

FEN VE MATEMATİK BİLİMLERİNDE AKADEMİK ÇALIŞMALAR

FEN VE MATEMATİK BİLİMLERİNDE AKADEMİK ÇALIŞMALAR



Editör

Doç. Dr. Esmâ Yıldız Özkan

ISBN: 978-2-38236-052-1



9 782382 360521



LIVRE DE LYON

-  livredelyon.com
-  [livredelyon](https://twitter.com/livredelyon)
-  [livredelyon](https://www.instagram.com/livredelyon)
-  [livredelyon](https://www.linkedin.com/company/livredelyon)

Fen-Matematik



LIVRE DE LYON

Lyon 2020

FEN VE MATEMATİK BİLİMLERİNDE
AKADEMİK ÇALIŞMALAR


Editör

Doç. Dr. Esmâ Yıldız Özkan



LIVRE DE LYON

Lyon 2020

Editör/Editor • Doç. Dr. Esmâ Yıldız Özkan  ORCID 0000-0003-1283-833X

Kapak Tasarımı/Cover Design • Aruull Raja
Birinci Baskı/First Published • December 2020, Lyon

ISBN: 978-2-38236-052-1

© copyright

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording, or otherwise, without the publisher's permission.

The chapters in this book have been checked for plagiarism by  intihal.net

Publisher • Livre de Lyon

Address • 37 rue marietton, 69009, Lyon France

website • <http://www.livredelyon.com>

e-mail • livredelyon@gmail.com



ÖN SÖZ

Bu kitap fen ve matematik bilimlerinde yapılan akademik çalışmaların yansıması olarak sunulan akademik yazıların olduğu altı bölümden oluşmaktadır. Bu kitabın hayata geçirilmesinde akademik yazılarıyla katkıları olan tüm bölüm yazarlarına, değerli görüşlerini paylaşan hakemlere ve kitabın basılmasına öncülük eden Livre de Lyon yayınevine sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Doç. Dr. Esmâ YILDIZ ÖZKAN

Editör

İÇİNDEKİLER

ÖN SÖZ.....I

HAKEM KURULU.....V

Bölüm I **A. Gürel İnanlı & Ö. Emir Çoban & S. Yüce
Y. Uğur & B.Çelik**

DOĞAL EKSTRAKTLARLA ZENGİNLEŞTİRİLMİŞ
KİTOSAN KAPLAMANIN BALIK FİLETOLARININ
RAF ÖMRÜ VE YAĞ ASİDİ KOMPOZİSYONUNA
ETKİLERİ.....1

Bölüm II **G. Kaymak**

ZEBRA BALIĞININ KARACİĞER HASTALIKLARI
ARAŞTIRMALARINDA MODEL ORGANİZMA
OLARAK KULLANIMI.....33

Bölüm III **H. Çulal Kılıç & H. Mert Özdoğan & M. C.Vural**

ISPARTA İLİ BÖRÜLCE TOHUMLARINDA *SOYBEAN
MOSAIC VIRUS*.....53

Bölüm IV **E. Çopuroğlu**

GUSEİNOV'UN BİR BÖLGE Lİ TOPLAMA TEOREMİNİ VE
LÖWDİN- RADYAL FONKSİYONUNU
KULLANARAK BİR ELEKTRONLU ÇOK
MERKEZLİ MOLEKÜLER İNTEGRALLERİN
SLATER ATOM ORBİTALİ BAZINDA BAŞ
KUANTUM SAYISININ TAM VE KESİR SAYILI
DURUMLARI İÇİN İNCELENMESİ.....61

Bölüm V **E. Çopuroğlu & B. A. Mehmetoğlu**

LÖWDİN-FONKSİYONU VE GUSEİNOV BİR MERKEZLİ
YÜK YOĞUNLUĞU AYRILIŞI FORMULÜNÜ
KULLANARAK BİR VE İKİMERKEZLİ NÜKLEER
ETKİLEŞİM MATRİS ELEMANLARININ SLATER
ATOM ORBİTALİ BAZINDA HESAPLANMASI....103

Bölüm VI **Y. A. Ünvan**

HİYERARŞİK LİNEER MODELLER VE AMPİRİK BİR
UYGULAMA.....119

HAKEM KURULU

Prof. Dr. Hlyya Gr, Balıkesir Üniversitesi

Prof. Dr. İbrahim Yiğitoğlu, Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi

Prof. Dr. Rıdvan Karapınar, Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi

Doç. Dr. Esmayıldız zkan, Gazi Üniversitesi

Doç. Dr. Fatma Gökçe Apaydın, Gazi Üniversitesi


BÖLÜM I

DOĞAL EKSTRAKTLARLA ZENGİNLEŞTİRİLMİŞ KİTOSAN KAPLAMANIN BALIK FİLETOLARININ RAF ÖMRÜ VE YAĞ ASİDİ KOMPOZİSYONUNA ETKİLERİ


*Effects of Chitosan Coating Enriched with Natural Extracts
on Shelf Life and Fatty Acid Composition of Fish Fillets*

**Ayşe Gürel İnanlı¹ & Özlem Emir Çoban²
Songül Yüce³ & Yılmaz Uğur⁴ & Burcu Çelik⁵**


¹: (Prof.Dr.) Fırat Üniversitesi, e-mail: agurelinanli@hotmail.com

 ORCID 0000-0002-2592-6438


² (Doç.Dr.), Fırat Üniversitesi, e-mail: oecoban@firat.edu.tr

 ORCID 0000-0003-1388-0740


³ (Dr), Elazığ Su Ürünleri Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü,
e-mail: smyuce@hotmail.com

 ORCID 0000-0003-1011-1890

⁴ (Yük.Müh.), Malatya Kayısı Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü
e-mail: yilmaz.ugur@tarim.gov.tr

 ORCID 0000-0002-9040-4249

⁵(Yük.Müh.), Elazığ Su Ürünleri Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü e-mail:
burcu.celik@tarimorman.gov.tr

 ORCID 0000-0002-6911-7907

1. GİRİŞ

Balık eti son derece sağlıklı bir gıda olmasına rağmen yapısı, bozulma yapan mikroorganizmaları ve yaygın gıda kaynaklı patojenlerin hızlı büyümesi ve çoğalması için uygundur (Sedigh-Jasour ve diğerleri, 2015). Balıklarda bu mikroorganizmaları inhibe etmek için birçok uygulama geliştirilmektedir (Gómez-Estaca ve diğerleri, 2010). Bu tekniklerden biri de diğer gıda ürünlerinde de yaygın şekilde kullanılan yenilebilir film ve kaplamalardan faydalanmaktır (Dursun ve Erkan, 2009).

Yapılan araştırmalar, insanların karşılaştıkları bir çok hastalığa besin maddelerinin ve beslenme alışkanlıklarının neden olduğunu ortaya koymaktadır. Tüketilen gıdalardaki yağların, doymamış yağlarca zengin olması çok önemlidir. Çünkü ω -3 serisi yağ asitlerinin vücutta, biyokimyasal ve fizyolojik aktivitelerde önemli görevler üstlendiği artık kesin olarak bilinmektedir. Balık ve diğer deniz ürünlerinde bulunan iki

baskın ω -3 yağ asidi EPA ve DHA'nın kalp krizi, kalp damar hastalıkları, depresyon, migren türü baş ağrıları, eklem romatizmaları, şeker hastalığı, yüksek kolesterol ve tansiyon, bazı alerji türleri ile kanser gibi bir çok hastalıktan korunmada önemli etkisi olduğu tespit edilmiştir (Gordon ve Ratliff, 1992; Gorga, 1998; Nettleton, 2000).

Modern gıda endüstrisinin gelişmesiyle birlikte karşı karşıya kalınan zorlukları aşmak için düşünülen özel yaklaşımlar yeni çözümleri beraberinde getirmektedir. Sektörde karşılaşılan zorluklardan biri de raf ömrü kısa olan gıda ürünlerinin ambalajlanması ile ilgilidir. Plastik ve türevleri gibi geleneksel ambalajlama materyalleri gıda muhafazasında etkilidir. Ancak beraberinde ciddi çevre sorunları yaratırlar. Gıda endüstrisini bir kirlilik kaynağı olarak sunmak birçok problem yaratabileceğinden; konuda uzman bilim adamları tarafından alternatif paketlenme materyalleri araştırılması önem arz etmektedir (Aider, 2010). Son zamanlarda, yenilebilir kaplamalar ve filmler, sentetik filmlere kıyasla avantajlarından dolayı dikkat çekicidir (Bourtoom, 2008).

Gıdaların raf ömrünü uzatmak için yiyecek ile birlikte tüketilebilen, ürünün kaplamasında kullanılan herhangi bir ince tabaka malzeme, yenilebilir kaplama ya da film olarak kabul edilir. Yenilebilir kaplamalar / filmler, nem kayıplarını, gaz aromalarını ve gıda dışındaki çözünen hareketi önlemek için ürün yüzeylerinde doğal katmanların değiştirilmesini ve/veya takviye edilmesini sağlarken, oksijen, karbondioksit gibi önemli gazların kontrollü olarak değiştirilmesini sağlar. Bu filmler, üründen suyun buharlaşmasının düzenlenmesinin yanı sıra gıda sistemine oksijen, karbondioksit ve lipit transferini sağladıkları gibi gıda sisteminin mekanik özelliklerini geliştirirler ve ayrıca lezzet ve aroma maddelerinin kaybını azaltırlar. Ayrıca, bu amaçla kullanılan malzemeler gıdayı tamamen kaplayabilir veya gıda bileşenleri arasında sürekli bir tabaka olarak kullanılabilir (Embuscado ve Huber, 2009; Dehghani ve diğerleri, 2018). Yenilebilir kaplama uygulamaları gıda kalitesinin yükseltilmesini sağlamakta ve az işlenmiş ürünlerin raf ömrünü uzatmaktadır (Campaniello ve diğerleri, 2008).

Kitinin deasetilasyonu ile elde edilen doğal kaynaklı bir polimer olan kitosan gıda kaynaklı bakteri, küf ve mantarlara karşı antimikrobiyel aktivitesi ile gıdalar için potansiyel bir koruyucu katkı maddesidir. Bu özelliğinin yanı sıra film oluşturabilme ve bariyer özellikleri kitosanı antimikrobiyel özellikte yenilebilir kaplamalar ve filmler için ideal bir materyal haline getirmektedir. Yapılan birçok çalışma kitosanın koruyucu ve kaplama materyali olarak kullanımının gıdaların kalite ve raf ömrünü arttırdığını ortaya koymuştur. Kitosanın Kore ve Japonya' da uzun yıllardır gıda katkı maddesi olarak kullanımı yasaldır. ABD'de ise GRAS olarak onaylanmıştır (No ve diğerleri, 2007).

Kitin ve kitosanın en büyük avantajı yenilenebilir bir kaynak olması ve çevre dostu olan doğal bir biyopolimer olmasıdır. Bu özellikleri ile son yıllarda birçok farklı sektörde kullanım alanı bulmuştur (Shahidi ve Abuzaytoun, 2005). Kitosan psödoplastik davranış gösterir ve kayma hızının artması ile viskozite azalır. Biyoparçalanabilir bir polimer olan kitosan, toksik, iritan ve alerjik değildir. Bu özellikleriyle kitosanın, farmasötik ve medikal açıdan önemli kullanım alanları mevcuttur (Dehghani, 2018).

Bir taraftan ürün kalitesini muhafaza ederken öte taraftan yenilebilir kaplamalarla ambalaj atıklarını azaltmak ve tüm bu çabalara ilaveten gıdanın raf ömrünü daha da uzatmak için özellikle bileşimlerindeki fenolik maddeler nedeniyle güçlü antimikrobiyel ve antioksidan etkiye sahip olan bitki ekstraktlarının ambalaj sistemlerinde kullanımı gıda sektörü için oldukça önemli bir gelişme ve yeniliktir (Zivanovic ve diğerleri, 2005).

Tüketiciler genellikle doğal katkı maddeleri sentetik olanlara tercih etmektedir (Pizzale ve diğerleri, 2002). Bu nedenle uzun bir süreden beri besinlerin koku ve tat gibi özelliklerini artırmak için katkı olarak kullanılan baharat ve doğal aromatik bitkiler ve bunların yağları giderek önem kazanmaktadır. Aromatik bitkilerin ve yağlarının antioksidan aktivitesi yapılarındaki fenolik bileşiklerle ilişkilidir (Kulisic ve diğerleri, 2004). Bu bileşikler içerisinde en fazla bulunanları flavonoidler, fenolik asitler ve fenolik terpenlerdir (Rice-Avans, 1995). Flavonoidler ve diğer fenolik bileşikler çoğunlukla bitkinin yaprak, çiçek ve odunsu kısımlarında bulunmaktadır. Bu nedenle genellikle aromatik bitkiler yaprak ve çiçek kısımları kurutulmuş ilaç halinde ya da ekstraksiyon, destilasyon gibi yöntemlerle elde edilen esansiyel yağ ekstraktları şeklinde kullanılmaktadır (Botsoglou ve diğerleri, 2003).

Yaban mersininin 42 meyve ve sebze arasından en yüksek antioksidan aktiviteye sahip olduğu tespit edilmiştir. Aynı zamanda, son yıllarda yapılan epidemiyolojik çalışmalarda sağlığın korunmasında ve hastalıkların önlenmesinde önemli bir rolünün olduğu ortaya çıkmıştır. Bu etki yaban mersininin içerdiği antioksidan maddelerden kaynaklanmaktadır. Yaban mersini gibi üzümlü meyvelerin yüksek antioksidan kapasiteleri askorbik asitten çok içerdiği fenolik bileşiklerden ve antosiyaninlerden meydana gelir. Antosiyaninler ve fenolik bileşiklerin serbest radikalleri tutma ve lipid peroksidasyonunu inhibe etme etkileri bulunmaktadır. Ayrıca fenolik bileşiklerin kansere ve kardiyovasküler hastalıklara karşı koruyucu etkileride bulunmaktadır. Yaban mersininin içeriğinde bulunan fenolik bileşiklerin antimikrobiyal etkiden sorumlu olduğu da yapılan çalışmalarda ortaya konulmuştur (Yang ve diğerleri, 2014; Flores ve diğerleri, 2014; Shen ve diğerleri, 2014).

Sağlık bakımından son derece yararlı olan yaban mersini taze meyve olarak, meyve suyu, ilaç, süt ve süt ürünleri, reçel, marmelat ve konserve sanayinde kullanılmaktadır. Bu meyve ile ilgili dünya çapında bilimsel dergilerde yüzlerce araştırma makalesi yayınlanmıştır (Çelik, 2005). Ancak literatürlerde su ürünlerinde ve kaplama materyali olarak kullanımına ilişkin bir bilgiye rastlanmamıştır.

Dünyada goji berry ya da wolf berry olarak bilinen ancak ülkemizde pek bilinmeyen kurt üzümü besin değeri en yüksek meyvelerden biridir. Çok kuvvetli bir antioksidan olan bu meyve Çin’de tıp alanında 2000 yıldır kullanılmaktadır. Goji berry’nin yüksek antioksidan aktivitesinin β -karoten ve fenolik bileşenlerden kaynaklandığı tespit edilmiştir. Goji berry’de mevcut olan diğer doğal antioksidanlar ise tanen, lignan, ve flavonoidlerdir. Kurt üzümünün çekici kırmızı-sarı rengi lipofilik bileşiklerin bir grubu olarak bilinen karotenoidlerden kaynaklanmaktadır (Lee ve diğerleri, 2002; Kammerer ve diğerleri, 2007).

Son yıllarda esansiyel yağların doğrudan polimerlere ilavesi ile antimikrobiyal plastik filmlerin üretimine yönelik alınan patentler bu filmlerin özellikleri ve antimikrobiyal etkilerine yönelik yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar ümit vericidir (Becerril ve diğerleri, 2007; Gutierrez ve diğerleri, 2009).

Bu çalışmada, yaban mersini ve kurt üzümü ekstraktları ile zenginleştirilmiş kitosan kaplamanın gökkuşuğu alabalığı filetoalarının raf ömrü ve yağ asidi kompozisyonuna etkileri incelenecektir.

2 MATERYAL VE METOT

2.1 MATERYAL

2.1.1. Gökkuşuğu Alabalığı (*Oncorhynchus mykiss*)

Ülkemizde en fazla yetiştiriciliği yapılan gökkuşuğu alabalığı (*Oncorhynchus mykiss*, Walbaum 1792) eti lezzetli ve beğenilerek tüketilen ekonomik bir balık türüdür. Araştırmada kullanılan alabalıklar, Elazığ İli’nde bulunan bir alabalık yetiştiriciliği tesisinden temin edildi.

Çalışma iki tekerrürlü iki paralelli olarak yapıldı. Her tekerrür arası yaklaşık 10 gün olacak şekilde balıklar temin edildi. Elde edilen balıkların ağırlıkları 250-300 g arasında olmak üzere her tekerrürde 25 balık kullanıldı.

2.1.2. Yenilebilir Kaplamaların Hazırlanmasında Kullanılan Materyaller

Film solüsyonlarının hazırlanmasında kullanılan orta moleküler ağırlıkta olan kitosan (CAS no; 9012-76-4) Sigma-Aldrich’den temin edildi.

Araştırmada, hazırlanan kitosan solüsyonlarına eklemek üzere gojibery ve blueberry ekstraktları ticari bir firmadan (Xi'a Xin Sheng Bio-chem Co.,Ltd, China) temin edildi. Kullanılan bu ekstraktlar gıda amaçlı olup, ISO 22000, GMP, FDA ve helâl sertifikalarına sahiptir.

Yaban mersini ve kurt üzümü ekstraktlarının kitosan kaplama solüsyonunda çözündürülmesi için kullanılan Tween-20 ve çalışmada diğer analizler için kullanılan kimyasallar Merck Co. (Darmstadt, Almanya)'dan temin edildi.

2.2. METOT

2.2.1. Kaplama Solüsyonlarının Hazırlanması

Ponce ve diğerleri (2008)'nin uyguladıkları metoda göre; öncelikle asetik asit (%1, h/h) çözeltisi içinde kitosan (%2, a/h) çözündürülerek saf kitosan solüsyonu hazırlandı. Yapılan bu kitosan solüsyonuna plastikleştirici olarak gliserol % 0,65 (h/h) oranında ilave edildikten sonra manyetik karıştırıcı (Hot&Stirrer-Tepe, MS300HS) ile 6 saat boyunca karıştırma işlemi yapıldı. Daha sonra çözünmeyen partiküllerin uzaklaştırılması için tüplerde 5000 rpm'de 5 dakika santrifüj (Nüve NF 800R) işlemi yapılarak saf kitosan solüsyonu elde edildi.

Ekstraktların kaplama solüsyonunda çözündürülebilmesi için öncelikle elde edilen saf kitosan solüsyonuna % 0,1 (h/h) oranında Tween 20 ilave edildi ve homojenizatör (Wise Stir DAIHAN Scientific HS-30E) ile 20000 rpm'de 1 dakika süresince homojenize edildi. Ayrıca yaban mersini ve kurt üzümü ekstraktları da Tween 20 (%0,5, h/h) ilave edilerek 1 dakika süreyle vortekslendi (Velp Scientifica 10.0176) ve ekstraktların ilave edildiği kaplama solüsyonunu oluşturmak için hazırlanan saf kitosan solüsyonuna %1 (h/h) oranında yaban mersini ve kurt üzümü ekstraktları ilave edildi.

2.2.2. Örneklerin Hazırlanması

Aseptik ve soğuk koşullarda laboratuvara getirilen taze balıkların filetosunu çıkarmak amacıyla, uygun alet ve bıçaklar kullanıldı. Daha sonra başları kesilen, iç organları çıkarılan balıklar yıkanarak kan ve kir uzaklaştırıldıktan sonra kılçık ve kemiksiz bir balıktan iki fileto elde edildi.

2.2.3. Filetoların Kaplanması ve Muhafazası

Filetolar 15 sn süreyle hazırlanan 3 farklı kaplama solüsyonlarına daldırıldıktan sonra (Şekil 1 a,b,c) 10°C'ye ayarlı soğuk hava üfleme dolapta 1 saat süreyle kurutuldu (Şekil 1d). Kuruma ile şekillenen deneysel örnekler strafor kaplarda paketlenerek 4°C'de muhafazaya alındı.



(a) Saf kitosan ile kaplama



(b) Kurt üzümü+kitosan kaplama



(c) Yaban mersini+kitosan kaplama



(d) 10°C'de kurutma

Şekil 1. Örneklerin Kaplanması ve Kurutulması

Hazırlanan filetolar, normal (strafor paketli), kitosan kaplı, yaban mersini ekstraktı ilaveli kitosan kaplı, kurt üzümü ekastraktı ilaveli kitosan kaplı olmak üzere ede edilen tüm örnekler strafor pakette ambalajlandı ve 4°C'de muhafazaya alındı.

2.2.4. Besin kompozisyonu

Örneklerin besin kompozisyonu AOAC (2002) protokollerine göre yapıldı. Nem tayini ve kuru madde miktarının saptanmasında kurutma dolabı usulü (metod 950.46) kullanıldı. İncelenen örneklerin % ham protein miktarları mikrokjeldahl yöntemine (metod 928.08) göre belirlendi, Yağ miktarının belirlenmesinde Soxhlet (Ekstraksiyon) metodu (metod 960.39) kullanıldı. Ham kül tayini yakma metoduyla (metod 920.153) belirlenerek % kül oranı saptandı. Karbonhidrat miktarı ise kuru maddeden, ham protein, yağ ve kül miktarlarının çıkarılması suretiyle hesaplandı (Akkılıç ve Sürmen, 1979).

2.2.5. Kimyasal Analizler

pH değerleri, pH metre ile saptandı. Örnekten 10 g alınıp 100 ml distile suyla 1 dakika süreyle homojenizatörde parçalandıktan sonra ölçümü yapıldı (AOAC, 2002).

Toplam uçucu bazik azot (TVB-N) tayini Varlık ve diğerleri (1993)'nin bildirdiği yöntemle yapıldı. Homojenize edilmiş örneğe MgO ilavesinden sonra su buharı distilasyonu ile uçucu bazlar, %3'lük H_3BO_3 çözeltisinde tutuldu. Ayrılan bazlar Tashiro İndikatörü eşliğinde 0,1 N HCl asit ile titre edilerek örneklerin TVB-N miktarı mg/100g olarak belirlendi

Tiyobarbitürik asit sayısı tayini (TBA), Tarladgis ve diğerleri (1960)'nin bildirdiği yöntemle yapıldı. Yağ oksidasyonu ile oluşan malondialdehitlerin glisial asetik asitli ortamdan 2-Tiyobarbitürik asit ile verdikleri kırmızı rengin 538 nm'deki absorbanı spektrofotometrede okundu. Okunan absorban değeri 7,8 faktörü ile çarpılarak örneklerdeki malondialdehit değeri hesaplandı.

Balık filetosundaki peroksit sayısının saptanması için 0,5 g örnek tartılıp cam kapaklı erlenmayere konuldu. Üzerine glisial asetik asit ve kloroform (3+2) karışımından 25 ml ilave edilerek ve üzerine taze hazırlanmış doymuş potasyum iyodür (14 gr KI/ 10 ml su) çözeltisinden 1 ml konuldu. Erlenmayerin kapağı kapatılarak 10 dakika süreyle karanlık ortamda bekletildi. Daha sonra 30 ml distile su ile seyreltildi. Seyreltiye 1 ml taze hazırlanmış % 1'lik nişasta çözeltisi ilave edilerek çalkalandı. Örnek 0,01 N sodyum tiyosülfat çözeltisi ile mavi renk elde edilene kadar titre edildi. Aynı şartlarda bir de kör deney yapıldı. Peroksit sayısı örneğin meq/kg birimi cinsinden ifade edildi (Mattissek ve diğerleri, 1992).

2.2.6. Yağ Asidi Analizi

Yağ asidi kompozisyonu ise Christie (1990)'nin metoduna göre yapıldı.

Lipitler içinde bulunan yağ asitlerinin gaz kromatografik analizinin yapılabilmesi için polar olmayan uçucu ve kararlı yapıya sahip olan metil esterleri gibi türevlerine dönüştürülmesi gerekir.

Metil esteri hazırlamak için 5 mL hekzan/izopropanol fazı içindeki lipit ekstraktı 25 mL'lik sızdırma yapmayan deney tüplerine alındı. Üzerine % 2'lik metanolik sülfirik asitten 5 mL ilave edildi (Christie, 1990), vorteks ile iyice karışmaları sağlandı. Bu karışım 55 °C lik etüvde 15 saat süre ile metilleşmeye bırakıldı. Tüpler etüvden çıkarıldı oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve 5 mL % 5 lik sodyum klorür ilave edilerek iyice karıştırıldı. Tüpler içinde oluşan yağ asidi metil esterleri 5 mL hekzan ile ekstrakte edildi ve hekzan fazı pipetle alınarak, 5 mL % 2 lik $KHCO_3$ ile muamele edildi ve fazların ayrılması için 4 saat bekletildi. Daha sonra

metil esterlerini içeren karışım, 45 °C de ve azot akımı altında çözücüsü uçuruldu, 1 mL n-heptan ile çözümlenerek 2 mL'lik ağzı kapaklı otosampler vialleri içine alındı ve gaz kromatografisinde analiz edildi (Tvrzicka ve diğerleri, 2006).

Lipit ekstraktı içindeki yağ asitleri metil esterlerine dönüştürüldükten sonra SHIMADZU GC 17 gaz kromatografisi ile analiz edildi. Bu analiz için GC / FID (Shimadzu) ve kolon (Kolon;Rtx-2560 100 metre (biscyanopropyl polysiloxane) (ID:0.25 mm)) kullanıldı.

Analiz sırasında kolon sıcaklığı 120–220 °C, enjeksiyon sıcaklığı 240 °C ve dedektör sıcaklığı 280 °C olarak tutuldu. Taşıyıcı gaz olarak azot gazı kullanıldı. Analiz sırasında örneklere ait yağ asidi metil esterlerinin analizinden önce, standart yağ asidi metil esterlerine ait karışımlar enjekte edilerek, her bir yağ asidinin alikonma süreleri belirlendi. Bu işlemde sonra gerekli programlama yapılarak örnekler ait yağ asidi metil esterleri karışımlarının analizi yapıldı.

2.2.6. Mikrobiyolojik Analizler

Mikrobiyolojik analizler için fileto örnekleri bir parçalayıcının özel torbasında 10 g tartıldı ve üzerine steril %0,1'lik peptonlu sudan 90 mL ilave edilerek parçalayıcıda homojen hale getirildi. Böylece örnek 10^{-1} (1/9) olarak seyreltildi. Bu seyrelti aynı seyrelticiyi kullanmak suretiyle örneğin 10^{-6} 'ya kadar diğer seyreltileri elde edildi. Örneklerin her seyreltisinden 1'er ml kullanılarak çift seri halinde plak dökme metoduyla ekimleri yapıldı. İnkübasyon süresi sonunda 30–300 koloni içeren plaklar dikkate alındı (Halkman, 2005). Mezofil aerob bakteri sayımı için Plate Count Agar kullanıldı. Ekimi yapılacak plaklar, 30 ± 1 °C'de 3 gün bekletildikten sonra oluşan koloniler sayıldı (ICMSF, 1986). Psikrofilik bakteri sayımı için Plate Count Agar besiyeri (PCA) kullanıldı. Ekimi yapılan plaklar 5 ± 1 °C'de 10 gün inkübe edildikten sonra oluşan koloniler değerlendirildi (Harrigan, 1998). Maya ve küf sayımı için %10'luk tartarik asit ilave edilerek pH'sı 3,5'e düşürülmüş Potato Dextrose Agar besiyeri (PDA) kullanıldı. Plaklar 25 ± 1 °C'de 4-5 gün inkübe edildikten sonra değerlendirildi (ICMSF, 1986). Enterobakterilerin sayımı için Violet Red Bile Glucose Agar (VRBGA) kullanılarak 37 ± 1 °C'de 24 saat inkübasyon sonunda oluşan koloni sayısı belirlenerek değerlendirildi (Harrigan,1998).

2.2.7. Duyusal Analizler

Fileto örnekleri fırın pişirme torbasında 180°C'de 5-10 dakika pişirildikten sonra muhafaza süresince 10 kişilik panelist grup tarafından renk, koku, görünüş ve genel beğeni yönünden duyusal olarak değerlendirildi (Altuğ Onoğur ve Elmacı, 2011).

2.2.8. İstatistiksel Analizler

Proje çalışmasında elde edilen verilerin istatistiksel analizlerin yapılmasında IBM SPSS®22 (SPSS Inc., Chicago, IL, USA) bilgisayar istatistik paket programı kullanıldı. Araştırmada yapılan analizler neticesinde belirlenen kimyasal, mikrobiyolojik ve duyuşsal verilerin gruplar ve muhafaza günleri arasındaki farklılıkların istatistiksel açıdan önemi varyans analizi (ANOVA) kullanılarak belirlendi (Özdamar, 2001).

3. BULGULAR

Çalışmada yaban mersini (Blue berry) ve kurt üzümü (Goji berry) ekstraktı ile zenginleştirilmiş kitosan kaplanmış gökkuşuğı alabalığı fileto örneklerinin 4 °C'de raf ömrü ve yağ asidi kompozisyonu belirlenmiştir.

3.1. Besin Bileşimi

Araştırmada kullanılan balık eti ve hazırlanan deneysel örneklerin besin kompozisyonu incelenmiştir. Yapılan analizler neticesinde tespit edilen besin bileşimine ait değerler Çizelge 1'de sunulmuştur.

Çizelge 1. Çalışmada deneysel olarak hazırlanan fileto örneklerinin besin bileşiminin ortalama değerleri (%)

	Nem	Ham Kül	Ham Yağ	Ham Protein	Karbonhidrat
Ham balık eti	72,10±0,01	1,29±0,04	6,10±0,22	19,44±0,17	1,08±0,01
A	73,64±0,22	1,15±0,01 ^a	5,86±0,14	18,15±0,06	1,20±0,01
B	73,76±0,01	1,49±0,01 ^b	5,80±0,08	17,81±0,21	1,14±0,14
C	73,73±0,16	1,50±0,01 ^b	5,85±0,11	17,78±0,16	1,14±0,11
D	73,72±0,08	1,52±0,02 ^b	5,80±0,10	17,79±0,14	1,16±0,02

A: Normal Paketleme yapılmış **B:** Saf kitosan ile kaplanmış grup

C: Yaban mersini ilaveli kitosanla kaplanmış grup **D:** Kurt üzümü ilaveli kitosanla kaplanmış grup

a,b : Aynı sütundaki değişik harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki farklılıklar muhafaza günlerindeki istatistiksel farklılıkları göstermektedir (p<0,01)

3.2. Deneysel Örneklerin Muhafazası Sırasındaki pH, TVB-N, Peroksit ve TBA Değerleri

Çalışmada hazırlanan fileto örneklerinin yapımında kullanılan alabalık etinin ve muhafaza süresince örneklerin pH, TVB-N, peroksit ve TBA miktarları belirlenmiştir. Belirlenen bu değerler Çizelge 2'de sunulmuştur.

Çizelge 2. Çalışmada fileto örneklerinin muhafaza süresince belirlenen pH, TVB-N, Peroksit ve TBA değerleri

Kimyasal parametreler	Grup	Muhafaza Günleri				
		0	3	6	9	12
pH	A	6,93±0,31 ^x	6,87±0,10 ^x	6,72±0,05 ^x	6,87±0,14	-
	B	6,89±0,35	6,68±0,15	7,15±0,07	6,98±0,12	7,31±0,07 ^{by}
	C	6,75±0,11	6,81±0,11	6,94±0,17	6,92±0,09	7,71±0,02 ^{az}
	D	6,52±0,22	6,79±0,15	6,91±0,005	6,81±0,07	7,65±0,09 ^b
TVB (mg/100 g)	A	5,78±0,23 ^x	11,41±0,05 ^d	24,51±0,47	29,41±0,27 ^e	-
	B	5,75±0,23	9,34±0,10 ^{by}	19,29±0,15	23,02±0,13 ^c	30,82±0,28 ^c
	C	5,77±0,23	9,20±0,06 ^b	16,28±0,08 ^{bz}	21,05±0,30 ^{bz}	23,66±0,54 ^b
	D	5,77±0,22	8,59±0,03 ^a	14,38±0,14 ^b	20,03±0,23 ^{aq}	21,15±0,74 ^{aq}
Peroksit sayısı (meqO ₂ /kg)	A	2,00±0,05 ^{dx}	5,71±0,16 ^{efx}	10,16±0,04 ^a	14,88±0,06 ^c	-
	B	1,60±0,06 ^{bc}	3,49±0,47 ^{by}	7,04±0,04 ^{aby}	10,45±0,41 ^b	18,59±0,27 ^b
	C	1,45±0,08 ^{ab}	2,92±0,04 ^{ab}	5,85±0,09 ^{bz}	9,66±0,39 ^{abz}	15,42±0,17 ^b
	D	1,23±0,05 ^a	2,12±0,07 ^a	5,47±0,31 ^b	8,52±0,08 ^a	13,25±0,21 ^{aq}
TBA (mg/MDA 100 g ^l)	A	0,57±0,05 ^x	2,09±0,08 ^c	3,08±0,07 ^b	5,10±0,01	-
	B	0,56±0,06	1,82±0,07 ^{by}	3,07±0,01 ^b	4,93±0,81	5,22±0,10 ^b
	C	0,56±0,08	1,20±0,02 ^a	2,55±0,13 ^{az}	4,76±0,09 ^z	5,05±0,04 ^{bz}
	D	0,52±0,02	1,06±0,01 ^a	2,08±0,04 ^a	3,29±0,03	3,80±0,17 ^{aq}

A:Normal paketleme yapılmış fileto **B:** Kitosanla kaplanmış grup

C: Kitosan+yaban mersiniyle kaplanmış grup **D:** Kitosan+kurt üzümü ile kaplanmış grup

AY: Analiz yapılmadı

a, b, c, d, e, f : Aynı sütündeki değişik harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki farklılıklar muhafaza günlerindeki istatistiksel farklılıkları göstermektedir (p<0,05)

x,y,z,q: x, y: Aynı satırdaki değişik harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki farklılıklar gruplar arasındaki istatistiksel farklılıkları göstermektedir (p<0,05)

Çalışmada kontrol grubunun (A grubu) pH'sı muhafazanın ilk gününde ortalama olarak $6,93 \pm 0,31$, muhafazanın son gününde (9. gün) ise $6,87 \pm 0,14$ olarak belirlenmiştir (Çizelge 2). Deneysel olarak hazırlanan örneklerde muhafazanın ilk gününde B grubunda pH $6,89 \pm 0,35$, C grubunda $6,75 \pm 0,11$ iken D grubunda $6,52 \pm 0,22$ olarak saptanmıştır. Çalışma süresince bu örneklerde belirlen pH düzensiz bir değişim göstermekle beraber muhafaza sonunda sırasıyla $7,31 \pm 0,07$, $7,71 \pm 0,02$ ve $7,65 \pm 0,09$ olarak belirlenmiştir. pH bakımından gruplar arasında farklılığın 12. günde istatistiksel olarak önemli olduğu belirlenmiştir ($p < 0,05$). Muhafaza günleri içerisinde gruplar kıyaslandığında farklılığın önemli olduğu belirlenmiştir ($p < 0,05$).

İncelenen örneklerin 0. günde TVB-N miktarları A grubunda $5,87 \pm 0,23$, B grubunda $5,75 \pm 0,23$, C grubunda $5,77 \pm 0,23$ ve D grubunda ise $5,77 \pm 0,22$ olarak belirlenirken bu değerler çalışma sonunda sırasıyla $29,41 \pm 0,27$; $30,82 \pm 0,28$; $23,66 \pm 0,54$ ve $21,15 \pm 0,74$ mg/100 g'a ulaşmıştır (Çizelge 2). Gruplar arası farklılığın muhafazanın 3. 6. 9. ve 12 günlerinde istatistiki açıdan önemli olduğu saptanmıştır ($p < 0,01$). Çalışmada belirlenen TVB-N miktarları bakımından muhafaza boyunca meydana gelen değişimin istatistiki olarak önemli ($p < 0,05$) olduğu tespit edilmiştir.

Örneklerdeki peroksit değeri başlangıçta A grubunda $2,00 \pm 0,05$ meqO₂/kg olarak belirlenmiştir. Muhafazanın 9. gününde bu değer $14,88 \pm 0,06$ meqO₂/kg'a ulaşmıştır. Peroksit sayısı 12.günde, B grubu örneklerde $18,59 \pm 0,27$ meqO₂/kg, yaban mersini ilaveli kitosan solüsyonu ile kaplanmış grupta $15,42 \pm 0,17$ meqO₂/kg, kurt üzümü uygulanmış örneklerde ise $13,25 \pm 0,21$ meqO₂/kg'a ulaşmıştır (Çizelge 2). Çalışmada tespit edilen peroksit sayıları tüm gruplar arasında istatistiki açıdan kıyaslandığında muhafaza günleri arasında önemli farklılıkların olduğu belirlenmiştir ($p < 0,05$). Ayrıca, yapılan istatistiksel analizler sonucunda gruplar arasındaki farklılığın muhafazanın tüm günlerinde oldukça önemli olduğu da saptanmıştır ($p < 0,01$).

TBA bakımından, farklı bitki ekstraktları uygulanarak oluşturulan kaplama fileto örneklerin oluşturduğu gruplar arasında TBA değeri bakımından istatistiksel farklılığın anlamlı ($p < 0,05$) olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 2).

3.3. Mikrobiyolojik Değişimler

Araştırmada kullanılan deneysel grupların muhafazası sırasında belirlenen Toplam Mezofilik Aerob Bakteri (TMAB), Toplam Psikrofilik Aerob Bakteri (TPAB), *Enterobacteriaceae* ve Maya-Küf sayıları Çizelge 3'de sunulmuştur.

Çizelge 3. Çalışmada fileto örneklerinin muhafaza süresince belirlenen Toplam Mezofilik Aerob Bakteri (TMAB), Toplam Psikrofilik Aerob Bakteri (TPAB), *Enterobacteriaceae* ve Maya-Küf sayıları

Mikrobiyolojik Analizler	Grup	Muhafaza günleri				
		0	3	6	9	12
Mezofil aerob bakteri	A	2,13±0,23 ^x	3,57±0,04 ^b	4,66±0,05 ^b	6,25±0,06 ^c	-
	B	2,44±0,27	2,75±0,07 ^{ay}	3,66±0,27 ^a	5,03±0,06 ^b	6,75±0,34
	C	2,45±0,27	2,73±0,03 ^a	3,85±0,09 ^{az}	4,82±0,09 ^b	6,48±0,06
	D	2,31±0,25	2,60±0,01 ^a	3,64±0,06 ^a	4,32±0,05 ^{dq}	6,15±0,12 ^q
Psikrofil bakteri	A	3,23±0,36 ^x	3,85±0,36 ^{ax}	5,78±0,01 ^a	7,31±0,07 ^c	-
	B	3,12±0,35	3,45±0,54 ^a	5,32±0,10 ^{bcy}	6,33±0,02 ^b	7,75±0,26 ^b
	C	3,33±0,37	3,38±0,53 ^a	5,14±0,09 ^{ab}	6,12±0,03 ^{bz}	6,43±0,02 ^{az}
	D	3,36±0,37	3,38±0,46 ^a	4,81±0,14 ^{ab}	5,04±0,02 ^a	6,27±0,13 ^a
Enterobakt eriaceae	A	2,67±0,04 ^x	2,70±0,03 ^{abcx}	3,56±0,20	3,78±0,24	-
	B	2,59±0,08	2,70±0,08 ^{abc}	4,29±0,36 ^y	4,10±0,06 ^y	4,72±0,17
	C	2,48±0,01	2,55±0,04 ^{ab}	3,50±0,28	3,78±0,06 ^z	4,20±0,39 ^z
	D	2,47±0,01	2,47±0,00 ^a	3,82±0,10	4,10±0,09	3,81±0,46
Maya-küf	A	2,38±0,09 ^{bx}	2,57±0,02 ^{ax}	3,28±0,07 ^{cx}	5,41±0,03 ^c	-
	B	1,58±0,11 ^a	2,27±0,01 ^{ay}	1,97±0,14 ^{ay}	2,87±0,10 ^{by}	2,72±0,17 ^y
	C	1,72±0,12 ^a	2,43±0,03 ^a	2,33±0,18 ^{ab}	1,88±0,20 ^a	2,50±0,23
	D	1,75±0,15 ^a	2,38±0,06 ^a	2,51±0,07 ^{ab}	2,88±0,01 ^b	3,20±0,19

TMAB sayısı, 0. gününde gruplarda $2,13 \pm 0,23$ - $2,45 \pm 0,27$ log kob/g arasında olup muhafazanın ilerlemesiyle birlikte artışlar göstermiştir. (Çizelge 3). Çalışmada incelenen deneysel fileto örneklerinde belirlenen TMAB sayısı bakımından gruplar arasında 3. 6. ve 9. günlerde anlamlı olduğu belirlenmiştir ($p < 0,01$). Bununla birlikte muhafaza günleri arasındaki fark önemli bulunmuştur ($p < 0,05$).

İnkübasyon sonucunda tespit edilen TPAB sayıları, 0. günde, A grubunda $3,23 \pm 0,36$ log kob/g, B grubunda $3,12 \pm 0,36$ log kob/g, C grubunda $3,33 \pm 0,37$ log kob/g ve D grubunda $3,36 \pm 0,37$ log kob/g olarak belirlenmiştir.

Muhafazanın ilerlemesiyle birlikte bütün gruplarda artışlar gözlemlenmiş ancak bu artışlar ekstrakt ileve edilen gruplarda daha yavaş seyretmiştir ($p < 0,05$).

Çalışmada kullanılan balık etinde *Enterobacteriaceae* sayısı $2,65 \pm 0,17$ log kob/g olarak belirlenmiştir. A grubu örneklerde *Enterobacteriaceae* sayısı muhafazanın ilk gününde $2,67 \pm 0,04$ log kob/g olarak tespit edilmiştir ve bu değer muhafazanın son gününe kadar artışlar göstermiştir. B grubu örneklerde en düşük *Enterobacteriaceae* sayısı 0. günde $2,59 \pm 0,08$ log kob/g değerlerinde iken en yüksek bakteri sayısı muhafazanın son günü $4,72 \pm 0,17$ log kob/g olarak tespit edilmiştir. B grubuna göre yaban mersini ve kurt üzümü ekstraktları ilave edilen gruplarda artışlar daha az olmuştur. Kaplanan fileto örneklerinin *Enterobacteriaceae* bakteri sayısı tüm gruplar arasında istatistiksel olarak incelendiğinde 3. günde farklılık önemli bulunmuştur ($p < 0,05$).

Maya-küf sayısı fileto da, $2,40 \pm 0,08$ log kob/g tespit edilmiştir. A grubunda, muhafazanın başlangıcında $2,38 \pm 0,09$ log kob/g olarak tespit edilen maya- küf sayısı en fazla 9. günde $5,41 \pm 0,03$ log kob/g olarak saptanmıştır. 12 günde maya-küf sayısı, B grubunda $2,72 \pm 0,17$ log kob/g , C grubunda $2,50 \pm 0,23$ log kob/g ve D grubunda $3,20 \pm 0,19$ log kob/g olarak belirlenmiştir. Farklı doğal ekstraktlar ilave edilerek hazırlanan kitosanla kaplı Gökkuşuğu alabalığı fileto larında, yapılan istatistiksel analizler neticesinde, gruplar arasında muhafaza boyunca fark tespit edilmiştir ($p < 0,01$).

3.4. Yağ Asidi Kompozisyonu

Yaban mersini ve kurt üzümü ekstraktları ile zenginleştirilerek kitosan kaplanan gökkuşuğu alabalığı fileto larının muhafaza süresince incelenen yağ asidi kompozisyonu Çizelge 4’de verilmiştir.

Araştırmada deneysel gruplarda muhafazanın başlangıcında toplam doymuş yağ asitleri, kontrol grubunda % $22,31 \pm 3,98$ olarak belirlenirken kitosan kaplamalı örneklerden B grubunda % $22,13 \pm 3,22$, C grubunda % $21,76 \pm 2,76$ ve D grubunda % $22,74 \pm 0,61$ olarak saptanmıştır. Muhafaza

sonunda ise bu değerler A grubunda % 19,61±2,25, B grubunda % 25,83±0,01, C grubunda % 25,14±0,01 ve D grubunda % 22,69±0,01 olarak belirlenmiştir. Çalışmada tüm gruplarda belirlenen doymuş yağ asitlerinden en yüksek oranda palmitik asit (C 16:0) ve stearik asit (C 18:0) saptanmıştır.

Tekli doymamış yağ asitleri (MUFA) ise deneysel örneklerde A grubunda % 40,08±5,49, B grubunda %39,57±3,26, C grubunda % 36,75±2,70 ve D grubunda % 36,37±4,05 olarak belirlenmiştir. Bütün gruplarda muhafazanın ilerlemesiyle birlikte bu değerlerde azalmalar meydana gelmiştir. Araştırmada, tekli doymamış yağ asitlerinden Palmitoleik (C 16:1), oleik (C 18:1) ve eikosanoik asit (C 20:1) tespit edilmiştir.

