889		105	0.397889		142	0.397889		117	0.397889		120
RMS	0.425923		250	0.408158		250	0.397889		82	0.397888		49
Newton	0.397889		2	0.397891		3	19.60211		250	0.397889		3
BFGS	0.397889		56	0.397889		48	0.397889		56	13.670019		250

Newton yaklaşımı uygun noktalardan başlatıldığında optimum noktaya çok hızlı bir şekilde yakınsamıştır. [6, 6] noktasından başlatıldığında ise optimum noktaya yakınsama özelliği gösterememiştir. Adagrad ve RMS yöntemleri [-3, 3] ve [-4, 1] noktalarından başlatıldığında iyi bir yakınsama gösterememiş, Momentum yöntemi ise sadece [6, 6] noktasından başlatıldığında optimum noktaya yakınsayabilmiştir. Adadelta yöntemi genel olarak tüm başlangıç noktalarından optimum noktaya yakınsamıştır. BFGS yöntemi [-4, 12] haricindeki diğer noktalardan başlatıldığında optimum noktaya yakınsamıştır.

Deneyel çalışmalarda dikkat çeken bir nokta şudur ki; Branin kullanıldığında online kullanımda (SGD) Newton haricinde diğer yöntemlere göre beklenenin aksine daha hızlı bir yakınsama gözlemlenmiştir.

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada türev tabanlı sekiz farklı optimal noktaya yakınsama yaklaşımının davranışı belirli fonksiyonlar kullanılarak incelenmiştir. Yaklaşımların farklı geometrik yüzeylerdeki yakınsama kabiliyetlerinin daha iyi anlaşılabilmesi için fonksiyonların yüzey grafikleri çizilmiş ve yaklaşım noktaları anlık grafiğe eklenerek bir animasyon oluşturulmuştur. Böylece yakınsama kabiliyetleri açık bir şekilde incelenebilmiştir. Yapılan deneyel çalışmalar neticesinde yakınsama performanslarında başlangıç noktasının önemli bir etken olduğu ve daha fazla iterasyonda yakınsama gösteren bir yöntemin az sayıda iterasyon sonucunda yakınsayan yöntemlere göre optimum noktaya daha iyi yakınsayabildiği gözlemlenmiştir. Ayrıca birden fazla optimum noktası olan Branin fonksiyonunda yöntemlerin aynı noktadan başlamalarına rağmen farklı optimum noktalara yakınsadığı gözlemlenmiştir.

Kaynakça

- [1] Rao, S. S. 2009. Engineering optimization: theory and practice, John Wiley & Sons, 2009
- [2] Buber, E., Şahingöz, O. K. 2017. Makine Öğrenmesi sistemi ile görüntü İşleme ve en uygun parametrelerin ayarlanması, Artificial Intelligence and Data Processing Symposium (IDAP), 16-17 Eylül, Malatya,16-17.
- [3] Williams, R. J., Peng, J. 1990. An efficient gradient-based algorithm for on-line training of recurrent network trajectories, Neural computation 2(4), 490-501.
- [4] Møller, M. F. 1993. A scaled conjugate gradient algorithm for fast supervised learning. Neural networks 6(4), 525-533.
- [5] Çapar, A., Gökmen, M. 2011. Gradyan temelli şekil bölütleme ve tanıma, ITU Journal Series D: Engineering, 10(3), 15-26.
- [6] ALTUN, A. A. 2007. Esnek hesaplama yöntemleri ile otomatik parmakizi tanıma. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Konya
- [7] Çevik, K. K. 2010. Yapay zeka yöntemleri ile araç plaka tanıma sistemi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Konya.
- [8] Klein, S., Staring, M., Pluim, J.P.W. 2007. Evaluation of optimization methods for nonrigid medical image registration using mutual information and B-splines, IEEE transactions on image processing 16(12), 2879-2890
- [9] Staib, L. H., Duncan, J. S. 1996. Model-based deformable surface finding for medical images, IEEE transactions on medical imaging 15(5), 720-731
- [10] Chakraborty, A., Staib, L. H., Duncan, J. S. 1996. Deformable boundary finding in medical images by integrating gradient and region information, IEEE Transactions on Medical Imaging, 15(6), 859-870
- [11] Akyılmaz,E., Demirkesen, C., Nar, F., Okman, E., Çetin, M. 2013. Interactive ship segmentation in SAR images, Signal Processing and Communications Applications Conference (SIU), 24-26 Nisan, Kıbrıs, 1-4
- [12] Karaboğa, D. 2014. Yapay Zeka Optimizasyon Algoritmaları, Nobel Akademi Yayıncılık, 225s.
- [13] Cauchy, A. 1847. Méthode générale pour la résolution des systemes d'équations simultanée, Comp. Rend. Sci. 25, 536-538
- [14] Yazan, E., Talu, M. F. 2017. Comparison of the stochastic gradient descent based optimization techniques. Artificial Intelligence and Data Processing Symposium (IDAP), 16-17 Eylül, Malatya
- [15] Qian, N. 1999. On the momentum term in gradient descent learning algorithms. Neural Networks, The Official Journal of the International Neural Network Society, 12(1), 145–151
- [16] Duchi, J., Hazan, E., Singer, Y. 2011. Adaptive Subgradient Methods for Online Learning and Stochastic Optimization. Journal of Machine Learning Research, 12, 2121–2159
- [17] Zeiler, M.D. 2012. ADADELTA: an adaptive learning rate method. arXiv preprint arXiv:1212.5701
- [18] Tijmen, T., Hinton, G. 2012. Lecture 6.5-rmsprop: Divide the gradient by a running average of its recent magnitude. COURSERA: Neural networks for machine learning, 4(2).
- [19] Kingma, D. P., Ba, J. L. 2015. Adam: a Method for Stochastic Optimization. International Conference on Learning Representations,7-9 Mayıs, San Diego, 1-13
- [20] Greenstadt, J. 1967. On the relative efficiencies of gradient methods, Mathematics of Computation, 21(99), 360-367
- [21] Broyden, C. G. 1965. A class of methods for solving nonlinear simultaneous equations, Mathematics of computation 19(92), 577-593
- [22] Broyden, C. G. Quasi-Newton methods and their application to function minimisation, Mathematics of computation, 21, 368-381
- [23] Barnes, J. G. P. 1965. An algorithm for solving non-linear equations based on the secant method, The Computer Journal 8(1), 66-72

- [24] D. Goldfarb, 1970. A family of variable-metric methods derived by variational means, *Mathematics of computation*, 24(109), 23-26.
- [25] Nocedal, J., Wright, S. J. 2006. *Sequential quadratic programming*. Springer New York
- [26] Optimization Test Functions. <https://www.sfu.ca/~ssurjano/optimization.html> (Erişim Tarihi: 14.01.2022)

Determination of Biocalcification Properties of *Bacillus* Species Isolated from Soil

Fatma Öztürk Küp¹, Fatma Eroğlu²,

*¹Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi Biyoloji Bölümü, KAYSERİ

²Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, KAYSERİ

(Alınış / Received: 21.03.2022, Kabul / Accepted: 14.04.2022, Online Yayınlanma/ Published Online: 30.04.2022)

Keywords

Biocalcification,
Bacillus,
16S rRNA,
urease activity

Abstract: This study aimed to determine the isolation of *Bacillus* species including urease activity from soil, morphological and molecular identification and biocalcification features. Total 11 bacteria belonging to *Bacillus* species were isolated from soil samples. Identification of the isolates was carried out with 16S rRNA sequencing analysis. Urease activity of the isolates was carried out according to the phenol-hypochlorite method. CaCO₃ accumulation was determined and liquid media. CaCO₃ crystals were analyzed in the scanning electron microscope (SEM). Urease enzyme activities of the isolates were compared to with control group *Sporosarcina pasteurii*. According to the results, F10 (*Bacillus mycooides*) was determined as the species having the highest activity with specific urease activity 8.50±0.00 U/mg. The bacterium having the lowest specific activity was determined F14 (*Bacillus thuringiensis*) with specific urease activity 2.75±0.04 U/mg value. In a liquid medium supplemented with urea and calcium chloride, the maximum CaCO₃ accumulation was determined to be 0.53 g in *S. pasteurii*. After the control strain, the maximum CaCO₃ accumulation was measured as 0.20g, 0.20 g and 0.18 g in F9, F13 and F8 isolates, respectively. According to the results of SEM examinations, it was determined that the isolates carried out calcite accumulation.

Topraktan İzole Edilen *Bacillus* Türlerinin Biyokalsifikasyon Özelliklerinin Belirlenmesi

Anahtar Kelimeler

Biyokalsifikasyon
Bacillus,
16S rRNA,
Ureaz aktivitesi

Öz: Bu çalışma, üreaz aktivitesine sahip *Bacillus* türlerinin topraktan izolasyonunu, morfolojik ve moleküler tanımlamalarını ve biyokalsifikasyon özelliklerini belirlemeyi amaçlamıştır. Toprak örneklerinden *Bacillus* türüne ait toplam 11 bakteri izole edilmiştir. İzolatların tanımlanması, 16S rRNA dizileme analizi ile gerçekleştirilmiştir. İzolatların üreaz aktiviteleri fenol-hipoklorit yöntemine göre gerçekleştirilmiştir. Sıvı ortamda CaCO₃ birikimi belirlenmiştir. CaCO₃ kristalleri, taramalı elektron mikroskopunda (SEM) analiz edilmiştir. İzolatların üreaz enzim aktiviteleri kontrol grubu *Sporosarcina pasteurii* ile karşılaştırılmıştır. Sonuçlara göre F10 (*Bacillus mycooides*) spesifik üreaz aktivitesi 8.50±0.00 U/mg ile en yüksek aktiviteye sahip tür olarak belirlendi. En düşük spesifik aktiviteye sahip bakteri, 2,75±0,04 U/mg spesifik üreaz aktivitesi ile F14 (*Bacillus thuringiensis*) olarak belirlendi. Üre ve kalsiyum klorür katkılı sıvı ortamda *S. pasteurii*'de maksimum CaCO₃ birikimi 0,53 g olarak belirlendi. Kontrol suşundan sonra maksimum CaCO₃ birikimi F9, F13 ve F8 izolatlarında sırasıyla 0.20g, 0.20g ve 0.18g olarak ölçülmüştür. SEM incelemelerinin sonucuna göre izolatların kalsit birikimini gerçekleştirdiği belirlenmiştir.

*Corresponding Author, email: fozturk@erciyes.edu.tr

1. Introduction

Biocalcification is a process known as lime accumulation, which is realized by organisms with urease activity, either in the soil or on inside [1]. It is formed by the precipitation of carbonate, which accumulates during the metabolic processes of microorganisms, with calcium in the form of calcium carbonate and a large number of soil microorganisms contribute to this event [2]. Some bacteria and fungi may cause the extracellular precipitation of calcium carbonate through a series of processes including photosynthesis, ammonia, denitrification, sulfate reduction and anaerobic sulfide oxidation [3].

Species of the *Bacillus* group can precipitate calcite on their cell constituents and in their micro-environment by conversion of urea into ammonia and carbon dioxide. The bacterial degradation of urea locally increases the pH and promotes the microbial deposition of carbon dioxide as calcium carbonate in a calcium-rich environment. An endospore-forming soil microorganism, *Bacillus pasteurii*, has been used as the urease producer. *Bacillus pasteurii* produces intracellular urease that constitutes close to 1% of the cell dry weight [4]. It has been reported in studies that *Bacillus sphaericus* and *Bacillus lentus* have biocatalytic properties other than *Bacillus pasteurii*. There is great value for the restoration of the calcareous monuments that have been destroyed by biochemical production of calcite crystals by bacteria with calcifying properties and for the improvement of openness and cracks [5].

Despite the importance of these bacteria in the repair of cracks and slits, very few bacteria have been studied in this regard. In this study, *Bacillus* species isolated from soil were characterized according to morphological and molecular methods and tried to determine urease activities and biocatalytic properties.

2. Material and Method

2.1. Sample collection, bacteria isolation and identification.

Soil samples were collected from the commercial bags and placed in radiation-sterilized polypropylene bottles. After sweeping the top surface of the soil, a soil sample of about 2 to 5 cm from the surface was taken from the surface with a sterile spatula. The samples were stored at +4 °C until used.

