

T.C.
EGE ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü

**ÇOK HALKALI AROMATİK
HİDROKARBONLARIN (PAH) TAYFSAL
ÖZELLİKLERİ VE ASTROFİZİKSEL AÇIDAN
İNCELENMESİ**

Tayfun KARABACAK

Danışman : Prof. Dr. Zeynep BOZKURT

Astronomi ve Uzay Bilimleri Anabilim Dalı
Astrofizik Yüksek Lisans Programı

İzmir
2019

Tayfun KARABACAK tarafından Yüksek Lisans tezi olarak sunulan “Çok Halkalı Aromatik Hidrokarbonların (PAH) Tayfsal Özellikleri ve Astrofiziksel Açından İncelenmesi” başlıklı bu çalışma EÜ Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile EÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi'nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 01/08/2019 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oy birliği ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri:

Jüri Başkanı : Prof. Dr. Melike AFŞAR

Raportör Üye : Prof. Dr. Zeynep BOZKURT

Üye : Doç. Dr. Esmâ YAZ GÖKÇE

İmza

.....
.....
.....
.....

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

EÜ Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Çok Halkalı Aromatik Hidrokarbonların (PAH) Tayfsal Özellikleri Ve Astrofiziksel Açıdan İncelenmesi” başlıklı bu tezin kendi çalışmam olduğunu, sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgeleri bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara atıf yaptığımı ve bunları kaynaklar listesinde usulüne uygun olarak verdiğimi, tez çalışması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını, bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya diğer bir üniversitede başka bir tez çalışması içinde sunmadığımı, bu tezin planlanmasından yazımına kadar bütün safhalarda bilimsel etik kurallarına uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

01 / 08 / 2019



Tayfun KARABACAK

ÖZET

ÇOK HALKALI AROMATİK HİDROKARBONLARIN (PAH) TAYFSAL ÖZELLİKLERİ VE ASTROFİZİKSEL AÇIDAN İNCELENMESİ

KARABACAK, TAYFUN

Yüksek Lisans Tezi, Astronomi ve Uzay Bilimleri Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Zeynep BOZKURT

Ağustos 2019, 70 sayfa

Çok halkalı aromatik hidrokarbonlar (PAH), yıldızlararası ortam, evrimleşmiş yıldızları çevreleyen madde, gezegenimsi bulutsular ve gezegen atmosferleri gibi astrofiziksel ortamlarda karşımıza çıkmaktadır. Bu ortamlardan alınan kızılöte tayflarda çok halkalı aromatik hidrokarbonlardan (PAH) kaynaklandığı düşünülen bantlar gözlenmektedir. Yeryüzünde yaşamın ortaya çıkışında kritik rolleri olduğu düşünülen PAH'lar astrobiyoloji alanında da önemli bir araştırma konusu olarak dikkat çekmektedir.

Bu tez çalışmasında, PAH molekülleri ve onların tayfsal özellikleri irdelenmiştir. PAH'ların tayfsal özelliklerini ve ortaya çıkaracakları tayf profillerini incelemek için NASA tarafından geliştirilen "The Nasa Ames PAH IR Spectroscopic Database" isimli veri tabanından yararlanılmıştır. Seçilen farklı boyut, şekil ve yüklere sahip toplam 32 tane PAH molekülüne ilişkin beklenen tayf profilleri 0 - 15 µm aralığını kapsayan kızılöte tayf bölgesi için türetilmiştir. Bu profiller özellikle evrimleşmiş yıldızları çevreleyen maddenin fiziksel koşulları dikkate alınarak ve bu ortamlarda üretildikleri varsayımı ile elde edilmiştir. Türetilen tayf profilleri incelenerek moleküllerin boyutu, biçimi ve yükü ile incelenen ortam sıcaklığının bu profilleri nasıl etkilediği anlaşılmaya çalışılmıştır.

Anahtar sözcükler: Aromatik hidrokarbon, PAH, tayf, kızılöte.

ABSTRACT

SPECTRAL PROPERTIES OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS (PAHs) AND ASTROPHYSICAL INVESTIGATION OF THEM

KARABACAK, TAYFUN

MSc in Astronomy and Space Sciences

Supervisor: Prof. Dr. Zeynep BOZKURT

August 2019, 70 pages

The polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) can be observed in astrophysical environments like interstellar medium, circumstellar matter around the evolved stars, planetary nebulae and planetary atmospheres. Bands that are thought to originate from PAHs are observed in the infrared spectra taken from these environments. PAHs, which are thought to have critical roles in the emergence of life on Earth, are also an important research subject in astrobiology.

In this thesis, PAH molecules and their spectral properties have been examined. In order to investigate the spectral properties and profiles of PAHs, “The Nasa Ames PAH IR Spectroscopic Database” developed by NASA, has been used. Expected spectral profiles of a total of 32 PAH molecules, selected in different sizes, shapes and charges, have been derived for the infrared region covering the range of 0 - 15 μm . These profiles were obtained especially by considering the physical conditions of the material surrounding the evolved stars and assuming that they were produced in these environments. Derived spectral profiles were examined to understand how the size, shape and charge of the molecules and temperature of the environment affect these profiles.

Keywords: Aromatic hydrocarbon, PAH, spectrum, infrared.

ÖNSÖZ

Aldığım astronomi öğrenimini pekiştirmek ve biyolojiye olan merakımı gidermek amacıyla bu iki alanın birleştiği astrobiyoloji alanına giriş yapmak, bu alanı keşfetmek üzere bu tez konusunu seçtim. Tez sürecinde yaptığım literatür taramaları ile aynı zamanda sadece biyoloji değil kimya alanına da giriş yaparak bilmediğim bu alanlarda her gün yeni şeyler öğrendim. Edindiğim bilgilerden ve yaptığım çalışmadan keyif alarak yüksek lisans öğrenimimi ve tez yazım sürecimi tamamladım.

Benim için yaptığım bu çalışma, merak ettiğim bir dünyaya açılan bir kapı oldu.

İZMİR

01 / 08 /2019

Tayfun KARABACAK

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
İÇ KAPAK.....	i
KABUL ONAY SAYFASI.....	iii
ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI.....	v
ÖZET	vii
ABSTRACT	ix
ÖNSÖZ	xi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xvi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xxii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xxiii
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Hidrokarbonlar.....	1
1.2 Çok Halkalı (Polycyclic) Aromatik Hidrokarbonlar (PAHs).....	2
2. ASTRONOMİDE PAH'LAR.....	9
2.1 Genel Bakış.....	9
2.2 PAH'lara İlişkin Çalışmalar	11

İÇİNDEKİLER (DEVAMI)

	<u>Sayfa</u>
2.2.1 Kızılötesi bölgede PAH'lar.....	12
2.2.2 Uzak Kızılötesi Ve Mikrodalga Aralıklarındaki PAH'lar	13
2.2.3 Görünür Ve Morötesi Bölgede PAH'lar.....	14
3. PAH'LAR VE ASTROBİYOLOJİ	17
3.1 Yıldızlararası Bu Fotokimyası ve Yaşamla İlgili Moleküllerin Üretimi.....	18
3.2 Astrobiyoloji.....	22
4. NASA Ames PAH IR TAYF VERİTABANI.....	26
4.1 Veri Tabanının Kullanımı.....	26
4.1.1 Gelişmiş (Advanced) Arama	31
4.1.2 Araçlar Ve Sonuçlar	31
4.1.3 İndirgeme (Download) Sekmesi.....	33
4.1.4 Yardım Sekmesi	34
4.2 Veri Tabanının Astronomik İncelenmesi	35
5. SEÇİLEN PAH MOLEKÜLLERİNİN TAYF KESİTLERİNİN İNCELENMESİ	41

İÇİNDEKİLER (DEVAMI)

	<u>Sayfa</u>
5.1 Moleküllerin Seçimi	44
5.2 Tayf Profilleri	44
5.3 Molekül Tayflarındaki Salma Özelliklerinin Olası Kaynakları.....	57
6. ÖZET VE SONUÇLAR	59
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	62
TEŞEKKÜR	69
ÖZGEÇMİŞ.....	70

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1 Benzen molekülünün üç boyutlu görüntüsü. Ortadaki gri atomlar karbon atomlarını, uçlardaki beyaz atomlar ise hidrojen atomlarını temsil etmektedir (Şekil http://pah.nist.gov/ adresli web sitesinden alınmıştır). 2	2
1.2 Zetherene ($C_{24}H_{14}$) molekülünün iki boyutlu (solda) ve üç boyutlu (sağda) görüntüsü (Şekil http://pah.nist.gov/ adresli web sitesinden alınmıştır).	3
1.3 Metan (CH_4) molekülünde karbon ve hidrojen atomları arasındaki kovalent bağ gösterimi (Şekil https://byjus.com/chemistry/covalent-bonding-in-carbon/ adresli siteden alınmıştır).	3
1.4 Etilen (C_2H_4) molekülü atomları arasındaki sigma ve pi bağlarının gösterimi.	4
1.5 NGC 7027 cismi için L ve N bantlarında Yer'den ve Kuiper Hava Gözlemevi'nden (5–8 μ m) elde edilen PAH salma bantlarına ilişkin ilk tayf. Şekil Willner et al. (1979)'den alınmıştır.	6
1.6a 14 – 75 μ m'de 40 molekül üzerinden yapılan sınıflandırmadaki yedi molekül grubuna ait tayf profilleri ve molekül yapıları. Yukarıdan aşağıya doğru sıkışık, sıkışık olmayan ve doğrusal zincir yapılı PAH'lar. Şekil 1.6a ve 1.6b Moutou et al. (1996)'dan alınmıştır.	7
1.6b Yukarıdan aşağıya doğru alifatik grup içeren, beşgen halka içeren, fenil grubu içeren ve heteroatomlu PAH'lar.	8
2.1 IRAS 23133 HII bölgesine ait ISO SWS tayfına NASA Ames IR Tayf veri tabanında en küçük kareler yöntemi ile uygulanan PAH modeli. Şekil Cami et al. (2008)'den alınmıştır.	10

ŞEKİLLER DİZİNİ (DEVAMI)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.2 CRDS ile jet soğutmalı pentasen ($C_{22}H_{14}$) ve OHP eşel tayçekeri ile 5363.8 Å'da elde edilen DIB bant kesitlerinin karşılaştırılması. Şekil Salama (2008)'den alınmıştır.	16
2.3 Yakın kızılöte – görünür bölgedeki jet soğutmalı nötr PAH tayfları ile kızıllaşmış O ve B yıldızlarına ilişkin ESO/VLT/UVES tayflarının karşılaştırılması. Şekil Salama (2008)'den alınmıştır.	16
3.1 Yıldızlararası buz mantosu oluşumu ve kimyasal evrimin Greenberg modeli. Manto, soğuk toz taneleri üzerinde gaz fazı moleküllerinin yoğuşmasıyla oluşur. Eş zamanlı olarak, bu moleküller ile morötesi ışınım ve kozmik ışın bombardımanı arasındaki yüzey reaksiyonları karmaşık kimyasal işlemleri sürdürür. Şekil Berstein et al., (1999a)'dan alınmıştır.....	18
3.2 Tortu – kalıntı suya eklendiğinde üretilen ve suda çözünmeyen floresan damlacıkları. İki görüntü de aynı alana ilişkindir. Şeklin sol tarafında görünür ışıpta en küçük yapının 5 mikron olduğu görüntü, sağ kısımda ise polar olmayan damlacıklara ayrılmış floresan bileşenleri görülmektedir. Şekilde başlangıç buz karışımını oluşturan moleküller de verilmektedir. Şekil Allamandola (2011)'den alınmıştır.	20
3.3 Yıldızlararası sıcaklıklardaki H_2O buzları içinde PAH'ların UV ışınına maruz kalması ile oluşturulan PAH yapıları. Hem oksitlenme (alkol, eter ve keton oluşumu) hem de indirgenme (hidrojen eklenmesi) reaksiyonları PAH'ları içeren su buzunun fotolizi ile gerçekleşir. Bunlar göktaşlarında gözlenen bileşiklerle aynı türdendir. Şekil Allamandola (2011)'den alınmıştır.....	22

ŞEKİLLER DİZİNİ (DEVAMI)

Şekil

Sayfa

- 3.4 Yıldızlararası ortamdan gezegenler ve uydulara taşınabilen ve orada üretilenlere karıştırılabilen karmaşık organik bileşiklerin üretilmesini ve evrimleşmesini sağlayan yıldızlararası madde döngüsü. Bu bileşikler genç gezegen ve uydulardaki ilkel kimyaya katılırlar. Allamandola (2011)'dan alınan şekil, Deamer et al. (2002)'den uyarlanmıştır. Şekil üzerindeki İngilizce kavramların Türkçe karşılıkları: Diffuse Medium – Dağılmış Ortam, Dense Cloud – Yoğun Bulut, Stellar Death and Mass Ejection – Yıldız Ölümü ve Kütle Atımı, Star and Planet Formation – Yıldız ve Gezegen Oluşumu, Exogenous Delivery – Dışardan Taşınma, Comets – Kuyruklu Yıldızlar, Interplanetary Dust Particles - Gezegenlerarası Toz Parçacıkları, Asteroids and Planetesimals – Asteroid ve Gezegenimsiler, Endogenous Synthesis – İçsel Sentez, Volcanic Outgassing – Volkanik Gaz Salınımı, Meteorites – Göktaşları, Miller – Urey Synthesis – Miller – Urey Sentezi , Hydrothermal Vents – Hidrotermal Bacalar, Hydrosphere – Hidrosfer.24
- 4.1 NASA Ames PAH IR Tayf Veri tabanının ana sayfa ve arama çubuğu ekran görüntüsü.28
- 4.2 NASA Ames PAH IR Tayf Veri tabanının tarama (Browse) sekmesine çalıştırıldığında karşılaşılabilecek ekran görüntüsü.29
- 4.3 NASA Ames PAH IR Tayf Veri tabanında moleküllerin liste görünümünün ekran görüntüsü.....29
- 4.4 $C_{19}H_{24}$ molekülüne ilişkin tüm bilgilerin yer aldığı sayfanın ekran görüntüsü.30
- 4.5 $C_{19}H_{24}$ molekülüne ilişkin geçişler sekmesinin ekran görüntüsü.....30
- 4.6 Gelişmiş arama çubuğunun ekran görüntüsü.31
- 4.7 “Araçlar ve Sonuçlar” sekmesinin ekran görüntüsü.....32

ŞEKİLLER DİZİNİ (DEVAMI)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.8 İndirme sekmesinin ekran görüntüsü.....	33
4.9 Yardım sekmesinin ekran görüntüsü.....	34
4.10 NASA Ames PAH IR tayfsal veritabanının kuramsal hesaplama kütüphanesi kullanılarak oluşturulan 2.00 (sol kolon), 3.00 (orta kolon) ve 3.00' (sağ kolon) versiyonları kullanılarak elde edilen tayf ile NGC 7023 yansıma bulutsusunun Boersman ve ark. (2013) tarafından 5 – 15 µm arasında Spitzer – IRS-II ile elde edilen tayfinin uyumu. Üst sıra: Gözlenen tayf (x), model (kırmızı). Orta sıra: küçük ($n_c \leq 50$; kırmızı) ve büyük ($n_c > 50$; yeşil) PAH'lardan tayfa gelen katkıların boyuta göre ayrışması. Gözlenen tayflar ve toplam temsiller sırasıyla “x” sembolü ve siyah çizgi ile gösterilmiştir. Alt sıra: tayfa PAH anyonları (kırmızı), nötr PAH (yeşil), ve PAH katyonlarından (mavi) gelen katkıların ayrışması. Gözlenen tayflar ve toplam fit sırasıyla “x” sembolü ve siyah çizgi ile gösterilmiştir. Şekil Bauschlicher et al. (2018)'den alınmıştır.....	38
4.11 NASA Ames PAH IR tayfsal veritabanının teorik hesaplama kütüphanesi kullanılarak oluşturulan 2.00 (en üst), 3.00 (orta) ve 3.00' (en alt) versiyonları kullanılarak elde edilen tayf ile NGC 7023 yansıma bulutsusunun Boersman et al. (2013) tarafından 5 – 15 µm Spitzer – IRS II ile elde edilen tayfinin uyumundan ortaya çıkarılan PAH yapılarının genel görünümü. Yapıları akı katkıları dikkate alınarak sıralanmıştır. Şekil Bauschlicher et al. (2018)'den alınmıştır.....	39

ŞEKİLLER DİZİNİ (DEVAMI)

Şekil

Sayfa

- 5.1 IRC + 10216'nın iç zarfının şematik gösterimi. Gaz parametreleri, yarıçapın bir fonksiyonu olarak belirtilen değerleri kapsar. Gaz tabakalarının yörüngeleri Bowen (1988)'a göre gösterilmiştir. Toz taneleri küçük kareler ve toplarla temsil edilir. Söz konusu moleküller, konumlarına bağlı olarak ısısal dengenin olduğu (Thermal Equilibrium) ve olmadığı (non-Thermal Equilibrium) koşullardaki kimyasal süreçlere göre oluşur. PAH'lar iç rüzgarda, $1 R_*$ - $5 R_*$ yarıçap aralığında oluşmaktadır. Şekil Cherchneff (2011)'den alınarak türkçeleştirilmiştir43
- 5.2.1 $C_{18}H_{12}$ (tetracene) molekülü için tayf profilleri. Şeklin solunda 1000 K sıcaklık için yukarıdan aşağıya doğru molekülün katyon, nötr ve anyon durum profilleri verilirken, sağ tarafta aynı durumlara ilişkin profiller 1700 K sıcaklık için elde edilmiştir.....46
- 5.2.2 $C_{24}H_{12}$ (Coronene) molekülü için tayf profilleri. Sıcaklıklar için bkz. şekil 5.2.147
- 5.2.3 Beşli halka yapısı içeren $C_{48}H_{20}$ molekülü için tayf profilleri. Sıcaklıklar için bkz. şekil 5.2.1.....49
- 5.2.4 $C_{48}H_{20}$ molekülünün başka bir dizilimi için tayf profilleri. Sıcaklıklar için bkz. şekil 5.2.1.....50
- 5.2.5 $C_{54}H_{18}$ molekülüne ilişkin tayf profilleri. Sıcaklıklar için bkz. şekil 5.2.151
- 5.2.6 C_{60} molekülüne ilişkin tayf profilleri. Sıcaklıklar için bkz. şekil 5.2.1.....52
- 5.2.7 $C_{71}H_{21}$ molekülüne ilişkin tayf profilleri. Sıcaklıklar için bkz. şekil 5.2.1.....53

ŞEKİLLER DİZİNİ (DEVAMI)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.2.8 $C_{90}H_{30}$ molekülüne ilişkin tayf profilleri. Sıcaklıklar için bkz. şekil 5.2.1.....	54
5.2.9 $C_{98}H_{28}$ molekülüne ilişkin tayf profilleri. Sıcaklıklar için bkz. şekil 5.2.1.....	55
5.2.10 $C_{102}H_{26}$ molekülüne ilişkin tayf profilleri. Sıcaklıklar için bkz. şekil 5.2.1.....	56
5.2.11 $C_{216}H_{36}$ molekülüne ilişkin tayf profilleri. Sıcaklıklar için bkz. şekil 5.2.1.....	57

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Laboratuvarda ölçülen soğuk gaz fazı PAH iyonlarının elektronik durum tepe konum ve bant genişliklerinin, güçlü genişlemiş 4428 Å'daki DIB özellikleri ile karşılaştırılması (Salama, 2008)	15
4.1 NASA Ames PAH Kızılöte Tayf veri tabanına ilişkin versiyonlar ve bu versiyonların içerdikleri molekül sayısı (Kaynak : http://www.astrochemistry.org)	27
5.1 Galaksimizdeki en önemli toz halindeki amorf karbon sağlayıcısı yıldız ortamları. Çizelgedeki sütunlarda sırası ile: (1) yıldız türü, (2) yıldız ömrü boyunca oluşan AC toz miktarı, (3) tozun oluştuğu bölge, (4) hidrojen varlığı, (5 – 6) tozun oluştuğu gaz yoğunluğu ve sıcaklığı, (7) AC tozuna bağlı gözlenen moleküller. Çizelge (Cherchneff, 2011)'den yararlanılarak düzenlenmiştir	42
5.2 Seçilen moleküller	45

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ**Simgeler** **Açıklama**

n_c karbon atomu sayısı

Kısaltmalar

DIBs Yıldızlararası yayılmış soğurma bantları (Diffuse interstellar absorption bands)

PAHdb NASA Ames PAH IR tayf veri tabanı (Database)

PDR Işık ayrışma bölgesi (Photodissociation region)

UV Morötesi, ultraviyole ışınım

IR Kızılötesi (infrared) ışınım

1. GİRİŞ

1.1 Hidrokarbonlar

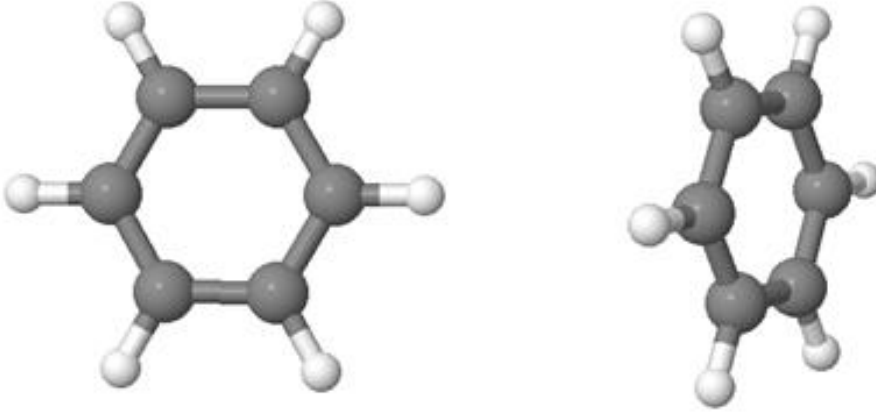
Hidrokarbonlar, molekülleri sadece karbon ve hidrojen atomlarını içeren (C_xH_y) bileşiklerdir. Alkanlar olarak da bilinen ve üyeleri arasında çoklu bağ bulunmayan bir alt grubun üyeleridir. Karbon-karbon (C – C) ikili bağlarını içerenler alkenler, üçlü bağ barındıranlar da alkinler olarak adlandırılır. Özel bir halka yapısı (benzen) içeren hidrokarbonlara da aromatik hidrokarbonlar denir. Alkenler, alkinler ve aromatik hidrokarbonlar gibi çoklu bağ yapısına sahip bileşikler, bağ kurabilecekleri hidrojen sayısından daha az hidrojenle bağ kurdukları için uygun koşullarda hidrojenle tekrar tepkimeye girebilir. Bu nedenle doymamış bileşikler olarak nitelendirilmektedirler.

Hidrokarbonların diğer bir türü olan Alifatik (doymuş) hidrokarbonlar, (C_nH_{2n+2}) şeklindeki genel formüle sahiptir. Bu molekül grubu, alkanları içeren ya da alkan, alkin, alken türevleri ile tepkimeye giren molekülleri barındırır.

Aromatik hidrokarbonlar, bir veya birçok benzen halkası içeren bileşikler olarak tanımlanmaktadır. Benzen, tekli ve çiftli bağların dönüşümlü olarak bağlandığı altı karbon atomlu bir halka ile karakterize edilir ve aromatik karbonların en temel örneğidir (Solomon, 2000).

Benzen

Benzen altı karbon ve altı hidrojen atomu içeren en basit aromatik hidrokarbondur ve molekül formülü C_6H_6 (C_nH_{2n-6}) şeklindedir. En basit hidrokarbon olan bu molekül, altı karbon atomu bir altıgen oluşturacak ve altıgenin her köşesinde bir karbon atomu bulunacak biçimde şekillenmiş düzlemsel kapalı bir halka yapıya sahiptir. Karbon atomları arasındaki tüm bağlar arasında 120° 'lik açı vardır. Ayrıca her bir karbon atomuna merkezin dışına uzanacak şekilde bir hidrojen atomu bağlanmıştır (Şekil 1.1). Benzen yapısındaki karbon atomları arasında bulunan tekli bağ uzunlukları 1.46 \AA iken, çift bağ uzunlukları 1.34 \AA ve benzen molekülünde gözlenen ortalama bağ açısı 1.40 \AA 'dur.



Şekil 1.1. Benzen molekülünün üç boyutlu görüntüsü. Ortadaki gri atomlar karbon atomlarını, uçlardaki beyaz atomlar ise hidrojen atomlarını temsil etmektedir (Şekil <http://pah.nist.gov/> adresli web sitesinden alınmıştır).

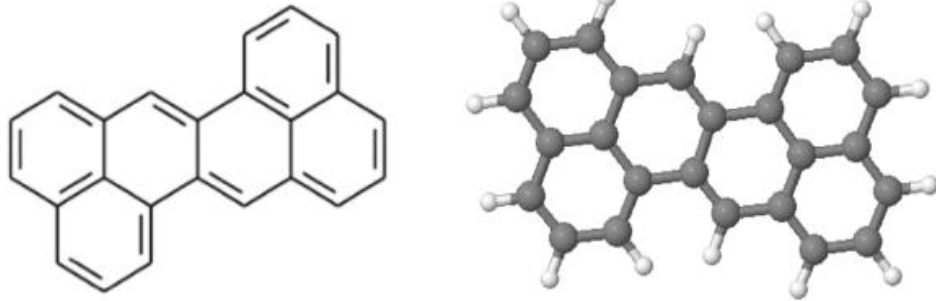
1.2 Çok Halkalı (Polycyclic) Aromatik Hidrokarbonlar (PAHs)

Çok halkalı aromatik hidrokarbonlar (PAHs), yeryüzünde ve uzayda gözlenen, bir çok benzen molekülünün birbirine bağlanması ile oluşmuş, astrokimyasal kriterlere göre çok büyük moleküllerdir (Boersma et al., 2013). Günlük yaşantımızda bu moleküller çevresel kirleticiler olarak karşımıza çıkmakta olup oldukça tehlikelidirler. Yeryüzünde organik bileşiklerin tamamen yanmaması sonucu oluşurlar ve genellikle fosil yakıt kaynaklıdır.

Çok halkalı aromatik hidrokarbonlar, organik moleküllerin temel bir ailesini tanıtmaktadır. “Hidrokarbon” kelimesi karbon ve hidrojen atomlarının bileşimini ifade ederken, “polycyclic” bu moleküllerin karbon atomlarının çoklu döngülerinden oluştuğunu, “aromatik” ise karbon atomlarının arasında var olan kuvvetli kimyasal bağların türlerini belirtmektedir (Hurt, 2005).

Yapılarına bakılacak olursa, karbon atomunun sahip olduğu dört bağ yapabilme yeteneği, onun karmaşık yapılar oluşturmaya izin vermektedir. Her bir karbon atomu üç komşu karbon atomu ile kovalent bağ yaparak düzlemsel altıgen halkaları (benzen halkaları) ve eklenen her bir n sayıdaki halka ile de büyük molekülleri oluşturabilir (Solomon, 2000). Şekil 1.2’de bir PAH molekülü

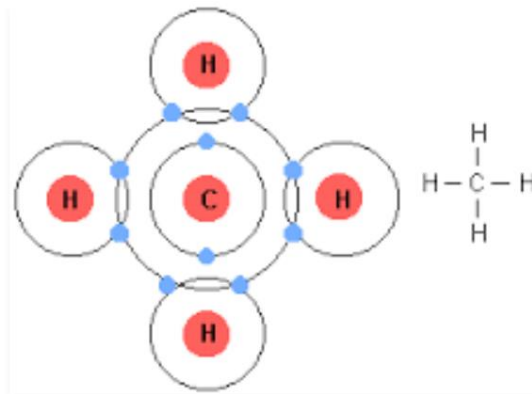
örneđi olarak Zetherene ($C_{24}H_{14}$) molekülünün iki boyutlu ve üç boyutlu geometrik gösterimleri verilmektedir.



Şekil 1.2 Zethrene ($C_{24}H_{14}$) molekülünün iki boyutlu (solda) ve üç boyutlu (sağda) görüntüsü (Şekil <http://pah.nist.gov/> adresli web sitesinden alınmıştır).

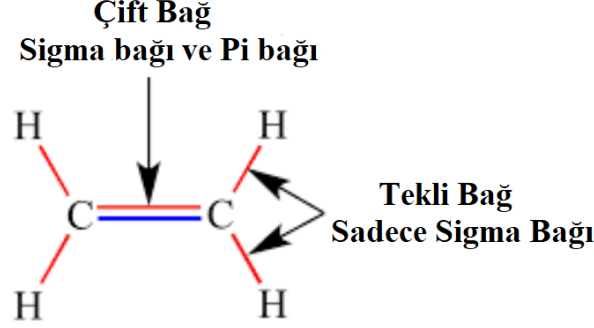
Kovalent Bağ

İki karbon atomu arasında bir elektron çiftinin paylaşımı ile oluşan atomlar arası bağıdır. Bağlanma aynı elektronlar için çekirdeklerin elektrostatik çekiminden kaynaklanır. Bağlanmış atomların yaygın olarak ayrılmış atomlardan daha düşük bir toplam enerjiye sahip olması durumunda kovalent bağ oluşur (Şekil 1.3).