Tüm deneysel örneklerde 8 farklı çoklu doymamış yağ asidi (PUFA) tespit edilmiştir. Muhafaza başlangıcında PUFA'ların yüzdesi A grubunda 32,75±2,70, B grubunda 32,81±1,71, C grubunda 33,69±1,18 ve D grubunda ise 28,62±1,19 olarak belirlenmiştir. İncelenen örneklerde çoklu doymamış yağ asitlerinden Eicosapentanoik asit (EPA) C 20:5 n-3, Docosaheksanoik asit (DHA) C 22:6 n-3 saptanmıştır. Bu yağ asitlerinden EPA, %2,04±0,53 ile %2,80±0,47 arasında belirlenmiştir. Ayrıca çalışmamızda belirlenen çoklu doymamış yağ asitlerinden insan beslenmesinde önem arz eden ω -3 ve ω -6 yağ asitleri grubu da değerlendirilerek bunların muhafaza süresince değişimleri Çizelge 5'de gösterilmiştir. PUFA'ların muhafaza boyunca tüm gruplardaki değişiminin önemli olduğu saptanmıştır (p<0,05).

Çizelge 5. Çalışmada incelenen örneklerin muhafazası sırasındaki yağ asitleri kompozisyonu

Yağ asidi komp. (%)	Grup	Muhafaza Günleri				
		0. gün	3. gün	6.gün	9.gün	12.gün
C 14:0	A	2,35±0,32	2,60±0,22	2,32±0,23	1,94±0,28	-
	B	2,68±0,33	2,48±0,24	2,47±0,30	2,45±0,26	3,02±0,11
	C	2,31±0,26	2,49±0,18	2,46±0,17	2,43±0,38	2,88±0,11
	D	2,28±0,25	2,54±0,16	2,51±0,16	2,43±0,28	2,56±0,19
C16:0	A	15,49±1,79	15,58±0,92	15,87±1,24	13,11±1,30	-

	B	17,24±3,1 7	15,58±1,0 7	17,16±0,4 7	15,86±1,3 0	17,71±0,1 1
	C	14,95±1,2 2	15,93±1,2 2	15,15±0,9 5	16,06±1,5 4	17,35±0,4 3
	D	15,47±1,4 0	15,79±1,0 0	14,95±1,0 7	14,88±1,4 3	15,57±1,1 9
C16:1	A	8,47±2,27	4,23±0,48	3,97±0,43	3,22±0,51	-
	B	4,41±0,43	4,04±0,46	4,01±0,61	4,06±0,55	4,69±0,14
	C	3,81±0,51	4,04±0,55	4,50±0,48	3,80±0,67	4,64±0,44
	D	3,66±0,42	3,98±0,32	4,27±0,40	3,74±0,54	4,56±0,27
C18:0	A	4,47±0,19	4,75±0,19	4,43±0,11	4,55±0,15	-
	B	4,31±0,14	4,73±0,10	5,53±0,86	4,74±0,18	5,08±0,15
	C	4,49±0,19	5,01±0,14	4,48±0,23	5,00±0,38	4,90±0,01
	D	4,97±0,49	4,75±0,20	4,46±0,17	4,48±0,20	4,55±0,23
C18:1n9c	A	29,91±1,9 2	31,94±2,1 7	29,76±2,4 9	25,75±4,3 8	-
	B	33,49±2,8 6	30,93±2,9 4	28,42±0,5 5	33,31±2,5 0	26,66±0,6 1
	C	31,34±2,1 7	30,33±2,6 3	32,39±2,4 5	31,16±2,2 5	26,60±2,2 2
	D	31,06±3,7 6	30,82±2,8 4	32,16±3,0 6	29,28±2,7 1	25,48±1,6 3
C18:2n6c	A	14,30±0,4 2	16,64±0,5 1	17,85±2,5 2	13,09±1,7 4	-
	B	16,73±0,4 7	17,86±1,8 6	13,61±0,1 3	15,90±0,7 6	14,61±0,5 6
	C	17,76±2,5 8	16,71±2,0 5	15,95±0,6 7	15,45±0,7 8	14,37±1,0 0
	D	15,39±1,5 7	16,26±1,1 3	16,55±1,0 4	14,95±0,6 7	14,20±0,7 8
C20:1	A	1,69±0,31	1,63±0,27	1,36±0,22	1,44±0,37	-
	B	1,66±0,33	1,44±0,24	1,51±0,19	1,88±0,35	1,13±0,05
	C	1,59±0,25	1,53±0,22	1,46±0,40	1,62±0,27	1,10±0,07
	D	1,64±0,31	1,66±0,29	1,41±0,40	1,65±0,32	0,98±0,03
C18:3	A	2,23±0,44	2,32±0,50	2,21±0,58	1,95±0,54	-

	B	2,51±0,57	2,17±0,74	2,11±0,44	2,38±0,61	1,41±0,06
	C	2,43±0,63	2,19±0,55	2,21±0,51	2,48±0,60	1,39±0,04
	D	1,98±0,47	2,18±0,54	2,32±0,60	2,33±0,55	1,36±0,08
C20:3n6 cis 8,11,14	A	1,13±0,09	1,09±0,15	1,03±0,09	0,94±0,16	-
	B	0,78±0,37	1,09±0,07	1,03±0,02	1,27±0,08	0,93±0,03
	C	1,19±0,15	1,02±0,09	1,05±0,12	1,07±0,04	0,92±0,03
	D	0,98±0,12	1,13±0,13	1,07±0,15	1,14±0,13	0,88±0,04
C20:4n6	A	0,81±0,07	0,81±0,05	0,74±0,11	0,70±0,06	-
	B	0,72±0,11	0,83±0,14	0,84±0,01	0,76±0,04	0,75±0,04
	C	0,65±0,06	0,72±0,08	0,79±0,11	0,77±0,09	0,80±0,02
	D	0,58±0,12	0,73±0,08 0	0,76±0,11	0,63±0,07	0,78±0,05
C22:2	A	0,53±0,02	0,50±0,05	0,49±0,03	0,34±0,09	-
	B	0,56±0,08	0,48±0,05	0,50±0,03	0,54±0,03	0,59±0,03
	C	0,54±0,02	0,52±0,04	0,50±0,06	0,57±0,03	0,57±0,09
	D	0,44±0,07	0,56±0,05	0,48±0,07	0,59±0,03	0,42±0,02
C20:5n3 (EPA)	A	2,70±0,52	2,99±0,28	2,90±0,43	2,29±0,36	-
	B	2,80±0,47	3,07±0,58	3,16±0,02	2,45±0,20	2,78±0,03
	C	2,54±0,33	2,79±0,35	2,86±0,41	2,69±0,28	2,96±0,02
	D	2,04±0,53	2,53±0,29	2,79±0,36	2,36±0,32	2,95±0,17
C22:6n3 (DHA)	A	11,02±2,4 9	9,86±0,93	9,62±2,12	9,35±1,72	-
	B	8,68±1,92	10,39±2,0 8	11,39±0,4 3	9,68±1,21	10,38±1,0 1
	C	8,55±2,08	10,34±2,1 4	9,32±1,84	10,66±1,8 6	11,48±1,5 1
	D	7,18±2,30	9,81±1,77	9,25±1,89	8,50±2,08	10,16±0,8 1
ΣSFA	A	22,31±3,9 8	22,94±2,1 4	22,64±2,3 0	19,61±2,2 5	-
	B	22,13±3,2 2	22,79±2,0 7	25,16±0,7 6	23,06±3,0 2	25,83±0,0 0

	C	21,76±2,7 6	23,44±2,3 4	22,10±2,1 1	23,50±2,5 4	25,14±0,0 0
	D	22,74±0,6 1	25,70±2,3 8	21,93±1,7 5	21,80±3,3 1	22,69±0,0 0
ΣMUFA	A	40,08±5,4 9	37,82±2,1 4	35,10±2,5 6	30,34±1,4 5	-
	B	39,57±3,2 6	38,09±3,2 9	33,96±0,0 9	39,25±2,7 9	32,49±0,0 0
	C	36,75±2,7 0	37,49±3,6 0	38,34±2,4 1	36,60±1,7 0	32,35±0,0 0
	D	36,37±4,0 5	36,86±3,0 1	36,90±2,9 3	35,99±2,6 3	31,03±0,0 0
ΣPUFA	A	32,75±2,7 0 ^x	34,23±0,0 2 ^{ab}	34,87±0,6 9 ^x	28,71±1,5 1 ^x	-
	B	32,81±1,7 1 ^y	36,98±0,2 8 ^{cy}	32,52±0,1 6 ^y	33,00±0,1 1	31,84±0,0 0 ^b
	C	33,69±1,1 8	34,32±0,3 1 ^b	32,71±1,1 7	33,73±0,0 3	32,52±0,0 0 ^b
	D	28,62±1,1 9	33,24±0,2 9 ^a	33,26±0,3 7	30,54±1,5 0	30,76±0,0 0 ^a
ω-3	A	15,96±3,1 4	15,18±0,7 6	14,74±2,1 0	13,59±1,7 4	-
	B	14,00±2,2 2	15,72±1,9 3	16,51±0,2 1	14,51±0,8 8	14,58±0,0 0
	C	13,53±2,0 4	15,33±2,0 4	14,40±1,8 4	15,84±0,2 6	15,84±0,0 0
	D	11,21±2,6 4	14,53±1,6 3	14,37±1,6 6	13,20±2,1 1	14,47±0,0 0
ω-6	A	18,59±0,5 8	18,54±0,6 6	19,63±2,7 5	14,73±0,3 1	-
	B	18,24±0,4 0	20,77±2,1 5	15,50±0,0 9	17,94±0,9 6	16,30±0,0 0
	C	19,61±3,2 0	18,46±2,3 1	17,80±0,5 7	17,30±0,2 2	16,10±0,0 0
	D	16,96±1,4 8	18,13±1,2 7	18,39±1,2 1	16,73±0,6 7	15,86±0,0 0

3.5. Duyusal Kalite

Muhafaza süresince deneysel örneklerde duyusal açıdan meydana gelen değişimler 12 panelist tarafından analiz edilmiştir. Duyusal analize alınan filetolar, panelistler tarafından renk, koku, görünüş ve genel beğeni kriterlerine göre değerlendirilmiştir. Bu amaçla örneklerin kalite niteliklerinin belirlenmesinde 1 ile 5 arası puan verilmiştir. Değerlendirmeler sonucunda verilen puanlar neticesinde belirlenen genel beğeni düzeyi Çizelge 6'da gösterilmiştir.

A grubu 9. günde, B, C, D grupları ise 12. günde organoleptik olarak görülen bozulmadan ötürü duyusal değerlendirmeye alınmamıştır. Panelistler tarafından değerlendirilen deneysel gruplar, koku bakımından kıyaslandıklarında muhafaza boyunca önemli farklılıklar gösterdiği ($p < 0,05$) tespit edilmiştir.

Çizelge 6. Çalışmada incelenen örneklerin muhafazası sırasındaki duyusal özellikler

Duyusal Kriterler	Grup	Muhafaza Günleri				
		0. gün	3. gün	6.gün	9.gün	12.gün
Renk	A	4,75±0,45	4,00±0,60	2,50±0,52	DB	DB
	B	4,67±0,49	4,08±0,67	3,50±0,53	2,75±0,62	DB
	C	4,83±0,39	4,33±0,65	3,58±0,51	3,25±0,45	DB
	D	4,83±0,40	4,33±0,65	3,67±0,49	3,33±0,49	DB
Koku	A	4,58±0,51	3,67±0,49	2,08±0,79	DB	DB
	B	4,75±0,45	4,00±0,74	3,58±0,51	2,75±0,45	DB
	C	4,83±0,38	4,42±0,51	3,75±0,45	3,33±0,49	DB
	D	4,83±0,39	4,00±0,85	3,58±0,51	3,50±0,52	DB
Görünüş	A	4,58±0,51	3,50±0,51	2,58±0,66	DB	DB
	B	4,50±0,52	3,92±0,79	3,25±0,45	2,58±0,51	DB
	C	4,67±0,49	4,08±0,51	3,75±0,45	2,00±0,74	DB
	D	4,75±0,45	4,42±0,51	3,75±0,43	2,08±0,79	DB
Genel Beğeni Düzeyi	A	4,64±0,36	3,72±0,34	2,39±0,51	DB	DB

	B	4,64±0,36	4,00±0,43	3,44±0,26	2,69±0,39	DB
	C	4,78±0,16	4,28±0,40	3,69±0,30	2,86±0,30	DB
	D	4,80±0,33	4,25±0,45	3,67±0,25	2,97±0,44	DB

DB: Duyusal bozulma

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

4.1. Besin Bileşimi

Çalışmamızda deneysel örneklerin yapımında kullanılan Gökkuşacağı alabalığı filetosunun nem, ham kül, ham yağ, ham protein ve karbonhidrat miktarları belirlenmiştir. Çalışmamızda ve diğer bazı çalışmalarda elde edilen gökkuşacağı alabalığı filetosuna ait besin bileşim değerleri Çizelge 7’de sunulmuştur. Tablo incelendiğinde görülen farklılıkların balıkların elde edildiği mevsim ve kültür koşullarının farklılığından kaynaklanabileceği söylenebilir

Çizelge 7. Gökkuşacağı alabalığı filetolarında belirlenmiş besin bileşimi değerleri

Kaynak	%Protein	%Yağ	%Kül	%Nem
Uysal ve diğerleri,2002	16,90±0,05	1,62±0,16	11,42±0,41	78,06±0,14
Çaklı, 2008	20,87±0,38	5,40±0,31	1,43±0,03	72,73±0,33
Çelik ve diğerleri, 2008	19,60± 0,06	4,43 ± 0,11	1,36 ± 0,01	71,65± 0,08
Şimşek, 2011	20,90	5,40	1,40	72,70
Çetinkaya ve diğerleri, 2015	16,49±0,20	3,60±0,16	1,52±0,97	78,32±0,53
Bu çalışma	19,44±0,17	6,10±0,22	1,29±0,04	72,10±0,01

Çalışmada, besin bileşimi değerleri bakımından gruplar arasındaki farkın anlamlılığı istatistiksel olarak sadece ham kül açısından önemli bulunmuştur. Bu farkın kaplanmış B, C, ve D gruplarına ilave edilen kitosan ve bitki ekstraktlarından kaynaklandığı düşünülmektedir.

4.2. pH, TVB-N, Peroksit ve TBA Değerleri

Kitosanın antibakteriyal etkisinin, ürünün pH’sı ve muhafaza sıcaklığı gibi faktörlere bağlı olduğu bildirilmiştir (Alak ve diğerleri, 2010). Mohan ve diğerleri (2012), %2 kitosan ile kapladıkları ve soğukta muhafaza ettikleri sardalye balıklarında 0. günde pH değerini 6,1; 11. günde ise 6,6 olarak tespit etmiştir. Muşabak (2008), kitosan uygulanmış ve uygulanmamış palamut (*Sarda sarda*) balığı çalışmasında pH değeri 5,95– 6,42 değerleri arasında değişim göstermiştir. Bu bulgular bizim bulgularımızla örtüşmektedir. Can ve Patır (2012), kitosan kaplamanın

gökkuşuğu alabalığı (*Oncorhynchus mykiss*) filetolarının raf ömrü üzerine etkisini araştırdığı çalışmada pH değerini filetoda $6,00 \pm 0,10$ olarak belirlemiş olup bu kitosanla kaplandıktan sonra filetoda $5,50 \pm 0,30$ olarak tespit edilmiştir. Wu ve diğerleri, (2014), çalışmalarında pH değerlerini 7,11 ile 6,98 arasında belirlemişlerdir. Bulgularımız bu çalışmaların bulgularıyla farklılık göstermektedir. Farklılıkların nedenlerini uygulanan çözelti oranları, balık türleri, muhafaza sıcaklığı ve kullanılan ekstraktarla açıklayabiliriz.

TVB-N değeri, su ürünlerinde bozulmanın bir indikatörü olarak kullanılmaktadır. Bu değer, endojen enzimlerin ve bozulma oluşturan bakterilerin aktiviteleri sonucu yükselmektedir (Kyrona ve diğerleri, 1997). Şöyle ki; Huss (1995), yeni yakalanan taze balığın içerdiği TVB-N miktarını 5–20 mg/100g, taze kabul edilebilir sınır değerini 30–40 mg/100g olarak bildirmektedir. Schormüller (1968) ise, içerdiği TVB-N değerlerine göre kalite sınıflandırmasını, 25 mg/100g'a kadar "çok iyi", 30 mg/100g'a kadar "iyi", 35 mg/100g'a kadar "pazarlanabilir", 35 mg/100g'dan fazla "bozulmuş" olarak değerlendirmektedir. Aynı araştırmacılar, tatlı su balıklarında TVB-N ile ilgili tüketilebilirlik sınır değerini 32–36 mg/100g olarak belirtmektedirler. Muhafaza boyunca TVB-N değerlerine bakıldığında zamana bağlı olarak tüm gruplarda artış gözlenirken, TVB-N miktarlarındaki artışın bitki ekstraktı ilave edilen gruplarda daha az olduğu tespit edilmiştir. Muhafaza süresinin ilerlemesiyle birlikte TVB-N değerinde artışların önemli olduğu belirlenmiştir ($p < 0,05$). Muhafazaya bağlı olarak balık etlerinin TVB-N değerinde görülen artış, kitosan uygulanmış (Jeon ve diğerleri, 2002; Fan ve diğerleri, 2009; Ojagh ve diğerleri, 2010; Emir Çoban ve Çoban, 2019) balık etlerinde daha az olduğu diğer pek çok araştırmacı tarafından da bildirilmiştir. Muşabak (2008), yapmış olduğu çalışmada kitosan ile kaplamanın palamut balığı filetolarının muhafaza sonunda TVB-N değerini 25,20–28,28 mg/100 g olarak belirlemişlerdir. Mohan ve diğerleri (2012), taze balık etinde ve % 1'lik kitosan uygulanmış gruplarda TVB-N değerini $14,81 \pm 0,23$ mg/100 g olarak belirlemişlerdir. Bu değerler bizim değerlerimize benzerlik göstermektedir. Can ve Patır (2012), taze balık etinde TVB-N değerini muhafazanın son günü tüketilebilirlik sınır değerine ulaşmış olup kitosan uygulanan gruplarda aynı gün bu sınıra ulaşmadığı belirlemiştir. Bulgularımız araştırmacıların bulguları ile uyumludur.

Lipit oksidasyonunun derecesini belirlemede tiyobarbitürik asit analizinin yanı sıra peroksit değerinin belirlenmesinden de yararlanılmaktadır. Ancak oksidatif bozulmanın başlangıç aşamasında oluşan hidroperoksitlerin miktarını veren peroksit değeri daha yaygın kullanılmaktadır. Balıklardaki peroksit değeri, lipitlerde bulunan aktif oksijen miktarının bir ölçüsü olup, 1 kg yağda bulunan peroksit, oksijenin milimol ya da miliekivalan miktarı olarak ifade edilmektedir (Erkan,

2002). Peroksit değeri 4 meq O₂/kg'dan az ise "çok iyi", 5-10 meq O₂/kg "iyi", 10-20 meq O₂/kg "tüketilebilir" ve 20 meq O₂/kg'dan daha yüksek ise balık "bozuk" olarak sınıflandırılmaktadır (Olgunoğlu, 2007). Peroksit değeri bakımından muhafaza süresinin bütün deneysel gruplar üzerinde etkisinin istatistiki açıdan önemli olduğu belirlenmiştir (p<0,05). Çalışma gruplarında belirlenen peroksit sayıları depolama boyunca sınır değerini aşmamıştır. Ayrıca kitosan kaplanmış filetolarda (B, C veD) kontrol grubuna (A) göre daha düşük peroksit sayıları belirlenmiştir. Bununla birlikte bitki ekstraktları ilaveli gruplardan kurt üzümlü örneklerde artış daha düşük seyretmiştir. Bu düşüşün ekstraktların içerdiği antioksidan aktivite kaynağı β-karoten, fenolik bileşenler, tanen, lignan, ve flovonoidlerden kaynaklandığı söylenebilir.

TBA miktarı lipit oksidasyonunun bir göstergesidir. Gökkuşuğu alabalıklarının filetoları oksidasyona duyarlı olup, muhafaza süresince meydana gelen oksidatif değişimler bu üründe önemli yer tutmaktadır. Oksidasyon reaksiyonunun oluşumunda oksijen önemli rol oynamaktadır. Oksidasyon hızı; yüksek sıcaklık, ışık, nem, balıktaki yağ oranı gibi farklı faktörlere bağlıdır (Gökoğlu, 2002). Su ürünlerinde yağların oksidasyonu sonucu ortaya çıkan ve acılaşıma indeksi olan TBA değeri; 1– 3 mg MDA/kg değeri arasında "iyi kalite", 3–5 mg MDA/kg değerleri arasında "orta kalite" 5–8 mg MDA/kg değerleri arası "düşük kalite" olarak kabul edilir ve 8 mg MDA/kg değerini aşan ürünler ise "tüketilemez" olarak sınıflandırılır (Varlık ve diğerleri, 2007). Muhafaza süresinin ilerlemesiyle birlikte TBA değerlerinde bütün gruplarda artışlar belirlenmiştir (p<0,05). Kitosan antioksidan özelliğe sahip ve ürüne oksijen girişini engellediğinden su ürünlerinin raf ömrünü uzattığı araştırmacılar tarafından vurgulanmaktadır (Sathivel ve diğerleri, 2006). Ojgah ve diğerleri,(2010) gökkuşuğu alabalığını kitosan ile kaplayarak dondurulmuş muhafazasını incelemiştir. Araştırmacılar, kitosan ile kaplanan örneklerin, kontrol grubuna göre TBA değerlerinin daha düşük olduğunu tespit etmiştir. Aynı şekilde Jeon ve diğerleri, (2002), kitosan ile kapladıkları balık filetolarının soğuk muhafazası sırasında, kontrol grubunda TBA değerlerinin daha yüksek olduğunu belirlemiştir. Çalışmamızda belirlenen TBA sayısı araştırmacıların bulgularıyla benzerdir. Ayrıca muhafaza süresince araştırmamızda belirlenen TBA sayıları, bitki ekstraktlı gruplarda diğer gruplardan daha düşük seyretmiştir. Bu durum kullanılan bitki ekstraktlarının içerdiği bileşenlerden kaynaklanan antioksidan etki ile açıklanabilir.

4.3. Mikrobiyolojik Değişiklikler

Genel olarak yeni yakalanmış sağlıklı bir balığın kası sterildir. Mikroorganizmalar ise normal olarak balığın derisinde, solungaçlarında ve bağırsağında bulunur. Mikroorganizma sayısı, balığın derisinde 10² ile 10⁶ kob/cm², solungaç ve bağırsaklarında ise 10³ ile 10⁹ kob/g arasındadır.

Balıklar avlandıktan sonra uygulanan işlemlere, bulunduğu sıcaklık derecesine ve süresine bağlı olarak mikroorganizmalar; solungaçlardan, deriden ve bağırsaklardan kasa geçebilmektedir. Sonuçta mikroorganizmanın türüne bağlı olarak ürünün kalitesi bozulmakta dolayısıyla tüketiciler enfeksiyona ya da toksikasyona maruz kalabilmektedir. Bu nedenle, balığın kasında bulunan mikroorganizmaların sayısı ve türü sağlık ve muhafaza açısından önem arz etmektedir (Gram ve Huss, 2000).

Toplam mezofilik aerob bakteri sayısı, Muhafazanın ilerlemesiyle birlikte bütün gruplarda artış göstermiştir ($p<0,01$). Taze balıklarda TMAB sayısının kabul edilebilir limit değeri ICMSF (1986) tarafından 6 log kob/g olarak bildirilmiştir. Çalışmada belirlenen toplam mezofilik aerob bakteri sayısı A grubunda 9. günde B, C ve D gruplarında ise 12. günde kabul edilebilir limit değerini aşmıştır. Jeon ve diğerleri, (2002) tarafından, kitosanla kaplanmış ringa ve morina balıklarının muhafaza periyodu boyunca mikrobiyal yükte sırasıyla 3 ve 2 log'lık azalma olduğu bildirilmiştir. Ayrıca, mikrobiyal bozulmanın engellenmesi ve azaltılması üzerine kitosan kaplama filmlerin etkinliği üzerine yapılan pek çok çalışmada da benzer sonuçlar elde edilmiştir (Fan ve diğerleri, 2009; Duan ve diğerleri, 2010; Gómez-Estaca ve diğerleri, 2010; Ojagh ve diğerleri, 2010). Alak ve diğerleri (2010), kitosan film ile paketlenmiş *Sarda sarda* filetolarında aerobik bakterilerin gelişimi, kontrol ve vakum gruplarına göre daha yavaş olduğu bulunmuştur. Bulgularımız araştırmacıların bulguları ile paralellik göstermektedir. Ayrıca çalışmamızda TMAB sayısı üzerinde kullanılan ekstraktlarının anti bakteriyel etkiye sahip olduğu belirlenmiştir.

Psikrofilik bakteriler, düşük sıcaklıklarda depolanan taze balıkların aerobik bozulmasından sorumlu en önemli mikroorganizma grubunu oluşturmaktadır (Sallam, 2007). Psikrofilik bakteri sayıları tüm gruplarda muhafaza süresince zamana bağlı olarak artmıştır (Çizelge 3). Kontrol grubu örneklerde belirlenen değerler diğer üç gruba göre daha yüksek bulunmuştur ($p<0,05$). Duan ve diğ. (2010), Kuzey Amerika Pasifik denizinde bulunan ve ticari bir balık türü olan lingcod (*Ophiodon elongatus*) filetolarını kitosan ile kaplayarak muhafaza etmiştir. Araştırmada, üçüncü hafta sonunda PAB sayısının 7 log₁₀ kob/g değerini aştığı, kontrol grubu örneklerde ise birinci hafta sonunda 7,5 log₁₀ kob/g değerine ulaştığı belirlenmiş ve kitosanın antibakteriyel özelliğini ortaya koymuşlardır. Alak ve diğ. (2010), palamut filetolarında psikrofilik bakteri sayısını kontrol grubu örneklerinde 6,9 log₁₀ kob/g, kitosan ile kapladığı örneklerde ise 5,6 log₁₀ kob/g olarak tespit etmiştir. Benzer şekilde bu araştırmada da kitosan ve kullanılan bitki ekstraktlarının antibakteriyel etkisinin olduğu söylenebilir.

Enterobacteriaceae bakteri sayımı sanitasyon düzeyi ve enterik patojenlerin olası varlığı için iyi bir indikatör olabilmektedir. Kitosan kaplanmış Gökkuşluğu alabalığı filetoalarında tespit edilen *Enterobacteriaceae* bakterilerin sayısı $2,6 \pm 0,04$ log kob/g olarak belirlenmiştir. Deneysel olarak hazırlanan fileto örneklerindeki *Enterobacteriaceae* bakterilerin sayısı üzerinde muhafaza süresinin anlamlı farklılıklar oluşturduğu belirlenmiştir ($p < 0,05$) ve ayrıca *Enterobacteriaceae* bakteri sayısı bakımından muhafaza süresinin tüm gruplar üzerinde etkisinin istatistiki açıdan önemli olduğu belirlenmiştir ($p < 0,05$).

Maya ve küfler balıklarda normal flora içerisinde bulunmazlar. Bunlar genellikle toprak orjinli olup balıklar avlandıkları anda sudan veya avlanma sonrası kullanılan alet ve malzemelerden bulaşmaktadır. Çalışmada maya-küf sayıları bakımından gruplar arasında farklılık tespit edilmiştir ($p < 0,05$). Kitosanın bariyer oluşturma özelliklerinin olması kitosamı antimikrobiyal özellikte yenilebilir film ve kaplamalar içinde ideal bir materyal haline getirmektedir. Çalışmamızda muhafaza boyunca maya ve küflerin değişimi incelendiğinde kitosan kaplamalı grupların kontrol grubundan farkı açıkça görülmektedir.

4.4. Yağ Asitleri

Doğada 40'ı aşkın yağ asidinin mevcut olduğu bilinmektedir. Yağ asitlerinin fiziksel, kimyasal ve besleme özellikleri; molekülündeki karbon atomu sayısı, karbon atomları arasında çift bağ sayısı ve karbon atomlarının pozisyonu ile belirlenmektedir. Zincir yapıdaki yağ molekülleri farklı uzunluk, farklı sayı ve farklı bağ yapıları ihtiva ederler. Bunlardan bir çift bağı olanlar (MUFA) tekli doymamış yağ asitleri olarak bilinir. Eğer birden çok çift bağ içerirlerse çoklu doymamış yağ asitleri olarak adlandırılırlar. Bunların molekül dizilişlerinde karbon atomu sayısı 18-20 arasında ve 2-4 adet çift bağa sahip olduklarından bu yağ asitlerine PUFA (polyunsaturated fatty acids, çoklu doymamış yağ asitleri) adı verilmektedir. Zincir uzunluğu, sayısı ve çift bağın pozisyonu yağın biyolojik özelliklerini belirlemektedir (Lovell, 1998).

Çoklu doymamış yağ asitlerinden linoleik ve alfa-linolenik asit esansiyel yağ asitleridirler. Vücutta sentezlenemediklerinden gıdalarla dışardan vücuda alınmaları gerekir. Vücut linoleik asidi kullanarak, gamma-linoleik, dihonogamma-linoleik asit ve araşhidonik asit gibi birçok Omega-6 yağ asitleri yapma fonksiyonuna sahiptir. Alfa-linoleik asit; Omega-3 yağ asidi, eikosapentaenik asit (EPA) ve dokosaheksaenik asit (DHA)'in sentezlenmesinde görev alır (Arıman Karabulut, 2006).

Araştırmamızda Gökkuşluğu alabalığından hazırlanan filetolarda doymuş ve doymamış toplam 16 farklı yağ asidi belirlenmiştir (Çizelge 5). Gökkuşluğu alabalığı filetoalarında toplam doymuş yağ asitleri muhafaza

süresince % 19,61±2,25 ile %25,83±0,00 arasında saptanmıştır. Gökkuşuğu alabalığı filetolarında toplam doymuş yağ asit miktarlarını, Stancheva ve diğerleri (2010) % 28,33, %28,04, Sabetian ve diğerleri (2012) %31,85, Krstic ve diğerleri, (2017) % 24,49 olarak belirlemişlerdir. Bu bulgular çalışma bulgularımızla benzerdir.

Araştırmamızda hazırlanan gökkuşuğu alabalığı filetolarında tekli doymamış yağ asitleri (MUFA) muhafaza süresince % 30,34±1,45 ile % 40,08±5,49 arasında belirlenmiştir. Belirlenen bu grup yağ asitlerinin büyük bir kısmını %3,22±0,51 - %8,47±2,27 Palmitoleik asit ve %25,48±1,63 -33,49±2,86 Oleik asit oluşturmaktadır. Gökkuşuğu alabalık filetosunda sırasıyla bu oranları %6,03 ve %21,76, Stancheva ve diğerleri, (2010) %4,76 ve % 11,79, Sabetian ve diğerleri, (2012) % 8,47 ve % 19,87 olarak belirlemişlerdir. Araştırmacıların bulguları bulgularımıza paraleldir ve görülen küçük farklılıkların balıkların elde edildiği mevsim, balıkların yaşı, cinsiyeti, kültür koşulları ile işleme tekniklerinden kaynaklandığını söyleyebiliriz. Çalışmamız boyunca belirlenen bu yağ asitlerinde önemli bir değişim görülmemiştir.

PUFA'ların insan vücudunda kan basıncını düzenledikleri, trigliserid ve kolesterol seviyesini düşürdüğü ve dolayısı ile kalp krizi riskini azalttığı ileri sürülmüştür. İnsan vücudunda yağ asitleri bakımından en zengin organ beyindir. PUFA'ların beyin fonksiyonlarında önemli rol oynadıkları bildirilmiştir. Sinir hücrelerinde uyarıların iletilmesinde önemli oldukları, PUFA eksikliğinde öğrenme kabiliyetinde azalma olduğu, yaşlı insanlarda buna bağlı olarak hatırlama güçlükleri olduğu tespit edilmiştir (Schacky ve diğerleri, 1999). Çalışmamızda incelenen örneklerde PUFA'lar muhafaza süresince %28,71±1,51 ile % 36,98±0,28 arasında belirlenmiştir. Bu çalışmada çoklu doymamış yağ asitleri grubunda muhafaza boyunca tüm örneklerdeki değişimin önemli olduğu saptanmıştır (p<0,05). Gökkuşuğu alabalığı filetosunda PUFA miktarını; Stancheva ve diğ., (2010) %43,13, Sabetian ve diğ., (2012) %20,55 olarak tespit etmiştir. Araştırmamızda belirlediğimiz PUFA miktarları bu çalışmalarda belirlenen miktarlar ile bazıları benzerlik gösterirken görülen farklılıklar balıkların biyolojik özellikleri, mevsim farkı, kültür koşulları ile işleme tekniklerinden kaynaklanabilir. Ayrıca, bu çalışmada en yüksek EPA değeri %3,29, DHA değeri ise %11,02 olarak belirlenmiştir. Aynı balık türünde yapılan diğer çalışmalarda belirlen EPA ve DHA değerleri % olarak sırasıyla, 3,89-13,30 (Özden, 2005), 2,21-9,40 (Stancheva ve diğerleri, 2010) ve 4,07-6,93 (Sabetian ve diğerleri, 2012) olan değerler genelde bizim bulgularımızla paralellik göstermektedir.

4.5. Duyusal Nitelikler

Balığın tazelik seviyesinin belirlenmesinde kullanılan fiziksel, kimyasal ve mikrobiyolojik analizler raf ömrünü önemli bir biçimde

değerlendirebilse de duyuşal analizlerin tüketimde çok daha önemli bir yeri vardır. Çünkü insanlar bir gıdayı tüketmeye karar verirken laboratuvar şartlarında düzenlenen deneylerin yerine duyuşal incelemelerden faydalanırlar.

Araştırmada filetoların rengi bitki ekstraktlarının renklerinden dolayı beğenilen bir görünüm almış olup puanlamada 0. günde renk bakımından balık filetoları 4,66 ile 4,83 puanları arasında değerlendirilmiştir. Muhafaza süresinin renk puanları açısından önemli farklılık oluşturduğu belirlenmiştir ($p<0,01$). Renk bakımından muhafaza süresinin tüm gruplar üzerinde etkisinin istatistiki açıdan önemli olduğu saptanmıştır ($p<0,05$). Bu bulgular Can ve Patır (2012), Mohan ve diğ. (2012), 'ın bulgularıyla paraleldir.

Balığın muhafazası boyunca dokusunda oluşan bir seri kimyasal reaksiyon sonucunda ürün kendine has bir koku kazanır. Bakteri enzim faaliyetleri amonyak, monoetilamin, dimetilamin ve trimetilamin gibi bileşiklerin oluşumu ile sonuçlanarak (Debevere ve Boskou, 1996) balıkta kötü kokuları oluşturur. Bu kokunun oluşumu ürünün bozulma belirtisidir. Çalışmada hazırlanan ürünlerin kaplandıktan hemen sonra koku puanları 4,75 - 4,83 arasında belirlenmiştir. Çizelge 6'ya göre panelistler tarafından koku için verilen en yüksek puanı bitki ekstraktlı kitosanla kaplanan gruplar almıştır. Muhafaza süresinin ilerlemesiyle birlikte tüm gruplarda koku puanları azalmakla birlikte yaban mersini ve kurt üzümü ilaveli örneklerde fazla bir düşüş olmaması dikkat çekicidir. Koku puanlamalarında istatistiksel değerlendirmeler sonucunda muhafaza süresinin etkisinin önemli olduğu ($p<0,05$) tespit edilmiştir. Ayrıca koku puanları bakımından muhafaza süresinin tüm gruplar üzerinde etkisinin istatistiki açıdan önemli olduğu belirlenmiştir ($p<0,05$). Mohan ve diğerleri, (2012), yapmış oldukları çalışmalarında % 2 kitosanla kaplanmış sardalyalarda muhafaza periyodu boyunca koku puanları kontrol grubuna oranla daha yüksek olduğunu belirlemişlerdir.

Çalışmada tüm gruplarda başlangıçta sıkı ve düzgün bir görünüme sahip iken, zamanla bozulmaya paralel olarak gevşeme ve yumuşama görülmüştür. Araştırmada tüm gruplarda var olan bu yapısal değişiklik bozulmaya bağlı olarak değişmiştir. Görünüş puanları dikkate alındığında muhafaza süresinin önemli olduğu saptanmıştır ($p<0,05$). Bu bulgular Can ve Patır (2012) in yapmış oldukları çalışmalarının bulgularıyla benzerdir. Mohan ve diğerleri, (2012), kitosanla kaplanmış balığın görünümünün muhafaza süresi ile değiştiğini bildirmişlerdir.

Genel beğeni bakımından doğal ekstraktlar uygulanarak oluşturulan kitosan ile kaplanan balık örneklerinin iyi kalitede olduğu belirlenmiştir. Çalışmada yaban mersini ve kurt üzümü ilaveli grupların genel beğeni puanları diğer gruplara göre muhafaza süresince daha yüksek seyretmiştir.

Muhafaza süresi boyunca deneysel örneklerin genel beğeni puanları üzerinde anlamlı farklılıklar ($p<0,05$) oluşturduğu belirlenmiştir. Ayrıca muhafaza süresinin tüm deneysel gruplar üzerinde etkisinin istatistiki açıdan önemli olduğu tespit edilmiştir ($p<0,05$). Mohan ve diğerleri, (2012), kitosan uygulanmış grupların, kontrol grubuna göre daha fazla beğeni kazandığını bildirmişlerdir. Can ve Patır (2012), yapmış oldukları çalışmada kitosan solüsyonu ile kaplamış gökkuşuğu alabalığı filetolarının, kontrol grubuna göre daha beğenildiğini belirlemişlerdir. Mehdizadeh ve diğerleri, (2012), yenilebilir filmler ve kaplamalar, doğal uçucu yağ bileşikleri ilavesi ile duyuşal özelliklerini daha fazla değerlendirmek için kullanılmasının gelecek vaadettiğini ilişkilendirmişlerdir.

5. SONUÇ

Yapılan bu çalışmada elde edilen bulgulara göre; Kitosan ile hazırlanan kaplamaların ürünün raf ömrü üzerinde olumlu etki gösterdiği, yaban mersini ve kurt üzümü ilaveli kitosan kaplamasının ürünün kimyasal, mikrobiyolojik ve duyuşal nitelikleri üzerine olumlu etkisinin olduğu ve ayrıca bu çalışmanın deneysel örneklerde kullanılan kitosan kaplamasının ve farklı bitki ekstraktlarının daha farklı konsantrasyonlarda çeşitli balık ürünlerine uygulanarak birçok bilimsel çalışmaya temel oluşturabileceği kanaatine varılmıştır.

TEŞEKKÜR

Elazığ Su Ürünleri Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü tarafından yürütölen bu çalışma TAGEM (Proje No:TAGEM/HSGYAD/16/A05/P05/116) tarafından desteklenen projenin bir bölümüdür.

6. KAYNAKÇA

- Aider, M. (2010). Chitosan application for active bio-based films production and potential in the food industry. Review. *LWT- Food Sci. Tech.*, 43, 837-842.
- Akkılıç, M. ve Sürmen, S. (1979) Yem Maddeleri ve Hayvan Besleme. Ankara Üniversitesi. Veteriner Fak. Yayınları No: 357
- Alak, G., Hisar, Ş. A., Hisar, O., Kaban, G. ve Kaya, M. (2010). Microbiological and chemical properties of bonito fish (*Sarda sarda*) filets packaged with chitosan film, modified atmosphere and vacuum. *Kafkas Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*. 16, 73-80.
- Altuğ Onoğur, T. ve Elmacı, Y. (2011). Gıdalarda duyuusal değerlendirme. Sidas Medya, İzmir
- AOAC. (2002). Official methods of analysis of the association of official analytical chemists (17th ed.) association of official analytical chemists. Gaithersburg, Maryland.
- Becerril R, Gomez-Lus R, Goni P, Lopez P. ve Nerin C. (2007). Combination of analytical and microbiological techniques to study the antimicrobial activity of a new active food packaging containing cinnamon or oregano against *E. coli* and *S. aureus*. *Anal Bioanal Chemistry*, 388, 1003-1011.
- Arıman Karabulut, H. (2006). Su ürünlerindeki omega-3 yağ asitlerinin önemi ve sağlık üzerine etkisi. *Ege Su Ürünleri Dergisi*, 23, 1-3, 339-342.
- Botsoglou, N.A., Fletouris, D.J., Florou-Paneri, P., Christaki, E. ve Spais, A.B. (2003). Inhibition of lipid oxidation in long-term frozen stored chicken meat by dietary oregano essential oil and α -tocopheryl acetate supplementation. *Food Research International*, 36, 207–213
- Bourtoom T. (2008). Edible films and coatings: Characteristics and properties. *Int Food Res J*. 15:3-6
- Campaniello D., Bevilacqua A., Sinigaglia M. ve Corbo R.M. (2008). Chitosan: Antimicrobial Activity and Potential Applications for Preserving Minimally Processed Strawberries. *Food Microbiology*, 25, 992-1000.
- Can Ö. P. ve Patır B. (2012). Kitosan kaplamanın gökkuşuğu alabalığı (*Oncorhynchus mykiss*, w. 1792) filetolarının raf ömrü üzerine etkisi. *Türk Mikrobiyol Cem Derg* 42(4):148-154.
- Christie, W.W. (1990). Gas chromatography and lipids. The Oil Press, Glaskow, Pp. 302
- Çaklı, Ş. (2008). Su ürünleri işleme teknolojisi. Ege Üniversitesi Yayınları. Cilt 1, No:76. Ege Üniversitesi Basımevi, Bornova, İzmir.
- Çelik, M., Gökçe, M.A., Başusta, N., Küçükgülmez, A., Taşbozan, O. ve Tabakoğlu, S.S. (2008). Nutritional quality of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) caught from the Atatürk Dam Lake in Turkey. *Journal of Muscle Foods.*, 19:50-61.

- Çelik, H. (2005). Yaban mersini (likapa) yetiştiriciliği. Hasad Yayıncılık, S:128.
- Çelikkale, M. S. (1994). İç Su Balıkları Yetiştiriciliği. Karadeniz Teknik Üniversitesi Sürmene Deniz Bilimleri Fakültesi Yayınları Cilt II, Genel Yayın No: 128., Fak. Yayını No:3, Trabzon, S: 419
- Çetinkaya S., Bilgin Ş., Ertan Ö. O., Bilgin F. (2015). Vakum paketli pişirme yöntemi (sous vide) ve gökkuşağı alabalığı (*Oncorhynchus mykiss* Walbaum, 1792)'na uygulanması. *Eğirdir Su Ürünleri Fakültesi Dergisi*, 11, 2, 35-44.
- Debevere, J. ve Boskou, G. (1996). Effect of modified atmosphere packaging technology. A review, *Journal of Food Protection*, 54, 1, 58-60.
- Dehghani, S., Hosseini, S.V. ve Regenstein, J.M. (2018). Edible films and coatings in seafood preservation: A review, *Food Chemistry*, 240, 505-513.
- Du, J., Gemma, H. ve Ivahori S. (1997). Effect of chitosan coating on storage of peach, Japanese pear and kiwifruit. *Journal of the Japanese Society for Horticultural Science*, 66, 1, 15-22.
- Duan, J., Cherian, G. ve Zhao, Y. (2010). Quality enhancement in fresh and frozen lingcod (*Ophiodon elongates*) fillets by employment of fish oil incorporated chitosan coatings. *Food Chemistry*, 119, 524-532.
- Dursun, S. ve Erkan, N. (2009). Yenilebilir protein filmler ve su ürünlerinde kullanımı. *Journal of Fisheries Sciences.com*, 3, 4, 352-373.
- Embuscado, M.E. ve Huber, K.C. (2009). Edible films and coatings for food applications. Dordrecht: Springer Inc.
- Emir Çoban, Ö, Çoban, M. (2019). Meyan Kökü Ekstraktı İle Zenginleştirilmiş Kitosan Kaplamannın Alabalık (*Oncorhynchus mykiss*) Filetolarının Kalitesi Üzerine Etkisi . *Ecological Life Sciences*, 14 (4) , 83-92 .
- Erkan, N. (2002). Soğukta depolanan bazı balık cinslerinde kullanılan koruyucu katkı maddelerinin raf ömrüne etkisi. İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul.
- Fan, W., Sun, J., Chen, Y., Qiu, J., Zhang, Y. ve Chi, Y. (2009). Effects of chitosan coating on quality and shelf life of silver carp during frozen storage. *Food Chemistry*, 115, 66-70.
- Gordon, D. T. ve Ratliff, V. (1992). The implications of omega-3 fatty acids in human healthy, advances in seafood biochemistry composition and quality. Ed. By George L. Flick, 406.
- Gorga, C. (1998). A new selected comments on lipids, quality assurance of seafood. Appendix 1, p: 245.
- Gökoğlu, N. (2002). Su ürünleri işleme teknolojisi. Su Vakfı Yayınları, İstanbul, 157.