To enrich the soil samples for urease-producing bacteria, 1 g of soil was inoculated into 50 ml of nutrient broth containing 2% urea, and incubated at 130 rpm for 120 hours at 37 °C (pH 8.0). Serial dilutions of 10^{-1} to 10^{-7} were prepared from the samples, 0.1 ml of seeds were added to the nutrient agar (NA) medium at 10^{-3} dilution, and incubation was allowed at 37 °C for one night. At the end of the incubation, the growing colonies were sown on urease agar medium, which is the urease selective medium, to control urease activity [6]. Colonies with different morphological structures growing on the urease agar medium were selected and gram stained. Gram positive rod-shaped bacteria were selected as the test material. *Sporosarcina pasteurii* NCIM 2477 procured from the National Collection of Industrial Microorganisms (NCIM) were used in screening studies to select the maximum urease producer.

Chromosomal DNA was extracted from overnight grown bacterial cells by alkaline lysis [7]. The 16S rRNA gene region was amplified by PCR using 5'-AGAGTTTGATCCTGGCTCAG-3' forward and 5'-AAGGAGGTGATCCAGCCGCA-3' reverse primers. The following program was used in PCR: 95°C for 5 minutes for the initial denaturation of the template DNA followed by 35 cycles of 94°C denaturation for 15 seconds, 53°C annealing for 15 seconds and 72°C extension for 1.5 minutes, followed by a 5-minute final extension at 72°C and a 4°C hold. Sequence analysis of amplified PCR products was made with service acquisition. The obtained 16SrRNA gene sequence was compared with those from GenBank using the BLASTN program. A phylogenetic tree was constructed by the neighbor-joining method using MEGA5.2 software.

2.2. Urease activity and CaCO₃ accumulation in liquid medium

The urease activities of the bacteria were performed according to the phenol-hypochlorite method. According to this method, a mixture of 1 ml 0.1 M potassium phosphate buffer (pH 8.0) and 2.5 ml urea (0.1 M) was added to 250 µl bacterial culture. The mixture was incubated for 5 min at 37 °C and 1 µl of phenol nitropuricide and alkaline hypochlorite were added at the end of the incubation and then incubated at 37 °C for 25 min. At the end of the incubation, samples were measured by spectrophotometer at a wavelength of 626 nm one unit of urease is defined as the amount of enzyme hydrolyzing 1 µmol urea/min. Ammonium chloride (50 to 100 µM) is used as the standard [8].

Nutrient broth supplemented with 2% urea and calcium chloride (NB-U/Ca) was used to measure CaCO₃ accumulation in the liquid medium [6]. 30 ml of NB-U/Ca were inoculated with 2% bacterial culture and allowed to incubate at 30 °C for 7 days at 130 rpm. Accumulated CaCO₃ was filtered with Whatman filter paper and dried at 60 °C for 3 hours.

The weight of the accumulated CaCO₃ is calculated according to the following equation.

$$W_c = W_{fc} - W_f \quad (1)$$

where (W_{fc}) is the weight of filter paper containing precipitant; and (W_f) is the weight of empty filter paper.

2.3. SEM and EDX analysis of the isolates.

The calcite accumulation of the bacteria was determined by scanning electron microscopy, calcium amount EDX analysis. Samples were completely dried at room temperature, and then examined at accelerating voltages ranging from 30 to 35 kV by an SEM (Zeiss EVO50). Samples were gold coated with a sputter coating Emitech K575 prior to examination.

3. Results and Discussion

In our study, a bacterium isolated from soil was grown by adding urea to the enriched media and 11 strains with urease activity were identified by 16S rRNA sequence analysis (Table1).

Table 1. Names of *Bacillus* spp. isolated from soil and mapped species and similarities in Genbank

Isolates no	Species name	Genbank species match	Similarity rate (%)
F4	<i>Bacillus thuringiensis</i>	<i>B. thuringiensis</i> ATCC 10792	99
F6	<i>Bacillus subtilis</i>	<i>B. subtilis</i> JCM 1465	99
F7	<i>Bacillus thuringiensis</i>	<i>B. thuringiensis</i> ATCC 10792	82
F8	<i>Bacillus macroides</i>	<i>B. macroides</i> LMG 18474	96
F9	<i>Bacillus macroides</i>	<i>B. macroides</i> LMG 18474	99
F10	<i>Bacillus mycoides</i>	<i>B. mycoides</i> NBRC 101228	98
F11	<i>Bacillus thuringiensis</i>	<i>B. thuringiensis</i> ATCC 10792	99
F12	<i>Bacillus macroides</i>	<i>B. macroides</i> LMG 18474	98
F13	<i>Bacillus macroides</i>	<i>B. macroides</i> LMG 18474	98
F14	<i>Bacillus thuringiensis</i>	<i>B. thuringiensis</i> Bt407	96
F15	<i>Bacillus mycoides</i>	<i>B. mycoides</i> NBRC 101228	96

The sequences of the 16S rRNA gene region of the isolates were compared with those of the gene bank, and a phylogenetic tree was constructed according to the maximum similarity index with the program MEGA5.2 (Figure 1). *Clostridium frigidis* species was used as the outer group.

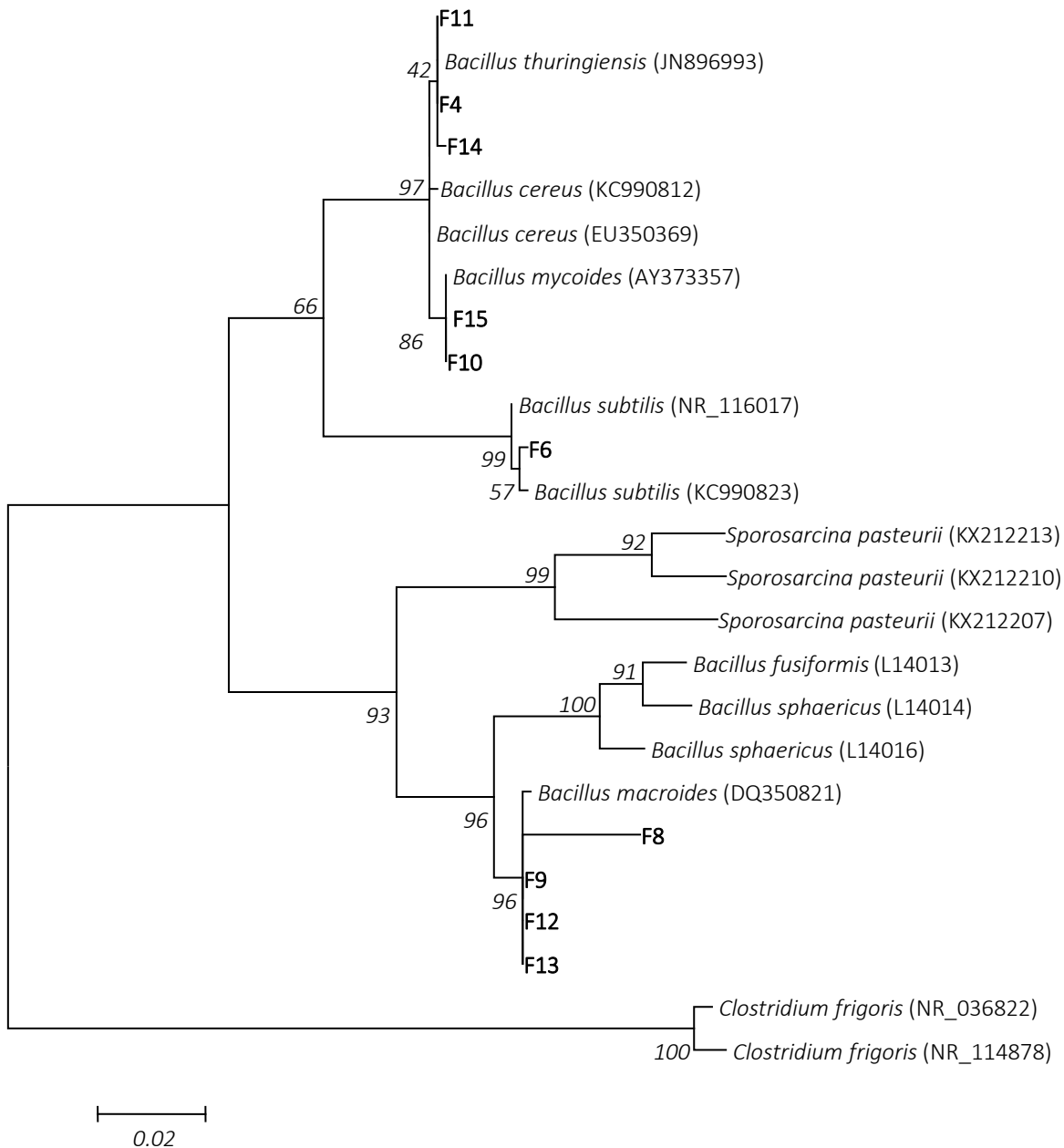


Figure 1. Phylogenetic tree based on the 16S rRNA gene sequences of the isolated strains as compared to known bacterial species. The NCBI accession numbers for known strains from the NCBI database are listed in parenthesis. Numbers at the nodes indicate the bootstrap values on neighbor joining analysis.

A change in coloration following incubation on urea broth was recorded as an urease positive reaction. When organisms utilize urea, ammonia is formed and this in turn makes media alkaline which then produces red pink colour. This increase in pH causes the indicator to change from yellow to deep pink and is a positive test for urea hydrolysis [9]. Isolates in broth showed a rapid and intense pink color development indicating its urea hydrolysis ability by urease enzyme. As a result of the urease activity analysis, it was determined that the control strain *Sporosarcina pasteurii* had the highest activity with 11.64 U/mg. After the control strain the species with the highest activity among the species belonging to the genus *Bacillus* was identified as F10 (*B. mycooides*) isolate at 8.43 U/mg. Specific activities of the other isolates of F9, F6, F12 and F4 were 8.16, 7.53, 7.55 and 6.42 U/mg, respectively. The specific activity of the F8, F11, F13 and F15 bacteria was found to be lower than the other bacteria. When compared to the other bacteria, it was determined that the bacterium with the lowest specific activity was F14 isolate at 2.66 U/mg (Table 2). Since specific activity is dependent on the purity of the protein, pH, temperature and other conditions of the assay [10].

Table 2. Specific urease enzyme activity, CaCO₃ accumulation in liquid medium and Ca amounts according to EDX assay of isolates and *S. pasteurii*

Isolates	Specific urease activity (U/mg)	CaCO ₃ accumulation in liquid medium	Ca amount (in weight %)
F4 (<i>B. thuringiensis</i>)	6,59±0,08	0.03	31,10
F6 (<i>B. subtilis</i>)	7,96±0,03	0.04	39,25
F7 (<i>B. thuringiensis</i>)	7,26±0,16	0.04	38,77
F8 (<i>B. macroides</i>)	4,43±0,01	0.18	28,12
F9 (<i>B. macroides</i>)	8,21±0,00	0.20	22,43
F10 (<i>B. mycoides</i>)	8,50±0,00	0.09	33,03
F11 (<i>B. thuringiensis</i>)	4,41±0,00	0.07	30,93
F12 (<i>B. macroides</i>)	7,57±0,01	0.07	30,93
F13 (<i>B. macroides</i>)	8,28±0,01	0.20	22,38
F14 (<i>B. thuringiensis</i>)	2,75±0,04	0.06	34,01
F15 (<i>B. mycoides</i>)	4,77±0,03	0.12	27,44
<i>Sporosarcina pasteurii</i>	11,64±0,03	0.53	48,52

In liquid medium supplemented with urea and calcium chloride, the maximum CaCO₃ accumulation was determined to be 0.53 g in control strain *S. pasteurii*. After the control strain, the maximum CaCO₃ accumulation was measured as 0.20 g, 0.20 g and 0.18 g in F9, F13 and F8 isolates, respectively. CaCO₃ accumulations of F15, F10, F12, F11, F14, F6 and F7 isolates were determined as 0.12 g, 0.09 g, 0.07 g, 0.07 g, 0.06 g, 0.04g, 0.04 g, respectively. The minimum CaCO₃ accumulation was determined to be 0.03 g in the F4 isolate (Figure2, Table2).