Şekil 1.3. Metan (CH_4) molekülünde karbon ve hidrojen atomları arasındaki kovalent bağ gösterimi (Şekil <https://byjus.com/chemistry/covalent-bonding-in-carbon/> adresli siteden alınmıştır).

Hidrokarbonlarda, karbon atomları arasında ikili bağ bulunduğunda bu bağlardan biri sigma (σ) diğeri ise pi (π) bağı olarak, karbon atomları ile hidrojen atomları arasındaki bağlar ise sigma bağı olarak adlandırılmaktadır (Şekil 1.4).



Şekil 1.4. Etilen (C_2H_4) molekülü atomları arasındaki sigma ve pi bağlarının gösterimi.

Sigma (σ) bağı¹: Kimyasal olarak, iki atomun aralarındaki çekim kuvveti ile bir araya getirildiği ve aralarında bir çift elektronun paylaşıldığı kabul edilen bağlardır. Atomik orbitallerin uç uca örtüşmesi ile oluşur, organik moleküllerde daha çok s-s, p-p veya s-p orbitalleri arasında meydana gelir. Bir sigma bağında, elektron çifti ağırlıklı olarak iki atom arasında bulunan ve çekirdekleri tarafından belirlenen çizgi boyunca simetrik olarak dağıtılan sistem enerjisinin belirli bir değeri ile ilişkili bir orbital alanını işgal eder.

Pi (π) bağı²: İki atom arasında bağlayıcı bir etki ile bu iki atom tarafından belirlenen çizgiye kabaca paralel olan ve iki bölgede bulunan bir yörüngedeki bir çift elektronu içerir. İki tane p atomik orbitalinin yan yana örtüşmesi ile oluşurlar. σ bağına kıyasla örtüşme verimi az ve daha zayıf bağlardır.

PAH'lar çeşitli nedenlerle yıldızlararası moleküller için olası adaylardır. Öncelikle, PAH'lar karbon ve hidrojen zengin sıcak gazlarda ($T \sim 2000$ K) kolayca oluşur. Yeryüzünde bu koşullar, odun ya da benzinin yanmasıyla oluşur ve bu yüzden yanan odun dumanı ve otomobil egzoz gazları PAH kirliliğinin ana kaynaklarıdır. Yıldızlararası ortamda, karbon açısından zengin kırmızı devlerden

¹ <https://www.britannica.com/science/sigma-bond>

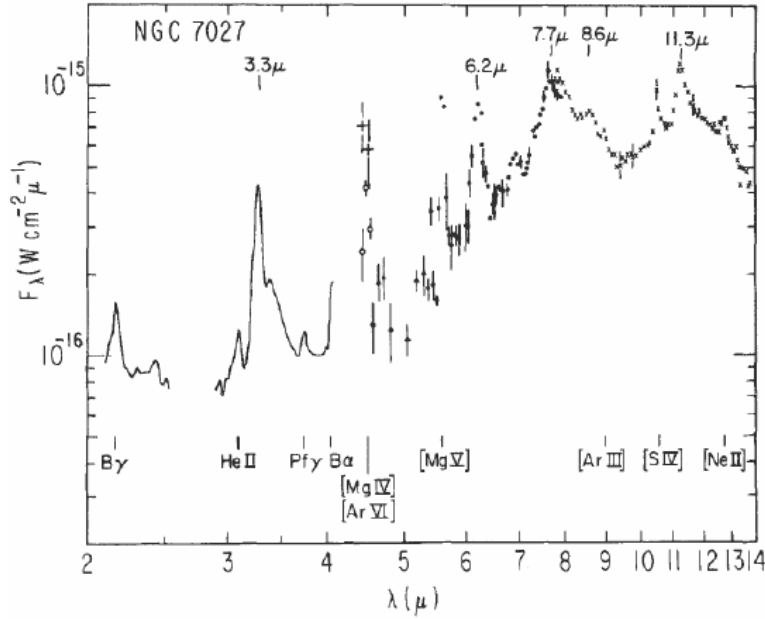
² <https://www.britannica.com/science/pi-bond>

gerçekleşen gaz akışı, karbonmonoksit ve asetilen gibi basit karbon içeren moleküllerin önemli bir kaynağıdır.

Yer’de ve yıldızlararası ortamda, yüksek sıcaklık bir hidrokarbonun bir veya daha fazla hidrojen atomu kaybetmesini kolaylaştırır. Yüksek sıcaklık ve yüksek gaz yoğunluğu aynı zamanda hidrokarbon molekülleri arasında çarpışmayı kolaylaştırır. Eksik hidrojen atomu olan hidrokarbon molekülleri tepkimeye daha açıktır ve bu nedenle çarpışmalarda karbon atomlarını yakalama olasılığı daha yüksektir. Net etki, sıcak gaz karışımı içindeki kimyasal süreçlerle küçük hidrokarbonlardan büyük hidrokarbonların üretilmesi ve son ürün olarak da çoğunlukla PAH’ların ortaya çıkmasıdır.

PAH’lar yıldızlararası moröte (UV) ışınımının kızılötesi (IR) ışınımına dönüştürülmesinde etkilidir. Bir PAH molekülü UV fotonunu soğurduğunda, moleküle etki eden enerji molekülün tamamına hızlıca yayılarak, molekülü oluşturan atomların titreşime başlamasına neden olur. Bu titreşimler de molekülün yapısını bozar. UV uyarılmasından sonra, PAH molekülü hızlı bir şekilde bu UV enerjisini soğurarak kızılöte bölgede geri salar ve molekül titreşimsiz durumuna geri dönmeye başlar. Bu UV enerjisinin kızılöte enerjisi olarak geri salınması nedeniyle PAH’lar yıldızlararası ortamda IR bölgede çalışan gözlem araçları yardımıyla gözlenebilir.

İlk olarak 1970 - 80’lerde gelişen teknoloji ile üretilen tayfçekerler yardımıyla elektromanyetik tayfin kızılöte penceresinde araştırmalar yapılmaya başlanmıştır. Yaklaşık 30 - 40 yıl önce bu teknoloji ile yer konuşlu teleskopların, atmosferin üst kısımlarındaki IR gözlem araçlarının (uçak ve balonlara yerleştirilen teleskoplar ve alıcılar) ve Kızılötesi Astronomik Uydu (The Infrared Astronomical Satellite, IRAS) gözlemleri ile elde edilen orta kızılötedeki güçlü salma özelliklerini açıklamak için PAH hipotezi öne sürülmüştür. Bu hipotezde 3.3, 6.2, 7.7, 8.6 ve 11.2 μm ’de gözlenen kızılöte salma özelliklerinin (Şekil 1.5) kaynağı olarak PAH’lar gösterilmiştir. Sonraki yıllarda ESA’nın Kızılötesi Uzay Gözlemevi Kamerası (The Infrared Space Observatory, ISO-CAM, 1995), NASA Spitzer Uzay Teleskobu (2005) ve Japon AKARI Uydusu (2006) ile PAH’lar hakkında daha ayrıntılı bilgiler elde edilmiştir (Joblin and Tielens, 2011).

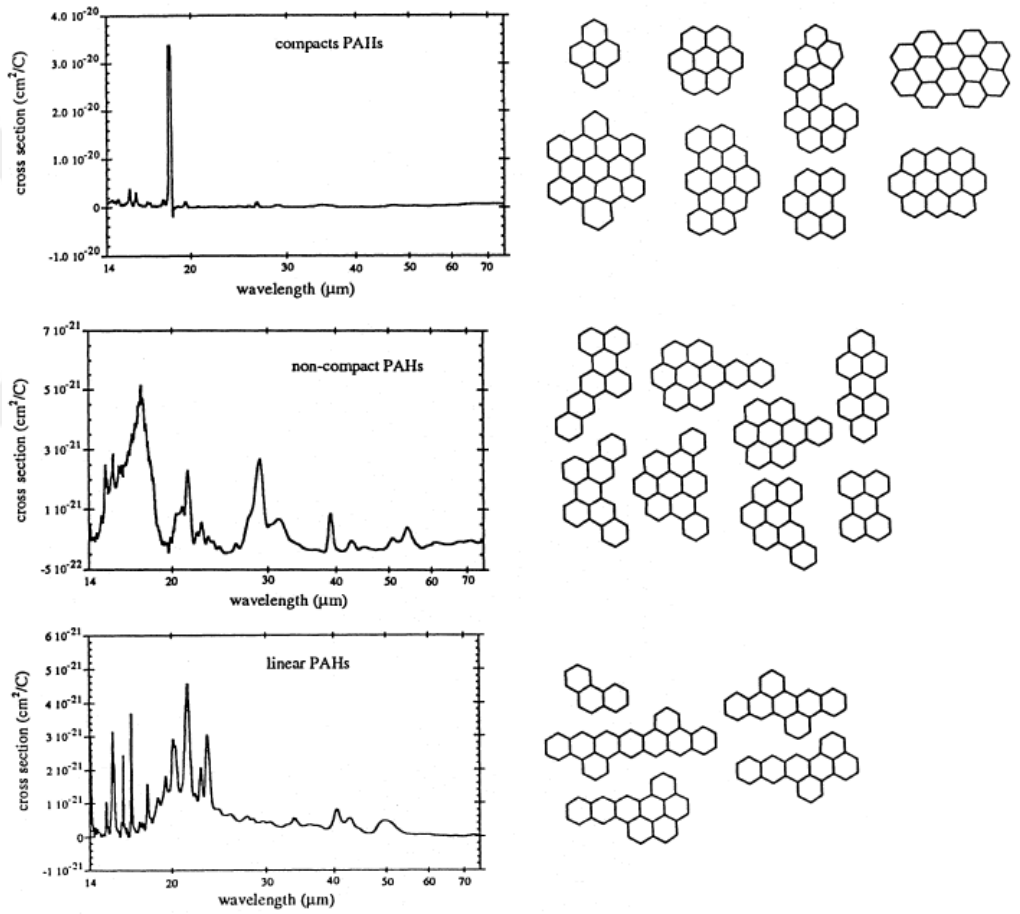


Şekil 1.5 NGC 7027 cismi için L ve N bantlarında Yer'den ve Kuiper Hava Gözlemevi'nden (5–8 μm) elde edilen PAH salma bantlarına ilişkin ilk tayf. Şekil Willner et al., (1979)'den alınmıştır.

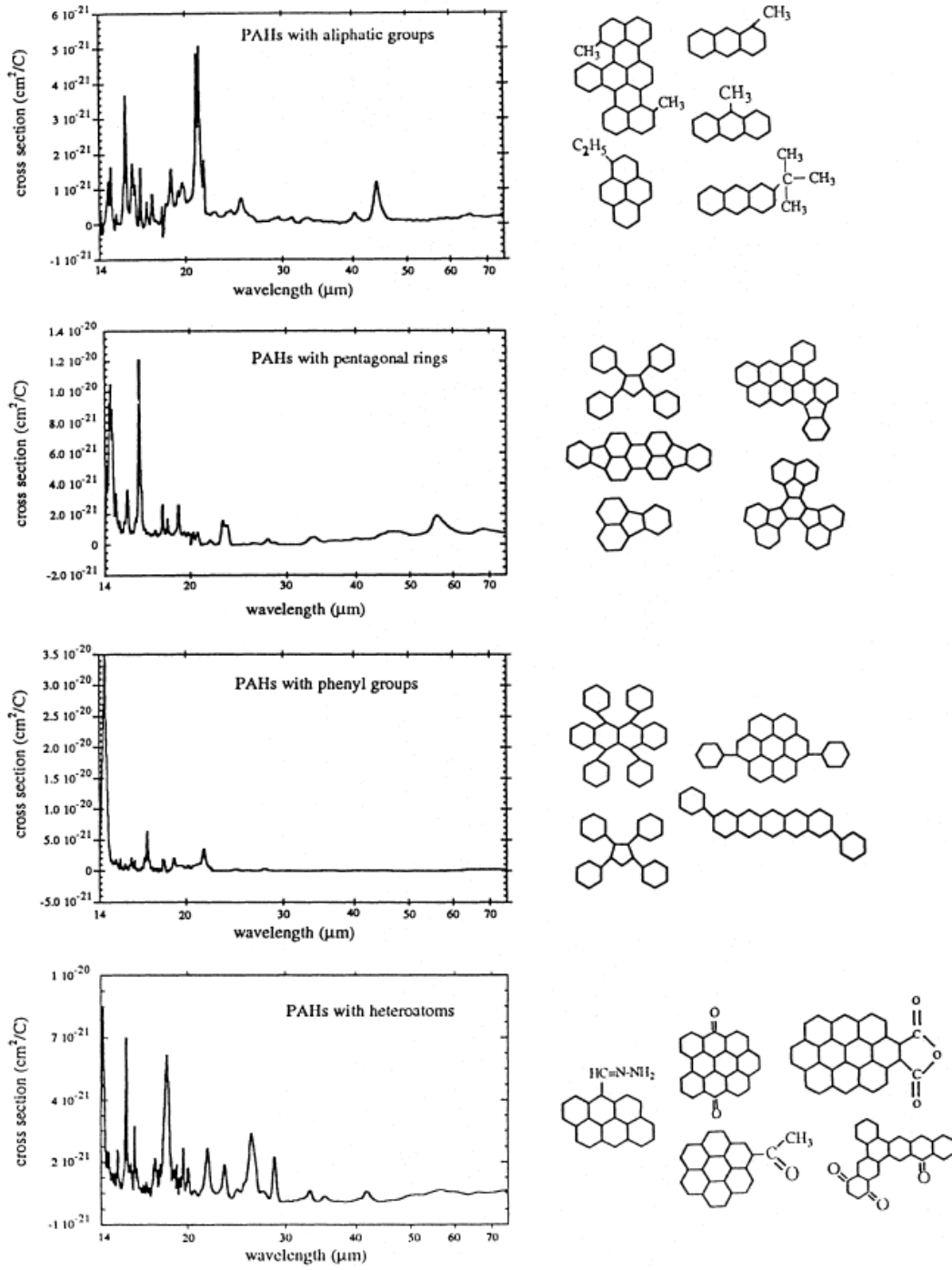
PAH'lar gökadamızdaki karbonun %10-15'ini oluştururlar ve yıldızlararası ortamda, genç yıldızların etrafındaki disklerde, kırmızıya kayma gösteren bazı H II bölgelerinde, gezegenimsi bulutsularda, gezegen öncesi cisimlerin etrafındaki disklerde ve asimptotik dev kolu yıldızlarının (AGB) çevresinde var oldukları düşünülmektedir. Ayrıca gök taşlarında çok yaygın olarak gözlenmektedirler ve bu nedenle ilkel gezegenlerde de sentezlendikleri düşünülmektedir (Kamp 2011, Cherchneff 2011).

PAH yoğunlukları, gökada oluşumunu ve gelişimini anlamak açısından önemli göstergelerden biri olan yıldız oluşum oranını belirlemek ve yıldızlararası ortamın kimyasal yapısını anlamak için önemlidir. Yeryüzündeki yaşamın kimyası karbon ve hidrojene dayanmaktadır. Çok halkalı aromatik hidrokarbon adı verilen moleküller bu elementlerin her ikisini de içerdikleri ve evrenin her yerinde yaygın bir şekilde tespit edildikleri için pek çok bilimadamı tarafından hayatın yapı taşları arasında buldukları düşünülmektedir.

Moutou ve ark. (1996), 14 – 40 μm (FIR) aralığında 40 PAH molekülü üzerine yaptıkları çalışmada onların molekül yapılarını göz önüne alarak 7 farklı PAH ailesi tanımlamışlardır: (1) sıkışık yapılı PAH'lar, (2) orta düzeyli sıkışık olmayan PAH'lar, (3) doğrusal zincir şeklindeki aromatik halka yapılı PAH'lar, (4) alifatik grup içeren PAH'lar, (5) beşgen halka yapısı içeren PAH'lar, (6) fenil grubu içeren PAH'lar, (7) heteroatomlu (oksijen ve azot içeren) PAH'lar. Bu 7 PAH sınıfına ait tayf görünümü ile bu sınıflara örnek molekül yapıları Şekil 1.6a ve 1.6b'da verilmektedir.



Şekil 1.6a 14 – 75 μm 'de 40 molekül üzerinden yapılan sınıflandırmadaki yedi molekül grubuna ait tayf profilleri ve molekül yapıları. Yukarıdan aşağıya doğru sıkışık, sıkışık olmayan ve doğrusal zincir yapılı PAH'lar. Şekil 1.6a ve 1.6b Moutou et al.. (1996)'dan alınmıştır.

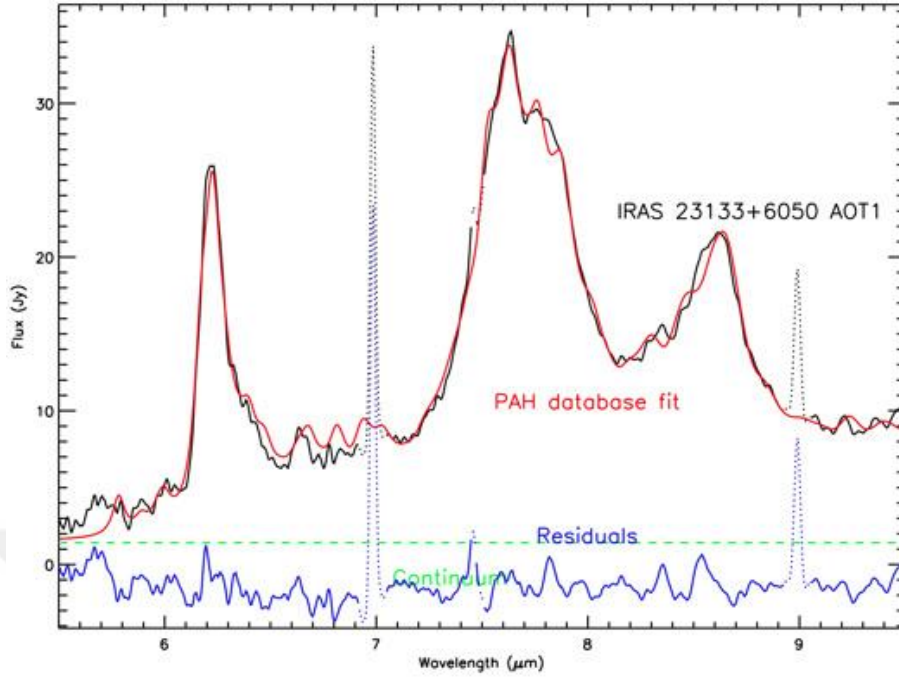


Şekil 1.6b Yukarıdan aşağıya doğru alifatik grup içeren, beşgen halka içeren, fenil grubu içeren ve heteroatomlu PAH'lar.

2. ASTRONOMİDE PAH'LAR

2.1 Genel Bakış

Karbon molekül ve iyonları uzayda önemli bir dağılıma sahiptir. PAH'lar organik maddenin önemli ve her yerde bulunan bir bileşenidir. PAH modellerinde yaklaşık 30 - 40 yıldır, Gökadamız ve diğer gökadalardaki çok çeşitli, yıldızlararası ortamlarla ilişkili her yerde tespit edilebilen kızılötesi (IR) salma bantları hesaba katılmaktadır (Leger and Puget 1984, Allamandola et al., 1985). Kızılötesi bantlar 3.3, 6.2, 7.7, 8.7, 11.3 ve 12.7 μm 'de gözlenmekte ve bu bantlara genellikle 3.1 – 3.7, 6.0 – 6.9 ve 11 – 15 μm aralıklarında uzanan küçük, zayıf bantlar eşlik etmektedir. Yıldızlararası tayfla ilişkili modellerde PAH'lar; radikaller, iyonlar ve nötr türlerin bir karışımı olarak sunulmaktadır (Allamandola et al., 1999). PAH'ların iyonlaşma durumu, ortamın iyonlaşma dengesini yansıtırken; boyut, bileşim ve yapı ortamın enerjik ve kimyasal geçmişini yansıtmaktadır. IR bantlarının önerilen uyartılma mekanizması, UV, görünür ya da NIR (Near Infrared – yakın kızılöte) fotonları tarafından PAH moleküllerinin geçici ısınmasına neden olan bir tek – foton mekanizmasıdır. IR bantlar, serbest molekül ve iyonlar (kesikli bantlar için) veya daha büyük karbonlu tanelerin alt birimleri (geniş, süreklilik benzeri yapılar için) şeklinde ortaya çıkan PAH yapılarının moleküler titreşimleri ile ilişkilidir. Böylece PAH'lar, yıldızlararası toz tanelerinin temel yapı taşlarını oluşturur ve yıldızlararası ortamdaki enerjik ve kimyasal süreçleri yönlendirmede önemli bir rol oynar. Kapsamlı laboratuvar ve kuramsal çalışmalar sayesinde PAH modeli yıllar içinde gelişmiştir (Şekil 2.1). Spitzer gözlemlerine dayanan çalışmalardan sonra, PAH'ların IR salma bantlarını açıklayan en iyi adaylar oldukları yönünde geniş bir görüş birliği vardır (Draine and Li 2007). Bir zamanlar "tanımlanamayan IR bantları (UIRB - Unidentified Infrared Band)" olarak adlandırılan bu bantlar şimdi "*PAH bantları*" olarak nitelendirilmekte ve Gökada – ötesi bölgelerdeki yıldızlararası ortam araştırmalarında kullanılmaktadır (Smith et al., 2007). Bu bantlar gezegenimsi bulutsular, yansıma bulutsuları, H II bölgeleri, genç yıldızimsi cisimler, evrimleşmiş yıldızları çevreleyen madde ve galaksiler gibi çok çeşitli astronomik ortamlarda gözlenmektedir.



Şekil 2.1. IRAS 23133 H II bölgesine ait ISO SWS tayfına NASA Ames IR Tayf veri tabanında en küçük kareler yöntemi ile uygulanan PAH modeli. Şekil Cami et al., (2008)'den alınmıştır.

Ayrıca PAH'ların yıldızlararası sönmekleştirmeye katkıda buldukları ve yıldızlararası yayılmış soğurma bantlarının (Diffuse Interstellar Absorption Bands, DIBs) taşıyıcıları arasında yer aldıkları düşünülmektedir. DIB'lerin yaygın soğurma tayfi özellikleri dağınık ya da yarı saydam yıldızlararası bulutlarla örtülmüş yıldızların bakış doğrultusunda gözlenmiştir. Bugüne kadar yakın UV'den yakın IR'e kadar 0.4'den 40 Å'a uzanan bant genişliğinde 500'e yakın bant olduğu bildirilmiştir (Tielens and Snow 1995, Snow and McCall 2006). DIB'ler ayrıca Gökada – ötesi ortamlarda da tespit edilmektedir (Cox et al., 2007, Cordiner et al., 2008). Genel görüş, DIB'lerin, yayılmış yıldızlararası ortamda baskın olan tipik koşullar altında bol miktarda bulunan gaz fazındaki organik moleküller ve iyonlardan kaynaklanıyor olduğudur. PAH hipotezi, karbon ve hidrojenin kozmik bolluğu ve dağınık yıldızlararası bulutlardaki güçlü VUV (Vacuum UV) ışınım alanına karşı DIB taşıyıcılarının gerekli olan ışık kararlılıkları (photostability) ile tutarlıdır (Salama et al. 1996). Bununla birlikte, belirli nötr veya iyonize PAH'lar ile açıkça ilişkili olan DIB'lerin henüz bulunmadığına dikkat edilmelidir.

Hem toz hem de UV fotonlarının bulunduğu birçok ortamda (dağınık yıldızlararası ortam, yansıma bulutsuları, gezegenimsi bulutsular ve hatta diğer galaksilerde bulunan ışık ayrışma (photodissociation region, PDR) bölgeleri) yüklü PAH kümelerinden gelen ışımaya, 540 nm'den 900 nm ötesine uzanan ve 600 nm ile 800 nm aralığında maksimuma ulaşan yayılmış kırmızı salmanın (Extended Red Emission, ERE) olası kaynağı olarak gösterilmiştir. ERE'ye neden olan madde Samanyolu Gökadasının ve diğer gökadalara dağınık yıldızlararası ortamı boyunca dağılmıştır (Rhee et al., 2007, Berné et al., 2008, Witt et al., 2008).

PAH'lar, Vega uzay aracı üzerinde bulunan TKS (Three-Channel Spectrometer) tayfçeki ile Halley kuyruklu yıldızının kuyruğunda, 280 – 400 nm arasında tespit edilen bilinmeyen ışımaya bantlarının kaynağı olarak da önerilmiştir (Moreels et al., 1994, Clairemidi et al., 2007). Bu durumda bazı özel PAH'lar (antrasen - $C_{14}H_{10}$, fenantren - $C_{14}H_{10}$, piren - $C_{16}H_{10}$) seçilmiş olsa da gözlenen bantlar kesin bir yargı için çok geniştir ve daha yüksek çözünürlüklü veriler ile doğrulanması beklenmelidir. Eğer doğrulanırsa uzaya özgü özel PAH'ların ilk işaretinin tespiti olacaktır. Ayrıca PAH'lar, Satürn'ün uyduları İapetus ve Hiperion'un düşük albedolu yüzey materyalini en iyi modelleyen, karmaşık ısıya dayanıklı organik maddenin (Cruikshank et al., 2007) ve Satürn'ün halkalarındaki karmaşık organik maddenin bir bileşeni olarak da göz önüne alınmıştır. Son olarak PAH'lar gök taşlarına ait örneklerde (Plows et al., 2003) ve gezegenlerarası toz parçacıklarında (Clemett et al., 1993) kuşkuyla yer vermeyecek şekilde karakterize edilmiştir.

2.2 PAH'lara İlişkin Çalışmalar

Kozmik PAH'ların incelenmesinde karşılaşılan başlıca iki zorluk vardır. Bunlardan birincisi, bu çalışmaların laboratuvar astrofiziği için temel ihtiyaçları karşılaması gerekliliğidir. Örneğin, incelenen fiziksel/kimyasal olayın laboratuvar ölçümlerinin konu ile ilgili olduğundan ve deneysel koşulların incelenen özel uzay ortamındaki bilinen fiziksel ve kimyasal koşulları gerçekçi bir şekilde yansıttığından emin olunmalıdır. İkincisi, numuneler uygun bir şekilde üretilmelidir. PAH'lar düşük buhar basıncına sahip, genellikle zehirli ve laboratuvar çalışmaları zor olan ısıya dayanıklı maddelerdir. PAH'lara ilişkin

kuramsal çalışmaların yürütülmesi de zordur. Böylesi büyük, çok atomlu moleküler yapılarla ilgili hesaplamalar için ileri düzeyde kuantum kimya modelleri ve programları geliştirilmelidir (Weisman et al., 2003). Örneğin, düşük sıcaklıklı, çarpışmaların olmadığı ve güçlü UV ışımaya alanlı yıldızlararası bulutlarda hakim olan sert fiziksel koşullar, laboratuvarında soğuk soy gaz (He, Ne ve C, Ar) matrislerinde moleküler PAH varlıklarını (nötr ve iyonlar) izole ederek veya en yeni deneylerde PAH molekülleri ile tohumlanmış moleküler demetler oluşturarak canlandırılmaktadır. Soğuk PAH iyonları ve radikalleri, izole edilmiş bir ortamda ya tek bir foton iyonlaşması yoluyla ya da soğuk bir plazma genişlemesi veya akkor boşalmada yumuşak Penning iyonlaşması yoluyla nötr öncüllerden yerinde oluşturulmakta ve NUV – NIR aralığında yüksek duyarlılıklı Cavity Ring - Down tayf ölçümü (Romanini et al., 1999; Biennier et al., 2003, 2004; Sukhorukov et al., 2004; Tan and Salama 2005a, b, 2006) ya da lazer boşaltmalı kütle tayf ölçümü (Brechignac and Pino 1999; Pino et al. 1999) ile araştırılmaktadır. Plazmada öncüllerin kısa kalma süreleri boyunca karbon nanoparçacıkları da oluşturulur ve uçuş zamanlı kütle tayf ölçümü ile karakterize edilirler. Bu deneyler, gaz fazında büyük karbonlu moleküllerin ve iyonların tayfları hakkında önemli bilgiler sağlar ve bu bilgiler günümüzde yıldızlararası ve yıldızları çevreleyen ortamların gözlemleri (DIB'ler, sönükleştirme eğrisi) ile doğrudan karşılaştırılabilmektedir.

PAH'ların (nötr ve iyonlar) deneysel ve kuramsal çalışmalarında astronomik gözlemlerle daha belirleyici karşılaştırmalara olanak tanıyan önemli ilerlemeler kaydedilmiştir. Aşağıda alt bölümlerde, farklı dalgaboyu aralıklarında gerçekleştirilen ilerlemeleri kısaca gözden geçireceğiz.