- Gram, L. ve Huss, H.H. (2000). Fresh and processed fish and shellfish. In: *The Microbiological Safety and Quality of Food*, LUNDI B.M., Baird-Parker, T.C. and Gould, G.W. (Ed.), Vol: I, An Aspen Publication Aspen Publishers, Inc. Gaithersburg, Maryland, 472-506.
- Gutierrez L., Sanchez C., Batlle R. ve Nerin, C. (2009). New antimicrobial active package for bakery products. *Trends in Food Science and Technology*, 20, 92-96.
- Halkman, A.K. (2005). Merck gıda mikrobiyolojisi uygulamaları. Başak Matbaacılık, Ankara.
- Harrigan, W.F. (1998). Laboratory methods in food microbiology. 3rd ed. Academic Press., London.
- Huss, H. H. (1995). Quality and quality changes in fresh fish. FAO fisheries technical paper- 348, Rome, S.172
- ICMSF. (1986). Microorganisms in foods. Sampling for microbiological analysis: Principles and scientific applications. Toronto: University of Toronto Press., 181–196.
- Jeon, Yj., Kamil J.Y.V.A ve Shahidi, F. (2002). Chitosan as an edible invisible film for quality preservation of herring and atlantic cod. *Journal of Agricultural and Food*, 20, 50, 5167–5178.
- Kammerer, D.R., Schillmöller, S., Maier, O., Schieber, A., Carle, R. (2007). Colour stability of canned strawberries using black carrot and elderberry juice concentrates as natural colourants. *European Food Research and Technology*, 224 (6), 667–679.
- Krstic, M.,P., Mitrovi,R.R., Markovi,R.V., Ivanovi,J.S, Cirkovi,A.M., Djordjeviz.V ve Baltic, Z.M. (2017). Fatty acid composition in the fillets of rainbow trout grown in different conditions. *Eur. J. Lipid Sci.*, 119, 1600082.
- Kulusic, T., Radonic, A., Katalinic, V. ve Milos, M. (2004). Use of different methods for testing antioxidative activity of oregano essential oil. *Food Chemistry*, 85, 633–640.
- Kyranas, V.R., Lougovois, V.P. ve Valsamis, D.S. (1997). Assessment of shelf life of maricultured gilthead sea bream (*Sparus aurata*) stored in ice. *Int J of Food Sci Tech*, 32,339-47.
- Lee J., Durst, R. W. ve Wrolstad, R. E. (2002). Impact of juice processing on blueberry anthocyanins and polyphenolics: comparison of two pretreatments. *Journal of Food Science*, 67(5),1660-1667.
- Lovell, T. (1998). Nutrition and Feeding of Fish, Second Edition, Auburn University, Alabama, 115-116
- Mattisek, R., Schnepel, M.F. ve Steiner, G. (1992). Lebensmittelanalytik, grundzüge, methoden, anwendungen. Springer, Zweite korrigierte Auflage, Berlin
- Mehdizadeh, T., Tajik, H., Rohani, S. M. R. ve Oromiehie, A.R. (2012). Antibacterial, antioxidant and optical properties of edible starch-

- chitosan composite film containing *Thymus kotschyanus* essential oil. *Veterinary Research Forum*, 3 (3), 167 – 173.
- Miller, K. S. ve Krochta, J. M. (1997). Oxygen and aroma barrier properties in edible films. *Trends in Food Science and Technology*, 8, 228-237.
- Mohan, C.O., Ravishankar, C.N., Lalitha, K.V. ve Srinivasa Gopal, T.K. (2012). Effect of chitosan edible coating on the quality of double filleted Indian oil sardine (*Sardinella longiceps*) during chilled storage. *Food Hydrocolloid*, 26, 167-74.
- Muşabak, C. (2008). Kitosanla kaplama ve modifiye atmosfer ambalajlamanın palamut (*sarda sarda*) filetolarının kimyasal parametreleri üzerine etkisi. (Yüksek Lisans Tezi), Atatürk Üniversitesi, Erzurum.
- Nettleton, J.A. (2000). Seafood Nutrition in the 1990's issues for the consumer. *Seafood Science and Technology*, chapter 4, 32-39.
- Ojagh, S.M., Rezaei, M., Razavi, S.H. ve Hosseini, S.M.H. (2010). Effect of chitosan coatings enriched with cinnamon oil on the quality of refrigerated rainbow trout. *Food Chemistry*, 120, 1, 193–198.
- Olgunoğlu, İ.A. (2007). Marine edilmiş hamside (*Engraulis engrasicholus* L., 1758) duyuşal, kimyasal ve mikrobiyolojik değişimler. Çukurova Üniversitesi, (Doktora Tezi), Adana.
- Özdamar, K. (2001). SPSS ile biyoistatistik. Yayın no: 3,4. Baskı. Kaan Kitabevi, Eskişehir, 452.
- Özden, Ö. (2005). Changes in amino acid and fatty acid composition during shelflife of marinated fish, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 85, 2015-2020.
- Pizzale, L., Bortolomeazzi, R., Vichi, S., Uberegger, E. ve Conte, L.S. (2002). Antioxidant activity of sage (*Salvia officinalis* and *S. fruticosa*) oregano (*Origanum onites* and *O. indercedens*) extracts related to their phenolic compound content. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 82, 1645-1651.
- Ponce, A.G., Roura, S.I., Del Valle, C.E. ve Moreira, M.R. (2008). Antimicrobial and antioxidant activities of edible coatings enriched with natural plant extracts: *In vitro* and *in vivo* studies. *Postharvest Biology and Technology*, 49, 294-300.
- Rice-Avans, C.A., Miller, N.J., Bolwell, P.G., Bramley, P.M. ve Pridham, J.B. (1995). The relative antioxidant activities of plant-derived polyphenol flavonoids. *Free Radical Research*, 22, 4, 375-383.
- Sabetian, M., Delshad S., T., Moini S., Islami, H.R. ve Motalebi A. (2012). Identification of fatty acid content, amino acid profile and proximate composition in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Journal of American Science*, 8(4).

- Sallam, K.I. (2007). Antimicrobial and antioxidant effects of sodium acetate, sodium lactate, and sodium citrate in refrigerated sliced salmon. *Food Control*, 18, 5, 566–575.
- Sathivel S., Liu, Q., Huang, J., Prinyawiwatkul, W. (2007). The influence of chitosan glazing on the quality of skinless pink salmon (*Oncorhynchus gorbuscha*) fillets during frozen storage. *Journal of food engineering*, 83, 366-373.
- Schacky, C., Angerer, P. ve Kathny, W. (1999). The effect of dietary omega-3 fatty acids on coronary atherosclerosis. A randomised, double-blind, placebo-controlled trial. *Ann. Internal. Med.*,130,554-562.
- Schormuller, J. (1968). Handbuch der Lebensmittelchemie (Band HI/2). Berlin: *Springer Science and Technology*, 42 (9), 1087–1093.
- Sedigh-Jasour, M., Ehsani, A., Mehryar, L. ve Naghibis, S. (2015). Chitosan coating incorporated with the lactoperoxidase system: an active edible coating for fish preservation. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 95(6),1373-8.
- Shahidi, F. ve Abuzaytoun, R. (2005). Chitin, chitosan, and co-products: chemistry, production, applications, and health effects. *Advances in Food Nutrition Research*, 49, 93-135.
- Shen ,X., Sun, X., Xie ,Q., Liu, H., Zhao,Y., Pan, Y., Hwang ,C. ve Wu, V.C.H. (2014). Antimicrobial effect of blueberry (*Vaccinium corymbosum* L.) extracts against the growth of *Listeria monocytogenes* and *Salmonella enteritidis*. *Food Control*, 35, 159-165.
- Sikorski, Z.E. (1990). Seafood: Resources, Nutritional Composition, and Preservation. CRC Press, Inc., Boca Raton, P. 288, 41-44.
- Stancheva, M., Dobрева, D., Merdzhanova, A. ve Galunska, B. (2010). Vitamin content and fatty acids composition of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). Scientific Papers, Vol. 37, Book 5, Chemistry, 117-124.
- Şimşek, A. (2011). Tüketime hazır balık döner üretimi; kimyasal, mikrobiyolojik ve duyuşal özelliklerinin araştırılması, (Yüksek Lisans Tezi), Süleyman Demirel Üniversitesi.
- Tvrzicka, E. Vecka, M. Stankova, B. ve Zak, A. (2006). Analysis of fatty acids in plasma lipoproteins by gas chromatography flame ionisation detection Quantative aspects. *Anal. Chimica. Acta*, 465.
- Uysal.,İ., Çaklı, Ş. ve Çelik, U. (2002). Kültür şartlarında extruder pelet yemle beslenen abantalabalığı (*Salmo trutta abanticus* T., 1954) ile gökkuşuğı alabalığı (*Oncorhynchus mykiss* W., 1792)'nın biyokimyasal kompozisyonları, *E.U. Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 19, Sayı/Issue (3-4), 447 – 454.

- Varlık, C., Mol S., Baygar, T., ve Tosun, Ş.Y. (2007). Su ürünleri işleme teknolojisinin temelleri. İstanbul üniversitesi, Yayın No:4661..
- Varlık, C., Uğur, M., Gökoğlu, N. ve Gün, H. (1993). Su ürünlerinde kalite kontrol ilke ve yöntemleri, Gıda Teknolojisi Derneği, Yayın No: 17, 174.
- Wu, J., Ge, S., Liu, H., Wang, S., Chen, S., Wang, J., Li, J. ve Zhang Q. (2014). Properties and antimicrobial activity of silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*) skin gelatin-chitosan films incorporated with oregano essential oil for fish preservation. *Food packaging and shelf life* 2, 7 – 16.
- Zivanovic, S., Chi, S. ve Draughton, A.E. (2005). Antimicrobial activity of chitosan films enriched with essential oils. *Journal of Food Science*, 70, 45-51.


BÖLÜM II

ZEBRA BALIĞININ KARACİĞER HASTALIKLARI ARAŞTIRMALARINDA MODEL ORGANİZMA OLARAK KULLANIMI

The Use of Zebrafish as a Model Organism in Liver Disease Research

Güllü Kaymak¹

¹(Öğr. Gör. Dr.), Kütahya Sağlık Bilimleri Üniversitesi,
e-mail: gullu.kaymak@ksbu.edu.tr

 ORCID 0000-0001-6309-0208

1. GİRİŞ

Karaciğer hastalıklarının görülme sıklığının artmasıyla, hastalık patogenezi katkıda bulunan hücresel, moleküler ve fizyolojik faktörlerin etkisinin anlaşılabilmesi için hayvan modelleri oldukça işlevseldir. Zebra balıkları özellikle embriyonik gelişim çalışmalarında sık kullanılsa da embriyolarda çeşitli yollarla istenilen hastalık modellemesi rahatlıkla yapılabilir. Zebra balığı, hepatik hücresel bileşimi, işlevi, sinyalizasyon, yaralanmaya yanıt ve karaciğer hastalıklarına aracılık eden hücresel süreçler bakımından insanlara benzer. Genler, insanlar ve zebra balığı arasında yüksek oranda korunur, bu durum karaciğer hastalığının temel mekanizmalarını incelemek için onları yararlı bir sistem haline getirir. Böylece belirli bir hastalıkta etkili yeni genleri tanımlamak için genetik taramalar, hastalığın sürecine etki eden yolları ve bileşikler tanımlamak için ise kimyasal taramalar yapılabilir.

2. MEMELİ VE ZEBRA BALIĞI KARACİĞER YAPILARININ KARŞILAŞTIRILMASI

Memeli karaciğerinin temel fonksiyonel birimi karaciğer lobülüdür (Si-Tayeb ve ark., 2010). Her lobül, lobülün merkezindeki merkezi venden tepe noktasındaki portal vene yayılan hepatosit kordonlarından oluşan altıgen bir şekle sahiptir. Hepatositler, metabolik aktiviteleri ile porto-sentral eksen boyunca üç farklı gruba ayrılabilir (Gebhart ve Matz-Soja, 2014). Bu sözde karaciğer zonasyonu organ işlevi için çok önemlidir. Hepatositler, safra kanalikülleri olarak bilinen küçük kanallar yoluyla apikal tarafta safra salgırlarlar (Si-Tayeb ve ark., 2010). Safra sıvısı daha sonra portal ven ve hepatik arter ile birlikte portal triad içinde yer alan intrahepatik safra kanalına boşaltılır. Hepatositlerin bazal tarafında sinüzoidal kılcıl damarlar bulunur. Karaciğerdeki yerleşik

makrofajlar olan Kupffer hücreleri de bu sinüzoidlerde bulunur. A vitamini depolayan hepatik yıldız hücreleri, sinüzoidler ve hepatositler arasındaki Disse alanında bulunur (Chu ve Sadler, 2009).

Kupffer hücreleri haricinde, memeli karaciğer hücre tiplerinin tüm muadilleri zebra balıklarında rapor edilmiştir. Kupffer hücreleri, memelilerde ve insanlarda bağışıklık ile ilgili işlevlere aracılık etmede önemli bir rol oynayan, karaciğerde yerleşik makrofajlardır. Büyük miktarlarda atık komplekslerini, hücre kalıntılarını, mikrobiyal partikülleri ve hatta kanser hücrelerini fagositoz yapma kapasiteleri ile iyi bilinirler. Bugüne kadar, zebra balığı karaciğerinde makrofaj oluşumu hakkında sınırlı bilgi vardı, Cheng ve arkadaşları (2020) zebra balıklarında karaciğerdeki makrofajları karakterize etmişlerdir. Bu hücreler hepatik dokunun sinüzoidal vasküler yatağı içinde değil, hepatositler arasında yer alır ve fagositik işlevden yoksundur. Ancak bu hücreler, diğer deneysel modellerden karaciğer makrofajlarının varlığını ve yapısal benzerliklerini gösterirken, fonksiyonel özellikleri kemirgenlerde ve insanlarda tarif edilen Kupffer hücrelerinden belirgin şekilde farklıdır. Bu bulgular, zebra balığı karaciğerinin doğuştan gelen bağışıklık sisteminin diğer hayvan deneysel modellerine kıyasla belirgin şekilde farklı özelliklere sahip olduğunu göstermektedir.

İlk bakışta zebra balığı karaciğer anatomisi memelilerden çok farklı görünmektedir çünkü kan damarları organ boyunca rastgele dağılmıştır ve morfolojik olarak ayırt edilebilir merkezi damarlar veya portal damarlar yoktur (Lorent ve ark., 2004). Hepatositler tübüller halinde düzenlenir ve safra kanalı merkezde bulunur. Zebra balığı karaciğerinde metabolik bölgeleme tarif edilmemiştir. İntrahepatik safra kanalları ve kan damarları hepatositler tarafından ayrılır. Histolojik analizler ve transmisyon elektron mikroskobu, zebra balığı ve memeli karaciğer anatomisinin korunmasını ve ayrımını ortaya koymaktadır. Memelilere benzer şekilde, zebra balığı hepatositleri apikal taraftaki safra kanalikülleri yoluyla safra salgılar. Memelilerde, safra kanalikülleri hepatositler arasında bulunur ve safra sızıntısını önlemek için sıkı bağlantılarla kapatılır (Boyer, 2013). Zebra balıklarında safra kanalı, safra kanallarına bağlanan apikal hepatosit zarının invajinasyonudur. Safra kanalikülleri, zebra balıklarında hepatositler ve safra kanalları arasında sıkı bağlantılar oluşması dışında sıkı bağlantılarla da kapatılır. Hepatositlerin bazal tarafındaki kan damarları, memeli karaciğerindeki sinüzoid kılcak damarlara benzer. Hepatik yıldız hücreleri ayrıca hepatositler ve endotelial hücreler arasında bulunur ve lipid damlacıklarını depolar. Son olarak, memeli karaciğerindeki intrahepatik safra kanalları genellikle belirgin epitel morfolojisine sahip çoklu kolanjiyositlerden oluşurken, zebra balığı karaciğerindeki intrahepatik safra kanallarının çoğu bir veya iki kolanjiyositten oluşur. Sadece

ekstrahepatik safra kanalına bağlanan birkaç büyük safra kanalındaki kolanjiyositler tipik kolumnar epitel morfolojisini sergiler (Lorent ve ark., 2004; Yao ve ark., 2012).

3. ZEBRA BALIKLARINDA KARACİĞER GELİŞİMİ

Karaciğer, ön bağırsak endoderminden kaynaklanır ve bu nedenle, normal karaciğer gelişimi için endodermin uygun şekilde korunması ve spesifikasyonu gereklidir. Zebra balıklarında yapılan çalışmalar, memeli endoderm gelişiminde önemli roller oynadığı gösterilen sinyal yollarının (Nodal, BMP'ler) ve transkripsiyon faktörlerinin (Gata4-6, Foxa faktörleri, Sox32/17) birçoğunun zebra balıklarında endoderm oluşumu için hayati önem taşıdığını doğrulamıştır (Reiter ve ark., 2001; Tiso ve ark. 2002).

Zebra balıklarında karaciğer gelişimi üç aşamaya ayrılabilir: spesifikasyon, farklılaşma ve büyüme. En erken aşama olan spesifikasyon sırasında, anterior endodermin, diğer endoderm kaynaklı organlar [bağırsak, pankreas, hepatopankreatik duktal (HPD) sistemi veya pnömatik kanal ve yüzme kesesi] belirlenir. Zebra balığı embriyolarında döllenmeden 22-24 saat sonra karaciğer progenitörleri, hhex ve prox-1 belirteçlerini ifade etmeye başlayabilir (Wallace ve Pack, 2003). Hepatoblastlar, aynı zamanda pankreası oluşturma potansiyeline sahip olan anterior endodermin lateral bir bölgesinde ortaya çıkar ve bu lateral endoderm kolonlar, döllenmeden sonra 34. saate kadar karaciğeri indükleyen sinyallere yanıt verme yeteneğini korur (Shin ve ark., 2007).

Karaciğer progenitör hücrelerinin (hepatoblastlar) farklılaşması, olgun hepatositlerin ve safra epitel hücrelerinin moleküler belirteçlerinin ekspresyonunun ilk tespit edildiği döllenmeden sonraki 24.-50. saatler arasında gerçekleşir (Field ve ark., 2003). Karaciğer farklılaşması sırasında vasküler endotel hücrelerinin en önemli rolü, komşu hepatositleri polarize etmek için gerekli sinyalleri sağlamak ve ayrıca safra gelişimini teşvik etmektir (Sakaguchi ve ark., 2008). Albumin ve alfafetoprotein, memeli embriyolarındaki hepatositlerin en karakteristik iki işaretidir; ancak bu proteinlerin açık ortologlarını kodlayan genler zebra balığı genomunda mevcut değildir (Noel ve ark., 2010). Seruloplazmin, karaciğer primordiumunda döllenmeden sonraki 32. saate eksprese edilen birçok zebra balığı çalışmasında kullanılan bir hepatosit belirteçidir, ancak ekspresyonu hepatik olmayan endoderimde daha erken aşamalarda tespit edilebilir (Korzsh ve ark., 2001). Zebra balığı embriyolarında hepatositleri tanımlamak için kullanılan diğer hepatosit belirteçleri, döllenmeden sonraki 48. saate başlayarak eksprese edilen Transferrin ve Karaciğer yağ asidi bağlayıcı proteindir (L-FABP) (Her ve ark., 2003; Mudumana ve ark., 2004).

Karaciğer taslağının büyümesi en çok döllenen sonraki 50. saatten itibaren belirgin hale gelir ve yavru balıklarda tamamen gelişene kadar devam eder (Field ve ark., 2003). Bu aşamalar sırasında, hepatositler çoğalır ve polarize olur ve hepatic damar sisteminin büyümesinin yanı sıra safra sisteminde belirgin bir genişleme vardır. Farklılaşmanın erken aşamalarında, zebra balığı karaciğeri esasen vasküler değildir, ancak döllenen sonraki 55. saatten 72. saate kadarki büyüme, hücre sinyalizasyonunda önemli bir rol oynayan endotel hücrelerinin varlığını gerektirirken, daha sonraki zaman noktalarında doku büyümesinin dolaşım desteği için işlevsel bir damar sistemi gereklidir (Korzh ve ark., 2008). Karaciğer büyümesi döllenen sonraki 60-72. saatler arasında başlar ve karaciğer uygun orantılı büyüklüğüne ulaşana kadar devam eder. Döllenen sonraki 5. günde aşırı büyümenin sonunda, çift loblu, bumerang şeklindeki karaciğer, ön bağırsağın altındaki orta çizgiyi geçen daha büyük bir sol lobdan ve ventral olarak pankreasın başına doğru uzanan daha küçük sağ lobdan oluşur. Zebra balıklarında karaciğer büyümesi üzerine yapılan son araştırmalar, hepatosit büyüme faktörü (HGF) -c-Met yolu gibi memeli karaciğer gelişiminde rol oynadığı bilinen yolların sinyal yollarıyla düzenlendiğini göstermiştir (Latimer ve Jessen, 2008). Karaciğer büyümesini etkileyen yeni faktörler de bildirilmiştir (Cheng ve ark., 2006; Chang ve ark., 2011).

4. ZEBRA BALIKLARINDA KARACİĞER HASTALIKLARININ MODELLENMESİ

Hem doğuştan hem de edinilmiş karaciğer hastalıkları, zebra balıklarında başarılı bir şekilde modellenebilir. En basit hastalık modelleme çalışmaları, embriyo morfogenezindeki kusurlardan kaynaklanan konjenital bozuklukları anlamaya odaklanmıştır. Örneğin, Alagille sendromundaki safra kanalı yetersizliğinin genetik temeli, zebra balıklarında kapsamlı bir şekilde araştırılabilir (Lorent ve ark., 2004). Burada en önemli karaciğer hastalıkları incelenecektir.

4.1. YENİDOĞAN KOLESTAZI

Kolestatik sarılık her 2500 bebekten 1'ini etkiler ve sıklıkla ciddi hepatobilyer ve metabolik disfonksiyonu gösterir (Feldman ve Sokol, 2013). Kolestaz, safra fibrozuna sekonder portal hipertansiyondan kaynaklanan kaşıntı, yetersiz beslenme ve komplikasyonlara bağlı önemli morbidite ve mortaliteye neden olabilir. Neonatal kolestaza neden olan birçok durumdan en yaygın olanları biliyer atrezi (BA) (% 25-35), genetik bozukluklar (% 25), metabolik hastalıklar ve α 1- antitripsin (A1AT) eksikliğidir (% 10) (Balistreri ve Bezerra, 2006).

Zebra balığı kullanan bir çalışmada, BA patogenezi için toksin teorisini desteklemek için güçlü kanıtlar sağlamıştır. Zebra balıklarında

floresan lipit analog tahlilini gerçekleştiren Lorent ve ark. (2015) Avustralya'daki koyun ve inek sürülerinde BA benzeri semptomlara neden olan Dysphania türlerinin ekstraktlarındaki bileşikler taradı. Bu yaklaşım, zebra balığı larvalarında özellikle ekstrahepatik safra kanalını tıkayan yeni bir izoflavonoid olan biliatresonun keşfedilmesine yol açtı. Sonraki bir çalışmada yazarlar, biliatreson ile tedavi edilen larva karaciğerlerinde glutatyon (GSH) metabolizmasına dahil olan genlerin up-regülasyonunu ve biliatreson tedavisi üzerine hepatik GSH'nin tükendiğini gösterdi (Zhao ve ark., 2016). Zebra balıklarında in vivo görüntülemenin gücünden yararlanılarak, endojen GSH redoks durumu, redoks duyarlı bir floresan biyosensör ile değerlendirildi ve ekstrahepatik biliyer hücrelerin, hepatositlerden ve intrahepatik biliyer hücrelerden daha oksitlenmiş bir GSH havuzuna sahip olduğunu ortaya koydu. Biliatreson tedavisi, ekstrahepatik biliyer hücrelerin neden özellikle toksin tarafından hedeflendiğini açıklayabilir. GSH'nin BA'ya katkısını desteklemek için, GSH sentezinin inhibisyonu hem ekstrahepatik hem de intrahepatik safra hücrelerini toksine duyarlı hale getirmiş ve farmakolojik yaklaşımlarla GSH düzeylerini artırarak biliatreson kaynaklı hasarı baskılamıştır. Önemlisi, biliatreson tedavisinin neden olduğu biliyer hücrelerin spesifik hasarının yanı sıra GSH ile biliatreson arasındaki bağlantı da farelerde geçerlidir (Waisbourd-Zinman ve ark., 2016).

Zebra balığı, çocuklarda kalıtsal kolestatik hastalıkları modellemek için de kullanılmıştır. Alagille sendromunda, Notch ligand geni JAGGED1 ve reseptör geni NOTCH2'deki mutasyonlar, safra kanalı yetersizliğine neden olur (Penton ve ark, 2012). Zebra balıklarında Notch sinyal aktivitesinin inhibisyonu ayrıca safra farklılaşmasını ve morfogenezi de baskılar (Lorent ve ark., 2004). Artrogripozis-renal disfonksiyon-kolestaz sendromu (Cullinane ve ark., 2010) ve Kuzey Amerika Kızılderili Çocukluk Çağı Sirozu (Wilkins ve ark., 2013) ile ilgili genlerin yok edilmesi, zebra balıklarında intrahepatik biliyer defektlere yol açar. Progresif ailesel intrahepatik kolestatik (PFIC), esas olarak hepatositlere zarar veren, kalıtsal bir neonatal kolestatik bozukluklar grubudur (Srivastava, 2014). PFIC, kanaliküler taşıyıcılar TP8B1, ABCB11 ve ABCB4'ü ve sıkı bağlantı proteini TJP2'yi kodlayan genlerdeki mutasyonlara bağlı olarak bozulmuş safra sekresyonu ile karakterizedir. Zebra balığı, hepatositlerin apikal tarafında kanaliküller oluşturur ve zebra balığı kanaliküllerinin üst yapısı, memeli benzerlerine çok benzer. Zebra balığı kanaliküler taşıyıcı proteinleri, insan proteinleri ile yüksek (>% 60) homolojiye sahiptir (Annino ve ark., 2006). Abcb11 proteini, memeli karaciğerindeki lokalizasyonuna benzer şekilde, zebra balıklarında kanalikülde saptanır (Sakaguchi ve ark., 2008). Kanaliküler taşıyıcı mutantları oluşturmak ve zebra balıklarında PFIC modellemesinin fizibilitesini keşfetmek ilginç olacaktır.

Koledok kistleri ekstrahepatik safra ağacı ve safra kesesinin malformasyonlarıdır. Klinik olarak sessiz olabilirler, ancak aynı zamanda çocuklukta veya sonrasında obstrüktif kolestaza yol açabilirler ve kolanjiyokarsinom için bir risk faktörüdürler (Singham ve ark., 2009). Ekstrahapatik biliyer atrazi (EHBA)'den farklı olarak, koledok kistin cerrahi olarak düzeltilmesi genellikle devam eden intrahepatik safra hastalığı olmaksızın kolestazı iyileştirmek için yeterlidir. Tümör baskılayıcı gen nf2'deki bir mutasyonun, hepatomegalili zebra balığı larvalarında epitelyal hiperplazili koledok kist benzeri fenotipe neden olduğu bildirilmiştir (Sadler ve ark., 2005).

Mowat-Wilson sendromu (MWS), çinko parmak transkripsiyon faktörü ZFHX1B'deki mutasyonlardan kaynaklanır ve yüz dismorfizmi, mikrosefali, zeka geriliği, Hirschsprung hastalığı ve kalp anomalileri ile karakterizedir (Zweier ve ark., 2002). Sendrom tipik olarak karaciğer hastalığı ile ilişkili olmasa da, MWS'li bir hastada intrahepatik safra kusurları vardı ve zebra balığı zfhx1b'nin morfolino ile susturulması, safra gelişiminde ve fonksiyonunda kusurlara yol açar (Cui ve ark., 2011). Benzer şekilde, zebra balıklarında yapılan çalışmalar, safra gelişiminde vhnf1'in rolünü açıklığa kavuştururken, karaciğer hastalığı tipik olarak gençlerde olgun başlangıçlı diyabete (MODY5) ve ailesel glomerüloktistik böbrek hastalığına neden olan VHNf1'deki insan mutasyonları ile ilişkili değildir (Matthews ve ark., 2004). Bununla birlikte, zebra balığı vhnf1 mutantlarının, insan hastalığı ile uyumlu, belirgin kusurları vardır (Sun ve Hopkins, 2001).

4.2. ALKOLİK KARACİĞER HASTALIĞI

Alkolic karaciğer hastalığı (AKH) aşırı alkol alımından kaynaklanır ve karaciğere bağlı morbidite ve mortalitenin en yaygın nedenlerinden biridir. AKH, hepatik steatoz, steatohepatit, fibroz, siroz ve nihayetinde hepatosellüler karsinomdan ilerler (Louvret ve Mathurin, 2015). Kronik AKH bir yetişkin hastalığıdır ve yıllarca alkolün kötüye kullanımını gerektirir. Zebra balığının kronik AKH'yi modellemek için kullanılıp kullanılmayacağı ikna edici bir şekilde gösterilmemiştir. Yetişkin zebra balıklarının uzun süre % 1 etanol içinde sürekli olarak barındırıldığında steatoz, steatohepatit ve fibroz geliştirdiği gösterilmiştir. Bununla birlikte, bu tür bir tedavi, hayvanın düzgün beslenmesini engelleyerek, karaciğer hasarlarının ne ölçüde doğrudan alkolle indüklendiğini belirlemeyi zorlaştırabilir. Son yıllarda aşırı içme, endişe verici bir küresel sağlık sorunu haline geliyor (Lin ve ark., 2015). Aşırı alkole maruz kalma, karaciğer iltihabına, steatozise, hepatosit ölümüne neden olur ve hepatik yıldız hücrelerinin aktivasyonunu ve fibrojenezini destekler. Bu nedenle, hastalığın birçok yönünü hedef alan terapötik ajanların belirlenmesi çok önemlidir. Alkolün ağızdan verildiği, kemirgen modellerinde yalnızca hepatik steatozu indüklenmiştir ve inflamasyon ve

fibrozun gelişimi ikinci aşama olarak gözlenmiştir (Bukong ve ark., 2016). Zebra balığı larvaları, suya alkol eklenebildiğinden ve öldürücülüğe neden olmadığından akut alkole maruz kalmanın etkilerini incelemek için çok uygundur. Alkol metabolizması için gerekli olan genler ve yollar zebra balıklarında yüksek oranda korunur ve kolayca döllenen 4 gün sonra alkol alır ve metabolize eder (Lassen ve ark., 2005). 4 günlük larvaları sadece 24 saat boyunca % 2 etanole maruz bırakmak steatoz, anjiyogenez, makrofajların toplanması ve hepatik yıldız hücrelerinin aktivasyonunu indüklemek için yeterlidir (Zhang ve ark., 2016). Bu modeli kullanarak, akut AKH karaciğer hasarında hepatik steatozu indüklemek için sterol yanıt elementi bağlayıcı protein (Srebp) yolağının (Passeri ve ark., 2009) ve katlanmamış protein yanıtının (UPR) aktivasyonunun gerekli olduğu gösterilmiştir (Howart ve ark., 2014). Etanol metabolize eden enzimlerin ve oksidatif stresin bloke edilmesi, zebra balığı larvalarında UPR aktivasyonunu ve etanolün neden olduğu steatozu azaltmıştır (Tsedensodnom ve ark., 2013). Üç UPR sensöründen biri olan transkripsiyon faktörü 6'nın (Atf6) etkinleştirilmesi, Srebp aktivitesinden bağımsız olarak hepatik steatoza neden olmak için hem gerekli hem de yeterlidir (Howart ve ark., 2014). Etanole maruz kalan zebra balıklarının steatohepatit, karaciğer fibrozu veya siroz geliştirdiği bildirilmemiştir. Bununla birlikte, zebra balığı hepatoselüler karsinomasını açıklayan bir yayında, 4 günlük larvalarının % 2 etanole maruz kalması, hepatoselüler karsinoma proliferasyon oranında ve hücre sayısında bir artışa ve laminin birikiminin artmasına neden olmuştur (Yin ve ark., 2012). Hepatoselüler karsinoma aktivasyonu, proliferasyonu ve hücre dışı matriks birikimi dahil benzer mekanizmalar, erken evre memeli hepatik fibrozunda tanımlanmıştır (Mormone ve ark., 2011).

4.3. NON-ALKOLİK YAĞLI KARACİĞER HASTALIĞI

Non-Alkolik yağlı karaciğer hastalığı (NAYKH), aşırı alkol tüketimi ile ilişkili olmayan karaciğerde aşırı yağ birikimi ile karakterizedir (Willebrords ve ark., 2015). Aynı zamanda steatoz, steatohepatit, fibroz, siroz ve hepatoselüler karsinom gibi geniş bir hastalık yelpazesine sahiptir. NAYKH, insülin direnci, yağlı diyet, ilaca bağlı karaciğer hasarı ve metabolik sendromlarla yakından ilişkilidir. Artan obezite ve tip II diyabet prevalansı nedeniyle, NAYKH dünya çapında kronik karaciğer hastalığının en hızlı yükselen nedeni haline gelmiştir (Shaker ve ark., 2014). İnsana benzer şekilde zebra balığı, hepatotoksin, açlık ve yüksek miktarda yağ, kolesterol veya fruktoz içeren diyet gibi çevresel tetikleyicilere yanıt olarak hepatik steatoz geliştirir (Sapp ve ark., 2014). Zebra balıklarında ileri genetik tarama, hepatik steatozlu birkaç mutanı tanımlamıştır. Kaz ciğeri (foigr) mutanı, hepatomegali için bir taramada izole edilen yağlı karaciğer hastalığının ilk genetik zebra balığı modelidir. Foigr geni, insandaki 11/TRAPPC11'in

zebra balığı ortologudur. TRAPPC11 işlevinin kaybı, UPR yanıtlarına ve ER stresine neden olarak steatoza katkıda bulunur (DeRossi ve ark., 2016). Thakur ve ark. (2011), bir CDP-diasilgliserol-inositol 3-fosfatidiltransferaz mutantını ve ER stresi ve steatoz ile bağlantılı fosfatidilinositol sentezini bildirmişlerdir. Bir çalışmada, larvaların hepatik steatoz, apoptoz ve lipid peroksidasyonunu indükleyen tiyoasetamid (TAA) ile tedavisi yapılmıştır. TAA ile 12 hafta boyunca sürekli tedavi, hepatik fibroz gelişimine ve hepatoselüler karsinomanın indüksiyonuna yol açmıştır (Rekha ve ark., 2008). TAA kaynaklı steatoz, oksidatif stresi azaltarak en azından kısmen işlev gören taurin uygulamasıyla başarılı bir şekilde tedavi edilmiştir (Hammes ve ark., 2012).

4.4. HEPATİT

Hepatotropik olmayan virüslerin (örneğin, sitomegalovirüs ve EpsteinBarr virüsü) neden olduğu viral hepatite ek olarak en az altı hepatotropik virüs insanlarda akut veya kronik hepatite neden olur. Bunlardan çoğu morbidite ve mortalite, fibroz, karaciğer yetmezliği ve hepatoselüler karsinoma riskine yol açan kronik hepatit B (HBV) veya hepatit C (HCV) enfeksiyonuna bağlıdır. Bu virüslerin zebra balığını enfekte ettiği bilinmemekle birlikte, viral genlerin transgenik ekspresyonu, insanların kronik enfeksiyonunun neden olduğu hastalıkların belirli özelliklerini modellemek için kullanılabilir. Kronik HCV hepatiti genellikle steatoz ve yüksek bir hepatoselüler karsinoma riski ile işaretlenir. TAA ile tedavi edilmiş, vahşi tip zebra balığı 12 haftalık tedavide hepatik steatoz ve hepatoselüler karsinoma geliştirirken, HCV çekirdek proteini için zebra balığı transgeniği iki kat daha hızlı ilerler ve 6 haftalık ilaç tedavisinde hepatoselüler karsinoma geliştirir (Rekha ve ark., 2008). HCV'nin bipartit bir alt replikon modeli, insan HCV ile enfekte olmuş hepatositlerde görülenlere benzer gen ekspresyon değişiklikleri ile birlikte çekirdek RNA ve proteinin amplifikasyonunu göstermiştir (Ding ve ark., 2011). Subreplikon amplifikasyonu, HCV'ye karşı klinik aktiviteye sahip olduğu bilinen antiviral ajanlar olan ribavirin ve oksimatrin ile tedavi yoluyla inhibe edilebilir. HBV X proteininin transgenik aşırı ekspresyonu, hayvanların çoğunda 4 aylıkken hepatik steatoza veya steatohepatite neden olmuş ve sonunda karaciğer dejenerasyonuna ilerlemiştir (Shieh ve ark., 2010). Histolojik değişikliklerle uyumlu olarak, gen ekspresyon çalışmaları, lipogenez, hücresel stres ve apoptoz ile ilgili genlerin indüksiyonunu gösterdi. Kronik viral hepatit, intrahepatik kolanjiyokarsinomun belirli alt tipleri ile de ilişkilendirilmiştir (Sempoux ve ark., 2011). Başka bir çalışma, zebra balıklarında hem HBV X proteininin hem de HCV çekirdek proteininin bitransgenik aşırı ekspresyonunun, 3 aylıkken intrahepatik

kolanjiyokarsinom ve tümörle ilişkili fibrozun TGFβ'ya bağlı gelişimine yol açtığını göstermiştir (Liu ve ark., 2012).

4.5. POLİKİSTİK KARACİĞER HASTALIKLARI

Polikistik karaciğer hastalıkları (PCLD), karaciğer parankimi boyunca sıvı dolu kistlerin progresif oluşumu ile karakterize, safra epitelinin genetik bozukluklarıdır (Everson ve ark., 2004). Karaciğerin, komşu organları sıkıştıran ve işlevlerini bozan muazzam genişlemesine neden olurlar. Hastalarda ayrıca kolanjit, fibroz, siroz ve hatta kanser gelişme riski yüksektir. Polycystin1/PKD1, Polycystin2/PKD2 ve PKHD1 ile ilişkili proteinleri kodlayan genlerdeki mutasyonlar, aynı zamanda polikistik böbrekleri olan PCLD hastalarında bulunmaktadır (Masyuk ve ark., 2009). Sec63 ve prkcsH genlerindeki mutasyonlar, izole edilmiş PCLD'lerden sorumludur. Her iki gen de endoplazmik retikulumda (ER) bulunan ve glikoproteinlerin ER'ye translokasyonunda işlev gören proteinleri kodlar. Zebra balığı genomu, PCLD'de mutasyona uğramış genlerin ortologlarını içerir. Tietz Bogert ve ark. (2013), zebra balıklarında sec63, prkcsH ve pkd1a'nın antisens morfolino oligonükleotidler tarafından yok edilmesinin hepatik kist oluşumuna neden olduğunu göstermiştir. Başka bir çalışmada ise hem prkcsH geninin susturulması hem de aşırı ekspresyonu pronefrik kistlere, anormal vücut eğriliğine ve situs inversusa yol açtığı, ancak hepatik kistlere yol açmadığı bildirilmiştir (Gao ve ark., 2010). Monk ve ark., yüksek oranda korunmuş bir amino asidi değiştireceği tahmin edilen bir yanlış anlamalı mutasyon taşıyan bir sec63 zebra balığı mutantını tanımladı. İlginç bir şekilde, ER stresi ve steatozun yanı sıra, mutant karaciğerde hepatik kistler gelişmedi (Monk ve ark., 2013). Memelilerde duktal plaka malformasyonu, bozulmuş kolanjiyosit polaritesi, kolanjiyositlerden artmış sıvı sekresyonu ve primer siliyadaki kusurlar dahil olmak üzere çeşitli mekanizmaların hepatik kistlere neden olduğu gösterilmiştir (Strazzabosco ve Somlo, 2011). Zebra balıklarında intrahepatik safra kanalı gelişimi, duktal plakanın oluşumunu içermez. İntrahepatik biliyer hücreler, büyük safra kanallarını oluşturanların dışında tipik bir epitel görünümüne sahip değildir. Zebra balığı safra hücrelerinde birincil kirpikler ve sıvı sekresyonu iyi karakterize edilmemiştir (Pham ve ark., 2017). Safra kanalı gelişimi ve kolanjiyosit fizyolojisindeki farklılıklar, zebra balıklarında PCLD ile ilişkili gen fonksiyonunun bozulmasının neden insanlarda görülen kistik fenotipleri tam olarak özetlemediğini açıklayabilir.

4.6. KANSER

Hepatoselüler karsinoma (HCC), dünya çapında en agresif ve ölümcül kanserlerden biridir ve yılda 500.000'den fazla ölüme yol açar (Altekruse ve ark., 2009). Zebra balığı, on yıldan fazla bir süredir kanser

araştırmaları için kullanılmaktadır. Tüm omurgalılar gibi balıklar da kendiliğinden kanser geliştirir. Daha yaşlı yetişkin zebra balığı, HCC, hepatik adenomlar ve kolanjiyokarsinom geliştirir; kanser gelişimi, hepatotropik karsinojenler, tümör baskılayıcıları kodlayan genlerin bozulması, veya onkojenlerin aşırı ekspresyonu ile hızlandırılabilir (Evason ve ark. 2015). Önemlisi, zebra balığı ve insanlardaki karaciğer tümörleri histolojik görünüm ve gen ekspresyonu açısından benzerdir. Çoğu kanserojen, ağırlıklı olarak hepatositler tarafından metabolize edilir. Bu nedenle, karsinojenlere maruz kalan zebra balığı, farelerde gözlemlenene benzer bir zaman çerçevesi olan birkaç ay içinde sıklıkla karaciğer neoplazisi geliştirir. Bir çalışmada 3 haftalık zebra balığı yavrularının dimetilbenzantrasene (DMBA) maruz kalmasıyla, 9 ayda balıkların % 38'inde hepatik neoplazi (yarı karsinom) gelişmesine yol açmıştır (Spitsbergen ve ark., 2000). DMBA ile indüklenen zebra balığı tümörlerinin gen ekspresyon profilleri, insan karaciğer tümörlerinininkilerle ilişkilidir. Bir çalışmada, zebra balığı hepatositlerinde β -katenin'i aşırı ifade eden zebra balığı, β -katenin yoluyla WNT sinyalinin türler arasında karaciğer karsinogeneze giden merkezi bir yol olduğu kavramını doğruladı. Evason ve ark. (2015) β -katenin kaynaklı karaciğer tümörleri oluşturdu ve ilgili yolları belirlemek için kimyasal bir tarama yaptı. β -Katenin aşırı ekspresyonunun, yetişkinlerde HCC'ye, larvalarda büyümüş karaciğerlere neden olduğunu gösterdiler. Kimyasal bir taramada belirteç olarak büyük karaciğer boyutunu kullanarak, Jnk inhibitörlerini ve serotonin geri alım inhibitörlerini (şu anda antidepresanlar olarak kullanılmaktadır), HCC oluşumunu engelleyebilecek iki yeni ilaç sınıfı olarak tanımladılar.

Zebra balığı çalışmaları, kanser biyolojisi araştırmalarına birçok önemli katkı sağlamıştır. Bir DNA metilasyon düzenleyicisi olan UHRF1'in aşırı ekspresyonu, zebra balıklarında HCC'ye neden olur ve agresif insan HCC'lerinde oldukça up-regüle edilir. Bu, epigenetiğin, insan karaciğer tümörlerinde DNA metilasyonunun önemli rolü ile kanıtlandığı üzere, HCC'nin altında yatan anahtar bir faktör olarak önemini vurgular (Revill ve ark., 2013). Bu çalışmalar, zebra balıklarının onkojenlerin işlevlerini incelemek, onkojenik yollar arasında sinerji oluşturmak ve potansiyel terapötik maddeleri test etmek için nasıl kullanılabileceğini göstermektedir.

4.7. SİROZ VE FİBROZİS

Kronik karaciğer hasarı ve iltihaplanma, kollajen birikimine ve fibroza yol açar. Kronik karaciğer hastalığı olan hastalarda yüksek morbidite ve mortaliteden fibroz ve siroz (karaciğer metabolik ve sentetik fonksiyon kaybı) ve portal hipertansiyon ile değişen hemodinamiğin vasküler sonuçları sorumludur. Sirozu önlemek veya tersine çevirmek için etkili tedaviler yoktur ve herhangi bir yeni tedaviyi test etmek için

klinik öncesi hayvan modellerine ihtiyaç vardır. Hücre dışı matrisin birikmesi, hepatik yıldız hücrelerinde yeşil floresan proteini (GFP) eksprese eden transgenik zebra balıklarında incelenebilir. Bu aracı kullanarak araştırmacılar, yıldız hücre aktivasyonunun etanole maruz kaldıktan sonra 24 saat içinde gerçekleştiğini ve etanolün çıkarılmasından sonra en az 3 gün devam ettiğini gösterdi (Yin ve ark., 2012). Başka bir çalışma, etanol maruziyetiyle birlikte hepatositleri tüketmek için genetik bir yaklaşım kullandı ve önemli ölçüde ve sürekli karaciğer hasarı. Araştırmacı, GFP ile işaretlenmiş hepatik yıldız hücrelerinin aktive olduğunu ve insanlarda olduğu gibi fibroz ile ilişkili hücre dışı bileşenleri salgıladığını buldu. Bu yaklaşımın bir sınırlaması, yetişkin zebra balıklarında ne ilerlemiş fibroz ne de siroz gözlenmemiş olmasıdır (Howarth ve ark., 2013). Bunun yerine, akut etanol ile indüklenen karaciğer hastalığındambulunan yıldız hücre aktivitesindeki değişiklikler, yıldız hücre aktivasyonunu modifiye eden ve anti-fibrotik tedaviler geliştiren genleri ve bileşikleri taramak için faydalı bir fenotip olduğunu kanıtlayabilir.