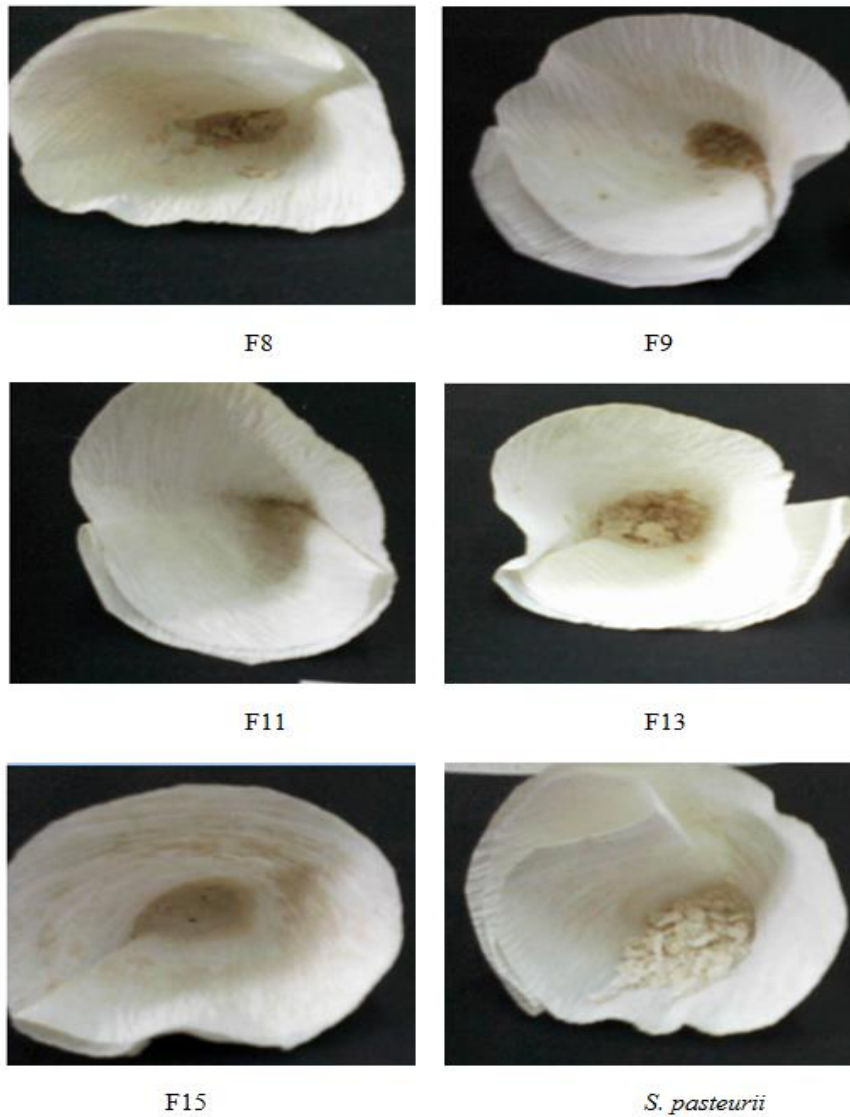


Figure 2. CaCO₃ accumulation formed by *S. pasteurii* and some isolates after 7 days of incubation in NB-U/Ca liquid medium.

The formation of CaCO₃ precipitant is due to the hydrolysis of urea which results in the production of ammonia and carbonate. Ammonia release act to raise the pH of the medium, while the condition favors calcium carbonate precipitation. Carbonate binds calcium ions present in the medium resulting in the formation of calcium carbonate crystals which are deposited in broth media. [11-14]. Urease activity and calcium carbonate accumulation in liquid media were also shown to have biocatalytic properties in the isolates with enzyme activity in general.

Calcium carbonate deposits of the isolates were also detected by scanning electron microscopy. According to SEM images, the isolates were found to carry out calcium carbonate accumulation (Figure3).

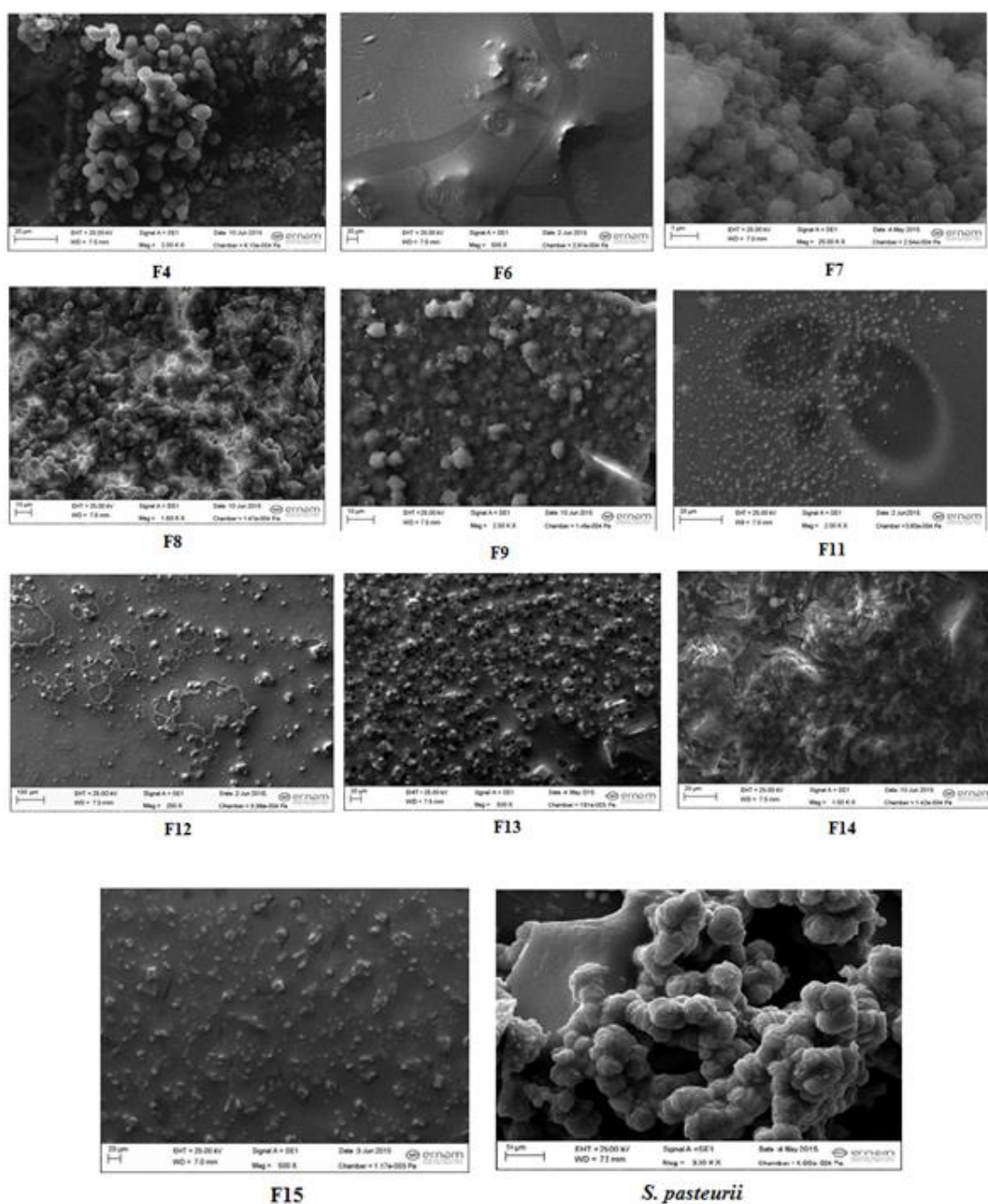


Figure 3. SEM micrograph of microbiologically induced calcite precipitation of the isolates and *S. pasteurii*.

Also, calcium amounts were analyzed by EDX. As a result of the analysis, it was determined that the highest calcium amount was in control with (in weight %) 48.52% *S. pasteurii*. The highest calcium amount after the control strain was determined in F6, F14, F10, F2, F12, F4, F11 isolates, respectively, with 39.25%, 34.01%, 33.03%, 31.95%, 31.36%, 31.10%, 30.93%. Calcium amount in other isolates was determined for F1, F8, F15, F9, F13 and F3 respectively, with 29.03%, 28.12%, 27.44%, 22.43%, 22.38% and 19.78% (Table 2). The presence of high amounts of calcium in the bacterial isolates confirmed the presence of calcite in the form of calcium carbonate. The isolates were grown at a higher rate in the presence of oxygen and consequently induced active precipitation of calcium.

CONCLUSION

In this study, isolates of *Bacillus* species with urease activity were isolated from soil samples. The identification of the isolated bacteria was carried out according to morphological characteristics and 16S rRNA sequence analysis. The urease activities of the isolates identified at the species level were determined and the biocatalytic properties of the active

bacteria were tried to be determined. In our study, it was determined that F13 and F9 isolates, identified as *B. macroides* with biocalcification properties, formed calcite in excess in the liquid medium. Also, the F10 isolate, identified as *B. mycoides*, was found to be high in urease activity. It is recommended that further investigation to utilize these isolates in several applications should be performed.

ACKNOWLEDGMENTS

This study was supported by the project No: FLY 2014-5560 from the Erciyes University Scientific Research Projects Unit.

REFERENCES

- [1] Ramachandran, S. K., Ramakrishnan, V., Bang, S. S. 2001. Remediation of concrete using microorganisms. *ACI Materials Journals*. 98 (2011), 3–9.
- [2] Sarda, D., Choonia, H. S., Sarode, D. D., Lele, S. S. 2009. Biocalcification by *Bacillus pasteurii* urease: a novel application). *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*. 36(2009), 1111–1115.
- [3] Castanier, S., Metayer-Levrel, G. Le., Perthuisot, J. P. 1999. Ca-carbonates precipitation and limestone genesis—the microbiol geologist point of view. *Sedimentary Geology*. 126(1999), 9-23.
- [4] Braissant, O., Verrecchia, E. P. And Aragno, M. 2002. Is the contribution of bacteria to terrestrial carbon budget greatly under estimated. *Naturwissenschaften*, 89(2002), 366-370.
- [5] Dick, J., Windt, W. De., Graef, B. D., Saveyn, H., Meeran, P. V., Belie, N., Verstraete W. 2006. Biodeposition of a calcium carbonate layer on degraded limestone by *Bacillus* species. *Biodegradation*. 17(2006), 357- 67.
- [6] Hammad, I. A., Talkhan, F. N., Zoheir, A. E. 2013. Urease activity and induction of calcium carbonate precipitation by *Sporosarcina pasteurii* NCIMB 8841. *Journal of Applied Sciences Research*. 9(2013), 1525-1533.
- [7] Maniatis, T., Fristsh, E. F., Sambrook, J. 1989. In *Molecular Cloning: A Laboratory Manual*, Cold Spring Harbor, New York,
- [8] Giffel, M. C., Beumer, R. R., Granum, P. E., Rombouts, F. M. 1997. Isolation and characterization of *Bacillus cereus* from pasteurised milk in house hold refrigerators in the Netherland. *International Journal of Food Microbiolgy*. 34(1997), 307-318.
- [9] Prescott, H., 2002. *Laboratory Exercise in Microbiology*, Fifth edition. The Mc GrawHill.
- [10] Mobley, H., Hausinger, R. 1989. Microbial ureases: Significance, regulation, and molecular characterization. *Microbiological Reviews*. 53(1989), 85–108.
- [11] Stocks-Fischer, S., Galinat, J.K., Bang, S.S. 1999. Microbiological precipitation of CaCO₃. *Soil Biology and Biochemistry*. 31(1999), 1563-1571.
- [12] Hammes, F., Boon, N., Villiers, J. de., Verstraete, W., Siciliano, S.D. (2003a). Strain-Specific Ureolytic Microbial Calcium Carbonate Precipitation. *Applied and Environmental Microbiology*. 69(2003a), 4901-4909.
- [13] Whiffin, V.S. 2004. *Microbial CaCO₃ Precipitation for the Production of Biocement*. PhD thesis. Murdoch University, Western Australia.
- [14] Al-Thawadi, S.M, 2008. *High Strength In-Situ Biocementation of Soil by Calcite Precipitating Locally Isolated Ureolytic Bacteria*. PhD thesis. Murdoch University, Western Australia.

