Yüksek Performans Uygulamaları İçin Bombyx Mori İpek Fibroin Kristalit Biriminin Termo-Mekaniksel Özelliklerinin Moleküler Dinamik Simülasyonu

Program Kodu: 3001

Proje No: 115F524

Proje Yürütücüsü:
Dr. Ünsal AKDERE

Araştırmacı(lar):
Prof. Dr. Çetin TAŞSEVEN
Doç. Dr. Seçkin D. GÜNAY
Doç. Dr. Baki AKSAKAL

Danışman(lar):

Bursiyer(ler):
Cem UĞUZ

MART 2018
İSTANBUL

ÖNSÖZ

Bu projede, doğal bir protein fiber olan ipek fibroinin kristal biriminin, iki farklı tekrarlanabilen yapıları ($[(GA)_{3:3}]_{2x1x2}$ ve $[(GAS)_{3:2:1}]_{2x1x2}$) kullanılarak, termofiziksel ve termomekanik özellikleri, atomlar arası CHARMM kuvvet alanları etkileşmesi yöntemi ile modellendiği moleküler dinamik (MD) simülasyon hesapları yapılarak incelenmesi hedeflenmektedir.

Bu araştırma TÜBİTAK 3001 - Başlangıç Ar-Ge Projeleri Destekleme Programı tarafından desteklenmiştir. Proje No: 115F524.

TÜBİTAK

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZET	vi
ABSTRACT	vii
1. GİRİŞ	1
2. YÖNTEM	6
2.1 Tekrarlanabilir birim hücrenin ve simülasyon kutusunun oluşturulması	6
2.2 CHARMM Kuvvet Alanı	8
2.3 Moleküler Dinamik Simülasyon Yöntemi	9
2.3.1 Simülasyon Şartları	10
3. SONUÇLAR	11
3.1 Isıl Genleşme	11
3.2 Sabit basınçta ısı kapasitesi C_P and entalpi değişimi.	16
3.3 Termomekaniksel özellikler	18
3.3.1 Çekme-gerilme davranışı	18
3.3.2 Mekanik zincir çekme testi	23
Kaynakça	30
EKLER	35

TÜBİTAK

ŞEKİL LİSTESİ

ŞEKİL SAYFA

Şekil 1. Glisin (Gly-G), alanin (Ala-A),serin (Ser-S), tirozin (Try-Y) ve valin ((Val-V) amino asitlerinin moleküler yapısı 1

Şekil 2. B. mori ipeğinin hiyerarşik yapısı 2

Şekil 3. İpek böceğinin kozayı oluştururken kafasını döndürmesi 4

Şekil 4. İpeğin fabrikasyon ve uygulama alanları 5

Şekil 5. $\{[(GA)_{3:3}]_{2x1x2}\}_{3x2x3}$ ve $\{[(GAS)_{3:2:1}]_{2x1x2}\}_{3x2x3}$ β-tabaka kristalitlerinin hücrelerinin oluşturulma aşamalarını anlatan akış diyagramı 7

Şekil 6. Kuvvet alanı terimleri 9

Şekil 7. (100), (010) ve (001) düzlemlerinden alınan anlık görüntüler 12

Şekil 8. Simülasyon kutusunun üç doğrultudaki boyutlarının ve hacminin sıcaklıkla değişimi 13

Şekil 9. $\{[(GA)_{3:3}]_{2x1x2}\}_{3x2x3}$ ve $\{[(GAS)_{3:2:1}]_{2x1x2}\}_{3x2x3}$ model kristalitlerinin yüzdesel bağıl lineer termal genleşme v$\Delta l/l_0$ ve bağıl hacimsel termal genleşme $\Delta V/V_0$ 14

Şekil 10. β-tabakalar arasında serine sebebiyle oluşan hidrojen bağı çeşitleri 14

Şekil 11. Lineer genleşme katsayılarının ve hacimsel genleşme katsayısının sıcaklıkla değişimi. 15

Şekil 12. Sıcaklığın fonsiyonu olarak sabit basınçtaki ısı kapasitesi $C_P(T)$ ve entropi değişim hızı 17

Şekil 13. İki kristalit $\{[(GA)_{3:3}]_{2x1x2}\}_{3x2x3}$ ve $\{[(GAS)_{3:2:1}]_{2x1x2}\}_{3x2x3}$ arasındaki bir serin rezidüsü başına entalpi değişim farkı $[\Delta H_{(GAS)_{3:2:1}} - \Delta H_{(GA)_{3:3}}]$. 18

Şekil 14. Baskı-gerilme genel özellikleri 19

Şekil 15. *y*-ekseni (zincir boyunca) boyunca 300K'de 0.02(nm/ps) hızla çekme uygulanarak deforme edilen $\{[(GA)_{3:3}]_{2x1x2}\}_{3x2x3}$ ve $\{[(GAS)_{3:2:1}]_{2x1x2}\}_{3x2x3}$ kristalitlerinin baskı-gerilme davranışı 20

Şekil 16. x-ekseni (tabaka içi) boyunca 300K'de 0.02(nm/ps) hızla çekme uygulanarak deforme edilen $\{[(GA)_{3:3}]_{2x1x2}\}_{3x2x3}$ ve $\{[(GAS)_{3:2:1}]_{2x1x2}\}_{3x2x3}$ kristalitlerinin baskı-gerilme davranışı 21

Şekil 17. *z*-ekseni (tabakalar arası) boyunca 300K'de 0.02(nm/ps) hızla çekme uygulanarak deforme edilen $\{[(GA)_{3:3}]_{2x1x2}\}_{3x2x3}$ ve $\{[(GAS)_{3:2:1}]_{2x1x2}\}_{3x2x3}$ kristalitlerinin baskı-gerilme davranışı 22

Şekil 18. a) Mekanik çekme testi uygulanan zincir doğrultusu b) Mekanik çekme testi uygulanan üç farklı zincir doğrultusu 24
Şekil 19. B.mori ipek fibroin kristalitinin farklı bölgelerinden uygulanan β-zinciri çekme testine ait dört farklı temsili anlık görüntüler: a) vakumda ve b) 100% su içinde 28
Şekil 20. B.mori ipek fibroin kristalitinin farklı bölgelerinden uygulanan β-zinciri çekme Testine ait (OTOZ) içinkuvvet-yerdeğiştirme eğrisi: a) vakumda ve b) 100% su içinde 29

TÜBİTAK

TABLO LİSTESİ

TABLO SAYFA

Tablo 1. B. mori ipek fibroinin polar anti-paralel β-tabaka mikro kristalinin birim hücre atom konumları 6

Tablo 2. $[(GA)_{3:3}]_{2x1x2}$ ve $[(GAS)_{3:2:1}]_{2x1x2}$ B. mori ipek fibroin kristalit bölge birim hücre parametreleri. 11

Tablo 3. $\{[(GA)_{3:3}]_{2x1x2}\}_{3x2x3}$ ve $\{[(GAS)_{3:2:1}]_{2x1x2}\}_{3x2x3}$ kristallerinin lineer ve hacimsel genleşme katsayılarının ortalamasını alarak ve lineer fit yaparak hesaplanan genleşme katsayıları. 16

Tablo 4. $\{[(GA)_{3:3}]_{2x1x2}\}_{3x2x3}$ ve $\{[(GAS)_{3:2:1}]_{2x1x2}\}_{3x2x3}$ kristalitlerinin 300K sıcaklığında zincir yönünde baskı-gerilme eğrisinden elde edilen sünme baskısı (yield stress), sünme gerilmesi (yiels strain), Young modülü ve dayanımı (toughness). 20

Tablo 5. $\{[(GA)_{3:3}]_{2x1x2}\}_{3x2x3}$ ve $\{[(GAS)_{3:2:1}]_{2x1x2}\}_{3x2x3}$ kristalitlerinin 300K sıcaklığında tabaka içi boyunca baskı-gerilme eğrisinden elde edilen sünme baskısı (yield stress), sünme gerilmesi (yiels strain), Young modülü ve dayanımı (toughness). 22

Tablo 6. $\{[(GA)_{3:3}]_{2x1x2}\}_{3x2x3}$ ve $\{[(GAS)_{3:2:1}]_{2x1x2}\}_{3x2x3}$ kristalitlerinin 300K sıcaklığında tabakalar arası boyunca baskı-gerilme eğrisinden elde edilen sünme baskısı (yield stress), sünme gerilmesi (yiels strain), Young modülü ve dayanımı (toughness), 23

TÜBİTAK

ÖZET

Yüksek Performans Uygulamaları için Bombyx Mori İpek Fibroin Kristalit Biriminin Termo-mekaniksel Özelliklerinin Moleküler Dinamik Simülasyonu

Ünsal Akdere, Çetin Taşseven, Baki Aksakal, Seçkin D. Günay

Yıldız Teknik Üniversitesi, Fizik Bölümü, Fen-Edebiyat Fakültesi, Esenler, İstanbul, Türkiye

Bu projede doğal bir protein fiber olan ipek fibroinin kristal birimin özgül ısı kapasitesi, izotermal sıkışabilirliği, termal genleşme katsayısı, anizotropik esneklik sabiti, gerilme-şekil değiştirme (stress-strain) davranışı gibi termodinamik ve mekaniksel özellikleri, atomlar arası etkileşmelerin CHARMM kuvvet alanları yöntemi ile modellendiği moleküler dinamik (MD) simülasyon hesapları yapılarak incelenmesi hedeflenmektedir. İlk aşama olarak Bombyx mori (B.mori) ipek böceği ipek fibroinin antiparalel β-tabaka kristalit birimleri iki farklı tekrarlanabilen elemanlar ($[(GA)_{3:3}]_{2x1x2}$ ve $[(GAS)_{3:2:1}]_{2x1x2}$) ile oluşturulmuş ve her iki yapının da minimum enerjili optimum kristalit birimi başarılı bir şekilde elde edilmiştir. Hazırlanan iki model vasıtası ile hem serin gibi zengin yan gruplu rezidülerin hem de iki farklı tekrarlı dizilişin termofiziksel özellikler üzerine etkisi 300K ile 700K arasında ayrıntılı bir şekilde araştırılmıştır. Serinin özellikle düşük sıcaklıklarda termal kararlılığa önemli etkisi olduğunu göstermekle birlikte sonuçlar aşağıda daha ayrıntılı verilmektedir. Çalışmaların diğer bir aşamasında MD yöntemi ile zor-zorlama davranışının incelenmesinin yanı sıra yönlendirilmiş MD (SMD) simülasyon yöntemi ile hem polar hem de antipolar antiparalel β-tabaka kristalit birimlerinin farklı bölgelerdeki zincirlerine mekanik çekme test vakum ve su içinde uygulanmıştır. Bu yolla kristalit birimlerinin bölgesel dayanıklılığın ve çözücünün buna etkisi araştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Bombyx mori, **(**B.mori) İpek Fibroin**;** antiparalel β-tabaka; termofiziksel; termomekaniksel; moleküler dinamik; yönlendirilmiş moleküler dinamik

TÜBİTAK

ABSTRACT

Investigation of Thermo-Mechanical Properties of Crystalline Unit of Bombyx Mori Silk Fibroin Inside Water From Molecular Dynamics Simulation

Ünsal Akdere, Çetin Taşseven, Baki Aksakal, Seçkin D. Günay

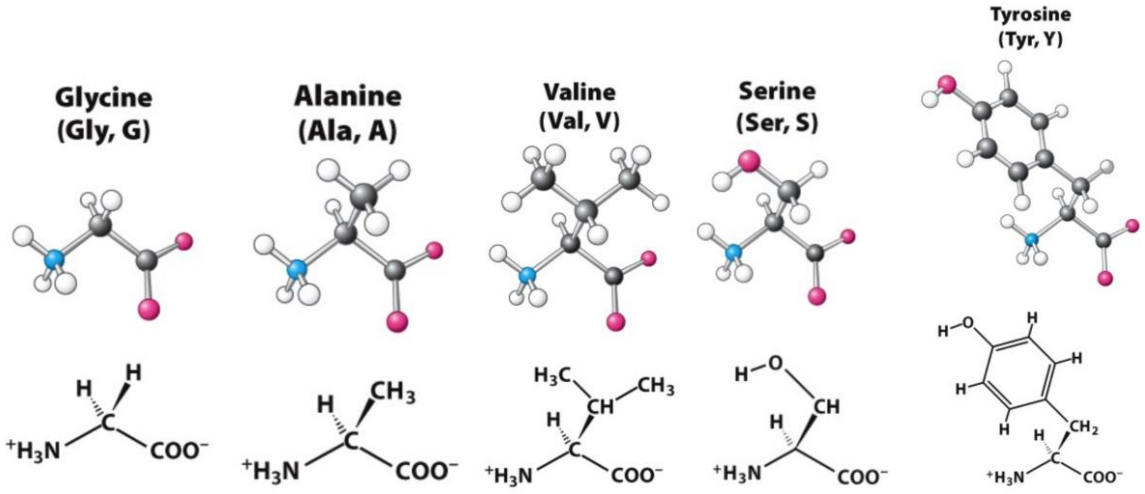
Yıldız Teknik Üniversitesi, Fizik Bölümü, Fen-Edebiyat Fakültesi, Esenler, İstanbul, Türkiye

In this project, thermodynamic and mechanical properties, such as specific heat, isothermal compressibility, thermal expansion coefficient, anisotropic elastic constant, stress -strain behavior of crystalline unit of silk fibroin, which is a natural protein fiber, water will be investigated through molecular dynamics (MD) simulation calculations in conjunction with interatomic interactions modeled by CHARMM force fields method. In the first stage of the project, two different crystalline unit of B.mori silk fibroin were constructed by the repeating elements $[(GA)_{3:3}]_{2x1x2}$ and $[(GAS)_{3:2:1}]_{2x1x2}$, and optimum crystalline units with minimized energy were successfully obtained. The roles of different repeating elements and different residue with a rich side group such as serine on the thermophysical properties were assessed between the temperature range 300K-700K. Results indicates that serine has considerable effects on the thermal stability of the crystalline domains, especially at low temperature which are given below in detail. In the following stage of the project stress-strain behavior of antipolar antiparallel β-sheets crystal domains investigated by MD method in addition to mechanical pull-out test of single chain from different location for both polar and antipolar antiparallel β-sheets by steered MD (SMD) simulation technique in volume and water.