4.8. OBEZİTE

Fazla besin ve yoksunluk koşulları (aşırı beslenme ve açlık), neredeyse tüm organ sistemlerini etkileyen derin metabolik değişikliklere yol açar. Obezite, gelişmiş dünyada önemli bir sağlık sorunu haline geldi ve şu anda obezitenin gelişimini etkileyen genetik ve çevresel faktörleri araştıran çok sayıda araştırma vardır. Karaciğer, ara metabolizmada birincil organdır ve değişen besin maddelerine uyum sağlamada merkezi bir rol oynar. Son zamanlarda, birkaç çalışma, zebra balıklarının, yağ asidi metabolizması ve hepatik steatoz dahil olmak üzere metabolik süreçleri modellemek için iyi bir sistem olabileceğini göstermiştir (Schlegel ve Stainier, 2007). Zebra balıklarında diyetle indüklenen obezite üzerine yapılan bir çalışma, 8 haftalık bir beslenme rejiminde artmış vücut kitle indeksi, hipertrigliseridemi ve hepatik steatoz gösterdi ve gen ekspresyonundaki değişiklikler memeli obezitesinde görülenleri taklit etti (Oka ve ark., 2010). Bu değişiklikler, 2 haftalık bir kalori kısıtlaması veya seçilmiş yiyeceklerin özleri ile yapılan tedavi ile geri döndürülebilmektedir (Tainaka ve ark., 2011). Ayrı bir aşırı besleme modeli, obez insanlarda görülen tepkiye benzer şekilde, aşırı beslenen balıklarda oksijen bağlayıcı proteinlerin (demir iyonu bağlayıcı proteinler dahil) azalmış seviyelerini göstermek için proteomik bir yaklaşım kullanmıştır (Jury ve ark., 2008). 3 haftalık bir açlık modeli, azalmış metabolizma ve artmış glukoneogenez ile tutarlı hepatik gen ekspresyon değişiklikleri gösterdi (Drew ve ark., 2008), ayrı bir açlık / yeniden besleme modeli, memelilerde görülene benzer enerjiye duyarlı sinyal araçları ve transkripsiyon faktörlerinin modülasyonunu gösterdi (Craig ve Moon, 2011). Ek olarak, bir "ilke kanıtı" çalışması, zebra balıklarının, insan

metabolik çalışmaları için kullanılan benzer laboratuvar tekniklerini (NMR, GC/MS ve LC/MS) kullanarak metabolomik profillemeye uygun olduğunu gosterdi (Ong ve ark., 2009). Bu ozellikleri zebra balığı genetiğinin guuyle birleştirmek, karaciğerin metabolizmadaki rolünün daha iyi anlaşılmasına yol açacaktır.

5. SONUÇ

Zebra balığı, karaciğer hastalıklarını incelemek için değerli bir hayvan modeli olarak giderek daha fazla tanınmaktadır, hücre kültürü ve kemirgen model sistemlerini tamamlayıcı niteliktedir. Zebra balığı karaciğer hastalığı modellerinin daha fazla karakterizasyonu, hastalık patogenezinin altında yatan moleküler ve hüresel mekanizmalara yeni bakış açıları getirecektir. Zebra balıklarında yüksek verimli genetik taramalar ve kimyasal taramalar yapmak, yeni terapotik hedefleri ve tedaviyi belirlemek için muazzam bir firsat sunmaktadır.

KAYNAKÇA

- Altekruse, S.F., McGlynn, K.A., Reichman, M.E. (2009), Hepatocellular carcinoma incidence, mortality, and survival trends in the United States from 1975 to 2005, *J Clin Oncol*, 27, 1485-1491.
- Annino, T., Chen, Z.Q., Shulenin, S., Costantino, J., Thomas, L., Lou, H. (2006), Evolution of the vertebrate ABC gene family: analysis of gene birth and death,. *Genomics*, 88(1), 1-11.
- Balistreri, W.F., Bezerra, J.A. (2006), Whatever happened to "neonatal hepatitis"? *Clin Liver Dis*, 10(1), 27-53.
- Boyer, J. L. (2013), Bile formation and secretion, *Compr Physiol*, 3(3), 1035-1078.
- Bukong, T.N., Iracheta-Vellve, A., Gyongyosi, B., Ambade, A., Catalano, D., Kodys, K. (2016), Therapeutic benefits of spleen tyrosine kinase inhibitor administration on binge drinking induced alcoholic liver injury, steatosis, and inflammation in mice, *Alcohol Clin Exp Res*, 40(7), 1524-1530.
- Chang, C., Hu, M., Zhu, Z., Lo, L.J., Chen, J., Peng, J. (2011), Liver-enriched gene 1a and 1b encode novel secretory proteins essential for normal liver development in zebrafish, *PLoS One*, 6, e22910.
- Cheng, D., Morsch, M., Shami, G. J., Chung, R. S., Braet, F. (2020), Observation and characterisation of macrophages in zebrafish liver, *Micron*, 132, 102851.
- Cheng, W., Guo, L., Zhang, Z., Soo, H.M., Wen, C., Wu, W., Peng, J. (2006), HNF factors form a network to regulate liver-enriched genes in zebrafish, *Dev Biol*, 294, 482-496.
- Chu, J., Sadler, K.C. (2009), New School in Liver Development: Lessons from Zebrafish, *Hepatology*, 50 (5), 1656-1663.
- Craig, P.M., Moon, T.W. (2011), Fasted zebrafish mimic genetic and physiological responses in mammals: a model for obesity and diabetes? *Zebrafish*, 8, 109-117.
- Cui, S., Erlichman, J., Russo, P., Haber, B.A., Matthews, R.P. (2011), Intrahepatic biliary anomalies in a patient with Mowat-Wilson syndrome uncover a role for the zinc finger homeobox gene *zfhx1b* in vertebrate biliary development, *J Pediatr Gastroenterol Nutr*, 52, 339-344.
- Cullinane, A.R., Straatman-Iwanowska, A., Zaucker, A., Wakabayashi, Y., Bruce, C.K., Luo, G. (2010), Mutations in VIPAR cause an

arthrogryposis, renal dysfunction and cholestasis syndrome phenotype with defects in epithelial polarization, *Nat Genet*, 42(4), 303–312.

- DeRossi, C., Vacaru, A., Rafiq, R., Cinaroglu, A., Imrie, D., Nayar, S. (2016), Trappc11 is required for protein glycosylation in zebrafish and humans, *Mol Biol Cell*, 27(8), 1220-1234.
- Ding, C.B., Zhang, J.P., Zhao, Y., Peng, Z.G., Song, D.Q., Jiang, J.D. (2011), Zebrafish as a potential model organism for drug test against hepatitis C virus, *PLoS One*, 6: e22921.
- Drew, R.E., Rodnick, K.J., Settles, M., Wacyk, J., Churchill, E., Powell, M.S., Hardy, R.W., Murdoch, G.K., Hill, R.A., Robison, B.D. (2008), Effect of starvation on transcriptomes of brain and liver in adult female zebrafish (*Danio rerio*), *Physiol Genomics*, 35, 283-295.
- Evason, K.J., Francisco, M.T., Juric, V., (2015), Identification of Chemical Inhibitors of beta-Catenin-Driven Liver Tumorigenesis in Zebrafish, *PLoS Genet*, 11, e1005305.
- Everson, G.T., Taylor, M.R., Doctor, R.B. (2004), Polycystic disease of the liver, *Hepatology*, 40(4), 774-782.
- Feldman, A.G., Sokol, R.J. (2013), Neonatal Cholestasis, *Neoreviews*, 14(2), 63-70.
- Field, H.A., Ober, E.A., Roeser, T., Stainier, D.Y. (2003), Formation of the digestive system in zebrafish. I. Liver morphogenesis, *Dev Biol*, 253, 279-290.
- Gao, H., Wang, Y., Wegierski, T., Skouloudaki, K., Putz, M., Fu, X. (2010), PRKCSH/80K-H, the protein mutated in polycystic liver disease, protects polycystin-2/TRPP2 against HERP-mediated degradation, *Hum Mol Genet*, 19(1), 16-24.
- Gebhardt, R., Matz-Soja, M. (2014), Liver zonation: novel aspects of its regulation and its impact on homeostasis, *World J Gastroenterol* 20(26), 8491-8504.
- Hammes, T.O., Pedroso, G.L., Hartmann, C.R., Escobar, T.D., Fracasso, L.B., da Rosa, D.P., Marroni, N.P., Porawski, M., da Silveira, T.R. (2012), The effect of taurine on hepatic steatosis induced by thioacetamide in zebrafish (*Danio rerio*), *Dig Dis Sci*, 57, 675-682.
- Her, G.M., Chiang, C.C., Chen, W.Y., Wu, J.L. (2003), In vivo studies of liver-type fatty acid binding protein (L-FABP) gene expression in

- liver of transgenic zebrafish (*Danio rerio*), *FEBS Lett*, 538: 125-133.
- Howarth, D.L., Lindtner, C., Vacaru, A.M., Sachidanandam, R., Tsedensodnom, O., Vasilkova, T. (2014), Activating transcription factor 6 is necessary and sufficient for alcoholic fatty liver disease in zebrafish, *PLoS Genet*, 10(5), e1004335.
- Howarth, D.L., Yin, C., Yeh, K. (2013), Defining hepatic dysfunction parameters in two models of fatty liver disease in zebrafish larvae, *Zebrafish*, 10, 199-210.
- Jury, D.R., Kaveti, S., Duan, Z.H., Willard, B., Kinter, M., Londraville, R. (2008), Effects of calorie restriction on the zebrafish liver proteome, *Comp Biochem Physiol Part D Genomics Proteomics*, 3, 275-282.
- Korzh, S., Emelyanov, A., Korzh, V. (2001), Developmental analysis of ceruloplasmin gene and liver formation in zebrafish, *Mech Dev*, 103, 137-139.
- Korzh, S., Pan, X., Garcia-Lecea, M., Winata, C.L., Pan, X., Wohland, T., Korzh, V., Gong, Z. (2008), Requirement of vasculogenesis and blood circulation in late stages of liver growth in zebrafish, *BMC Dev Biol*, 8, 84-90.
- Lassen, N., Estey, T., Tanguay, R.L., Pappa, A., Reimers, M.J., Vasiliou, V. (2005), Molecular cloning, baculovirus expression, and tissue distribution of the zebrafish aldehyde dehydrogenase 2, *Drug Metab Dispos*, 33(5), 649-656.
- Latimer, A.J., Jessen, J.R. (2008), Hgf/c-met expression and functional analysis during zebrafish embryogenesis, *Dev Dyn*, 237, 3904-3915.
- Lin, J.N., Chang, L.L., Lai, C.H., Lin, K.J., Lin, M.F., Yang, C.H. (2015), Development of an animal model for alcoholic liver disease in zebrafish, *Zebrafish*, 12(4), 271-280.
- Liu, W., Chen, J.R., Hsu, C.H., Li, Y.H., Chen, Y.M., Lin, C.Y., Huang, S.J., Chang, Z.K., Chen, Y.C., Lin, C.H., Gong, H.Y., Lin, C.C., Kawakami, K., Wu, J.L. (2012), A zebrafish model of intrahepatic cholangiocarcinoma by dual expression of hepatitis B virus X and hepatitis C virus core protein in liver, *Hepatology*, 56, 2268-2276.
- Lorent, K., Gong, W., Koo, K.A., Waisbourd-Zinman, O., Karjoo, S., Zhao, X. (2015), Identification of a plant isoflavonoid that causes biliary atresia, *Sci Transl Med*, 7(286), 267-271.

- Lorent, K., Yeo, S.Y., Oda, T., Chandrasekharappa, S., Chitnis, A., Matthews, R.P. (2004), Inhibition of Jagged-mediated Notch signaling disrupts zebrafish biliary development and generates multi-organ defects compatible with an Alagille syndrome phenocopy, *Development*, 131(22), 5753-5766.
- Louvet, A., Mathurin, P. (2015), Alcoholic liver disease: mechanisms of injury and targeted treatment, *Nat Rev Gastroenterol Hepatol*, 12(4), 231-242.
- Masyuk, T., Masyuk, A., LaRusso, N. (2009), Cholangiociliopathies: genetics, molecular mechanisms and potential therapies, *Curr Opin Gastroenterol*, 25(3), 265-271.
- Matthews, R.P., Lorent, K., Russo, P., Pack, M. (2004), The zebrafish oncut gene *hnf-6* functions in an evolutionarily conserved genetic pathway that regulates vertebrate biliary development, *Dev Biol*, 274, 245-259.
- Monk, K.R., Voas, M.G., Franzini-Armstrong, C., Hakkinen, I.S., Talbot, W.S. (2013), Mutation of *sec63* in zebrafish causes defects in myelinated axons and liver pathology, *Dis Model Mech*, 6(1), 135-145.
- Mormone, E., George, J., Nieto, N. (2011), Molecular pathogenesis of hepatic fibrosis and current therapeutic approaches, *Chem Biol Interact*, 193, 225-231.
- Mudumana, S.P., Wan, H., Singh, M., Korzh, V., Gong, Z. (2004), Expression analyses of zebrafish transferrin, ifabp, and elastaseB mRNAs as differentiation markers for the three major endodermal organs: Liver, intestine, and exocrine pancreas, *Dev Dyn*, 230, 165-173.
- Noel, E.S., Reis, M.D., Arain, Z., Ober, E.A (2010),. Analysis of the Albumin/ alphaFetoprotein/ Afamin Group specific component gene family in the context of zebrafish liver differentiation, *Gene Expr Patterns*, 10, 237-243.
- Oka, T., Nishimura, Y., Zang, L., Hirano, M., Shimada, Y., Wang, Z., Umemoto, N., Kuroyanagi, J., Nishimura, N., Tanaka, T. (2010), Diet-induced obesity in zebrafish shares common pathophysiological pathways with mammalian obesity, *BMC Physiol*, 10, 21-30.
- Ong, E.S., Chor, C.F., Zou, L., Ong, C.N. (2009), A multi-analytical approach for metabolomic profiling of zebrafish (*Danio rerio*) livers, *Mol Biosyst*, 5, 288-298.

- Passeri, M.J., Cinaroglu, A., Gao, C., Sadler, K.C. (2009), Hepatic steatosis in response to acute alcohol exposure in zebrafish requires sterol regulatory element binding protein activation, *Hepatology*, 49(2), 443-452.
- Penton, A.L., Leonard, L.D., Spinner, N.B. (2012), Notch signaling in human development and disease, *Semin Cell Dev Biol*, 23(4),450-457.
- Pham, D.H., Zhang, C., Yin, C. (2017), Using Zebrafish to Model Liver Diseases-Where Do We Stand? *Curr Pathobiol Rep*, 5, 207-221.
- Reiter, J.F., Kikuchi, Y., Stainier, D.Y. (2001), Multiple roles for Gata5 in zebrafish endoderm formation, *Development*, 128, 125-135.
- Rekha, R.D., Amali, A.A., Her, G.M., Yeh, Y.H., Gong, H.Y., Hu, S.Y., Lin, G.H., Wu, J.L.(2008), Thioacetamide accelerates steatohepatitis, cirrhosis and HCC by expressing HCV core protein in transgenic zebrafish *Danio rerio*, *Toxicology*, 243, 11-22.
- Revill, K., Wang, T., Lachenmayer, A., (2013), Genome-wide methylation analysis and epigenetic unmasking identify tumor suppressor genes in hepatocellular carcinoma, *Gastroenterology*, 145, 1424-1435.
- Sadler, K.C., Amsterdam, A., Soroka, C., Boyer, J., Hopkins, N. (2005), A genetic screen in zebrafish identifies the mutants vps18, nf2 and foie gras as models of liver disease, *Development*, 132, 3561-3572.
- Sakaguchi, T.F., Sadler, K.C., Crosnier, C., Stainier, D.Y. (2008). Endothelial signals modulate hepatocyte apicobasal polarization in zebrafish, *Curr Biol*, 18, 1565-1571.
- Sapp, V., Gaffney, L., EauClaire, S.F., Matthews, R.P. (2014), Fructose leads to hepatic steatosis in zebrafish that is reversed by mechanistic target of rapamycin (mTOR) inhibition, *Hepatology*, 60(5), 1581-1592.
- Schlegel, A., Stainier, D.Y. (2007), Lessons from “lower” organisms: What worms, flies, and zebrafish can teach us about human energy metabolism, *PLoS Genet*, 3, e199.
- Sempoux, C., Jibara, G., Ward, S.C., Fan, C., Qin, L., Roayaie, S., Fiel, M.I., Schwartz, M., Thung, S.N. (2011), Intrahepatic cholangiocarcinoma: New insights in pathology, *Semin Liver Dis*, 31, 49-60.

- Shaker, M., Tabbaa, A., Albeldawi, M., Alkhouri, N. (2014), Liver transplantation for nonalcoholic fatty liver disease: new challenges and new opportunities, *World J Gastroenterol*, 20(18), 5320-5330.
- Shieh, Y.S., Chang, Y.S., Hong, J.R., Chen, L.J., Jou, L.K., Hsu, C.C., Her, G.M. (2010), Increase of hepatic fat accumulation by liver specific expression of Hepatitis B virus X protein in zebrafish, *Biochim Biophys Acta*, 1801, 721-730.
- Shin, D., Shin, C.H., Tucker, J., Ober, E.A., Rentzsch, F., Poss, K.D., Hammerschmidt, M., Mullins, M.C., Stainier, D.Y. (2007), Bmp and Fgf signaling are essential for liver specification in zebrafish. *Development*, 134, 2041-2050.
- Singham, J., Yoshida, E.M., Scudamore, C.H. (2009), Choledochal cysts: Part 1 of 3: Classification and pathogenesis, *Can J Surg*, 52, 434-440.
- Si-Tayeb, K., Lemaigre, F.P., Duncan, S.A. (2010), Organogenesis and development of the liver. *Dev Cell*, 18(2), 175-189.
- Spitsbergen, J.M., Tsai, H.W., Reddy, A. (2000), Neoplasia in zebrafish (*Danio rerio*) treated with 7,12- dimethylbenz[a]anthracene by two exposure routes at different developmental stages, *Toxicol Pathol*, 28, 705-715.
- Srivastava, A. (2014), Progressive familial intrahepatic cholestasis, *J Clin Exp Hepatol*, 4(1), 25-36.
- Strazzabosco, M., Somlo, S. (2011), Polycystic liver diseases: congenital disorders of cholangiocyte signaling, *Gastroenterology*, 140(7), 1855–1859.
- Sun, Z., Hopkins, N. (2001), *vhnf1*, the MODY5 and familial GCKD-associated gene, regulates regional specification of the zebrafish gut, pronephros, and hindbrain, *Genes Dev*, 15, 3217-3229.
- Tainaka, T., Shimada, Y., Kuroyanagi, J., Zang, L., Oka, T., Nishimura, Y., Nishimura, N., Tanaka, T. (2011), Transcriptome analysis of anti-fatty liver action by Campari tomato using a zebrafish diet-induced obesity model, *Nutr Metab (Lond)*, 8, 88-95.
- Thakur, P.C., Stuckenholtz, C., Rivera, M.R., Davison, J.M., Yao, J.K., Amsterdam, A. (2011), Lack of de novo phosphatidylinositol synthesis leads to endoplasmic reticulum stress and hepatic steatosis in *cdipt*-deficient zebrafish, *Hepatology*, 54(2), 452-462.

- Tietz Bogert, P.S., Huang, B.Q., Gradilone, S.A., Masyuk, T.V., Moulder, G.L., Ekker, S.C. (2013), The zebrafish as a model to study polycystic liver disease, *Zebrafish*, 10(2), 211-217.
- Tiso, N., Filippi, A., Pauls, S., Bortolussi, M., Argenton, F. (2002), BMP signalling regulates anteroposterior endoderm patterning in zebrafish, *Mech Dev*, 118, 29-37.
- Tsedensodnom, O., Vacaru, A.M., Howarth, D.L., Yin, C., Sadler, K.C. (2013), Ethanol metabolism and oxidative stress are required for unfolded protein response activation and steatosis in zebrafish with alcoholic liver disease, *Dis Model Mech*, 6(5), 1213-1226.
- Waisbourd-Zinman, O., Koh, H., Tsai, S., Lavrut, P.M., Dang, C., Zhao, X. (2016), The toxin bilitresone causes mouse extrahepatic cholangiocyte damage and fibrosis through decreased glutathione and SOX17, *Hepatology*, 64(3), 880–893.
- Wallace, K.N., Pack, M. (2003), Unique and conserved aspects of gut development in zebrafish, *Dev Biol*, 255, 12-29.
- Wilkins, B.J., Lorent, K., Matthews, R.P., Pack, M. (2013), p53-mediated biliary defects caused by knockdown of *cirh1a*, the zebrafish homolog of the gene responsible for North American Indian childhood cirrhosis, *PLoS One*, 8(10), e77670.
- Willebrords, J., Pereira, I.V., Maes, M., Crespo Yanguas, S., Colle, I., Van Den Bossche, B. (2015), Strategies, models and biomarkers in experimental non-alcoholic fatty liver disease research, *Prog Lipid Res*, 59, 106-125.
- Yao, Y., Lin, J., Yang, P., Chen, Q., Chu, X., Gao, C. (2012), Fine structure, enzyme histochemistry, and immunohistochemistry of liver in zebrafish, *Anat Rec (Hoboken)*, 295(4), 567-576.
- Yin, C., Evason, K.J., Maher, J.J., Stainier, D.Y. (2012), The basic helix-loop-helix transcription factor, heart and neural crest derivatives expressed transcript 2, marks hepatic stellate cells in zebrafish: Analysis of stellate cell entry into the developing liver, *Hepatology*, 56, 1958-1970.
- Zhang, C., Ellis, J.L., Yin, C. (2016), Inhibition of vascular endothelial growth factor signaling facilitates liver repair from acute ethanol-induced injury in zebrafish, *Dis Model Mech*, 9(11), 1383-1396.
- Zhao, X., Lorent, K., Wilkins, B.J., Marchione, D.M., Gillespie, K., Waisbourd-Zinman, O. (2016), Glutathione antioxidant pathway

activity and reserve determine toxicity and specificity of the biliary toxin biliatresone in zebrafish, *Hepatology*, 64(3), 894-907.


Zweier, C., Albrecht, B., Mitulla, B., Behrens, R., Beese, M., GillessenKaesbach, G., Rott, H.D., Rauch, A. (2002), Mowat-Wilson syndrome with and without Hirschsprung disease is a distinct, recognizable multiple congenital anomalies-mental retardation syndrome caused by mutations in the zinc finger homeo box 1B gene, *Am J Med Genet*, 108, 177-181.

BÖLÜM III


ISPARTA İLİ BÖRÜLCE TOHUMLARINDA SOYBEAN MOSAIC VIRUS

**Handan Çulal Kılıç¹ & Hüseyin Mert Özdoğan²
Mahmut Can Vural³**


¹(Doç. Dr.),Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, e-mail: handankilic@isparta.edu.tr

 ORCID 0000-0003-4020-9442

²(Ziraat Müh.), Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, e-mail: mert1514@gmail.com

 ORCID 0000-0003-2179-7373

³(Ziraat Müh.), Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi,
e-mail: mahmut-can-fb@hotmail.com

 ORCID 0000-0003-0588-854X

1.GİRİŞ

Dünyada hızla artan nüfusa karşılık; yetersiz ve dengesiz beslenme hala önemli bir sorun olarak kendini göstermektedir. İnsan vücudunun gelişmesi ve zeka seviyesinin yükselmesini sağlayan proteinler bitkisel kaynaklardan hayvansal ürünlerle kıyaslandığında çok daha ucuz bir şekilde sağlanabilmektedir. Ülkemizde kişi başına tüketilen günlük 87 g proteinin 60 g'lık kısmı bitkisel kökenli besin maddelerinden sağlanmaktadır. Bu nedenle bitkisel ürünlerin verimlerinin artırılması çalışmaları hızla artan nüfusun beslenmesi açısından son derece önem taşımaktadır (Öztürk, 1998).

Yüksek oranda protein içeren baklagiller, bitkisel gıda ürünleri arasında oldukça önemli bir yere sahiptirler (Gül, 1996). Taze börülce %80-84 su ve %15-20 kuru madde miktarı içermektedir. Kuru maddesinin önemli bir bölümü karbonhidrat ve proteinden meydana gelir. Börülce tanesinde % 24.8 oranında protein bulunmaktadır. Taze börülce aynı zamanda oldukça yüksek sayılabilecek miktarda C vitamini içermektedir (35 mg/100g) (Şalk ve ark., 2008).

Börülce (*Vigna unguiculata* L.) *Fabaceae* familyası içerisinde yer alan bir kültür bitkisidir. Dünyada 150 börülce türü bulunmaktadır. Türkiye'de yetiştirilen tür; *Vigna unguiculata* L. 'dır (Kısa, 2010). Çeşit olarak ise; akkız, karnıkara, sarıgöbek ve kırmızı börülce yetiştirilmektedir (Özdemir, 2002).

Börülce sebze olarak ve kuru tane olarak insan, yem bitkisi olarak hayvan beslenmesinde kullanılan önemli bir baklagil bitkisidir. Ayrıca toprağı organik madde ve azot bakımından da zenginleştirmektedir (Doğan ve ark., 2011).

Börülce; Afrika, Asya ve Latin Amerika'da çok önemli bir kültür bitkisidir ve yoğun olarak yetiştirilmektedir (Huang ve Bie, 2010). Ülkemizde börülce Ege Bölgesi'nin bir ürünü olarak yer almaktadır. Birinci derecede Isparta, Manisa ve Muğla'da daha sonra Denizli, İzmir, Çanakkale ve Balıkesir'de yetiştiriciliğı yapılmaktadır (Yıldırım, 2018).

Ülkemizde 2018 yılı itibari ile 21. 612 dekar alanda 18.043 ton taze; 14.129 dekar alanda 1511 ton kuru dane üretimi yapılmaktadır. Isparta ilinde ise; 2018 yılı için 192 dekar alanda taze olarak üretim miktarı 96 ton iken; 1500 dekar alanda kuru üretim miktarı 135 tondur (Anonim, 2018). Isparta ili, Akdeniz iklimi ile iç Anadolu karasal iklimi arasındaki geçiş bölgesinde yer almaktadır ve toprak yapısı açısından birçok ürünün yetiştirilebildiğı bir ekolojiye sahiptir.

Gerek taze olarak gerekse yemeklik dane baklagil olarak önemli bir yere sahip olan börülcenin üretimini ve daha fazla verim elde edilmesini engelleyen birçok biyotik ve abiyotik hastalık etmeni bulunmaktadır. Baklagiller, yüksek protein içerikleri nedeniyle hastalık ve zararlılara karşı duyarlı bitkilerdir. Dünyadaki börülce alanlarında üretimi sınırlayan biyotik etmenler arasında fungal, bakteriyel ve viral etmenler önemli yer tutmaktadır. Bunların arasında virüslerin neden olduğı zararlar; enfekteli bitkilerde verim azalması, büyüme yetersizliğı, bu bitkilerden elde edilen ürünlerin düşük kaliteli oluşu olarak sıralanabilmektedir. Virüslerle etkin bir mücadelenin bulunmayışı ve diğer kontrol yöntemlerinin de üreticilerce yeterli düzeyde bilinmeyişi viral enfeksiyonlardan kaynaklanan kayıpların gün geçtikçe artmasına neden olmaktadır (Agrios, 1997).

Börülce üretim alanlarında ekonomik açıdan önemli zararlar meydana getiren virüs hastalıkları; *Fasulye adi mozayik virüsü (Bean common mosaic virus: BCMV)*, *Hıyar mozaik virüsü (Cucumber mosaic virus: CMV)*, *Börülce afitle taşınan mozayik virüs (Cowpea aphid borne mosaic virus: CABMV)*, *Börülce mozayik virüsü (Cowpea mosaic virus: CPMV)*, *Börülce hafif benek virüsü (Cowpea mild mottle virus : CpMMV)*, *Southern fasulye mozayik virüs (Southern bean mosaic virus: SBMV)*, *Soya fasulyesi mozayik virüs (Soybean mosaic virus :SMV)* ve *Yonca mozayik virüsü (Alfalfa mosaic virus: AMV)* olarak belirtilmiştir (Hao ve ark., 2003; Ojuederie ve ark., 2009; Salem ve ark., 2010).

Potyviriidae familyasının *Potyvirus* genusunda yer alan *Soya fasulyesi mozayik virüsü* linear tek sarmal RNA genomu içermektedir ve esnek çubuk şeklinde partikül yapısına sahiptir (Anonymous, 2020). SMV,

tohum ve mekanik inokulasyon ile non-persistent şekilde de afitlerle, taşınmaktadır (Salem, 1982).

Bitkilerde hastalık oluşturan virüsler ile kimyasal bir mücadelenin olmaması sebebiyle virüsleri kontrol altına almak çok zor olmaktadır. Virüs hastalıklarının kontrolünde; virüsten ari tohum kullanımı, enfekteli bitkilerin yok edilmesi, vektör böceklerin izlenmesi ve mücadele programlarının oluşturulması gibi işlemlerin önemi büyüktür. Belirtilen bütün bu yöntemlerle virüsler yeterince kontrol altına alınamamaktadır.

Tohumla taşınan virüslerin kesin ve doğru tanımlarının yapılması; virüslerin neden olduğu ürün kayıplarının azaltılması açısından önemlidir. Özellikle üretim materyali olarak kullanılan tohumların virüsten ari olması, tohumla taşınan virüslerin bilinmesi ve mücadelede gerekli önlemlerin alınması önemlidir (Şevik, 2012).

Ülkemizde börülce tohumlarındaki virüs hastalıklarının belirlenmesi ile ilgili çok az çalışma bulunmaktadır (Yılmaz ve Öztaşlan 1989; Fidan ve Yorgancı, 1990; Paylan ve Erkan, 2013; Çulal-Kılıç ve ark., 2019). Bu çalışmada da, Isparta ili börülce tohumlarında SMV'nin bulunma durumu araştırılmıştır.

2.MATERYAL VE YÖNTEM

Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarla Bitkileri bölümünden temin edilen börülce tohumları (Isparta'nın Aliköy, Büyükgökçeli ve Küçükgökçeli köylerinden ve üretici pazarlarından toplanan tohum örnekleri) bitki büyütme kabininde çimlendirilmiştir. Her bir örnekten yaklaşık 50 adet tohum seçilerek steril toprak-kum-gübre bulunan bardaklara 3-4 adet tohum konularak çimlenmeye bırakılmıştır (Resim 1-2).



Resim 1. Börülce tohum örnekleri



Resim 2. Bitki büyüme kabinlerinde çimlenen börülce tohumları



Resim 3. Çimlenen börülce tohumları

Çimlenen tohumlardan çıkan yapraklar DAS-ELISA çalışmalarında kullanılmak üzere ayrı steril polietilen torbalara konulduktan sonra içlerine gerekli bilgileri kapsayan etiketler yerleştirilmiştir (Resim 3.). Buz kutuları içerisinde laboratuvara getirilen örnekler $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ deki derin dondurucuya konulmuştur. Örnekler $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ deki derin dondurucuda DAS-ELISA testi yapılana kadar saklanmıştır.

Serolojik testler üretici firmalardan temin edilen kitlerin önerdiği şekilde yürütülmüştür. ELISA testlerinde SMV'nin antiserumları kullanılmıştır. Serolojik çalışmalarda SMV-DAS-ELISA (Loewe, Biochemica, Germany) ticari kiti kullanılmıştır.

DAS-ELISA yöntemi aşağıdaki şekilde uygulanmıştır;

-ELISA pleytlerinin kuyucukları kaplama tamponu ile kaplanarak 37 °C'de 4 saat inkubasyona bırakılmıştır. İnkubasyonu takiben pleytler boşaltılıp yıkama tamponu ile 3 kez yıkanmıştır.

-Genel ekstraksiyon tampon solüsyonunda ezilen ve bekletilen örnekler alt alta gelecek şekilde her çukura 200'er µl olarak konulmuş ve + 4 °C'de tüm gece inkubasyona bırakılmıştır.

-İnkubasyondan sonra yıkama tamponu (PBS-Tween Buffer) ile tüm çukurlar 3 kez yıkanmıştır. Örneklerin birbirine karışmaması için pleytler hızlı bir şekilde ters çevrilerek boşaltılmış ve 8-10 katlı kurutma kağıdı üzerine vurularak kuruması sağlanmıştır.

- Konjugat buffer ve konjugatlar sulandırılarak hazırlanmış ve her bir çukura 200 µl ilave edilerek 37 °C'de inkubasyona bırakılmıştır.

-İnkubasyondan sonra tekrar tüm çukurlar yıkama tamponu ile yıkanmış ve 8-10 katlı kurutma kağıdı üzerine vurularak kuruması sağlanmıştır.

-Substrat tamponu (P-nitrophenly phosphate) ile taze olarak hazırlanan substrattan her bir çukura 200 µl konularak oda sıcaklığında inkubasyona bırakılarak renk değişimi gözlenmiştir.

-Sonuçlar 405 nm'de Versamax marka ELISA okuyucusunda pozitif ve negatif kontroller kullanılarak değerlendirilmiştir.

3. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

405 nm dalga boyunda okunan absorbans değerlerine göre sağlıklı kontrol değerinin en az iki katı ve daha yukarı okuma değeri veren örnekler pozitif olarak kabul edilmiştir (Çulal-Kılıç ve ark., 2019). Ayrıca gözlemsel olarak değerlendirildiğinde bu örneklerin bulunduğu çukurlarda sarı renk oluşumunun meydana geldiği görülmüştür.

Isparta ili börülce üretim alanlarından ve üretici pazarlarından temin edilmiş 92 börülce tohum örneğinin DAS-ELISA yöntemine göre 33'ünün (%35.86) SMV ile enfekteli olduğu belirlenmiştir.

Toplanan örneklerdeki SMV'nin enfeksiyon oranı en yüksek Aliköy'de % 62.5 (20 örnek) olarak tespit edilirken, Büyükgökçeli'de % 16.66 (5 örnek) ve Küçükgökçeli'de bu oran % 26.66 (8 örnek) olarak belirlenmiştir.

Farklı ülkelerde börülce tohumlarında bulunan virüslerin belirlenmesine yönelik çok sayıda çalışma bulunmaktadır (Bariana ve ark., 1994; Abdullahi ve ark.,2001; Hao ve ark., 2003; Sidaros ve ark., 2006; Ojuederie ve ark., 2009; Salem ve ark., 2010). Ülkemizde ise börülce tohumlarındaki virüs çalışmaları çok sınırlı sayıdadır.

Yılmaz ve Özasan (1989) Çukurova bölgesinde yaptıkları çalışmada fasulye ve börülce tohumlarında *Börülce afit kökenli mozayik virüsü*'nün varlığını ELISA yöntemi ile saptamışlardır. Fidan ve Yorgancı (1990) ise; Ege bölgesinde yaptıkları çalışmada fasulye, soya fasulyesi, ve börülce tohumlarında sekiz farklı virüsün varlığını araştırmışlar ve tohum örneklerinde SMV, BCMV, CMV, PSbMV ve CABMV olduğunu ortaya koymuşlardır.

Saraçoğlu ve Erkan, (2016) yılında fasulye tohum örneklerinde yaptıkları çalışmada 70 tohum örneğinin RT-PCR ile testlenmesi sonucunda 69'unun, DAS-ELISA yöntemi ile 62'sinin virüsler ile enfekteli olduğu bulunmuştur. Tohum örneklerinde BCMV, BCMNV, CMV ve SMV adlı viral etmenler bulunurken, AMV'ne rastlanmamıştır.

Çulal-Kılıç ve ark. (2019). Antalya ili börülce tohumlarında yaptıkları çalışmada tohum örneklerinde BCMV ve CpMMV etmenlerinin bulunma oranlarını sırasıyla % 20.93 ve % 2.33 olduğunu DAS-ELISA yöntemi ile ortaya koymuşlardır.

Bu çalışma; bölgede ilk kez börülce tohum örneklerinde SMV'nin belirlenmesi bakımından önem arz etmektedir.

KAYNAKLAR

- Abdullahi, I., Ikotun, T., Winter, S., Thottappilly, G. and Atırı, G.I., Investigation on seed transmission of *Cucumber mosaic virus* in cowpea, *African Crop Science Journal*, Vol.9, No.4 (2001), pp.677-684.
- Agrios, G.N., *Plant diseases caused by viruses*, Plant Pathology, (1997), pp.479-556.
- Anonim, Bitkisel Üretim İstatistikleri., (2018). <<http://www.tuik.gov.tr/>> (Erişim tarihi: 20.06.2020).
- Anonymous, (2020). <<http://www.dpvweb.net/dpv/>> (Erişim tarihi: 19.09.2020).
- Bariana, H.S., Shannon, A.L., Chu, P.W.G. and Waterhouse, P.M., Detection of five seedborne legume viruses in one sensitive multiplex polymerase chain reaction test, *Phytopathology*, 84 (1994), pp.1201-1205.
- Çulal-Kılıç, H., Yılan, E. ve Doğutaş, L.S., Antalya ili börülce tohumlarında *Bean common mosaic virus* (BCMV), *Cowpea mild mottle virus* (CpMMV) ve *Cucumber mosaic virus* (CMV)'unun saptanması, Zeugma III. Uluslararası Bilimsel Araştırmalar Kongresi, Gaziantep, 22-24 Kasım (2019), pp.268.
- Doğan, Y., Toğay, N. ve Toğay, Y., Türkiye'de yetiştirilen börülce (*Vigna unguiculata* L. Walp) çeşit ve genotiplerin hidrasyon kapasiteleri, hidrasyon indeksleri ve sert tohum kabuğu oranlarının belirlenmesi üzerine bir araştırma, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, Vol.16, No.1 (2011), pp.1-4.
- Fidan, U. and Yorgancı, U., Investigation on the detection and seed transmission of the virus diseases occurring on pulse crops in Aegean Region. 2. Seed transmission of virus diseases by grower seeds and seeds of artificially infected pulse crops, *Journal of Turkish Phytopathology*, Vol.19, No.1 (1990), pp. 1-5.
- Gül, K., Börülcenin (*Vigna sinensis* (L.) Walp) Tokat- Kazova ekolojik şartlarında adaptasyonu ve uygun ekim zamanının belirlenmesi üzerine bir araştırma, Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, (1996), Tokat.
- Huang, X. and Bie, Z., Cinnamic acid-inhibited ribulose-1.5-bisphosphate carboxylase activity is mediated through decrease spermine and changes in the ratio of polyamines in cowpea. *Journal of Plant Physiology*, 167, (2010), pp.47-53.
- Hao, N.B., Albrechtsen, S.E. and Nicolaisen, M., Detection and identification of the blackeye cowpea mosaic strain of *Bean common mosaic virus* in seeds of *Vigna unguiculata* ssp. from North Vietnam, *Australasian Plant Pathology*, 32, (2003), pp.505-509.
- Kısa, D., Tuz stresinin börülce (*Vigna unguiculata* L.) yağ asiti içeriğine etkisinin araştırılması. Gaziosman paşa Üniversitesi, Fen Bilimleri


- Enstitüsü. Biyoloji Anabilim Dalı. Yüksek Lisans Tezi. (2010), pp. 69
- Ojuederie, O.B., Odu, B.O. and Ilori, C.O., Serological detection of seed borne viruses in cowpea regenerated germplasm using protein A sandwich enzyme linked immunosorbent assay. *African Crop Science Journal*, Vol.17, No.3 (2009), pp.125 – 132.
- Özdemir, S., Yemeklik Baklagiller. Hasad Yayıncılık Ltd. Şti. (2002).
- Öztürk, H., Fasulye hat ve çeşitlerinin verim yeteneklerinin belirlenmesi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (basılmamış), Bursa, (1998).
- Paylan, İ.C. ve Erkan, S., Bazı Sebze tohumlarındaki viral etmenlerin saptanması ve yaygınlık oranlarının belirlenmesi, Ege Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Dergisi, 50(3), (2013), pp.231-240.
- Salem, N.M., Ehlers, J.D., Roberts, P.A. and Ng, J.C.K., Biological and molecular diagnosis of seedborne viruses in cowpea germplasm of geographically diverse sub-Saharan Origins, *Plant Pathology*, 59, (2010), pp.773-784.
- Salem, D.E., Studies on virus disease that affect leguminous plants Screening of 40 soybean cultivars for *Soybean mosaic virus* (SMV) and *Cowpea mosaic virus* (CPMV); Egypt Zagazig University, (Egypt). Faculty of Agriculture. Thesis, (1982), pp.170.
- Saraçoğlu, K. ve Erkan, S., Fasulye tohumlarındaki viral etmenlerin saptanmasında tanı yöntemlerinin duyarlılıklarının incelenmesi, Ege Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Dergisi, Vol.53, No.3 (2016), pp.309-315.
- Sidaros, S.A., El-Kewey, S.A., Khattab, E.A.H. and El-Sharkawy, M.M., Purification, serology and prevalence of *Broad bean stain comovirus* (BBSV) and *Cowpea aphid-borne mosaic potyvirus* (CABMV), *Egyptian Journal of Virology* 3, (2006), pp.71-88.
- Şalk, A., Arın, L., Deveci, M. ve Polat, S., Özel Sebzeçilik. Namık Kemal Üniversitesi Ziraat Fakültesi, Bahçe Bitkileri Bölümü, Tekirdağ, (2008), pp.485.
- Şevik, M.A., Tohum ile taşınan virüsler ve tohum sağlığı., Selçuk Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi. Vol.26, No.3 (2012), pp.75-79.
- Yıldırım, N., Bazı kuru börülce çeşitlerinde (*vigna unguiculata* (L.) bakteri aşılama ve değişik azot dozlarının verim ve verim unsurlarına etkisinin belirlenmesi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, (2018), Diyarbakır.
- Yılmaz M.A. ve Özasan, D., Determination of *Cowpea aphid borne mosaic virus* by enzyme linked immunosorbent assay on cowpea and bean seeds. *Doğa, Türk Tarım ve Ormanlık Dergisi*, Vol.13, No.(3a) (1989), pp.870-873.

BÖLÜM IV

GUSEİNOV'UN BİR BÖLGELİ TOPLAMA TEOREMİNİ VE LÖWDİN- α RADYAL FONKSİYONUNU KULLANARAK BİR ELEKTRONLU ÇOK MERKEZLİ MOLEKÜLER İNTEGRALLERİN SLATER ATOM ORBİTALİ BAZINDA BAŞ KUANTUM SAYISININ TAM VE KEŞİR SAYILI DURUMLARI İÇİN İNCELENMESİ*

Ebru Çopuroğlu¹

¹(Dr.), Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi, e-mail: ebrucopuroglu@gmail.com

 ORCID 0000-0002-4363-5730

1. GİRİŞ

Atom ve molekül fiziğinde Hartree Fock (HF) yönteminin başlıca uygulaması durgun çekirdekle elektronların etkileşim halinde olduğu, sadece Coulomb hamiltoniyeni içeren Coulomb sistemleri üzerine çalışmaları içermektedir. Nükleer fizikte HF metodunun çekirdeğin taban durumu için uygulanması oldukça yenidir. Kısıtlı Hartree-Fock (RHF) teorisi atom ve moleküllerin elektronik yapısını tanımlamada yaygın olarak kullanılır. Kapalı kabuklu sistemler için RHF dalga fonksiyonu spin orbitallerinin antisimetrik çarpımı şeklinde alınabilirken, açık kabuklu sistemler için toplam dalga fonksiyonu Slater determinantların lineer toplamı şeklinde alınır. Bu durumda Roothaan'ın açık kabuklu RHF metodu (Guseinov, 1998b) rastgele açık-kabuk durumlarına genişletilemez. Roothaan'ın kapalı ve açık kabuklu durumlar için geliştirmiş olduğu yaklaşımda özellikle açık kabuklu sistemlerde aşılması zor üç durum vardır:

1. Fock operatörünü ve toplam enerji ifadesini sadece bir-indsli Coulomb ve değiş-tokuş operatörleri ile iki-indsli Coulomb ve değiş-tokuş integrallerini kullanarak tanımlamak mümkün değildir.

2. Genelde, açık kabuklu sistemlerde enerji matrisinde ortaya çıkan köşegen dışı Lagrange çarpanları ε_{ij} 'leri orbitallerin uygun birim dönüşümü ile yok etmek mümkün değildir.

3. Tek bir Fock operatörü ortaya çıkmamaktadır. Tek bir Fock operatörünün oluşturulması sadece hesaplama kolaylığı sağlamaz aynı

*Bu çalışma Doktora tezinden üretilmiştir.

zamanda tüm açık-kapalı kabuklu orbitallerin belirlenmesi için de oldukça önemlidir.