Tünel Kazı Jet-grout Destek Sistemleri ve İnşa Aşamalarının 3B Tedrici Etkileri: İsviçre Aescher (Zürih) Tünel Örneği

Faruk ELMAS^{ID*}, Halil Murat ALGIN^{ID}, Arda Burak EKMEKÇİ^{ID},

*1 Harran Üniversitesi Mühendislik Fakültesi İnşaat Mühendisliği Bölümü, ŞANLIURFA

(Alınış / Received: 30.03.2022, Kabul / Accepted: 20.04.2022, Online Yayınlanma / Published Online: 30.04.2022)

Anahtar Kelimeler

Üç Boyutlu Sonlu Elemanlar
Analizi,
Tünel Kazı Aşamaları,
Jet-Grout,
Tünel Destek Sistemlerinin İnşa
Aşamaları

Öz: Bu çalışmada, İsviçre'nin Zürih kentinde yer alan Aescher tünel örneği temel alınarak, tünel kazı destek sistemlerindeki detay uygulamalar ve inşa aşamaları, üç boyutlu sonlu elemanlar (3B SE) analizlerine tanıtılmış olup kullanılan bu tünel tasarımı kapsamında, kazı ve inşa aşamalarının analiz sonuçları üzerindeki tedrici etkileri araştırılmıştır. Jet-grout kolonlarla yapılan tünel destek sistemleri, geliştirilen kapsamlı 3B SE simülasyonlarında gerçek boyutlarıyla kullanılmış olup jet-grout tahkimatını müteakiben yapılan kazı uygulamaları, aşamalı inşa metodolojisi temel alınarak, hassas bir biçimde modellenmiş ve analiz edilmiştir. Bu sayede, jet grout destek sistemlerinin ve kazı aşamalarının tünel inşa sürecindeki ilerleyişi ve bu aşamaların tünel destek sistemlerine olan tedrici etkileri göz önüne alınarak, uygulanan tünel kazı sisteminin güvenliği gerçekçi olarak araştırılabilmiştir. Analizlerden elde edilen sonuçlar, literatürde daha önce yayınlanmış olan ölçüm sonuçları ile karşılaştırılarak, geliştirilen modellerin ve kullanılan parametrelerin doğrulama işlemleri gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, gerçek ölçüm sonuçlarına oldukça yakın (gerçek ölçüm sonucuna kıyasla 1.1 mm'lik bir hata payı ile) değerlere ulaşılmıştır. Böylece, jet-grout destek sistemleri kullanılan tünellerin 3B SE analizlerinin, kazı ve inşa aşamalarının tedrici etkileri dikkate alınarak, kapsamlı bir şekilde yapılabileceği gösterilmiş olup sunulan sonuçları temel alan uygulama detayları ile ilgili öneriler tartışılmıştır.

3D Progressive Effects of Tunnel Excavation Jet-grout Support Systems and Construction Phases: Switzerland Aescher (Zurich) Tunnel Example

Keywords

Three-Dimensional Finite
Element Analysis,
Tunnel Excavation Stages,
Jet-Grout,
Construction Stages of Tunnel
Support Systems

Abstract: In this study, considering the Aescher tunnel example in Zurich, Switzerland, the detailed applications and construction stages in tunnel excavation support systems are introduced to three-dimensional finite element (3D FE) analyses and within the scope of this tunnel design used, the effects of the excavation and construction stages on the analysis results are investigated. In the developed comprehensive 3D FE simulations, the tunnel support systems with jet-grout columns are represented with their real dimensions, and the excavation applications following the jet-grout implementations are comprehensively modelled and analysed based on the staged construction methodology. Accordingly, considering the progression of the jet grout support systems and excavation stages in the tunnel construction process, the progressive effects of these stages on the tunnel support systems, the safety of the applied tunnel excavation system are investigated realistically. The results obtained from the analyses are compared with the in-situ measured results previously published in the literature in order to validate the developed models and the parameters considered. In this context, the obtained values very close to the actual measured site-specific data have been attained (compared to the actual measurement result a margin of error about 1.1 mm). Paper reveals that 3D FE simulations of tunnels with jet-grout support systems can comprehensively be analysed by considering the progressive effects of excavation and construction stages, accordingly

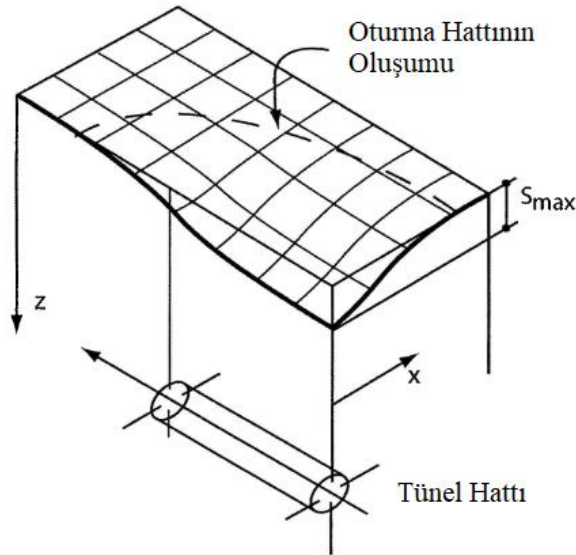
the suggestions regarding the application details based on the presented results are discussed.

*İlgili Yazar, email: farukelmas@harran.edu.tr

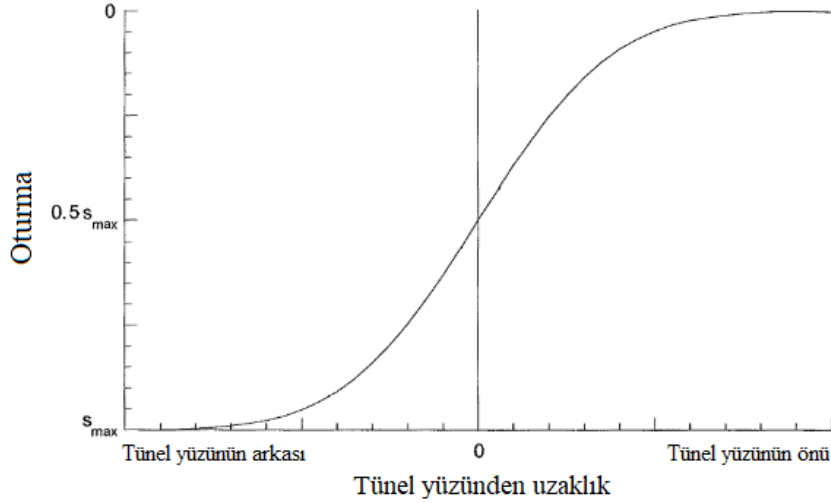
1. Giriş

Tüneller diğer üst yapılara kıyasla zemin ile daha fazla etkileşim halindedir. Bu nedenle tünellerin kazı aşamalarında kullanılan kazım teknikleri ve oluşacak yüzeysel oturmalar büyük önem arz etmektedir [1]. Bu durum farklı tünel kazım teknikleri ve özel tünel açma makinelerinin gelişimini sağlamıştır. Zemin iyileştirme yöntemleriyle ilerlenen yöndeki zemini güçlendirmek, tünel yüzünün zemin çivileri ile güçlendirilmesi ve tünel yüzünün üstünde koruyucu bir kalkan uygulanması gibi önlemler, zayıf zeminlerde yapılan tünel açma teknikleri kapsamında ilgi görmüş yaklaşımlardır [1].

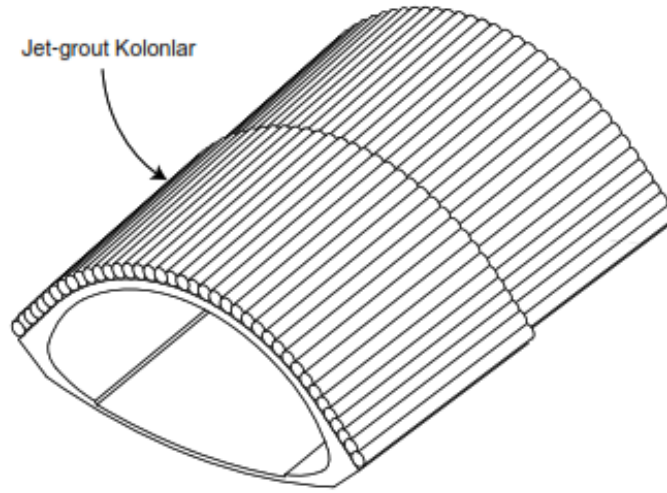
Bütün bu yaklaşımların amacı, tünel yüzünün önünde meydana gelen deformasyonları azaltarak yüzey oturmalarını sınırlamaya çalışmaktır. Ayrıca günümüzde kullanılan çoğu tünel açma tekniğinde, (örneğin, Yeni Avusturya Tünel Açma Metodu - NATM), oluşan maksimum oturma miktarının yaklaşık %50'sinin tünel yüzünde geliştiği gözlemlenmiştir [2]. Bu sebeple tünel ön yüzünde yapılan güçlendirmeler ile oluşan oturma miktarının bölgesi tünelin arka yüzüne kaymaktadır. Ayrıca kalkan tünel yöntemi ile oluşan zemin basınç dengesi (EPB), nihai oturma miktarının %25-30 kadarlık bir kısmında tünel yüzü üzerinde meydana gelmektedir [2]. Sığ tünellerin merkezindeki oturmaların normal kümülatif dağılım fonksiyonu şekline sahip olduğu varsayılmaktadır [3]. Tünel kazımı esnasında zeminin Şekil 1'de görüldüğü gibi bir davranış sergilemesi beklenir [1]. Ek olarak Şekil 2'de yapılan kazı ve inşa işlemlerine bağlı oluşabilecek oturmaların değişimi gösterilmiştir [2]. Oluşacak bu deformasyonu önlemek için sıkıştırma enjeksiyonu ve geçirgenlik enjeksiyonu gibi bazı teknikler kullanılabilir. Sıkıştırma enjeksiyonu için, zemine zarar vermeden yeterli viskoziteye sahip bir harç kullanılır. Bu yolla zemine radyal gerilmeler uygulanarak zeminin ve harcın sıkışması ile bir harç kabarcığı oluşturulur [4]. Geçirgenlik enjeksiyonu için, zeminin içindeki hava boşlukları harç ile doldurularak zeminin taşıma kapasitesi artırılmaya çalışılır. Ancak geçirgenlik enjeksiyonu uygulamasının zeminin geçirgenliği ile alakalı bir problemi bulunmaktadır. Geçirgenliği az olan zeminlerde (örneğin daha ince taneli zeminler), daha düşük viskoziteli kimyasallar gerekebilmektedir. Ayrıca, zemine enjekte edilecek olan harç için zeminin anizotropisi ve homojen olmaması gibi durumlar önem kazanmaktadır [4].



Şekil 1. Tünel kazımı esnasında oluşan oturma miktarının üç boyutlu temsili gösterimi [1]



Şekil 2. Tünel yüzündeki tipik oturma değişimi [2]



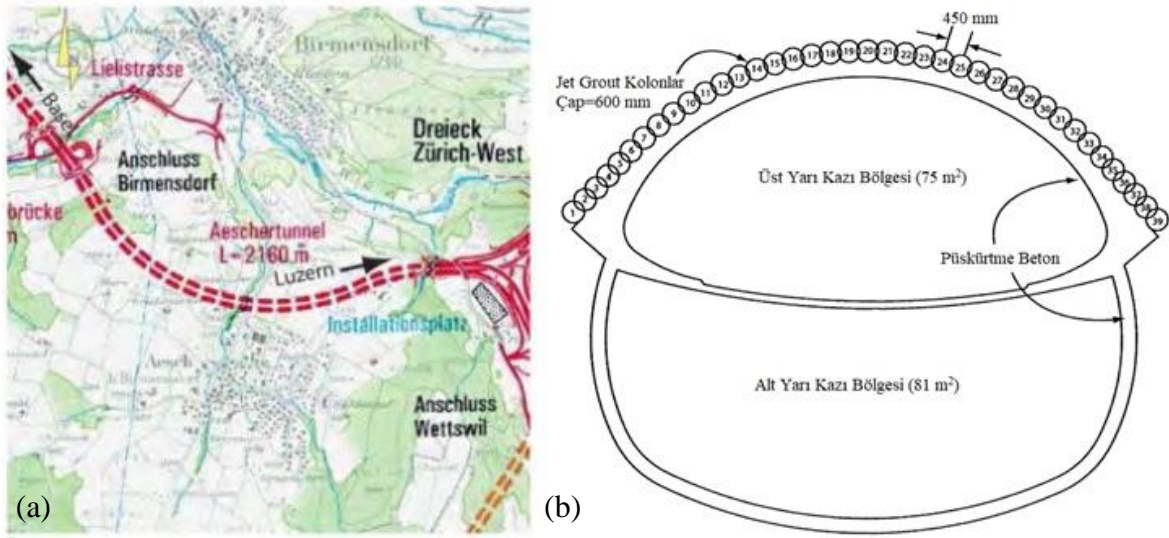
Şekil 3. Aescher Tüneli için kullanılan jet-grout kemer şemsiyesinin temsili gösterimi. [8]

Şekil 3'de gösterilen kemer formu tünel yüzündeki radyal deformasyonları azaltmada etkilidir. Radyal deformasyonların azalması, tünelin arın ekstrüzyonuna bağlı hacim kaybından oluşan yüzeysel düşey deformasyonlarda azalmaya neden olur [9]. Yüzeyde oluşan düşey deformasyonun kontrolünde, arın ekstrüzyonunun ve arın desteğinin önemi göz ardı edilmemelidir [5]. Belirtilen jet-grout uygulaması, farklı zemin şartlarında ve tünel geometrik varyasyonlarında kullanılabilmesiyle diğer yapım tekniklerine göre avantajlıdır [8].