Keywords: Bombyx mori (B.mori) silk fibroin; antiparallel β-sheet; thermophysical, thermomechanical; molecular dynamic simulation; steered molecular dynamic simulation

1. GİRİŞ

İpek en yaygın olarak örümcek ve güve tırtılı tarafından üretilir. Örümcek ipeği çelik kadar güçlü ve kevlar fiberinden 3 kat daha sağlam olması bir çok uygulama alanı için ilgi çekici olmasını sağlamasına rağmen örümceğin ipek böceği gibi evcilleştirilememesi kullanım uygulama alanlarına yayılmasını engellemiştir. En iyi bilinen güve ipeği evcilleştirilmiş Bombyx mori (B.mori) ipek böceğinin pupa evresinde ürettiği ipektir. Pupadan olgun güveye dönüştüğü koza içesirinde zorlu dış şartlardan (böcek ve kuşlar) güçlü ve sağlam yapısı sayesinde korunur. B. mori ipeğinin güçlü ve sağlam olması yanı sıra mükemmel bir biyo-uyumlu ve biyo-bozunabilen doğal bir malzeme olması tekstil endüstrisi (Dang vd., 2010; Deravi vd., 2013; Dubas vd., 2007; Li vd., 2013; Luo vd., 2012), malzeme mühendisliği (Hardy ve Scheibel, 2010; Ho vd., 2011; Lee vd., 2005; Sun vd., 1997) ve biyomedikal uygulamalar (Altman vd., 2003; Gobin vd., 2005; Hakimi vd., 2007; Lovett vd., 2007; Vepari ve Kaplan, 2007; Wang vd., 2005) gibi oldukça geniş alanda ilgi çekmesine neden olmuştur (Ahumada vd., 2004; Aksakal vd., 2009; Pérez-Riguero vd., 2000; Pérez-Riguero vd., 2002; Zhao vd., 2007). B. mori ipek lifinin ipliksi (fiber fibroin) kısmının temel kimyasal bileşenleri disülfit bağı ile kovalent olarak birbirine bağlı, moleküler ağırlıkları sırasıyla 350 kDa ve 26kDa olan ağır ve hafif zincirlerdir (Takei vd., 1987; Tanaka vd., 1993; Tanaka vd., 1999). Şekil 2'de B. mori ipek fiberinin hiyerarşik yapısı oluşturulmuştur. B. mori'nin ağır zincir birincil yapısı 12 tane tekrarlı kristal halindeki birimlerden meydana gelir. Amorf bölgelerle birbirinden ayrılmış kristal birimler GX (glisin= G-Gly) aminoasit çiftinin benzersiz bir dizilişinden oluşur: burada X rezidüsü 56% alanin (Ala-A), 22% serin (Ser-S), 10% tirozin (Try-Y) ve 3% valin (Val-V) şeklindedir (Asakura vd., 2005; Zhou vd., 2000; Zhou vd., 2001). Bu aminoasitlerin moleküler yapısı Şekil 1'de gösterilmektedir.

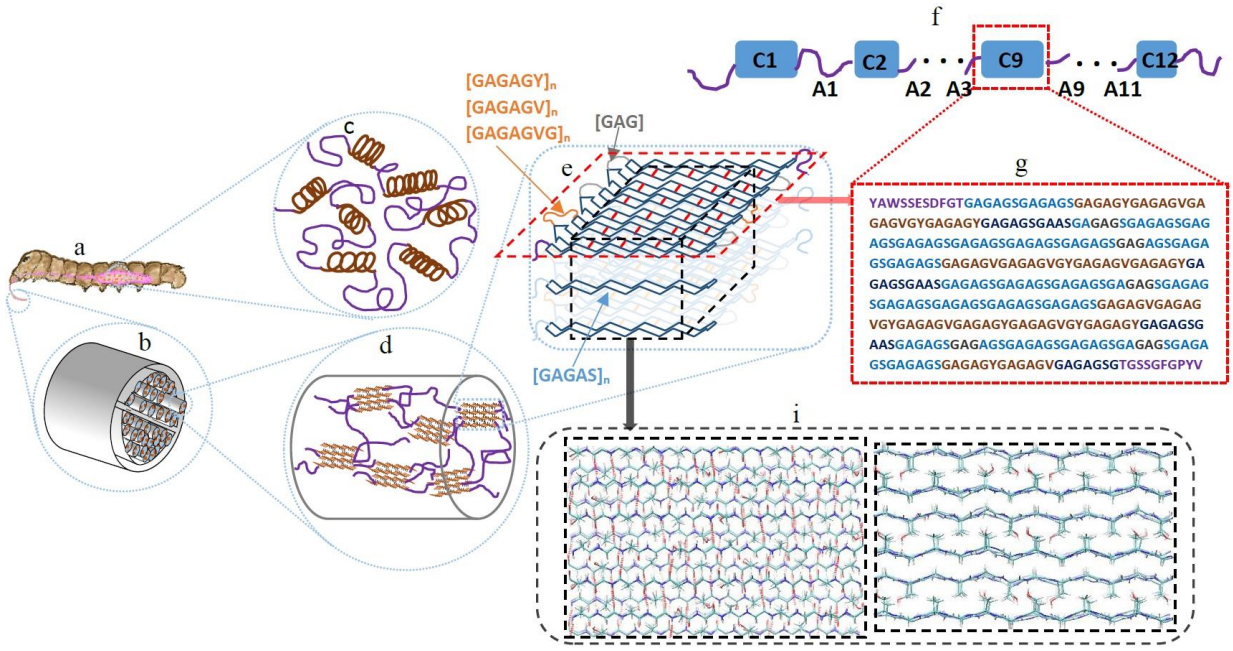


Şekil 1. Glisin (Gly-G), alanin (Ala-A), serin (Ser-S), tirozin (Try-Y) ve valin ((Val-V) amino asitlerinin moleküler yapısı.

En yaygın tekrarlı hegzapeptit diziliş olan [GAGA(GS)] ortalama olarak 433 kez tekrar ederken [GAGA(GY)] hegzapeptiti 120 kez tekrar eder.

Her kristal birim, [GAGA(GS)] olarak tekrarlanan 2-6 alt birimler birlikte kristal bölge yığınını meydana getirir. Yarı-kristal bölgeler ise tekrar sayısı daha az olan [GAGA(GY)] ve [GAGA(GVGY)] dizilişlerinin tekrarı ile oluşur (Asakura vd., 2005; Asakura vd., 2015b). Bahsettiğimiz bu tekrarlı birincil yapı anti-paralel β-tabaka ikincil yapısına dönüşür (Şekil 2-e). İşte bu ikincil yapı ipeğe sıradışı fizikokimyasal özellikleri verir. Amorf bölgesi içine gömülü olan kristal kısımlar, larvanın (Şekil 2-a) kozayı oluşturduğu doğal eğrilme sürecinden sonra düzgün bir şekilde sıralanarak (Şekil 2-d) yüksek sündürme dayanıklılığı ve modülüne sahip ipek fiberin (Şekil 2-b) oluşumunu sağlarken esnek amorf bölgeler de fibere elastiklik özelliği kazandırır (Du vd., 2011; Gosline vd., 1986; Kaplan, 1998; Shen vd., 1998).

Bu nedenle, doğal eğirme sürecinden önce (Şekil 2-c) ve sonra (Şekil 2-d) sırasıyla İpek-I ve İpek-II olarak adlandırılan yapıların, farklı tekrarlanan birimlerin ve farklı amino asitlerin ipeğin bu harikulade fizikokimyasal özelliklerine ve benzersiz yapısına katkısının anlaşılması son derece önemlidir (Asakura vd., 2015b).



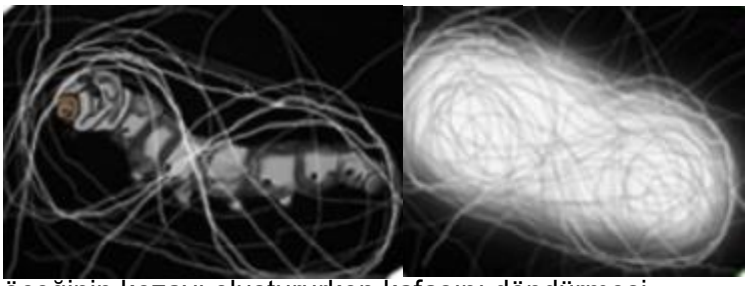
Şekil 2. B. mori ipeğinin hiyerarşik yapısı: a) İpek böceği larvası, b) ipek böceği ipliği c) larvanın ipek salgı bezinin içine gizlenmiş olan, doğal eğirme sürecinden önceki İpek-I yapısı, fibroin d) doğal eğirme sürecinden sonra amorf bölge içine gömülmüş anti-paralel β-tabakalardan oluşan kristalit birimler içeren fibroin iplikçiğinin büyütülmüş İpek-II modeli, e) anti-paralel β-tabaka kristal birim, saç tokası yapı (gri) ve yarı-kristal bölge (kahve) f) amof bölgelerle ayrılmış 12 tane tekrarlanan kristal birimden oluşan B. mori ağır zincirin birincil yapısı g) tekrarlı ana kısmın amino asit dizilişi, amorf bölge mor ile gösterilmiştir i) bu çalışmanın başında oluşturulan simülasyon kutusunun anlık bir görüntüsü.

Yukarıda bahsedilen çok iyi mekanik özelliklerinin yanı sıra, literatürde çok fazla çalışma olmasa da ısıl özellikler üzerine genellikle deneysel olmak üzere bazı çalışmalar yapılmıştır. B. mori ipek fiberinin 423 K sıcaklığına kadar kararlı yapısını koruduğu, T_g=428K sıcaklığında camsı yapıya geçiş yaptığı ve ısıl bozulma sıcaklığı ise yaklaşık olarak 523K olduğu bilinmektedir (Magoshi vd., 1993; Mazzi vd., 2014). Ayrıca ipek fibroin filmlerinin camsı geçiş sıcaklığı su yatağında 450K (Motta vd., 2002) ve kuru örnek olarak 451K (Agarwal vd., 1997) ölçülmüştür. Bazı çalışmalar β-tabakaların kristalizasyonunun 485-493K civarında gerçekleştiğini göstermektedir (Agarwal vd., 1997; Hu vd., 2007; Magoshi ve Nakamura, 1975). Bunlara ilave olarak, ağır ve hafif zincirlerde bozulma başlangıcının sırasıyla 350K ve 400K gerçekleştiği ve β-tabakanın kristal yapısının 500K'nin üzerine kadar kararlı kaldığı gözlemlenmiştir (Martel vd., 2007; Zhang vd., 2012). B. mori fiberinin modülü kristalliğin azalmaya başladığı 500K'e kadar artarken, zor-bozulması ve gerilme dayanıklılığının 400K üzerinde azaldığı bunun yanı sıra amorf bölgelerin 570K civarında karbonize olmaya başladığı da rapor edilmiştir. Yakın zamanda, diferansiyel kalorimetre tarama deneyleri, B. mori fibroinin 373K'nin hemen altın buharlaşma ve 610K civarında da termal bozulma piklerinin olduğu gösterilmiştir (Malay vd., 2016). Ancak 500K civarındaki endotermik pik ise belli belirsiz gözlenmiştir (Malay vd., 2016). Saf kristal olmayan ipek camsı geçişi 451K'de gerçekleşmiştir (Hu vd., 2007). Daha sonra hızlı tarama kalorimetre tekniği ile yapılan deneyler camsı geçiş sıcaklığını 474K olarak vermiştir (Cebe vd., 2013). Zamkı giderilmiş ipek fiber erime başlangıcı ise yaklaşık 610K'dir.