2.2.1 Kızılötesi Bölgede PAH'lar

Kızılötesi (IR) salma tayfının, farklı boyut (karbon atomlarının sayısı), yapı (sıkışık, doğrusal, dallanmış) ve yük (nötr, pozitif ve negatif iyonlar) durumlarına sahip karmaşık moleküler PAH karışımlarının titreşim modlarının birleşik salmasına karşılık geldiği düşünülmektedir. Nötr ve iyonize PAH'ların titreşim tayfı, 50 karbon atomuna kadar uzanan molekül yapıları için düşük sıcaklıkta (10 K) argonun katı soy – gaz matrislerinde ölçülmüştür (Hudgins and

Allamandola 2004; Mattioda et al., 2005). Kuramsal hesaplamalarla birleştirilen bu genişletilmiş tayf veri tabanı, gökyüzünün çeşitli bölgelerinde yapılan ve küçük değişimlerin göz önüne alınmasına olanak veren kızılöte gözlem verisinin modellenmesinde büyük ilerlemeler sağlamıştır (Şekil 2.1).

IR salma bantlarını açıklama konusundaki başarılarına rağmen, PAH IR tayfı tek başına özel moleküler PAH yapılarının tanımlanmasına olanak vermez. Orta kızılöte bölgesinde ölçülen C – C ve C – H titreşimlerine ilişkin frekanslar, çoğunlukla hemen hemen tüm PAH'larda bulunan kimyasal bağlara işaret eder ve onların molekül boyutuna ve yapısına bağımlılığı zayıftır. Bu da özel PAH molekülleri ve/veya iyonlarının tanımlanmasını imkansız hale getirir. Özel PAH yapılarının tanımlanması, yalnızca uzak kızılötesi (FIR) bölgede iskelet modlarının, mikrodalga bölgede dönme tayfının ve/veya UV ve görünür bölgede elektronik tayflarının saptanması ile mümkündür ve bu bireysel katkıların küresel dağılımdan yola çıkılarak bulunabileceği varsayımı ile yapılabilir. Bu kısıtlamaların gerçekleşmesi laboratuvar astrofiziğinde yenilikçi yaklaşımların geliştirilmesine yol açmıştır.

2.2.2 Uzak Kızılötesi ve Mikrodalga Aralıklarındaki PAH'lar

FIR ve milimetre altı geçişlerin iskelet hareketleri, moleküler yapının boyut ve şekline doğrudan bağlıdır ve bu durum onları uzaydaki özel PAH yapılarının tespiti için ilginç adaylar haline getirmektedir. Yıldızlararası PAH'ların, geniş bir tayf aralığında birçok çizgi üretmesi gerekir ve gelecekte Herschel ve SOFIA gibi araçlar özel PAH'ların izlerini saptayabilir. Bu alan, son zamanlara kadar, düşük sıcaklıkta argonun katı soy gaz matrislerindeki (Mattioda et al., 2008) ve ısısal salma yoluyla gaz fazındaki (Pirali et al., 2006) soğurmada bir dizi nötr PAH'ın FIR tayfı elde edilinceye kadar tam olarak anlaşılammıştır. Gaz fazındaki soğuk nötr ve iyonize PAH'ların FIR tayfları, mevcut olduğunda astronomik veriler ile doğrudan karşılaştırmanın yolunu açan, rezonans yoluyla zenginleştirilmiş çoklu elektron iyonlaşması (Resonantly Enhanced Multiphoton Ionization, REMPI) ve sıfır kinetik enerji fotoelektron (Zero Kinetic Energy Photoelectron, ZEKE) tayf ölçümlerinden (Zhang et al., 2008) elde edilmiştir.

Soğuk nötr PAH'ların dönme tayf gözlemlerinin rapor edilmesiyle mikrodalga bölgesinde de ilerleme kaydedilmiştir (Thorwirth et al., 2007). Sadece karbon ve hidrojen atomlarına sahip PAH'lar zayıf dipol momentlere sahip olsa da, daha büyük dipol momente sahip azot içeren PAH'ların da bu aralıkta gözlenebilir olması özel PAH'ların saptanması için yeni bir pencere açmaktadır.

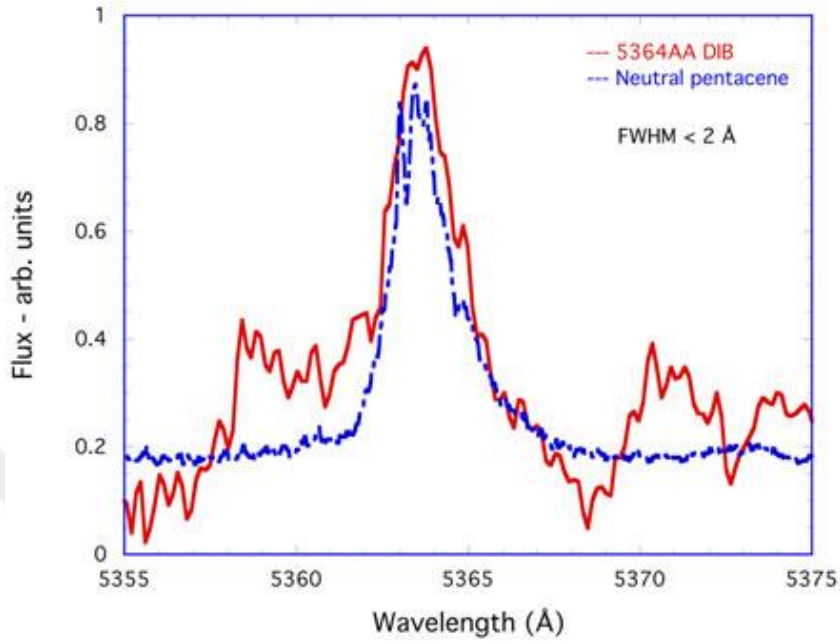
2.2.3 Görünür ve Morötesi Bölgede PAH'lar:

PAH iyonları: Seçilmiş PAH iyonlarının elektronik tayfları, yıldızlararası tayflarla karşılaştırmak amacıyla onların yapısal özelliklerini elde etmek için de ölçülmüştür. Yük boşalması, soğuk plazma genişmesinde oluşan aromatik iyonların titreşim sıcaklığını etkilemediğinden (Remy et al., 2005; Biennier et al., 2006), bant profillerinin detaylı analizi, titreşimsel bantların tipik olarak geniş (FWHM'lar birkaç 10 cm^{-1}), altyapıdan yoksun ve aşırı hızlı rahatlama ömrüne (birkaç on ile birkaç yüz femtosaniye (10^{-15})) sahip olduklarını göstermektedir. Bu özellikler, ışımsal olmayan molekül içi rahatlama süreçlerine özgüdür ve yıldızlararası ortamda gerçekleşen moröte foton pompalama mekanizmasını ve kademeli ışımaya kaynaklı IR salma bantlarının gözlemlerini açıklar. Çizelge 2.1'de laboratuvarında ölçülen PAH iyon bantlarının özellikleri özetlenerek, benzer özellikler gösteren 4428 Å 'daki güçlü geniş DIB ile karşılaştırılmıştır. 4428 Å 'daki DIB, kızılşama değeri $E(B-V)$ 1.0 ile 2.5 mag aralığında değişen ve Cyg OB2 oymağında bulunan 35 tane yüksek derecede kızılşamış O ve erken B türünden yıldızın bakış doğrultusundaki ölçümlerinden elde edilen ortalama Lorentz profilidir (Snow et al., 2002). Bu karşılaştırmadan elde edilebilecek ilk sonuç, eğer PAH iyonları DIB'lere katkıda bulunuyorsa, onların genişlemiş DIB sınıfına katkıda bulduklarıdır. Daha zayıf genişlemiş DIB'ler için araştırmalar şu ana kadar sonuç vermemiştir. Bu durum, tarama yapılan bölgelerde bakış doğrultusunda bu özel iyonların yokluğunu gösteriyor olabilir. Bununla birlikte bu iyonların gözlenememiş olması, astronomik tayflarda zayıf genişlemiş özelliklerin tanımlanmasının zorluğundan kaynaklanıyor da olabilir. Düşük hatalarla elde edilecek geniş DIB'lere ilişkin tarama gözlemleri laboratuvar verileri ile karşılaştırılarak bu sorun çözülebilecektir.

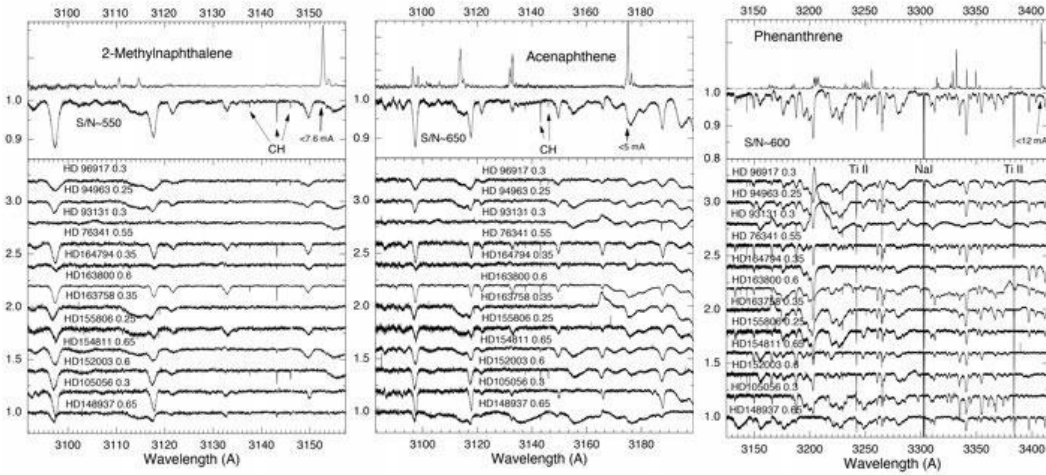
Nötr PAH'lar: Soğuk (50 K) nötr metilnaftalin ($C_{11}H_{10}$), asenaften ($C_{12}H_{14}$), fenantren ($C_{14}H_{10}$), piren ($C_{16}H_{10}$), perilen ($C_{20}H_{12}$), pentasen ($C_{22}H_{14}$) ve benzoperilen ($C_{22}H_{12}$) moleküllerine ilişkin elektronik tayflar gaz fazında astronomik tayflarla karşılaştırmak amacıyla ölçülmüştür (Tan and Salama 2005a, b; Rouill'e et al., 2004, 2007). Nötr PAH'ler, dar DIB'lerin profiline çok yakın olan profilleri ile iyonlardan daha dar bantlar (FWHM'ler yalnızca birkaç cm^{-1} düzeyinde) gösterirler. Bu durum, nötr pentasen ($C_{22}H_{14}$) $\lambda 5363 \text{ \AA}$ bandını, OHP (Observatoire de Haute-Provence)'nin 2m teleskobuna bağlı echell tayfölçeriyle elde edilen dar ($<2 \text{ \AA}$ FWHM) $\lambda 5364 \text{ \AA}$ DIB tayfi ile karşılaştıran Şekil 2.2'de çarpıcı bir biçimde gösterilmektedir. $C_{22}H_{14}$ molekülü astronomik tayfta sadece zayıf özelliklerin bulunduğu $\lambda 5340 \text{ \AA}$ 'da benzer şiddete sahip başka bir bant göstermektedir. Ek karşılaştırmalar (Şekil 2.3) laboratuvar tayfları ile ELODIE / OHP ve UVES / VLT teleskopları kullanılarak $\lambda 3100 \text{ \AA}$ ile $\lambda 5400 \text{ \AA}$ dalgaboyu aralığında gözlenen kızılaşmış O ve B yıldızlarının astronomik tayfları arasında da yapılmıştır. Yıldızların E(B-V) kızılaşması 0.3 ile 1.35 arasında değişmektedir. Bu karşılaştırmalardan, özel PAH moleküllerinin bakış doğrultusu gözlemlerinden bolluk üst sınırları elde edilebilmektedir. Bu PAH moleküllerinde hapsedilen kozmik karbon kesri için 10^{-4} ile 10^{-6} arasındaki değerler belirlenmiştir (Cami ve et al., 2005).

Çizelge 2.1. Laboratuvarda ölçülen soğuk gaz fazı PAH iyonlarının elektronik durum tepe konum ve bant genişliklerinin, güçlü genişlemiş 4428 \AA 'daki DIB özellikleri ile karşılaştırması (Salama, 2008).

Moleküler İyon	Elektronik Düzey	λ (\AA)	$\Delta \lambda$ (\AA)
Naftalin ⁺ [$C_{10}H_8^+$]	D_2	6707.7	10
Naftalin ⁺ [$C_{10}H_8^+$]	D_3	4548.5	19
Asenaften ⁺ [$C_{12}H_{14}^+$]	D_2	6462.7	22
Fluoren ⁺ [$C_{13}H_{10}^+$]	D_3	6201.7	53
Fenantren ⁺ [$C_{14}H_{10}^+$]	D_2	8919.0	12
Antrasen ⁺ [$C_{14}H_{10}^+$]	D_2	7087.6	47
Piren ⁺ [$C_{16}H_{10}^+$]	D_5	4362.0	28
Piren ⁺ [$C_{16}H_{10}^+$]	D_4	4803.3	30
Piren ⁺ [$C_{16}H_{10}^+$]	D_2	7786.6	97
Metilpiren ⁺ [$C_{17}H_{12}^+$]	D_5	4411.3	10
Piren(COH) ⁺ [$C_{17}H_{10}O^+$]	D_8	4457.8	20
Piren (COH) ⁺ [$C_{17}H_{10}O^+$]		4442.7	
Piren (COH) ⁺ [$C_{17}H_{10}O^+$]		4431.4	
4428 \AA DIB	4428.4 ± 1.4	17.3 ± 1.64	



Şekil 2.2. CRDS ile jet soğutmalı pentasen ($C_{22}H_{14}$) ve OHP eşel tayçekeri ile 5363.8 Å'da elde edilen DIB bant kesitlerinin karşılaştırılması. Şekil Salama (2008)'den alınmıştır.



Şekil 2.3. Yakın kızılöte – görünür bölgedeki jet soğutmalı nötr PAH tayfları ile kızılılaşmış O ve B yıldızlarına ilişkin ESO/VLT/UVES tayflarının karşılaştırılması. Şekil Salama (2008)'den alınmıştır.

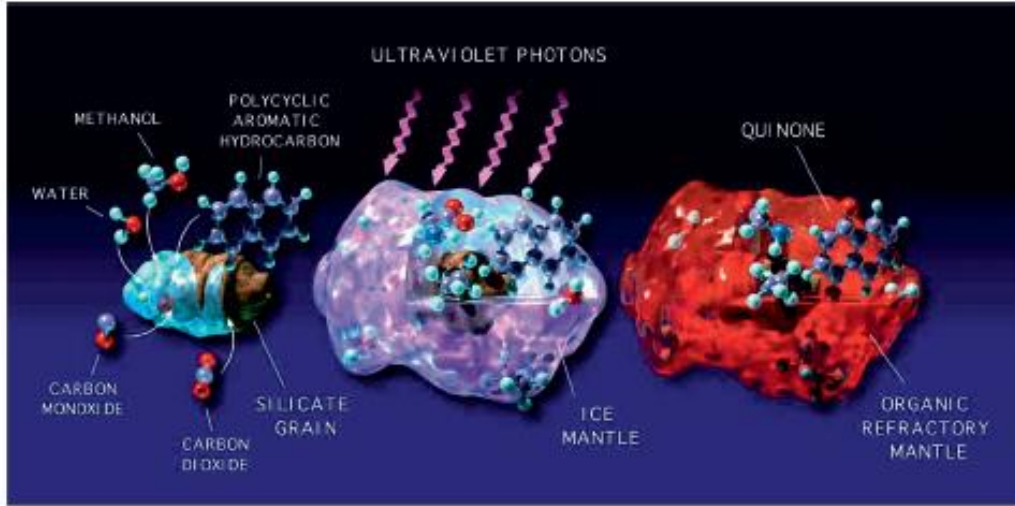
3. PAH'LAR ve ASTROBİYOLOJİ

PAH'lar ve astrobiyolojinin hikâyesi, evrendeki kimya ve biyokimya üzerine anlayışımızdaki değişimin önemli bir parçasıdır. Uzay, modern insanlık tarihinin büyük kısmında kimyasal açıdan çorak sayılmıştır. Bu anlayış, yaklaşık elli yıl önce, 1960'ların sonları ve 1970'lerin başında radyo astronomlar tarafından NH_3 , H_2CO , NH_2CHO ve CO gibi bileşiklerin keşfedilmesiyle (Cheung et al., 1968; Snyder et al., 1969; Rubin et al., 1971; Wilson et al., 1970) kırılmıştır. 1970'lerde tanımlanamayan kızılötesi (UIR) salma bant tayfı keşfedilmiştir ve 1980'lerde UIR bantlarının çok büyük yıldızlararası PAH'lardan kaynaklandığı önerilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda PAH'ların evrenin büyük bir kısmında yaygın ve bolca bulunduğu düşüncesi güçlenmiştir.

PAH'lar, yıldızlar, gezegenler ve uyduların içinde olduğu yoğun moleküler bulutlardaki buz içinde donmuş şekilde bulunmaktadır. Bu moleküller, ilkel gezegenler ve uydulardaki erken dönem kimyasına ve belki de biyokimyasına katkıda bulunan Yerötesi ham maddenin bir parçasıdır.

Yoğun moleküler bulutlarda atomlar ve moleküller, son derece soğuk toz ve buz parçacıkları üzerinde karışmış moleküler buzları oluşturarak donarlar. Bulutların kızılötesi tayfı bu buzların bileşimini ortaya koyar (örn. van Dishoeck, 2004). CO dışında belirlenen moleküllerin buzdaki bolluğu gaz fazındakinden çok daha yüksektir. Sıklıkla, ama her zaman değil, yaklaşık %10 - 20'lik karışımlarda bulunan donmuş CO , CO_2 ve CH_3OH ile birlikte su (H_2O) başlıca buz unsurudur. Buzlar yüzde birkaç ölçeğinde NH_3 , H_2CO ve CH_4 da içerirler. Bu bulutlar içinde ve özellikle yıldız ve gezegen oluşum bölgelerinde, bu buzlar moröte ışık ve kozmik ışınlar tarafından işlenerek, bazıları biyojenik (yaşamla ilgili) olan yüzlerce karmaşık molekülü oluştururlar. Bu süreç Şekil 3.1'de gösterilmektedir. Tanımlanamayan IR tayf özelliği, diğer moleküllerin de yüzde birkaç ölçeğinde mevcut olduğunu göstermektedir (örn., Gibb and Whittet 2002; Boogert et al., 2008). Bunlardan bazıları, yıldızlararası buzların buldukları yerde UV ışınımına maruz kalması ile üretilirler. Buzun sadece yüzde birkaçını değiştirse de, yerinde fotokimyasal işlemler kimyasal karmaşıklığı destekler ve buz içinde gaz fazı ve gaz - tanecik etkileşimleri yolu ile oluşturulamayacak molekülleri ve kimyasal

grupları üretir. Bu materyaller kuyruklu yıldızların yapı taşları oldukları ve karbonlu mikro gök taşları ile de ilişkili oldukları için, ilkel Yer gibi yaşanabilir gezegenlere taşınan karmaşık organik materyallerin önemli kaynaklarıdır.



Şekil 3.1. Yıldızlararası buz mantosu oluşumu ve kimyasal evrimin Greenberg modeli. Manto, soğuk toz taneleri üzerinde gaz fazı moleküllerinin yoğunlaşmasıyla oluşur. Eş zamanlı olarak, bu moleküller ile morötesi ışınım ve kozmik ışın bombardımanı arasındaki yüzey reaksiyonları karmaşık kimyasal işlemleri sürdürür. Şekil Bernstein et al., (1999a)'dan alınmıştır.

3.1 Yıldızlararası Buz Fotokimyası ve Yaşama İlgili Moleküllerin Üretimi

Düşük sıcaklıklarda (10 – 30 K) PAH içermeyen buz karışımlarında UV ışınlarınca sürdürülen fotokimya üzerine çok sayıda çalışma bulunmaktadır (Allamandola et al., 1988, Bernstein et al., 1995; Greenberg et al., 1995; Gerakines et al., 1996, 2001). Bu buz ısıtıldıkça, başlangıç materyalleri ve ışın yoluyla üretilmiş uçucu madde geride uçucu olmayan kalıntıları bırakarak süblimleşir (katı fazdaki maddenin doğrudan gaz fazına geçmesi). Kütle tayfi analizi yüzlerce karmaşık yeni molekülün bu kalıntıları oluşturduğunu göstermektedir (Greenberg et al., 2000; Dworkin et al., 2004). En basit başlangıç buzlarından (H_2O , CH_3OH , NH_3 ve CO) üretilen çok sayıdaki bileşikten sadece bir kaç tanesi belirlenebilmiştir (Bernstein et al., 1995). Daha basit buz türlerine göre beklenenden daha düşük konsantrasyon ve bolluğa sahip yıldızlararası buzlarda,

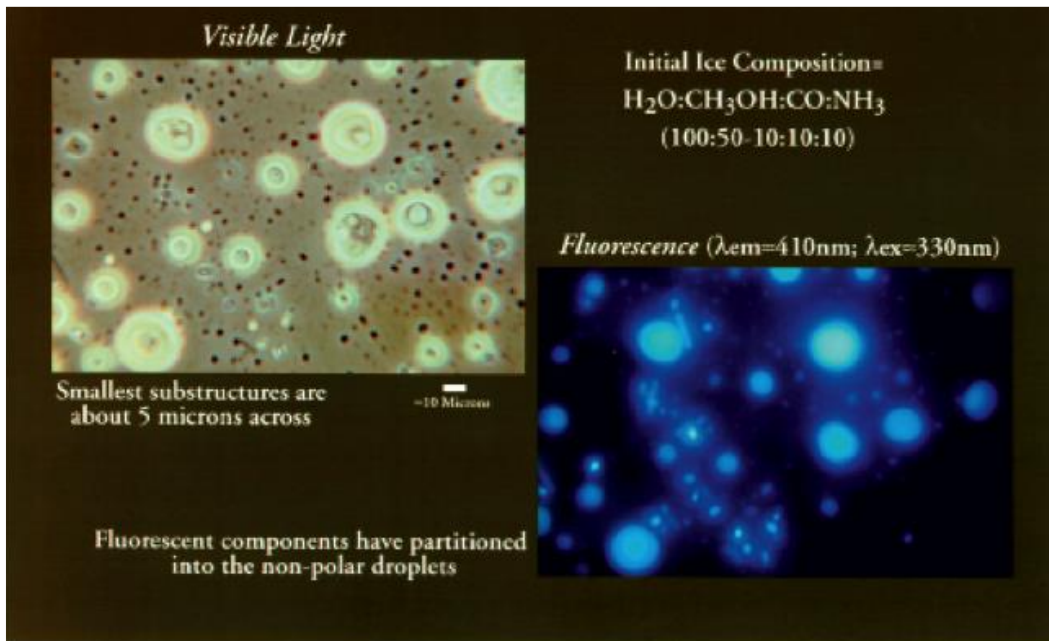
bu tür bileşikler için belirgin IR tayfsal kanıtlar az olmasına rağmen yıldız öncesi cisimlerde 5 – 8 μm bölgesindeki zayıf tayfsal yapı onların varlığı ile uyumludur (Örneğin Gibb and Whittet, 2002; Boogert et al., 2008).

Tortu (kalıntı), astrobiyoloji açısından özellikle önemlidir. Bu tür maddenin kuyruklu yıldızlar, göktaşları ve gezegenlerarası toz parçacıkları (Interplanetary Dust Particles, IDPs) içinde korunanlarla yakından ilişkili olduğu ve bu kaynakların Yer'e bir ayda yaklaşık olarak 12 ila 30 ton organik madde taşıdığı düşünülmektedir (Love and Brownlee, 1993). Yaklaşık 4 milyar yıl önce yaşanan büyük bombardıman döneminde, Yer'e taşınan Yerötesi organik madde miktarı çok daha fazlaydı. Böylece, bu organik artık – tortu, ilkel Yer gibi yaşanabilir cisimler üzerinde erken dönem kimyasının yönlendirilmesinde önemli bir rol oynamış olabilir.

Kalıntıların, erken Yer biyokimyasını etkileyen bileşikleri bulundurma olasılığından hareketle, deneyler, yaşam açısından önemli bileşik türlerini aramaya yönlendirilmiştir. Dikkat çekici bir şekilde, başlangıç bileşiklerinin tamamı, Şekil 3.2'de gösterildiği gibi su içinde çözünebilir olmasına rağmen, artıklar sıvı suya ilave edildiğinde, çözünemeyen damlacıklar kendiliğinden oluşmaktadır (Allamandola et al., 1997; Dworkin et al., 2001). Damlacık oluşumu, bu yıldızlararası buz benzeri materyal içinde UV ile üretilen karmaşık organik bileşiklerin bir kısmının amfifilik, yani polar ve polar olmayan bileşenlere sahip olduğunu göstermektedir. Bunlar, hücre zarlarını oluşturan molekül türleridir ve zar yapısının oluşumu yaşamın kökeninde kritik bir adım olarak kabul edilmektedir. Bu damlacıklar, iç kısımları çevreden çok tabakalı yağ molekülleri ile ayrılmış olan gerçek keseciklerdir (delikli damlacıklar). Kesecikler yaşamın oluşumu sürecini çevreden izole ederek ve koruyarak bir ortam sağladığı için kesecik oluşumunun yaşamın kökeni için kritik olduğu düşünülmektedir (Deamer et al., 2002).

Şekil 3.2 ayrıca, zarların buz içinde UV ışınımı ile oluşturulan ışıldaayan molekülleri de yakaladığını göstermektedir (Allamandola et al., 1997; Dworkin et al., 2001). Böylece, en basit ve en bol bulunan yıldızlararası başlangıç materyalinden sadece kesecik oluşturan bileşikler değil, düşük enerjili UV

ışınımını soğuran karmaşık organik moleküller de üretilmektedir. Bu yapılar içindeki enerji alıcılarını oluşturma ve yakalama yeteneği, sistemin dışında bulunan enerjiyi toplamak için araçlar sağladığı için yaşamın kökeninde bir başka kritik adım olarak düşünülmektedir. İlginç bir şekilde, UV ışınları tarafından aydınlatılan yıldızlararası buzlara benzer yapıların ortaya çıkardığı ürünlerden oluşan kesecikler, Murchison gök taşından çıkarılan örneklerden üretilenlerle çok benzemektedir (Dworkin et al., 2001; Deamer et al., 2002).



Şekil 3.2. Tortu – kalıntı suya eklendiğinde üretilen ve suda çözünmeyen floresan damlacıkları. İki görüntü de aynı alana ilişkindir. Şeklin sol tarafında görünür ışıkta en küçük yapının 5 mikron olduğu görüntü, sağ kısımda ise polar olmayan damlacıklara ayrılmış floresan bileşenleri görülmektedir. Şekilde başlangıç buz karışımını oluşturan moleküller de verilmektedir. Şekil Allamandola (2011)'dan alınmıştır.

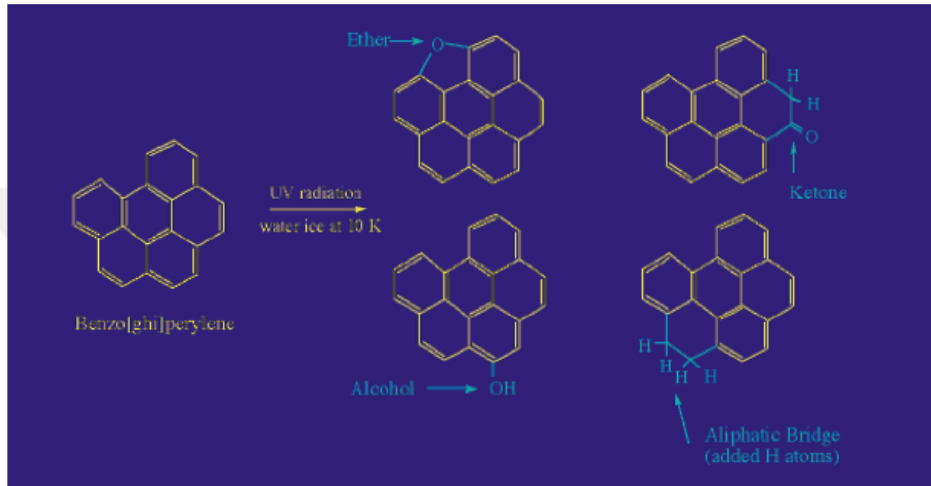
Gök taşları tarafından Yer'e taşınan potansiyel olarak önemli organik moleküllerin bir diğer sınıfı, proteinlerin ve enzimlerin moleküler yapı taşları olan amino asitlerdir. Gök taşlarındaki amino asitler döteryumca zengin oldukları için Yerötesidir (Pizzarello and Huang 2005). Olası güneş öncesi buz karışımlarının laboratuvar fotolizi deneyleri amino asitleri ve onlarla yakından ilişkili bileşikleri

ürettiği için (Bernstein et al., 2002; Muñoz Caro et al., 2002; Agarwal et al., 1985) güneş öncesi buz fotokimyası bu Yerötesi amino asitlerin kaynağı olabilir.