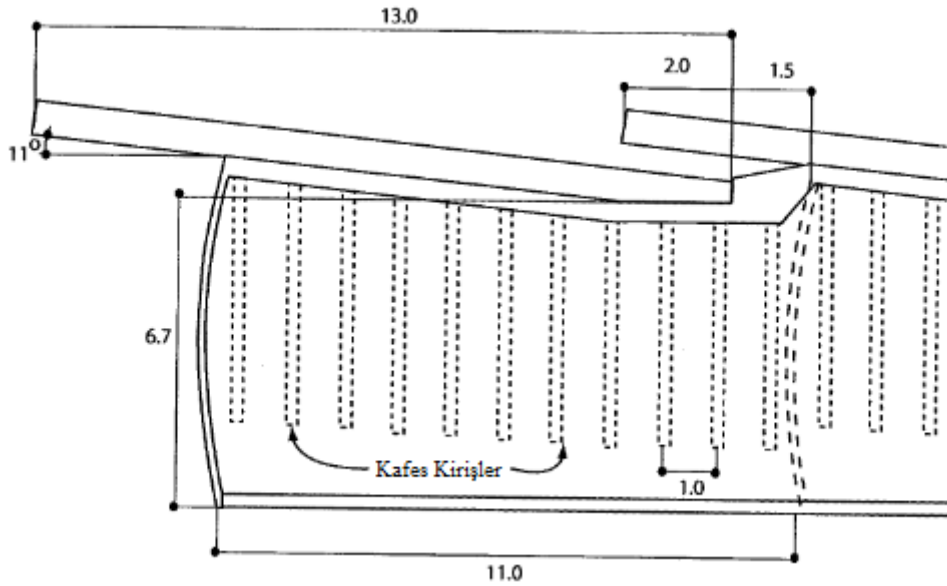
İsviçre'nin Zürih kentinde yer alan Aescher Tüneli jet-grout kemer şemsiyesi tekniği ile yapılmıştır [8]. Bu proje sırayla kumlu zemin, buzul moren ve molas ana kayasından oluşan bir zeminde birbirine yakın iki yüzeysel tünelden oluşacak şekilde tasarlanmıştır [8]. Tüneler yaklaşık olarak 2 km uzunluğunda, kesit alanı 135 m² ve her biri 0,6 metre çapında olan yataya yakın 39 adet jet-grout kolon kullanılarak tasarlanmıştır [8]. Jet-grout kolonlardan oluşan kemer formunda ise her bir kolon yatay ile 11°'lik açı yapacak şekilde zemine entegre edilmiştir [8]. Şekil 4'te inşa edilen tünellerin plan görünüşü ve Aescher tünelinin kesit görünümü; Şekil 5'te ise jet-grout kolonların yerleşim tekniği gösterilmiştir. Bu proje kapsamında inşaat esnasında yüzey oturmaları düzenli olarak izlenmiştir. Oluşan bu oturmalar ile hacim kaybı %0.35 olarak ölçülmüştür. Bu sonuç, diğer tünel metotlarıyla ulaşılan ölçümlerle kıyaslandığında yaklaşık olarak eşit bir hacim kaybının olduğunu göstermektedir. [1]

Bu çalışmada, İsviçre'nin Zürih kentinde bulunan yataya yakın jet-grout kolonlarının destek sistemi olarak kullanıldığı Aescher tünelinin gerçeğe yakın 3B SE modellemesi yapılmıştır. Bu kapsamda daha önce Algin ve diğ. [9] tarafından yapılan çalışma, bu yayında bir adım ileriye taşınarak kazı ve destek sisteminin inşa aşamalarının tedrici etkisi 3B SE ortamında araştırılmıştır. Tünel elemanlarının gerçeğe uygun bir biçimde modellenebilmesi amacıyla eleman (mesh) sayısı, model boyutu ve sınır şartlarının belirlenmesi gibi durumlar için yakınsama çalışması gerçekleştirilmiştir. Aescher tüneliyle ilgili

diğer çalışmalardan farklı olarak bu çalışmada, 3B SE analizlerinde kazı aşamaları ve tünel destek sistemlerinin inşası dikkate alınmıştır. Destek sistemlerinin inşası ve kazı aşamaları 3B SE modeline hassas bir biçimde yansıtılarak tünel gerçek boyutlarıyla analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Coulter [1], Coulter ve Martin [8] ve Barla ve Bzowka [10] tarafından daha önce raporlanmış olan ölçüm sonuçları ile karşılaştırılarak doğrulanmıştır. Kullanılan hassas modelleme tekniği sayesinde, gerçek ölçüm sonuçlarına oldukça yakın değerler elde edilmiştir.



Şekil 4. Aescher Tünelinin plan görünüşü (a) ve Aescher Tünelinin kesit görünümü (b) [8,10]



Şekil 5. Jet-grout kolon tekniği kullanılan tünelin kesit profili [1]

2. Materyal ve Metot

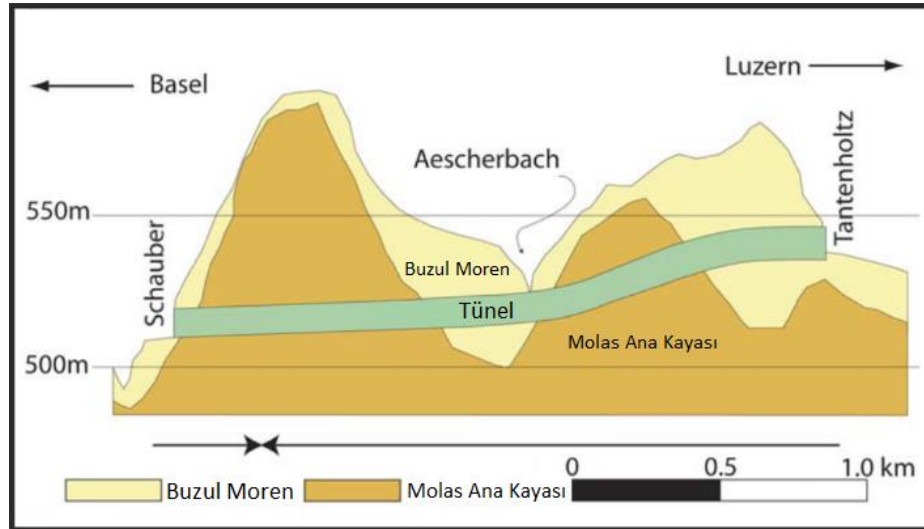
2.1. Aescher Tüneli

Aescher tüneli yumuşak zemine oturtulmuş iki paralel güzergahtan oluşmaktadır [8]. Şekil 4 (a)'daki planda görüldüğü üzere bu tünellerden biri Basel yönünde diğeri ise Luzern yönünde trafik akışını sağlamaktadır [8]. Basel tüneli 2055 metre ve Luzern tüneli ise 2090 metre uzunluğundadır [8]. İki tünelin merkezi arasındaki mesafe 32 metre olup tüneller zemin üst yüzeyinden 70 metre aşağıda inşa edilmiştir [8]. Tünelin inşa edildiği buzul moren tabakasında ilk aşamada bıçak kalkan destek sistemi kullanılmaya karar verilmiştir [8]. Ancak bıçak kalkan kullanımı ile zeminde 350 mm'den büyük oturmaların olacağı öngörülmüştür [3]. Bu yüzden ilgili tabakada jet-grout destek sistemi kullanılması uygun bulunmuştur [3]. Aescher tünelinin görünümü ve tünel içerisinde yapılan püskürtme beton uygulamaları ile ilgili bazı görseller Şekil 6'da verilmiştir.

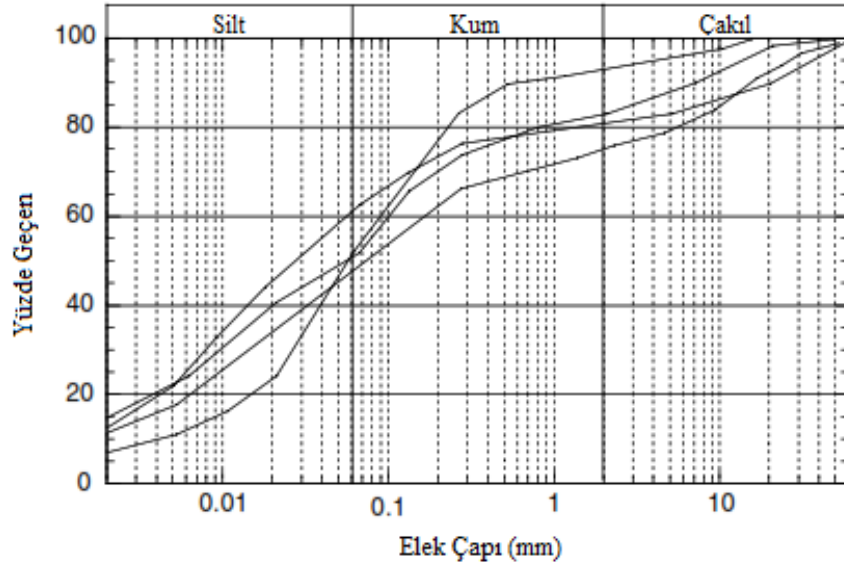


Şekil 6. Aescher tünelinin bazı görüntüleri

Şekil 7’de Aescher tünelinin zemin profili verilmiştir. Buzul moren tabakası üzerinde 0-10 m aralığında ince bir kum tabakası belirlenmiştir. Bu tabakanın yoğunluğu 19 kN/m^3 ve içsel sürtünme açısı 30° olarak rapor edilmiştir. Buzul moren tabakasının üst yüzeyinde bazı kısımlarda yeraltı suyu ile karşılaşmıştır fakat tünel kazısı sırasında buzul morenin kuru olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca buzul morenin çakıl ve ayrışık kayalar ile birlikte killi kum ve siltten oluştuğu belirtilmiştir [8]. Aescher tüneli ile aynı bölgede yapılmış olan Eggrain tüneline de karşılaşılmış olan buzul moren zemininin granülometrisi Şekil 8’de gösterilmiştir [10]. Moren tabakasının kuru yoğunluğu $22\text{-}23 \text{ kN/m}^3$, elastisite modülü 80 MPa , efektif kohezyonu $5\text{-}20 \text{ kPa}$, efektif içsel sürtünme açısı $32\text{-}35^\circ$ olarak raporlanmıştır [11]. Diğer tabaka olan molas kayası ise kumtaşı, silttaşı, marn ve kil marnlarından oluşmaktadır. Molas kayasının elastisite modülü 2 GPa , yoğunluğu 25 kN/m^3 içsel sürtünme açısı 40° ve kohezyonu ise 1 MPa olarak ölçülmüştür [8].



Şekil 7. Aescher tünelinin zemin profili [3]



Şekil 8. Buzul morenin tane büyüklüğü grafiği [10]

Bıçak kalkan kullanımında çok büyük deformasyonlar ile karşılaşıldığından literatürde oldukça sık rastlanan [3,6,13,7,14,8,10] kanopi formu şemsiye jet-grout destek sistemi bu tünelde kullanılmıştır.

2.2. Jet-Grout Kolonlar

Jet-grout tekniği, düşük geçirgenliği bulunan zeminlerde kimyasal enjeksiyon uygulamasına alternatif olarak zemin ile kimyasal karışımın karıştırılması ile zeminin iyileştirilmesine imkan sağlamaktadır.