B. mori ipek fiberinin fiziksel özelliklerinin sıcaklık bakımından değerlendirilmesi üzerine sınırlı sayıdaki deneysel ve teorik çalışma bulunmasının yanı sıra özellikle İpek-II biriminin kristalit bölgesi hakkında neredeyse yok denecek kadar azdır. Mekanik ve yapısal özellikler ile sıcaklık ilişkisi hakkında yapılan XRD deneyleri [002] yansıma konumunun hemen hemen hiç değişmediğini göstermekle birlikte fiber ekseni boyunca genleşme katsayısının [210] ve [010] genleşme katsayılarına kıyasla oldukça düşük olduğu tespit edilmiştir (Martel vd., 2007). Diğer taraftan teorik olarak MD simülasyon yöntemi ile örümcek ipeği ve bazı vahşi ipek böceği (*Samia Cyntia ricini*) ipeğinin yapısal ve termal özellikleri çalışılmıştır (Asakura vd., 2007; Keten ve Buehler, 2010a; Keten vd., 2010b; Xiao vd., 2009; Zhang vd., 2014). Deneysel olarak, tekrarlı [GAGA(GS)] dizilişindeki polar anti-paralel ve antipolar anti-paralel β-tabakalar olmak üzere iki model yapının önerilmiş olduğu bilinmekle birlikte (Asakura vd., 2005; Asakura vd., 2015a; Asakura vd., 2015b; Marsh vd., 1955; Nagura ve Ishikawa, 1980;) yapılan bütün MD simülasyon çalışmalarında kristal birim yapı modeli için sadece (Gly-Ala) ikili peptitinden oluşan polar anti-paralel form alınmıştır (Cheng vd., 2014; Yamane vd., 2003). Kristal birimlerin birim hücresi ilk

olarak Marsh vd. tarafından a_0=9.40Å, b_0=6.97Å ve c_0=9.20Å boyutlarında ve P_{2_1} uzay gruplu düzenli dikdörtgensel birim hücre olarak tesbit edilmiştir (Marsh vd., 1955). Ancak, en son olarak İpek-II kristalitlerinin, iç içe geçmiş iki antipolar anti-paralel tabakanın oluşturduğu daha az düzenli ve esas olarak March v.d. tarafından önerilen yapı ile aynı uzay grubuna sahip anti-paralel β-tabaka kristalitler olduğu önerilmiştir (Nagura ve Ishikawa, 1980; Asakura vd., 2015a).

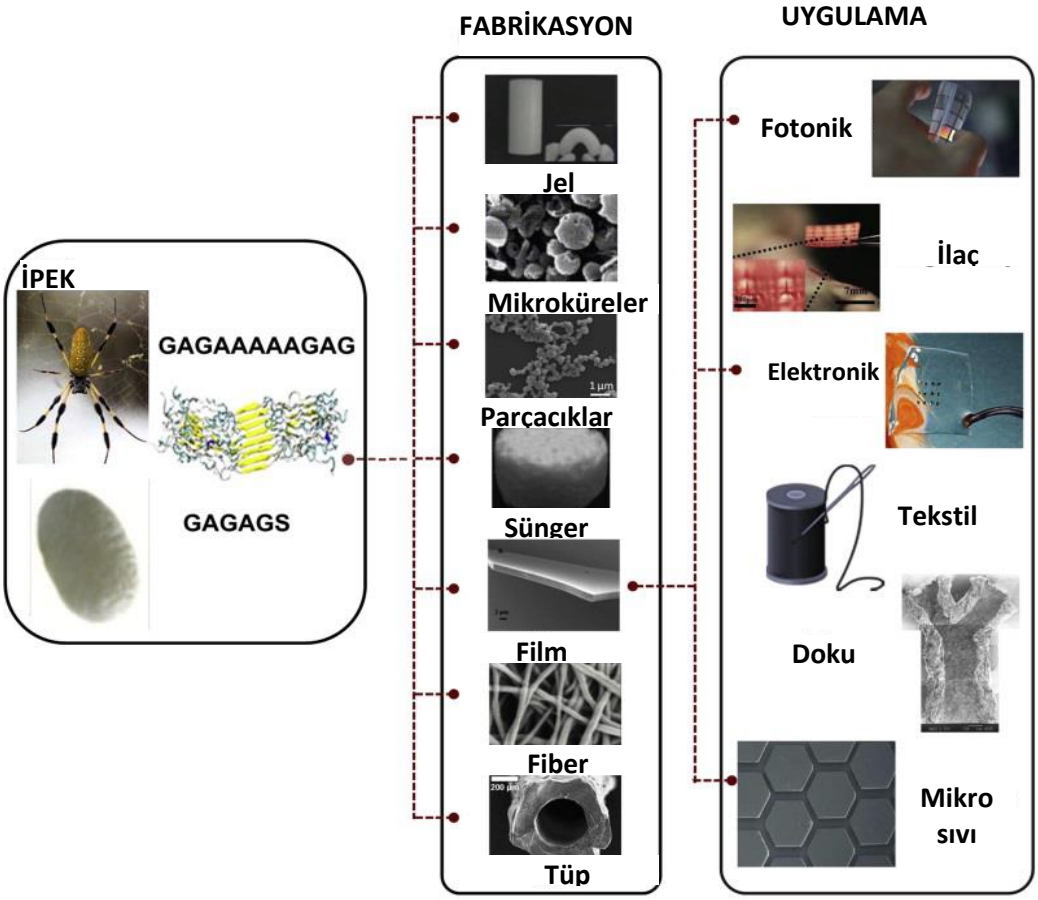
MD simülasyon çalışmalarında oluşturulan model kristalitlerde, serin gibi zengin yan grubu olan amino asitlerin tekrarlı (GX) dipeptine 3G:2A:1S , $(GAS)_{3:2:1}$, şeklinde dahil edilmesi, sonuçları etkileyeceği çok açıktır. Çünkü, $(GAS)_{3:2:1}$ hegzapeptiti B. mori ipeğinde en baskın tekrarlı birimdir. Şu ana kadar yapılan çalışmalarda ise model olarak sadece $(GA)_{1:1}$ biriminin alınmış olması önemli bir eksiktir. Isıl genleşme, ısı kapasitesi gibi ısıl özelliklerin araştırılmasının, ısıl işlemin anti-paralel β-tabaka birimleri oluşturması nedeninin yanı sıra, basit bir kaç amino asitin dizilişinin verdiği sıra dışı yapıyı ve mekanizmayı anlamamız açısında özel önemi vardır. Mükemmel mekanik ve biyokimyasal özellikleri ise deneysel ve teorik açıdan ilgi odağı olmasını gerektirmiştir. Bunun için yapısal işleyişi, oluşum mekanizması ve birimlerin işlevlerinin anlaşılması, doku mühendisliği gibi farklı alanlara uygulanabilmesi ve yapay ipek üretimi açısından da önemlidir. Bu nedenle, bu alanın önemli isimleri olan Asakura vd. şu önemli soruların cevaplanması gerektiğini vurgulamışlardır (Asakura vd., 2015b): 1) *İpek fibroinin birincil yapısı iyi bilinmektedir. Peki, dizilişlerin yapıya katkısı nedir*? 2) *Tekrarlı birimlerin rolü nedir*? 3) *Serin, tirozin ve valin amino asitlerinin rolü nedir*? 4) *Genel olarak ipek fibroindeki dizilişlerin oluşan yapıya ve işlevselliğe katkısı nedir*? 5) *Eşit ölçüde öneme sahip olan yarı Kristal İpek I bölgesi hakkında çok az bilgi sahibiyiz. İpek I yapısı ipek II yapısını nasıl etkilemektedir*? *Bu sadece ipek fiberin nasıl oluştuğunu anlama açısından önemli değil ayrıca güçlü yapay fiberler elde edebilmek için de önemlidir. Şimdilik son olarak, ipek böceğinin kozayı oluştururken vücudunu döndürmesinin yanında bir de kafasıyla sekiz deseni (pattern) çizdiğini biliyoruz* (Şekil 3). 6) *Bu hareketin sebebi ve ipek fiberin bu sıra dışı mekanik özelliklerine katkısı nedir*?



Şekil-3 İpek böceğinin kozayı oluştururken kafasını döndürmesi

Bu önemli soruların hala cevap bekliyor olması, literatürdeki yetersiz çalışma ve ipeğin sıra dışı özelliklerinden dolayı geniş uygulama alanı B.mori ipek fibroininin anti-paralel β-tabaka kristalit birimlerinin termofiziksel ve termomekaniksel özelliklerinin moleküler dinamik yöntemle incelenmesi için bir fırsat yaratmıştır. Bu çalışmada entalpik zorlama, ısıl genleşme, ısı kapasitesi gibi termofiziksel özellikler, zor-zorlama ve mekanik çekme testi gibi mekanik özellikler moleküler dinamik ve yönlendirilmiş moleküler dinamik simülasyon yöntemleri ile atomik düzeyde araştırılmasını amaçlanmaktadır. Çalışmanın ilk aşamasında oluşturulması planlanan iki farklı tekrarlanabilen birimlerden oluşan kristal yapı $\{[(GA)_{3:3}]_{2x1x2}\}_{3x2x3}$ ve $\{[(GAS)_{3:2:1}]_{2x1x2}\}_{3x2x3}$ (Şekil 2 g) sayesinde de *Tekrarlı birimlerin rolü nedir*? *Serin, tirozin ve valin amino asitlerinin rolü nedir*? *Genel olarak ipek fibroindeki dizilişler oluşan yapıya ve işlevselliğe katkısı nedir*? sorularının kısmen veya tamamen aydınlatılması hedeflenmektedir.

İpeğin uygulama alanları açısından önemini vurgulamak için aşağıdaki şemanın faydalı olacağını düşünüyoruz (Cheng vd., 2014; Zhang vd., 2014;).



Şekil 4. İpeğin fabrikasyon ve uygulama alanları.

2. YÖNTEM

2.1 Tekrarlanabilir birim hücrenin ve simülasyon kutusunun oluşturulması

Her iki $\{[(GA)_{3:3}]_{2x1x2}\}_{3x2x3}$ ve $\{[(GAS)_{3:2:1}]_{2x1x2}\}_{3x2x3}$ tekrarlanabilen birim hücresinin kristal yapısı, B. mori ipek fibroinin polar anti-paralel β-tabaka mikro kristalinin dikdörtgensel birim hücre tanımına göre oluşturulmuştur. Kristal yapının birim hücresi ortogonaldir ve önerilen bu yapının simetrisi ise monoklinik uzay grup P_{2_1} simetrisindedir. Birim hücrenin atomlarının konumlarına ait parametreler ise Tablo 1'de verilmiştir. Buradaki β açısı, a ile c eksenleri arasındaki açıdır ve 90°'dir (Marsh vd., 1955).

Tablo 1. Bombyx. mori ipek fibroinin polar anti-paralel β-tabaka mikro kristalinin birim hücre atom konumları (Marsh, 1955).