Diğer çok atomlu yıldızlararası moleküller gibi PAH'lar da yoğun bulutlardaki buzların bir parçası olmalıdır. Moleküler bulut tayfındaki zayıf ve geniş soğurma bantları, buz kabuklarındaki yüzde birkaç ölçeğindeki donmuş PAH'lar ile tutarlıdır, ancak büyük buz bileşenleri güçlü soğurma bantlarıyla önemli ölçüde karışmaya (blending) maruz kalmaktadır (Keane et al., 2001; Bernstein et al., 2005; Sandford et al., 2004; Bouwman et al., 2011). Kozmik buz benzeri madde içindeki PAH'ların kimyası, PAH'ların astrokimya ve astrobiyolojideki rollerini anlamak için de araştırılmıştır. Saf PAH içeren yıldızlararası buz benzeri maddenin fotolizi ana PAH'yı yok etmez, ancak onu diğer buz bileşenlerinin foton etkileşimi ürünlerinden oluşan kimyasal yan gruplarla donatır. Örneğin, su buzunda içinde kalıntılarda bulunan oksitlenmiş ürünler, Şekil 3.3'te gösterilen yapılara sahip aromatik eter, alkol ve ketonları içerir (Bernstein et al., 1999b). Hidrojen atomu ilavesi, hem aromatik hem de alifatik karakterli moleküller oluşturarak ve genel aromatiklik derecesini düşürerek, kenar halkalarından bazılarını halkalı alifatik hidrokarbonlara dönüştürür. Benzer şekilde NH_3 , CH_4 , CH_3OH , HCN , ve CO_2 buzları içindeki PAH'ların UV ve proton ışınlanması, amino ($-NH_2$), alkil ($-CH_3$, $-CH_2$), hidroksil ($-OH$), siyano ($-CN$) ve karboksi ($>CO$) yan gruplarıyla donanmış, yine göktaşlarında bulunan bileşiklere benzer aromatik yapılar üretir (Bernstein et al., 2003, 2002, 2001). Son olarak, azotlanmış tek halkalı aromatik molekül olan pirimidinin, su buzunda fotolizi urasil nükleobazını üretmiştir (Nuevo et al., 2009). Bu değişiklikler, ana PAH ya da PAH içermeyen buzlarda var olmayan aromatik bazlı yaşamla ilgili bir kimyayı ortaya çıkarır. Örneğin, aromatik ketonlarla yakından ilgili olan bileşikler, günümüz canlı sistemlerinde hücre zarları boyunca elektron nakli için yaygın şekilde kullanılırken, nükleik asitler DNA ve RNA'da bilgi kodlaması için temel yapıyı oluştururlar.

Hem astrokimyasal hem de astrobiyolojik açıdan bakıldığında, aromatik esaslı bileşiklerin ilginç bir diziliminin üretilmesi, kozmik buz benzeri madde içinde PAH'ların UV ışınımına maruz kalması sırasında buz içinde gerçekleşen süreçlerin daha derinlemesine anlaşılmasını sağlamıştır. Bununla birlikte, şiddetli

çizgi karışması (blending) nedeniyle, ışınımına maruz kalmış buzların içindeki kimyasal değişimi izlemek için IR tayfı kullanan "geleneksel" laboratuvar yaklaşımı bu bilgiyi sağlayamamaktadır (Bernstein et al., 2005; Sandford et al., 2004; Bouwman et al., 2011). Bu nedenle, su buzundaki PAH'ların kademeli reaksiyon yollarını ve hareketlerini takip etmek ve iyonizasyon verimliliği, ısınma sırasındaki reaksiyon başlama sıcaklığı ve bazı ara reaksiyonların olası kimlikleri gibi önemli özellikleri belirlemek için optik araştırmalar yapılmaktadır.



Şekil 3.3. Yıldızlararası sıcaklıklardaki H_2O buzları içinde PAH'ların UV ışınımına maruz kalması ile oluşturulan PAH yapıları. Hem oksitlenme (alkol, eter ve keton oluşumu) hem de indirgenme (hidrojen eklenmesi) reaksiyonları PAH'ları içeren su buzunun fotolizi ile gerçekleşir. Bunlar göktaşlarında gözlenen bileşiklerle aynı türdendir. Şekil Allamandola (2011)'dan alınmıştır.

3.2 Astrobiyoloji

Yıldızlararası buz benzeri fotoürünler ile Yer'e taşınan Yerötesi materyallerin benzerlikleri, Şekil 3.4'de gösterilen yaşamın kökenine dış kaynaklı katkıyı incelerken yıldızlararası PAH'ları ve buzları dikkate alan görüşü güçlendirir.

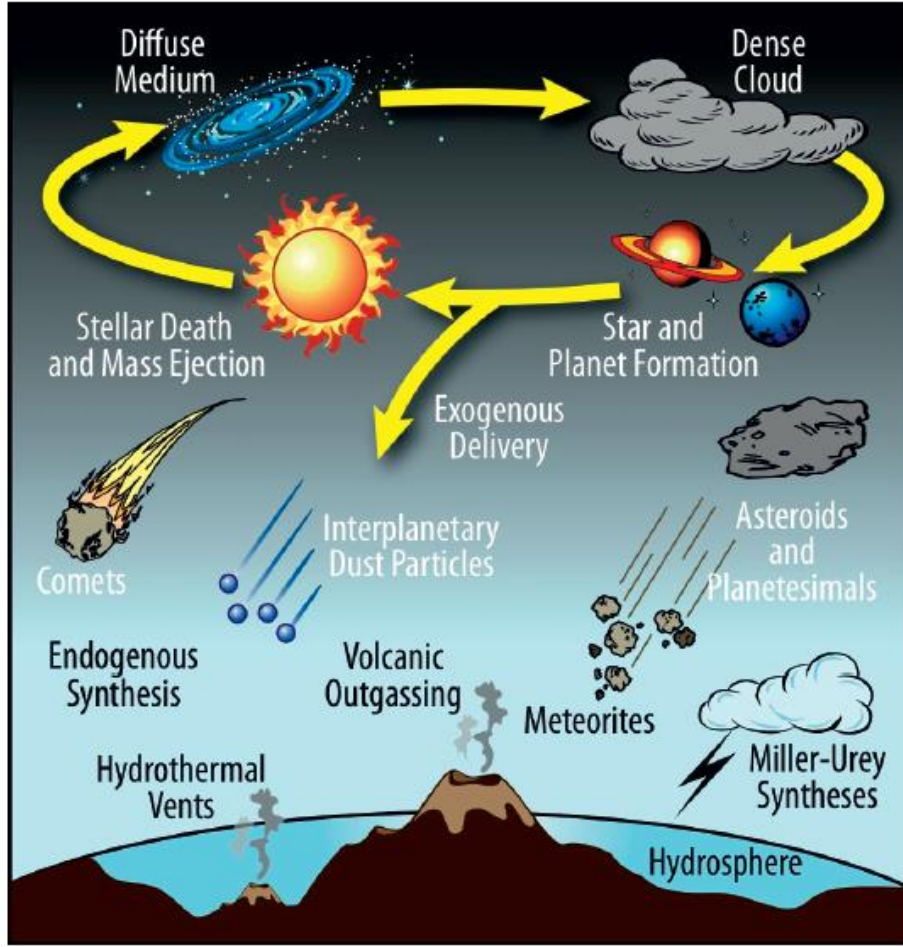
Yıldızlararası materyallerin Yer'deki yaşam kaynağı olarak üç olası rolü vardır:

(1) Yeryüzünde biyotik bileşiklerin üretildiği temel, prebiyotik ham maddelerin tedarikçisi olma. Kuyruklu yıldızlar, gezegenler arası toz parçacıkları

ve gök taşları, büyük olasılıkla prebiyotik moleküllerce zengin bir maddenin ilkel Yer'e yağmasından sorumluydu.

(2) Elverişli bir ortamda doğrudan rol oynamaya hazır karmaşık prebiyotik materyallerin kaynağı olma. Bu görüşe göre, göktaşları, tozlar ve kuyruklu yıldızlar yaşamın kökeninin kimyasında doğrudan bir rol oynamak için yeterince karmaşık olan türleri sunabilir. Bu açıdan, kuyruklu yıldızlar, oldukça güçlü prebiyotik çorba oluşturabilir. Yukarıda ele alınan tüm karmaşık türler, yoğun molekül bulutlarında yaygın olan basit buz karışımlarının ışınımına maruz kalmasıyla üretilebilmektedir. Dolayısıyla, bir gezegen ya da uydu yaşanabilir kuşağın neresinde oluşursa oluşsun, içeriye doğru çökmekte olan gezegenler arası toz parçacıkları, kuyruklu yıldızlar ve gök taşı materyalinden oluşan buluttan bu kimyasal atıkları toplayacaktır. Önümüzdeki zorluklardan biri, bu kimyayı anlamak ve bu girdinin hayatın kökenine katkısını, ilkel gezegende üretilen ya da hali hazırda mevcut olan bileşiklerin katkıları ile karşılaştırmaktır.

(3) Yaşamın temel süreçlerini sürdüren moleküllerin ana kaynağı olma. Burada özetlenen sonuçlar, uzayda kimyanın çok sınırlı olduğu, çok uzun olmayan bir zaman öncesindeki bakış açısı ile incelendiğinde oldukça şaşırtıcıdır. Bu karmaşık kimyaya ilişkin çalışmalar henüz çok yenidir, analiz edilmemiş yüzlerce kalıntı bileşiği olduğu bilinmektedir ve iyon kontrollü süreçlerin de buz kimyasında rol oynadığı yeni fark edilmiştir. Bu konudaki bilgisizlik seviyesi göz önüne alındığında, ilginç bir olasılık yaşam sürecine katılmaya hazır olan moleküllerin, ister yıldızlararası ortamda isterse bir kuyruklu yıldızda olsun, işlenmiş karışık moleküler buzların kendilerinin içinde, ya da belki de en erken zamanlarda canlı bir sistemin ilkel reaksiyonları olarak değerlendirilen aşamalarda üretilmesidir.



Şekil 3.4. Yıldızlararası ortamdan gezegenler ve uydulara taşınabilen ve orada üretilenlere karıştırılabilen karmaşık organik bileşiklerin üretilmesini ve evrimleşmesini sağlayan yıldızlararası madde döngüsü. Bu bileşikler genç gezegen ve uydulardaki ilkel kimyaya katılırlar. Allamandola (2011)'dan alınan şekil, Deamer ve diğ. (2002)'den uyarlanmıştır. Şekil üzerindeki İngilizce kavramların Türkçe karşılıkları: Diffuse Medium – Dağılmış Ortam, Dense Cloud – Yoğun Bulut, Stellar Death and Mass Ejection – Yıldız Ölümü ve Kütle Atımı, Star and Planet Formation – Yıldız ve Gezegen Oluşumu, Exogenous Delivery – Dışardan Taşınma, Comets – Kuyruklu Yıldızlar, Interplanetary Dust Particles - Gezegenlerarası Toz Parçacıkları, Asteroids and Planetesimals – Asteroid ve Gezegenimsiler, Endogenous Synthesis – İçsel Sentez, Volcanic Outgassing – Volkanik Gaz Salınımı, Meteorites – Göktaşları, Miller – Urey Synthesis – Miller – Urey Sentezi, Hydrothermal Vents – Hidrotermal Bacalar, Hydrosphere – Hidrosfer.

Yaşanabilir bir gezegende biyolojik olarak aktivitesi çok az olan bu moleküllerin "ılık gölet" (warm pond)'e girmesiyle yaşam sürecinin işlemeye başlaması ilk bakışta görüldüğü kadar zor olmayabilir. Her ne kadar onlarca kelvin sıcaklıklara sahip bir kuyruklu yıldızın içindeki izolasyondan daha derin bir donma düşünülmesi de, periyodik kuyruklu yıldızlar için tekrarlayan ısınma evreleri vardır. Verilen bir kuyruklu yıldızda birçok kez tekrarlanabilen bu ısınma periyodları, haftalarla ifade edilebilen periyodlardan aylarla ifade edilebilecek periyodlara kadar sürebileceğinden, karmaşık organik moleküllerin çok zengin bir karışımının üretilmesi için bu ısınma evreleri aşırı soğuk uzun dönemler arasında kalsa da yeterli zaman vardır. Kuyruklu yıldız buzlarına ilişkin anlayışımızdaki bu erken evrede, kuyruklu yıldızlar hayatın kökeninde önemli rol alan bileşik türlerinden birçoğunu, merkezi fiziksel rol oynayan bileşikleri ve kimyasal olarak anahtar rol oynayan bileşikleri içermektedir. Allamandola (2011) çalışmasında ışınımına maruz kalmış bu buzlarda, "RNA dünyasında" önemli olduğu düşünülen hemen hemen her türlü organik kimyaya ilişkin ipucu olduğunu ve hepsinin de birbiri ile ilişkili olduğunu ifade etmiştir. Allamandola, kuyruklu yıldızların hayatın kökeninde sadece bir ham madde taşıyıcısı olmaktan öteye çok daha aktif bir rol oynadığına ilişkin kabulün çok da akıl dışı bir durum olmadığını, belki de Darwin'in "ılık küçük göleti" (warm little pond)'nin ısıtılmış bir kuyruklu yıldız olduğunu söylemiştir.

Özetle, yıldızların ve gezegenlerin doğum yeri olan moleküler bulutlardaki yıldızlararası moleküller su, metanol, amonyak, karbonmonoksit, karbondioksit ve PAH'lardan oluşan buz parçacıkları içinde donarlar. Bu moleküler bulutlarda, özellikle yıldız ve gezegen oluşum bölgelerine yakın bölgelerde bu buzlar, UV ışınları, kozmik ışınlar, radikal yüzey reaksiyonları gibi süreçlerle işlenir ve bir çoğu yaşamla ilgili çok daha karmaşık molekülleri oluşturur. Yıldız ve gezegen oluşumu sırasında, bu bileşiklerin birçoğu, kuyruklu yıldızlar ve gök taşlarınca toplanarak sonunda ilkel gezegenlerde kimyanın tomurcuklandığı yerlere taşınırlar.

4. NASA Ames PAH IR TAYF VERİTABANI

Eskiden tanımlanamayan kızılötesi bantlar olarak adlandırılan astronomik salma özellikleri şimdi yaygın olarak PAH'lara mal edilmektedir (Bauschlicher et al., 2010). 1990'lı yılların başından itibaren PAH hipotezini test etmek ve geliştirmek için NASA Ames Araştırma Merkezi'nde laboratuvar deneyleri ve bilgisayar programlarının yardımıyla deneysel ve hesaplamalı veriler toplanmıştır. Toplanan bu veriler NASA Ames Araştırma Merkezi'nin 2007'de kurmuş olduğu "NASA Ames PAH IR Tayf Veri tabanına (The NASA Ames PAH IR Spectral Database)" eklenmiştir ve 2010 yılında veri tabanı herkes tarafından kullanıma açık hale getirilmiştir. Veri tabanının oluşturulmasından itibaren yapılan çalışmalar ile elde edilen yeni sonuçların da eklenmesiyle veri tabanı 2013 yılında büyük ölçüde güncellenmiştir. Bu güncelleme ile veri tabanı, daha büyük PAH'ların bulunduğu 700 kuramsal hesaplama ile, 75 tanesi laboratuvar ortamında elde edilmiş toplam 775 PAH molekülünü içerir hale getirilmiştir (Boersma ve ark. 2014). 2017 yılında kuramsal veriye 2439 tayf daha eklenerek, kuramsal veriye ilişkin toplam 3139 molekül ve bunların tayflarını içeren Versiyon 3.00 güncellemesi yayınlanmıştır (Bauschlicher et al., 2018). Bu versiyon 3139 kuramsal hesaplamalı ve 75 deneysel olmak üzere, 2.5 – 4000 μm dalgaboyu aralığında toplam 3214 moleküle ait tayf bilgilerini içermektedir³. Çizelge 4.1'de NASA Ames PAH IR Tayf Veri tabanına ilişkin bu güne kadar yayınlanan tüm versiyonlar ve içerdikleri molekül tür sayıları gösterilmektedir.

4.1 Veri Tabanının Kullanımı

Veri tabanına ilk girişte karşımıza çıkan ana sayfa kolayca kullanılabilir şekilde düzenlenmiştir. Ana sayfada ilk bakışta arama çubuğu göze çarpmaktadır (Şekil 4.1). "Browse (tarama)" ve "selection (seçim)" sekmeleri istenilen ya da seçilen moleküllere ulaşımı kolaylaştırmak için yapılmıştır. Bu bölümün en önemli özelliği, deneysel ve kuramsal veri tabanı arasında geçişler yapmayı kolaylaştırması ve gelişmiş arama yapma becerisine sahip olmasıdır. Ana sayfada tarama sekmesine basıldığında gelen ekranda seçilen versiyona göre, kuramsal ya da deneysel, veri tabanında bulunan ilk 50 molekül türüne ait simgeler ve onlara

³ <http://www.astrochemistry.org/pahdb/>

erişmek için bağlantılar görülmektedir (Şekil 4.2). Daha fazla molekül görmek için sağ üste yer alan sayfa numaralarına tıklanarak istenilen sayfaya geçiş yapılabilir ya da “species per page (sayfa başına molekül sayısı)” kısmından tek sayfada görülmek istenilen molekül sayısı seçilebilmektedir. Aynı şekilde deneysel veritabanını görüntülemek için “experiment” sekmesi tıklanarak 75 deneysel molekül türünün simgeleri görülebilmektedir.

Çizelge 4.1. NASA Ames PAH Kızılöte Tayf Veri Tabanına ilişkin versiyonlar ve bu versiyonların içerdikleri molekül sayısı.

Versiyon	Açıklama	Tarih	Molekül Sayısı
3.00	Kuramsal veri tabanı. Bu versiyon çoklu ölçek faktörüne sahiptir ve her bir işlem için Gauss temsil seçenekleri daha iyi tanımlanmıştır. 1519 tane C_nH_m ve 797 tamamen hidrojenini kaybetmiş molekül ile birlikte, 5 ve 7 halkalı üyeleri, ek olarak oval yapılı türleri, koy benzeri bölgelere sahip türleri, yan grupları olan türleri, bazı akridin (acridene) türlerini, Mackie ve ark. (2015)'den alınan bazı nört türleri içeren çok sayıda yeni molekül eklenmiştir.	18/08/2017	3139
2.00	Hesaplamalı veri tabanının son ve tamamlanmış 2.00 versiyonu.	10/29/2013	700
1.32	Tamamlanmış kuramsal veri tabanı.	06/01/2013	659
1.20	Tamamlanmış kuramsal veri tabanı.	01/13/2011	603
1.11	Güncellenmiş geometriler, bazı küçük düzeltmeler ve tekrarlanan sekiz molekülün kaldırılması ile tamamlanmış kuramsal versiyon.	04/16/2010	575
1.10	2009 güncellemesi.	10/14/2009	583
1.0	İlk kuramsal PAH veri tabanı.	12/02/2008	556
Deneysel veri tabanı			
2.00	İlk versiyon.	11/13/2013	75
1.00	Eksik laboratuvar tayflarının eklendiği 27 Ekim 2019 versiyonu.	10/27/2009	60



Şekil 4.1. NASA Ames PAH IR Tayf Veri tabanının ana sayfa ve arama çubuğu ekran görüntüsü.

Sayfanın sol üst kısmında yer alan “view (görüntüle)” sekmesi ile moleküllerin, iki boyutlu görsellerinin, bazı kimlik bilgilerinin ve frekansa göre çizilmiş tayf profillerinin bulunduğu daha ayrıntılı bir sayfaya ulaşılabilmektedir (Şekil 4.3). Moleküllere ilişkin simge üzerine tıklandığında ilgili moleküle ilişkin tüm ayrıntılı bilgiyi içeren bir sayfaya ulaşılmaktadır (Şekil 4.4). Bu sayfada üç boyutlu dönebilen görsellere, kaynaklara, kuramsal ve deneysel veri tabanı karşılaştırmalarına, geçiş tablolarına ve moleküler özelliklere ulaşılabilmektedir. “Details (ayrıntılar)” sekmesinde referanslar, yorumlar ve veri tabanının eksiksiz bir sürüm geçmişi hakkında mevcut tüm bilgiler görülebilmektedir.

Yine aynı sayfada yer alan “transitions (geçişler)” sekmesine tıklandığında seçilen molekül için veri tabanında bulunan, frekans veya dalga boyuna göre geçişler görülmektedir. Titreşim (vibrations) kısmında ise molekülün üç boyutlu görseli üzerinde istenilen değerlerin ayarlanmasıyla moleküllerin titreşim ve dönme modları görülebilmektedir (Şekil 4.5).

PAH IR Spectral Database

Browse Selection Download Tools Results — Help

graphene
(e.g., C$=20$ N$=2$ neutral) [Advanced](#) Search

Theory | Experiment — Versions

showing PAHs 1 - 50

species per page view selection << previous 1 2 3 4 5 6 ... 14 next >>

C6H6O C6H6O C6H6O+ C6H6O+ C6H7O+
C9H7 C9H7N C9H7N C9H8 C9H7+
C9H7N+ C9H7N+ C9H8+ C10H8- C10H9-
C10H9- C10H7 C10H7 C10H8 C10H6O2
C10H7O C10H9 C10H9 C10H8O C10H8O
C10H8N C10H10 C10H8O2 C10H8O2 C10H8O2
C10H8O2 C10H9N C10H9N C10H9O2 C10H9O2
C10H9O2 C10H9O2 C10H9O2 C10H9O2 C10H9O2
C10H9O2 C10H9O2 C10H9O2 C10H9O2 C10H9O2
C10H12 C10H16 C10H18 C10H18 C10H7+

[return to top](#)

Şekil 4.2. NASA Ames PAH IR Tayf Veri tabanının tarama (Browse) sekmesine çalıştırıldığında karşılaşılabilecek ekran görüntüsü.

PAH IR Spectral Database

Browse Selection Download Tools Results — Help

graphene
(e.g., C$=20$ N$=2$ neutral) [Advanced](#) Search


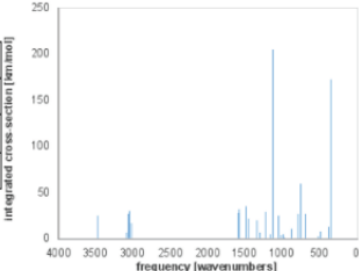
Theory | Experiment — Versions

showing PAHs 1 - 50

species per page view selection << previous 1 2 3 4 5 6 ... 14 next >>


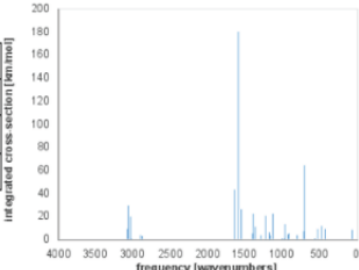
C6H6O

uid	428
id	19945
symmetry	C _{2v}
scaling factor	0.958

C6H6O

uid	430
id	19947
symmetry	C _{2v}
scaling factor	0.958

Şekil 4.3. NASA Ames PAH IR Tayf Veri tabanında moleküllerin liste görünümünün ekran görüntüsü.

PAH IR Spectral Database

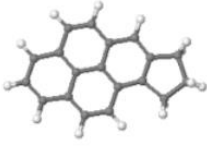
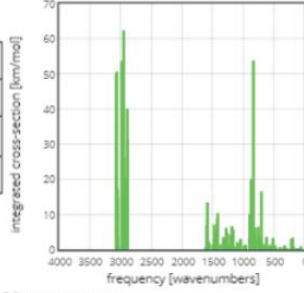
Browse Selection Download Tools Results — Help

graphene
(e.g., C<20 N=2 neutral) Advanced Search

Theory | Experiment — Versions

C₁₉H₁₄

uid	349
id	19868
symmetry	C ₁
scaling factor	0.958

reset zoom level

Details Transitions Download

Details

Properties

Number of atoms	33
Weight	242.1096 amu
Total energy	-731.5637 Hartree
Zero-point energy	172.2315 Kcal/mol
Scaling factor	0.958
Method	RB3LYP
State	C ₁
Solo hydrogens	1
Duo hydrogens	4
Trio hydrogens	3
Quartet hydrogens	0
Quintet hydrogens	0
CH ₂	6
CH _x	0

Reference(s)

- Langhoff, S.R., "Theoretical Infrared Spectra for Polycyclic Aromatic Hydrocarbon neutrals, Cations, and Anions", 1996, *J. Phys. Chem.*, 100, 2819 doi:10.1021/jp952074g

Comment(s)

- Dhccap

History

- v2.00 Oct 29, 2013: -vibrations updated
- v1.32 Jun 01, 2013: -properties updated -transitions updated -geometry updated -vibrations updated
- v1.11 Apr 16, 2010: -properties updated -transitions updated
- v1.10 Oct 14, 2009: -properties updated -transitions updated
- v1.00 Dec 02, 2008: -added

Şekil 4.4. C₁₉H₂₄ molekülüne ilişkin tüm bilgilerin yer aldığı sayfanın ekran görüntüsü.

PAH IR Spectral Database

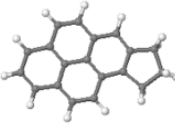
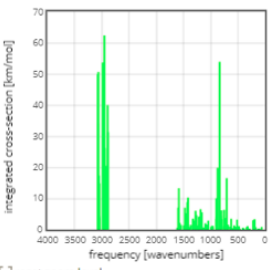
Browse Selection Download Tools Results — Help

graphene
(e.g., C<20 N=2 neutral) Advanced Search

Theory | Experiment — Versions

C₁₉H₁₄

uid	349
id	19868
symmetry	C ₁
scaling factor	0.958

reset zoom level

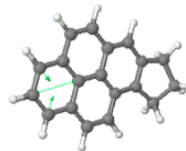
Details Transitions Download

Transitions

Frequency [wavenumbers]	Wavelength [microns]	Integrated cross-section [km/mol]	Symmetry	Scaling factor
3073	3.254	49.68	A	0.958
3071	3.256	33.68	A	0.958
3062	3.266	50.36	A	0.958
3053	3.276	17.08	A	0.958
3046	3.283	4,148	A	0.958
3045	3.284	14.5	A	0.958
3044	3.285	3.41	A	0.958
3040	3.289	0.5717	A	0.958
2982	3.354	53.37	A	0.958
2952	3.387	62.04	A	0.958
2945	3.395	25.92	A	0.958
2925	3.419	20.2	A	0.958
2893	3.457	39.71	A	0.958
2886	3.465	30.95	A	0.958
1616	6.189	0.24711	A	0.958
1598	6.257	6.746	A	0.958
1586	6.307	13.01	A	0.958
1569	6.374	1.9	A	0.958
1547	6.463	1.158	A	0.958
1494	6.693	1.043	A	0.958
1488	6.721	0.2482	A	0.958
1476	6.777	6.78	A	0.958

Vibrations

- vibration spin
 vectors green red blue
 spacefill off 20% 100%
 scale vibration: [2.0] scale vectors: [5.0]

Şekil 4.5. C₁₉H₂₄ molekülüne ilişkin geçişler sekmesinin ekran görüntüsü.


4.1.1 Gelişmiş (Advanced) Arama

Bu kısımda molekülün ismi, veri tabanı numarası, yükü ya da sahip olduğu hidrojen sayısı gibi veriler girilerek veri tabanından istenilen moleküle ulaşılabilmektedir (Şekil 4.6).

Şekil 4.6. Gelişmiş arama çubuğunun ekran görüntüsü.

4.1.2 Araçlar ve Sonuçlar

Veri tabanında “Tools and Results (Araçlar ve Sonuçlar)” sekmesi altında veri tabanında var olan verilerle çalışmak için çeşitli araçlar bulunmaktadır. İncelenmek istenen molekül seçildikten sonra, Genel ayarlar, “General”, kısmında çalışılmak istenilen salma profili ve bu profil için istenen dalga boyu aralığı mikron (μ) ya da frekans (cm^{-1}) biriminde seçilip, karacisim salma sıcaklığı (K biriminde) belirlenerek, istenilen tayf profilleri elde edilebilmektedir. “Stack (yığma/yükleme)” sekmesinde, genel ayarlar bölümünde girilen değerlere göre seçilen on molekülün birbirlerine göre tayfları karşılaştırılabilmektedir. “Temperature stack (Sıcaklık yükleme)” kısmında, tek bir molekül için atanacak 5 farklı karacisim sıcaklığına karşılık gelen tayflar elde edilerek karşılaştırılabilmektedir. “Araçlar ve Sonuçlar” sekmesine ilişkin ekran görüntüsü Şekil 4.7’de verilmektedir.

 [Browse](#) [Selection](#) [Download](#) [Tools](#) [Results](#) — [Help](#)

(e.g., C₂₀N₂ neutral) [Advanced](#)

[Theory](#) | [Experiment](#) — [Versions](#)

No species have been selected

General

These settings are common to most tools.

- Select transitions between and [frequency \[1/cm\]](#)
- Convolve bands with [Lorentzian](#) emission profiles with a full-width-at-half-maximum (FWHM) of cm⁻¹
- Apply [no](#) emission model at:

Co-add

This tool will co-add the spectra in the provided frequency range of the species you selected with selected weights. With the given emission model, the bands are convolved with the chosen emission profile with chosen width. This is then the (weighted) emission spectrum from the selected mixture of PAHs.