Zemin tipine duyarlı olan geçirimsizlik enjeksiyonuna (permeabilite enjeksiyonu) nazaran, jet-grout tekniği hemen hemen her ince taneli zemin için kullanılabilir [3]. Jet-grout kolon üretimi sırasında ilk olarak kolon derinliğine kadar çelik uç iletilir daha sonra, önceden belirlenmiş basınç ile harç ve zemin karıştırılarak jet-grout kolonlar oluşturulur [15].

Jet-grout kolonlar; üst yapıdan temele gelen yükü taşıma, kazı esnasında ortaya çıkan yanıl zemin kuvvetlerini karşılama gibi birçok alanda kullanılabilir [16]. Jet-grout yönteminin hemen hemen her türlü zemine istenilen derinlikte uygulanabilmesi, jet-grout kolon uygulamasının ön plana çıkmasını sağlamaktadır [15].

Şekil 3'te görüldüğü üzere 39 adet jet grout kolonu, tünel sisteminde zemine 11°'lik açı ile entegre edilmiştir. Jet grout kolon boyları 13 m ve kolonlar arası mesafe 450 mm olarak belirlenmiş olup her bir kolonun çapı 600 mm olacak şekilde jet grout kolon sistemi tasarlanmıştır. Her bir ano 11 m olduğundan kolonlar için 2 m bindirme mesafesi bırakılmıştır. Arın kazısından sonra 200 mm kalınlığında püskürtme beton ve hasır takviyesi yapılmıştır. Jet-grout kolonlar aşamalı olarak zemine inşa edilmiştir. Şekil 4(b)'de numaralandırılan kolonlardan öncelikle 14-26 nolu kolonlar, daha sonra 27-39 nolu kolonlar ve son olarak ise 1-13 nolu kolonlar inşa edilmiştir. Oluşturulan bu jet-grout kolonlar için kullanılan parametreler Tablo 1 [8]'de verilmiştir.

Tablo 1. Jet-grout kolonlar için kullanılan parametreler [8]

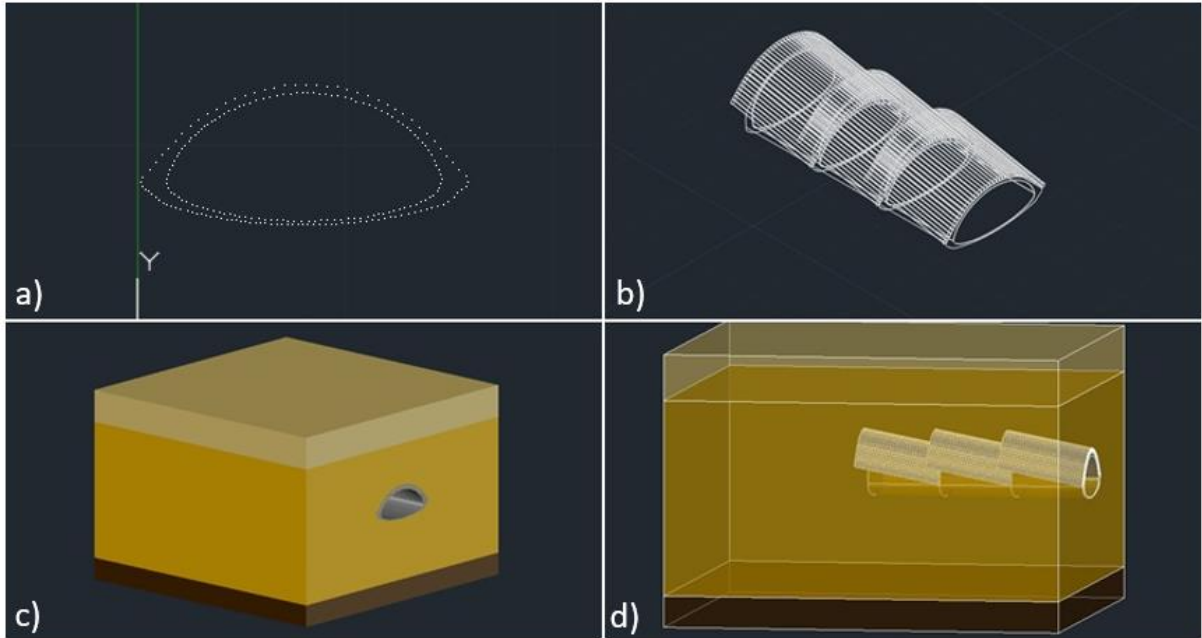
Parametreler	Değerler
Pompa Basıncı	40 MPa
Su:Çimento Oranı	1:1
Delici Çubuğun Dönüş Miktarı	15 rpm
Delici Çubuğun Geri Çekilme Hızı	0,5 m/min
Enjeksiyon Oranı	12 m ³ /h

2.3. Modelleme ve Üç Boyutlu Sonlu Elemanlar Analizi

Bu çalışma kapsamında Aescher tünelinin üç boyutlu modellemesi AutoCAD 2021 [20] yazılımı ile yapılmıştır. Son dönemlerde literatürdeki çalışmalarda sıklıkla karşılaşılan (örneğin; [21-23]) ve bu çalışmada tünel destek sistemleri olarak kullanılan jet-grout kolonları gerçeğe oldukça yakın bir biçimde her ayrıntı dikkate alınarak orijinal boyutlarıyla modellenmiştir. Karmaşık yapıdaki tünel destek sistemi olan jet-grout kolonlarının 3B SE analizine uygun bir biçimde

modellenmesi için yakınsama çalışması yapılmıştır. Tüm katı modelin sorunsuz bir şekilde sonlu elemanlar analizi yapılacak programa aktarılması için en uygun format belirlendikten sonra katı model dışarı aktarılmıştır. Dışarı aktarılmış olan katı modelin tüm parçaları Abaqus [17] programında sonlu elemanlar analizine tabi tutulmak üzere içeri aktarılmıştır. İçeride aktarılan tüm parçaların geometrik kontrolleri yapıldığında sonlu elemanlar ağlarına bölünebilme durumu değerlendirilmiştir. Modelin analiz öncesi ön kontrol işlemleri tamamlandıktan sonra Abaqus [17] programı ile üç boyutlu sonlu elemanlar analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 9'da tasarlanan modelin AutoCAD [20] ortamındaki üç boyutlu görüntüleri verilmiştir. AutoCAD [20] programında hazırlanan modelde ilk olarak kanopi form elde edilmiştir. Bunun için Coulter [1] tarafından raporlanan ve Şekil 4(b)'de de görülen tünelin profil görüntüsünün ölçekli halinden yararlanılmıştır.

Verilen ölçekleme görüntüsü üzerinden çeşitli yazılımlar aracılığıyla ilgili koordinatlar okunmuştur. Okunan koordinatlar AutoCAD [20] programında birleştirilerek kanopi form oluşturulmuştur. Aynı kesit kullanılarak jet-grout kolonların merkezleri belirlenip kolonların merkez koordinatları alınmıştır. Şekil 5'te gösterilen model dikkate alınarak 13 metrelik jet-grout kolonları ve 11 m uzunluğundaki anolar katı halde modellenmiştir. Basel yönündeki tünelin yaklaşık 32 ile 33. metrelik kısmı arasında en büyük oturmanın gözlemlenmesinden dolayı [1] ilgili bölgede yer alan 3 adet ano seçilip modellenmiştir. AutoCAD [20] programının üç boyutlu modelleme kısmı kullanılarak zemin katı modeli oluşturulduktan sonra her bir ano oluşturulan katı modelden çıkartılarak modelleme tamamlanmıştır. Modelleme aşamaları tamamlandıktan sonra AutoCAD [20] programında dışa aktarma komutu ile ACIS dosyası olarak model dışa aktarılıp bu dosya ile Abaqus [17] programına model taşınmıştır. Modelleme aşamaları Şekil 9'da sunulmuştur.



Şekil 9. Yapılan üç boyutlu modelin AutoCAD [20] programındaki görünüşleri; a) kanopi formun koordinatlarının AutoCAD [20] programına aktarılması, b) kolonlar ve anoların üç boyutlu görüntüleri, c) katı zemin modelinden iç kısmın çıkarılmış durumu, d) hazırlanan kolonlar ve anoların zemin içerisindeki görüntüleri

Hazırlanan modelin üç boyutlu sonlu elemanlar analizini yapmak için model Abaqus [17] programına aktarılmıştır. Abaqus [17] programına aktarma işlemi yapıldıktan sonra Tablo 2 [8]'de verilen zemin, jet-grout kolon ve püskürtme beton parametreleri tanımlanmıştır. Modelin hatasız analiz edilebilmesi için oluşturulan model birleştirilmeden ayrı parçalar halinde aktarılarak bu parçalar Abaqus [17] programında birleştirilmiştir. Tünel destek sistemlerinin ve kazı aşamalarının inşasının modellenebilmesi için analiz çözüm adımları tanımlanmıştır. Her bir adımda anoların kazımını tanımlayabilmek için başlangıç adımı haricinde toplamda 3 farklı adım tanımlanmıştır. Kazı aşamalarıyla birlikte her adımda tünel destek sistemlerinin entegrasyonu da sağlanmıştır. 3B SE modelinde her bir ano ayrı parçalar halinde bulunduğu için kazı aşamaları tanımlanırken ilgili parçaların gerekli adımlarda deaktif olması Abaqus [17] programında yer alan model değişimi özelliği kullanılarak sağlanabilmektedir. Model değişimi yönteminde ilk anonun kazılması için birinci analiz adımı kullanılmıştır. İlk adımda sadece birinci anonun kazım aşaması gerçekleşeceğinden ilk anonun iç kısmı bu adımda deaktif edilmiştir. İkinci adımda ise ilk ano ve ikinci anonun kazılacak kısımları tanımlanmıştır. Son adımda 3 anonun da iç kısımları deaktif edilerek kazı aşamasının tamamlanması sağlanmıştır. Her ano kazısından sonra ilgili püskürtme beton ve jet grout uygulamaları modelde aynı anda aktif edilmiştir.

Tünel destek sistemlerinin inşa aşamalarının modele entegrasyonu kompleks bir problem olduğundan Abaqus [17] programında yer alan standart işlevlerin dışına çıkılarak kodlama sistemi kullanılmıştır. Analiz adımlarına bağlı materyal

değişim sistemi, tünel destek sistemlerinin inşa aşamalarını modele yansıtmak için kullanılmıştır. Modeldeki adımlara bağlı olarak belirlenen materyal değişim noktaları ve materyal özellikleri Abaqus [17] programının standart arayüzünde yer alan mevcut sistem kullanılarak tanımlanmıştır. Ancak analiz adımlarının hangi aşamasında materyal değişiminin gerçekleşeceğiyle ilgili tanımlama için kodlama sistemine gerek duyulmuştur. Bunun için Abaqus [17] programında analiz başlatılmadan önce modelin iş dosyası oluşturularak Python [18] tabanlı bir kod dosyası elde edilmiştir. Bu dosya kodlama sisteminde açılarak analiz adımları ve materyal bölümünde gerekli olan işlemler kodlanmıştır. Model analiz edilirken kodlama sisteminde değişiklik yapılmış girdi dosyası kullanılarak tünel destek sistemlerinin inşa aşamaları sisteme entegre edilmiştir. Böylece model değişim sistemi ve kodlama ile güncellenmiş girdi dosyası kullanılarak hem kazı aşamaları hem de tünel destek sistemlerinin inşa aşamaları gerçek duruma uygun bir biçimde analize yansıtılmıştır. Kazı aşamaları ve tünel destek sistemlerinin entegrasyonu tanımlandıktan sonra modeldeki parçaların birbirleriyle ilişkili bağlantıları oluşturulmuştur. Tünel sisteminin gerçek durumu gözetilerek zemin tabakaları, püskürtme beton uygulaması yapılan kısımlar ve jet-grout kolonları 3B SE analize uygun olacak şekilde Abaqus [17] programında birbirlerine bağlanmıştır. Parçalar arası bağlantı kurulurken yüzeyden yüzeye temas seçeneği kullanılmış olup ana yüzey-bağımlı yüzey seçimleri yapılarak yüzeyler arası etkileşim modele dahil edilmiştir. Her bir bağlantı sırasında analiz iterasyonlarının sorunsuz ilerleyebilmesi için bağlantı yüzeylerinin başlangıç konumlarına getirilme ayarları özelleştirilmiştir.