Uzay grubu : P_{2_1}

Eşdeğer pozisyonlar (konumlar) : x, y, z (A ve B zinciri)

$\bar{x}$, $\frac{1}{2}+y$, $\bar{z}$ (A′ ve B′ zinciri)

a_0=9,40 A

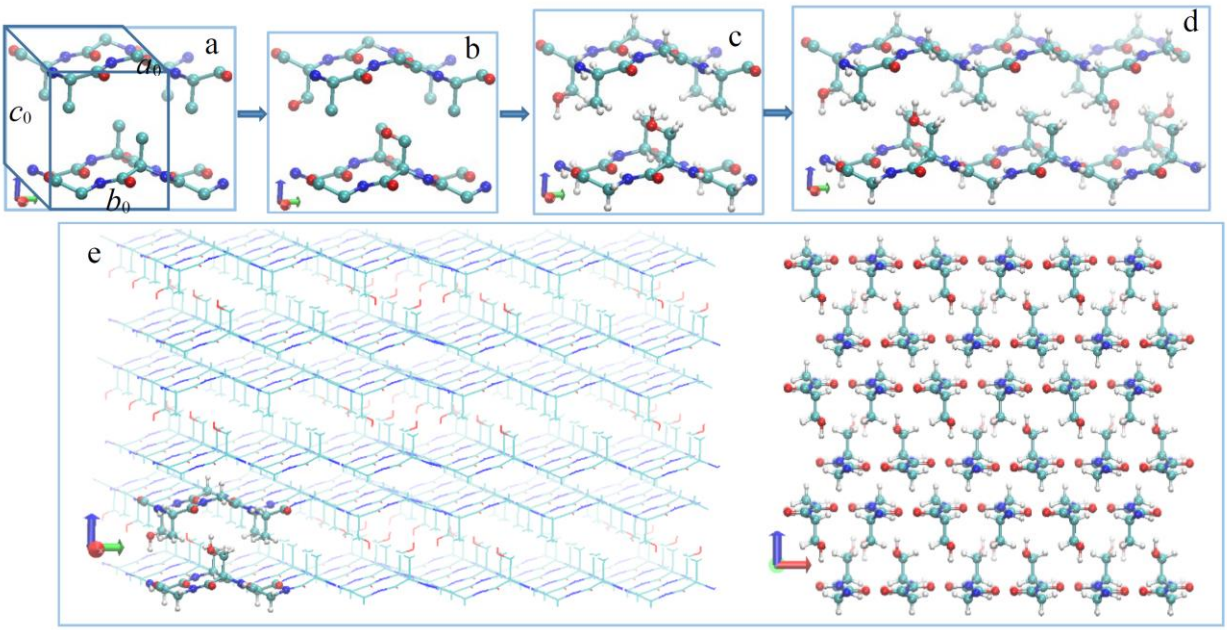
b_0=6,97 A

c_0=9,20 A

β=90°

Zincir	Rezidü		N	C	C′	O	βC
A	I	x	0,404	0,340	0,422	0,553	
		y	0,074	0,252	0,426	0,426	
		z	0,163	0,113	0,173	0,173	
A	II	x	0,346	0,410	0,328	0,197	0,410
		y	0,574	0,752	0,926	0,926	0,752
		z	0,215	0,205	0,205	0,205	0,430
B	III	x	0,904	0,840	0,922	0,053	0,840
		y	0,926	0,748	0,574	0,574	0,748
		z	0,215	0,265	0,205	0,205	0,430
B	IV	x	0,846	0,910	0,828	0,697	
		y	0,426	0,248	0,074	0,074	
		z	0,163	0,113	0,173	0,173	

$\{[(GA)_{3:3}]_{2x1x2}\}_{3x2x3}$ ve $\{[(GAS)_{3:2:1}]_{2x1x2}\}_{3x2x3}$ kristalitlerinin birim hücrelerinin ve kristalitlerin oluşturulma aşamalarını anlatan akış diyagramı Şekil 5'te verilmiştir. Burada $(GA)_{3:3}$ (GAGAGA) ve $(GAS)_{3:2:1}$ (GAGAGS) birim hücreyi oluşturan en temel hegzapeptit dizilişidir. Alt indisler her dizilişteki amino asit rasılarını temsil etmektedir. Bu hegzapeptitler 2 kez x yönünde (hidrojen bağ yönü veya tabaka içi yönü), 1 kez y yönünde (zincir yönü) ve 2 kez de z yönünde (tabakalar arası yön) bağ tanımlamasıyla tekrarlanarak $([(GA)_{3:3}]_{2x1x2}$ ve $[(GAS)_{3:2:1}]_{2x1x2}$ birim hücreler oluşturulmuştur. Son olarak da bu birim hücrelerden iki farklı model kristalitler $\{[(GA)_{3:3}]_{2x1x2}\}_{3x2x3}$ ve $\{[(GAS)_{3:2:1}]_{2x1x2}\}_{3x2x3}$ elde edilmiştir. Model kristalit, birim hücrelerin x-ekseninde 3 kez, y-ekseninde 2 kez ve z- eksenin yine 3 kez terarlanmasıyla oluşturuldu (Şekil 5 e).



Şekil 5. $\{[(GA)_{3:3}]_{2x1x2}\}_{3x2x3}$ ve $\{[(GAS)_{3:2:1}]_{2x1x2}\}_{3x2x3}$ β-tabaka kristalitlerinin hücrelerinin oluşturulma aşamalarını anlatan akış diyagramı. a_0=9.40Å (*x*-ekseni), b_0=6.97Å (*y*-ekseni) ve c_0=9.20Å (*z*-ekseni) (Yamane vd., 2003). Serin rezidüsü içeren model simülasyon kutusunun iki farklı düzlemden görünüşü. Fiber ekseni y (yeşil), tabaka içi doğrultu x-ekseni (kırmızı) ve tabaka arası eksen z-ekseni (mavi).

Birim hücre polar anti-paralel olarak yerleştirilen 4 polipeptiti meydana getiren 8 amino asitten oluşur. Tekrarlanabilir bir birim hücre elde etmek için her bir zincirin ucuna bir amino asit daha bağlanmıştır. Böylece biri hücre 12 amino asit ve 4 polipeptitden oluşur. Yapısıyla ilgili literatürde herhangi bir çalışma bulunmayan Serin içeren birim hücrenin oluşumu için fonksiyonel grubun Karbon atomuna bir Oksijen atomu bağlanarak 3G:2A:1S oranında bir dizi elde edilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Son olarak yan grupların hidrojen atomuyla doyurulması sonucunda yük nötralliği şartını da sağlayan yapılar elde edilmiştir. Sonunda 12 amino asit, 4

polipeptit ve 102 atom $[(GA)_{3:3}]_{2x1x2}$/104 atom $[(GAS)_{3:2:1}]_{2x1x2}$ içeren tekrarlanabilen birim hücreler ve bunlardan) $3a_0X6b_0X3c_0$ boyutlarında 36 polipeptit, 432 amino asit ve 3672/3744 tane atomdan oluşan simülasyon kutuları elde edilmiş oldu. Bu yapı oluşturma sürecinde VESTA (Visualization System for Electronic and Structural Analysis) (Momma ve Izumi, 2008) and AVOGADRO (Hanwell vd., 2012) yazılımlarından faydalanıldı.

2.2 CHARMM Kuvvet Alanı

Simülasyonda atomlararası etkileşme potansiyeli olarak CHARMM kuvvet alanı uygulanmıştır. Makromoleküllerde molekülün yapısına göre atomlar arası etkileşme için değişik kuvvet alanları tanımlanmaktadır. OPSL, CFF, Amber, Gromos ve bizim bu projede kullanacağımız CHARMM kuvvet alanlarına örnek olarak verilebilir. CHARMM kuvvet alanı DNA, protein, lipid, şeker gibi makromoleküllerde kullanıldığında deneylerle uyumlu sonuçlar vermektedir. İpek gibi doğal polimerlerde de CHARMM kuvvet alanının kullanılması uygun olacaktır.

Bir molekülde atomları diğer atomlarla yaylarla bağlı bir sistem olarak düşünebiliriz. Bu durumda atomlar arasında potansiyel enerji iki kısımda yazılabilir. Bağ yapmayan kısım ve bağlı kısım:

$$U_{TOP} = U_{BAĞLI} + U_{BAĞLI\ DEĞİL} \quad (1)$$

Atomlar arasında bağ yapmayan kısım iki farklı etkileşme teriminden oluşur. Eğer atomlar net bir yüke sahipse aralarında Coulomb etkileşmesi vardır. Eğer atomların net yükü yoksa, atomlar çok yakın olmadıkları sürece birbirlerini çekerler. Eğer çok yakın olursa Pauli dışarlama ilkesinden dolayı birbirlerini iterler. Bu etkileşmeye van der Waals etkileşmesi denir. En yaygın ifadesi de Lennard- Jones ifadesidir. Bunlardan yararlanarak atomlar arasındaki bağ yapmayan kısım potansiyeli aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$U_{BAĞLI\ DEĞİL} = \sum_i \sum_{i \neq j} 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{6} \right] + \sum_i \sum_{i \neq j} \frac{q_i q_j}{\varepsilon r_{ij}} \quad (2)$$

Molekül içindeki atomlar arasında bağ yapan kısım farklı şekillerde yazılabilir. CHARMM kuvvet alanından yararlanarak bağ yapan kısım için üç tip etkileşme yazabiliriz:

1) Bağ uzaması - kısalması: iki atomu birbirlerine bir yay ile bağlı düşünebiliriz. Atomlar arasındaki mesafe denge mesafesinden farklı ise atomlar arasında bir etkileşme oluşur. Bağ sabiti ve bağ uzunluğu atomların tipine bağlıdır.

$$U_{bağ} = \sum_{bağlar} k_b \, (b - b_0)^2 \quad (3)$$

2) Bağ bükülmesi: 3 atom arasında oluşan açı bir denge açısından farklı ise bağ uzaması terimine benzer bir etkileşme meydana getirir. Buna bağ bükülmesi terimi denir. Açı sabiti ve bağ açısı atomların kimyasal tipine bağlıdır.

$$U_{açı} = \sum_{açılar} k_\theta (\theta - \theta_0)^2 \quad (4)$$

3) Bağ etrafında dönme: birbirine bağlı atomlar uzayda 3 boyutta bir açı etrafında dönebilirler. Bu hareket sonucundan da bir etkileşme terimi gelir. Dihedral açısı ve orta bağın etrafındaki simetri katsayısı (n= 1, 2, 3, …) ile tanımlanır.

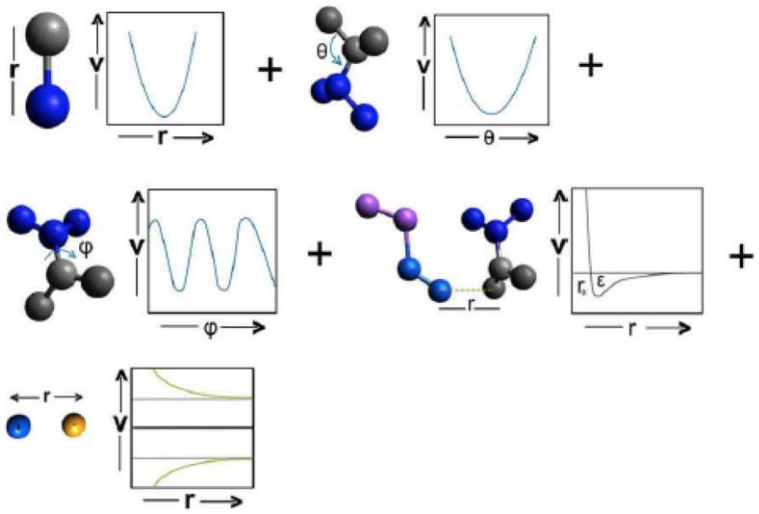
$$U_{dihedral} = \sum_{dihedral} k_\varphi [1 + cos(n\varphi + \delta)] \quad (5)$$

Bağ yapan kısım terimlerini CHARMM kuvvet alanından yukarıdaki gibi yazdıktan sonra molekül için toplam etkileşme potansiyel terimi aşağıdaki gibi yazılır:

$$U_{TOPLAM} = \sum_{bağlar} k_b (b - b_0)^2 + \sum_{açılar} k_\theta (\theta - \theta_0)^2 + \sum_{dihedral} k_\varphi [1 + cos(n\varphi + \delta)] +$$

$$\sum_i \sum_{i \neq j} 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{6} \right] + \sum_i \sum_{i \neq j} \frac{q_i q_j}{\epsilon r_{ij}} \quad (6)$$

Kuvvet alanının terimlerinin şematik gösterimi ve grafikleri Şekil 6'da verilmektedir:



Şekil 6. Kuvvet alanı terimleri.

2.3 Moleküler Dinamik Simülasyon Yöntemi

Bu projede kullanacağımız moleküler dinamik simülasyon yöntemi, atomların hareketinin zamanla değişimine dayanmaktadır. Eğer atomların zamana bağlı hareketi hesaplanabilirse malzemenin fiziksel büyüklükleri de hesaplanabilir. 1 mol'de Avogadro sayısı kadar atom olduğu düşünülürse bu oldukça uzun ve zahmetli bir iştir. Bilgisayarların zamanla işlem kapasitesinin artmasıyla bu işlem sınırlı sayıda atom ve sınırlı bir zaman için yapılabilmekte ve deneylerle uyumlu sonuçlar alınmaktadır.

Bu projede teorik hesapların klasik moleküler dinamik simülasyonu kullanılarak hesaplanmıştır. Klasik kelimesi, klasik fizik kanunlarının geçerli olduğu anlamına gelmektedir. Eğer incelenecek

sistemi oluşturan atomların konumları belli bir anda belirli ise klasik fizik kanunları uygulanarak zamanla atomların hareketi belirlenebilir. Buradan yararlanarak sistemin yapısı ve istatistik dağılım kanunları uygulanarak termodinamik büyüklükleri hesaplanabilir.