- Choose a weighting scheme: [uniform](#)

Stack

This tool will stack the spectra in the provided frequency range of up-to ten species you selected. With the given emission model, the bands are convolved with the chosen emission profile with chosen width. This then allows for the direct comparison of the individual emission spectra of the first ten PAHs selected. This tool is limited to 10 species.

Spectral fit

This tool will fit an uploaded astronomical spectrum using the spectra from the selected PAH species. With the given emission model, the bands are convolved with the chosen emission profile and chosen width.

- Dosya seçilmedi for upload. Valid input formats are: two-column ASCII (wavelength, flux), VOTABLE and ISO/Spitzer-YAAR.
- Shift the database spectra cm⁻¹ to the red.

Note, the maximum allowed number of concurrently running spectral fits is 1. Currently running: 0.

Temperature stack

This tool will stack the spectrum in the provided frequency range of one of the species you selected at one-to-five different temperatures. Which species can be chosen below. The bands are convolved with the chosen emission profile with chosen width. This then allows for the direct comparison of the spectrum from one of the PAHs selected at different emission temperatures.

- Choose a PAH from your current selection:
- Choose up to 5 different blackbody temperatures (in Kelvin)

Şekil 4.7. “Araçlar ve Sonuçlar” sekmesinin ekran görüntüsü.

4.1.3 İndirme (Download) Sekmesi

Bu sekme ile veri tabanından istenilen tüm bilgiler indirilebilmektedir. İndirme yapabilmek için basitçe sitede yer alan indirme izin formunun doldurulması gerekmektedir. Verileri indirmek için iki türlü indirme seçeneği sunulmaktadır (XML ve ASCII); ayrıca veri tabanının tamamı veya seçilen moleküllerin bir listesi de indirilebilmektedir. Veri tabanı ile kişisel bilgisayarınızda çevrimdışı çalışmanıza da imkan tanınmaktadır. IDL (Interactive Data Language) dilinde yazılmış programlar ile veriler kullanılarak istenilen tayf profilleri elde edilebilmektedir (Şekil 4.8).

PAH IR Spectral Database

Browse Selection Download Tools Results — Help

Search... Search

(e.g., C<=20 N=2 neutral) Advanced

Theory | Experiment — Versions

No species have been selected

Database Downloads

All data in the NASA Ames PAH IR Spectroscopic Database are freely available for download. We do ask you to provide a valid e-mail address in order to track the users of the data.

E-Mail

If this is the first time you use this form, please also provide your full and company's name. Otherwise you can keep these fields blank.

Name

Company

Please specify your download. You will receive an e-mail at the address you specified with a link to the data.

Download current selection (0 species)
 Theoretical datababase @version 2.00 (700 species) ▾
 Experimental database @version 2.00 (75 species) ▾

I agree to reference [Boersma+ \(2014\)](#) and [Bauschlicher+ \(2010\)](#) when using these data.

I agree

<XML /> Download as XML (X,Y) Download as ASCII

AmesPAHdbIDL Suite Downloads

The *AmesPAHdbIDL Suite*, a Open Source suite of object classes utilizing IDL's object programming capabilities developed and maintained by [Dr. C. Boersma](#), is available and can be used to work with a downloaded database XML-file, offline on your own machine.

The IDL object classes significantly extend the [tools](#) available online. Reading and parsing of the XML-file is automated and operations such as plotting to the screen and/or a file; shifting, convolving, co-adding, fitting astronomical spectra, and applying an emission model have all been fully implemented. Regarding PAH emission models, the suite handles the full temperature cascade, with in addition, the ability to use stellar models for the incident radiation field and optionally use it to do a full convolution of the emergent spectrum. Furthermore, tools for searching and, utilizing IDL object graphics, viewing rotatable 3D molecular structures are also available.

A comprehensive guide on installing and using the *AmesPAHdbIDL Suite* can be found in the [help](#) section.

The ongoing development of the *AmesPAHdbIDL Suite* is done on GitHub — [Repository](#).

The current stable version of the suite is dated August 27, 2015.

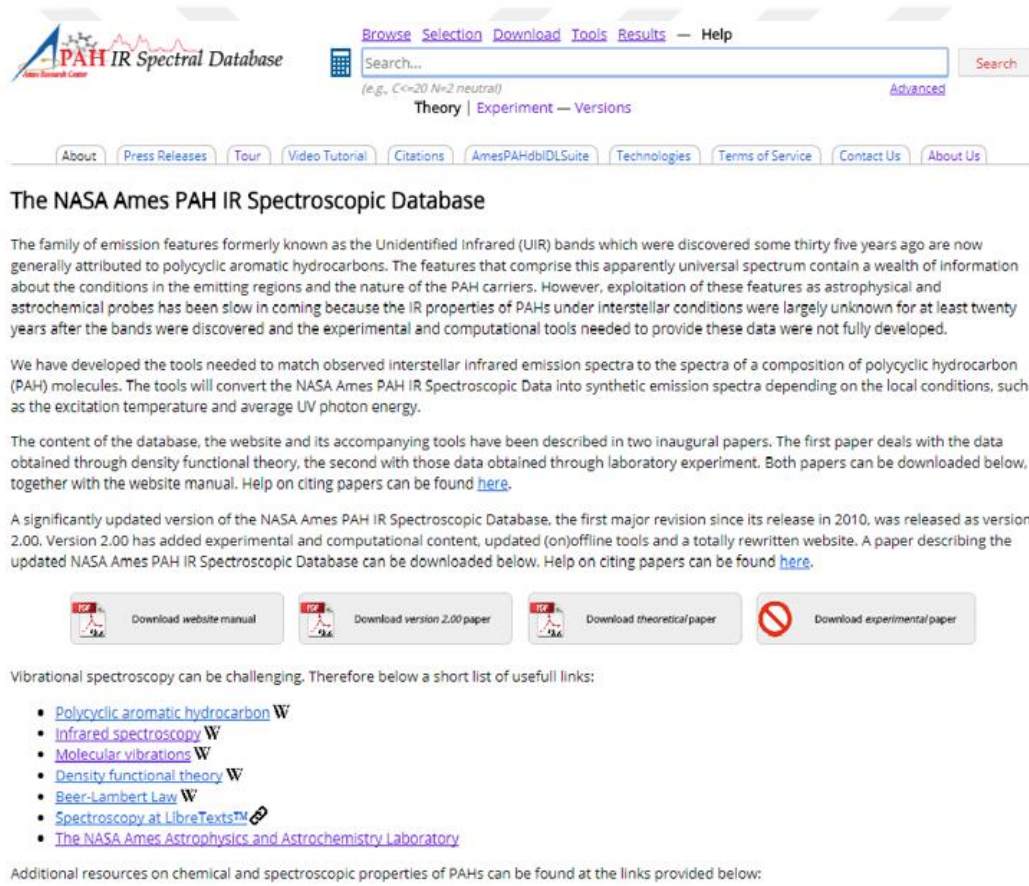
IDL* Download AmesPAHdbIDL Suite

*IDL is a registered trademark of Harris Corporation

Şekil 4.8. İndirme sekmesinin ekran görüntüsü.

4.1.4 Yardım Sekmesi

Bu bölüm, PAHdb kullanıcıları için yararlı bilgiler içermektedir. Uygulamanın nasıl kullanılacağını açıklayan bir öğretici ile bir video öğreticisi bulunmaktadır. Ayrıca, sıkça sorulan soruları içeren, çoğunlukla proje ile ilgili, uygulama kullanımının tam bir açıklaması olarak belgelerin yer aldığı bir sayfa bulunmaktadır. Ayrıca, bu projenin gerçekleştirilmesi için kullanılan özelliklerin ve teknolojilerin bir genel açıklaması ile bu projede çalışanlar hakkında da bir bilgi sayfasına ulaşılabilmektedir (Şekil 4.9).



The screenshot shows the NASA Ames PAH IR Spectroscopic Database website. The header includes the logo and navigation links: Browse, Selection, Download, Tools, Results, and Help. A search bar is present with a search button and a search history example: "(e.g., C<20 N=2 neutral)". Below the search bar are tabs for Theory, Experiment, and Versions. A secondary navigation bar includes links for About, Press Releases, Tour, Video Tutorial, Citations, AmesPAHdbIDLSuite, Technologies, Terms of Service, Contact Us, and About Us.

The NASA Ames PAH IR Spectroscopic Database

The family of emission features formerly known as the Unidentified Infrared (UIR) bands which were discovered some thirty five years ago are now generally attributed to polycyclic aromatic hydrocarbons. The features that comprise this apparently universal spectrum contain a wealth of information about the conditions in the emitting regions and the nature of the PAH carriers. However, exploitation of these features as astrophysical and astrochemical probes has been slow in coming because the IR properties of PAHs under interstellar conditions were largely unknown for at least twenty years after the bands were discovered and the experimental and computational tools needed to provide these data were not fully developed.

We have developed the tools needed to match observed interstellar infrared emission spectra to the spectra of a composition of polycyclic hydrocarbon (PAH) molecules. The tools will convert the NASA Ames PAH IR Spectroscopic Data into synthetic emission spectra depending on the local conditions, such as the excitation temperature and average UV photon energy.

The content of the database, the website and its accompanying tools have been described in two inaugural papers. The first paper deals with the data obtained through density functional theory, the second with those data obtained through laboratory experiment. Both papers can be downloaded below, together with the website manual. Help on citing papers can be found [here](#).

A significantly updated version of the NASA Ames PAH IR Spectroscopic Database, the first major revision since its release in 2010, was released as version 2.00. Version 2.00 has added experimental and computational content, updated (on)offline tools and a totally rewritten website. A paper describing the updated NASA Ames PAH IR Spectroscopic Database can be downloaded below. Help on citing papers can be found [here](#).

Download website manual | Download version 2.00 paper | Download theoretical paper | Download experimental paper

Vibrational spectroscopy can be challenging. Therefore below a short list of usefull links:

- [Polycyclic aromatic hydrocarbon](#) ^W
- [Infrared spectroscopy](#) ^W
- [Molecular vibrations](#) ^W
- [Density functional theory](#) ^W
- [Beer-Lambert Law](#) ^W
- [Spectroscopy at LibreTexts™](#) ^W
- [The NASA Ames Astrophysics and Astrochemistry Laboratory](#)

Additional resources on chemical and spectroscopic properties of PAHs can be found at the links provided below:

Şekil 4.9. Yardım sekmesinin ekran görüntüsü.

4.2 Veri Tabanının Astronomik İncelemesi

PAHdb'nin 2.00 numaralı sürümüne (Boersma et al., 2014), doğrudan astronomik bir tayfı modelleme yeteneği eklenmiştir. O zamandan beri, veri tabanının gözlemsel tayfı modelleme yaklaşımlarının astronomların çalışma araçlarına önemli bir katkısı olduğu kanıtlanmıştır (ör. Andrews et al., 2015; Zhang and Kwok 2015; Boersma et al., 2016). Güncellemelerin hesaplamalı (kuramsal) tayf kütüphanesi üzerindeki astronomik etkisini gözden geçirmek için, veri tabanı modelleme yaklaşımları, PAH salmalarının yük ve boyut gibi özelliklerinin alt sınıflara ayırmaya olan katkılarını belirlemek üzere Boersma ve ark. (2014)'nın *Spitzer-IRS* (Houck et al., 2004; Werner et al., 2004) tayfına uygulanmıştır. Bu tayf, Boersma et al., (2013)'ün NGC 7023'ün kuzeybatı ışık ayırışma bölgesi (PDR) yakınındaki yayılmış bölgeye ilişkin salma incelemelerinden yeniden üretilmiştir. Modellemeden önce, tespit edilen moleküler hidrojen çizgileri ayıklanmış, tayflarda sönükleştirme düzeltmeleri yapılmış ve sıcak toz sürekliliği çıkartılmıştır (Boersma et al., 2013).

Boersma et al., (2014), modelde dahil edilmesi veya çıkarılması gereken PAH'lara herhangi bir kısıtlama getirmemiştir. Bu, PAH modeli ile ilgili mevcut anlayışımızda ortaya çıkan genel tutarsızlıkları vurgulamak için yapılmıştır. Bunlar özellikle Boersma et al., (2013)'nda sunulan ilk uyum sonuçları ile karşılaştırmada ortaya çıkan tutarsızlıklardır. Bu inceleme, astronomik ortamlardaki fiziksel koşulları göz önüne alarak PAH'ların uygun bir şekilde modele dahil edilmesi için sınırlandırmaların gerekliliğini ortaya çıkarmıştır.

Veri tabanının bu yeni verisyonunda sadece hesaplamalı PAH'ların bulunduğu kısımda aşağıdaki astronomik kısıtlamalar göz önüne alınmıştır:

- 1) 20'den fazla karbon atomu içerirler.
- 2) "saf" bir PAH veya PANH (Azot, N, içerikli)'dirler.
- 3) süper hidrojenize (aşırı hidrojen ekleme) edilmişlerdir.
- 4) alifatik yan grupları yoktur.

5) uyum içinde olan C_{60} ve C_{70} dışında tamamen dehidrojenize (hidrojensiz hale gelme) edilmemişlerdir.

Boyut sınırlaması (1), 20'den az karbon atomuna sahip PAH'lar salma bölgelerindeki ışık-ayırışma işlemine karşı kararsız oldukları ve hızlı bir şekilde yok edildikleri için uygulanmıştır (Allamandola et al., 1989; Puget and Léger, 1989). Yalnızca karbon ve hidrojen içeren "saf" PAH'lar ile karbon, hidrojen ve azot içeren PANH'ler göz önüne alınmıştır (2) çünkü diğer heteroatom (farklı atom) içeriklerinin az olduğu düşünülmektedir (Hudgins et al., 2005). Süper hidrojenlenmiş ve alifatik yan grupları içeren PAH'lar dahil edilmemiştir (3-4), çünkü en iyi ihtimalle tayfin 5 – 15 μm 'lik bölümüne sadece küçük yapılar eklenmesine sebep olurlar. Burada göz önüne alınan salma bölgesinde PAH'ların önemli bir kısmının tamamen dehidrojenize (hidrojensiz) olma ihtimali düşük olduğu için (Mackie et al., 2015) 5 numaralı kısıtlama kullanılmıştır. Bununla birlikte, şiddetli ışımada ortamlarında fullerenlerin (tamamen karbon atomundan oluşan küre, silindir veya elipsoit biçimli molekül, C_{60} ve C_{70} gibi) varlıklarına ilişkin açık gözlemsel kanıtlar olduğu için bunlar dışlanmamıştır (Cami et al., 2010; Sellgren et al., 2010; Boersma et al., 2012; Berné et al., 2013). Yeni versiyonda bu kısıtlamaları getirmek, hesaplanmış PAH tayflarının kütüphanesini kullanırken PAHdb'nin 2.00 ve 3.00 sürümlerinde gözönüne alınması gereken sırasıyla 283 ve 1877 tayfin bir havuzunu ortaya çıkarmıştır.

Veri tabanında bulunan birleşik PAH soğurma kesitlerini PAH salma tayfına dönüştürmek için bir PAH salma modeli uygulanmalıdır. Burada, her bir PAH 7 eV'luk bir foton ile uyartılmış, hesaplanan bant konumları uyumsuzluk etkilerine benzeştirmek için 15 cm^{-1} kadar kırmızıya kaydırılmıştır; her bir geçiş 15 cm^{-1} 'lik FWHM'ye sahip bir Gauss salma profiliyle temsil edilir ve model tüm sıcaklık kademelerini dikkate alır (bkz. Bauschlicher et al., 2010; Boersma et al., 2013).

AmesPAHdbIDLSuite adlı program veri tabanı modellemesi için kullanılan bir araçtır. Bu program, IDL⁴ nesne sınıflarının bir kümesidir (IDL'in nesne yönelimli programlama yeteneklerini kullanan bir dizi program) ve PAHdb web

⁴ <http://www.harrisgeospatial.com/ProductStandSolutions/GeospatialProducts/IDL.aspx>

adresinden⁵ veya *GitHub* geliştirme veri havuzundan⁶ alınabilir. Şekil 4.10'da, sürüm 2.00 (solda), 3.00 (orta) ve 3.00' (sağda) kullanılarak elde edilen model sonuçları görülmektedir. Sürüm 3.00', 3.00 sürümündeki PAH'ların aynılarını içerir, ancak çoklu ölçek faktörü kullanmak yerine, tek bir ölçek faktörü kullanır. Bu, çoklu ölçek faktörlerinin kullanılmasıyla üretilen moleküllerden daha fazlasının eklenmesinin etkilerini ayırt etmeye olanak tanır.

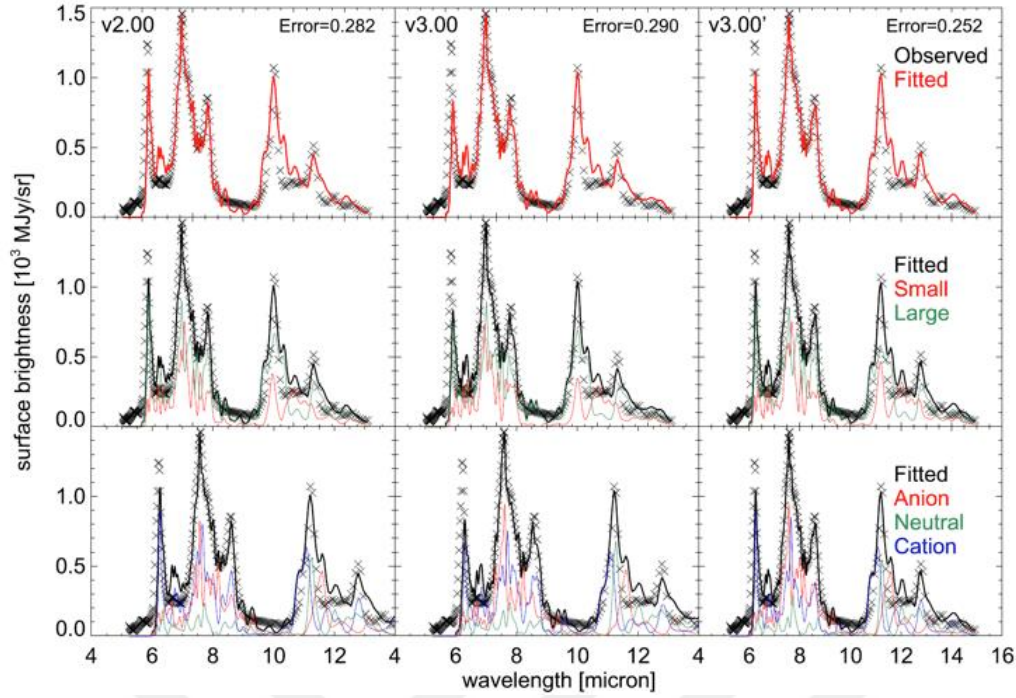
Şeklin en üst sırası uyumların iyi olduğunu ve birbirleriyle karşılaştırılabileceklerini göstermektedir. Şeklin ikinci sırası, tayfin boyuta bağlı değişimini göstermektedir. Şekil 4.10'un alt sırası, tayfin yüke göre değişimini göstermektedir.

Şekil 4.11, her bir temsilde içerilen kimyasal yapıların akı cinsinden katkıları dikkate alınarak sıralanmış genel görünümü göstermektedir. Şekil, azotlu ve azotsuz olanlar ve aynı zamanda fullerenler de dahil olmak üzere çeşitli PAH yapılarının gerekli olduğunu göstermektedir. Temsil için gerekli olan PAH'ların sayısı, her versiyon için, 2.00 (29), 3.00 (27) veya 3.00' (27), yaklaşık olarak aynıdır.

Bauschlicher et al., (2018), 3.00 ve 3.00' versiyonları arasındaki farklar nedeniyle, aşağıdaki alanların iyileştirilmesini önermişlerdir: (i) önemli molekül sınıfları yeterince temsil edilmemekte ve dahil edilmeleri gerekmektedir, (ii) harmonik olmayan daha kapsamlı bir hesaplamalı yaklaşıma ve (iii) harmonik olmayan salma sürecinin daha kuvvetli bir yaklaşımına ihtiyaç duyulmaktadır.

⁵ <http://www.astrochemistry.org/pahdb/theoretical/downloads/>

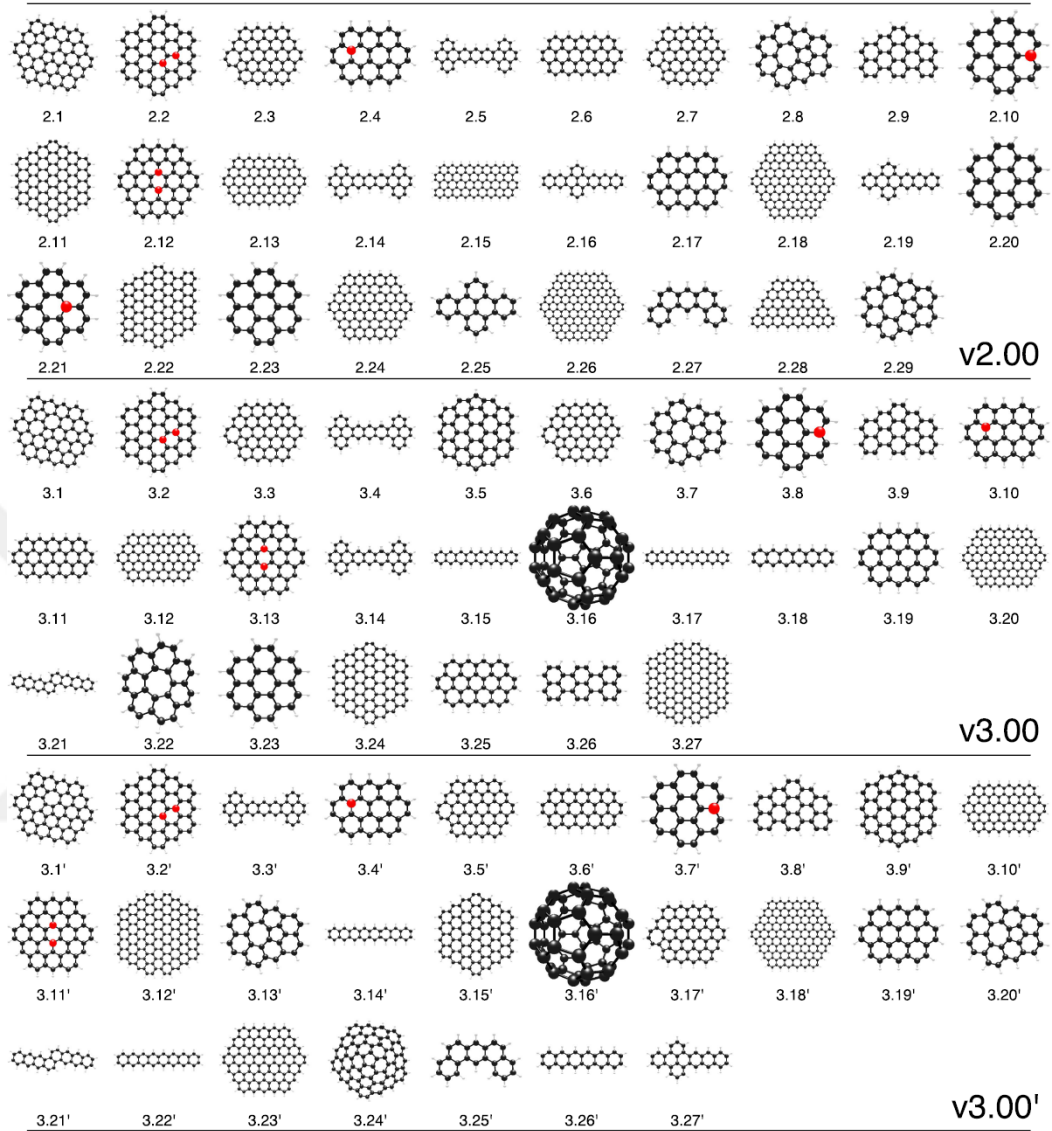
⁶ <https://github.com/PAHdb/AmesPAHdbIDLSuite>



Şekil 4.10. NASA Ames PAH IR tayfsal veri tabanının kuramsal hesaplama kütüphanesi kullanılarak oluşturulan 2.00 (sol kolon), 3.00 (orta kolon) ve 3.00' (sağ kolon) versiyonları kullanılarak elde edilen tayf ile NGC 7023 yansıma bulutsusunun Boersman et al., (2013) tarafından 5 – 15 μm arasında Spitzer – IRS-II ile elde edilen tayfinin uyumu. Üst sıra: Gözlenen tayf (x), model (kırmızı). Orta sıra: küçük ($n_c \leq 50$; kırmızı) ve büyük ($n_c > 50$; yeşil) PAH'lardan tayfa gelen katkıların boyuta göre ayrışması. Gözlenen tayflar ve toplam temsiller sırasıyla "x" sembolü ve siyah çizgi ile gösterilmiştir. Alt sıra: tayfa PAH anyonları (kırmızı), nötr PAH (yeşil), ve PAH katyonlarından (mavi) gelen katkıların ayrışması. Gözlenen tayflar ve toplam fit sırasıyla "x" sembolü ve siyah çizgi ile gösterilmiştir. Şekil Bauschlicher et al., (2018)'den alınmıştır.

10 ve 15 μm arasındaki salma, hidrojen atomlarının C – H düzlem dışı (CH_{oop}) titreşim hareketi ile ilişkilendirilmektedir. 10 – 15 μm 'lik bölgedeki belirgin bantların her biri, tek bir aromatik halkadan çıkan komşu hidrojen atomlarının oluşturduğu komşu hidrojen grubu ile ilişkilidir. Örneğin, 11.2, 12.0, 12.7 ve 13.5 μm PAH bantları sırasıyla tekli (solo), ikili (duo), üçlü (trio) ve dörtlü (quartet) komşu grubu ile ilişkilidir (örn., Hony et al., 2001). Şu an mevcut olan hesaplamalı veri tabanı, değişken komşu sınıflı büyük PAH'ların sayısı ile sınırlıdır. Daha büyük PAH'ların ($n_c > 50$) çoğu yoğunlaşmış yapılara sahiptir ve

bir özelliğın izin verildiğı, örneğın yedi üyeli bir halka bozukluğının (defect) konumu, bir serinin parçasıdır (Bauschlicher, 2015).



Şekil 4.11. NASA Ames PAH IR tayfsal veri tabanının teorik hesaplama kütüphanesi kullanılarak oluşturulan 2.00 (en üst), 3.00 (orta) ve 3.00' (en alt) versiyonları kullanılarak elde edilen tayf ile NGC 7023 yansıma bulutsusunun Boersman et al., (2013) tarafından 5 – 15 μ m Spitzer – IRS II ile elde edilen tayfının uyumundan ortaya çıkarılan PAH yapılarının genel görünümü. Yapıları akı katkıları dikkate alınarak sıralanmıştır. Şekil Bauschlicher et al., (2018)'den alınmıştır.

Uzayda PAH anyonlarının varlığı önerilmiş olsa da (örn. Bregman and Temi 2005; Bauschlicher et al., 2009), buradaki olağandışı büyük katkı, anharmonitenin uygunsuz bir şekilde işlemesi ile ilişkilendirilememektedir. Anharmonitenin etkilerinden biri, salma profiline kırmızı bir kanat getirmesidir. PAH anyonlarının PAH bant pozisyonları sistematik olarak nötr ve katyonik karşıtlarının kırmızı tarafına düştüğü için, kırmızı kanatları doldurma eğilimi gösterirler.

Böylesi zorlukların üstesinden gelmek için Bauschlicher et al., (2018), (1) çok çeşitli PANH'ların tayflarının hesaplanmasını ve bunların PAHdb'ye eklenmesini; (2) tüm hidrojen komşuluk sınıflarını kapsayan büyük PAH'lardan çok çeşitli tayfların hesaplanmasını ve bunların PAHdb'ye eklenmesini; ve (3) harmonik olmayan etkilerini yansıtan hesaplanmış PAH tayflarının içerilmesiyle ve/veya harmonik olmama durumunu daha iyi temsil etmek için kullanılan PAH salma modelinin geliştirilmesiyle PAHdb veri tabanının genişletilmesini önermişlerdir.

5. SEÇİLEN PAH MOLEKÜLLERİNİN TAYF KESİTLERİNİN İNCELENMESİ

Uzayda PAH'lar, kırmızıya kayma gösteren H II bölgeleri, gezegenimsi bulutsu öncesi cisimler, gezegenimsi bulutsular, genç yıldızlar ve yüksek kırmızıya kayma gösteren gökadalara gibi astrofiziksel ortamlardaki UIR bantları yardımıyla gözlenmektedir (Tielens, 2008). Uzaydaki PAH'lar iki grupta ele alınmaktadır (Cherchneff, 2011): 1) yoğun bir ortamda doğrudan gaz fazında oluşan PAH'lar, 2) toz püskürten şiddetli ortamların ürünleri olan PAH'lar. Bu iki sınıfın oluşması için çok farklı ortamlar ve süreçler gereklidir. İkinci gruptaki PAH'lar gökadalarda yaygındır ve UIR bantlarının tespiti ile kolayca gözlenebilmektedir.