Guseinov'un ileri sürdüğü kısıtlı açık-kabuk HF teorisi (Guseinov, 1998b) bu zorlukları ortadan kaldırmaktadır ve herhangi açık kabuklu bir sistemin tek konfigürasyonunun çok-determinantlı durumu için uygulanabilmektedir. Atomik moleküler ve nükleer sistemlerin açık-kabuklu HF teorisi için Guseinov N parçacıklı birleşik Hamiltonyeni kullanmıştır (Guseinov, 2007) ve

$$\hat{H}^\omega = \sum_{\mu=1}^N \left(-\frac{1}{2m^{\omega-1}} \nabla_\mu^2 - \delta_{\omega 1} \sum_a \frac{Z_a}{r_{a\mu}} \right) + \sum_{\mu=1}^{N-1} \sum_{\nu=\mu+1}^N f^\omega(x_{\mu\nu}) \quad (1.1)$$

şeklinde ifade etmiştir. Burada $f^\omega(x_{\mu\nu})$ elektronlar ($\omega=1$) ve çekirdekler ($\omega=2$) için itici veya çekici etkileşim potansiyellerini göstermektedir. m çekirdeğin kütesidir. Pauli ilkesine uyan parçacıklar (fermionlar) dikkate alınarak dalga fonksiyonlarını antisimetrik Slater determinantları şeklinde alırız. N parçacıklı açık-kabuklu sistem için Slater determinanı aşağıdaki gibi yazılır (Guseinov, 1998a; 1998b):

$$\begin{aligned} U(u_{n_{N-k+1}}(x_{N-k+1}) \dots u_{n_N}(x_N)) &\equiv \\ U(u_{n_1}(x_1)u_{n_2}(x_2) \dots u_{n_{N-k}}(x_{N-k})u_{n_{N-k+1}}(x_{N-k+1}) \dots u_{n_N}(x_N)) &= \\ = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_{n_1}(x_1) & u_{n_2}(x_1) & \dots & u_{n_{N-k}}(x_1) & u_{n_{N-k+1}}(x_1) & \dots & u_{n_N}(x_1) \\ u_{n_1}(x_2) & u_{n_2}(x_2) & \dots & u_{n_{N-k}}(x_2) & u_{n_{N-k+1}}(x_2) & \dots & u_{n_N}(x_2) \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ u_{n_1}(x_N) & u_{n_2}(x_N) & \dots & u_{n_{N-k}}(x_N) & u_{n_{N-k+1}}(x_N) & \dots & u_{n_N}(x_N) \end{vmatrix} \end{aligned} \quad (1.2)$$

burada $n \equiv im_i^{\omega-1} m_s$ ve $x \equiv xyz\kappa^{\omega-1} \sigma$ olup, $u_n(x) \equiv u_i(xyz)v_{m_i}^{\omega-1}(\kappa)u_{m_s}(\sigma)$ terimleri isospin-spin orbitallerini, $u_i(xyz)$, $v_{m_i}(\kappa)$ ve $u_{m_s}(\sigma)$ ise uzaysal, isospin ve spin dalga fonksiyonlarını göstermektedir. Atom ve moleküller için $u_n(x) \equiv u_i(xyz)u_{m_s}(\sigma)$ spin orbitali, isospin-spin orbitalinin $\omega=1$ için

özel durumuna eşittir. Eşitlik 1.2' de ortaya çıkan $(u_{n_1}, u_{n_2}, \dots, u_{n_{N-k}})$ ve $(u_{n_{N-k+1}}, \dots, u_{n_N})$ terimleri kapalı-açık sistemler için ortonormal isospin-spin orbital setidir ve $0 \leq k \leq N$ 'dir. Ayrıca Eşitlik 1.2 şeklindeki düzen için tüm ortonormal ve bağımsız Slater determinantları elde edilebilir. Bu determinant içinde ilk $N-k$ ortonormal ve bağımsız isospin-spin orbitalleri aynıdır (kapalı-kabuk) ve yine aynı şekilde diğer tüm k isospin-spin orbitalleri de farklıdır (açık-kabuk).

Orbitaller ve Slater determinantları ortonormal seti şekillendirir:

$$\int u_i^* u_s dv = \delta_{is} \quad (1.3)$$

$$\sum_k v_{m_i}^*(\kappa) v_{m_i'}(\kappa) = \delta_{m_i m_i'} \quad (1.4)$$

$$\sum_{\sigma} u_{m_s}^*(\sigma) u_{m_s'}(\sigma) = \delta_{m_s m_s'} \quad (1.5)$$

$$\int U^* U' d\tau = \delta_{UU'} \quad (1.6)$$

Uygun uzay, spin ve isospin simetrisine sahip birleşik atomik-moleküler ve nükleer sistemlerin multideterminantlı tek bir konfigürasyon durumu için enerjinin beklenen değeri aşağıdaki gibi yazılır (Guseinov, 2007)

$$E^{\omega} = \omega \left[2 \sum_i^n f_i h_i + \sum_{ijkl}^n (2\omega A_{kl}^{ij} J_{kl}^{ij} - B_{kl}^{ij} K_{kl}^{ij}) \right] \quad (1.7)$$

Burada $n = n_c + n_o$ kapalı (n_c) ve açık (n_o) kabuklu dolu orbitallerin sayısıdır, $1 \leq i, j, k, l \leq n$ ve $\omega = 1, 2$ şeklindedir. f_i ise i . kabuğun kesirli doluluğunu temsil eder ve aşağıdaki gibi yazılır:

$$f_i = \frac{N_i}{N_{0i}} \quad (1.8)$$

N_{0i} ve N_i sayıları sırasıyla i . kabuğun durum sayısını ve parçacık sayısını göstermektedir. Eşitlik 1.7' de ortaya çıkan A_{kl}^{ij} ve B_{kl}^{ij} katsayıları izdüşüm-yansıma katsayılarıdır. Kapalı-kapalı ve kapalı-açık kabuklu sistemlerin etkileşim enerjileri için

$(1 \leq i, j \leq n_c, 1 \leq k, l \leq n \text{ ve } 1 \leq i, j \leq n, 1 \leq k, l \leq n_c)$, A_{kl}^{ij} ve B_{kl}^{ij} izdüşüm-yansıma katsayıları aşağıdaki gibi belirlenir:

$$A_{kl}^{ij} = B_{kl}^{ij} = f_i f_k \delta_{ij} \delta_{kl}. \quad (1.9)$$

Açık-açık kabuk etkileşim enerjileri durumunda

($n_c + 1 \leq i, j \leq n$ ve $n_c + 1 \leq k, l \leq n$) ise, A_{kl}^{ij} ve B_{kl}^{ij} izdüşüm-yansıma katsayılarının belirlenebilmesi için çalışmalar devam etmektedir.

Atomik-moleküler ve nükleer sistemler için Eşitlik 1.7 şeklinde birleşik enerji ifadesini yazabilmek için, (indirgenemez Γ gösterimi altında) $\psi_{M_\Gamma}^\Gamma$ multideterminantlı dalga fonksiyonlarının dejenere toplam ortonormal seti için E^ω enerjinin ortalama beklenen değeri varsayımından gidilerek aşağıdaki eşitlik elde edilmiş olur:

$$E_\Gamma^\omega = \frac{1}{N_\Gamma} \sum_{M_\Gamma} \int \psi_{M_\Gamma}^{\Gamma*} \hat{H} \psi_{M_\Gamma}^\Gamma d\tau \quad (1.10)$$

burada

$$\psi_{M_\Gamma}^\Gamma = \begin{cases} \psi_{M_L M_T M_S}^{LTS} \\ \psi_{M_L M_S}^{LS} \\ \psi_{M_\Lambda M_S}^{AS} \\ \psi_{M_\Gamma M_S}^{\Gamma S} \end{cases}, \quad (1.11)$$

$$N_\Gamma = \begin{cases} (2L+1)(2T+1)(2S+1) & \text{Çekirdek için} \\ (2L+1)(2S+1) & \text{Atom için} \\ (2 - \delta_{\Lambda 0})(2S+1) & \text{Lineer moleküller için} \\ \Gamma_d (2S+1) & \text{Nonlineer moleküller için} \end{cases}$$

şeklinindedir ve yukarıda gösterilen L, T ve S terimleri sırasıyla toplam orbital, isospin ve spin kuantum sayılarıdır.

Eşitlik 1.7' de ortaya çıkan h_i, J_{kl}^{ij} ve K_{kl}^{ij} integralleri sırasıyla aşağıdaki gibidir:

$$h_i = \int u_i^*(\vec{r}_1) \hat{h} u_i(\vec{r}_1) dv_1, \quad (1.12)$$

$$J_{kl}^{ij} = \int u_i^*(\vec{r}_1) \hat{J}_{kl}(\vec{r}_1) u_j(\vec{r}_1) dv_1 = \int u_k^*(\vec{r}_2) \hat{J}_{ij}(\vec{r}_2) u_l(\vec{r}_2) dv_2, \quad (1.13)$$

$$K_{kl}^{ij} = \int u_i^*(\vec{r}_1) \hat{K}_{kl}(\vec{r}_1) u_j(\vec{r}_1) dv_1 = \int u_k^*(\vec{r}_2) \hat{K}_{ij}(\vec{r}_2) u_l(\vec{r}_2) dv_2 \quad (1.14)$$

ve

$$\hat{h} = -\frac{1}{2m^{\omega-1}} \nabla_1^2 - \delta_{\omega 1} \sum_a \frac{Z_a}{r_{a1}}, \quad (1.15)$$

$$\hat{J}_{kl}(\vec{r}_1) \varphi(\vec{r}_1) = \left(\int u_k^*(\vec{r}_2) f(x_{21}) u_l(\vec{r}_2) dv_2 \right) \varphi(\vec{r}_1), \quad (1.16)$$

$$\hat{K}_{kl}(\vec{r}_1) \varphi(\vec{r}_1) = \left(\int u_k^*(\vec{r}_2) f(x_{21}) \varphi(\vec{r}_2) dv_2 \right) u_l(\vec{r}_1). \quad (1.17)$$

şeklinde de gösterilebilir.

Tek determinantlı kapalı-kabuk durumunda $f_i = f_k = 1$ ve $A_{kl}^{ij} = B_{kl}^{ij} = \delta_{ij} \delta_{kl}$ 'dır.

Böylelikle Eşitlik 1.7, h_i, J_{kk}^{ii} ve K_{kk}^{ii} integralleri kullanılarak aşağıdaki gibi yeniden yazılabilir:

$$E^\omega = \omega \left[2 \sum_i^n h_i + \sum_{ik}^n (2\omega J_{kk}^{ii} - K_{kk}^{ii}) \right] \quad (1.18)$$

burada J_{kk}^{ii} ve K_{kk}^{ii} Roothaan'ın kapalı-kabuk HF teorisinin iki-indsisli integralleridir.

E^ω enerji ifadesi için elde edilen Eşitlik 1.7, herhangi sayıda açık kabuk sistemli tek konfigürasyon için geneldir. Atomik moleküler ve nükleer yapı teorilerinde ortaya çıkan orbitaller genelde basit atomik orbitallerin lineer kombinasyonu şeklinde alınır. Buna literatürden bilindiği gibi LCAO yöntemi denir ve aşağıdaki gibi gösterilir (Roothaan, 1951):

$$u_i = \sum_q \chi_q C_{qi}. \quad (1.19)$$

Eşitlik 1.19 dikkate alındığında Hartree-Fock-Roothaan (HFR) denklemleri aşağıdaki şekilde yazılır:

$$\sum_q (\hat{F}_{pq}^i - \varepsilon_i S_{pq}) C_{qi} = 0 \quad (1.20)$$

burada S_{pq} örtme integrali olup \hat{F}_{pq}^i , h_{pq} ve \hat{G}_{pq}^i bir ve iki elektronlu terimlerinden oluşan Fock operatörüdür ve

$$S_{pq} = \int \chi_p^* \chi_q dv, \quad (1.21)$$

$$\hat{F}_{pq}^i = f_i h_{pq} + \hat{G}_{pq}^i, \quad (1.22)$$

$$h_{pq} = \int \chi_p^* \left(-\frac{1}{2m^{\omega-1}} \nabla_1^2 - \delta_{\omega 1} \sum_a \frac{Z_a}{r_{a1}} \right) \chi_q dv_1, \quad (1.23)$$

$$\hat{G}_{pq}^i = \sum_{j,rs} \left(2\omega \hat{a}_{rs}^{ij} I_{rs}^{pq} - \hat{b}_{rs}^{ij} K_{rs}^{pq} \right) \quad (1.24)$$

şeklinde ifade edilir.

Eşitlik 1.24' de ortaya çıkan \hat{a}_{rs}^{ij} ve \hat{b}_{rs}^{ij} izdüşüm-yansıma operatörleri, aşağıdaki gibi doğrudan moleküler orbitallerin lineer kombinasyon katsayıları ile belirlenirler:

$$\hat{a}^{ij} = C \hat{A}^{ij} C^+, \quad (1.25)$$

$$\hat{b}^{ij} = C \hat{B}^{ij} C^+ \quad (1.26)$$

ayrıca \hat{a}^{ij} ve \hat{b}^{ij} operatörleri

$$\hat{a}^{ij} C_{qi} = a^{ij} C_{qj}, \quad (1.27)$$

$$\hat{b}^{ij} C_{qi} = b^{ij} C_{qj} \quad (1.28)$$

şeklinde de gösterilir. Eşitlik 1.24' deki I_{rs}^{pq} ve K_{rs}^{pq} integralleri ise aşağıdaki gibi belirlenir:

$$I_{rs}^{pq} = \iint \chi_p^*(x_1) \chi_r^*(x_2) f(x_{21}) \chi_q(x_1) \chi_s(x_2) dv_1 dv_2, \quad (1.29)$$

$$K_{rs}^{pq} = \iint \chi_p^*(x_1) \chi_r^*(x_2) f(x_{21}) \chi_s(x_1) \chi_q(x_2) dv_1 dv_2. \quad (1.30)$$

Kapalı kabuklu atomik ve moleküler sistemler için ($f_i = f_k = 1$ için) CHFR denklemleri aşağıdaki hale gelir:

$$\sum_q (F_{pq} - \varepsilon_i S_{pq}) C_{qi} = 0 \quad (1.31)$$

burada

$$F_{pq} = h_{pq} + G_{pq} , \quad (1.32)$$

$$G_{pq} = \sum_{rs} \rho_{rs}^* (2I_{rs}^{pq} - K_{rs}^{pq}) , \quad (1.33)$$

$$\rho = CC^+ \quad (1.34)$$

şeklinde dir.

2. MATERYAL METOD

2.1. Guseinov Ψ^α - Ekspansiyel Tipi Orbitaleri (Ψ^α -ETO) ve Bir Bölge li Toplama Teoremler

Ab initio kuantum kimyasında baz seti olarak Gauss tipi atomik orbitaller (GTO) kullanılmaktadır. Diğer yandan daha önce de bahsettiğimiz gibi GTO' lar büyük mesafelerde ve orjinde çekirdeğin fiziksel özelliklerini açıklamada yetersizdir. Böylece hesaplamalarda ekspansiyel tipi orbitalerin (ETO) kullanımı yaygınlaşmıştır çünkü ETO' lar moleküler hesaplamalarda doğru orbital şeklini verir ve büyük mesafelerdeki ekspansiyel davranışa uymaktadır. Ancak çok merkezli moleküler integrallerde ortaya çıkan hesaplama zorlukları nedeniyle ETO' ların kuantum kimyasında kullanımı oldukça kısıtlıdır. Önceki çalışmalarda çok merkezli integrallerin hesaplanması için geliştirilen etkili yöntemlerde ETO' ların kullanımı yaygındır (Jones, 1997; Kennedy ve Zhao, 1999; Magnasco ve ark., 1999; Barnett, 2000; Rico ve ark., 2000; Magnasco ve Rapallo, 2000; Guseinov, 2001). Özellikle bu yöntemlerden en yaygın olanı, ETO' ların tam ortonormal seti cinsinden Slater tipi orbitalerin (STO) baz seti olarak kullanımınıdır. Farklı açılım katsayılarının belirlenmesinde ETO' ların çok sayıda farklı tam ve ortonormal seti kullanılabilir. Bu oldukça önemlidir çünkü seçilen baz set seri açılımının yığılma oranını belirler.

Guseinov (Guseinov, 2002a) çalışmasında ETO' ların tam ortonormal seti için genel analitik bağıntıları kullanarak STO taşınması için farklı açılım katsayılı tek bir formül elde etmiştir. Ele alınan yöntemde STO' ların lineer kombinasyonu dikkate alınmıştır ve elde edilen taşıma formülleri keyfi seçilmiş ETO' lar kullanarak çok merkezli integraller için kullanılmaktadır.

ETO' ların tam ve ortonormal seti bir ekspansiyel olup genelleşmiş Laguerre polinomunun çarpımı şeklinde gösterilebildiği için STO' ların lineer kombinasyonu şeklinde alınabilmektedir. Aslında STO' ları taşımak için geliştirilen açılım formüllerinde ETO setinin kullanılma sebebi de budur. Laguerre polinomlarının her bir çeşidi ETO' lara

gitmektedir (L_{n+l}^{2l+1} , L_{n+l+1}^{2l+2} , L_{n+l+2}^{2l+3} , ...). Genelleşmiş Laguerre polinomları cinsinden yazılabilen ETO' ların tam ve ortonormal seti aşağıdaki şekilde gösterilmektedir (Guseinov, 2002a):

$$\Psi_{nlm}^{\alpha}(\zeta, \vec{r}) = R_{nl}^{\alpha}(\zeta, r) S_{lm}(\theta, \varphi), \quad (2.1.1)$$

$$R_{nl}^{\alpha}(\zeta, \vec{r}) = (-1)^{\alpha} \left[\frac{(2\zeta)^3 (n-l-1)!}{(2n)^{\alpha} [(n+l+1-\alpha)!]^3} \right]^{1/2} \times (2\zeta r)^l e^{-\zeta r} L_{n+l+1-\alpha}^{2l+2-\alpha}(2\zeta r) \quad (2.1.2)$$

burada $\alpha = 1, 0, -1, -2, -3, \dots$ olup öz-sönümlenme kuantum sayısı olarak adlandırılmaktadır. Genelleşmiş Laguerre polinomları aşağıdaki bağıntıyla tanımlanmaktadır:

$$L_q^p(x) = \sum_{i=0}^{q-p} (-1)^{p+i} \frac{(q!)^2}{i!(p+i)!(q-p-i)!} x^i. \quad (2.1.3)$$

Eşitlik 2.1.1' deki S_{lm} fonksiyonları bilindiği gibi normalleşmiş kompleks ($S_{lm} \equiv Y_{lm}$) veya gerçek küresel küresel harmoniklerdir. Eşitlik 2.1.1' in fonksiyon notasyonundan dolayı Ψ^{α} -eksponansiyel tipi orbitaler (Ψ^{α} -ETO) şeklinde adlandırılmaktadır. α ' nın aldığı değerlere göre Ψ^{α} -ETO tam ortonormal sete dönüşmektedir. Ψ^{α} -ETO' lar, $(n'/\zeta r)^{\alpha}$ ağırlık fonksiyonu için de ortonormaldir:

$$\int \Psi_{nlm}^{\alpha*}(\zeta, \vec{r}) \left(\frac{n'}{\zeta r} \right)^{\alpha} \Psi_{n'l'm'}^{\alpha}(\zeta, \vec{r}) dV = \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{mm'}. \quad (2.1.4)$$

Eşitlik 2.1.3' de tanımlanan genelleşmiş Laguerre polinomlarını $x = 2\zeta r$ üssü şeklinde göstererek elde edilen, Ψ^{α} -ETO' ların STO' lara dönüşüm ifadesi aşağıdaki gibidir:

$$\Psi_{nlm}^{\alpha}(\zeta, \vec{r}) = \sum_{n'=l+1}^n \omega_{nn'}^{\alpha l} \chi_{n'lm}^{\alpha}(\zeta, \vec{r}) \quad (2.1.5)$$

ve ayrıca

$$\chi_{nlm}^{\alpha}(\zeta, \vec{r}) = \sum_{n'=l+1}^n \bar{\omega}_{nn'}^{\alpha l} \Psi_{n'lm}^{\alpha}(\zeta, \vec{r}) \quad (2.1.6)$$

şeklinde. Burada $\omega_{nm'}^{\alpha l}$ ve $\bar{\omega}_{nm'}^{\alpha l}$ katsayıları

$$\omega_{nm'}^{\alpha l} = (-1)^{n'-l-1} \times \left[\frac{(n'+l+1)!}{(2n)^\alpha (n'+l+1-\alpha)!} F_{n'+l+1-\alpha}(n+l+1-\alpha) \right]^{1/2} \times F_{n'-l-1}(n-l-1) F_{n'-l-1}(2n') \quad (2.1.7)$$

$$\bar{\omega}_{nm'}^{\alpha l} = (-1)^{n'-l-1} \times \left[\frac{(2n')^\alpha (n+l+1-\alpha)! F_{n'+l+1-\alpha}(n+l+1-\alpha) F_{n'-l-1}(n-l-1)}{(n+l+1)! F_{n-l-1}(2n)} \right]^{1/2} \quad (2.1.8)$$

şeklinde belirlenmektedir. Böylelikle herhangi bir Ψ^α -ETO' u STO' ların lineer toplamı şeklinde gösterebileceğimiz açıkça görülmektedir ve tabii ki tersi de geçerlidir. Eşitlik 2.1.6' daki $\chi_{nlm}(\zeta, \vec{r})$ ' ler normalleşmiş STO' lardır ve

$$\chi_{nlm}(\zeta, \vec{r}) = R_n(\zeta, r) S_{lm}(\theta, \varphi) \quad (2.1.9)$$

ifadesiyle gösterilir. Burada

$$R_n(\zeta, r) = (2\zeta)^{n+1/2} [(2n)!]^{-1/2} r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (2.1.10)$$

şeklinde. Eşitlik 2.1.7 ve Eşitlik 2.1.8' de ortaya çıkan katsayılar iyi bilinen binomial katsayılarıdır ve $F_s(n) = n!/[s!(n-s)!]$ şeklinde gösterilmektedir. Eğer hesaplamalarda negatif faktöriyeler ortaya çıkarsa yani $n < n'$ ise $\omega_{nm'}^{\alpha l} = \bar{\omega}_{nm'}^{\alpha l} = 0$ ' dir. Ayrıca $\omega_{nm'}^{\alpha l} = \bar{\omega}_{nm'}^{\alpha l} = \delta_{nm'}$ durumunda $\chi_{nlm} \equiv \Psi_{nlm}^\alpha$ olur yani STO' lar Ψ^α -ETO'lara eşit olur.

Çok elektronlu moleküler integralleri oluşturmak için, STO' ların taşınma formülleri için açılım elde edilmesi gerekmektedir. Bu amaç doğrultusunda (Guseinov, 2002b) çalışmasında Guseinov STO' ları farklı merkezli Ψ^α -ETO' lar cinsinden göstererek taşıma formüllerini oluşturmuştur:

$$\chi_{nlm}(\zeta, \vec{r}_a) = \sum_{n'=1}^{\infty} \sum_{l'=0}^{n'-1} \sum_{m'=-l'}^{l'} M_{nlm, n'l'm'}^{\alpha*}(\zeta, \zeta'; \vec{R}) \Psi_{n'l'm'}^\alpha(\zeta', \vec{r}_b) \quad (2.1.11)$$

burada $\vec{R} = \vec{R}_{ab}$ ' dir ve

$$M_{nlm, n'l'm'}^\alpha(\zeta, \zeta'; \vec{R}) = \int \chi_{nlm}^*(\zeta, \vec{r}_a) \left(\frac{n'}{\zeta' r_b} \right)^\alpha \Psi_{n'l'm'}^\alpha(\zeta', \vec{r}_b) dV. \quad (2.1.12)$$

Burada Ψ^α -ETO' lar için Eşitlik 2.1.4 şeklinde gösterilen ortonormallik bağıntısı dikkate alınmıştır. Eşitlik 2.1.11' in sağ tarafındaki ifadeyi STO' lar cinsinden yazacak olursak aşağıdaki formülü elde etmiş oluruz:

$$\chi_{nlm}(\zeta, \vec{r}_a) = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n'=1}^N \sum_{l'=0}^{n'-1} \sum_{m'=-l'}^{l'} M_{nlm, n'l'm'}^{\alpha*}(\zeta, \zeta'; \vec{R}) \Psi_{n'l'm'}^\alpha(\zeta', \vec{r}_b) \quad (2.1.13)$$

yukarıda Eşitlik 2.1.6 ve diğer bilinen katsayılar dikkate alınırsa

$$\chi_{nlm}(\zeta, \vec{r}_a) = \sum_{n'=1}^N \sum_{l'=0}^{n'-1} \sum_{m'=-l'}^{l'} \left(\sum_{n''=n'}^N \omega_{n''n'}^{\alpha l'} M_{nlm, n''l'm'}^{\alpha*}(\zeta, \zeta'; \vec{R}) \right) \chi_{n'l'm'}(\zeta', \vec{r}_b) \quad (2.1.14)$$

elde edilir. Böylelikle, yeni bir orjinde tanımlı STO' lar cinsinden STO' ların açılımı tanımlanmış olmaktadır:

$$\chi_{nlm}(\zeta, \vec{r}_a) = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n'=1}^N \sum_{l'=0}^{n'-1} \sum_{m'=-l'}^{l'} V_{nlm, n'l'm'}^{\alpha N*}(\zeta, \zeta'; \vec{R}) \chi_{n'l'm'}(\zeta', \vec{r}_b). \quad (2.1.15)$$

Yukarıda tanımlanan $V^{\alpha N}$ açılım katsayıları taşıma katsayıları olarak da bilinmektedir ve aşağıdaki gibi gösterilir:

$$V_{nlm, n'l'm'}^{\alpha N}(\zeta, \zeta'; \vec{R}) = \sum_{n''=l'+1}^N \Omega_{n''n'}^{\alpha l'}(N) S_{nlm, n''-l'm'}(\zeta, \zeta'; \vec{R}) \quad (2.1.16)$$

burada

$$\Omega_{n\kappa}^{\alpha l}(N) = \left[\frac{[2(k-\alpha)]!}{(2\kappa)!} \right]^{\frac{1}{2}} \sum_{n'=\max(n, \kappa)}^N (2n')^\alpha \omega_{n'n}^{\alpha l} \omega_{n'\kappa}^{\alpha l} \quad (2.1.17)$$

şekindedir. Eşitlik 2.1.16' da geçen $S_{nlm, n'l'm'}$ ifadesi örtme integrali olup normalleşmiş STO' lar arasındaki örtmeyi göstermektedir ve

$$S_{nlm, n'l'm'}(\zeta, \zeta'; \vec{R}) = \int \chi_{nlm}^*(\zeta, \vec{r}_a) \chi_{n'l'm'}(\zeta', \vec{r}_b) dV \quad (2.1.18)$$

şeklinde ifade edilir. Yani STO' ların taşıma formülünde ortaya çıkan taşıma katsayıları STO' ların örtme integrali cinsinden tanımlanmaktadır.

Örneğin STO' ların bir merkezli açılımı durumunda ($\vec{R} = 0$), $V^{\alpha N}$ taşıma katsayısı aşağıdaki ifadeye dönüşür:

$$V_{nlm, n'l'm'}^{\alpha N}(\zeta, \zeta'; 0) = V_{nl, n'l}^{\alpha N}(t) \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (2.1.19)$$

burada $t = (\zeta - \zeta') / (\zeta + \zeta')$ ve

$$V_{nl,n'l}^{\alpha N}(t) = \sum_{n'=l+1}^N \frac{(n+n''-\alpha)!}{[(2n)![2(n''-\alpha)]!^{1/2}} \Omega_{n''}^{\alpha l}(N)(1+t)^{n+1/2} \times (1-t)^{n''-\alpha+1/2} \quad (2.1.20)$$

şeklinde dir. Eşitlik 2.1.19' u Eşitlik 2.1.15' de dikkate alırsak, STO' ların bir merkezli açılım formülü STO' lar cinsinden elde edilmiş olur ve aşağıdaki gibi gösterilir:

$$\chi_{nlm}(\zeta, \vec{r}) = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n'=l+1}^N V_{nl,n'l}^{\alpha N}(t) \chi_{n'lm}(\zeta', \vec{r}) \quad (2.1.21)$$

burada $\vec{r} = \vec{r}_a = \vec{r}_b$ ' dir ve ayrıca $t = 0$ durumu dikkate alındığında bir merkezli açılım katsayısı $V^{\alpha N}$ Kronecker sembolüne dönüşmektedir:

$$V_{nl,n'l}^{\alpha N}(0) = \sum_{n'=l+1}^N \frac{(n+n''-\alpha)!}{[(2n)![2(n''-\alpha)]!^{1/2}} \Omega_{n''}^{\alpha l}(N) = \delta_{m'} \delta_{Nn} . \quad (2.1.22)$$

Guseinov bir merkezli açılım formülü Eşitlik 2.1.21, aynı zamanda $R_{nl}^{\alpha}(\zeta, r)$ radyal fonksiyon kullanılarak da türetilmektedir.

2.2. Guseinov Çok Merkezli Yük Yoğunluğu Formülü

Fiziğin ve kimyanın birçok dalında, özellikle nükleer fizik, kuantum kimyası, katıhal fiziği gibi alanlarda, atom ve moleküllerin bazı özelliklerinin teorik olarak doğru tahmini oldukça önemlidir. Bu problemi çözebilmek için öncelikle moleküler yapı hesabında ortaya çıkan bir elektronlu çok merkezli integrallerin hesaplanması gerekmektedir. Bu amaç doğrultusunda bir elektronlu çok merkezli integralleri hesaplayabilmek için Guseinov çalışmalarında STO' lar cinsinden bir ve iki merkezli yük yoğunluğu için genel analitik ifade elde etmiştir (Guseinov, 2002b).

Guseinov iki merkezli yük yoğunluğu formülü STO' lar cinsinden genel şekilde aşağıdaki gibi gösterilmektedir:

$$\rho_{pp'}(\zeta, \vec{r}_g; \zeta', \vec{r}_h) = \chi_p(\zeta, \vec{r}_g) \chi_{p'}^*(\zeta', \vec{r}_h) \quad (2.2.1)$$

burada STO' lar için taşıma formüllerini (Guseinov, 2007a) kullanarak ve iki STO çarpımı için geliştirilen açılım katsayıları (Guseinov, 1970) yardımıyla üç merkezli durum (g, h ve a) aşağıdaki şekilde elde edilir:

$$\rho_{pp'}(\zeta, \bar{r}_g; \zeta', \bar{r}_h) = \frac{1}{(4\pi)^{1/2}} \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu=0}^{k-1} \sum_{\sigma=-\nu}^{\nu} . \quad (2.2.2)$$

$$W_{pp'q}^{\alpha N}(\zeta, \zeta', z; \bar{R}_{hg}, \bar{R}_{ga}) \chi_q(z, \bar{r}_a)$$

Eşitlik 2.2.2' de ortaya çıkan $W_{pp'q}^{\alpha N}(\zeta, \zeta', z; \bar{R}_{hg}, \bar{R}_{ga})$ yük yoğunluğu açılım katsayıları aşağıdaki gibi gösterilmektedir:

$$W_{pp'q}^{\alpha N}(\zeta, \zeta', z; \bar{R}_{hg}, \bar{R}_{ga}) = (4\pi)^{1/2} \sum_{\mu'=v+1}^{\mu} \Omega_{\mu\mu'}^{\alpha\nu}(N) \times \int \rho_{pp'}(\zeta, \bar{r}_g; \zeta', \bar{r}_h) \chi_{\mu'v\sigma}^*(z, \bar{r}_a) dV \quad (2.2.3)$$

burada $z = \zeta + \zeta'$, $q \equiv k\mu\nu$ ' dir. \bar{R}_{hg} ve \bar{R}_{ga} ise (h, g) ve (g, a) merkezleri arasındaki yarıçap vektörleridir. Yukarıda ifade edilen üç merkezli durum için yük yoğunluğu açılım katsayısını, Eşitlik 2.1.16 şeklinde gösterilen $V^{\alpha N}$ STO' lar için taşıma katsayıları ve $W^{\alpha N}$ yük yoğunluğu açılım katsayılarının bir ve iki merkezli durumu için elde edilen formülleri kullanılarak aşağıdaki şekilde yazılabilmektedir (Guseinov, 2007a):

$$W_{pp'q}^{\alpha N}(\zeta, \zeta', z; \bar{R}_{hg}, \bar{R}_{ga}) = \sum_{\mu'=1}^{N'} \sum_{\nu'=0}^{\mu'-1} \sum_{\sigma'=-\nu'}^{\nu'} V_{p'q'}^{*\alpha N'}(\zeta', \zeta'; \bar{R}_{hg}) \times W_{pq'q}^{\alpha N}(\zeta, \zeta'; z; 0, \bar{R}_{ga}) \quad (2.2.4)$$

burada $q' \equiv \mu' \nu' \sigma'$, $q'' \equiv \mu'' \nu'' \sigma''$ ($\mu'' = n + \mu' - 1$) şeklindedir. Ayrıca $W_{pp'q}^{\alpha N}$ bir ve iki merkezli yük yoğunluğu açılım katsayıları için genel ifade elde edilebilmesi için Eşitlik 2.2.4' de ortonormallik bağıntısı dikkate alınmalıdır.

($R_{hg} \rightarrow 0, R_{ga} \rightarrow 0$), ($R_{hg} \rightarrow 0, R_{ga} \neq 0$) ve ($R_{hg} \neq 0, R_{ga} \rightarrow 0$) durumları için veya bu durumlara karşılık gelen bir ve iki merkezli yük yoğunluğu açılım katsayılarını $W_{pp'q}^{\alpha N}(\zeta, \zeta', z; 0, 0)$, $W_{pp'q}^{\alpha N}(\zeta, \zeta', z; 0, \bar{R}_{ga})$ ve $W_{pp'q}^{\alpha N}(\zeta, \zeta', z; \bar{R}_{hg}, 0)$ şeklinde aşağıdaki gibi gösterebilmekteyiz (Guseinov, 2002b):

$$W_{pp'q}^{\alpha N}(\zeta, \zeta', z; 0, 0) = \delta_{N\mu} \delta_{\mu, n+n'-1} W_{pq'q}(\zeta, \zeta'; z) \quad (2.2.5)$$

burada $q \equiv \mu\nu\sigma$,

$$W_{pp'q}^{\alpha N}(\zeta, \zeta', z; 0, \vec{R}_{ga}) = \sum_{\nu'=0}^{\mu'-1} \sum_{\sigma'=-\nu'}^{\nu'} V_{pp'q'}(\zeta', \zeta', z) \mathcal{W}_{q'q'}^{\alpha N}(z, z; \vec{R}_{ga}) \quad (2.2.6)$$

burada $q \equiv \mu\nu\sigma, q' \equiv \mu'\nu'\sigma' (\mu' = n + n' - 1)$,

$$W_{pp'q}^{\alpha N}(\zeta, \zeta', z; \vec{R}_{hg}, 0) = \sum_{\nu'=0}^{\mu'-1} \sum_{\sigma'=-\nu'}^{\nu'} V_{pp'q'}(\zeta', \zeta', z) \mathcal{W}_{q'q'}^{*\alpha N}(\zeta, \zeta'; \vec{R}_{hg}) \quad (2.2.7)$$

burada ise $q \equiv k\nu\sigma, q' \equiv \mu'\nu'\sigma' (k = n + \mu - 1)$ ' dir. Eşitlik 2.2.5 ve Eşitlik 2.2.7 denklemlerinde ortaya çıkan $W_{nlm, n'l'm', \mu\nu\sigma}(\zeta, \zeta'; z) \equiv W_{pp'q}(\zeta, \zeta'; z)$ açılım katsayıları aşağıdaki bağıntıyla gösterilmektedir:

$$W_{nlm, n'l'm', \mu\nu\sigma}(\zeta, \zeta'; z) = \frac{z^{3/2}}{2^\mu} \frac{F_{n'}(\mu)}{n} \left[\frac{2\nu+1}{2} \frac{F_\mu(2\mu)}{F_n(2n)F_{n'}(2n')} \right]^{1/2} \times (1+t)^{n+1/2} (1-t)^{n'+1/2} C^{|\sigma|} (lm, l'm') A_{mm'}^\sigma \delta_{\mu, n+n'-1} \quad (2.2.8)$$

burada $t = (\zeta - \zeta') / (\zeta + \zeta')$ ' dir ve

$$A_{mm'}^\sigma = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}} (2 - |\eta_{mm'}^{m-m'}|)^{1/2} \delta_{\sigma, \varepsilon|m-m'|} + \frac{1}{\sqrt{2}} \eta_{mm'}^{m+m'} \delta_{\sigma, \varepsilon|m+m'|} & \text{reel STO} \\ \delta_{\sigma, m-m'} & \text{kompleks STO} \end{cases} \quad (2.2.9)$$

şekindedir. Eşitlik 2.2.8' de ortaya çıkan $C^{|\sigma|}$ katsayıları iyi bilinen Gaunt katsayılarıdır ve (Condon ve Shortley, 1970; Guseinov, 1995b) çalışmalarında ayrıntılı olarak incelenmiştir.

Bir elektronlu çok merkezli integrallerin fiziğin ve kimyanın birçok dalında ortaya çıkan elektronik yapı hesaplamalarında önemli yere sahip olduğundan bahsetmiştik. Sözü edilen bir elektronlu çok merkezli integraller genel haliyle

$$I_{p_1 p_1 \tau}^{acb}(\zeta_1, \zeta_1', \eta) = \int \chi_{p_1}^*(\zeta_1, \vec{r}_{a1}) \chi_{p_1}(\zeta_1, \vec{r}_{c1}) f_\varepsilon(\eta, \vec{r}_{b1}) dV_1, \quad (2.2.10)$$

şeklinde gösterilir ve burada ortaya çıkan değişkenler $p_1 \equiv n_1 l_1 m_1, p_1' \equiv n_1' l_1' m_1', \tau \equiv uvs, \vec{r}_{g1} = \vec{r}_1 - \vec{R}_g (g \equiv a, b, c)$ ve

$dV_1 = dx_1 dy_2 dz_1$ şeklindedir.

Eşitlik 2.2.10' da, Guseinov bir ve iki merkezli yük yoğunluğu formüllerini dikkate alacak olursak, bir elektronlu çok merkezli integrallerini açılım katsayıları cinsinden aşağıdaki gibi elde etmiş oluruz (Guseinov, 2002b):

üç merkezli integraller:

$$I_{nlm,n'l'm',\mu\nu\sigma}^{aca}(\zeta,\zeta',\eta) = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu=0}^{\mu-1} \sum_{\sigma=-\nu}^{\nu} W_{nlm,n'l'm',\mu\nu\sigma}^{\alpha N}(\zeta,\zeta',z;\vec{R}_{ca},0) \times J_{\mu\nu\sigma,\mu\nu\sigma}^{ab}(z,\eta), \quad (2.2.11)$$

iki merkezli integraller:

$$I_{nlm,n'l'm',\mu\nu\sigma}^{aab}(\zeta,\zeta',\eta) = \sum_{\nu=|l-l'|}^{l+l'} \sum_{\sigma=-\nu}^{\nu} W_{nlm,n'l'm',\mu\nu\sigma}^{\alpha N}(\zeta,\zeta',z) \times J_{\mu\nu\sigma,\mu\nu\sigma}^{ab}(z,\eta), \quad (2.2.12)$$

$$I_{nlm,n'l'm',\mu\nu\sigma}^{aab}(\zeta,\zeta',\eta) = \sum_{\nu=|l-l'|}^{l+l'} \sum_{\sigma=-\nu}^{\nu} W_{nlm,n'l'm',\mu\nu\sigma}^{\alpha N}(\zeta,\zeta',z) \times J_{\mu\nu\sigma,\mu\nu\sigma}^{ab}(z,\eta), \quad (2.2.13)$$

$$I_{nlm,n'l'm',\mu\nu\sigma}^{aaa}(\zeta,\zeta',\eta) = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{\mu=\nu+1}^N W_{nlm,n'l'm',\mu\nu\sigma}^{\alpha N}(\zeta,\zeta',z;\vec{R}_{ca},0) \times J_{\mu\nu,\mu\nu}^{aa}(z,\eta), \quad (2.2.14)$$

bir merkezli integraller:

$$I_{nlm,n'l'm',\mu\nu\sigma}^{aaa}(\zeta,\zeta',\eta) = W_{nlm,n'l'm',\mu\nu\sigma}^{\alpha N}(\zeta,\zeta',z;\vec{R}_{ca},0) \times J_{\mu\nu,\mu\nu}^{aa}(z,\eta). \quad (2.2.15)$$

Yukarıda elde edilen formüllerde ortaya çıkan $J_{\mu\nu\sigma,\mu\nu\sigma}^{ab}(z,\eta)$ ve $J_{\mu\nu,\mu\nu}^{ab}(z,\eta)$ integrallerinin tam ifadesi (Guseinov, 2002b) çalışmasında ayrıntılı olarak gösterilmiştir.

Elde edilen formüllerden de görüldüğü gibi bir elektronlu çok merkezli integrallerin hesaplanabilmesi için tek ihtiyacımız olan kuantum numaraları, STO' lar için perdeleme sabitler ve koordinat bilgileridir. Ayrıca bir elektronlu çok merkezli integralleri hepsi $W_{pp'q}^{\alpha N}(\zeta,\zeta',z;\vec{R}_{hg},\vec{R}_{ga})$ yük yoğunlu açılım katsayısını içermektedir ki bu katsayı tümü için bir kez hesaplanabilir. Böylelikle büyük ölçekli kuantum mekaniksel hesaplamalarda ortaya çıkan bir yığın hesaplama

zorluğu aradan kalkmış olur. Eşitlik 2.2.11' den Eşitlik 2.2.15' e kadar olan tüm formüller sonsuz terimli toplamlar içermektedir. Bu serilerin yığılması da ayrıntılı olarak (Guseinov ve Mamedov, 2000; Guseinov, 1988) çalışmalarında incelenmiştir ve yığılmaların oldukça iyi olduğu görülmüştür. Böylelikle Guseinov tarafından bir elektronlu çok merkezli integraller için genel analitik ifadeler türetilmiştir.

3. BULGULAR

3.1. Löwdin- α Radyal Fonksiyonu İçin Binomial Katsayıları Yardımıyla Daha Hızlı ve Hassas Hesaplama Yöntemi ve Basit Nükleer Etkileşim İntegraline Uygulanması

İyi bilindiği gibi moleküllerin elektronik yapı hesabında Löwdin- α radyal fonksiyonunun kullanımı oldukça önemli rol oynamaktadır. Literatürde örtme integralini STO' lar cinsinden hesaplayabilmek için geliştirilmiş farklı Löwdin- α fonksiyonu yaklaşımları bulunmaktadır. (Löwdin, 1956; Jones, 1980; 1992; 1997; Jain ve ark., 2004; Sharma, 1976; 1968; Suzuki, 1984; Duff, 1971; Mamedov ve Çopuroğlu, 2009). Ayrıca Löwdin- α radyal fonksiyonları yeni merkezli seri açılım formülleri temeline dayalı çok merkezli etkileşim integrallerinin hesaplanmasında özellikle de büyük kuantum sayılı durumlarda örtme integralini STO' lar cinsinden hesaplamada temel öneme sahiptir.

STO' ların açılım formülleri yardımıyla moleküler integralleri Löwdin- α radyal fonksiyonu cinsinden analitik olarak hesaplayabiliriz çünkü Löwdin- α radyal fonksiyonu $C_r^{nl\lambda}(i, j)$ katsayılarına indirgenmektedir (Jones, 1980; Jain ve ark., 2004; Mamedov ve Çopuroğlu, 2009). Bu yüzden $C_r^{nl\lambda}(i, j)$ katsayıları için güvenilir bir formül türetmek oldukça önemlidir. Bu katsayıları hesaplayabilmek için türetilen analitik formüller literatürde mevcuttur (Duff, 1971; Sharma, 1968). Özellikle (Mamedov ve Çopuroğlu, 2011a) çalışmasında, $C_r^{nl\lambda}(i, j)$ katsayıları Sharma' nın analitik formülü ve Jones' un polinom metodu (Jain ve ark., 2004) kullanılarak genelleştirilmiştir. Elde edilen formülde binomial katsayıları yardımıyla daha hızlı ve hassas sonuç elde edilmiştir. Şimdi kısaca yapılan işlemlere göz atalım.