Klasik fizikten biliyoruz ki, bir atomun hareketi Newton'un 2. yasası ile belirlenir.

$$\vec{F} = m\vec{a} \quad (7)$$

Eğer sisteme uygulanan ivme bilinirse, atomların hareketleri zamana bağlı olarak hesaplanabilir. İvmeyi bilebilmemiz için de kuvvet büyüklüğünü bilmemiz gerekmektedir. Eğer sistemdeki atomlar arası etkileşme potansiyelini bilirsek

$$F = -\frac{\partial U}{\partial r} \quad (8)$$

bağıntısı yardımı ile kuvveti ve buradan da ivmeyi hesaplayabiliriz.

Sonra sırasıyla

$$\vec{v}(t + \delta t) = \vec{v}(t) + \vec{a}(t)$$

$$\vec{r}(t + \delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t) \quad (9)$$

ifadeleriyle her bir δt zaman aralığında atomun $\vec{r}$ yer değiştirmesi hesaplanabilir. Hesapların deneylerle uyumlu olabilmesi için sistem için uygun etkileşme potansiyeli belirlenmesi çok önemlidir. Bu projede ipek için etkileşme potansiyeli olarak biyopolimerler için uygun olan CHARMM kuvvet alanı uygulanmıştır.

2.3.1 Simülasyon şartları

Bu çalışmada moleküler dinamik simülasyonları GROMACS 4.6.5 (Hess vd., 2008) paket programı kullanılarak 300K ile 700K arasında 20K sıcaklık artışıyla gerçekleştirilmiştir. B. mori ipek kristal yapısının kararlı moleküler geometrisi *dik iniş* (steepest decent) enerji minimizasyon algoritması ile elde edilmiştir. Minimum enerjili son yapısal konfigürasyon daha sonraki bütün simülasyonlarda başlangıç yapı olarak kullanılmıştır. Konum ve hızlar, *Leap-frog* algoritmasıyla Newton hareket denkleminin çözülmesi sonucunda elde edilmiştir. Uzun mesafeli elektrostatik etkileşmelerin ise *parçacık ağı Ewald* metodu (Essmann vd., 1995) yardımıyla üstesinden gelinmiştir. Kesme mesafesi 12Å dir. İstenen makroskopik şartlarda dengeye ulaşmak için 50ps sabit sayı (N), hacim (V) ve sıcaklık (T) (NVT) topluluğu simülasyonu yapılarak ve dengeleme süreci gerçekleştirilmiştir. Son olarak sistem sabit basınç-sabit sıcaklık (NPT) topluluğunda 50ns daha çalıştırılarak sabit basınçtaki mikroskopik ve makroskopik özellikler elde edilmiştir. NPT topluluğu simülasyonunda Berendsen termostatı ve Parrinello-Rahman barostatı sırasıyla 0.1 ps ve 2.0 ps zaman sabitleri alınarak kullanılmıştır.

3. SONUÇLAR

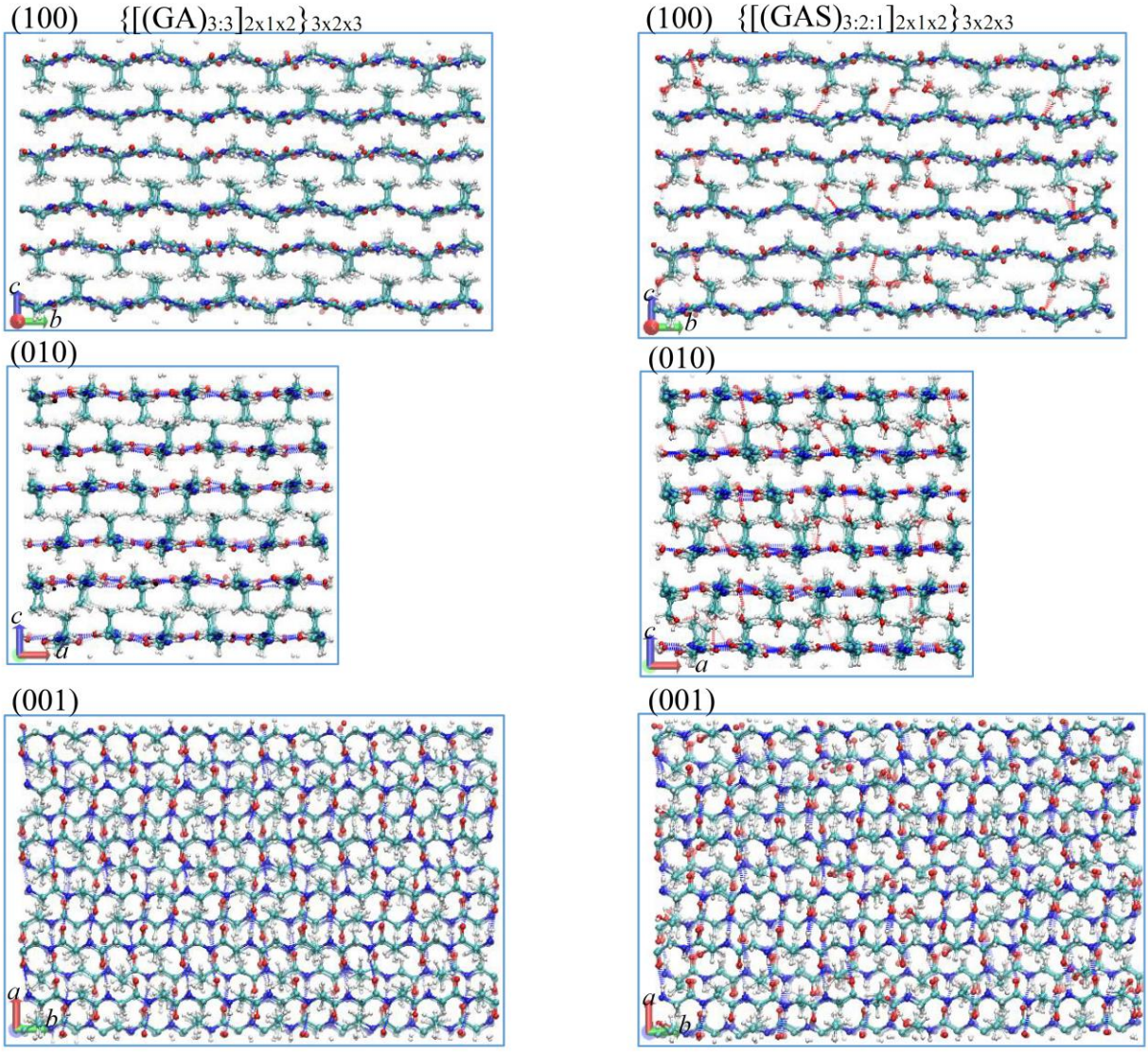
3.1 Isıl Genleşme

Bu kısım, $(GA)_{3:3}$ ve $(GAS)_{3:2:1}$ hegzapeptit modülleri ile oluşturulan $\{[(GA)_{3:3}]_{2x1x2}\}_{3x2x3}$ ve $\{[(GAS)_{3:2:1}]_{2x1x2}\}_{3x2x3}$ kristalitlerinin sabit basınçta üç farklı eksende (x,y ve z) lineer ve hacimsel genleşmesi ele alınmıştır. Enerji minimizasyon sürecinden önce ve sonra bu iki kristalitin 300K'deki birim hücre parametreleri a_0, b_0 ve c_0 Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. $[(GA)_{3:3}]_{2x1x2}$ ve $[(GAS)_{3:2:1}]_{2x1x2}$ B. mori ipek fibroin kristalit bölge birim hücre parametreleri. Enerji minimizasyonundan sonraki yüzdesel değişimler parantez içinde verilmiştir.

	a_0(Å)	b_0(Å)	c_0(Å)
Minimizasyondan önce	9.40	6.97	9.20
$[(GAS)_{3:2:1}]_{2x1x2}$	9.47 (0.74%)	7.15 (2.6%)	8.92 (3.0%)
$[(GA)_{3:3}]_{2x1x2}$	9.47 (0.74%)	7.14 (2.4%)	8.71 (5.3%)

Dengeye ulaşmış kristal yapının (100), (010), ve (001) düzlemlerinden anlık görüntüleri her iki model $\{[(GA)_{3:3}]_{2x1x2}\}_{3x2x3}$ ve $\{[(GAS)_{3:2:1}]_{2x1x2}\}_{3x2x3}$ için Şekil 7'de sunulmuştur. β-teller arasındaki hidrojen bağları mavi paralel kesik çizgilerle ve β-tabakalar arasındakiler ise kırmızı paralel kesikli çizgilerle gösterilmiştir. Bu iki model arasındaki Serin amino asiti farkının yarattığı en önemli sonuçlardan bir tanesi, tabakalar arasındaki hidrojen bağı sadece $\{[(GAS)_{3:2:1}]_{2x1x2}\}_{3x2x3}$ modelinde oluşmaktadır ve bu oluşan bağlar Şekil 7'de kırmızı kesikli çizgilerle gösterilmiştir. Bu da şu ana kadar yapılan MD simülasyon çalışmalarında sadece GA dizilişi kullanıldığı için göz ardı edilmiştir.

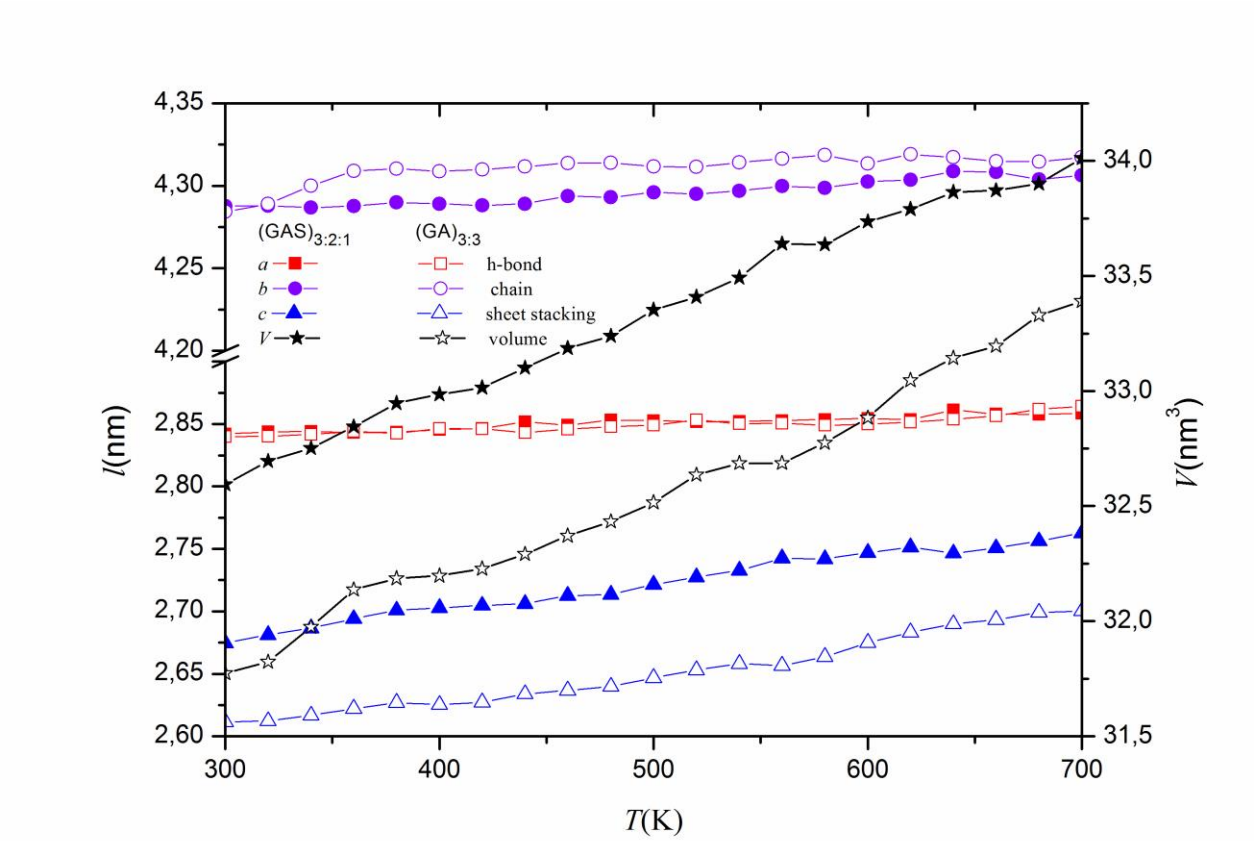


Şekil 7. (100), (010) ve (001) düzlemlerinden alınan anlık görüntüler. β-teller arasındaki hidrojen bağları mavi parallel kesik çizgilerle ve β-tabakalar arasındakile ise kırmızı paralel kesikli çizgilerle gösterilmiştir.