Bu tez çalışmasında evrimleşmiş yıldızların etrafındaki zarf koşullarındaki PAH'ların ortaya çıkaracağı tayf özelliklerine odaklanılacaktır. Astrofiziksel ortamlarda gaz fazı PAH sentezi için, karbon ve hidrojen açısından zengin kimyasal bileşim ile yüksek sıcaklık ve yoğunluğa ihtiyaç vardır (Cherchneff, 2011). Böylesi koşullar genellikle evrimleşmiş yıldızlarda rüzgarlar veya püskürtme yolu ile oluşturulmuş yıldız çevresi ortamlarda bulunur. Ayrıca, bu evrimleşmiş cisimler gökadamızdaki tozun baskın kaynağıdır. Bu nedenle uzayda gaz fazından PAH üretimi, amorf karbon (amorphous carbon, AC, amorf kelimesi kararlı bir kristal yapı göstermeyen anlamında kullanılmaktadır) tozu sentezleyen evrimleşmiş yıldızlarla ilişkilendirilmektedir. Gökadamızdaki amorf karbon taneciklerini üreten ortamlar içinde düşük ve büyük kütleli yıldızların evrimlerinin son basamakları bulunmaktadır. Bu ortamlar, düşük kütleli karbon zengini yıldızların AGB (Asymptotic Giant Branch: Asimtotik Dev Kolu)'deki rüzgarları, Tip II süpernovalarının püskürtüleri, karbonca zengin Wolf – Rayet çiftlerinin etkileşen rüzgarları ve R CrB yıldızlarının rüzgarlarıdır (Cherchneff, 2011). Bu ortamlara ilişkin fiziksel ve kimyasal koşullar Çizelge 5.1'de verilmektedir. Karbon AGB yıldızlarında periyodik olarak şoka maruz kalan fotosfere yakın gaz katmanları, PAH oluşumu için gerekli koşulları sağlamaktadır (Cherchneff, 1998).

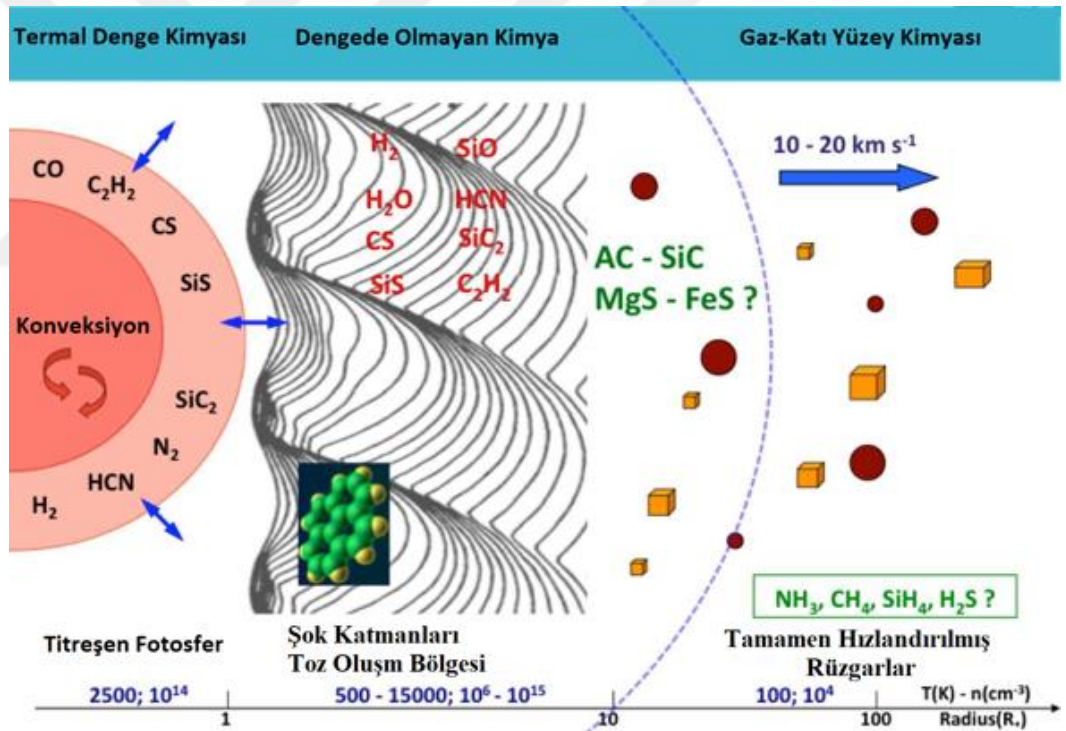
Çizelge 5.1. Galaksimizdeki en önemli toz halindeki amorf karbon sağlayıcısı yıldız ortamları. Çizelgedeki sütunlarda sırası ile: (1) yıldız türü, (2) yıldız ömrü boyunca oluşan AC toz miktarı, (3) tozun olduğu bölge, (4) hidrojen varlığı, (5 – 6) tozun olduğu gaz yoğunluğu ve sıcaklığı, (7) AC tozuna bağlı gözlenen moleküller. Çizelge (Cherchneff, 2011)'den yararlanılarak düzenlenmiştir.

Yıldız	AC kütlesi (M_{\odot})	Toz Bölgesi	Hidrojen	Gaz Yoğunluğu (cm^{-3})	Gaz Sıcaklığı (K)	Anahtar Türler
Karbon AGB	3×10^{-3} - 1×10^{-2}	Şoklanmış iç rüzgarlar	Mevcut	10^8 – 10^{13}	Düşük: 1000- 1500	C_2H_2
Tip II Süpernova	7×10^{-4} - 7×10^{-2}	Püskürtü	Mevcut C ile karışmamış	10^9 – 10^{12}	Yüksek: 3000	CO & SiO
Karbonca zengin Wolf- Rayet	0.1	Çarpışan rüzgarlar	Yok	10^{10}	Yüksek: 3000	Henüz gözlenmemiş
R CrB	2×10^{-6}	Şiddetli kümelenmeler	V854 Cen dışında yok	10^9 – 10^{11}	Orta: 1500- 2000	C_2

Frenklach ve Feigelson (1989) yıldızların etrafındaki zarflarda PAH'ların üretimi için 900 - 1100 K sıcaklık aralığını önermiştir. Bu zarfların fiziği çok karmaşıktır ve zarf koşullarının tam olarak anlaşılabilmesi için moleküler kimya, tanecik oluşumu, ışınım taşınımı, rüzgar hızı, sıcaklık yapısı, enerjik fotonlar ve parçacıklar tarafından iyonlaşma ve diğer bazı etkilerin de hesaba katılması gerekir. Bu güne kadar yapılan çalışmalarda PAH oluşumunun ayrıntılı kimyasını araştırmak için bir dizi yoğunluk, sıcaklık ve hız profili sağlayan astrofiziksel koşulların basit bir modeli varsayılmıştır. Frenklach ve Feigelson (1989) yaptıkları çalışmada sabit hızdaki rüzgar modellerinde, yeterince yoğun bir gazın yeterince uzun bir süre boyunca 900 ve 1100 K arasındaki sıcaklıklarda tutulması durumunda, PAH'ların önemli miktarlarda üretilebileceğini vurgulamışlardır.

Evrimleşmiş yıldızların etrafındaki ortamlarda PAH'ların oluşumuyla ilgili çalışmalarda karbon AGB yıldızları üzerine yoğunlaşmıştır. Cherchneff ve Cau

(1999) ve Cau (2002), Bowen (1988) tarafından yapılan bir çalışmayı izleyerek PAH'ların oluşumunu araştırmışlardır. Yaptıkları çalışmada periyodik şoklar ve yıldız çekim alanı tarafından uyarılan şok sonrası gaz hareketini temsil eden bir Lagrangian çözümü ile iyi bilinen bir karbon yıldızı olan IRC + 10216'nın iç şok rüzgarlarında PAH'ların ve onların birleşmesiyle üretilen diğer moleküllerin oluşumunu irdemişlerdir (Şekil 5.1). PAH'ların ve onların ürettiği diğer moleküller Frenklach ve Feigelson'unkinden daha yüksek sıcaklıklarda, tipik olarak $T \leq 1700$ K'de ortaya çıkmışlardır. Bu durum Jöager et al., (2009)'nın laboratuvarında düşük sıcaklıklı lazerle uyarılan hidrokarbonların pirolizinde (ısı yolu ile bozulma) is (kurum) oluşturma çalışmaları ile uyumludur. Yapılan bu kuramsal çalışmalar ve gözlemsel sonuçlar karbon AGB yıldızlarının iç rüzgarlarında PAH varlığını hemen hemen kesinleştirmiştir.



Şekil 5.1. IRC + 10216'nın iç zarfının şematik gösterimi. Gaz parametreleri, yarıçapın bir fonksiyonu olarak belirtilen değerleri kapsar. Gaz tabakalarının yörüngeleri Bowen (1988)'a göre gösterilmiştir. Toz taneleri küçük kareler ve toplarla temsil edilir. Söz konusu moleküller, konumlarına bağlı olarak ısıl dengenin olduğu (Thermal Equilibrium) ve olmadığı (non-Thermal Equilibrium) koşullardaki kimyasal süreçlere göre oluşur. PAH'lar iç rüzgarda, $1 R_*$ - $5 R_*$ yarıçap aralığında oluşmaktadır. Şekil Cherchneff (2011)'den alınarak türkçeleştirilmiştir.

PAH'lara ilişkin yukarıda özetlediğimiz çalışmalar ve bilgilerden yola çıkarak, çalışmamızda seçtiğimiz moleküllerin evrimleşmiş AGB yıldızlarının zarflarında üretildiği varsayımı ile sıcaklık için 1000 ve 1700 K olmak üzere iki farklı değer belirlenmiştir. Bu sıcaklık değerleri için AMES veri tabanından yararlanarak, seçilen moleküllerin üreteceği tayf profilleri elde edilmeye çalışılmıştır.

5.1 Moleküllerin Seçimi

Bu tez çalışmasında farklı karbon atomu sayısına ($n_c < 50$, $50 < n_c < 100$ ve $100 < n_c$) ve farklı geometrik biçime (düz, kümelenmiş, küresel gibi) sahip on bir adet (Bkz. Çizelge 5.2) PAH molekülleri ve bu moleküllerin ± 1 değerlikli anyon ve katyonları ile toplamda 32 adet molekül seçilmiştir. Bu şekilde karbon atomu sayısının, molekül şeklinin ve yükün elde edilecek tayf profillerini nasıl etkilediği belirlenmeye çalışılmıştır.

5.2 Tayf Profilleri

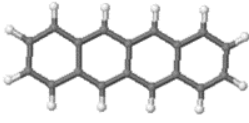
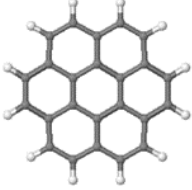
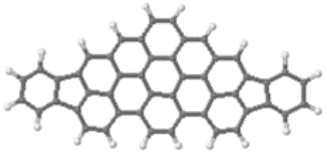
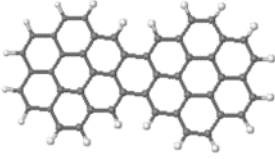
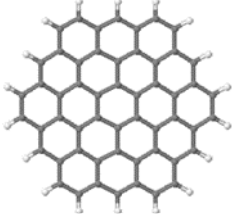
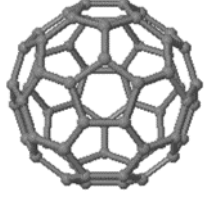
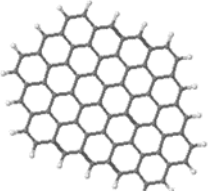
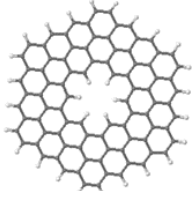
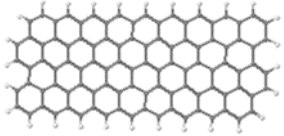
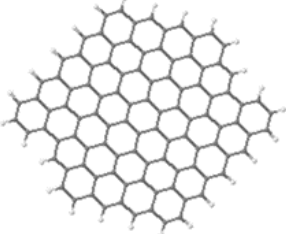
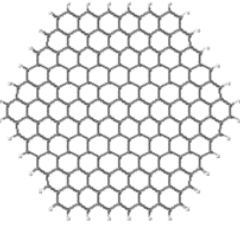
İncelemek üzere seçilen moleküllere ilişkin tayf profilleri dördüncü bölümde tanıtılan NASA Ames PAH IR Tayf Veri tabanı ve veri tabanın içinde yer alan araçlar ve sonuçlar sekmesi (bkz. bölüm 4.1.2) ile elde edilmiştir. Tayf profilleri nötr, katyon (pozitif) ve anyon (negatif) yük durumları için 1000 ve 1700 K sıcaklıkları ile yakın, orta ve uzak kızılöte bölgelerini kapsayacak 0 - 15 μm dalga boyu aralığında, Gauss fonksiyonu seçilerek ve FWHM değeri için 15 cm^{-1} atanarak oluşturulmuştur.

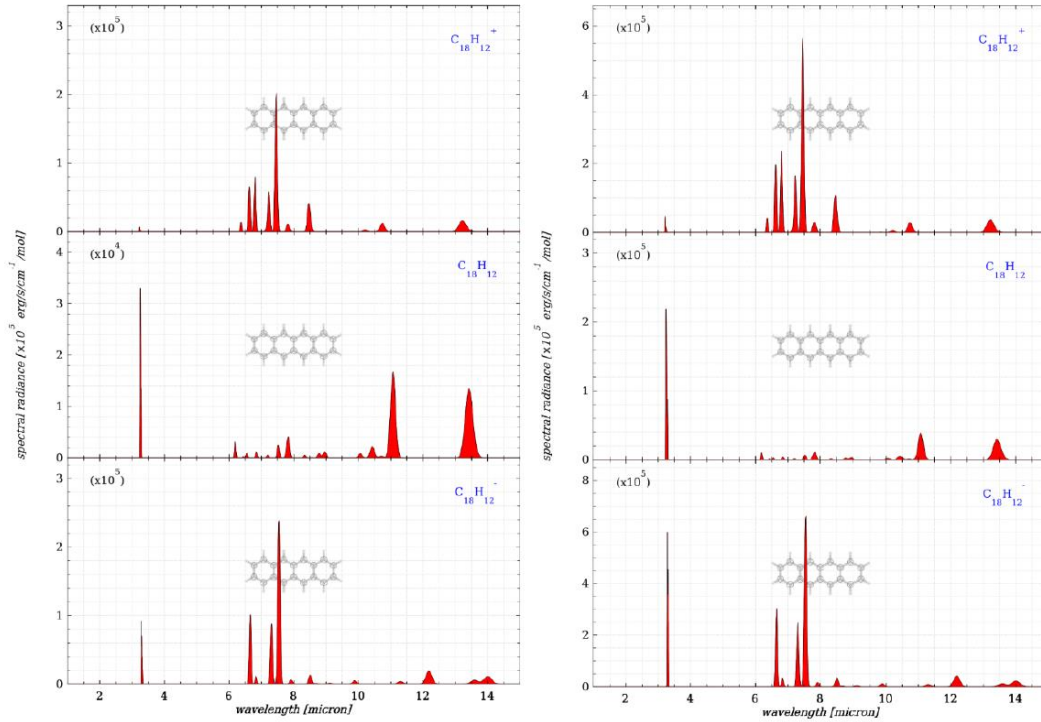
$C_{18}H_{12}$ (Tetracene)

Dört benzen halkasının düzlemsel olarak sıralandığı bu molekülün katyon, nötr ve anyon durumlarına ait tayf profilleri 1000 K ve 1700 K sıcaklıklar için elde edilerek Şekil 5.2.1'de sunulmuştur. Elde edilen tayf profillerine bakıldığında her iki sıcaklıkta da molekülün ağırlıklı olarak orta kızılötede (6.6 – 8.5 μm) belirgin özellikler ortaya koyduğu görülmektedir. Ancak profiller tek tek yüklere ve sıcaklıklara göre incelendiğinde doğrusal yapıya sahip bu molekülün her iki

sıcaklık için de uzak kızılötede (13 - 14 μm) de belirginleşen tayf profilleri gösterdiği görülmektedir. Katyon ve anyon durumlarında orta kızılötede güçlü bir şekilde görülen salma özelliklerinin molekülün nötr haline ilişkin profillerde zayıfladığı görülmektedir.

Çizelge 5.2. Seçilen moleküller.

n_c	18	24	48
	 $C_{18}H_{12}$	 $C_{24}H_{12}$	 $C_{48}H_{20}$
n_c	48	54	60
	 $C_{48}H_{20}$	 $C_{54}H_{18}$	 C_{60}
n_c	71	90	98
	 $C_{71}H_{21}$	 $C_{90}H_{30}$	 $C_{98}H_{28}$
n_c	102	216	
	 $C_{102}H_{26}$	 $C_{216}H_{36}$	

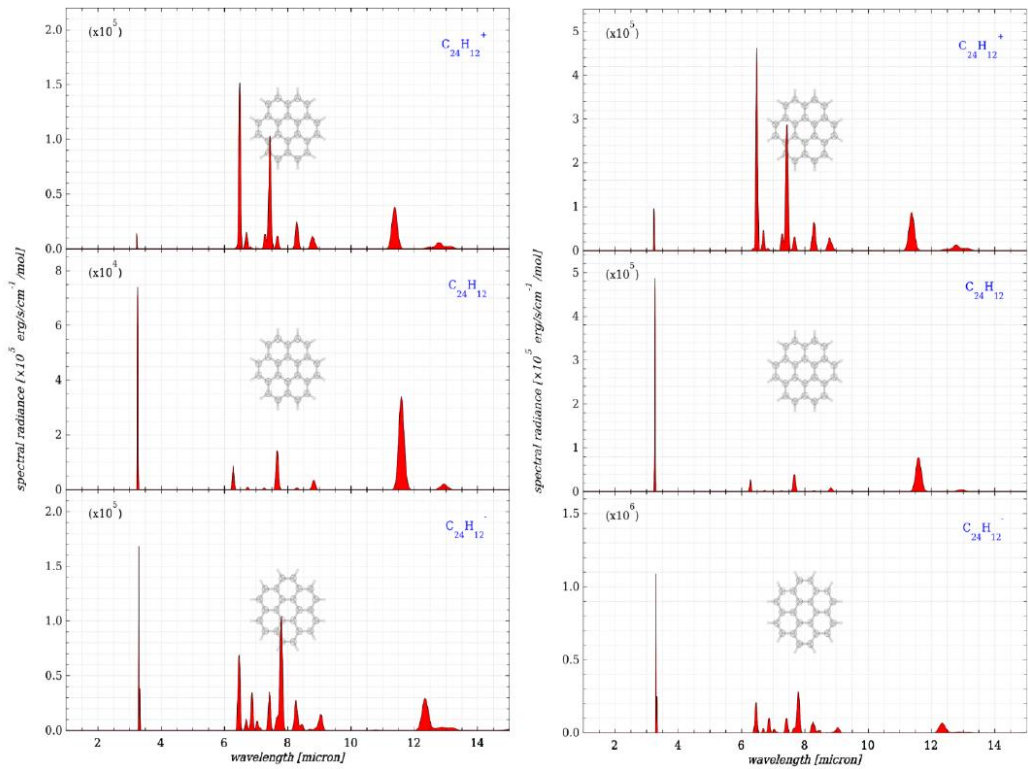


Şekil 5.2.1 $C_{18}H_{12}$ (tetracene) molekülü için tayf profilleri. Şeklin solunda 1000 K sıcaklık için yukarıdan aşağıya doğru molekülün katyon, nötr ve anyon durum profilleri verilirken, sağ tarafta aynı durumlara ilişkin profiller 1700 K sıcaklık için elde edilmiştir.

Molekülün katyon ve anyon, sırasıyla pozitif ve negatif yük, durumlarının ortaya koyduğu tayf profillerinde ise orta kızılöte bölgedeki salma özelliklerinin daha belirgin olduğu, uzak kızılöteye gidildikçe zayıfladığı ve benzer salma özelliklerine sahip olduğu gözlenmektedir. Molekülün katyon halinde orta kızılöte bölgedeki salma özelliği sayısının daha fazla olduğu dikkat çekerken, anyon hali için bu bölgedeki salma özelliğinin görece azaldığı ancak uzun dalga boyu tarafında katyon durumunda görülmeyen özellikler zayıf da olsa göze çarpmaktadır. Tüm salma özelliklerinin genliğinin sıcaklık arttıkça arttığı gözlenmektedir. Bu moleküle ilişkin profillerde dikkat çeken bir başka durum 3.3 μm 'deki salma özelliğinde görülmektedir. 1000 K sıcaklıkta katyon hali için alınan profilde belli belirsiz çok zayıf bir şekilde görülen bu salma, 1700 K'deki katyon için daha belirgin hale gelmekte, 1000 K'deki nötr ve anyon için daha da güçlü bir salma halini almaktadır. Bu salma özelliğinin şiddeti 1700 K'de hem nötr hem de anyon hali için daha da artmaktadır.

$C_{24}H_{12}$ Coronene

Kümelenmiş - sıkışık (compact) yapıya sahip olan ve 7 tane benzen halkasından oluşan Coronene molekülüne ilişkin üretilen tayf profilleri Şekil 5.2.2’de görülmektedir. Bu molekülün katyon hali için 6 – 10 μm ’deki salma özellikleri ile 11.2 μm ’deki salma özelliği dikkat çekmektedir. Sıcaklığın artmasının yine bu özelliklerin şiddetini artırdığı görülmektedir.



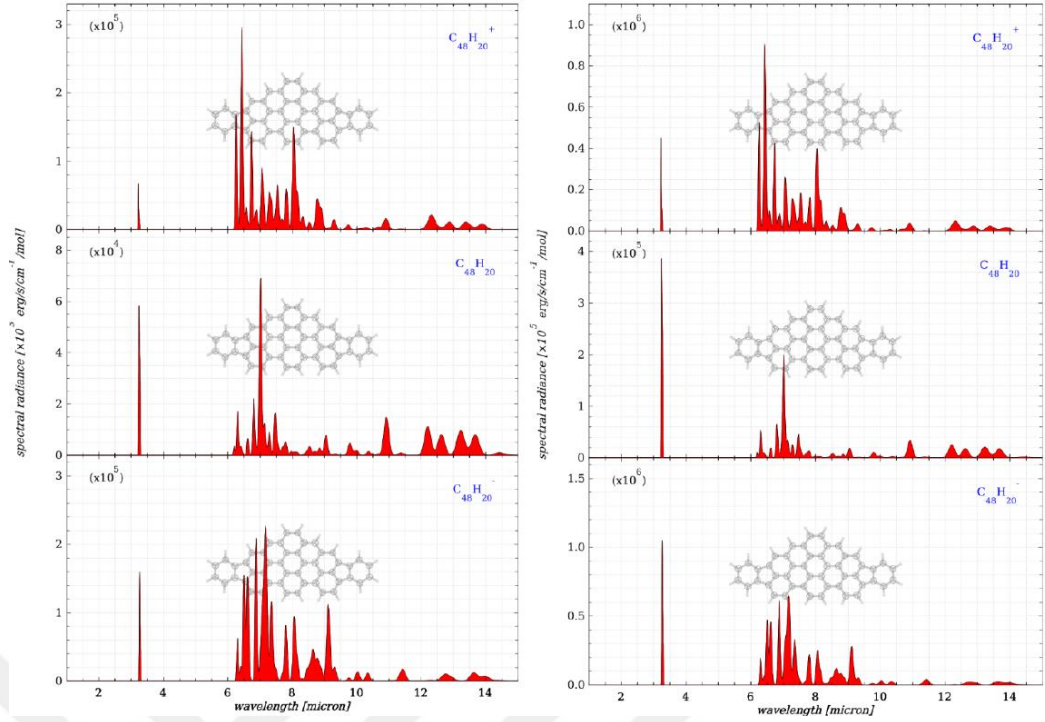
Şekil 5.2.2 $C_{24}H_{12}$ (Coronene) molekülü için tayf profilleri. Sıcaklıklar için bkz. şekil 5.2.1.

Dikkat çeken bir diğer durum 11.2 μm ’daki salma özelliğinin dalga boyunun katyondan anyona doğru daha uzun dalga boyuna doğru kaymasıdır. Hem 1000 K hem de 1700 K’de katyon ve anyon hali için profiller karşılaştırıldığında, 6 – 10 μm ’daki salma özelliklerinin anyon için sayıca arttığı, bu özelliklerin bazılarının şiddetinde değişiklik olduğu görülüyor. 3.3 μm ’deki salma özelliği tetracene molekülündeki gibi bir davranış sergilemekte, her iki sıcaklık için katyon halinde zayıf bir şekilde görülürken (1700 K için daha belirgin) nötr ve anyon durumunda bu salmanın genliği artmaktadır. Bu salma 1700 K sıcaklık ve anyon durumunda en şiddetli halini almaktadır.

$C_{48}H_{20}$

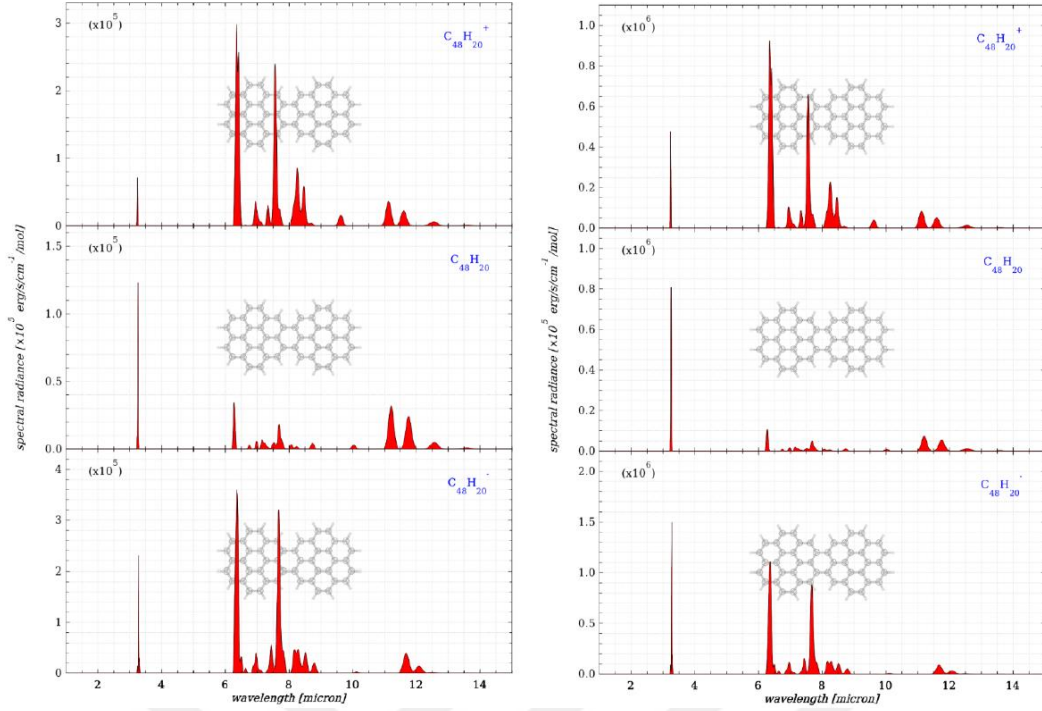
$C_{48}H_{20}$ molekülüne ilişkin iki farklı yapı özellikle profilleri incelenmek üzere seçilmiştir. Bu şekilde aynı sayıda karbon ve hidrojen atomundan oluşan, aynı kimyasal formüle sahip ancak şekilleri farklı olan iki molekülün vereceği profillerin karşılaştırılması amaçlanmıştır. Şekil 5.2.3'te görülen molekül diğer moleküllerden farklı olarak yapısında beşgen halka yapısı bulundurmaktadır. İlk olarak bu moleküle ait tayf profili incelenecektir.

Tayfta ilk bakışta dikkat çeken özellik yine Şekil 1.6'da beşgen halka içeren PAH'larda görülen saçaklı tayf profil yapısının orta kızılötede bölgede kendini göstermesidir. Molekülün nötr hali için orta kızılötede 6.2 μm salma özelliğinden başlayarak uzak kızılöteye doğru uzanan ve birbirini takip eden yaygın bir tayf profili görülmektedir. Katyon durumu için orta kızılötedeki salma özelliklerinin birbiri içine girdiği gözlenirken, nötr ve anyon durumunda bu özellikler daha ayırık görünmektedir. Yine molekülün nötr ve anyon halinde orta kızılötedeki baskın salma özelliği 7 μm 'de iken, katyon halinde baskın salma özelliği 6.2 μm 'de gerçekleştirilmektedir. Bu göz önüne alındığına molekülün elektron kaybı durumunda kısa dalga boylarında daha şiddetli salma verdiği söylenebilir. Nötr durumda bu salma özellikleri sönümlenmekte, molekülün elektron alarak anyon haline geldiği durumda katyon haline göre daha zayıf kalsa da yeniden şiddetlendiği görülmektedir. Sıcaklığın her durumda yine salma özelliklerinin şiddetini arttırdığı gözlenmektedir. 3.3 μm salma özelliği daha önceki moleküllerde olduğu gibi bir davranış sergilemektedir.