STO' lar Löwdin- α radyal fonksiyonu kullanılarak aşağıdaki genel şekliyle gösterilmektedir (Jones, 1980; 1992; 1997; Jain ve ark., 2004):

$$\begin{aligned} \chi_{nlm}(\zeta, \vec{r}) &= \frac{(2\zeta)^{n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n)!}\zeta^{n-1}} \left[\frac{(2l+1)(l+m)!}{4\pi(l-m)!} \right]^{1/2} \\ &\times \sum_{l'=m}^{\infty} \left[\frac{4\pi(l'+m)!}{(2l'+1)(l'-m)!} \right]^{1/2} (-1)^m \alpha_{l'}^{nlm}(\zeta a, \zeta r) S_{l'm}(\theta, \varphi), \end{aligned} \quad (3.1.1)$$

burada

$$\begin{aligned} \alpha_{l'}^{nlm}(\zeta a, \zeta r) &= \frac{(2l'+1)(l'-m)!}{2(l'+m)!} \sum_{i=0}^{n+l+l'} \sum_{j=0}^{n+l'} C_{l'}^{nlm}(i, j) \\ &\times H_{ij}(\zeta a)^{i-l'-1} (\zeta r)^{j-l'-1} \end{aligned} \quad (3.1.2)$$

ve

$$H_{ij} = \begin{cases} e^{-\zeta a} \left[(-1)^j e^{\zeta r} - e^{-\zeta r} \right], & r < a \\ e^{-\zeta r} \left[(-1)^i e^{\zeta a} - e^{-\zeta a} \right], & r > a \end{cases} \quad (3.1.3)$$

şeklinindedir. Ayrıca Eşitlik 3.1.1' de ortaya çıkan $S_{lm}(\theta, \varphi)$ bildiğimiz kompleks veya gerçek küresel harmoniklerdir. Eşitlik 3.1.2' de ortaya çıkan $C_{l'}^{nl\lambda}(i, j)$ katsayıları için etkili hesaplama metotlarından birini Sharma geliştirmiştir ve aşağıdaki şekliyle literatüre sunmuştur (Duff, 1971; Sharma, 1968):

$$\begin{aligned} C_{l'}^{nl\lambda}(i, j) &= \frac{(l-\frac{1}{2})!(l'-\frac{1}{2})!}{(l+\lambda)!(l'-\lambda)!} \\ &\times \sum_{K=0}^{\min\{[i/2], l+l'\}} \sum_{k=0}^{\min\{[j/2], l+l'-K\}} \frac{(n+l+2l'-2K-2k)!}{(i-2K)!(j-2k)!} b_{l+l'-K-kk}(l\lambda \setminus l') \end{aligned} \quad (3.1.4)$$

burada

$$\begin{aligned}
b_{kk}(l\lambda \setminus l') = & \\
& \frac{(l-\lambda)!(l+\lambda)!(l'-\lambda)!(l'+\lambda)!(l-K-\frac{1}{2})!(l'-k-\frac{1}{2})!}{(l+l'-K-k)!(l-\frac{1}{2})!K!(l'-\frac{1}{2})!k!} \\
& \times \sum_{s=0}^{l-\lambda} \frac{(-l+K+k+s-\frac{1}{2})!}{s!(l-\lambda-s)!(l'-l+s)!(-l+s-\frac{1}{2})!(l+\lambda-s)!}
\end{aligned} \tag{3.1.5}$$

şeklinde ifade edilmektedir. Ayrıca Jones de $C_r^{nl\lambda}(i, j)$ katsayıları için etkili bir hesaplama yöntemi ileri sürmüştür (Jain ve ark., 2004) ve aşağıdaki gibi ifade etmiştir:

$$\begin{aligned}
& \sum_{i=0} \sum_{j=0} C_r^{nlm}(i, j) a^i r^j = \\
& \sum_{p=0}^{[(l+m)/2]} \sum_{q=0}^{l+m-2p} \sum_{v=0}^{l+m-2p-q} \sum_{p'=0}^{[(l'-m)/2]} \sum_{q'=0}^{l'-m-2p'} \sum_{v'=0}^{l'-m-2p'-q'} \sum_{k=0}^t \sum_{k'=0}^{t-k} \\
& \times \frac{a^x r^y (-1)^{v+q'+p+p'+l} (2l-2p)!(2l'-2p')!}{4^{l+l'+p-p'} (l-p)!p!p'!q!q'!v!v'!(l+m-2p-q-v)!} \\
& \times \frac{(n-l+2p+2q+2q')!}{(l'-p')!(l'-m-2p'-q'-v')!k'!(n-l+2p+2q+2q'-k-k')!}
\end{aligned} \tag{3.1.6}$$

Eşitlik 3.1.6' da ortaya çıkan terimler $x = n+l+2l'-2p'-2v'-2v-k-k'$, $y = 2p'+2v+2v'+k'$ ve $t = n-l+2p+2q+2q'$ şeklinde gösterilmektedir.

Eşitlik 3.1.4' den elde edilen hesaplama sonuçları i ve j ' nin bazı değerleri için tam uyum içerisinde değildir. Jones' un polinom yöntemi kullanarak elde ettiği Eşitlik 3.1.6 formülü i ve j ' nin her değeri için doğru sonuçlar vermektedir. Bu nedenle Mamedov ve Çopuroğlu, (2011a) Jones' un polinom yöntemini kullanarak, Sharma' nın analitik formülünü i ve j ' nin her değeri için genelleştirmişlerdir. Ayrıca binomial katsayıları cinsinden Sharma' nın analitik formülü Eşitlik 3.1.4 için yeni formül elde edilmiştir. Böylece Sharma' nın $C_r^{nl\lambda}(i, j)$ katsayıları için elde ettiği analitik formül yeniden ifade edilmiştir (Mamedov ve Çopuroğlu, 2011a):

$$C_{l'}^{nl\lambda}(i, j) = \begin{cases} (n+l+2l'-i-j)! \sum_{\mu=0}^{\min\{i/2, l+l'\}} \sum_{\nu=0}^{\min\{j/2, l+l'-\mu\}} F_{j-2\nu}(n+l+2l'-2\nu-i) \\ \times F_{i-2\mu}(n+l+2l'-2\mu-2\nu) B_{\mu\nu}^{l'\lambda} & i+j \leq n+l-\lambda+2l' \\ 0 & i+j > n+l-\lambda+2l' \end{cases} \quad (3.1.7)$$

Yukarıda ortaya çıkan $B_{\mu\nu}^{l'\lambda}$ katsayıları Eşitlik 3.1.5 formülünün binomial katsayıları kullanılarak elde edilen yeni gösterimidir ve aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$B_{\mu\nu}^{l'\lambda} = F_{\mu}(\mu+\nu-l'-\frac{1}{2})(\nu-l'-1/2)!(l'-\nu-1/2)! \\ \times \sum_{s=0}^{l-\lambda} F_s(l-\lambda)F_{l+\lambda-s}(l'+\lambda)F_{l+l'-\mu-\nu}(l'-\mu+s-\frac{1}{2}) \\ \times F_{\nu}(s-l+\nu-1/2) \quad (3.1.8)$$

Eşitlik 4.1.7 ve Eşitlik 3.1.8' de ortaya çıkan $F_m(n)$ katsayıları iyi bilinen binomial katsayılarıdır ve

$$F_m(n) = \begin{cases} \frac{n!}{m!(n-m)!} & 0 \leq m \leq n \\ 0 & m < 0 \text{ ve } m > n \end{cases} \quad (3.1.9)$$

şeklinde gösterilir. Daha hızlı hesaplama imkânı sağlamak için binomial katsayılarını çağırma formülü oluşturulmuştur ve aşağıdaki gibi tanımlanır (Guseinov ve ark., 2009; Guseinov, 1995b):

$$F_m(n) = \left(\frac{n+1}{m} - 1 \right) F_{m-1}(n). \quad (3.1.10)$$

Ayrıca bilgisayar hafızasına kaydetme ve çağırma işlemi için hesaplanan binomial katsayılarının sahip olacağı pozisyonlar aşağıdaki ifadeyle belirlenmektedir (Guseinov ve ark., 2009):

$$F(m, n) = \frac{n(n+1)}{2} + m + 1. \quad (3.1.11)$$

Eşitlik 3.1.4, Eşitlik 3.1.5 ve Eşitlik 3.1.8' de ortaya çıkan $(p-1/2)!$ formundaki faktöriyelli ifadeler aşağıdaki şekilde gösterilmektedir

$$(p-1/2)! = \begin{cases} (p-1/2)(p-3/2)...1/2 & p \text{ pozitif} \\ 1/[(-1)^{-p}(-p-1/2)!] & p \text{ negatif} \end{cases} \quad (3.1.12)$$

Burada p bir tamsayıdır ve $(-1/2)! \equiv 1$ olduğu düşünülürse

$$(p-1/2)!(-p-1/2)! = (-1)^p \quad (3.1.13)$$

formunu alır. Eşitlik 3.1.7 ve Eşitlik 3.1.8' den görüldüğü gibi $C_r^{nlm}(i, j)$ ve $B_{\mu\nu}^{l'\lambda}$ katsayıları binomial katsayıları cinsinden ifade edilmiştir. Yeni algoritma sayesinde hesaplama kolaylığı ve hızı kazanılmıştır ki bu atomik ve moleküler yapı hesabı için oldukça önemli bir gelişmedir. Aşağıdaki formül kullanılarak Eşitlik 3.1.7' e uygulama olarak basit nükleer etkileşim integrali STO' lar cinsinden hesaplanmıştır (Mamedov ve Çopuroğlu, 2009).

$$J_{nlm}(\zeta, \bar{R}) = 2^n \sqrt{\frac{2\pi}{\zeta(2n)!}} \sum_{i=0}^{n+l} \sum_{j=0}^n j! C_0^{nl0}(i, j) \\ \times \left[\sum_{k=0}^j \frac{1}{(j-k)!} (R\zeta)^{i+j-l-k-1} \left((-1)^i - (-1)^{j-k-1} \right) \right. \\ \left. - 2e^{-\zeta R} (R\zeta)^{i-l-1} \right] S_{lm}(\theta, \varphi). \quad (3.1.14)$$

Elde edilen formülün Mathematica 7.0 programlama dilinde programı yapılmıştır. Basit nükleer etkileşim integrali için elde edilen sonuçlar literatürden alınan sonuçlarla kıyaslanarak etkinliği ve hızı ölçülmüştür. Çizelge 1' den de görüldüğü gibi yeni yaklaşım ile çok merkezli moleküler integrallerin STO'lar cinsinden hesaplanmasında literatürle uyumlu alternatif analitik bir ifade elde edilmiştir.

Çizelge 1. Basit nükleer etkileşim integrali için elde edilen sonuçlar (Mamedov ve Çopuroğlu, 2011a)

n	l	m	ζ	R	θ	φ	Eşitlik 3.1.4 kullanılarak	CPU time	Eşitlik 3.1.7 kullanılarak	CPU time
3	2	1	2.5	1.6	120	60	0.12120979305	0.016	0.12120979305	0.
4	2	0	0.5	0.6	150	60	0.00799934486	0.047	0.00799934486	0.031
4	3	2	5.5	3.6	120	60	0.00172848868	0.031	0.001728488688	0.016
5	4	3	5.5	3.6	120	60	-0.002720616007	0.093	-0.002720616007	0.045
6	5	3	5.5	3.3	128	50	0.003618644296	0.188	0.003618644296	0.078
10	9	8	3.5	2.3	115	75	0.017759299209	1.482	0.017759299209	0.655
20	15	10	5.5	4.3	15	75	7.4935367791E-6	20.842	7.4935367791E-6	9.984
30	20	10	5.5	4.4	150	60	-0.004639725474	103.615	-0.004639725474	55.833

3.2. Guseinov Bir Merkezli Açılım Formülü ve Löwdin- α Radyal Fonksiyonu Kullanarak İki Merkezli Örtme İntegralinin Kesir Kuantum Sayılı Durumu İçin Hesaplanması

Daha önce de bahsettiğimiz gibi HFR yaklaşımında ortaya çıkan atomik ve moleküler integrallerin hesaplanmasında baz fonksiyonu olarak GTO ve STO' lar kullanılmaktadır. Fakat bu baz fonksiyonları ortogonal olmadığı için HFR yaklaşımında baz fonksiyonu olarak, Guseinov tarafından geliştirilen Ψ^α -ETO' lar kullanılmaktadır (Guseinov, 2002a; Guseinov ve Mamedov, 2008). Ayrıca Guseinov Q_{ns}^q yardımcı fonksiyonları ile tam sayılı ve kesir sayılı STO' lar cinsinden örtme integrali için genel analitik ifade elde edilmiştir (Guseinov ve Mamedov, 2002c). Daha önce bir elektronlu iki merkezli moleküler integrallerin STO' lar bazında tam sayılı n kuantum sayılı durumu için formülleri Guseinov tarafından sunulmuştur (Guseinov, 1985; Mamedov ve Koç, 2009).

Önceki çalışmalardan farklı olarak iki merkezli örtme integralinin n kuantum sayısının kesir durumu için Guseinov' un geliştirdiği bir merkezli açılım formülü ve Löwdin- α radyal fonksiyonu kullanılarak analitik bir ifade elde edilmiştir (Mamedov ve Çopuroğlu, 2011b). İki merkezli örtme integralinin STO' lar bazında kuantum sayısının kesir durumu için hesaplanması, özellikle HFR denklemlerini oluşturmada doğru moleküler yapı bilgisini vermektedir.

Kuantum sayısının kesir durumu için STO' lar (NISTO) cinsinden iki merkezli örtme integralini oluşturmak için yapılan genel yaklaşımda amaç, kesir sayılı durum için elde edilen NISTO' ları tamsayı durum için kullanılan ISTO' lar cinsinden ifade edebilmektir. Guseinov bir merkezli ayrılış formülü sayesinde NISTO' lar STO' lar cinsinden ifade etmek mümkün olmuştur (Guseinov, 2002b; Guseinov ve Mamedov, 2004):

$$\chi_{n^*lm}(\zeta, \vec{r}) = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n'=l+1}^N V_{n^*,n'}^{\alpha N} \chi_{n'lm}(\zeta, \vec{r}) \quad (3.2.1)$$

burada $\alpha = 1, 0, -1, -2, \dots$, n^* kuantum sayısının kesir durumu için $\chi_{n^*lm}(\zeta, \vec{r})$ NISTO' ları ve n ise kuantum sayısının tam sayılı durumu için $\chi_{n'lm}(\zeta, \vec{r})$ ISTO' ları göstermektedir. Eşitlik 3.2.1' de ortaya çıkan açılım katsayıları $V^{\alpha N}$ ile NISTO ve ISTO' lar aşağıdaki şekilde gösterilmektedir:

$$\chi_{n^*lm}(\zeta, \vec{r}) = (2\zeta)^{n^* + \frac{1}{2}} \left[\Gamma(2n^* + 1) \right]^{\frac{1}{2}} r^{n^*-1} e^{-\zeta r} S_{lm}(\theta, \varphi), \quad (3.2.2)$$

$$\chi_{nlm}(\zeta, \vec{r}) = (2\zeta)^{n+\frac{1}{2}} [(2n)!]^{-\frac{1}{2}} r^{n-1} e^{-\zeta r} S_{lm}(\theta, \varphi), \quad (3.2.3)$$

$$V_{n^*l, n'l}^{\alpha N} = \sum_{n^*=l+1}^N \Omega_{n^*n^*}^{\alpha l}(N) \frac{\Gamma(n^* + n'' - \alpha + 1)}{[\Gamma(2n^* + 1)\Gamma(2n'' - 2\alpha + 1)]^{1/2}}, \quad (3.2.4)$$

$$\Omega_{n\kappa}^{\alpha l}(N) = \left[\frac{[2(k-\alpha)]!}{(2\kappa)!} \right]^{\frac{1}{2}} \sum_{n'=\max(n, \kappa)}^N (2n')^\alpha \omega_{n'n}^{\alpha l} \omega_{n'\kappa}^{\alpha l}, \quad (3.2.5)$$

$$\omega_{m'l}^{\alpha l} = (-1)^{n'-l-1} \left[\frac{(n'+l+1)!}{(2n)^\alpha (n'+l+1-\alpha)!} F_{n'+l+1-\alpha}(n+l+1-\alpha) \right]^{1/2} \times F_{n'-l-1}(n-l-1) F_{n'-l-1}(2n') \quad (3.2.6)$$

Moleküler koordinat sisteminde iki merkezli örtme integralinin NISTO' lar cinsinden ifadesi

$$S_{n^*lm, n^*l'm'}(\zeta, \zeta'; \vec{R}) = \int \chi_{n^*lm}(\zeta, \vec{r}_a) \chi_{n^*l'm'}(\zeta', \vec{r}_b) dV \quad (3.2.7)$$

şeklinindedir. Eşitlik 3.2.1'i Eşitlik 3.2.7' de kullanarak iki merkezli örtme integralini NISTO' lar cinsinden elde etmiş oluruz (Guseinov ve Mamedov, 2008):

$$S_{n^*lm, n^*l'm'}(\zeta, \zeta'; \vec{R}) = \lim_{N, N' \rightarrow \infty} \sum_{n^*=l+1}^N \sum_{n^*=l'+1}^{N'} V_{n^*l, n'l}^{\alpha N} V_{n^*l', n'l'}^{\alpha N'} S_{n^*lm, n^*l'm'}(\zeta, \zeta'; \vec{R}), \quad (3.2.8)$$

burada $\vec{R} = \vec{R}_{ab}$ ve

$$S_{nlm, n'l'm'}(\zeta, \zeta'; \vec{R}) = \int \chi_{nlm}(\zeta, \vec{r}_a) \chi_{n'l'm'}(\zeta', \vec{r}_b) dV \quad (3.2.9)$$

şeklinindedir. Moleküler koordinat sisteminde ISTO' lar cinsinden iki merkezli örtme integralini yazabilmek için aşağıdaki formül kullanılır (Guseinov, 1985):

$$S_{nlm, n'l'm'}(\zeta, \zeta'; \vec{R}) = \sum_{\lambda=0}^{\min(l, l')} T_{lm, l'm'}^{*\lambda}(\theta, \varphi) S_{nl\lambda, n'l'\lambda}(\zeta, \zeta'; R). \quad (3.2.10)$$

Burada $T_{lm, l'm'}^{*\lambda}(\theta, \varphi)$ ve $S_{nl\lambda, n'l'\lambda}(\zeta, \zeta'; R)$ ifadeleri sırasıyla Guseinov dönme açısal katsayısı ve ISTO' lar cinsinden örtme integralidir (Guseinov, 1995b; Guseinov ve Mamedov, 2007). $T_{lm, l'm'}^{*\lambda}(\theta, \varphi)$ Guseinov dönme açısal katsayısının, Clebsch-Gordan katsayısı ve küresel harmonikler cinsinden ifadesi aşağıdaki gibidir (Mamedov ve Koç, 2009).

Gerçek küresel harmonikler için;

$$T_{lm,l'm'}^{\lambda}(\theta,\phi) = \frac{2}{1+\delta_{\lambda 0}} \sum_{L=|l-l'|}^{l+l'} (2) C_{m,-m',m-m'}^{ll'L} C_{\lambda,-\lambda,0}^{ll'L} \times \left(\frac{4\pi}{2L+1} \right)^{\frac{1}{2}} Y_{L,m-m'}(\theta,\phi) \quad (3.2.11)$$

kompleks küresel harmonikler için

$$T_{lm,l'm'}^{\lambda}(\theta,\varphi) = \frac{2(-1)^{\gamma+\gamma'}}{(1+\delta_{\lambda 0})[(1+\delta_{m 0})(1+\delta_{m' 0})]^{\frac{1}{2}}} \times \sum_{i=-1}^1 (2) \sum_{L=|l-l'|}^{l+l'} (2) (\mathcal{E}_{m 0})^{\delta_{i,\epsilon_m m'}} C_{i\gamma,\gamma',i\gamma+\gamma'}^{ll'L} C_{\lambda,-\lambda,0}^{ll'L} \times \left[\frac{2\pi(1+\delta_{M_i 0})}{2L+1} \right]^{\frac{1}{2}} S_{LM_i}(\theta,\phi) \quad (3.2.12)$$

şeklinde tanımlanmaktadır (Mamedov ve Koç, 2009). Yukarıda ortaya çıkan $C_{mm'M}^{ll'L}$ ile $Y_{LM}(\theta,\phi)$ ve $S_{LM}(\theta,\phi)$ ifadeleri sırasıyla Clebsch-Gordan katsayısı, gerçek ve kompleks küresel harmoniklerdir ve (Condon ve Shortley, 1970; Mamedov ve Koç, 2009) çalışmalarında ayrıntılı olarak incelenmiştir.

Bilindiği gibi $S_{nl\lambda,n'l'\lambda}(\zeta,\zeta';R)$ örtme integralinin hesaplanması için Löwdin- α radyal fonksiyonu kullanılmaktadır (Löwdin, 1956; Jones, 1980; 1992; 1997; Jain ve ark., 2004; Sharma, 1976; 1968; Suzuki, 1984; Duff, 1971; Mamedov ve Çopuroğlu, 2009):

$$S_{nl\lambda,n'l'\lambda}(\zeta,\zeta';R) = N_{nl,n'l'\lambda} (-1)^{l'+\lambda} \left(\frac{\zeta}{\zeta'} \right)^{n+1/2} \sum_{i=0}^{n'+l'+1} \sum_{j=0}^{n'+l} (n-l+j)! C_i^{n'l'\lambda}(i,j) (\zeta'R)^{n-2l-l'+i+j} \times \left[e^{-\zeta'R} \left(\frac{(-1)^j}{(R(\zeta-\zeta'))^{n-l+j+1}} - \frac{1}{(R(\zeta+\zeta'))^{n-l+j+1}} \right) + e^{-\zeta'R} \sum_{k=0}^{n-l+j} \frac{1}{(n-l+j-k)!} \left(\frac{(-1)^i}{(R(\zeta+\zeta'))^{k+1}} - \frac{(-1)^j}{(R(\zeta-\zeta'))^{k+1}} \right) \right], \quad (3.2.13)$$

burada

$$N_{nl,n'l'\lambda} = (-1)^\lambda 2^{n'+n} \left(\frac{(2l+1)(2l'+1)(l'+\lambda)!(l-\lambda)!}{(2n)!(2n')!(l+\lambda)!(l'-\lambda)!} \right)^{1/2} \quad (3.2.14)$$

şeklindedir. Eşitlik 3.2.13' de ortaya çıkan $C_r^{nl\lambda}(i, j)$ katsayısı Sharma'nın analitik formülü olup, bir önceki bölümde bahsettiğimiz Eşitlik 3.1.7 ile hesaplanabilmektedir.

Böylelikle moleküler koordinat sisteminde iki merkezli örtme integralinin kesir kuantum sayılı durumu için NISTO' lar cinsinden analitik ifadesi, Guseinov bir merkezli açılım formülü ve Löwdin- α radyal fonksiyonu kullanılarak elde edilmiştir (Mamedov ve Çopuroğlu, 2011b). Oluşturulan analitik ifade için Mathematica 7.0 programlama dilinde programı yapılmış ve elde edilen hesaplama sonuçları literatürle kıyaslanmıştır. Çizelge 2 ve Çizelge 3' den de görüldüğü gibi α ' nın farklı değerleri ve n ' nin tam ve kesir sayılı değerleri için elde edilen sonuçlar ile literatürden alınan sonuçlar uyum içerisindedir. Ayrıca iki merkezli örtme integralinin $S_{3,7,2,2,3,3,2,2}(5.5, 2.2, 30, 300)$ durumunun $\alpha = -1$ ve $\alpha = -3$ ve R ' nin farklı değerleri için yığılma grafiği Şekil 1 ve Şekil 2 şeklinde verilmiştir.

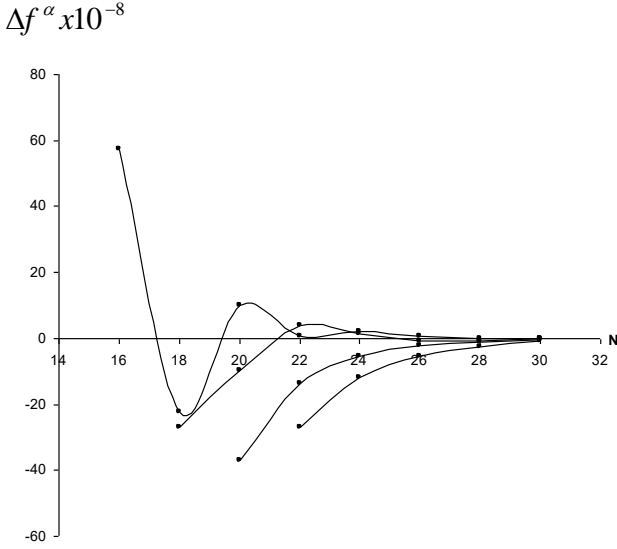
Çizelge 2. İki merkezli örtme integralinin tam ve kesir kuantum sayılı durumları için hesaplama sonuçları (Guseinov ve Mamedov, 2004; Mamedov ve Çopuroğlu, 2011b) ($N = N' = 20, \alpha = -1, \alpha = -3$)

n	l	m	ζ	n'	l'	m'	ζ'	p	θ	φ	(Guseinov ve Mamedov, 2004) $\alpha = -1$	(Mamedov ve Çopuroğlu, 2011b) $\alpha = -1$	(Mamedov ve Çopuroğlu, 2011b) $\alpha = -3$
2.3	0	0	7.5	2.8	0	0	2.5	6	0	0	2.54682188427 E-01	2.5467716490 E-01	2.5459438767 E-01
2.9	1	0	6	2.6	1	1	4	8	30	45	8.91172579986 E-02	8.9117193968 E-02	8.9117207463 E-02
3.1	2	2	15	3.5	2	2	10	2.5	120	135	3.00441194194 E-01	3.0044116246 E-01	3.00440896795E-01
3	2	2	15	3	2	2	10	2.5	120	135	2.55395572117 E-01	2.5539557211 E-01	2.5539557211 E-01
4.5	3	2	25	3	2	2	17	4.2	150	180	-2.57332647185E-01	-2.5733267151E-01	-2.5733270181E-01
4	3	1	50	4.7	2	1	40	1.4	150	180	-2.13159858838E-01	-2.1315985829 E-01	-2.1315984533E-01
4.6	3	3	26	4.3	3	3	24	5.1	180	225	3.45451015719E-01	3.4545101545 E-01	3.4545101852E-01

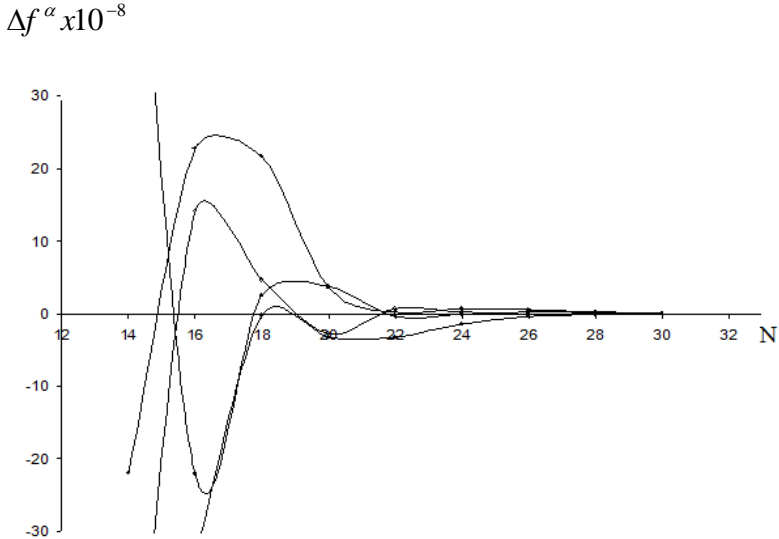
Çizelge 3. İki merkezli örtme integralinin tam ve kesir kuantum sayılı durumları için hesaplama sonuçları (Mamedov ve Çopuroğlu, 2011b) ($N = N' = 30, \alpha = -3, \alpha = -4$)

n	l	m	ζ	n'	l'	m'	ζ'	R	θ	φ	$\alpha = -3$	$\alpha = -4$
2.1	1	0	0.7	2.3	0	0	0.3	0.2	50	120	2.0026ra8352249822 E-04	1.98818015822940 E-04
3.2	2	0	1.3	3.6	2	1	0.7	2.5	20	36	1.66329808732730 E-02	1.66329445764907 E-02
4.3	3	2	2.2	4.1	2	2	1.2	3.2	60	30	-3.49044292804192 E-02	-3.49044333260331 E-02
5.1	4	2	1.5	4.8	3	2	0.5	2	120	60	-2.7228807598109 E-02	-2.7228884912945 E-02
5.6	3	3	1.5	5.3	4	3	0.5	2	45	120	-9.15779658200788 E-02	-9.15777600928591 E-02
6	4	4	23	5	4	4	27	0.5	150	60	-6.21324742041055 E-03	-6.21324742041054 E-03
6.5	5	3	46	5.7	4	3	42	0.16	125	180	9.01227585882742 E-02	9.01227585763658 E-02
7.2	6	5	46	6.1	4	4	42	0.16	135	150	-2.16333718213834 E-02	-2.16333718213279 E-02

Şekil 1. $S_{3.7,2.2,2.3,3,2,2}(5.5, 2.2, 30, 300)$ iki merkezli örtme integralinin $\alpha = -1$ durumu için yığılmasının incelenmesi (Mamedov ve Çopuroğlu, 2011b)



Şekil 2. $S_{3.7,2.2,2.3,3,2,2}(5.5, 2.2, 30, 300)$ iki merkezli örtme integralinin $\alpha = -3$ durumu için yığılmasının incelenmesi (Mamedov ve Çopuroğlu, 2011b)



Şekil 1 ve Şekil 2' den görüldüğü gibi $N = N' = 30$ ' dur. Burada N ve N' elde edilen analitik formüldeki toplamların üst sınırları olup daha fazla terimin toplama dâhil olmasıyla yığılmanın da arttığı görülmektedir. Ayrıca α ' nın ve R ' nin keyfi verilen değerleri için elde edilen yığılmanın tatmin edici olduğu görülmektedir.

3.3 Birleşik HFR Denkleminin CH_2 Molekülü İçin Çözümü

Guseinov' un ileri sürdüğü birleşik HFR denklemlerinin çözümü için çalışma grubumuz Pascal 7.0 programlama dilinde hesaplama programı oluşturmuştur. Bu programda CHFR' de ortaya çıkan bir elektronlu çok merkezli integraller çalışmada önerdiğimiz yöntemlere göre oluşturulmuştur. Uygulama olarak geliştirilen yöntemler kullanılarak CH_2 molekülünün taban durum elektron konfigürasyonu göz önüne alınarak toplam enerji, kinetik enerji, orbital enerjisi ve lineer toplam katsayıları CHFR denklemi çözülerek belirlenmiştir.

İyi bilinmektedir ki CHF ve CHFR denklemlerinin hesaplanması için aşağıdaki adımların yerine getirilmesi gerekmektedir (Guseinov, 2008):

1. Modifiye Slater determinant yöntemi kullanılarak bağımsız determinant dalga fonksiyonları U_i ' lerin bulunması.
2. Bu bağımsız determinant dalga fonksiyonları U_i ' lerin cinsinden çok determinantlı dalga fonksiyonları $\psi_{M_\Gamma, M_S}^{GS}$ ' nın belirlenmesi.
3. A_{kl}^{ij} ve B_{kl}^{ij} izdüşüm-yansıma katsayılarının önerilen hesaplama yöntemleri ile bulunması.
4. CHF operatörünün ve CHFR matris operatörünün oluşturulması.
5. u_i bir elektronlu orbitaller ve C_{qi} lineer toplam katsayıları için CHF ve CHFR denklemlerinin öz-uyumlu olarak çözülmesi.

Tüm bu adımları dikkate alarak CHFR denklemini, CH_2 molekülünün taban durum elektron konfigürasyonu için çözmüş bulunmaktayız.

Bilindiği gibi CH_2 molekülünün taban durum elektron konfigürasyonu $1a_1^2 2a_1^2 1b_2^2 1b_1^1 3a_1^1$ şeklinde gösterilmektedir. Ayrıca ortonormal Slater determinantları kullanılarak aşağıdaki gibi gösterilebilmektedir:

$$U(4m_{s7}, 5m_{s8}) = \frac{1}{\sqrt{8!}} \hat{A}[u_{11/2}(x_1)u_{1-1/2}(x_2)u_{21/2}(x_3)u_{2-1/2}(x_4)u_{31/2}(x_5)u_{3-1/2}(x_6)u_{4m_{s7}}(x_7)u_{5m_{s8}}(x_8)] \quad (3.3.1)$$

burada $u_{m_s}(x) = u_i(x, y, z)u_{m_s}(\sigma)$ moleküler spin orbitallerini; $u_i(x, y, z)$ ise elektronlarla dolu uzaysal orbitalleri göstermektedir. $u_{n\gamma}$ moleküler orbitalleri ve χ_p Slater tipi orbitalleri aşağıdaki gibi gösterilmektedir:

$$\begin{array}{cccccc} u_{n\gamma} : & u_{1a_1} & u_{2a_1} & u_{1b_2} & u_{1b_1} & u_{3a_1} \\ u_i : & u_1 & u_2 & u_3 & u_4 & u_5 \end{array} \quad (3.3.2)$$

$$\begin{array}{ccccccc} \chi_{nm} : & \chi_{100}(H_1) & \chi_{100}(H_2) & \chi_{100}(C) & \chi_{200}(C) & \chi_{211}(C) & \chi_{21-1}(C) & \chi_{210}(C) \\ \chi_p : & \chi_1 & \chi_2 & \chi_3 & \chi_4 & \chi_5 & \chi_6 & \chi_7 \end{array}$$

Yukarıda şekli görülen CH_2 molekülünün geometrik parametreleri ise $R_{C-H} = 2.04468$, $\theta_{HCH} = 132.4^\circ$, $H_1(0, -1.87082, 0.82512)$, $H_2(0, 1.87082, 0.82512)$ ve $C(0, 0, 0)$ şeklindedir (Clementi ve Raimondi, 1963). Bu parametreler ve önerdiğimiz yöntemleri kullanarak, Guseinov (2008) çalışmasında yapmış olduğu hesaplamaları $\alpha = -1$ ve $\alpha = 1$ durumları için tekrar hesapladık. Çizelge 7 ve Çizelge 8’ de ortaya çıkan simetrik baz orbitalleri φ_p ’ lerin Slater tipi atom orbitalleri cinsinden ifadesini aşağıdaki bağıntı dikkate alınarak oluşturulmuştur:

$$\varphi_p = \sum_q \chi_q g_{qp}, \quad (3.3.4)$$

$$g = \begin{pmatrix} 0,66171 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0,76334 & 0 \\ 0,66171 & 0 & 0 & 0 & 0 & -0,76334 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.3.5)$$

$$\text{olup } D = g^{-1}C \text{ şeklindedir.} \quad (3.3.6)$$

Çizelge 4. Bağımsız determinant dalga fonksiyonları

m_{s7}	m_{s8}	M_s	$U(4m_{s7}, 5m_{s8})$
1/2	1/2	1	$U_1(41/2, 51/2)$
	-1/2	0	$U_2(41/2, 5-1/2)$
-1/2	1/2	0	$U_3(4-1/2, 51/2)$
	-1/2	-1	$U_4(4-1/2, 5-1/2)$

Çizelge 5. Termler ve onların bağımsız determinant dalga fonksiyonları

Termler	$\psi_{M_s}^s$
3B_1	$\psi_1^1 = U_1$
	$\psi_0^1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(U_2 + U_3)$
	$\psi_{-1}^1 = U_4$
1B_1	$\psi_0^0 = \frac{1}{\sqrt{2}}(U_2 - U_3)$

Çizelge 6. İzdüşüm-yansıma katsayıları

$i j$	$k l$	$A_{kl}^{ij} = A_{ij}^{kl}$	$B_{kl}^{ij} = B_{ij}^{kl}$
1 1	1 1	1	1
	2 2	1	1
	3 3	1	1
	4 4	1/2	1/2
	5 5	1/2	1/2
2 2	2 2	1	1
	3 3	1	1
	4 4	1/2	1/2
	5 5	1/2	1/2
3 3	3 3	1	1
	4 4	1/2	1/2
	5 5	1/2	1/2
4 4	5 5	1/4	1/2

Çizelge 7. 3B_1 termi taban durumunun $\alpha = -1$ için alınan sonuçları ($u_i = \sum_p \varphi_p D_{pi}$)

$u_i = u_{n\gamma}$	$u_1 = u_{1a_1}$	$u_2 = u_{2a_1}$	$u_3 = u_{1b_2}$	$u_4 = u_{1b_1}$	$u_5 = u_{3a_1}$	$u_6 = u_{4a_1}$	$u_7 = u_{2b_2}$
ε_i	ε_{1a_1}	ε_{2a_1}	ε_{1b_2}	ε_{1b_1}	ε_{3a_1}	ε_{4a_1}	ε_{2b_2}
D_{pi} φ_p	-11,40482	-0,82545	-0,617566	-0,239787	-0,222387	0,00000	0,00000
$\phi_1 = \phi(1a_1)$	0,051408	0,395479	-0,375077	-0,059851	0,000000	1,006806	-0,923307
$\phi_2 = \phi(2a_1)$	0,051408	0,395479	0,375073	-0,059881	0,000000	-1,00681	-0,923307
$\phi_3 = \phi(3a_1)$	-0,985657	-0,174586	-0,000002	-0,05083	0,000000	0,00000	-0,235859
$\phi_4 = \phi(4a_1)$	-0,089278	0,501589	0,000011	0,259541	0,000000	0,00000	1,382572
$\phi_5 = \phi(1b_1)$	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	-1,00000	0,00000	0,00000

$\phi_6 = \phi(1b_2)$	-0,0000001	-0,0000007	0,591308	-0,000023	0,00000	1,277264	0,00000
$\phi_7 = \phi(2b_2)$	-0,028016	-0,008663	-0,000038	-0,955628	0,00000	0,00000	0,503724
Bu çalışmada elde edilen sonuçlar ($\alpha = -1$)				(Guseinov, 2008) çalışmasından alınan sonuçlar ($\alpha = 0$)			
$E = -38,691847707$				$E = -37,97519$			
$T = 37,25960142$				$T = 37,62163$			
$V = -75,95144849$				$V = -74,78206$			

Çizelge 8. 3B_1 termi taban durumunun $\alpha = 1$ için alınan sonuçları ($u_i = \sum_p \varphi_p D_{pi}$)

$u_i = u_{n\gamma}$	$u_1 = u_{1a_1}$	$u_2 = u_{2a_1}$	$u_3 = u_{1b_2}$	$u_4 = u_{1b_1}$	$u_5 = u_{3a_1}$	$u_6 = u_{4a_1}$	$u_7 = u_{2b_2}$
ε_i	ε_{1a_1}	ε_{2a_1}	ε_{1b_2}	ε_{1b_1}	ε_{3a_1}	ε_{4a_1}	ε_{2b_2}
D_{pi} φ_p	-11,40465	-0,824916	-0,6169276	-0,239741	-0,22238	0,00000	0,00000
$\varphi_1 = \varphi(1a_1)$	0,0513893	0,3954607	-0,3750747	0,0600048	-0,00000	1,006806	-0,923307
$\varphi_2 = \varphi(2a_1)$	0,0513896	0,3954572	0,3750756	0,0600225	-0,00000	-1,006806	-0,923307
$\varphi_3 = \varphi(3a_1)$	-0,985649	-0,174649	-0,0000017	0,0507555 8	0,00000	0,00000	-0,235859
$\varphi_4 = \varphi(4a_1)$	-0,089298	0,501681	0,0000085	-0,2593553	0,00000	0,00000	1,382572
$\varphi_5 = \varphi(1b_1)$	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	1,00000	0,00000	0,00000

$\varphi_6 = \varphi(1b_2)$	-0,000002	-0,0000028	0,591308	0,0000139	0,00000	1,277264	0,00000
$\varphi_7 = \varphi(2b_2)$	-0,0280253	-0,0090195	-0,000023	0,9556245	0,00000	0,00000	0,503724
Bu çalışmada elde edilen sonuçlar ($\alpha = 1$)			(Guseinov, 2008) çalışmasından alınan sonuçlar ($\alpha = 0$)				
$E = -38,69048698$			$E = -37,97519$				
$T = 37,25972818$			$T = 37,62163$				
$V = -75,95021516$			$V = -74,78206$				

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Atom ve moleküllerin fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi için literatürde kullanılan birçok yöntem vardır. Bu yöntemler içerisinde en çok kullanılan Hartree-Fock (HF) yöntemidir. Çok elektronlu atom ve moleküllerin elektronik yapı hesaplamaları oldukça zordur. Öz Uyumlu Alan yöntemi olarak da bilinen HF yönteminin amacı tek elektronlu Schrödinger denkleminin çözümünü kullanarak çok elektronlu atom ya da moleküllerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini incelemektir. HF denklemlerinin sayısal olarak çözülmesi, analitik dalga ifadesi gerektiren atom ve moleküllerin özelliklerinin hesaplanmasında kullanılamaz. Roothaan tarafından önerilen, sayısal olarak çözülmesi gereken HF denklemlerinin yerine LCAO (atomik orbitallerin lineer kombinasyonu) olarak adlandırılan analitik yöntem kullanılarak yeni denklemler elde edilmiştir ve bu denklemlere Hartree- Fock-Roothaan (HFR) denklemleri denir. HFR denklemi hesaplanması zor bir ve iki elektronlu çok merkezli integralleri içermektedir.

HFR yaklaşımına göre çok elektronlu sistemlerin fiziksel özelliklerinin hassas ve hızlı bir şekilde hesaplanması oldukça önemlidir. Bunun için HFR denkleminde ortaya çıkan çok merkezli çok elektronlu integrallerin analitik olarak doğru hesaplanması gerekmektedir. Ayrıca baz fonksiyonu seçimi, hesaplamalarda baş kuantum sayısının kesir ve tam sayılı durumları için kullanılması, analitik çözüm imkanı vermesi dikkat edilmesi gereken özelliklerdir. Seçilen baz fonksiyonu “cusp” doğru orbital şeklini ve minimum enerji şartını sağlayacak şekilde üstel bir fonksiyon olmalıdır. Bilindiği gibi sistemin enerjisi için baş kuantum sayısının kesir sayılı durumlarının, tam sayılı durumlara göre daha düşük enerjileri verdiği görülmektedir. Ancak baş kuantum sayısının kesirli durumları için HFR denkleminin çözümü oldukça zordur. Baş kuantum sayısının kesir sayılı durumlarında HFR denklemini çözmek çok zor olmasına rağmen son zamanlarda Guseinov’ un yaptığı çalışmalar ışığında önemli gelişmeler sağlanmıştır (Guseinov, 1998a; 2007a; Guseinov ve Mamedov, 2002a). Ayrıca yapılan bütün çalışmaların hızlı, hassas ve analitik olarak hesaplanabilmesi gerekmektedir.

Bu çalışmada atom ve moleküllerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi için Guseinov tarafından önerilen CHFR denklemlerinde ortaya çıkan bir elektronlu çok merkezli integrallerin analitik olarak çözümlenmesi için yeni bir yaklaşım geliştirilmiştir (Çopuroğlu, 2015). Bu amaca yönelik olarak iki farklı yaklaşım olan Guseinov’un bir-bölgeli toplama teoremini ve Löwdin- α radyal fonksiyonunu kullanarak Slater atom orbitali bazında, baş kuantum sayısının tam sayılı ve kesir sayılı olduğu durumları için yeni analitik hesaplama yöntemi oluşturulmuştur ve iki merkezli örtme integralinin

kesir sayılı durumları için Guseinov bir merkezli açılım formülü ve Löwdin- α radyal fonksiyonu kullanılarak analitik hesaplama yöntemi geliştirilmiştir. Elde edilen hesaplama sonuçlarının literatürle kıyaslaması öz-sönümlene kuantum sayısı α ' nın farklı değerleri ($\alpha = -1$, $\alpha = -3$ ve $\alpha = -4$) için Çizelge 2 ve 3 şeklinde verilmiştir. Ayrıca Şekil 1 ve 2' de iki merkezli örtme integralinin $S_{3,7,2,2,3,3,2,2}(5.5, 2.2, 30, 300)$ durumunun $\alpha = -1$ ve $\alpha = -3$ ile R ' nin farklı değerleri için yığılma grafikleri verilmiştir. Verilen çizelgeler ve grafiklerden görüldüğü gibi önerilen yöntem literatürle uyumludur ve kullanılan formüllerdeki seri açılımlarının hızlı şekilde yığıldığını göstermektedir.

Bu çalışmada ayrıca önerilen yaklaşımlar yardımıyla Guseinov' un ileri sürmüş olduğu CHFR denklemleri CH_2 molekülünün taban durum elektron konfigürasyonu dikkate alınarak öz-sönümlene kuantum sayısının $\alpha = -1$ ve $\alpha = 1$ durumu için tekrar çözülmüştür (Guseinov, 2008). Elde edilen sonuçlar Çizelge 4 - 8 şeklinde verilmiştir ve çizelgelerden görüldüğü gibi alınan sonuçların diğer yaklaşık yöntemler kullanılarak elde edilen sonuçlarla uyumlu olduğu görülmektedir. Kısaca özetlemek gerekirse, bu çalışmada farklı iki yöntem birleştirilerek CHFR denklemlerinde ortaya çıkan bir elektronlu çok merkezli integrallerin çözümü için alternatif analitik bir yöntem geliştirilmiştir.

Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar, elektronik yapı hesabı için moleküler integrallerin hesaplanmasında ortaya çıkan bazı zorlukları aradan kaldırarak yeni çalışmaların yapılabileceğini göstermektedir.