β-tabakalar arası mesafede, zayıf van der Waals bağları ile tutunmuş olmanın doğal bir sonucu olarak büzülme meydana gelmiştir. $[(GA)_{3:3}]_{2x1x2}$ oransal değişimi $[(GAS)_{3:2:1}]_{2x1x2}$ deki oransal değişiminin neredeyse iki katıdır. Bu da gösteriyor ki Serin rezidüsü $\{[(GAS)_{3:2:1}]_{2x1x2}\}_{3x2x3}$ kristalitinin tabakalar arası yönde büzülmesini engellemiştir. Diğer taraftan her iki model de zincir doğrultusunda özdeş olduğu için dengeleme sürecinde eşit miktarda genleşmiştir.

Oluşturulan simülasyon kutusunun üç doğrultudaki boyutlarının ve hacminin sıcaklıkla değişimi $x(T) = 3a_0$, $y(T) = 2b_0$, $z(T) = 3c_0$ ve $V(T) = xyz$ sıcaklıkla değişimi 20K aralıkla 300K ile 700K arasında Şekil 8'de verilmiştir. Sonuçlar her iki kristal modelinin de ısıl işlem

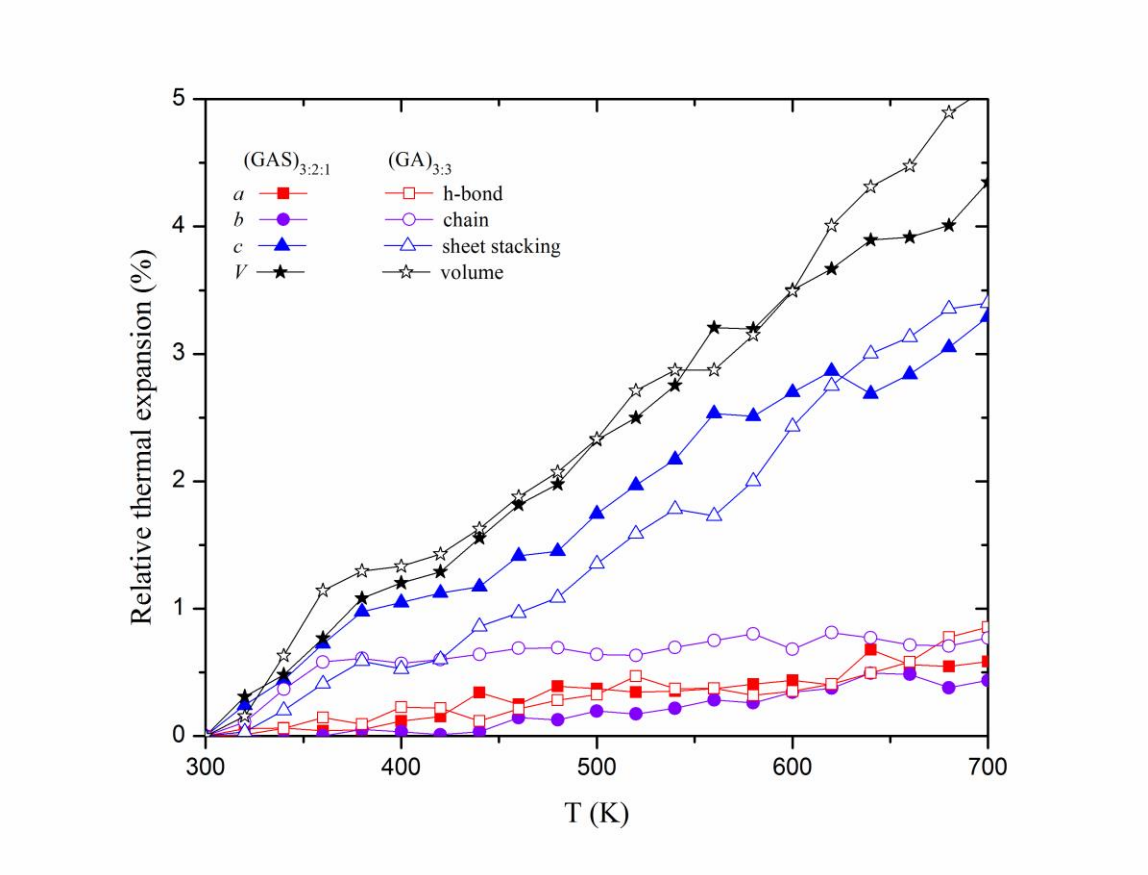
karşısında oldukça kararlı olduğunu ve beklendiği gibi genleşmenin yöne bağlı olduğunu (anizotropi) göstermektedir. Etkileşmenin türü termal genleşmenin karakterini belirlemektedir. *x* ekseni boyunca olan hidrojen bağları ve *y* ekseni boyunca olan güçlü kovalent bağlar her iki doğrultuda da termal güçlülük kazandırırken, *z* ekseni boyunca olan zayıf van der Waals bağlarından ötürü en fazla genleşme β-tabakalar arası olmuştur.



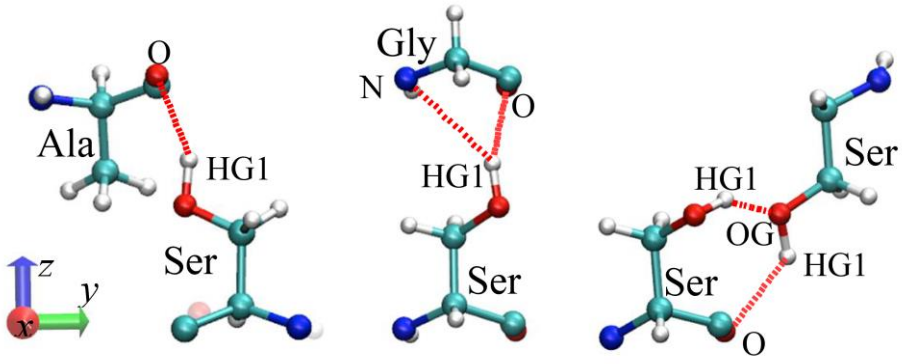
Şekil 8. Simülasyon kutusunun üç doğrultudaki boyutlarının ve hacminin sıcaklıkla değişimi $x(T) = 3a_0$, $y(T) = 2b_0$, $z(T) = 3c_0$ ve $V(T) = xyz$ $(GA)_{3:3}$ and $(GAS)_{3:2:1}$.

Bağıl lineer termal genleşme v$\Delta l/l_0$ ve bağıl hacimsel termal genleşme $\Delta V/V_0$ yüzdesel olarak Şekil 9'da sunulmuştur. Yüzdesel genleşmeler, daha ayrıntılı olarak göstermiştir ki serinin olmadığı $(GA)_{3:3}$ hegzapeptitinden oluşturulan kristalitler 300K'den 380K'e genleşmede hızlı bir artış meydana gelmiştir. $\{[(GA)_{3:3}]_{2x1x2}\}_{3x2x3}$ ve $\{[(GAS)_{3:2:1}]_{2x1x2}\}_{3x2x3}$ model kristalitleri arasındaki tek fark Serin rezidüsü olduğuna göre düşük sıcaklıktaki bu pikin sebebi kesinlikle serinden kaynaklandığını ortaya koymaktadır. Bu sonuçlar serinin tabakalar arasında yaptığı hidrojen bağları (kırmızı paralel kesik çizgiler) $\{[(GAS)_{3:2:1}]_{2x1x2}\}_{3x2x3}$ kristalitini düşük sıcaklıkta ısıl olarak

daha güçlü yaptığını göstermektedir. β-tabakalar arasında serin sebebiyle oluşan hidrojen bağı çeşitleri şunlardır (Şekil 10) Ser-Ser (HG1-OG ve HG1-O), Ser-Ala (HG1-O), Ser-Gly (HG1-O ve HG1-N).

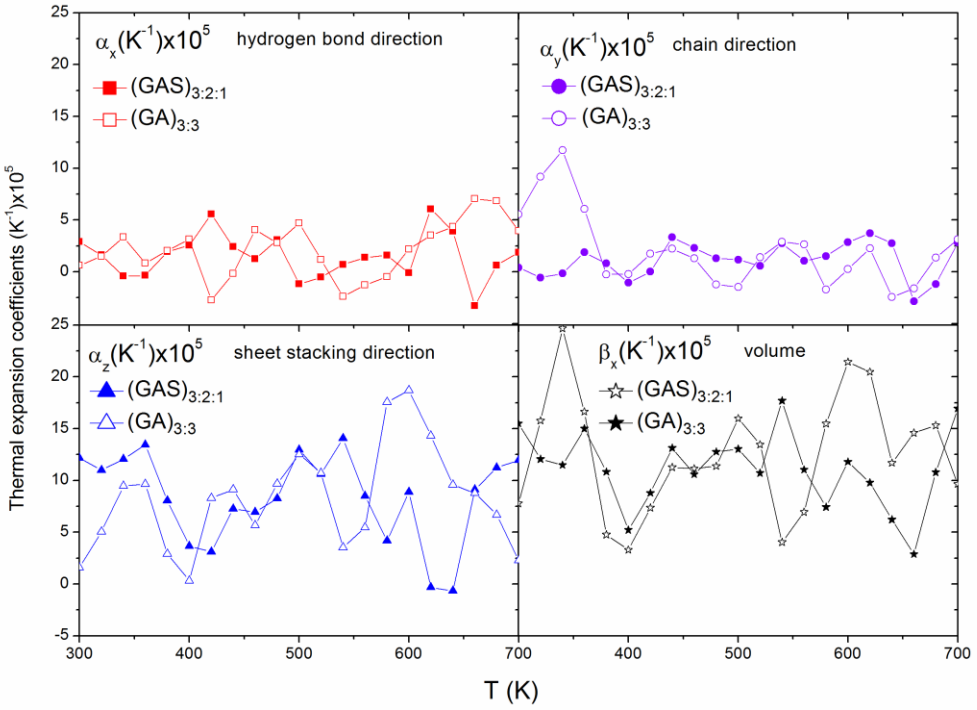


Şekil 9. $\{[(GA)_{3:3}]_{2x1x2}\}_{3x2x3}$ ve $\{[(GAS)_{3:2:1}]_{2x1x2}\}_{3x2x3}$ model kristalitlerinin yüzdesel bağıl lineer termal genleşme v$\Delta l/l_0$ ve bağıl hacimsel termal genleşme $\Delta V/V_0$.



Şekil 10. β-tabakalar arasında serine sebebiyle oluşan hidrojen bağı çeşitleri: Ser-Ser (HG1-OG ve HG1-O), Ser-Ala (HG1-O), Ser-Gly (HG1-O ve HG1-N).

Lineer genleşme katsayılarının ve hacimsel genleşme katsayısının sıcaklıkla değişimi sırasıyla $\alpha_i(T) = l_0^{-1}(dl/dT)$ $(i = x, y, z)$ ve $\beta = V_0^{-1}(dV/dT)$ denklemleriyle hesaplanmış ve Şekil 11'de sunulmuştur. Şekil 9'dan ortalama alarak ve lineer fit yaparak hesaplanan genleşme katsayıları literatürde bulunan bazı değerlerle Tablo 3'de karşılaştırılmıştır. En büyük genleşme katsayısı serinin olmadığı $\{[(GA)_{3:3}]_{2x1x2}\}_{3x2x3}$ kristalinde 300K-380K arasında zincir doğrultusunda $\alpha_y = 10.3\text{x}10^{-5}\ (\text{K}^{-1})$ olarak hesaplanmıştır. En düşük genleşme katsayısı $\alpha_y = 0.7\text{x}10^{-5}\ (\text{K}^{-1})$ ise 380K'den sonra yine bu kristalde ve yine zincir doğrultusunda bulunmuştur. Serin içeren model tabakalar arası genleşme katsayısının oldukça yüksek olmasının sebebi artan sıcaklıkla birlikte serinin yan zincirinin yaptığı burulma ve titreşimlerin genliğinin artmasıdır.