Şekil 5.2.3 Beşli halka yapısı içeren $C_{48}H_{20}$ molekülü için tayf profilleri. Sıcaklıklar için bkz. şekil 5.2.1.

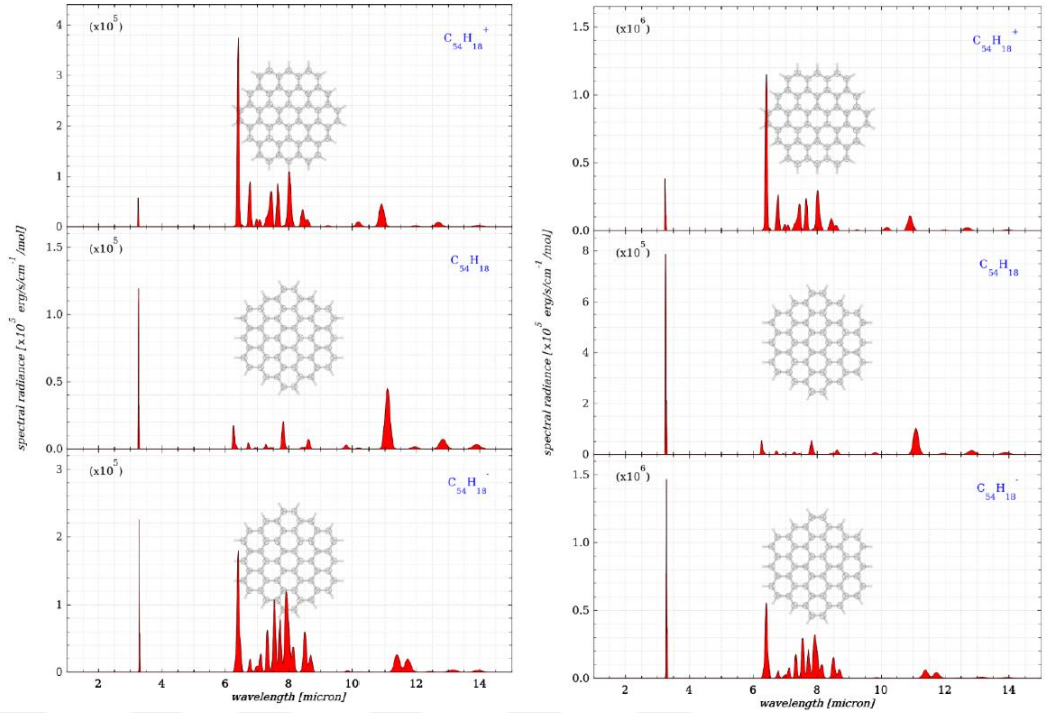
$C_{48}H_{20}$ molekülünün benzen halkalarının farklı bir dizilimine sahip biçimi için üretilen tayf profilleri Şekil 5.2.4'de verilmektedir. Molekülü oluşturan benzen halkaları birbirine bağlanmış iki ayrı grupta kümelenmiştir. Bu biçimi ile molekül birbirine bağlanmış iki coronene molekülüne benzemektedir. Nötr haldeki molekülün her iki sıcaklık için de katyon ve anyona göre salma özelliklerinin zayıf olduğu, 3.3 μm 'deki salmanın yine katyon, nötr ve anyon sıralaması ile şiddetinin arttığı görülmektedir. Her iki sıcaklık ve molekül yük durumları için salma özelliklerinin ayrıık biçimde görüldükleri ve şiddetlerinin yine katyon, nötr ve anyon sıralaması ile arttığı gözlenmektedir. Uzak kızılöte bölgeye doğru ortaya çıkan özelliklerin dalga boylarının katyon, nötr ve anyon sırası ile daha uzun dalgaboyuna doğru kaydığı dikkat çekmektedir. Katyon ve nötr durumlarda uzun dalga boyu tarafındaki bazı salma özelliklerinin anyon hali için ortadan kaybolduğu da göze çarpmaktadır. Sıcaklık etkisi yine salma şiddetini artırma yönündedir.



Şekil 5.2.4 $C_{48}H_{20}$ molekülünün başka bir dizilimi için tayf profilleri. Sıcaklıklar için bkz. şekil 5.2.1.

$C_{54}H_{18}$ Circumcoronene

$C_{54}H_{18}$ molekülüne ilişkin üretilen tayflar Şekil 5.2.5'te görülmektedir. Tüm tayflarda her iki sıcaklık için de $3.2 \mu\text{m}$ 'deki salma özelliğinin yeğinliği negatif iyon hali ($C_{54}H_{18}^-$) için en yüksek iken, $6.2 \mu\text{m}$ 'deki salma özelliğinin yeğinliği pozitif iyon hali ($C_{54}H_{18}^+$) için en yüksektir. Diğer moleküllerde olduğu gibi tüm profillerin yeğinliği 1700 K sıcaklıkta 1000 K 'e göre daha yüksektir. $6 - 9 \mu\text{m}$ arasındaki özellikler pozitif iyon hali için daha net ayırt edilirken, negatif iyon hali için birbirine karışmaktadır. Nötr yük durumunda bu bölgedeki özellikler zayıflamakta, hatta bazıları yok olmaktadır. Uzun dalgaboyu tarafında $11.2 \mu\text{m}$ salma özelliği tüm tayflarda belirgin bir şekilde ayırt edilmekte, pozitif iyon halinden negatif iyon haline doğru dalgaboyu az da olsa daha uzun dalgaboyuna doğru kaymaktadır. Bu özellik en yeğin halini nötr durum için almakta ve negatif iyon durumunda ise bir başka özellikle birleşerek çift tepeli bir salma özelliği haline gelmektedir. Her iki sıcaklık için de salma özelliklerindeki bu davranışlar görülmektedir.

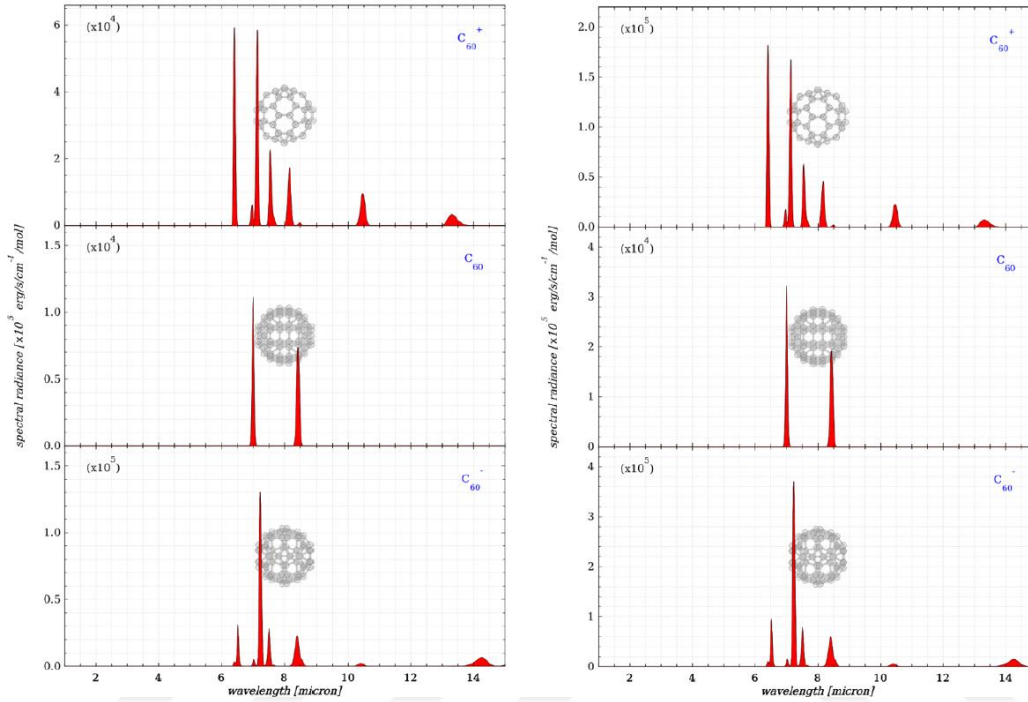


Şekil 5.2.5 $C_{54}H_{18}$ molekülüne ilişkin tayf profilleri. Sıcaklıklar için bkz. şekil 5.2.1..

C₆₀ Fullerene

60 karbon atomundan oluşan ve küresel bir yapıya sahip olan C_{60} molekülüne ilişkin profiller Şekil 5.2.6'da sunulmaktadır. İlk dikkati çeken durum tüm yük durumları ve sıcaklıklar için bu molekülün $3.2 \mu\text{m}$ 'deki salma özelliğini üretmemesidir. Önceki moleküllerin ürettiği tayf profilleri ile karşılaştırıldığında çok daha temiz, net profillerle karşılaşılmaktadır. Salma özelliklerinin sayısında azalma olduğu da dikkati çekmektedir. Nötr halde sadece iki salma özelliği ($7.2\text{-}8.6 \mu\text{m}$) tayfta kendini göstermektedir ve bu özelliklerin yeğinliği sıcaklıkla birlikte artmaktadır. En fazla salma özelliği anyon hali için üretilen tayflarda görülmektedir. Pozitif ve negatif iyon durumu için molekülün nötr haline ilişkin tayflarda görülmeyen 10.5 ve $14 \mu\text{m}$ civarındaki salmalar ortaya çıkmaktadır. $10.5 \mu\text{m}$ 'deki özelliğin dalgaboyu belirgin bir şekilde değişmezken, $14 \mu\text{m}$ 'deki özelliğin dalgaboyu negatif iyon hali için daha uzun dalgaboyu tarafına kaymaktadır. Pozitif ve negatif iyon durumu için $6.2 \mu\text{m}$ 'deki salma özelliği incelendiğinde pozitif iyon durumu için daha yeğin ve temiz bir profil ortaya çıktığı görülmektedir. $7.2 \mu\text{m}$ salma özelliği ise negatif iyon durumunda daha güçlü hale gelmektedir. Nötr durum için $8.6 \mu\text{m}$ 'de görülen salma özelliği pozitif

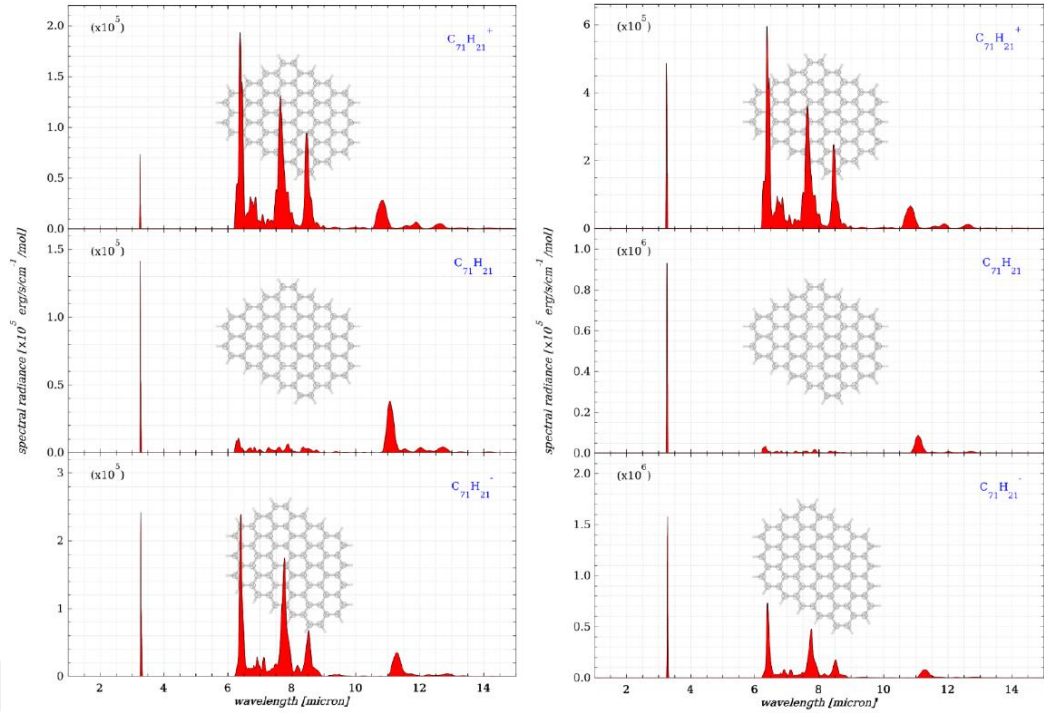
iyon durumu için daha yeğindir ve daha kısa dalgaboyuna doğru kaymış görünmektedir. Yine tüm tayf profillerinin yeğinliği 1700 K sıcaklık için daha fazladır.



Şekil 5.2.6 C_{60} molekülüne ilişkin tayf profilleri. Sıcaklıklar için bkz. şekil 5.2.1.

$C_{71}H_{21}$

Kümelenmiş bir yapıya sahip olan moleküllerden birisi olan $C_{71}H_{21}$ molekülü de diğer moleküllerde karşımıza çıkan salma profillerini göstermektedir (Şekil 5.2.7). Bu molekül için $3.3 \mu\text{m}$ 'deki salma özelliğinin genliğinin katyondan anyona (yukarıdan aşağıya) küçüldüğü görülmektedir. Nötr durum için $6 - 10 \mu\text{m}$ arasındaki salma özelliklerinin çok zayıfladığı dikkat çekmektedir. 6.2 ve $7.2 \mu\text{m}$ 'deki salmaların genliği katyondan anyona (yukarıdan aşağıya) arttığı görülmektedir. $11.2 \mu\text{m}$ salma özelliğinin genliği hemen hemen aynı kalırken dalgaboyu kırmızı tarafa doğru kaymaktadır. Sıcaklık etkisi yine diğer moleküllerdekine benzemektedir ve tüm profillerin genliğini artırma yönündedir.

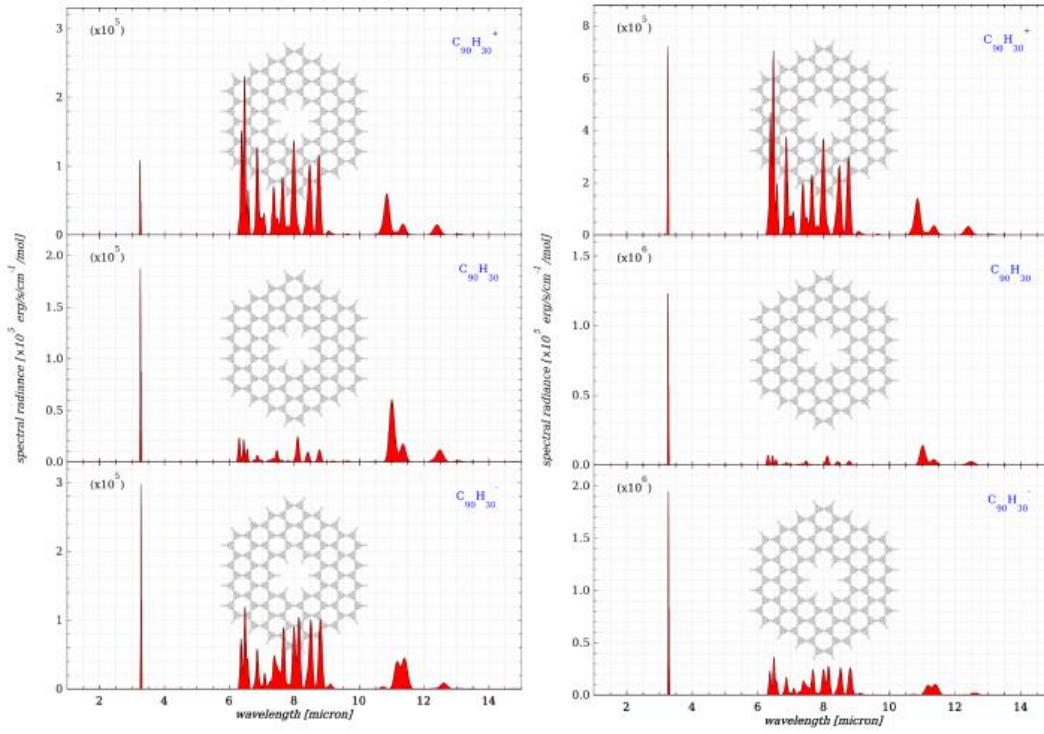


Şekil 5.2.7 $C_{71}H_{21}$ molekülüne ilişkin tayf profilleri. Sıcaklıklar için bkz. şekil 5.2.1.

$C_{90}H_{30}$

$C_{90}H_{30}$ molekülü merkezinde bulundurduğu boşluk nedeniyle diğer moleküllere göre yapı olarak farklı bir görünüm sergilemektedir (Şekil 5.2.8). Bu moleküle ilişkin üretilen tayf profilleri incelendiğinde, 3.3 μm salma özelliğinin yine keskin bir şekilde ortaya çıktığı ve katyondan anyona doğru genliğinin arttığı görülmektedir. 6 - 10 μm arasındaki salma özelliklerinin tek bir pik yerine çatallanmış bir görünüm sergilediği dikkat çekmektedir. Bu dalgaboyu aralığında katyon ve anyon tayfının genlikleri daha yüksek olduğu için daha iyi görünürken, nötr durum tayfı ise benzer salma özelliklerine sahip olsa da genliklerin düşük olması nedeniyle iyi görünmemektedir. 6.2 μm salmasının genliği katyon tayfında anyona göre daha yüksektir. 7 - 8 μm arası katyon tayfında üç pik halinde ortaya çıkan özelliğin anyon için şekil değiştirdiği, 8 μm 'deki özelliğin daha ayrı ve çatallanmış biçimde olduğu görülmektedir. Nötr durum için bu bölgedeki özelliklerin genliği çok düşük olduğu için net bir değerlendirme yapılamamaktadır. 8.6 - 9.0 μm civarındaki iki salma özelliği katyon ve anyon için yaklaşık aynı genlikle ortaya çıkmakta, nötr durumda ise genlikleri oldukça azalmaktadır. 10.5 - 11.0 μm arasında görülen iki salma özelliği katyon tayfında

ayrık bir şekilde görülürken, nötr durum tayfında soldaki özellik sağdakine doğru (uzun dalgaboyu) kaymakta, anyon tayfında ise iki tepeli tek bir salma özelliği halini almaktadır. 12 μm salma özelliği ise katyondan anyona daha uzun dalgaboyuna doğru kaymaktadır. Sıcaklık etkisi yine tayf profillerinin genliğini artırma yönündedir.

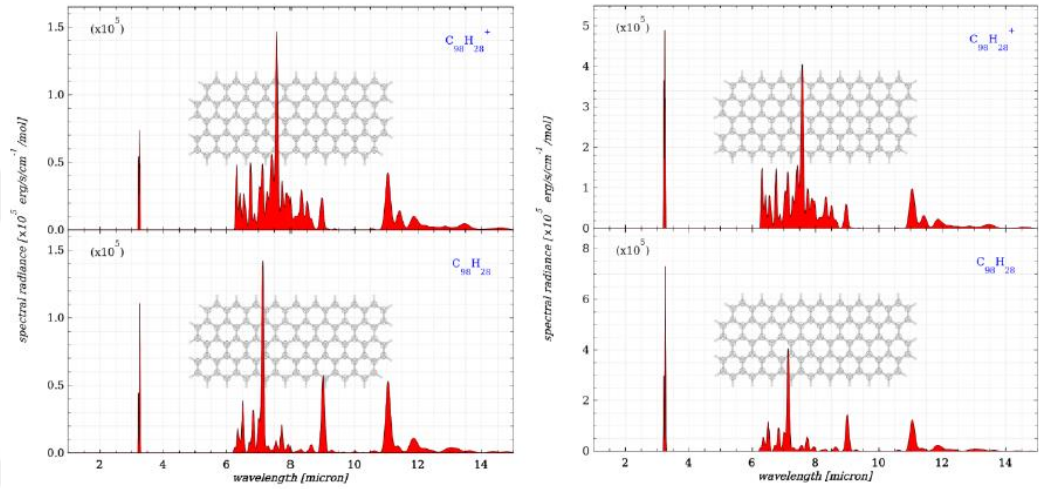


Şekil 5.2.8. $C_{90}H_{30}$ molekülüne ilişkin tayf profilleri. Sıcaklıklar için bkz. şekil 5.2.1.

$C_{98}H_{28}$

Bu moleküle ilişkin veri tabanında sadece katyon ve nötr durum mevcut olduğu için onların tayf profilleri üretilebilmiş ve Şekil 5.2.9’da sunulmuştur. Her iki duruma ilişkin profiller incelendiğinde katyon hali için profillerin özellikle 6 – 10 μm arası bölgede birbiri içine girdiği ve daha karışık olduğu görülmektedir. Nötr duruma ilişkin tayfta salma özellikleri daha ayrık görünmektedir. 3.3 μm ’deki salma özelliği incelendiğinde katyon tayfında daha düşük bir genliğe sahip olduğu dikkat çekmektedir. 6.2 μm ’daki özellik nötr durum tayfında ters dönmüş gibidir. Katyon tayfındaki büyük genlikli bileşen daha kısa dalgaboyu tarafında iken nötr durum tayfında uzun dalgaboyundaki bileşenin genliği daha büyük görünmektedir. 7.2 μm ’deki salmanın genliği katyon tayfında düşük iken, nötr

durum tayfında daha yüksektir. 7.7 μm 'deki salma özelliği için ise durum tam tersidir, yani katyon tayfında bu özelliğin genliği daha yüksektir. 8.6 μm salma özelliği nötr durum tayfında daha güçlüdür. 11.2 μm 'deki özellik nötr durum tayfında daha yeğin iken, katyon tayfında aynı salma özelliğinin sağındaki özellik daha belirgin hale gelmektedir. Daha uzun dalgaboylu bölgeye doğru gidildikçe yayılmış ve sürekli bir tayf yapısı ortaya çıkmaktadır. Sıcaklık etkisi önceki moleküllerdekine benzer olarak genliği artırıcı ve özellikleri daha görünür hale getirme yönündedir.

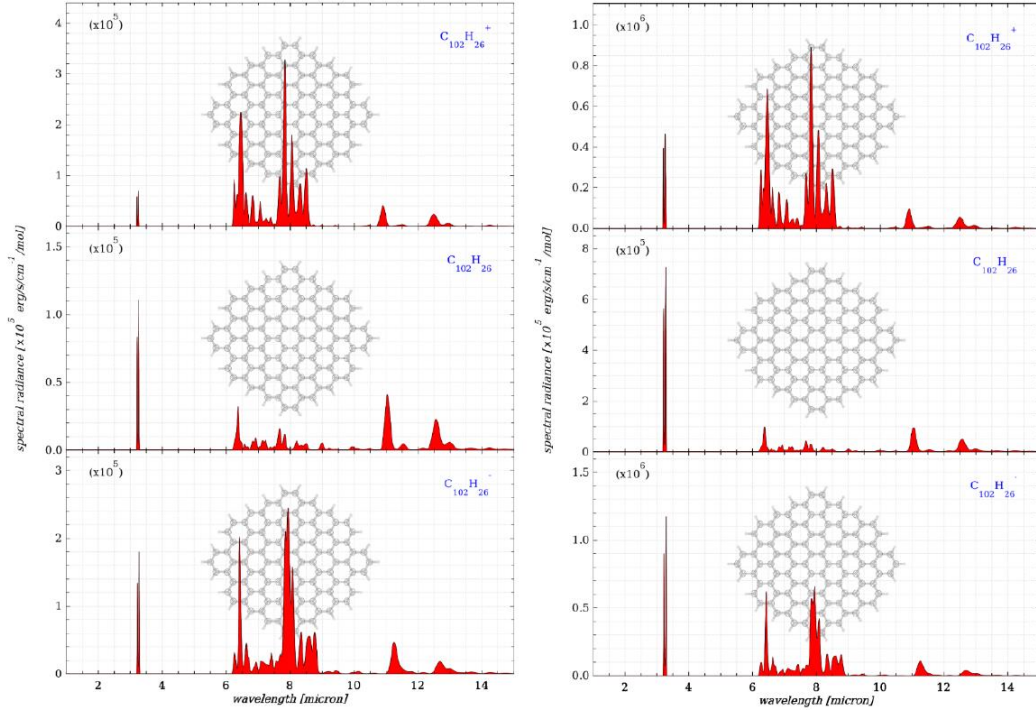


Şekil 5.2.9 $C_{98}H_{28}$ molekülüne ilişkin tayf profilleri. Sıcaklıklar için bkz. şekil 5.2.1.

$C_{102}H_{26}$

Sıkışık ya da kümelenmiş bir yapıya sahip bu büyük molekül için üretilen tayf profilleri Şekil 5.2.10'da verilmektedir. 3.3 μm 'deki salma profili bu molekül için de tüm yük durumlarında mevcuttur. Katyondan anyona doğru (yukarıdan aşağıya) salma özelliğinin yeğnilliğinin arttığı görülmektedir. Bu molekül için 6.2 μm salma özelliği katyon tayfında en yeğin iken, nötr durum tayfında en düşük yeğnilik değerine sahiptir. 6 – 10 μm arasındaki diğer salma özellikleri de nötr durum tayfında en düşük yeğnilik değerlerini almaktadır. 8 μm civarındaki salma özellikleri katyon tayfında daha ayırık görünmekte ve en yüksek yeğnilik değerini almaktadır. Nötr durum için bu salma özelliğine ilişkin yeğnilik değeri diğer yük durumlarına göre çok düşüktür. Anyon tayfında bu dalgaboyu civarındaki salmalar birleşerek daha geniş bir tayf profili ortaya çıkarmıştır ve yeğnilik katyona

döre daha düşüktür. 11 ve 13 μm civarındaki dalgaboylarındaki salma özellikleri her üç yük durumu için de yaklaşık aynı yeğinlikte görünmektedir. İki dalgaboyu için de anyon tayfında sağdaki daha sönük salma özelliği ayırtedilememekte, soldaki özelliğin uzantısı gibi görünmektedir. Bu molekülde de sıcaklık artışı salma özelliklerinin yeğinliklerini artırmaktadır.

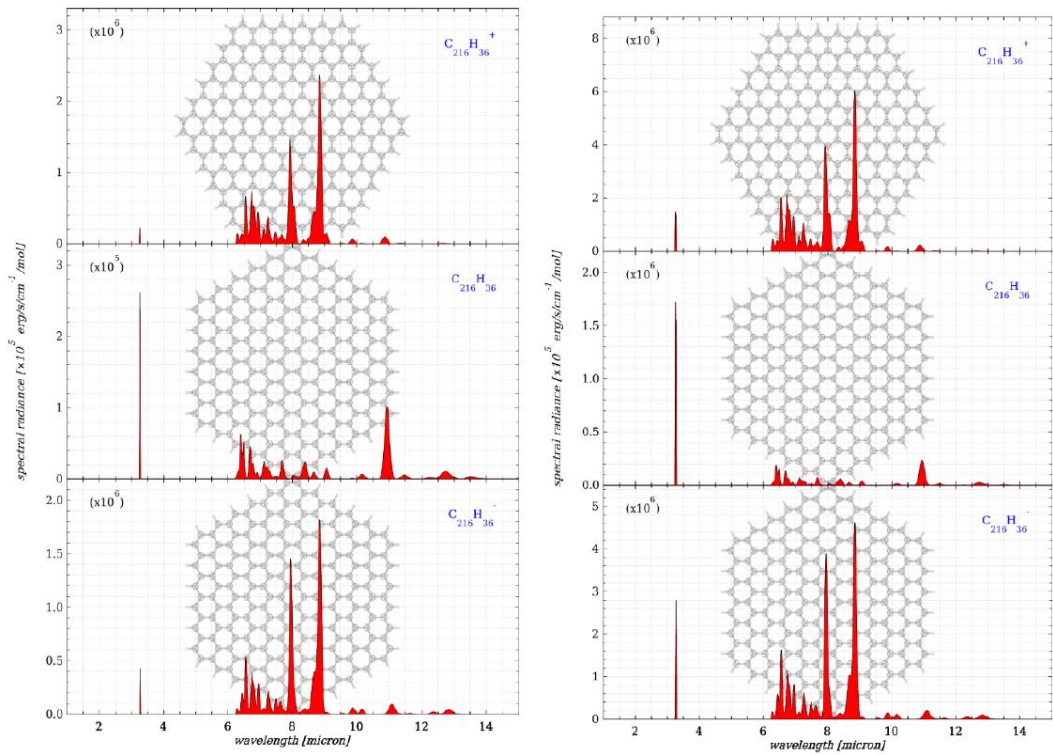


Şekil 5.2.10 $C_{102}H_{26}$ molekülüne ilişkin tayf profilleri. Sıcaklıklar için bkz. şekil 5.2.1.