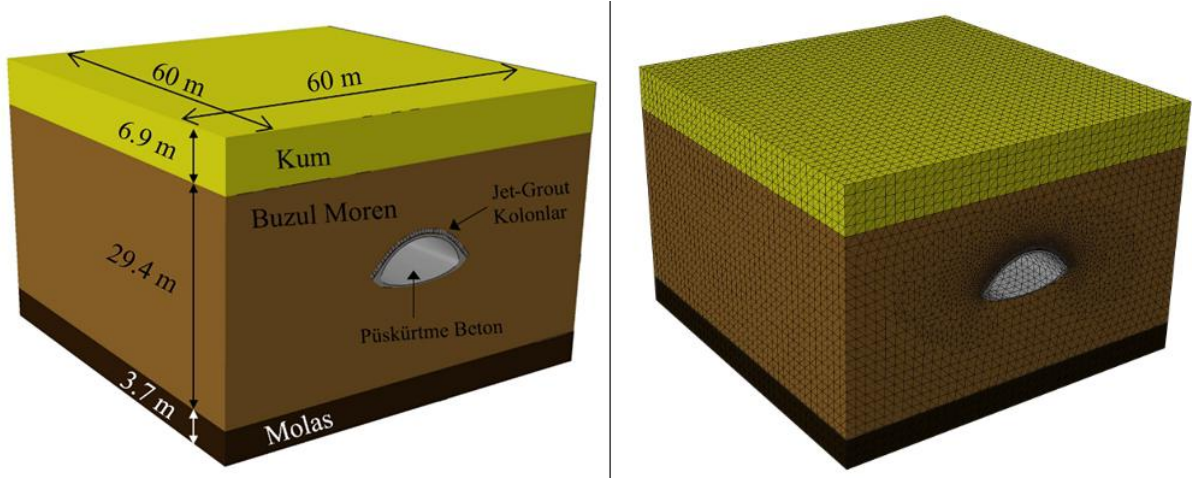
Abaqus [17] programında oluşturulan 3B SE modeline her bir katmanın birim hacim ağırlığı kullanılarak zemin gövde yükü tanımlaması yapılmıştır. Tablo 2'de de gösterildiği üzere kum tabakası için 19 kN/m^3 , buzul moren tabakası için 22 kN/m^3 ve molas tabakası için 25 kN/m^3 birim hacim ağırlık değerleri zemin gövde yükü tanımlaması için kullanılmıştır. Kullanılan bu yükleme sistemine uygun olarak zeminin efektif gerilmelerini de hesaba katabilmek için yükleme kısmının bir diğer modülünde yer alan geostatik stres tanımlaması işlemi modele uygulanmıştır. Geostatik stres tanımlamasını uygun bir biçimde yapabilmek için modelin sol üst köşesi, üç boyutlu analiz sisteminde orijin noktasına taşınmıştır. Daha sonra her katman için efektif gerilme tanım aralığı programa girilmiştir. Abaqus [17] yazılımı girilen efektif gerilme tanımlamasını kullanarak tüm ara noktalar için efektif gerilme hesaplarını yapmaktadır. Yükleme kısmı tamamlandıktan sonra sınır şartları modele tanımlanmıştır. Sınır şartlarının tanımlanması aşamasında mesnetlerin konumlandırılacağı yerle ilgili analiz sınır şartlarından etkilenmemesi için yakınsama çalışması gerçekleştirilmiştir. Modelin taban kısmı ankastre olacak şekilde tüm yönlerde dönme ve deformasyona karşı sınırlandırılmış olup bütün yan yüzlerde sadece düşey yöndeki deformasyon serbest bırakılmıştır.

Son aşamada üç boyutlu sonlu elemanlar analizi için model ağ elemanlarına (mesh) bölünmüştür. Oluşturulan modelde kritik noktalarda gerekli mesh sıkılaştırmaları otomatik olarak yapılmıştır. Karmaşık yapıda olan model kısımlarını sorunsuz bir şekilde ağ elemanlarına bölebilmek için dört üçgen yüzlü (tetrahedron) elemanlar kullanılmıştır. Hazırlanan modelde dış zemindeki dikdörtgen forma nazaran jet-kolonların olduğu bölgelerde ağ elemanlarına bölme işlemleri için kompleks yapılar yer aldığından standart ağ elemanlarına bölme işlemi kullanılamamıştır. Bu nedenle zemin üç boyutlu sonlu elemanlar ağlarına bölünmeden önce eleman biçimleri hex formdan dört üçgen yüzlü forma dönüştürülmüştür. Bu sayede ağ modeli program tarafından oluşturulurken özellikle dairesel kısımlarda ağ sıkılaştırmaları yapılabilmektedir. Ağ elemanlarına bölme işlemi tamamlandıktan sonra model hem geometrik hem de malzeme açısından nonlineer olarak analiz edilmiştir.

Nonlineer analiz sistemi kullanıldığından analiz esnasında çeşitli yakınsama problemleri ile karşılaşmıştır. Bu durum analiz çıktılarının hesabında kullanılan iterasyonlar ile ilişkilidir. Üç boyutlu sonlu elemanlar yöntemlerinde temel felsefe belirlenen sınır şartları çerçevesinde belirli modeli ve/veya modelleri daha küçük parçalara bölerek küçük parçaların çözümünden ana parçaya entegrasyon yapmaktır. Bu yöntemle yapılan nümerik analizlerde karmaşık denklemler ve çok sayıda dikkate alınan parametre ile nihai sonuçlara ulaşılmaktadır. Gerçeğe uygun modellemelerde fazla sayıda ayrıntının hesaplara dahil olması doğal olarak denklemlerdeki bilinmeyen sayısını arttırmaktadır. Çözümlemeler daha karmaşık olduğundan çeşitli denklem sistemlerinde iterasyon aşamalarında tıkanmalar yaşanabilmekte ve dolayısıyla analizler oldukça uzun sürebilmektedir. Abaqus [17] programında yapılan analizlerde karşılaşılan yakınsama hataları, analiz esnasında Abaqus [17] programı tarafından oluşturulan mesaj dosyasında görüntülenebilmektedir [17]. Bu çalışma kapsamında oluşan yakınsama problemleri belirli aralıklarla kontroller yapılarak takip edilmiş ve analiz sistemi karşılaşılan hatalara bağlı olarak iyileştirilmiştir. Program tarafından verilen uyarılar doğrultusunda ilgili düzenlemeler yapılarak analiz başarıyla tamamlanmıştır.

Tablo 2. Üç boyutlu sonlu elemanlar analizinde kullanılan malzeme parametreleri [8]

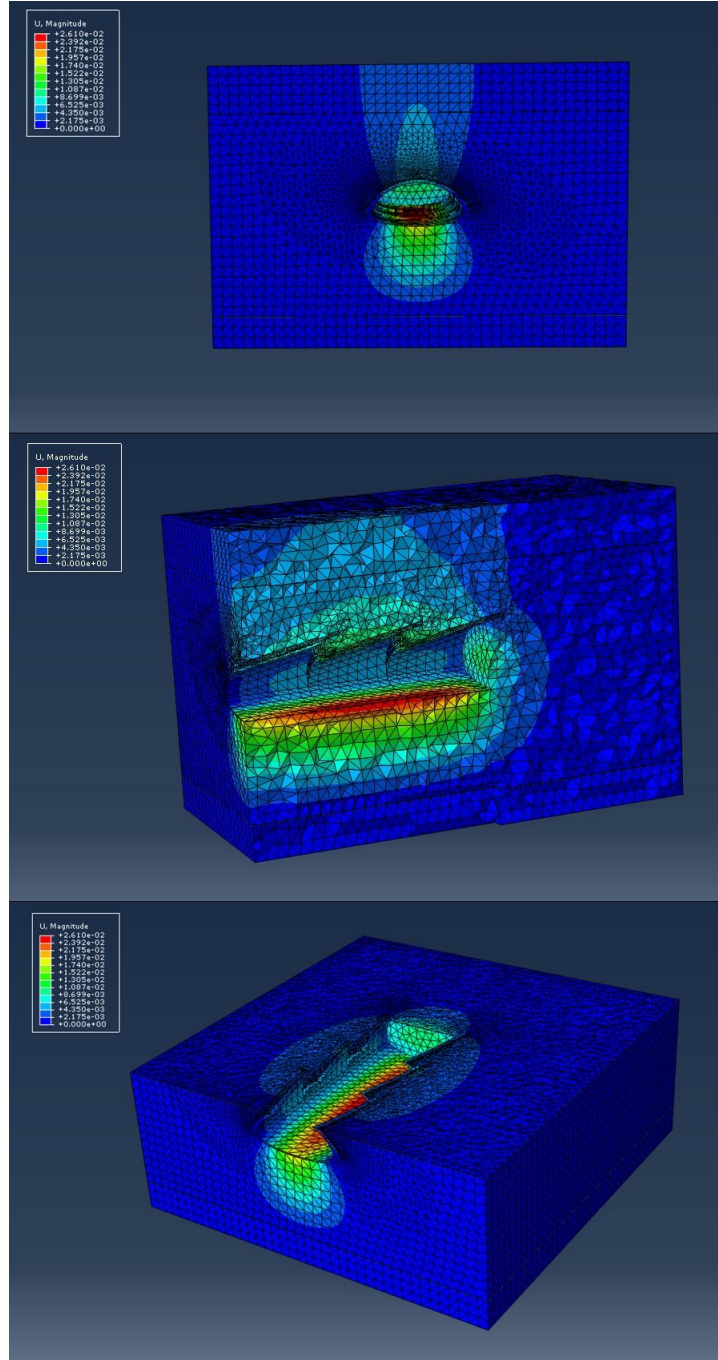
Malzemeler	γ [kN/m ³]	E [MPa]	ν [-]	c' [MPa]	ϕ' [°]
Kum	19	35	0.2	0.015	30
Buzul moreni	22	80	0.2	0.020	40
Molas ana kayası	25	2000	0.2	1	40
Jet grout kolonlar	22	900	0.2	1.3	35
Püskürtme beton örtü	25	30000	0.2	-	-

**Şekil 10.** Aescher tünelinin üç boyutlu modelinin boyutları ve mesh görünümü

3. Bulgular

Bu çalışma kapsamında analizi gerçekleştirilen Aescher tünelinin sahadaki inşa aşamalarında, jet grout destek sistemi imal edildikten sonra ilk ano kazılıp ardından kazılan bölgeye püskürtme beton uygulaması yapılmıştır. Diğer anolar için de benzer bir yol izlenmiştir. Gerçek durumla uyumlu olabilmesi açısından yapılan üç boyutlu sonlu elemanlar analizinde de aynı adımlar modele tanımlanmıştır. Her bir ano modelde ayrı parçalar olarak tasarlandığından kazı aşamalarının modele yansıtılması için ano katı model parçalarının belirlenen aşamalarda deaktif olması sağlanmıştır. Gerçek uygulamaya oldukça benzer şekilde yapılan analizin son adımında 3 ano da deaktif edilerek kazı aşamasının tamamlanması sağlanmıştır. Tünel destek sistemlerinin inşa aşamaları, kazı aşamalarıyla birlikte modele entegre edildiğinden bu tip kompleks bir problemin çözülmesi için Abaqus [17] yazılımının kodlama modülünden yararlanılmıştır. Malzeme değişim sistemi, tünel destek sistemlerinin inşa aşamalarını modele yansıtmada başarılı sonuçlar vermiştir. Modelin girdi dosyasının kodlama sisteminde açılabilir formatta olması analiz adımlarının ve materyal bölümündeki değişimlerin sisteme aktarılmasında fayda sağlamıştır.

Gerekli işlemlerin hassas bir şekilde yapılmasıyla Aescher tünelinin 3B SE analizi Abaqus [17] yazılımı kullanılarak gerçek duruma uygun bir biçimde tamamlanmıştır. Şekil 11'de tamamlanan nümerik analizin deformasyon değerleri (metre cinsinden) ve modelde oluşan deformasyon bölgeleri sunulmuştur. Analiz sonucunda, maksimum oturma miktarı 26.10 mm bulunmuş olup bu değer ilk olarak Coulter [1], devamında Coulter ve Martin [8] sonrasında Barla ve Bzowka [10] tarafından rapor edilmiş olan yaklaşık 25-26 mm aralığındaki gerçek ölçüm sonucu ile oldukça uyumludur.