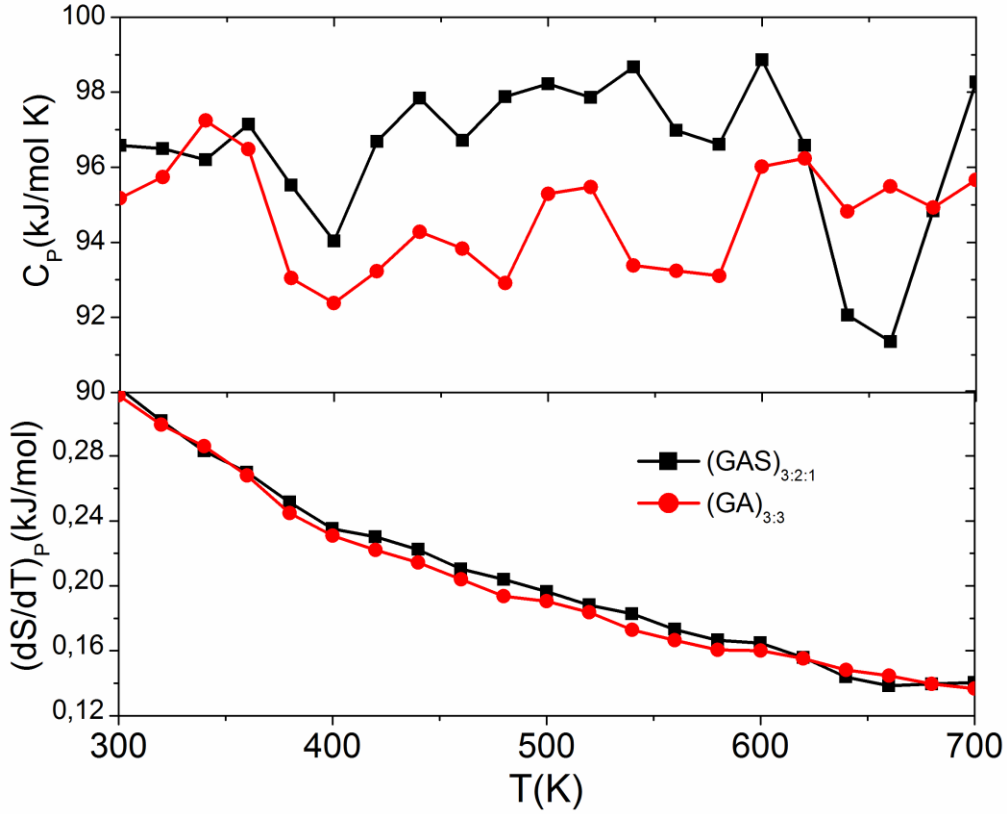
Şekil 11. Lineer genleşme katsayılarının ve hacimsel genleşme katsayısının sıcaklıkla değişimi.

Tablo 3. $\{[(GA)_{3:3}]_{2x1x2}\}_{3x2x3}$ ve $\{[(GAS)_{3:2:1}]_{2x1x2}\}_{3x2x3}$ kristallerinin lineer ve hacimsel genleşme katsayılarının ortalamasını alarak ve lineer fit yaparak hesaplanan genleşme katsayıları. Deneysel sonuçlar örümcek ipeğinin β-tabaka kristalinin 298K-416K sıcaklık aralığında x-ışını saçılması (BSS) (Glišović ve Salditi, 2007), ipek fibroinin α formu (ASF), poly(γ-methyl D-glutamate (PMDG) ve poly(L-alanine) (PLA) β formu (Nagura ve Ishikawa, 1980).

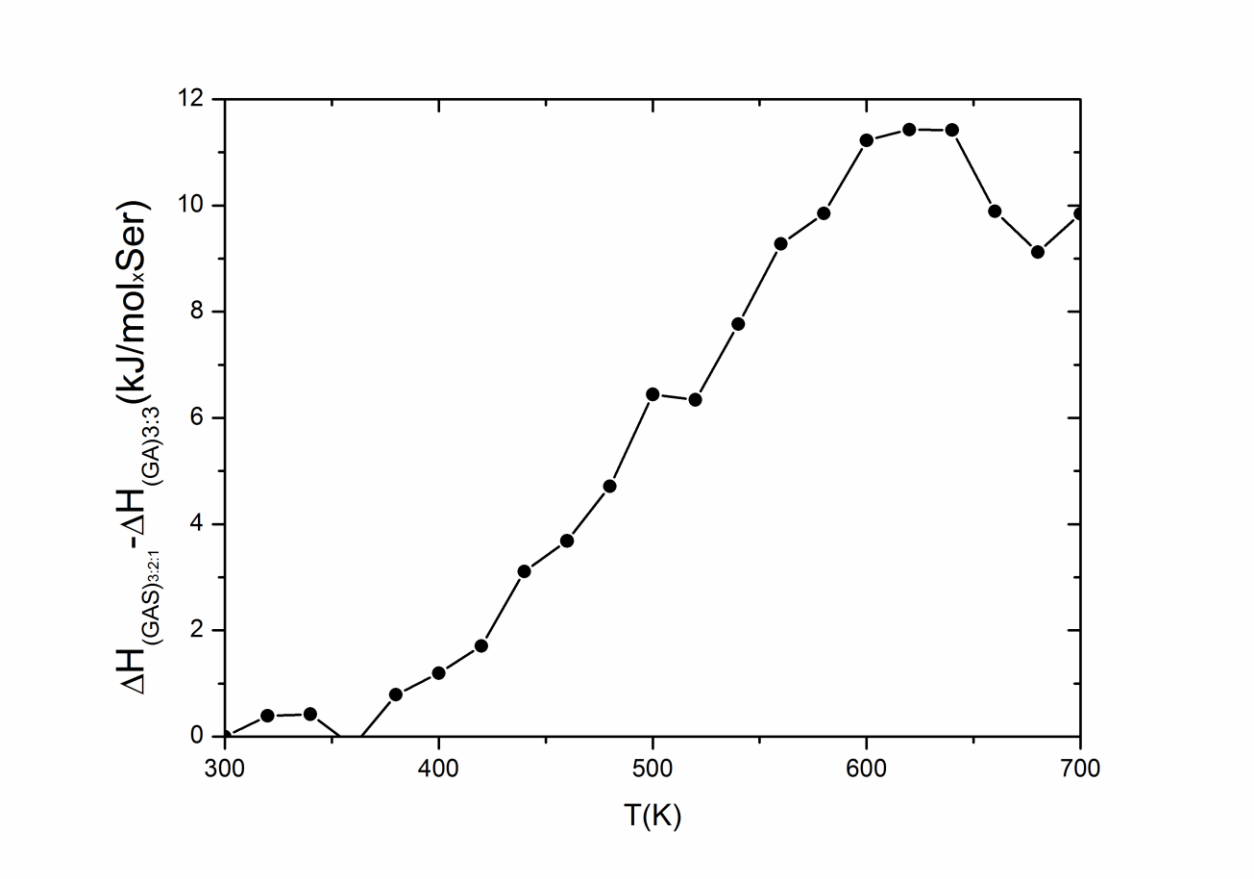
Exp.Coeff. $(K^{-1})10^5$	$\{[(GAS)_{3:2:1}]_{2x1x2}\}_{3x2x3}$		$\{[(GA)_{3:3}]_{2x1x2}\}_{3x2x3}$		Experiment			
	Linear fit	average	Linear fit	average	BSS	ASF	PMDG	PLA
α_x	1.57	1.40	1.34 1.87	1.21	3.50	4.20	5.20	3.50
α_y	1.17	1.14	$10.3^{(300\text{-}360)}$ $0.70^{(380\text{-}600)}$	2.51	-	-	-	-
α_z	8.85	9.08	7.84		9.49	9.20		
	$12.6^{(300\text{-}380)}$		$7.96^{(300\text{-}380)}$	8.14			-	-
	$9.31^{(400\text{-}600)}$		$9.33^{(400\text{-}600)}$					
β	11.8	11.7	11.3	12.0	-	-	-	-

3.2 Sabit basınçta ısı kapasitesi C_P and entalpi değişimi.

Termal kararlılığı daha ayrıntılı inceleyebilmek için sabit basınçta enerjinin sıcaklığa göre türevinden elde edilen ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi de $C_P(T) = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P$ bağıntısından hesaplandı ve sonuçlar Şekil 12'de sunuldu. Ayrıca Şekil 12'nin ikinci kısmında entropi değişim miktarının da sıcaklıkla ilişkisi $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T}$ eşitliğinden hesaplanarak verilmiştir. 400K civarında C_P'de görülen ani düşüş 2. mertebeden bir faz geçişi olan camsı geçişi işaret eder gibi dursa da entropi değişiminin sıcaklıkla sürekli azalması bu ihtimali ortadan kaldırmıştır. Ayrıca bu ani değişim yüzdesel olarak yapıdaki ısıl dalgalanmalardan dolayı olabileceği akla daha yatkındır. Termofiziksel özelliklere son olarak iki model arasındaki entalpi değişim farkı [$\Delta H_{(GAS)_{3:2:1}} - \Delta H_{(GA)_{3:3}}$] hesaplanmıştır (Şekil 13). Bu hesap iki model arasındaki enerji açısından farkı açıkça ortaya koymaktadır. Enerji açısından iki model arasında 380K'e kadar hemen hemen bir fark yoktur. Bu da 380K'e kadar yan zincirlerin değil ana zincirin baskın olduğunu, 380K'den bozulma aşamasına kadar olan düzenli artış ise artık serin gibi zengin yan gruba sahip amino asitlerin daha baskın olacağını göstermektedir.



Şekil 12. Sıcaklığın fonksiyonu olarak sabit basınçtaki ısı kapasitesi $C_P(T)$ ve entropi değişim hızı $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T}$.

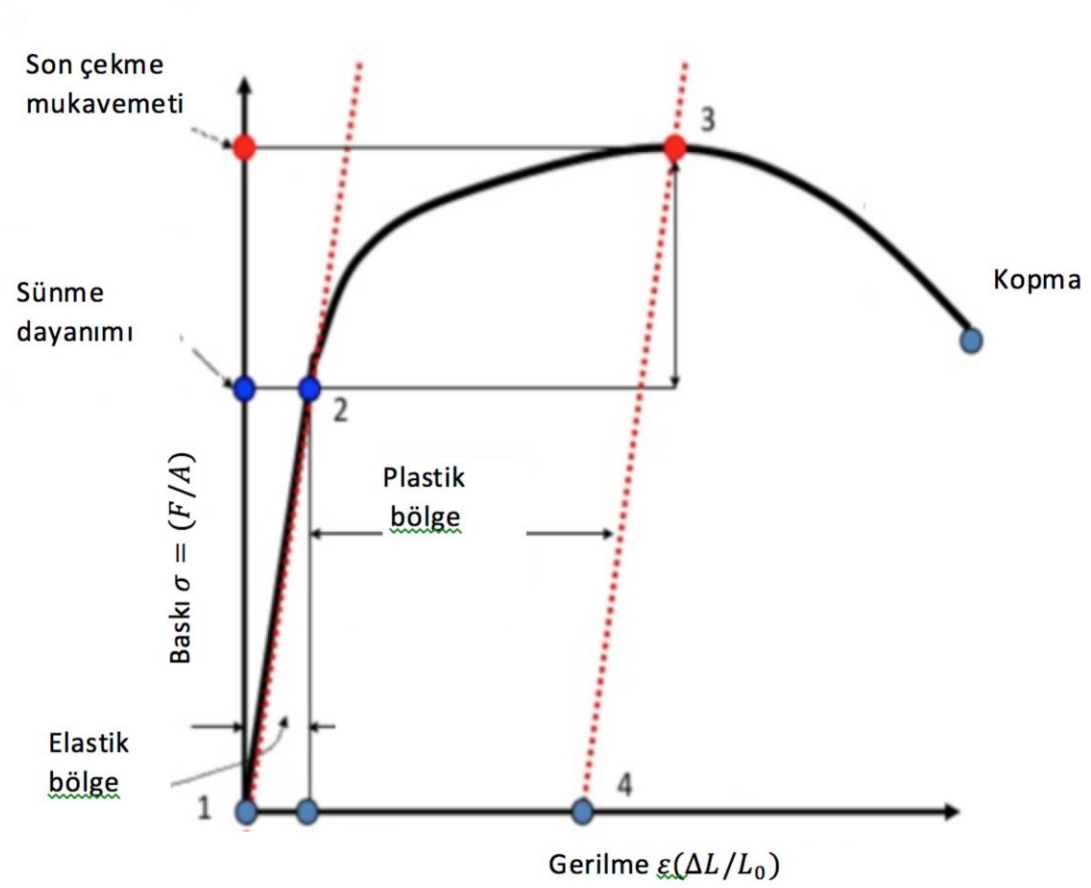


Şekil 13. İki kristalit $\{[(GA)_{3:3}]_{2x1x2}\}_{3x2x3}$ ve $\{[(GAS)_{3:2:1}]_{2x1x2}\}_{3x2x3}$ arasındaki bir serin rezidüsü başına entalpi değişim farkı $[\Delta H_{(GAS)_{3:2:1}} - \Delta H_{(GA)_{3:3}}]$.