$C_{216}H_{36}$

Kullanmış olduğumuz veri tabanında bulunan en büyük sıkışık (compact) yapıya sahip üçüncü molekül olan $C_{216}H_{36}$ 'ya ilişkin üretilen tayf profili Şekil 5.2.11'de sunulmaktadır. 3.3 μm salması incelendiğinde katyon ve nötr durum tayfında yeğinliklerin birbirine yakın olduğu, anyon durumunda ise genliğin biraz daha arttığı görülmektedir. 6 – 8 μm arasındaki bölgede bulunan salma özellikleri katyon ve anyon tayfında daha birleşik bir görünüm sergilerken, nötr durum tayfında daha ayırık görünmektedir. Bu bölgedeki salma özellikleri genlik ve şekil açısından üç durum için küçük farklılıklar göstermektedir. 8 μm dalgaboyunda katyon ve anyon tayfında yaklaşık aynı genlikte görülen salma özelliği, nötr durum tayfında görünmemektedir. Benzer durum $\sim 9 \mu\text{m}$ 'daki salma özelliğinde de görülmektedir, ancak bu salma özelliğinin genliği katyon tayfında belirgin bir

şekilde daha yüksektir. 11 μm 'deki salma özelliğinin dalgaboyu katyondan anyona doğru daha kırmızı tarafa kaymaktadır ve genlikler hemen hemen aynı mertebededir. 11 μm sonrasındaki salma özellikleri katyon tayfında sönükleşip ortadan kaybolurken, nötr ve negatif iyon durumunda sönük de olsa görünür durumdadır. 13.5 μm 'de katyon ve anyon tayfında herhangi bir özellik görünmezken, negatif durum tayfında çok sönük bir salma özelliği görünmektedir. Sıcaklık bu molekül için de tüm salma özelliklerinin genliğini artırmaktadır.



Şekil 5.2.11 $C_{216}H_{36}$ molekülüne ilişkin tayf profilleri. Sıcaklıklar için bkz. şekil 5.2.1.

5.3 Molekül Tayflarındaki Salma Özelliklerinin Olası Kaynakları

3.3, 6.2, 7.7, 8.6 ve 11.3 μm 'de iyi bilinen IR salma özellikleri, aromatik hidrokarbonlardaki gerilme ve bükülme titreşimlerinin karakteristiğidir (Allamandola, Tielens and Barker 1989). 3 μm bölgesi CH (Karbon-Hidrojen) germe modlarının karakteristiği olduğu için 3.3 μm 'de seçtiğimiz moleküller için üretilen tayflarda görülen salma özelliği de CH gerilme (stretch) modundan kaynaklanmaktadır. Saf CC (Karbon-Karbon) germe modları genellikle 6.1 ile 6.5 μm arasına düşerken, CC germe ve CH düzlemsel bükme (bending) modlarının

kombinasyonlarını içeren titreşimler biraz daha uzun dalgaboyu (6.5 - 8.5 μm) tarafına uzanır. CH düzleminde sallanma modları (wagging) ise 8.3 – 8.9 μm aralığında ortaya çıkar. 11 – 15 μm aralığı, CH düzlem dışı bükme modlarının karakteristiği iken, 15 μm 'den uzun dalgaboyundaki, salma bantları karbon iskeletinin düzlem içi ve düzlem dışı halka bükme hareketlerini yansıtır; dolayısıyla bu modlara ilişkin salma özellikleri daha uzun dalga boylarında ve moleküle özgü olarak karşımıza çıkar.

Çok halkalı aromatik moleküllerin özel modlarına yapılan bu atamalar genellikle bilim dünyasının üzerinde anlaştığı ve tartışmasız olarak kabul ettiği atamalardır. Bununla birlikte, zayıf özelliklere ilişkin atamalarda daha fazla tartışma vardır. Örneğin, birkaç tayfta 3.3 μm özelliği kadar güçlü olan 3.4 μm bandı bir alifatik CH germe modunun göstergesidir. Bu bant, fonksiyonel gruplar olarak PAH'lara bağlanan alifatik gruplardan ya da bazı karbonlara bağlanan ekstra hidrojenin aromatik karakteri bozarak, halkanın büzülmesine neden olduğu ve CH gerilmesine ilişkin frekansın tepe noktasında kayma görülen hidroPAH'lardan kaynaklanabilir (Schutte et al., 1993; Bernstein, et al., 1996; Joblin et al., 1996; Sloan et al., 1997; Wagner et al., 2000). Bazı tayflarda 6.9 μm 'de bir özelliğin varlığı, alifatik gruplara ilişkin değerlendirmeye genel destek sağlar. Bununla birlikte, bu 6.9 μm bandı da zayıf bir CC modu olabilir; ayrıca güçlü bir 3.4 μm bandı her zaman güçlü bir 6.9 μm bandı ile birlikte olmaz. HidroPAH değerlendirmesi bu moleküllerin sınırlı bir kararlılığa sahip olması nedeniyle tartışmalıdır (Le Page et al., 2003).

6. ÖZET ve SONUÇLAR

Bilim dünyasında son yıllarda çok disiplinli çalışmalar dikkat çekmekte ve bilimsel bazı problemlerin çözümünde farklı disiplinlerden bilim insanları bir araya gelerek önemli çalışmalar yapmaktadır. Astronomi alanında da bu eğilim artmakta, astronomi ve astrofizikle ilgili problemlerin incelenmesi ve çözülmesi için fizik, kimya, matematik, biyoloji, jeoloji gibi bilim alanlarında çalışmalar yapan araştırmacılar ortak çalışmalar yürütmektedir. Astrokimya ve astrobiyoloji bu çok disiplinli alanların başında gelmektedir. Ülkemizde henüz çok yeni olan bu alanlarda yapılan çalışmalar yok denecek kadar azdır.

Bu tez çalışmasında hem astrokimya hem de astrobiyoloji alanlarındaki çalışmacıların araştırma konusu olarak dikkat çeken çok halkalı aromatik hidrokarbonlar (PAHs) incelenmiştir. Tezimizde günlük hayatımızda da çok sık karşılaştığımız bu moleküller ayrıntılı bir literatür çalışması ile tanıtılmaya çalışılmıştır. PAH'ların, genel yapısı, geometrik şekilleri, kimyasal özellikleri ve bağ yapıları gibi temel özellikleri hakkında bilgiler derlenmiştir. Hidrokarbonların başlıca karbon ve hidrojenden oluşan bileşikler oldukları, özel bir halka yapısı (benzen, bkz. Şekil 1.1) içerdikleri, karbon atomları arasındaki kuvvetli kimyasal bağların ve karbon atomlarının bir altıgen oluşturacak şekilde dizilmesi nedeniyle bu moleküllerin aromatik hidrokarbonlar olarak adlandırıldıkları görülmüştür. Çok halkalı aromatik hidrokarbonların ise isimlerinden anlaşıldığı gibi birden fazla benzen halkasının bir araya gelmesi ile oluşmaktadır.

PAH'lar astrokimyasal açıdan çok büyük moleküllerdir ve gökadamızdaki karbonun %10 – 15'ini oluşturmaktadır. PAH'lar, moröte (UV) ışınımına maruz kaldıklarında bu ışınımı soğurup kızılötesi (IR) bölgede yeniden salarak tayfta 3.3, 6.2, 7.7, 8.6 ve 11.2 μm 'de kızılöte salma bantlarının oluşmasına neden olmaktadır. PAH'lar yıldızlararası ortam, genç yıldızların etrafındaki diskler, H II bölgeleri, gezegenimsi bulutsular, evrimleşmiş yıldızların etrafındaki madde ve kuyruklu yıldızlar gibi astrofiziksel ortamlarda gözlenmektedir. PAH'lar gözlemlendiği kızılöte bölgeye (yakın, orta, uzak kızılöte), gözlemlendiği kaynaklara, sahip oldukları moleküler yapıya (sıkışık, düzlemsel vb., bkz. Şekil 1.6) ve içerdikleri halka yapılarına göre farklı sınıflara ayrılmaktadır.

Çok halkalı aromatik hidrokarbonlar astrobiyoloji açısından da kritik öneme sahip moleküllerdir. Yeryüzündeki yaşam için tehlikeli olmalarının yanında, yaşamın temel taşlarından oldukları düşünülmektedir. PAH'lar, yıldızlar, gezegenler ve uyduların içinde olduğu yoğun moleküler bulutlardaki buz içinde donmuş şekilde bulunmaktadır. Bu kozmik buzların moröte ve kozmik ışınlar ile işlenerek yaşamla ilgili karmaşık molekülleri ve kimyasal grupları oluşturdukları düşünülmektedir (Şekil 3.1). Kuyruklu yıldızlar ve göktaşları ile yeryüzüne taşındıkları ve böylece erken dönem kimyasının yönlendirilmesinde önemli bir rol oynadıkları ve kısaca yaşamın temel taşı olan moleküller oldukları düşüncesi astrobiyoloji alanında oldukça kabul gören bir bilimsel görüştür.

Bu tez çalışmasında PAH'lara genel bir bakışın ardından bu moleküllerle ilgili incelemeler yapmamıza olanak veren ve NASA tarafından sunulan "Nasa Ames PAH IR Tayf Veri Tabanı" incelenmiştir ve bu veri tabanı PAH moleküllerine ilişkin tayf profillerini elde etmemizi sağlayan temel kaynağımız olmuştur. Çalışmamızda bu veri tabanı ayrıntılı olarak tanıtılmış (bkz. Bölüm 4), nasıl kullanıldığı öğrenilmiş ve veri tabanı yardımı ile hem kuramsal olarak hesaplanan hem de laboratuvar ortamında elde edilen PAH'ların tayf profillerine ulaşılmıştır.

Çalışmamızda özellikle evrimleşmiş yıldızların etrafındaki zarf koşulları için PAH tayf profilleri üretilmiştir. Tayf profillerini elde etmek için farklı karbon sayısı, molekül yapısı ve yük değerlerine sahip 32 adet molekül seçilmiştir. Seçilen moleküllerin belirlenen iki farklı sıcaklık değeri için (1000 – 1700 K), 0 – 15 µm dalgaboyu aralığında tayf profilleri elde edilmiştir. Elde edilen bu tayf profillerinde molekülün sahip olduğu şeklin, yükün, boyutun ve sıcaklığın etkileri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Bu inceleme sonucunda elde edilen bulgular aşağıda sıralanmıştır:

- 1) Tüm moleküllerin her iki sıcaklık için de benzer tayf profillerini ürettikleri, sıcaklık artışının tayf profilinin genliğini artırdığı ve profillerin daha belirgin duruma geldiği görülmüştür.

- 2) Genel olarak moleküllerin anyon ve katyon hallerine ilişkin tayf profilleri nötr durum tayf profillerine göre daha büyük yeğlinliğe sahiptir.
- 3) Seçilen tüm moleküller değişen yeğliliklerde de olsa 3.3 μm 'deki karakteristik salma özelliğini sergilerken, C_{60} (fullerene) molekülü bu salma özelliğini üretmemektedir. Bu durum molekülün küresel yapıya sahip olması ve hidrojen atomu içermemesi ile ilişkili olabilir. 3.3 μm 'deki salma bantlarının karbon ve hidrojen atomları arasındaki germe modlarından kaynaklanmaktadır.
- 4) Yapısında oyuklar (bay) bulunduran $C_{90}H_{30}$ molekülünün tayf profillerinde çatallaşmış bir yapı karşımıza çıkmaktadır ki bunun sebebi molekülün oyuklu yapısı olabilir.
- 5) Moleküller büyüdükçe salma profillerinin maksimum noktası yakın ve orta kızılöteden, uzak kızılöteye doğru kaymaktadır.

Seçilen 32 molekül için tayf profilleri ayrıntılı olarak incelendiğinde çok daha fazla özellik çıkarılabilir (bkz. Bölüm 5). Bu tez kapsamında amacımız PAH moleküllerine genel bir bakış ve onların astrofiziksel ortamlarda üretecekleri tayfların özelliklerini kabaca incelemek olsa da moleküllerin sahip olduğu şeklin, atom sayısının (boyut), yükün, ve sıcaklığın beklenen tayfları nasıl etkilediğine yönelik genel bir bakış tarafımızdan kazanılmıştır. Bu çalışma, ülkemizde astronomi ve kimya bilimlerini bir araya getiren az sayıdaki çalışmadan birisi olmuştur. Bu bizim için bir ilk adım çalışması olarak nitelendirilebilir. Gelecekte olanak elde edilebilirse ülkemiz astronomları astrofiziksel ortamlardan alınan gözlemsel tayfları elde edebilir ve bu tayfları inceleyerek, karşılına çıkan tayfsal özellikleri hangi moleküllerin üretmiş olabileceğine ilişkin değerlendirmeler için bizim çalışmamıza benzer çalışmalara başvurabilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Agarwal, V.K., Schutte, W., Greenberg, J.M., Ferris, J.P., et al.,** 1985, *Orig. Life*, 16, 21
- Allamandola, L.J., Bernstein, M.P., Sandford, S.A.,** 1997, *IAU Colloq. 161: Astron. Bioch. Orig. Search Life Universe*, 23
- Allamandola, L. J., Hudgins, D., Sandford S.A.** 1999, *ApJ (Letter)*, 511, L115
- Allamandola, L.J., Sandford, S.A., Valero, G.J.,** 1988, *Icarus*, 76, 225
- Allamandola L.J., Tielens A.G. G. M., Barker J.R.,** 1985, *ApJ (Letter)*, 290, L25
- Allamandola L. J., Tiliens, A. G. G. M., Barker, J. R.,** 1989, *ApJS*, 71, 733
- Allamandola, L.J.,** 2011, *EAS Publications Series* (edited by C.Joblin and A.G.G.M.Tielens), 46, 305-3017.
- Andrews, H. Boersma, C., Werner, M. W., et. al.** 2015, *ApJ*, 807, 99
- Bauschlicher Jr, C. W.,** 2015, *CP*, 448, 43
- Bauschlicher Jr, C. W., Boersma, C., Ricca, A., Mattioda, A. L., Cami, J., Peeters, E., Sanchez de Armas, F. , Puerta Saborido, G., Hudgins, D. M., and Allamandola, L. J.,** 2010, *ApJSS*, 189, 341
- Bauschlicher, C. W., Peeters, E., Allamandola, L. J.,** 2009, *ApJ*, 697,311
- Bauschlicher, C. W., Ricca, A.,** 2010, *MolPh*, 108, 2647
- Bauschlicher Jr, C. W., Ricca, A., Boersma, C., Allamandola, L. J.,** 2018, *ApJSS*, 234, 32
- Berné, O., Joblin, C., Rapacioli, M., Thomas, J., Cuillandre, J.-C., Deville, Y.,** 2008, *A&A (Letter)*, 479, L41
- Berné, O., Mulas, G., Joblin, C.** 2013, *A&A*, 550, L4
- Bernstein, M. P., Sandford, S. A., & Allamandola, L. J.** 1996, *ApJ*, 472, L127
- Bernstein, M.P., Sandford, S.A., Allamandola, L.J.,** 1999a, *Scient. Amer.*, 281, 26
- Bernstein, M.P., Sandford, S.A., Allamandola, L.J., et al.,** 1999b, *Science*, 283, 1135

KAYNAKLAR DİZİNİ (DEVAMI)

- Bernstein, M.P., Dworkin, J.P., Sandford, S.A., Allamandola, L.J.,** 2001, *Meteor. Planet. Sci.*, 36, 351
- Bernstein, M.P., Dworkin, J.P., Sandford, S.A., Cooper, G.W., Allamandola, L.J.,** 2002a, *Nature*, 416, 401
- Bernstein, M.P., Elsila, J.E., Dworkin, J.P., et al.,** 2002b, *ApJ*, 576, 1115
- Bernstein, M.P., Moore, M.H., Elsila, J.E., et al.,** 2003, *ApJ*, 582, L25
- Bernstein, M.P., Sandford, S.A., Allamandola, L.J.,** 2005, *ApJS*, 161, 53
- Boogert, A.C.A., Pontoppidan, K.M., Knez, C., Lahuis, F., Kessler-Slacci, J., van Dishoeck, E.F., et al.,** 2008, *ApJ*, 678, 985
- Biennier, L., Benidar, A., & Salama, F.** 2006, *Chem. Phys.*, 326, 445
- Biennier, L., Salama, F., Allamandola, L., Scherer, J.,** 2003, *J. Chem. Phys.*, 118, 7863
- Biennier, L., Salama, F., Gupta, M., O’Keefe, A.,** 2004, *Chem. Phys. Lett.*, 387, 287
- Bréchnignac, P., Pino, T.,** 1999, *A&A*, 343, 49,
- Boersma, C., Bauschlicher Jr, C. W., Ricca, A., Mattioda, A. L., Cami, J., Peeters, E., Sanchez de Armas, F., Puerta Saborido, G., Hudgins, D. M., and Allamandola, L. J.,** 2014a, *ApJSS*, 211, 8
- Boersma C., Bauschlicher, C. W., Ricca A., et al.,** 2014b, *ApJS*, 21, 8
- Boersma C., Bregman, J., Allomandola L. J.,** 2016, *ApJ*, 832, 51
- Boersma, C., Rubin, R. H., Allamandola, L. J.,** 2012, *ApJ*, 753, 168
- Boersma, C., Bregman, J. D., Allamandola, L. J.,** 2013, *ApJ*, 769 (2), 117
- Bowen, G.H.** 1988, *ApJ*, 329, 299
- Bouwman, J., Cuppen, H.M., Bakker, A., Allamandola, L.J., & Linnartz, H.,** 2010, *A&A*, 511, A33
- Bregman, J., Temi, P.,** 2005, *ApJ*, 621, 831

KAYNAKLAR DİZİNİ (DEVAMI)

- Cami, J., Tan, X., Biennier, L., & Salama, F.** 2005, in: Lis, Blake & Herbst (eds.), *Astrochemistry Throughout the Universe*, IAU 231 (Cambridge: University Press), p. 69
- Cami, J., Allamandola, L., Bauschlicher, C., Peters, Els., Mattioda, A., Hudgins, D.,** 2008, 37th COSPAR Scientific Assembly, in Montréal, Canada., p.440
- Cami, J., Bernard-Salas, J., Peeters, E., Malek, S. E.** 2010, *Sci*, 329, 1180
- Cau, P.** 2002, *A&A*, 392, 203
- Cherchneff, I.,** 1998, *ISAA*, 4, 265
- Cherchneff, I. & Cau, P.** 1999, in *Asymptotic Giant Branch Stars*, IAU Symposium 191, Eds. T. Le Bertre, A. Lebre, and C. Waelkens, p 251
- Cherchneff, I.,** 2011, *EAS Publications Series* (edited by C.Joblin and A.G.G.M.Tielens), 46, pp. 177-189
- Cheung, A.C., Rank, D.M., Townes, C.H., Thornton, D.D., Welch, W.J.,** 1968, *Phys. Rev. Lett.*, 21, 1701
- Clairemidi, J., Moreels, G., Bréchnignac, P.,** 2007, *Bull. AAS*, 39, 53
- Clemett, S., Maechling, C., Zare, R., Swan, P., Walker, R.,** 1993, *Science*, 262, 721
- Cordiner, M. A., Cox, N. L. J., Trundle, C., Evans, C. J., Hunter, I., Przybilla, N., Bresolin, F., & Salama, F.,** 2008, *A&A (Letter)*, 480, L13
- Cox, N. L. J., Cordiner, M., Ehrenfreund, P., Kaper, L., Sarre, P., Foing, B. H., Spaans, M, Cami, J, Sofia, U. J., Clayton, G. C., Gordon, K., Salama, F.,** 2007, *A&A*, 470, 941
- Cruikshank, D. P., Dalton, J. B., Dalle Ore, C. M. et al.,** 2007, *Nature*, 448, 54
- Deamer, D., Dworkin, J.P., Sandford, S.A., Bernstein, M.P., Allamandola, L.J.,** 2002, *Astrobiology*, 2, 371
- Draine, B. T. , Li, A.** 2007, *ApJ*, 657, 810
- Dworkin, J.P., Deamer, D.W., Sandford, S.A., & Allamandola, L.J.,** 2001, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 98, 815

KAYNAKLAR DİZİNİ (DEVAMI)

- Dworkin, J.P., Seb Gillette, J., Bernstein, M.P., et al.**, 2004, *Adv. Space Res.*, 33, 67
- Frenklach, M. & Feigelson, E.D.**, 1989, *ApJ*, 341, 372
- Gerakines, P.A., Schutte, W.A., & Ehrenfreund, P.**, 1996, *A&A*, 312, 289
- Gerakines, P.A., Moore, M.H., & Hudson, R.L.**, 2001, *J. Geophys. Res.*, 106, 33381
- Gibb, E.L., Whittet, D.C.B.**, 2002, *ApJ*, 566, L113
- Greenberg, J.M., Li, A., Mendoza-Gomez, C.X., et al.**, 1995, *ApJ*, 455, L177
- Greenberg, J.M., et al.**, 2000, *ApJ*, 531, L71
- Hony, S., Van Kerckhoven, C., Peeters, E., et al.**, 2001, *A&A*, 370, 1030
- Houck, J. R., Roelling, T. L., van Cleve, J., et. al.** 2004, *ApJ*, 154, 18
- Hudgins, D. M., Bauschlicher, C. W., Allomandola L. J.**, 2005, *ApJ*, 632, 316
- Hudgins, D. M., & Allamandola, L. J.** 2004, in: **A.N. Witt, G.C. Clayton, & B.T. Draine** (eds.) *ASP Conf. Ser. 309, Astrophysics of Dust*, (San Francisco: ASP), p. 665
- Hurt, R.**, 2005, <http://legacy.spitzer.caltech.edu/features/articles/20050627.shtml>
- Joblin, C., Tielens, A.G.G.M., Geballe, T.R., & Wooden, D.H.**, 1996, *ApJ*, 458, 610
- Joblin, C., Tielens, A.G.G.M.**, 2011a, *EAS Publications Series* (edited by C.Joblin and A.G.G.M.Tielens), 46, 3-10, 13-27.
- Joblin, C., Tielens, A.G.G.M., Allamandola L.J.**, 2011b, *EAS Publications Series* (edited by C.Joblin and A.G.G.M.Tielens), 46, 305-317
- Kamp, I.**, 2011, *EAS Publications Series* (edited by C.Joblin and A.G.G.M.Tielens), 46, 265
- Keane, J.V., Tielens, A.G.G.M., Boogert, A.C.A., Schutte, W.A., Whittet, D.C.B.**, 2001, *A&A*, 376, 254
- Léger A., Puget, J. L.** 1984, *A&A* (Letter), 137, L5
- Le Page V., Snow, P. T., & Bierbaum M. V.**, 2003, *ApJ*, 584, 316
- Love, S.G., Brownlee, D.E.**, 1993, *Science*, 262, 550

KAYNAKLAR DİZİNİ (DEVAMI)

- Mackie, C. J., Peeters, E., Bauschlicher, C. W., Jr., Cami, J., 2015, *ApJ*, 799, 131
- Mattioda, A.L., Rutter, L., Parkhill, J., Head-Gordon, M., Lee, T. J., Allamandola, L.J., 2008, *ApJ*, 680, 1243
- Mattioda, A. L., Huggins, D. M., & Allamandola, L. J. 2005, *ApJ*, 629, 1188
- Moutou, C., Léger, A., d'Hendecourt, L., 1996, *A&A*, 310
- Moreels, G., Clairemidi, J., Hermine, P., Bréchnignac, P., Rousselot, P., 1994, *A&A*, 282, 643
- Muñoz Caro, G.M., et al., 2002, *Nature*, 416, 403
- Plows, F., Elsila, J., Zare, R., Buseck, P., 2003, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67, 1429
- Pino, T., Boudin, N., Bréchnignac P., 1999, *J. Chem. Phys.*, 111, 7337
- Pirali, O., Van-Oanh, N. T., Parneix P., Vervloet M., & Bréchnignac, P. 2006, *PCCP*, 8, 3707
- Pizzarello, S., & Huang, Y., 2005, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69, 599
- Puget, J.L., Léger, A., 1989, *ARA&A*, 27, 161
- Remy, J., Biennier, L., & Salama, F. 2005, *IEEE Transactions on Plasma Science*, 33, 554
- Rhee, Y., Lee, T., Gudipati, M., Allamandola, L., Head-Gordon, M., 2007, *PNAS*, 104, 5274
- Romanini, D., Biennier, L., Salama, F., Allamandola, L. J., Stoeckel, F., 1999, *Chem. Phys. Lett.*, 303, 165
- Rouillé, G., Arold, M., Staicu, A., Krasnokutski, S., Huisken, F., Henning, T., Tan, X., & Salama, F. 2007, *J. Chem. Phys.*, 126, 174311
- Rouillé, G., Krasnokutski, S., Huisken, F., Henning, T., Sukhorukov, O., & Staicu, A. 2004, *J. Chem. Phys.*, 120, 6028
- Rubin, R.H., Swenson, G.W., Jr., Benson, R.C., Tigelaar, H.L., Flygare, W.H., 1971, *ApJ*, 169, L39

KAYNAKLAR DİZİNİ (DEVAMI)

- Salama, F.**, 2008, Proceedings IAU Symposium No. 251, S. Kwok & S. Sandford, eds., Sf.357
- Salama, F., Bakes, E., Allamandola, L. J., Tielens, A. G. G. M.**, 1996, *ApJ*, 458, 62
- Sandford, S.A., Bernstein, M.P., Allamandola, L.J.**, 2004, *ApJ*, 607, 346
- Schutte, W. A., Tielens A. G. G. M., & Allamondala L. J.**, 1993, *ApJ*, 415: 397
- Sellgren, K., Werner, M. W., Ingalls, J. G., et al.**, 2010, *ApJL*, 722, L54
- Sloan, G., Bregman, J., Geballe, T., Allamandola, L., & Woodward, C.**, 1997, *ApJ*, 474, 735
- Smith, J. D. T., Draine, B.T., Dale, D.A., et. al.** 2007, *ApJ*, 656, 770
- Snow, T., McCall , B.**, 2006, *ARAA*, 44, 367
- Snow, T., Zukowski, D., & Massey, P.** 2002, *ApJ*, 578, 877
- Snyder, L.E., Buhl, D., Zuckerman, B., Palmer, P.**, 1969, *Phys. Rev. Lett.*, 22, 679
- Solomon, G.**, 2000, *Organik Kimya*, syf. 53, 620
- Sukhorukov, O., Staicu, A., Diegel, E., Rouill'e, G., Henning, T., Huisken, F.**, 2004, *Chem. Phys. Lett.*, 386, 259
- Tan, X., Salama, F.**, 2005a, *J. Chem. Phys.*, 122, 084318
- Tan, X., Salama, F.**, 2005b, *J. Chem. Phys.* 123, 014312
- Tan, X., Salama, F.**, 2006, *Chem. Phys. Lett.*, 422, 518
- Thorwirth, S., Theul'e, P., Gottlie, A., McCarthy, M., & Thaddeus, P.** 2007, *ApJ*, 662, 1309
- Tielens, A. G. M., Snow, T. P. (eds.)**, 1995, *The Diffuse Interstellar Bands* (Dordrecht: Kluwer)
- Tielens, A.G.G.M.** 2008, *ARAA*, 46, 289
- van Dishoeck, E.F.**, 2004, *ARA&A*, 42, 119
- Wagner, D.R., Kim, H.S., And Saykally R. J.**, 2000, *ApJ*, 545, 854

KAYNAKLAR DİZİNİ (DEVAMI)

Weisman, J. L., Lee, T. J., Salama, F., Head-Gordon, M., 2003, ApJ, 587, 256

Werner, M. W., Roelling, T. L., Low, F. J., et. al. 2004, ApJS, 154, 1

Willner, S.P., Puetter, R.C., Russell, R.W., Soifer, B.T., 1979, ApSS, 65, 95

Wilson, R.W., Jefferts, K.B., & Penzias, A.A., 1970, ApJ, 161, L43

Witt, A. N., Mandel, S., Sell, P. H., Dixon, Th., Vjih, U. P., 2008, ApJ, 679, 497

Zhang, J., Pei L., & Kong, W. 2008, J. Chem. Phys., 128, 104301

Zhang, Y., Kwok, S., 2015, ApJ, 798, 37



TEŞEKKÜR

Yapmış olduğum bu tez çalışması boyunca benimle beraber çalışan, okuyan, bilgilerini paylaőan rehberim çok değerli sevgili danıőmanım Prof. Dr. Zeynep BOZKURT'a, eğitim hayatım boyunca maddi manevi desteklerini esirgemeyen babam Ali KARABACAK, annem Fatma KARABACAK'a ve özellikle her zaman yanımda olan, yol gösteren sevgili ablam Aysun KARABACAK'a sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

01 / 08 / 2019



Tayfun KARABACAK

ÖZGEÇMİŞ

Tayfun KARABACAK, 1988 yılında Eskişehir’de doğmuştur. Üniversite öğrenimine kadar olan eğitimine Eskişehir’de devam etmiştir. 2007 yılında Ege Üniversitesi Astronomi ve Uzay Bilimleri Bölümü’ne başlamış ve 2014 yılında lisans diplomasını almıştır. 2016 yılında Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Astronomi ve Uzay Bilimleri anabilim dalında yüksek lisans eğitimine başlamıştır.