KAYNAKLAR

- Barnett, M. P. (2000). Symbolic calculation of auxiliary functions for molecular integrals over Slater orbitals. *International Journal of Quantum Chemistry*, 76, 464-472.
- Condon, E. U. ve Shortley, G. H. (1970). *The Theory of Atomic Spectra*. United Kingdom: Cambridge University Press.
- ÇOPUROĞLU, E. (2015: 100). Guseinov'un bir bölgesi toplama teoremini ve Löwdin- α radyal fonksiyonunu kullanarak bir elektronlu çok merkezli moleküler integrallerin Slater atom orbitali bazında baş kuantum sayısının tam ve kesir sayılı durumları için incelenmesi (Doktora tezi No:411404 Yök tez merkezi).
- Duff, K. F. (1971). A computational form for Löwdin's alpha function. *International Journal of Quantum Chemistry*, 5, 11-113.
- Guseinov, I. I. (1970). Analytical evaluation of two-centre Coulomb hybrid and one-electron integrals for Slater type orbitals. *International Journal of Quantum Chemistry*, 3, 1399.
- Guseinov, I. I. (1985). Evaluation of two-center overlap and nuclear attraction integrals for Slater type orbitals. *Physical Review A*, 32, 1864.
- Guseinov, I. I. (1988). Unified analytical treatment of one- and-two electron multicenter integrals with Slater-type orbitals . *Physical Review A*, 37, 2314.
- Guseinov, I. I. (1995). Spherically symmetrical properties of two-center overlap integrals over arbitrary atomic orbitals and translation coefficients for Slater type orbitals . *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 343, 173-176.
- Guseinov, I. I. (1998a). Matrix elements of multi-electron operator in restricted Hartree-Fock theory. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 422(1), 75-78.
- Guseinov, I. I. (1998b). Restricted open shell Hartree-Fock theory. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 422, 69-73.
- Guseinov, I. I. (2001). Evaluation of expansion coefficients for translation of Slater-type orbitals using complete orthonormal sets of exponential-type functions. *International Journal of Quantum Chemistry*, 81, 126-129.
- Guseinov, I. I. (2002a). New complete orthonormal sets of exponential-type orbitals and their application to translation of Slater orbitals. *International Journal of Quantum Chemistry*, 90, 114-118.

- Guseinov, I. I. (2002b). Unified analytical treatment of one-electron multicenter integrals of central and noncentral potentials over Slater orbitals. *International Journal of Quantum Chemistry*, 90, 980-985.
- Guseinov, I. I. (2007a). Expansion formulae for two-center integer and noninteger charge use in evaluation of multi-center integrals. *Journal of Mathematical Chemistry*, 42(3), 415.
- Guseinov, I. I. (2007b). Combined open shell Hartree-Fock theory of atomic-molecular and nuclear systems. *Journal of Mathematical Chemistry*, 42(2), 177.
- Guseinov, I. I. (2008). Application of combined Hartree-Fock-Roothaan theory to molecules with arbitrary number of closed and open shells. *Journal of Mathematical Chemistry*, 44, 603-609.
- Guseinov, I. I. ve Mamedov, B. A. (2000). On the evaluation of arbitrary multielectron molecular integrals over Slater-type orbitals using recurrence relations for overlap integrals I. Single-center expansion method. *International Journal of Quantum Chemistry*, 78, 146-152.
- Guseinov, I. I. ve Mamedov, B. A. (2002). Use of addition theorems in evaluation of multicenter nuclear-attraction and electron-repulsion integrals with integer and noninteger n Slater-type orbitals. *Theoretical Chemistry Accounts*, 108, 21-26.
- Guseinov, I. I. ve Mamedov, B. A. (2004). On evaluation of overlap integrals with noninteger principal quantum numbers. *Communications in Theoretical Physics*, 42, 753.
- Guseinov, I. I. ve Mamedov, B. A. (2008). Accurate evaluation of overlap integrals of Slater type orbitals with noninteger principal quantum numbers using complete orthonormal sets of ψ^α -exponential type orbitals. *Journal of Mathematical Chemistry*, 43, 1527-1532.
- Guseinov, I. I., Mamedov, B. A. ve Çopuroğlu, E. (2009). Use of binomial coefficients in fast and accurate calculation of Clebsch-Gordan and Gaunt coefficients and Wigner n - j symbols. *Journal of Theoretical and Computational Chemistry*, 8, 251.
- Jain, J. L., Jones, H. W., Weatherford, C. A., & Hoggan, P. E. (2004). Closed formulae for $\langle 1S|1S \rangle$ Slater two-center integrals using the three-center nuclear attraction integral program in spherical coordinates. *International Journal of Quantum Chemistry*, 100, 199-205.
- Jones, H. W. (1980). Computer-generated formulas for overlap integrals of Slater-type orbitals. *International Journal of Quantum Chemistry*, 18, 709-713.

- Jones, H. W. (1992). Löwdin-alpha function overlap integral and computer algebra. *International Journal of Quantum Chemistry*, 41, 749.
- Jones, H. W. (1997). Comprehensive strategy for the calculation of overlap integrals with Slater type orbitals. *International Journal of Quantum Chemistry*, 61, 881.
- Kennedy, H. L. ve Zhao, Y. (1999). Evaluation of integrals over STOs on different centers and the complementary convergence characteristics of ellipsoidal-coordinate and zeta-function expansions. *International Journal of Quantum Chemistry*, 71, 1.
- Löwdin, P. O. (1956). Quantum theory of cohesive properties of solids. *Advances in Physics*, 5, 96.
- Magnasco, V. ve Rapallo, A. (2000). New Translation method for STOs and its application to calculation of two-center two-electron integrals. *International Journal of Quantum Chemistry*, 79, 91-100.
- Magnasco, V., Rapallo, A. ve Casanova, M. (1999). New translation method for STOs and its application to calculation of overlap integrals. *International Journal of Quantum Chemistry*, 73, 333-340.
- Mamedov, B. A. ve Çopuroğlu, E. (2009). Calculation of two-center nuclear attraction integral over Slater type orbital in molecular coordinate system using Löwdin-alpha-radial function and Guseinov one-center charge density expansion formulae . *Match Communications in Mathematical and in Computer Chemistry*, 61, 553-560.
- Mamedov, B. A. ve Çopuroğlu, E. (2011a). Use of binomial coefficients in fast and accurate calculation of Löwdin-alpha radial functions. *Journal of Mathematical Chemistry*, 49, 201-207.
- Mamedov, B. A. ve Çopuroğlu, E. (2011b). Use of Guseinov's one-center expansion formulae and Löwdin alpha radial function in calculation of two-center overlap integrals over Slater type orbitals with noninteger quantum numbers . *Acta Physica Polonica A*, 119, 332.
- Mamedov, B. A. ve Koç, H. (2009). Calculation of two-center overlap integral in molecular coordinate system over Slater type orbital using Löwdin-alpha radial and Guseinov rotation angular function. *Journal of Mathematical Chemistry*, 45, 867.
- Rico, J. F., Fernandez, J. J., Ema, I., Lopez, R. ve Ramirez, G. (2000). Master formulas for two- and -three-center one-electron integrals involving cartesian GTO, STO and BTO. *International Journal of Quantum Chemistry*, 78, 83-93.


- Roothaan, C. C. J. (1951). New developments in molecular orbital theory. *Reviews of Modern Physics*, 23, 69.
- Sharma, R. R. (1968). Alpha-function technique for two-center integrals . *Journal of Mathematical Physics*, 9, 505.
- Sharma, R. R. (1976). Evaluation of two-center integrals using alpha-function . *International Journal of Quantum Chemistry*, 10, 1075.
- Suzuki, N. (1984). Simple calculation of Löwdin alpha-function. *Journal of Mathematical Physics*, 25, 1133.

BÖLÜM V


LÖWDİN- α FONKSİYONU VE GUSEİNOV BİR MERKEZLİ YÜK YOĞUNLUĞU AYRILIŞI FORMULÜNÜ KULLANARAK BİR VE İKİMERKEZLİ NÜKLEER ETKİLEŞİM MATRİS ELEMANLARININ SLATER ATOM ORBİTALİ BAZINDA HESAPLANMASI*

Ebru Çopuroğlu¹ & Bahtiyar A. Mehmetoğlu²

¹ (Dr.), Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi, e-mail: ebrucopuroglu@gmail.com

 ORCID 0000-0002-4363-5730

² (Prof. Dr.), Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi, e-mail: bamamedov@yahoo.com

 ORCID 0000-0002-8398-9170

1. GİRİŞ

Çok elektronlu atom ve moleküllerin kuantum mekaniksel olarak incelenmesi için 1950’li yıllarda atom orbitallerinin lineer kombinasyonu yöntemi önerilmiştir. Bu yöntemi uygulamak için baz fonksiyonlarından ve Coulomb potansiyelinin iki bölgeli Laplace açılımı teoreminden yararlanılır. Bilindiği gibi hidrojene benzer atomlar için Schrödinger’in kartezyen koordinatlarına bağlı dalga fonksiyonlarının ve Fock tarafından önerilmiş momentum ve dört boyutlu koordinat sistemlerindeki atom orbitallerinin baz fonksiyonları olarak kullanılmasında zorluklar ortaya çıkmaktadır. Bunun nedeni Schrödinger-Fock atom orbitallerinin tam ortonormal fonksiyonlar sistemi olmamasıdır. Çünkü Schrödinger-Fock dalga fonksiyonları elektronun enerjisinin pozitif hallerini içermemektedir. Bu nedenle bu dalga fonksiyonları özellikle seri açılımlarında kullanılırken yakınsaklık problemi ortaya çıkar. Guseinov’un yapmış olduğu çalışmalarda kartezyen koordinat sistemlerinde, momentum ve dört boyutlu koordinat uzaylarında tam ortonormal fonksiyon sistemleri olan çok sayıda yeni atom orbitalleri önerilmiştir. Bu yeni atom orbitalleri dört kuantum sayısı (n , l , m ve α) içermektedir. Sürtünme (frictional) kuantum sayısı adlandırılan α ’nın kaynağı elektronun oluşturduğu elektrik alanının kendisine etkilediği Lorentz kuvvetidir. Yani Lorentz kuvvetinin dikkate alınması sonucu tam ortonormal fonksiyonlar

* Bu çalışma Yüksek Lisans tezinden türetilmiştir.

sistemleri ve dördüncü kuantum sayısı-sürtünme kuantum sayısı ortaya çıkmıştır

Tam ortonormal fonksiyonlardan faydalanarak tek aralıkta toplama teoremleri de önerilmiştir. Önerilen yeni fonksiyonlardan ve tek aralıkta toplama teoremlerinden faydalanarak istenilen tam ve kesir indisli

Coulomb-Yukawa benzeri potansiyeller için genel ifadeler bulunmuştur. Başka bir deyişle elektronlar arası korelasyon etkilerini dikkate almak için Hyleraas'ın korelasyon dalga fonksiyonu (Hy) ve konfigürasyon etkileşmesi (CI) yöntemleri yerine korelasyonlu etkileşme potansiyeli (CIP) yöntemi önerilmiştir. Bu yöntemle parçacıklar arası korelasyonu dikkate almakla atom-molekül ve çekirdek sistemlerinin daha duyarlı hesaplamalarının yapılması mümkün olacaktır. Bilindiği gibi literatürde atom, molekül ve çekirdek fiziğinde Hartree-Fock (HF) yöntemi bağımsız olarak kullanılır. Guseinov uniterlik özellikleri ile ilgili olan belli yetersizlikleri aradan kaldırarak istenilen açık kabuklu atom-molekül ve çekirdek sistemlerinin birleşik Hartree-Fock (CHFR) teorisini önermiştir. Buna ek olarak istenilen spine sahip olan parçacıklar için kartezyen-momentum ve dört boyutlu sistemlerde de tam ortonormal fonksiyon sistemleri bulmuştur. Bu fonksiyonlardan faydalanarak relativistik ve relativistik olmayan durumlar için çalışmalar yapılmaktadır. Böylece önerilen yeni tam fonksiyonlar seti kullanılarak atom-molekül ve çekirdek sistemlerinde parçacığın istenilen hızlarda hareketinin incelenmesi imkânı sağlanmıştır.

Sonuç olarak, sunulan yeni tam ortonormal fonksiyon sistemlerinden faydalanılarak, elektronlar arası korelasyon etkileşmeleri de dikkate alınarak Hartree-Fock ve Hartree-Fock-Roothaan yöntemleri ile atom ve molekül sistemlerinin fiziksel özellikleri incelenebilecektir. Bunun için sadece molekülü oluşturan atomların kartezyen koordinatlarının bilinmesi yeterlidir. Çalışmada sunulan tam ortonormal fonksiyon toplamları kuantum kimyası, kuantum biyolojisi, kuantum eczacılığı ve benzeri doğa bilimlerinin çeşitli alanlarında kullanılabilir. Sunulan tam fonksiyonlar sistemleri ve uygulamaları ile ilgili yayınlar, uluslararası hakemli dergilerde çok sayıda atıf almıştır. Yeni tam ortonormal fonksiyonlar sistemlerinden faydalanarak nano-parçacıkların özellikleri üzerinde de çalışmalar yapılabilecektir. Kısaca Guseinov yaptığı çalışmalarla (Kartezyen, momentum ve dört boyutlu koordinat sistemlerinde yeni tam ortonormal fonksiyonlar seti, Tek aralıkta toplama teoremleri, Açık kabuklu atom-molekül ve nükleer sistemleri için yeni birleşik Hartree-Fock denklemleri, İstenilen spinli parçacıklar için tam ortonormal fonksiyonlar seti, Baş kuantum sayısı tam ve kesirli olan matris elemanları için formüller (Guseinov, 1970, 1985a, 1995, 1998, 2004, 2005,

2007)) çok elektronlu sistemlerin kuantum teorisine önemli katkılarda bulunmuştur.

2. MATERYAL YÖNTEM

2.1 Löwdin- α Fonksiyonu Yaklaşımı

Çok merkezli moleküler integralleri STO bazında hesaplamak için kullanılan yöntemlerden biri de Löwdin- α fonksiyonu yöntemidir (Löwdin, 1956). Bu yöntemde Slater atom orbitali Löwdin tarafından verilen Löwdin- α fonksiyonlarının lineer toplamı şeklinde ifade edilir. B noktasında merkezleşmiş

$$\chi_{nlm}(\zeta; r, \theta, \varphi) = \frac{(2\zeta)^{n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n)!}} \cdot r^{n-1} \cdot e^{-\zeta r} \cdot S_{lm}(\theta, \varphi)$$

Slater atom orbitalinin

A noktasındaki koordinat sistemine göre açılımı Löwdin- α fonksiyonları cinsinden aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\chi_B = \frac{A_b}{(\zeta')^{n'-1}} \left\{ \frac{(2l'+1)[(l'+m')!]}{4\pi[(l'-m')!]} \right\}^{1/2} \sum_{l=m'}^{\infty} \left\{ \frac{4\pi[(l+m')!]}{(2l+1)[(l-m')!]} \right\}^{1/2} \times (-1)^{m'} \alpha_i^{n'l'm'}(\zeta'a, \zeta'r) Y_l^{m'}(\theta, \varphi) \quad (2.1.1)$$

Burada $\alpha_i^{n'l'm'}(\zeta'a, \zeta'r)$ Löwdin- α fonksiyonu olup aşağıdaki formüle göre hesaplanır:

$$\alpha_i^{n'l'm'}(\zeta'a, \zeta'r) = \frac{(2l+1)[(l-m')!]}{2[(l+m')!]} \sum_{i=0}^{n'+l'+1} \sum_{j=0}^{n'+l} C_l^{n'l'm'}(i, j) \times H_{ij}(\zeta'a, \zeta'r) (\zeta'a)^{i-l'-l-1} (\zeta'r)^{j-l-1} \quad (2.1.2)$$

$$H_{ij}(\zeta'a, \zeta'r) = \begin{cases} e^{-\zeta'a} [(-1)^j e^{\zeta'r} - e^{-\zeta'r}], & r < a \\ e^{-\zeta'r} [(-1)^i e^{\zeta'a} - e^{-\zeta'a}], & r > a \end{cases} \quad (2.1.3)$$

(2.1.3) formülünden görüldüğü gibi Löwdin- α fonksiyonunu $r < a$ ve $r > a$ durumlarına bağlı olarak iki farklı formül şeklinde yazabiliriz.

$$\alpha_l^{n'l'm'}(\zeta'a, \zeta'r) = \frac{(2l+1)[(l-m')!]}{2[(l+m')!]} \sum_{i=0}^{n'+l'+1} \sum_{j=0}^{n'+1} C_l^{n'l'm'}(i, j)(\zeta'a)^{i-l'-l-1} \quad (2.1.4)$$

$$\times (\zeta'r)^{j-l-1} \begin{cases} e^{-\zeta'a} [(-1)^j e^{\zeta'r} - e^{-\zeta'r}], & r < a \\ e^{-\zeta'r} [(-1)^i e^{\zeta'a} - e^{-\zeta'a}], & r > a \end{cases}$$

burada $C_l^{n'l'm'}(i, j)$ katsayılarının hesaplanması için literatürde değişik yöntemler önerilmiştir (Jones, 1984, 1992; Sharma, 1976; Suzuki, 1984). Jones çalışmalarında polinom açılım yöntemini kullanarak $C_l^{n'l'm'}(i, j)$ katsayılarını matris şeklinde oluşturmuştur. Ayrıca Suzuki çalışmalarında $C_l^{n'l'm'}(i, j)$ katsayıları için aşağıdaki analitik formülü vermiştir:

$$C_l^{n'l'm'}(i, j) = \frac{\left(l' - \frac{1}{2}\right)! \left(l - \frac{1}{2}\right)!}{(l'+m')!(l-m')!} C_{ij}(n'l'm \setminus l) \quad (2.1.5)$$

$$(p-1/2)! = \begin{cases} (p-1/2)(p-3/2)\dots 1/2, & p \text{ pozitif bir tamsayı} \\ 1/[(-1)^{-p}(-p-1/2)!], & p \text{ negatif bir tamsayı} \end{cases} \quad (2.1.6)$$

Burada $(-1/2)! \equiv 1$ ve $(p-1/2)!(-p-1/2)! = (-1)^p$ dir. Eşitlik (2.1.5)'de $C_{ij}(n'l'm \setminus l)$ katsayısı aşağıdaki gibi verilir.

$$C_{ij}(n'l'm \setminus l) = \sum_{K=0}^{\min\left\{\left\lfloor \frac{i}{2} \right\rfloor, l'+1\right\}} \sum_{k=0}^{\min\left\{\left\lfloor \frac{j}{2} \right\rfloor, l'+1-K\right\}} \frac{(n'+l'+2l-2K-2k)!}{(i-2K)!(j-2k)!} \times b_{l'+l-K-kk}(l'm \setminus l) \quad (2.1.7)$$

Burada $b_{l'+l-K-kk}(l'm \setminus l)$ katsayısı

$$b_{Kk}(l'm \setminus l) = \frac{(l'-m')!(l'+m')!(l-m)!(l+m')!(l'-K-\frac{1}{2})!(l-k-\frac{1}{2})!}{(l'+l-K-k)!(l'-\frac{1}{2})!K!(l-\frac{1}{2})!k!} \quad (2.1.8)$$

$$\times \sum_{s=0}^{l'-m'} \frac{(-l'+K+k+s-\frac{1}{2})!}{s!(l'-m'-s)!(l-l'+s)!(-l'+s-\frac{1}{2})!(l'+m'-s)!}$$

şeklinde ifade edilir. Jones'un polinom açılım yöntemini kullanarak $C_l^{n'l'm'}(i, j)$ katsayıları için alınan sonuçlar ile Suzuki'nin (2.1.8) analitik formülünden alınan sonuçları karşılaştırıldığında Suzuki'nin analitik formülünde yetersizlikler olduğunu tespit edilmiştir (Mamedov ve Koç,

2008). Bu yetersizliği bir örnekle açıklayalım. Kuantum sayılarının $n'=2, l'=1, m'=0, l=1$ ve $n'=3, l'=1, m'=0, l=0$ değerlerinde Jones'un polinom açılım yöntemi kullanılarak $C_l^{n'l'm'}$ (i, j) katsayıları için aşağıdaki matris değerlerini alırız:

$$n'=2, l'=1, m'=0, l=1$$

$$n'=3, l'=1, m'=0, l=0$$

$$\begin{pmatrix} -30 & -30 & -12 & -2 \\ -30 & -30 & -12 & -2 \\ -15 & -15 & -6 & -1 \\ -5 & -5 & -2 & 0 \\ -1 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 12 & 12 & 5 & 1 \\ 12 & 12 & 5 & 1 \\ 7 & 7 & 3 & 0 \\ 3 & 3 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Kuantum sayılarının yukarıda verilen değerlerinde Suzuki'nin (2.1.6) formülü kullanılarak $C_l^{n'l'm'}$ (i, j) katsayıları için oluşturulan matriste sıfır olan terimler sıfırdan farklı sayı olarak alınır. (2.1.8) analitik formülündeki yetersizlikler aradan kaldırılarak $C_l^{n'l'm'}$ (i, j) katsayıları için aşağıdaki gibi genel formül alınmıştır (Mamedov ve Koç, 2008):

$$C_l^{n'l\lambda}(i, j) = \begin{cases} \frac{(l' - \frac{1}{2})!(l - \frac{1}{2})! \sum_{K=0}^{\min\{[i/2], l'+l\}} \sum_{k=0}^{\min\{[j/2], l+l'-K\}} (n'+l'+2l-2K-2k)!}{(l'+\lambda)!(l-\lambda)!} \frac{(n'+l'+2l-2K-2k)!}{(i-2K)!(j-2k)!} \\ \times b_{l+l'-K-kk}(l'\lambda \setminus l) \quad , \quad i+j \leq n'+l'-\lambda+2l \\ 0 \quad , \quad i+j > n'+l'-\lambda+2l \end{cases} \quad (2.1.9)$$

Burada $\lambda = |m| = |m'|$ olarak alınır.

2.2 Guseinov Bir Merkezli Yük Yoğunluğu Ayrılış Formülü

Çok merkezli moleküler integrallerin STO bazında hesaplanmasında ortaya çıkan zorlukları aradan kaldırmak için önerilen yöntemlerin en önemlilerinden birisi de Guseinov'un bir ve iki merkezli yük yoğunluğu dağılımının ayrılış yöntemidir. Şimdi bu yöntemi ayrıntılı olarak inceleyelim.

İki merkezli yük yoğunluğu ayrılış formülünü genel şekliyle aşağıdaki gibi yazarız:

$$\rho_{nlm,n'l'm'}(\zeta, \bar{r}_g; \zeta', \bar{r}_h) = \chi_{nlm}(\zeta, \bar{r}_g) \chi_{n'l'm'}(\zeta', \bar{r}_h) \quad (2.2.1)$$

(2.2.1) formülü $r_g = r_h$ olduğunda bir merkezli yük yoğunluğu ayrılışına dönüşür. $\chi_{nlm}(\zeta, \bar{r})$ ve $\chi_{n'l'm'}(\zeta', \bar{r})$ fonksiyonlarını (2.2.1)'de yerine yazarsak bir merkezli yük yoğunluğu ayrılışı için aşağıdaki formülü alırız:

$$\begin{aligned} \rho_{nlm,n'l'm'}(\zeta, \bar{r}; \zeta', \bar{r}) &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sum_{v=|l-l'|}^{l+l'} \sum_{\sigma=-v}^v W_{nlm,n'l'm',\mu\nu\sigma}(\zeta, \zeta', z) \chi_{\mu\nu\sigma}(z, \bar{r}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{\mu=1}^N \sum_{v=0}^{\mu-1} \sum_{\sigma=-v}^v W_{nlm,n'l'm',\mu\nu\sigma}^{\alpha N}(\zeta, \zeta', z; 0, 0) \chi_{\mu\nu\sigma}(z, \bar{r}) \end{aligned} \quad (2.2.2)$$

burada $W_{nlm,n'l'm',\mu\nu\sigma}(\zeta, \zeta', z)$ Guseinov'un bir merkezli yük yoğunluğu ayrılışı katsayısı olup aşağıdaki formülle hesaplanır:

$$\begin{aligned} &W_{nlm,n'l'm',\mu\nu\sigma}(\zeta, \zeta', z) \\ &= \frac{z\sqrt{z}}{2^\mu} \frac{F_{n'}(\mu)}{n} \left[\frac{2l+1}{2} \frac{F_\mu(2\mu)}{F_n(2n)F_{n'}(2n')} \right]^{1/2} \end{aligned} \quad (2.2.3)$$

$$\times (1+t)^{n+\frac{1}{2}} (1-t)^{n'+\frac{1}{2}} C^{v|\sigma|}(lm, l'm') A_{mm'}^\sigma \delta_{\mu, n+n'-1}$$

Burada $z = \zeta + \zeta'$, $\mu = n + n' - 1$ ve $C^{v|\sigma|}(lm, l'm')$ Gaunt katsayısı olup genel haliyle aşağıdaki gibi yazabiliriz (Guseinov, 1995):

$$C^{l_3}(l_1 m_1, l_2 m_2) = (-1)^{g-(l_2-m_2)+\frac{1}{2}(|m_1|+|m_2|+|m_3|)} \frac{F_{g-l_1}(2g-l_1-l_2)F_{l_3}(g)}{(2g+1)F_{2l_3}(2g)} \times \quad (2.2.4)$$

$$\left[\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)F_{l_1+m_1}(l_1+l_2+m_3)F_{l_1+l_2+m_3}(2l_3+l_1+l_2+m_3)}{F_{l_1-m_1}(l_1+l_2-m_3)F_{l_3-m_3}(2l_3)F_{l_3+m_3}(2l_3+2m_3)F_{l_1+l_2-m_3}(2l_3+l_1+l_2+m_3)} \right]^{\frac{1}{2}} \times$$

$$\sum_t (-1)^t \frac{F_{l_3-m_3-t}(l_2-m_2-l_3-m_3-t)F_t(l_2+m_2+t)F_{l_1-m_1-t}(l_2+l_2-l_3)F_{l_1+l_2-l_3}(l_1+l_2+m_3)}{F_{l_1+m_1}(l_1+l_2+m_3)}$$

(2.2.3)'de $A_{mm'}^\sigma$ katsayısı ise aşağıdaki şekildedir:

$$A_{mm'}^M = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}} (2 - |\eta_{mm'}^{m-m'}|)^{1/2} \delta_{M, \varepsilon|m-m'|} + \frac{1}{\sqrt{2}} \eta_{mm'}^{m+m'} \delta_{M, \varepsilon|m+m'|} & \text{reel } STO \\ \delta_{M, m-m'} & \text{kompleks } STO \end{cases} \quad (2.2.5)$$

3. BULGULAR

3.1 Basit İki Merkezli Nükleer Etkileşim İntegralinin Löwdin- α Fonksiyonu Yöntemiyle Hesaplanması

Basit iki merkezli nükleer etkileşim integrali STO bazında aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$J_{nlm}(\zeta, \vec{R}) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \int \chi_{nlm}^*(\zeta, \vec{r}_a) \frac{1}{\vec{r}_b} dV \quad (3.1.1)$$

(3.1.1)'i iki merkezli örtme integrali cinsinden aşağıdaki gibi yazabiliriz:

$$J_{nlm}(\zeta, \vec{R}) = \lim_{\zeta' \rightarrow 0} \frac{1}{(2\zeta')^{1/2}} S_{nlm,000}(\zeta, \zeta'; \vec{R}) \quad (3.1.2)$$

(3.1.2)'de $S_{nlm,000}(\zeta, \zeta'; \vec{R})$ moleküler koordinat sisteminde STO bazında örtme integrali olup analitik ifadesi aşağıdaki gibidir:

$$S_{nlm,000}(\zeta, \zeta'; \vec{R}) = T_{lm,00}^0(\theta, \varphi) S_{nl0,000}(\zeta, \zeta'; R) \quad (3.1.3)$$

Guseinov (Guseinov, 1985b) çalışmasında, $T_{lm,l'm'}^\lambda(\theta, \varphi)$ açısal dönüşüm fonksiyonu için, Clebsch-Gordan katsayıları ve küresel harmonik fonksiyonları ile ifade edilen aşağıdaki analitik formülleri vermiştir (Condon ve Shortley, 1951).

Kompleks küresel harmonik fonksiyonlara göre,

$$T_{lm,l'm'}^\lambda(\theta, \varphi) = \frac{2}{(1 + \delta_{\lambda 0})} \sum_{L=|l-l'|}^{l+l'} {}^{(2)}C_{m,-m',m-m'}^{ll'L} C_{\lambda,-\lambda,0}^{ll'L} \times \left[\frac{4\pi}{2L+1} \right]^{1/2} Y_{L,m-m'}(\theta, \varphi) \quad (3.1.4)$$

Reel küresel harmonik fonksiyonlara göre,

$$T_{lm,l'm'}^\lambda(\theta, \varphi) = \frac{2(-1)^{\gamma+\gamma'}}{(1 + \delta_{\lambda 0}) [(1 + \delta_{m_0})(1 + \delta_{m'_0})]^{1/2}} \times \sum_{i=-1}^1 {}^{(2)} \sum_{L=|l-l'|}^{l+l'} {}^{(2)}(\mathcal{E}_{m_0})^{\delta_i, \varepsilon_{mm'}} C_{i\gamma, \gamma', i\gamma+\gamma'}^{ll'L} C_{\lambda,-\lambda,0}^{ll'L} \left[\frac{2\pi(1 + \delta_{M_i 0})}{2L+1} \right]^{1/2} S_{LM_i}(\theta, \varphi) \quad (3.1.5)$$

formülü ile belirlenir. Burada $\gamma = |m|$, $\gamma' = |m'|$, $M_i = \varepsilon_{nm'} |i\gamma + \gamma'|$ ve $\varepsilon_{nm'} = \pm 1$ 'dir. $\sum^{(2)}$ toplamın iki adımda yapılacağını gösterir. $\gamma = \gamma'$, $\varepsilon_{nm'} = -1$ ve i indisinin negatif bir değerinde ($i = -1$), eşitlik (3.1.5)'in sıfır olması gerekir. (3.1.4) ve (3.1.5)'de ortaya çıkan $C_{m,m',M}^{l,l,L}$ katsayısı Clebsch-Gordan katsayısıdır ve aşağıdaki şekilde ifade edilir (Guseinov, 1985a; Guseinov ve Mamedov, 2005):

$$\begin{aligned}
 C_{m_1 m_2 m_3}^{l_1 l_2 l_3} &= (-1)^{\frac{1}{2}(m_1 + |m_1| + m_2 + |m_2| + m_3 + |m_3|)} \langle l_1 l_2 m_1 m_2 | l_1 l_2 l_3 m_3 \rangle \\
 C_{m_1 m_2 m_3}^{l_1 l_2 l_3} &= (-1)^{\frac{1}{2}(m_1 + |m_1| + m_2 + |m_2| + m_3 + |m_3|)} \delta_{m_3, m_1 + m_2} \\
 &\left[\frac{(2l_3 + 1)^2 F_{l_1 + l_2 - l_3} (l_1 + l_2 + l_3 + 1)}{(2l_1 + 1)(2l_2 + 1) F_{l_1 - l_2 + l_3} (l_1 + l_2 + l_3 + 1)} \right. \\
 &\left. \frac{F_{l_3 + m_3} (2l_3)}{F_{l_2 - l_1 + l_3} (l_1 + l_2 + l_3 + 1) F_{l_1 + m_1} (2l_1) F_{l_2 + m_2} (2l_2)} \right]^{1/2} \times \\
 &\sum_t (-1)^t F_t (l_1 + l_2 - l_3) F_{l_1 - m_1 - t} (l_3 - m_3) F_{l_2 + m_2 - t} (l_3 + m_3)
 \end{aligned} \tag{3.1.6}$$

Burada $F_m(n)$ Binomial katsayısı olup aşağıdaki gibidir (Gradshteyn ve Ryzhik, 1980):

$$F_m(n) = \begin{cases} \frac{n!}{m!(n-m)!} & \text{for } 0 \leq m \leq n \\ 0 & \text{for } m < 0 \text{ ve } m > n \end{cases} \tag{3.1.7}$$

(3.1.6)'da toplamın sınırı t aşağıdaki gibi belirlenir:

$$\max[0, l_1 - m_1 - (l_3 - m_3), l_2 + m_2 - (l_3 + m_3)] \leq t \leq \min(l_1 - m_1, l_2 + m_2, l_1 + l_2 - l_3) \tag{3.1.8}$$

(3.1.3)'ü (3.1.2)'de yerine yazarsak

$$J_{nlm}(\zeta, \vec{R}_{ab}) = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} S_{lm}(\theta, \phi) S_{nl}(\zeta, R) \tag{3.1.9}$$

alırız. $S_{nlm,000}(\zeta, \zeta'; \vec{R})$ örtme integralinin (Guseinov, 1970)'de elde edilen formülü ve Löwdin- α fonksiyonunu (3.1.2)'de yerine yazarsak ve gereken matematiksel işlemleri yaparsak basit iki merkezli nükleer etkileşim integrali için aşağıdaki formülü alırız:

$$S_{nl}(\zeta, R) = N_{nl} \frac{1}{\zeta^{l/2}} \sum_{i=0}^{n+l} \sum_{j=0}^n (j) \mathcal{C}_0^{nl0}(i, j) (\zeta a)^{i+j-l} \times$$

$$\left[e^{-\zeta R} \left(\frac{(-1)^j}{(-R\zeta)^{j+1}} - \frac{1}{(R\zeta)^{j+1}} \right) + \right. \quad (3.1.10)$$

$$\left. \sum_{k=0}^n \frac{1}{(j-k)!} \left(\frac{(-1)^i}{(R\zeta)^{k+1}} - \frac{(-1)^j}{(-R\zeta)^{k+1}} \right) \right]$$

(3.1.10)'da N_{nl} katsayısı aşağıdaki formülle hesaplanır:

$$N_{nl} = 2^n \left(\frac{(2l+1)}{(2n)!} \right)^{1/2} \quad (3.1.11)$$

(3.1.10)'u (3.1.9)'da yazarsak basit iki merkezli nükleer etkileşim integralinin STO bazında analitik formülünü aşağıdaki gibi alırız:

$$J_{nlm}(\zeta, \vec{R}) = 2^n \sqrt{\frac{2\pi}{\zeta}} \frac{1}{(2n)!} \sum_{i=0}^{n+l} \sum_{j=0}^n j! \mathcal{C}_0^{nl0}(i, j)$$

$$\times \left[\sum_{k=0}^j \frac{1}{(j-k)!} (R\zeta)^{i+j-l-k-1} \left((-1)^i - (-1)^{j-k-1} \right) - 2e^{-\zeta R} (R\zeta)^{i-l-1} \right] \quad (3.1.12)$$

$$\times S_{lm}(\theta, \varphi)$$

Burada $S_{lm}(\theta, \varphi)$ küresel harmoniklerdir.

3.2 STO Bazında İki Merkezli Nükleer Etkileşim İntegralinin Guseinov'un Bir Merkezli Yük Dağılımı Yaklaşımı ve Löwdin- α Fonksiyonu Kullanılarak Hesaplanması

İki merkezli nükleer etkileşim integralini STO bazında aşağıdaki şekilde yazabiliriz:

$$J_{nlm, n'l'm'}(\zeta, \zeta', \vec{R}) = \int \chi_{nlm}^*(\zeta, \vec{r}_a) \chi_{n'l'm'}(\zeta', \vec{r}_a) \frac{1}{r_b} dV \quad \forall \quad (3.2.1)$$

Guseinov'un bir merkezli yük yoğunluğu dağılımı formülünü ve Löwdin - α fonksiyonunu (3.2.1)'de göz önüne alırsak aşağıdaki sonuca varırız:

$$J_{nlm, n'l'm'}(\zeta, \zeta', \vec{R}) = \sum_{v=|l-l'|}^{l+l'} \sum_{\sigma=-v}^v W_{nlm, n'l'm', \mu\nu\sigma}(\zeta, \zeta'; z) J_{\mu\nu\sigma}(z, \vec{R}) \quad (3.2.2)$$

Burada $W_{nlm,n'l'm',\mu\nu\sigma}(\zeta,\zeta';z)$ Guseinov'un bir merkezli yük dağılımı katsayısı olup (2.2.3) formülüyle hesaplanır. $J_{\mu\nu\sigma}(z,\vec{R})$ ise basit iki merkezli nükleer etkileşim integralidir ve (3.1.12) formülüne göre hesaplanır.

Buradan da görüldüğü gibi STO bazında moleküler koordinat sisteminde iki merkezli nükleer etkileşim integrali Guseinov bir merkezli yük yoğunluğu dağılımı katsayısı ve $J_{\mu\nu\sigma}(z,\vec{R})$ basit iki merkezli nükleer etkileşim integraliyle ifade edilmiştir. Löwdin- α fonksiyonu yaklaşımı kullanılarak (3.2.2)'deki $J_{\mu\nu\sigma}(z,\vec{R})$ fonksiyonu için (3.1.12) analitik formülü oluşturulmuştur (Mamedov ve Çopuroğlu, 2009).

Çizelge 1. Eşitlik 3.1.12' de verilen basit iki merkezli nükleer etkileşim integrali için hesaplama sonuçları.

n	l	m	z	R	θ	φ	Eşitlik 3.1.12	Kaynak (Guseinov ve Mamedov, 2002)
3	2	2	7.6	3.2	60	180	2.22371798577297694026986783861E-3	2.22371798577297694026986783861E-3
4	2	2	0.6	3.2	60	180	2.43081975920290114442383044968E-1	2.43081975920290114442383044968E-1
4	3	2	0.6	3.2	60	60	-7.09459665998389282000162602935E-2	-7.09459665998389282000162602935E-2
10	9	9	2.5	2.2	120	60	3.55938243244452979270275575288E-3	3.55938243244452979270275575288E-3
20	10	10	2.5	1.6	120	60	-6.05980750086911557365421070224E-8	-6.05980750086911557365421070224E-8
30	25	20	2.5	3.6	30	60	-1.91151209734662849623208734621E-12	-1.91151209734662849623208734621E-12
30	30	25	4.4	1.2	30	180	3.24527211751076793001885989347E-19	3.24527211751076793001885989347E-19
40	35	30	2.2	3.2	30	30	-4.44842070077606460519226602335E-24	-4.44842070077606460519226602335E-24
50	45	40	4.4	3.3	30	180	8.58637054115549083912054687410E-23	8.58637054115549083912054687410E-23

Çizelge 2. Eşitlik 3.2.2’de verilen iki merkezli nükleer etkileşim integrali için hesaplama sonuçları.

n	l	m	ζ	n'	l'	m'	ζ'	R	θ	φ	Eşitlik 3.2.2	Kaynak (Guseinov ve Mamedov, 2002)
4	3	2	15.9	5	3	3	10.7	15.5	40	30	-4.653856766826E-6	-4.653856766826E-6
6	4	4	14.8	6	5	5	20.8	25.1	60	180	1.9842500941767E-4	1.984250094176E-4
8	7	7	21.4	7	6	6	20.8	53.2	70	210	5.163574461882E-5	5.163574461882E-5
10	9	-7	12.5	10	8	-8	10.2	100.7	80	240	-1.586151896296E-6	-1.586151896296E-6
15	13	13	31.5	14	13	13	23.8	0.7	0	0	9.648342937781E-1	9.648342937781E-1
25	24	24	15.5	25	24	24	10.4	15.5	36	36	2.344701316432E-2	2.344701316432E-2
40	20	20	9.2	40	20	20	9.2	8.5	54	144	1.162273042755E-1	1.162273042755E-1
50	21	20	12.9	50	21	20	7.9	38	126	324	1.302380045495E-3	1.302380045495E-3
50	31	-20	13.3	50	31	20	12.9	33	126	320	-2.177566408423E-42	-2.177566408423E-42
60	55	30	20.3	60	55	-30	18.2	40	100	250	-1.100517366194E-65	-1.100517366194E-65
70	35	-30	25	70	35	-30	25	40	150	150	2.497764014643E-2	2.497764014643E-2
75	55	50	33.3	75	55	50	32.2	42.3	100	80	2.315381530396E-2	2.315381530396E-2

Çizelge 3. İki merkezli nükleer etkileşim integralinin N_2H_2 molekülüne uygulanması.

	n	l	m	ζ	n'	l'	m'	ζ'	R	θ	ϕ	$J_{nlm,n'l'm'}(\zeta, \zeta', \bar{R})$
$(1s)_{H_1} \frac{1}{r_{H_2}} (1s)_{H_1}$	1	0	0	1.186	1	0	0	1.186	5.216	90	136.9	0.1917119580875006
$(2s)_{N_2} \frac{1}{r_{H_1}} (2s)_{N_2}$	2	0	0	1.9237	2	0	0	1.9237	3.547	90	149.87	0.2818737569106454
$(2p_x)_{N_2} \frac{1}{r_{H_1}} (2p_x)_{N_2}$	2	1	1	1.917	2	1	1	1.917	3.547	90	149.87	0.2931777713838420
$(2p_y)_{N_2} \frac{1}{r_{H_1}} (2p_y)_{N_2}$	2	1	-1	1.917	2	1	-1	1.917	3.547	90	149.87	0.2796532899411288
$(1s)_{N_2} \frac{1}{r_{H_1}} (1s)_{N_2}$	1	0	0	6.6651	1	0	0	6.6651	1.929	90	112.64	0.5184033177323790
$(2s)_{N_2} \frac{1}{r_{H_2}} (1s)_{N_2}$	2	0	0	1.9237	1	0	0	6.6651	1.929	90	112.64	0.1165843333371336

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada HFR denklemlerinde ortaya çıkan iki merkezli nükleer etkileşim integralinin STO bazında hesaplanması için analitik ifade oluşturulmuştur (Çopuroğlu, 2009). Analitik formül oluşturmak için Guseinov bir merkezli simetrik olmayan yük yoğunluğu dağılımı formülü ve Löwdin- α fonksiyonu kullanılmıştır. Alınan formüllerin Mathematica 7.0 programlama dilinde programı yapılmış olup elde edilen sonuçların literatürle (Guseinov ve Mamedov, 2002) uyumlu olduğu görülmüştür. Alınan sonuçlar Çizelge 1 ve 2’de verilmiştir. Ayrıca alınan analitik ifade N_2H_2 molekülüne uygulanmıştır ve hesaplama sonuçları Çizelge 3’de gösterilmiştir. Hesaplama sonuçları gösterir ki, oluşturulan analitik ifade integral parametrelerinin tüm değerleri için geçerlidir.

KAYNAKLAR

- Condon, E.U., Shortley, G.H., 1951. Theory of Atomic Spectra. Cambridge University Pres, London.
- Çopuoğlu, E. (2009: 64). Löwdin-alfa fonksiyonu ve Guseinov bir merkezli yük yoğunluğu ayrılışı formülünü kullanarak bir ve iki merkezli nükleer etkileşim matris elemanlarının Slater atom orbitali bazında hesaplanması (Yüksek Lisans tezi No:244880 Yök tez merkezi).
- Gradshteyn, I.S., Ryzhik, I.M., 1980. Tables of Integrals, Sums, Series and Products, 4th edn. (Academic Pres, New York, 1980).
- Guseinov, I.I., 1970. Analytical Evaluation of Two-Center Coulomb, Hybrid and One Electron Integrals for Slater-Type Orbitals. J.Phys. B:Atom. Molec. Phys.3, 1399.
- Guseinov, I.I., 1985a. Evaluation of Two-center Overlap and Nuclear-Attraction Integrals for Slater-Type Orbitals. Phys. Rev.A, 32, 1864.
- Guseinov, I.I., 1985b. Expansion of Slater-type Orbitals About a Displaced Center and The Evaluation of Multicenter Electron-Repulsion Integrals. Phys. Rev. A, 31, 2851.
- Guseinov, I.I., 1995. On The Evaluation of Multielectron Molecular Integrals over Slater-Type Orbitals Using Binomial Coefficients. J. Mol. Struct.(Theochem), 366, 17-20.
- Guseinov, I.I., 1998. Restricted Open Shell Hartree-Fock Theory. J. Mol. Struct.(Theochem), 422, 69-73.
- Guseinov, I.I., 2004. Analytical Evaluation of Multicenter Multielectron Integrals of Central and Noncentral Interaction Potentials over Slater Orbitals Using Overlap Integrals and Auxiliary Functions. Journal of Mathematical Chemistry Vol. 36, No. 2.
- Guseinov, I.I., 2005. One-Range Addition Theorems for Derivatives of Complete Orthonormal Sets of ψ^α -ETOs. Journal of Molecular Structure (Theochem), 719, 53-55.
- Guseinov, I.I., 2007. Expansion Formulae for Two-Center Integer and Noninteger n STO Charge Densities and Their Use in Evaluation of Multi-Center Integrals. J. Math. Chem., 42, 415.
- Guseinov, I.I., Mamedov, B.A., 2002. Computation of Multicenter Nuclear-Attraction Integrals of Integer and Noninteger n Slater Orbitals Using Auxiliary Functions. J.Theor.Comput.Chem., 1, 17.