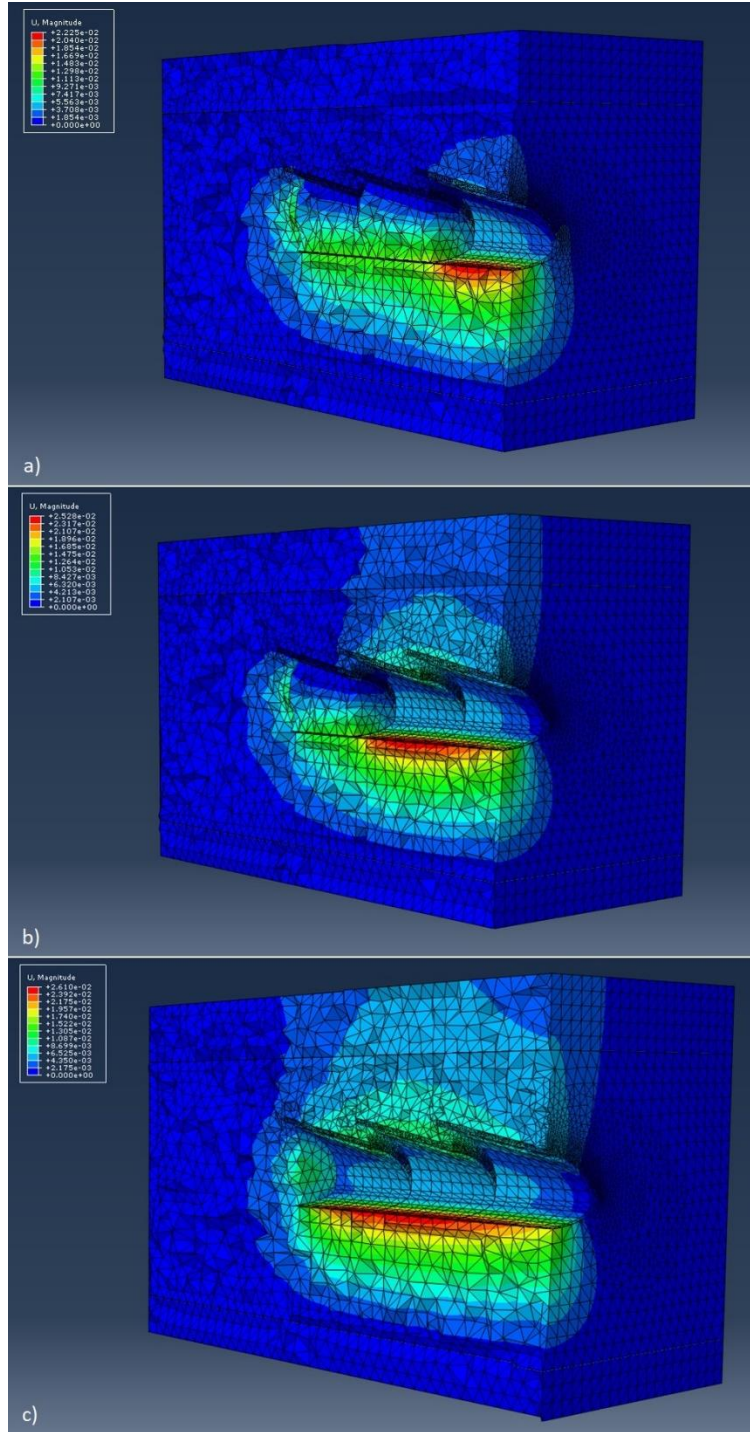


Şekil 11. Aescher tünelinin üç boyutlu sonlu elemanlar modelinin oturma sonuçları ve deformasyon bölgelerinin görünümü

Aescher tüneliyle ilgili yapılmış diğer çalışmalardan farklı olarak bu çalışmadaki analizde kazı aşamaları ve tünel destek sistemlerinin inşa aşamalarının analize entegrasyonu sağlanmıştır. Bu kapsamda analizin başlangıç adımı sonrasındaki birinci adımında ilk ano kazımının gerçekleştirilmesi, ilgili bölgeye püskürtme beton ve jet-grout kolonlarının uygulamasıyla Şekil 12.a'da gösterildiği üzere 22.25 mm'lik bir oturma olacağı belirlenmiştir. Analizin ikinci adımında, ilk anodan sonra ikinci ano kazımının da gerçekleştirilmesi, ilgili bölgeye püskürtme beton ve jet-grout kolonlarının uygulamasıyla Şekil 12.b'de gösterildiği üzere 25.28 mm'lik bir oturma değerine ulaşılabileceği sonucuna varılmıştır. Analizin son adımında ise ilk ve ikinci anodan sonra üçüncü ano kazımının da gerçekleştirilmesi, ilgili bölgeye püskürtme beton ve jet-grout kolonlarının uygulamasıyla Şekil 12.c'de gösterildiği üzere nihai olarak 26.10 mm'lik bir oturma gerçekleşeceği belirlenmiştir. Şekil 12'de her bir kazı aşamasında oluşan deformasyon bölgeleri gösterilmiştir.

Üç boyutlu sonlu elemanlar analizi sonucunda maksimum deformasyon bölgesi tünelin merkez hattından 32 metre uzaklıkta bulunmuştur. Her analiz aşamasında elde edilen maksimum deformasyon bölgelerinin beklenen alanlarda konumlandığı görülmüştür. Son analiz adımı sonrası ulaşılan 26.10 mm'lik maksimum oturma değerinin gerçek ölçüm

sonuçlarıyla oldukça uyumlu olması modelin hassasiyetini ve gerçek duruma yakın bir analiz yapıldığını doğrulamaktadır.



Şekil 12. Her bir anonun kazım aşamasında ortaya çıkan deformasyon bölgeleri; a) Ano 1 b) Ano 2 c) Ano 3

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, İsviçre'nin Zürich kentinde yer alan Aescher tünel örneğinin temel alındığı analizde kazı aşamalarıyla birlikte tünel destek sistemlerinin inşa aşamalarının belirtilen tekniklerle modele yansıtılması, Aescher tüneliyle ilgili yapılmış 2B ve 3B sonlu elemanlar analizi konulu diğer çalışmalardan farklı olarak gerçek duruma daha yakın bir biçimde simülasyonların gerçekleştirilmesini sağlamıştır. Analiz sonucunda, maksimum oturma miktarı 26.10 mm bulunmuş olup gerçek boyutlarıyla modellenen jet-grout kolon destek sistemi ve kazı aşamalarının tünel inşa sürecindeki ilerleyişi de göz önüne alındığında yüzey oturmalarının yalnızca belirli bir alanda olduğu ve jet-grout destek sisteminin düşey yöndeki oturmayı büyük ölçüde önlediği gözlemlenmiştir. Analiz sonrası nihai durumda ulaşılan 26.10 mm'lik maksimum oturma değerinin ve deformasyon bölgelerinin gerçek ölçüm sonuçlarıyla oldukça uyumlu olması, bu çalışmada kullanılan tekniklerin geçerliliğini gösterir niteliktedir.

Ayrıca sunulan analiz sonuçlarından görüleceği üzere kazı aşamalarıyla birlikte tünel destek sistemlerinin inşası ve kazı aşamalarının da modele yansıtılması, tünel inşa sürecindeki deformasyonları aşama aşama incelemeyi sağlamaktadır. Böylece tünel inşa aşamalarında oluşabilecek anormal deformasyonların önceden belirlenip gerekli önlemlerin alınması sağlanabilir. Bu kapsamda özellikle anormal deformasyon oluşabilecek destek yapıları kullanılan karmaşık tünel sistemlerinin, bu çalışmada önerilen tekniklerle kazı ve destek yapılarının inşa aşamaları dikkate alınarak üç boyutlu sonlu elemanlar yöntemiyle analiz edilmesinin uygun olacağı kanısına varılmıştır.

Kaynakça

- [1] Coulter S. 2004. In fluence of tunnel jet-grouting on ground deformations at the Aescher tunnel, Univesity of Alabama, Phd tesis, 1-149, Switzerland.
- [2] Mair, R. J., Taylor, R. N. 1997. Bored tunneling in an urban enviroment. 14th International Conference on soil Mechanics and Foundation Egeineering, Hamburg, A.A. Balkema, pp. 2353-2385
- [3] Attwell, P. B., Hurrel, M. R. 1985. Settlement development caused by tunneling in soil. Ground Engineering 18(8): pp. 17-20
- [4] Bruce, D. A., Boley, D. L., Gallavresi, F. 1987. New developments in ground reinforcement and treatment for tunneling. Proceedings – 1987 Rapid Excavation and Tunneling Conference, New Orleans, LA, USA, Society of Mining Engineers, Inc., pp 811-835
- [5] Lunardi, P. 2000. The design and construction of tunnels using the approach based on the analysis of controlled deformation of rocks and soils. Tunnels and Tunneling International (Special Supplement), 3-30
- [6] Mussger, K., Koining, J., Reischl, S. 1987. Jet grouting in combination with NATM. Proceedings – 1987 Rapid Excavation and Tunneling Conference, New Orleans, LA, USA, Society of Mining Engineers, Inc., pp. 292-308
- [7] Pelizza S., Peila D., "Soil and rock reinforcements in tunnelling", Tunnelling and Underground Space Technology, Volume 8, Issue 3, Pages 357-372, July 1993.
- [8] Coulter, S., Martin, C. D. 2006. Effect of jet-grouting on surface settlements above Aeschertunnel, Switzerland, Tunnelling and underground space technology, Volume 21, Issue 5, Pages 542 – 553
- [9] Algin H.M., Ekmen A.B., Yenmez L., Gümüş V. 2017. Three Dimensional Deformation Analysis of Aescher (Zurich, Switzerland) Canopy Tunnel's Excavation Supported By Jet Grouting, 7. Geotechnical Symposium, Istanbul, 22-24 Nov.
- [10] Barla, M., Bzowka, J., "Comparing Numerical Alternatives to Model Jet Grouting in Tunnels", EJGE, Vol. 18, 2997-3008, 2013.
- [11] Fries, T. 2000. Ausfahrtstunnel Ristet – erfahrungen aus dem Lockergestainsvortrieb. Mettlungen der Schweizerischen gesellschaft fur Boden- und Felsmeckanik, Zurich, Societe Suisse de Mechanique des Sols et des Roches, pp. 33-38, in German

- [12] Kleboth, P. 2000. Die eologie im Bereich der Umfahung Birmensdorf. Mettielungen der Schweizerischen gesellschaft fur Boden- und Felsmeckanik, Zurich, Societe Suisse de Mechanique des Sols et des Roches, pp. 3-9, in German
- [13] Barla, G., Rabagliati U., Fidato C., Cavalli, T., “Observation and monitoring for the design of stabilization measures by the jet-grouting method at the Valsesia tunnel”, Proc. Gruppo Nazionale di Coordinamento per gli Studi di Ingegneria Geotecnica, Convegno di Monselice. Pp. 93-106, 1988.
- [14] Barla, G., “Tunnelling for Turin railway link”, Proceedings of the 14th International Conference on Soil Mechanics and Foundation Engineering, September 1997, Hamburg.
- [15] Brill, G.T., Burke, G.K., Ringen, A.R., 2003. A ten year perspective of jetgrouting: advancements in applications and technology. In: Johnsen, L., Bruce, D.A., Byle, M. (Eds.), Proceedings of the 3rd International Conference – Grouting and Ground Treatment, New Orleans, vol. 1 of Geotechnical Special Publication No. 120, American Society of Civil Engineers, pp. 218–235.
- [16] Durgunoglu, H.T., Kulaç, H.F., Oruç, K., Yıldız, R., Sickling, J., Boys, I.E., Altugu, T. ve Emrem C., 2003. A case history of ground treatment with jet grouting against liquefaction for a cigarette factory in turkey. Grouting and Grout Treatment, New Orleans, s. 1-9.
- [17] SYSTÈMES, D., 2014. Abaqus, version 6.14, USA
- [18] Python programing language, 2001. Delaware, USA.
- [19] Boulbes R.J. 2020. Troubleshooting Finite-Element Modeling with Abaqus, Fransa, 1-439
- [20] Autodesk, Autocad., 2021. Autocad Drawing, version 2021, USA.
- [21] Ataş, F. H. (2021). İnce daneli zeminlerin jet grout tekniği ile zemin iyileştirmesinin yapılabilirliğinin optimizasyonu. Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 86s, Tekirdağ.
- [22] Mısır, G. (2020). Jet Grout yöntemi ile zemin iyileştirme ve deplasman tahmini: Vaka analizi. 290-299
- [23] Zhang, W., Li, Y., Goh, A. T. C., & Zhang, R. (2020). Numerical study of the performance of jet grout piles for braced excavations in soft clay. Computers and Geotechnics, 124, 103631.