- Guseinov, I.I., Mamedov, B.A., 2005. Algorithm for The Storage of Clebsch–Gordan and Gaunt Coefficients with The Same Selection Rule and Its Application to Multicenter Integrals. *Journal of Molecular Structure: Theochem* 715, 177–181.
- Jones, H.W., 1984. Computer Generated Formula for Three-Center Nuclear Attraction integrals for STOs. *Phys. Rev.A*, 30, 1.
- Jones, H.W., 1992. Löwdin α -Function, Overlap Integral and Computer Algebra. *Int.J.Quantum Chem.* 41, 749; 1997, Comprehensive Strategy for The Calculation of Overlap Integrals with Slater-Type Orbitals. *Int.J.Quantum Chem.* 61, 881.
- Löwdin, P.O., 1956. Quantum Theory of Cohesive Properties of Solids. *Adv. Phys.*5,1.
- Mamedov, B.A., Koç, H., 2008. Calculation of Two-Center Overlap Integral in Molecular Coordinate System over Slater Type Orbital Using Löwdin α -Radial and Guseinov Rotation–Angular Functions. *J. Math. Chem.*, 2, 365-372.
- Mamedov, B.A., Çopuroğlu, E., 2009. Calculation of Two-center Nuclear Attraction over Slater Type Orbital in Molecular Coordinate System Using Löwdin- α Function and Guseinov One-Center Charge Density Expansion Formulae. *MATCH Commun. Math. Comput. Chem.*, 61, 553-560.
- Pauling, L., Wilson, E.B., 1935. *Introduction to Quantum Mechanic*. Mac-Graw Hill Pres, New York.
- Sharma, R.R., 1976. Evaluation of Two-Center Integrals Using α -Function. *International Journal of Quantum Chemistry*, **10**, **1075**.
- Suzuki, N., 1984. Simple Calculation of Löwdin Alpha-Function. *J. Math. Phys.*, 25, 1133.


BÖLÜM VI

HİYERARŞİK LİNEER MODELLER VE AMPİRİK BİR UYGULAMA

Hierarchical Linear Models And An Empiric Application

Yüksel Akay Ünvan¹

¹(Doç. Dr.), Ankara Yıldırım Beyzıt Üniversitesi, e-mail: akay.unvan@gmail.com

 ORCID 0000-0002-0983-1455

1. GİRİŞ

1.1. PISA Nedir?

Açılımı “Uluslararası Öğrenci Değerlendirme Programı” olan PISA, Ekonomik İşbirliği ve Kalkınma Örgütü (OECD) tarafından üçer yıllık dönemler hâlinde, 15 yaş grubundaki öğrencilerin kazanmış oldukları bilgi ve becerileri değerlendiren bir araştırma projesidir.

Küreselleşen dünyamızda, eğitim alanında yapılan ulusal değerlendirme çalışmalarının yanı sıra, uluslararası düzeyde konumumuzu belirlemek amacıyla eğitim göstergelerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenle belirli referans noktalarına göre ülkemizin eğitim alanında hangi düzeyde olduğunun, giderilmesi gereken eksikliklerin ve alınması gereken tedbirlerin belirlenmesi önemlidir. Ülkemiz de OECD üyesi olarak, eğitim düzeyinin yükseltilmesi amacıyla bu projeye katılmaktadır.

PISA Projesi’nde zorunlu eğitimin sonunda örgün eğitime devam eden 15 yaş grubundaki öğrencilerin; Matematik okuryazarlığı, Fen Bilimleri okuryazarlığı ve Okuma Becerileri konu alanlarının dışında, öğrencilerin motivasyonları, kendileri hakkındaki görüşleri, öğrenme biçimleri, okul ortamları ve aileleri ile ilgili veriler toplanmaktadır.

Üç yılda bir yapılan her PISA uygulamasında, temel alanlar olan okuma becerileri, matematik ve fen okuryazarlığı alanlarından biri üzerinde odaklanılmaktadır. PISA’nın döngülerinde, her üç yılda bir yapılan uygulamada odaklanılan temel alan değişmektedir. PISA 2012 uygulaması, 2000 yılında başlayan ve üç yılda bir tekrarlanan PISA değerlendirmelerinin beşincisidir ve PISA 2012 araştırması ağırlıklı alan olarak matematik okuryazarlığı becerilerine odaklanmıştır.

1.2. Hiyerarşik Lineer Modeller

Veri hiyerarşik yapıya sahipse gözlemler birbirinden bağımsız olmadığı için klasik doğrusal regresyon yöntemi uygulanamaz. Bu durumda çok düzeyli regresyon yöntemi tercih edilir.

İstatistiksel analizlerde gözlemlerin bağımsızlığı varsayımı göz önünde tutulur. Benzer özelliklere sahip birimlerin oluşturduğu grup yapısına sahip çok düzeyli modellerde gözlemlerin birbirine bağımlılığı yüksek derecede olasıdır. Bu şekilde kümelenmiş veri setine klasik doğrusal regresyon analizi uygulanırsa hata terimleri arasında korelasyon oluşur. Bu da hata terimlerinin bağımsızlığı prensibi varsayımını gerektiren en küçük kareler yöntemine terstir. Nedeni ise, en küçük kareler regresyonunun standart hataları olduğundan daha küçük hesaplaması ve yokluk hipotezinin reddedilmesidir. Hiyerarşik veya kümelenmiş verinin analizi için çok düzeyli modeller uygundur (Moerbeek v.d., 2002).

Örneğin; bir öğretim yılında bir sınıftaki öğrenciler ve öğretmen için yapılan çalışma öğrencilerin kişisel gelişimini, özelliklerini ve öğrenme biçimlerini içermektedir. Bu veri iki düzeyli hiyerarşik bir yapıda incelenir. 1. düzeyde öğrenciler, 2. düzeyde ise sınıf vardır. Bu tarz örneklerde grup içi birimlerin, populyasyondan basit rassal örnekleme yolu ile çekilmiş birimlere göre daha benzer olması kaçınılmazdır (Hox, 1998).

Öğrenciler, sınıf, okul, şehir, ülke gibi hiyerarşik bir yapının içindedir. Bu veri tipinde aynı sınıftaki/okuldaki öğrenciler, populyasyondan rasgele seçilen öğrencilere göre daha benzer özelliklere sahiptirler. Aynı okuldaki öğrenciler aynı okulun imkanlarına, aynı eğitimsel metodlara ve benzer sosyo-ekonomik, sosyo-kültürel koşullara sahiptir. O halde, aynı grupta yer alan bireylerden ulaşılan gözlemler birbirinden tamamen bağımsız değildir.

Eğitim alanında yapılan çalışmalarda öğrenciler sınıflarda, sınıflar okullarda, okullar şehirlerde, şehirler bölgelerde, bölgeler de ülkelerde kümelenirler. Öğrencileri tanımlayan değişkenler olduğu gibi, sınıfları ve okulları tanımlayan değişkenler de vardır. Böyle bir hiyerarşik sistemde, öğrenciler, sınıflar ve okullar farklı düzeylerde tanımlanabilirler. Bu durumda, çok düzeyli verilere tek düzeyli modellerin uygulanması hem istatistiksel hem de kavramsal problemlere yol açmaktadır (De Leeuw ve Kreft, 1986).

Hiyerarşik lineer modeller (HLM) regresyon yöntemlerinin genelleştirilmiş halidir. HLM, verilerin hiyerarşik yapılarını dikkate alan bir çeşit regresyon modelidir. Kümelenmiş veya da hiyerarşik yapıya sahip veriye uygulanabilmesi ve neden sonuç ilişkilerini daha iyi yansıtabilmesi açısından oldukça önemlidir. HLM birey özelliklerine etki eden grup özelliklerinin doğru modellenmesini sağlar. Bireyin özellikleri gruptan

gruba değişebilir. Bu durumda regresyon analizi kullanılması, bireylerin özellikleri üzerinde grup özelliklerinin etkisini ölçemez. Bireyler arasında grup farklılıkları yok varsayılır. HLM ise bu etkiyi dikkate alarak ve regresyon analizi ile elde edilen regresyon katsayılarının gruptan gruba anlamlı fark gösterip göstermediğini saptar.

HLM; sabit etki (fixed-effects), rastgele etki (random-effect), kovaryans bileşenleri olmak üzere üç çeşit parametre içermektedir.

Çok düzeyli modeller için birinci düzeyi bireyler/birimler meydana getirir. İkinci düzey bireyler/birimlerin oluşturduğu grupları içerir. Üçüncü düzey ise grupların oluşturduğu topluluklardır. Her düzeyin kendi regresyon modeli vardır. Bu modellerin birleştirilmesiyle oluşturulan birleşik modeller yardımcı ile istatistiksel analiz yapılır. Birleştirilmiş modelin kompleks yapısından ötürü yorumlanması zordur. Alt modellerin hesaplamalarda ve yorumlamalarda kullanılması bu noktada tercih edilebilir olmaktadır. Alt modeller adım adım karşılaştırılarak kümelenmiş veri seti için en uygun çok düzeyli modele karar verilir.

Veri hiyerarşik veya iç içe geçmiş yapıda ise örneğin; eğitim alanında, öğrenciler sınıflarda, sınıflar okullarda, okullar şehirlerde, şehirler bölgelerde, bölgeler de ülkelerde gruplandırılır. Yapılan araştırmalarda birim olarak öğrenciler, sınıflar, okullar vb. kullanılabilir. Öğrencileri, sınıfları ve okulları tanımlayan değişkenler vardır. Öğrenciler ve ilgili değişkenler birinci düzeyde, sınıflar ve tanımlayan değişkenler bir üst düzey olan ikinci düzeyde, okullar ve değişkenleri de üçüncü düzeydedirler.

Bir grup öğrencinin farklı zamanlarda yapılan ölçümleri de hiyerarşik yapıdadırlar. Tekrarlayan ölçümler öğrencilerde kümelenmişlerdir. Öğrencilerin her biri için yapılan ölçümler birinci düzeyde, öğrenciler ikinci düzeyde değerlendirilir.

Çok düzeyli modeller her bir düzeydeki değişkenler araştıran matematiksel bir modelleme sunar. Düzeyleri eş zamanlı olarak değerlendirir. Sadece birey veya sadece grup düzeyinde analiz etme sorununu ortadan kaldırır (Heck, 2001).

Çok düzeyli regresyon modellerinde örneğin 2. düzeydeki katsayılardaki değişimler, 1. düzeydeki katsayıları da etkiler. Çok düzeyli modeller, klasik regresyon modelinden bu noktada ayrılır. Çok düzeyli regresyon modellerinde, sabit ve eğim katsayılarının (tesadüfi katsayılar) gruplara göre değiştii varsayılır. Gruplara karşılık gelen bu katsayıların, iki değişkenli normal dağılıma sahip oldukları kabul edilmektedir (Raudenbesh ve Bryk, 2002).

Çok düzeyli regresyon modellerinde ilk düzey birimlerden oluşur. Bağımlı değişken birimler arasından seçilir. Diğer düzeyler ise gruplardan

meydana gelmektedir. Açıklayıcı değişkenler tüm düzeylerden seçilebilir, yani herhangi bir kısıt yoktur. Model, regresyon ve varyans analizinden faydalanılarak açıklanmaya çalışılır.

Aitkin ve Longford 1995 yılında çok düzeyli modellemeye ait teknikler ve bilgisayar programları geliştirmişlerdir. Goldstein, Bryk ve Raudenbush hiyerarşik modelleri özellikle eğitime yönelik çalışmalarda yoğun bir şekilde kullanmaya başlamışlardır. HLM kullanılan çalışmalar incelendiğinde eğitim ile ilgili konu başlıkları ön plana çıkmaktadır.

Raudenbush, Cheong ve Fotiu (1996), sosyal eşitsizlik ile okuduğunu anlama becerileri arasındaki ilişkiyi, 1991 yılında, 22 ülkede, “International Association for the Evaluation of Educational Achievement (IEA)” kapsamında yapılan okuduğunu anlama becerilerine ilişkin çalışma ile belirlemeye çalışmışlardır.

Lee ve Smith (1997), optimum okul mevcudunu okuma ve matematik başarısını kullanarak belirlemeye çalışmışlardır. Bunun için HLM kullanmışlardır. Okul öğrenci sayısının ideal değerini 600-900 aralığında bulmuşlardır.

Ma ve Klinger (2000), altıncı sınıf öğrencilerinin geçmişlerinin, okul ortam ve şartlarının, matematik, fen, okuma ve yazma başarıları ile ilişkisinin olup olmadığını iki düzeyli HLM ile incelemişlerdir.

Lamb ve Fullarton (2002), “the Third International Mathematics and Science Study (TIMSS)” üzerinde matematik başarısında etkili olan sınıf ve okul özelliklerini kullanarak Avustralya ve Amerika’yı karşılaştırmışlardır. Bu çalışmada TIMSS’den elde edilen sınıf ve okula ait açıklayıcı değişkenler belirlenmiş ve HLM kullanılarak matematik başarısına etkisi olabilecek değişkenler saptanmıştır.

Abbott, Joireman ve Stroh (2002), Washington’daki dördüncü ve yedinci sınıf öğrencilerinin okuma ve matematik başarıları üzerinde geniş çaplı bir çalışma yapmışlardır. Yerleşim yeri, okul büyüklüğü ve sosyo ekonomik statü ile öğrencilerin okuma ve matematik başarıları arasındaki ilişkiyi HLM ile açıklamışlardır.

Fullarton, Lokan, Lamb ve Ainley (2003), TIMSS kapsamında, dördüncü ve sekizinci sınıf düzeyindeki öğrencilerin matematik, fen başarılarını üç düzeyli HLM (öğrenci, sınıf/öğretmen, okul) ile belirlemişlerdir.

Kotte, Lietz ve Lopez (2005), Almanya ve İspanya’da “OECD Programme on International Student Assessment (PISA) 2000’e” katılan 15 yaş grubu öğrencilerinin okuma başarıları üzerinde etkili olan faktörleri iki düzeyli HLM ile ortaya koymuşlardır.

Lee, Zuze ve Ross (2005), 14 Güney Afrika ülkesinde altıncı sınıf öğrencilerinin okuma başarıları üzerindeki okul özelliklerinin etkinliğini HLM kullanarak belirlemiştir.

Rivkin, Hanushek ve Kain (2005), öğrencilerin okuma ve matematik başarıları ile ilişkili olan öğretmen ve okul özelliklerini, 3.000 devlet okulu okumakta olan ilk ve orta okuldaki 200.000 öğrenciden elde edilen veri setine iki düzeyli HLM uygulayarak belirlemiştir.

Akyüz (2006), Türkiye, Avrupa Birliği'ne üye ülkeler ve aday ülkelerdeki matematik öğretmeni ve sınıf özelliklerinin öğrencinin matematik derslerindeki başarısına etkisini, Üçüncü Uluslararası Matematik ve Fen Çalışmaları (TIMSS-R) öğretmen, öğrenci anketleri ve öğrenci başarı testi veri seti üzerinde iki düzeyli HLM kullanarak incelemiştir.

Shiqi (2006), "Progress in International Reading Literacy Study (PIRLS) 2001" kapsamında, öğrencilerin okuma başarıları ile öğretmenin kullanmış olduğu değerlendirme yöntemi arasındaki ilişkiyi iki düzeyli HLM ile belirlemiştir.

Çalışkan (2008), "Programme for International Student Assessment (PISA)" veri setini kullanarak öğrenci başarısına etki eden öğrenci, sınıf ve okul özelliklerini HLM ile açıklamıştır.

Park (2008), "Progress in International Reading Literacy Study (PIRLS) 2001" sonuçlarına göre evdeki okur yazarlık durumu ile dördüncü sınıf düzeyindeki öğrencilerin okuma performansını 25 ülkede karşılaştırmalı olarak incelemiştir. HLM'de düzeyler, birinci düzey öğrenci, ikinci düzey ülke olarak belirlenmiştir.

Liu (2008), öğrencilerin okuma başarıları ile öğrenci ve okul faktörlerini belirlemek için HLM kullanmıştır.

Huang ve Moon (2009), düşük performanslı okullardaki öğrencilerin okuma başarıları ile ilişkili olan öğrenci, öğretmen ve okul özelliklerini belirlemek için üç düzeyli HLM kullanmışlardır.

McCoach (2010), öğrenci başarısının belirlenmesinde kullanılan geleneksel sınıf içi değerlendirme yaklaşımlarının bazı durumlarda yetersiz kaldığını, öğrencilerin sınıflarda, sınıfların okullarda ve okulların bölgelerde kümelenmiş olduğunu ve bu kümelerin birbirinden bağımsız olarak düşünülmemeyeceğini belirterek HLM'nin bu gibi durumlarda kullanılması gerektiği üzerinde durmuş ve HLM ile ilgili detaylı bilgiler sunmuştur.

Çelebi (2010), çalışmasında öğrenci ve okul özelliklerinin fen okur-yazarlığına etkisini Türkiye, Kanada ve İsveç için HLM ile analiz etmiştir.

Erberber (2010), TIMSS 2007 uygulamasına katılan sekizinci sınıf Türk öğrencilerinin fen başarısıyla ilişkili olan okul ve öğrenci özelliklerini iki düzeyli HLM ile belirlemiştir.

Pfeifer (2011), PIRLS 2001 Almanya'da 4. sınıf öğrencilerinin okuduğunu anlama becerileri ile öğretmen davranışları ve sosyal geçmişleri arasındaki ilişkiyi iki düzeyli (öğrenci ve sınıf) HLM ile belirlemiştir. Analiz için öğrenci ve sınıf düzeyleri belirlenerek iki düzeyli HLM yapılmıştır.

Teodorovic' (2011), Sırbistan'daki ilköğretim dördüncü sınıf öğrencilerinin Sırp dili ve matematik başarıları ile ilişkili olan sınıf ve okul faktörlerini üç düzeyli hiyerarşik lineer model kullanarak belirlemeye çalışmıştır.

Acar ve Öğretmen (2012), Türk öğrencilerin PISA 2006 Fen Bilimleri Testi'ndeki performanslarının, öğrenci ve okul düzeylerine göre farklılaşp farklılaşmadığını ve çok düzeyli analiz yöntemleri için hazırlanmış olan HLM ve Mplus yazılımlarının sonuçları arasında benzerlik olup olmadığını ortaya koymaya çalışmışlardır.

Atar ve Atar (2012a), TIMSS 1999 verisinde Türk öğrencilerin fen puanları üzerindeki farklı değişkenlerin etkisini iki düzeyli (öğrenci ve okul) HLM ile belirlemiştir.

2. YÖNTEM

2.1. Tek Yönlü Varyans Analizi Rastgele Etkiler Modeli (Null Model)

Bu modelde bağımlı değişkendeki değişkenliği açıklamada bağımsız değişken kullanılmaz. Bu modelin amacı sadece modelde yer alan düzeylerdeki varyans tahminini elde etmektir. Böylece modelde hangi düzeydeki değişkenliğin daha fazla olduğu görülür. Tek yönlü varyans analizinde bağımlı değişkene ait toplam varyans grup içi ve gruplar arası varyans olmak üzere ikiye ayrılır. Bu modelin birinci düzeyi eşitlik 1'de gösterilmektedir.

$$Y_{ij} = \beta_{0j} + r_{ij} \quad (1)$$

j okulundaki i öğrencisinin matematik başarısının (Y_{ij}) tahmin edildiği eşitlikte, β_{0j} , j okulunun matematik başarı ortalaması, r_{ij} ise j okulundaki i öğrencisinin matematik başarısının j okulunun matematik başarı ortalamasından farkı olarak yorumlanmaktadır. Kesişim katsayısı olarak adlandırılan β_{0j} modeldeki sabit parametre, birinci düzey hata terimi olarak adlandırılan r_{ij} ise modeldeki rastgele parametre olup bu parametrenin normal dağılım gösterdiği, ortalamasının 0, varyansının ise σ^2 olduğu varsayılır. Modelin ikinci düzeyi eşitlik 2 ile gösterilmektedir:

$$\beta_{0j} = \gamma_{00} + u_{0j} \quad (2)$$

Modelin birinci düzeyindeki kesişim katsayısının (β_{0j}) bağımlı değişken olarak ele alındığı eşitlikte, γ_{00} , genel matematik başarı ortalaması, u_{0j} ise j okulunun matematik başarı ortalamasının genel matematik başarı ortalamasından farkı olarak yorumlanmaktadır. İkinci düzey hata terimi olarak da adlandırılan u_{0j} parametresinin normal dağılım gösterdiği, ortalamasının 0, varyansının ise τ_{00} olduğu varsayılır. Birleştirilmiş model;

$$Y_{ij} = \gamma_{00} + u_{0j} + r_{ij} \quad (3)$$

2.2. Rastgele Katsayılar Modeli (Random Coefficient Model)

Bu modelde bağımlı değişkendeki değişkenliği açıklamada sadece 1. düzey sabiti ve bir ya da daha fazla 1. düzey bağımsız değişkenleri kullanılır. Buna göre rastgele katsayılar modeli için oluşturulan düzey-1 ve düzey-2 modelleri aşağıda verilmektedir.

Düzyey-1 Model:

$$Y_{ij} = \beta_{0j} + \beta_{1j}(X_{1j}) + \beta_{2j}(X_{2j}) + \dots + \beta_{Qj}(X_{Qj}) + r_{ij} = \beta_{0j} + \sum_{q=1}^Q \beta_{qj} X_{qij} + r_{ij} \quad (4)$$

β_{qj} : ($q=1,2,\dots,Q$) düzey-1 katsayıları

X_{qij} : j . birimdeki i . durum için düzey-1 değişken tahmini

r_{ij} : düzey-1 rastgele etki

σ^2 : r_{ij} 'nin varyansı, yani düzey-1 varyansı

Düzyey-2 Model:

$$\beta_{0j} = \gamma_{00} + u_{0j}$$

$$\beta_{1j} = \gamma_{10} + u_{1j}$$

$$\beta_{2j} = \gamma_{20} + u_{2j}$$

$$\beta_{3j} = \gamma_{30} + u_{3j} \quad (5)$$

2.3. Ortalamaların Bağımlı Değişken Olduğu Model (Means As Outcome Model)

Bu model rastgele kesişim modellerinden biridir. Ortalamaların bağımlı değişken olduğu modelde yalnızca düzey 1 kesişim katsayısının (β_{0j}) rastgele değiştiği varsayılır ve düzey 1 eğim katsayıları mevcut değildir.

İkinci düzey bağımsız değişkenler ile bağımlı değişken arasındaki ilişkinin yönünü ve anlamlılığını test etmek için bağımlı değişken olarak ortalamalar modeli oluşturulmuştur. Bunun için analizin bu aşamasında, modelin ikinci düzeyinde yer alan değişkenler dahil edilir. Model için oluşturulan düzey-2 model şu şekildedir,

Düzyey-2 Model:

Düzyey 1 modelinde tanımlı, düzyey 1'deki her bir β_{qj} katsayısı, 2. düzyey modelde çıktı değişkeni olur.

$$Y_{ij} = \gamma_{q0} + \gamma_{q1}W_{1j} + \gamma_{q2}W_{2j} (X_{2j}) + \dots + \gamma_{qs_q}W_{qs_q} + u_{qj} = \gamma_{q0} + \sum_{s=1}^{s_q} \gamma_{qs}W_{sj} + U_{qj}$$

(6)

γ_{qs} , $q=1, \dots, s_q$ düzyey 2 katsayıları

W_{sj} , 2. düzyey tahmin edicisi

u_{qj} , 2. düzyey rastgele etki

3. BULGULAR

Bu bölümde tek yönlü varyans analizi rastgele etkiler modeli (null model), rastgele katsayılar modeli (random coefficient model) ve ortalamaların bağımlı değişken olduğu modeline (means as outcome model) ait analiz sonuçlarına yer verilmiştir.

3.1. Tek Yönlü Varyans Analizi Rastgele Etkiler Modeli

Burada bağımlı değişkendeki değişkenliği açıklamada bağımsız değişken kullanılmaz. Bu modelin amacı sadece modelde yer alan düzeylerdeki varyans tahminini elde etmektir. Böylece modelde hangi düzeydeki değişkenliğin daha fazla olduğu görülür. Sonuçlar Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Tek Yönlü Varyans Analizi Rastgele Etkiler Modeli Analiz Sonuçları

Sabit Etki	Katsayı	Standart Hata	t	s.d.	p
Matematik Başarı Ortalaması	457.24	5.19	88.05	147	0.000
Rastgele Etki	Standart Sapma	Varyans Bileşeni	s.d.	χ^2	p
Düzyey-2 Hata Terimi					
Okul Ortalaması	60.86	3704.92	147	2161.34	0.000
Düzyey-1 Hata Terimi	87.94	7734.07			

Tek Yönlü Varyans Analizi Rastgele etki sonuçları incelendiğinde okul içi değişkenliğin 7734.07, okullar arası değişkenliğin ise 3704.92 olarak kestirildiği görülmektedir. Okullar arası değişkenliğin istatistiksel olarak anlamlı ($p < 0.05$, s.d.=147) bulunması Türkiye’deki okulların ortalama matematik başarıları arasında anlamlı farklılıklar olduğunu göstermektedir.

Tablo 1’deki okullar arası varyansın toplam varyansa bölünmesi ile okullar arası korelasyon yaklaşık 0.32 olarak hesaplanmıştır.

$$\rho = \tau_{00} / (\tau_{00} + \sigma^2) = 3704.92 / (3704.92 + 7734.07) = 0.32$$

Hesaplanan okullar arası korelasyon değeri, matematik başarısında gözlenen farklılıkların yaklaşık %32’lik kısmının okullar arasındaki ortalama matematik başarısındaki farklılıktan, %68’inin ise öğrencilerin matematik başarısındaki farklılıklarından kaynaklandığını göstermektedir.

3.2. Rastgele Katsayılar Modeli (Random Coefficient Model)

Bu model ile matematik başarısında öğrencilerin bireysel farklılıklarından kaynaklanan kısmındaki değişkenliği açıklamak için, öğrenci anketinden alınan evdeki bilgisayar sayısı, kendine ait odasının olup olmaması, matematik dersini sevip sevmediği ve annenin eğitim durumu değişkenleri modelin birinci düzeyine eklenmiştir. Rastgele katsayılar modeli aşağıdaki gibidir, sonuçlar Tablo 2’de verilmiştir.

Düzyey-1 Model:

Matematik başarısı = $\beta_{0j} + \beta_{1j}$ (evdeki bilgisayar sayısı) + β_{2j} (kendine ait oda) + β_{3j} (matematiği sevme) + β_{4j} (anne eğitim düzeyi) + r_{ij}
(5)

Düzyey-2 Model:

$$\beta_{0j} = \gamma_{00} + u_{0j}$$

$$\beta_{1j} = \gamma_{10} + u_{1j}$$

$$\beta_{2j} = \gamma_{20} + u_{2j}$$

$$\beta_{3j} = \gamma_{30} + u_{3j}$$

$$\beta_{4j} = \gamma_{40} + u_{4j}$$

Tablo 2. Rastgele Katsayılar Modeli Analiz Sonuçları

Sabit Etki	Katsayı	Standart Hata	t	s.d.	p
Matematik Başarısı	530.24	6.44	82.30	147	0.000
Evdeki Bilgisayar Sayısı	-14.65	2.24	-6.51	4409	0.000
Kendine Ait Oda	-8.33	1.96	-4.23	4409	0.000
Anne Eğitim Düzeyi	-0.68	0.09	-7.06	4409	0.000
Matematik Dersini Sevme	-18.44	0.93	-19.73	4409	0.000
Rastgele Etki	Standart Sapma	Varyans Bileşeni	s.d.	χ^2	p
Düzyey-2 Hata Terimi					
Okul Ortalaması	56.18	3156.67	147	2083.76	0.000
Düzyey-1 Hata Terimi	83.14	6913.14			

Tablo 2’de verilen rastgele katsayılar modeli analiz sonuçlarına göre, matematik başarısı üzerindeki bireysel farklılıklardan kaynaklanan değişkenliği açıklamak için modele eklenen evdeki bilgisayar sayısı,

kendine ait odasının olup olmaması, matematik dersini sevip sevmediği ve annenin eğitim durumu değişkenlerinin matematik başarısı üzerindeki etkileri anlamlı bulunmuştur. Tek yönlü varyans analizi rastgele etkiler modelinde grup içi değişkenliğe ait varyans bileşeni 7734.07 olarak bulunurken (Tablo 1), bu değişkenlerin rastgele katsayılar modelinin birinci düzeyine eklenmesiyle grup içi değişkenlik varyans bileşeni 6913.14'e (Tablo 2) düşmüştür. Değişkenlerin açıkladığı varyans oranını bulmak için aşağıdaki hesaplama kullanılmıştır (Woltman vd., 2012).

$$r^2 = (\sigma_{\text{unconst}}^2 - \sigma_{\text{random}}^2) / \sigma_{\text{unconst}}^2 = (7734.07 - 6913.14) / 7734.07 = 0.11$$

İşlem sonucuna göre matematik başarısı üzerinde öğrencilerin bireysel farklılıklarından kaynaklanan varyansın %11'i, evdeki bilgisayar sayısı, kendine ait odasının olup olmaması, matematik dersini sevip sevmediği ve annenin eğitim durumu değişkenleri tarafından açıklanmaktadır.

3.3. Ortalamaların Bağımlı Değişken Olduğu Model (Means As Outcome Model)

İkinci düzey bağımsız değişkenler ile bağımlı değişken arasındaki ilişkinin yönünü ve anlamlılığını test etmek için modelin ikinci düzeyine, okul düzeyindeki değişkenlerden okulun bulunduğu bölgenin sosyo-ekonomik durumu, okuldaki bilgisayar sayısı, matematik dersinde bilgisayar kullanımı ve okulun bulunduğu yerleşim birimi değişkenleri eklenmiştir. Düzey 1 ve düzey 2 modelleri aşağıdaki şekilde oluşturulmuştur.

Düzey-1 Model:

Matematik başarısı = $\beta_{0j} + \beta_{1j}$ (evdeki bilgisayar sayısı) + β_{2j} (kendine ait oda) + β_{3j} (matematiği sevmeye) + β_{4j} (anne eğitim düzeyi) + r_{ij} (5)

Düzey-2 Model:

Matematik başarısı = $\gamma_{00} + \gamma_{01}$ (okulun bulunduğu bölgenin sosyo-ekonomik durumu) + γ_{02} (okuldaki bilgisayar sayısı) + γ_{03} (matematik dersinde bilgisayar kullanımı) + γ_{04} (okulun bulunduğu yerleşim birimi) + u_{0j}

Analiz sonuçları Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 3. Ortalamaların Bağımlı Değişken Olduğu Model Analiz Sonuçları

Sabit Etki	Katsayı	Standart Hata	t	s.d.	p
Matematik Başarısı	592.93	20.69	28.65	143	0.000
Okulun Bulunduğu Bölgenin Sosyo-Ekonomik Durumu	-23.74	6.76	-3.50	143	0.001
Okuldaki Bilgisayar Sayısı	0.00	0.03	0.02	143	0.978
Matematik Dersinde Bilgisayar Kullanımı	-3.17	5.22	-0.60	143	0.544
Okulun Bulunduğu Yerleşim Birimi	1.96	3.93	0.49	143	0.618
Rastgele Etki	Standart Sapma	Varyans Bileşeni	s.d.	χ^2	p
Düzyey-2 Hata Terimi					
Okul Ortalaması	54.23	2941.60	143	1897.22	0.000
Düzyey-1 Hata Terimi	83.14	6913.00			

Tablo 3'deki analiz sonuçlarına göre okulun bulunduğu bölgenin sosyo-ekonomik durumu ile matematik başarısı arasında anlamlı bir ilişki bulunmuştur. Diğer değişkenlerin ise matematik başarısı ile anlamlı bir ilişkisi olmadığı görülmüştür. Bağımsız değişkenlerin, bağımlı değişkendeki varyansı açıklama oranı aşağıda hesaplanmıştır.

$$r^2 = (\sigma^2_{\text{unconst}} - \sigma^2_{\text{means}}) / \sigma^2_{\text{unconst}} = (3704.92 - 2941.60) / 3704.92 = 0.21$$

İşlem sonucuna göre, matematik başarısı üzerindeki okullardan kaynaklanan değişkenliğin %21'i okulun bulunduğu bölgenin sosyo-ekonomik durumu, okuldaki bilgisayar sayısı, matematik dersinde bilgisayar kullanımı ve okulun bulunduğu yerleşim birimi değişkenleri tarafından açıklanmaktadır.

4. SONUÇLAR VE YORUM

Bu çalışmada kullanılan çok düzeyli modellerde ilk düzey öğrencilerden, ikinci düzey ise öğrencilerin oluşturduğu okullardan meydana gelmektedir ve her düzey için ayrı regresyon modelleri kurulmuştur.

Modeller birleştirilerek birleştirilmiş model meydana getirilmiş ve istatistiksel analizler yapılmıştır. Eğitim alanında yapılan ulusal değerlendirme çalışmalarının yanı sıra, uluslararası düzeydeki konumumuzu belirlemek amacıyla eğitim göstergelerine ihtiyaç duyulmaktadır. OECD ülkesi olarak ülkemiz PISA projesine ilk olarak 2003 yılında katılmıştır. PISA çalışması önde gelen endüstrileşmiş ülkelerdeki 15 yaş dolayındaki çocukların kazandıkları bilgi ve beceriler üzerinde 3'er yıllık aralarla yapılan bir çalışmadır. PISA sınavı kapsamında başarı testlerinin yanı sıra 3 farklı anket uygulanmıştır. Bunlar velilere, öğrencilere ve okullara uygulanan anketlerdir.

Açılımı "Uluslararası Öğrenci Değerlendirme Programı" olan PISA, Ekonomik İşbirliği ve Kalkınma Örgütü (OECD) tarafından üçer yıllık dönemler hâlinde, 15 yaş grubundaki öğrencilerin kazanmış oldukları bilgi ve becerileri değerlendiren bir araştırma projesidir.

Küreselleşen dünyamızda, eğitim alanında yapılan ulusal değerlendirme çalışmalarının yanı sıra, uluslararası düzeyde konumumuzu belirlemek amacıyla eğitim göstergelerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenle belirli referans noktalarına göre ülkemizin eğitim alanında hangi düzeyde olduğunun, giderilmesi gereken eksikliklerin ve alınması gereken tedbirlerin belirlenmesidir. Ülkemiz de OECD üyesi olarak, eğitim düzeyinin yükseltilmesi amacıyla bu projeye katılmaktadır.

PISA Projesi'nde zorunlu eğitimin sonunda örgün eğitime devam eden 15 yaş grubundaki öğrencilerin; Matematik okuryazarlığı, Fen Bilimleri okuryazarlığı ve Okuma Becerileri konu alanlarının dışında, öğrencilerin motivasyonları, kendileri hakkındaki görüşleri, öğrenme biçimleri, okul ortamları ve aileleri ile ilgili veriler toplanmaktadır.

Üç yılda bir yapılan her PISA uygulamasında temel alanlar olan okuma becerileri, matematik ve fen okuryazarlığı alanlarından biri

üzerinde odaklanılmaktadır. PISA'nın döngülerinde, her üç yılda bir yapılan uygulamada odaklanılan temel alan değişmektedir. PISA 2012 uygulaması, 2000 yılında başlayan ve üç yılda bir tekrarlanan PISA değerlendirmelerinin beşincisidir ve PISA 2012 araştırması ağırlıklı alan olarak matematik okuryazarlığı becerilerine odaklanmıştır.

Bu çalışmada, PISA 2012'ye katılan Türk öğrencilerinin matematik başarılarını etkileyen bazı faktörler okul ve öğrenci düzeyinde ele alınmıştır. Modellemede 1. düzeyi öğrenciler, 2. düzeyi ise okullar oluşturmaktadır. Çalışmada 148 okuldan toplam 4460 öğrenci yer almaktadır. Öğrenci sayısı kayıp verilerin silinmesiyle 4414'e düşmüştür.

Çalışmada öğrencileri matematik başarıları üzerinde etkili olduğu düşünülen 1. düzey değişkenleri olarak, öğrencilere ait dört değişken; evdeki bilgisayar sayısı, kendine ait odası olması, matematik dersini sevmesi ve anne eğitim düzeyi alınmıştır. Yapılan çalışmalar anne eğitim düzeyinin ve öğrencinin dersi sevmesinin öğrenci başarısında anlamlı farklılıklar yarattığı yönündedir. Bu nedenle, bu değişkenin analize dahil edilmesine karar verilmiştir. Evdeki bilgisayar sayısı ve öğrencinin kendine ait odasının olması ise ailenin sosyo-ekonomik göstergeleri arasında olup, yine başarı üzerinde olumlu yönde etkileri olduğu yönünde araştırmalar olması nedeni ile araştırma kapsamına alınmıştır.

2. düzey değişkenleri olarak okul bilgilerine ait dört değişken; okulun bulunduğu bölgenin sosyo-ekonomik durumu, okuldaki bilgisayar sayısı, matematik dersinde bilgisayar kullanımı ve okulun bulunduğu yerleşim birimi analize alınmıştır. Burada seçilen değişkenler okulun sosyo-ekonomik durumuna işaret etmekle birlikte, matematik dersinde bilgisayar kullanımının başarı üzerindeki etkisinin incelenmesi önemli görülmektedir. Çünkü son yıllarda bilgisayarlar sosyal etkileşimin yeni bir şekli olarak hayatımıza girmiştir ve eğitimde de önemli bir araç olarak okullarda yoğun bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Bu nedenlerle bu değişkenler analize dahil edilmiştir.

Sonuçlara bakıldığında, matematik başarısında gözlenen farklılıkların yaklaşık %32'lik kısmının okullar arasındaki ortalama matematik başarısındaki farklılıktan, %68'inin ise öğrencilerin matematik başarısındaki farklılıklardan kaynaklandığı görülmektedir.

Rastgele katsayılar modeli analiz sonuçlarına göre, matematik başarıları üzerindeki bireysel farklılıklardan kaynaklanan değişkenliği açıklamak için modele eklenen evdeki bilgisayar sayısı, kendine ait odasının olup olmaması, matematik dersini sevip sevmeyeceği ve annenin eğitim durumu değişkenlerinin matematik başarıları üzerindeki etkileri anlamlı bulunmuştur.

Ortalamaların Bağımlı Değişken Olduğu Modelde analize 2.düzye yer alan okul değişkenleri dahil edilmiştir. Sonuçlarına göre okulun bulunduğu bölgenin sosyo-ekonomik durumu ile matematik başarısı arasında anlamlı bir ilişki bulunmuştur. Diğer değişkenlerin ise matematik başarısı ile anlamlı bir ilişkisi olmadığı görülmüştür.

HLM ile ilgili genel bir bakış açısı ve örnek bir uygulama yapmayı hedefleyen bu çalışma, daha farklı projelere bir altyapı niteliğindedir. Uygulama alanı olarak genelde eğitimde yer bulmuş olan HLM esasen başka konu başlıkları altında da etkin ve verimli olarak kullanılabilir.

KAYNAKÇA

- Abbott, M.L., Joireman, J. and Stroh, H.R. (2002), The Influence of District Size, School Size and Socioeconomic Status on Student Achievement in Washington: A Replication Study Using Hierarchical Linear Modeling, A Technical Report for The Washington School Research Center.
- Acar, T. ve Öğretmen, T. (2012), Çok Düzeyli İstatistiksel Yöntemler İle 2006 PISA Fen Bilimleri Performansının İncelenmesi, *Eğitim ve Bilim Dergisi*, 37(163), 178-189.
- Akyüz, G. (2006), *Öğretmen ve Sınıf Özellikleri: Türkiye, Avrupa Birliği Ülkeleri ve Diğer Aday Ülkelerde Matematik Başarısı ile İlişkileri* (Doktora tezi), Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Orta Öğretim Fen ve Matematik Alanları Eğitimi Bölümü, Ankara.
- Atar, H.Y. and Atar, B. (2012a), Investigating the Multilevel Effects of Several Variables on Turkish Students' Science Achievements on TIMSS, *Journal of Baltic Science Education*, 11.
- Çalışkan, M. (2008), *Uluslararası Öğrenci Değerlendirme Programı - PISA 2006'da Okul ve Öğrenci İle İlgili Etkenlerin Fen Okuryazarlık Becerileri Üzerindeki Etkisi* (Yayımlanmamış Doktora Tezi), Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ortaöğretim Fen ve Matematik Alanları Öğretimi Bölümü, Ankara.
- Çelebi, Ö. (2010), *PISA 2006 Uluslararası Öğrenci Değerlendirme Programı'nda İnsan Kaynakları ve Fiziksel Kaynakların Öğrencilerin Fen Okuryazarlığına Olan Etkisinin Kültürlerarası Karşılaştırılması* (Yayımlanmamış Doktora Tezi), Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ortaöğretim Fen ve Matematik Alanları Öğretimi Bölümü, Ankara.
- Erberber, E. (2010), Analyzing Turkey's Data from TIMSS 2007 to Investigate Regional Disparities in Eighth Grade Science Achievement, in Alexander W. Wiseman (ed.) *The Impact of International Achievement Studies on National Education Policymaking, International Perspectives on Education and Society*, Emerald Group Publishing Limited, 13, 119-142.
- Fullarton, S.; Lokan, J.; Lamb, S. and Ainley, J. (2003), Lessons from the Third International Mathematics and Science Study, TIMSS Australia Monograph No. 4. Melbourne: Australian Council for Educational Research.
- Heck, R.H. and Thomas, S. L., (2000), *An Introduction To Multilevel Modeling Techniques*, Lawrence Erlbaum Associates, London.

- Heck, R. H. (2001), *Multilevel modeling with SEM*, In J. A. Marcoulides & R. E. Schumacker (Eds.), *New Developments and techniques in structural equation modeling*, Lawrence Erlbaum Associates, 89-127.
- Hox, J., (1998), *Multilevel Modeling: When And Why?*, In: Balderjahn, I., Mathar, R., Schader, M. (Eds.), *Classification. Data Analysis, And Data Highways*, Springer, New York, 147-154.
- Huang, F.L. and Moon, T.R. (2009), Is Experience the Best Teacher? A Multilevel Analysis of Teacher Characteristics and Student Achievement in Low Performing Schools, *Educational Assessment, Evaluation and Accountability*, 21, 209–234.
- J. De Leeuw and G. G. Kreft, Random Coefficient Models for Multilevel Analysis, *Journal of Educational Statistics*, 11, 57-85, 1986.
- Kotte, D.; Lietz, P. and Lopez, M.M. (2005), Factor Influencing Reading Achievement in Germany and Spain: Evidence From PISA 2000, *International Education Journal*, 6(1), 113-124.
- Lamb, S., and Fullarton, S. (2002), Classroom and School Factors Affecting Mathematics Achievement: A Comparative Study of Australia and the United States Using TIMSS, *Australian Journal of Education*, 46(2), 154-171.
- Lee, V.E. and Smith, J.B. (1997), High School Size: Which Works Best and for Whom?, *Evaluation and Policy Analysis*, 19(3), 205-227.
- Lee, V.E.; Zuze, T.L. and Ross, K.N. (2005), School Effectiveness In 14 Sub-Saharan African Countries: Links with 6th Graders' Reading Achievement, *Studies In Educational Evaluation*, 31(2-3), 207-246.
- Liu, X. (October, 2008), Applying Hierarchical Linear Models (HLM) to Estimate the School and Children's Effects on Reading Achievement, *Online Submission Paper presented at the 35th Annual Conference of the Northeastern Educational Research Association*, Kerhonkson, New York.
- Ma, X. and Klinger, D.A. (2000), Hierarchical Linear Modeling of Student and School Effects on Academic Achievement, *Canadian Society for the Study of Education*, 25(1).
- McCoach, D.B. (2010), Dealing With Dependence (Part II): A Gentle Introduction to Hierarchical Linear Modelin, *Gifted Child Quarterly*, 54(3), 252–256.
- Moerbeek, M., Breukelen, G.J.Po., and Berger, M.P.F., (2002), A Comparison Between Traditional Methods And Multilevel

Regression For The Analysis Of Multicenter Intervention Studies, *Journal of Clinical Epidemiology*, 56, 341-350.

- Park, H. (2008), Home Literacy Environments and Children's Reading Performance: A Comparative Study of 25 Countries, *Educational Research and Evaluation*, 14(6), 489-505.
- Pfeifer, M. (2011), Explaining Primary Pupils' Differences in Reading Achievement by Teaching Patterns and Social Background. Reanalyses With The PIRLS 2001-Data, *Journal of Systemics, Cybernetics and Informatics*, 9(7).
- Raudenbush, S.W.; Cheong, Y.F. and Fotiu, R.P. (1996), Social Inequality, Social Segregation, and Their Relationship to Reading Literacy in 22 Countries, Reading literacy in an International Perspective, *Collected Papers from the IEA Reading Literacy Study*, U.S. Department of Education Office of Educational Research and Improvement, 3-53.
- Raudenbush, S.W. and Bryk, A. S. (2002), *Hierarchical Linear Models: Applications and Data Analysis Methods* (2nd Edition), Thousand Oaks, Ca: Sage Publications.
- Rivkin, S., Hanushek, E., and Kain, J. (2005), Teachers, Schools, and Academic Achievemen, *Econometrica*, 73, 417-458.
- Shiqi, H. (2006), Teachers' Assessment Practices and Fourth Graders' Reading Literacy Achievements: An International Study, *Educational Tests and Measurements, Reading Instruction*, DAI/A 67-01. No: 3201337.
- Tedorovic, J. (2011), Classroom and School Factors Related to Student Achievement: What Works for Students?, *School Effectiveness and School Improvement*, 22(2), 215-236.
- Woltman, H., Feldstain, A., Mackay, C. J., and Rocchi, M. (2012), An Introduction to Hierarchical Linear Modeling, *Tutor. Quant. Methods Psychol.* 8, 52-69.