3.3 Termomekaniksel özellikler

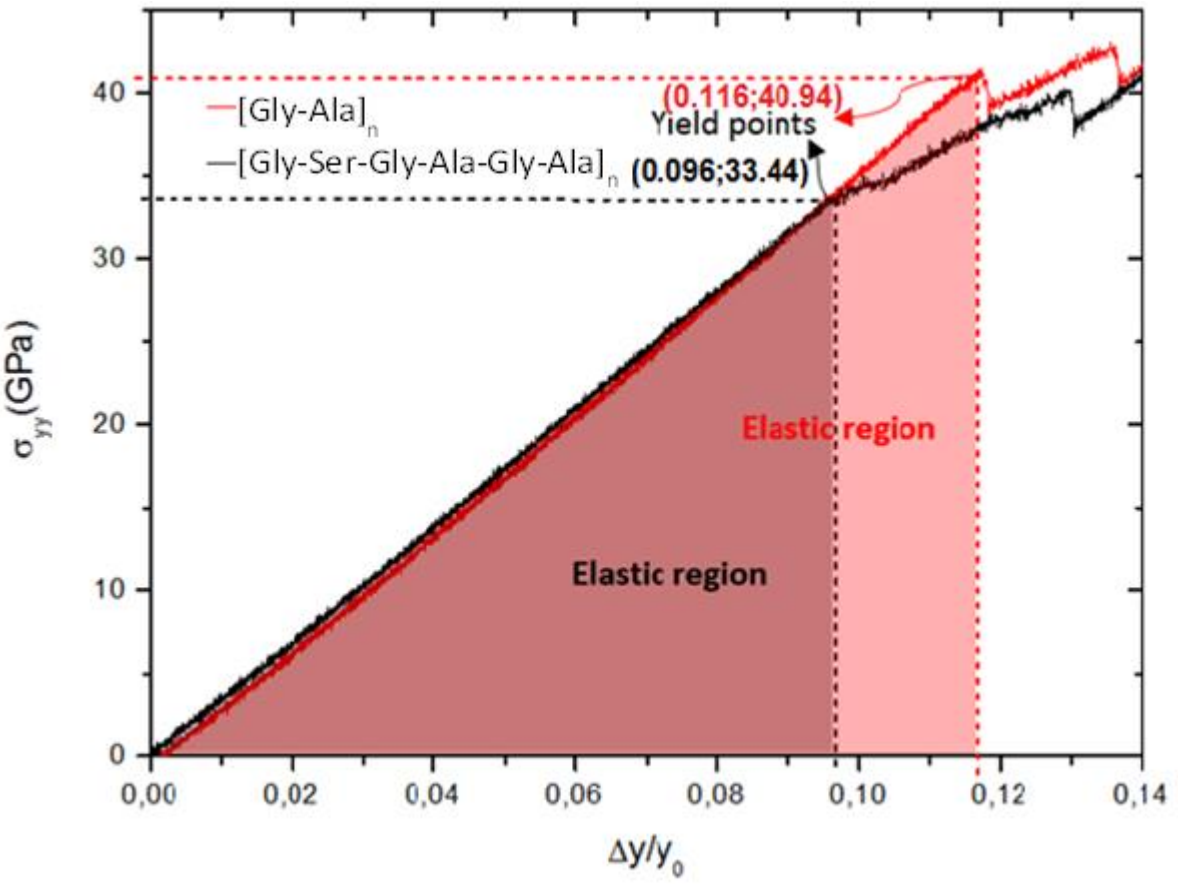
3.3.1 Çekme-gerilme davranışı

Yük altındaki uygulamaları söz konusu olduğu zaman ipek fiberin baskı-gerilme (stress-strain) davranışı özel olarak ilgilenilmesi gereken bir konudur. Şekil 14'de sıradan bir baskı-gerilme eğrisi verilmektedir. Son çekme mukavemeti (ultimate strength) malzemenin dayanabileceği en büyük baskı veya germedir (kopma germesi). Sünme dayanımı (yield strength) baskı kaldırıldığında malzemenin tekrar eski haline dönebileceği maksimum baskıdır. Elastiklik modülü elastik bölgenin eğiminden bulunurken malzemenin kopmadan absorblayabileceği toplam enerji olan dayanımı (toughness) baskı-gerilme eğrisi altındaki toplam alandır.



Şekil 14. Baskı-gerilme genel özellikleri.

Kristalitin *y*-ekseni doğrultusunda atomlar kovalent olarak bağlı olduklarından yer değiştirmeleri oldukça güçtür. Şekil 15'de *y*-ekseni (zincir yönü) boyunca 300K'de 0.02(nm/ps) hızla çekme uygulanarak deforme edilen $\{[(GA)_{3:3}]_{2x1x2}\}_{3x2x3}$ ve $\{[(GAS)_{3:2:1}]_{2x1x2}\}_{3x2x3}$ kristalitlerinin baskı-gerilme davranışı verilmektedir. Her iki modelin de sünme baskısı, sünme gerilmesi, Young modülü ve dayanımı baskı-gerilme eğrisinden elde edilerek kıyaslanmıştır. Sonuçlar Tablo 4'de sunulmuştur. Sünme noktasından sonra $\{[(GA)_{3:3}]_{2x1x2}\}_{3x2x3}$ modeli yan zincirlerin de etkisiyle seramik gibi kırılgan bir malzeme gibi davranarak konformasyonal bir değişim gösterirken $\{[(GAS)_{3:2:1}]_{2x1x2}\}_{3x2x3}$ modeli önce yavaş bir konformasyonal değişim sonrasında yan zincirlerin yardımıyla kırılgan bir davranış sergilemektedir.



Şekil 15. *y*-ekseni (zincir boyunca) boyunca 300K'de 0.02(nm/ps) hızla çekme uygulanarak deforme edilen $\{[(GA)_{3:3}]_{2x1x2}\}_{3x2x3}$ ve $\{[(GAS)_{3:2:1}]_{2x1x2}\}_{3x2x3}$ kristalitlerinin baskı-gerilme davranışı.

Tablo 4. $\{[(GA)_{3:3}]_{2x1x2}\}_{3x2x3}$ ve $\{[(GAS)_{3:2:1}]_{2x1x2}\}_{3x2x3}$ kristalitlerinin 300K sıcaklığında zincir yönünde baskı-gerilme eğrisinden elde edilen sünme baskısı (yield stress), sünme gerilmesi (yiels strain), Young modülü ve dayanımı (toughness).

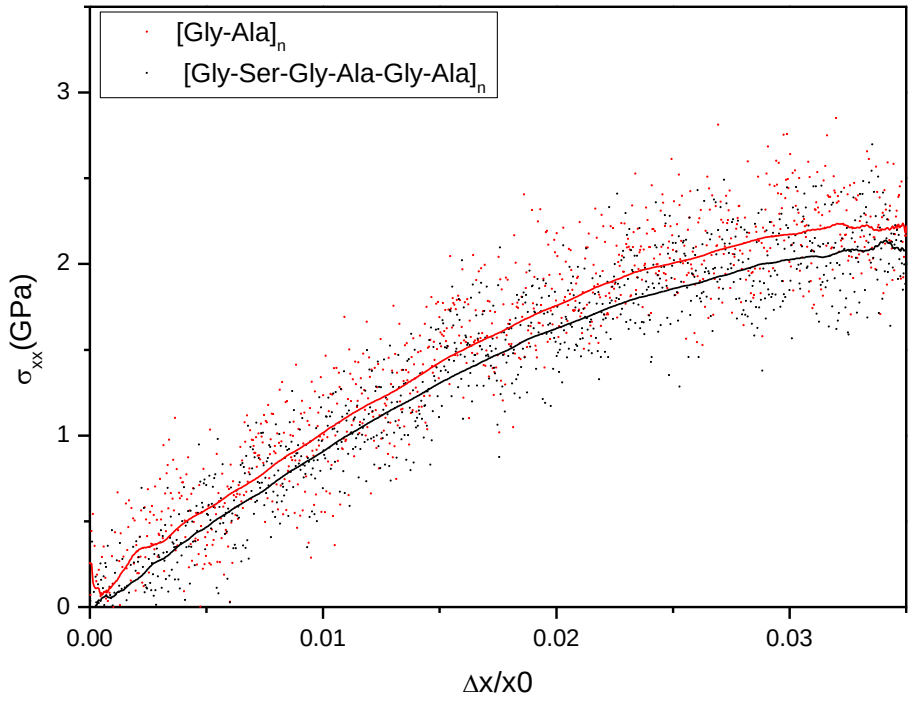
MODEL	SÜNME GERİLMESİ (%)	SÜNME BASKISI (GPa)	YOUNG MODÜLÜ (GPa)	DAYANIM $x10^{9}$ (Jm^{-3})
$(GAS)_{3:2:1}$	9.6	33.44	352	1.57
$(GA)_{3:3}$	11.6	40.94	354	2.3

Kristalitin, tabakalar içi yönü yani x-ekseni doğrultusunda atomlar hidrojen bağı ile bağlı olduklarından yer değiştirmeleri y-ekseni yönüne nazaran daha gevşektir. Şekil 16'da x-ekseni (tabakalar içi) boyunca 300K'de 0.02(nm/ps) hızla çekme uygulanarak deforme edilen $\{[(GA)_{3:3}]_{2x1x2}\}_{3x2x3}$ ve $\{[(GAS)_{3:2:1}]_{2x1x2}\}_{3x2x3}$ kristalitlerinin baskı-gerilme davranışı verilmektedir.

Her iki modelin de sünme baskısı, sünme gerilmesi, Young modülü ve dayanımı baskı-gerilme eğrisinden elde edilerek kıyaslanmıştır. Sonuçlar Tablo 5'de sunulmuştur.

Aynı şekilde, Şekil 17'da z-ekseni (tabakalar arası yön) boyunca zayıf van der Waals kuvveti bulunmaktadır. 300K'de 0.02(nm/ps) hızla çekme uygulanarak deforme edilen $\{[(GA)_{3:3}]_{2x1x2}\}_{3x2x3}$ ve $\{[(GAS)_{3:2:1}]_{2x1x2}\}_{3x2x3}$ kristalitlerinin baskı-gerilme davranışı verilmektedir. Her iki modelin de sünme baskısı, sünme gerilmesi, Young modülü ve dayanımı baskı-gerilme eğrisinden elde edilerek kıyaslanmıştır. Sonuçlar Tablo 6'de sunulmuştur.

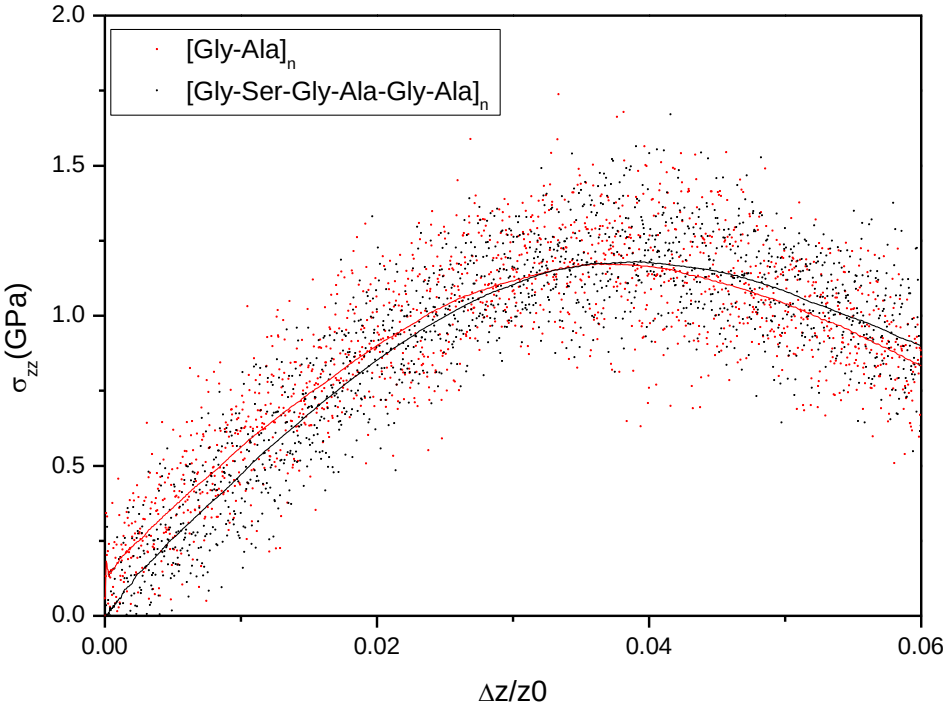
Baskı-gerilme eğrilerinden görüldüğü gibi, zincir yönünde bir lineerlik görülürken tabakalar arası ve tabaka içi baskı gerilme eğrileri noktalarında dalgalanmalar bulunmaktadır. Bunun sebebi, zincir yönünde kuvvetli kovalent bağlar varken, tabakalar arasında her iki model içinde zayıf van der Waals kuvveti ve $[Gly\text{-}Ser\text{-}Gly\text{-}Ala\text{-}Gly\text{-}Ala]_n$ modelinde ek olarak zayıf Hidrojen bağı bulunmaktadır. Aynı zamanda tabaka içi yönünde de her iki modelde sadece zayıf Hidrojen bağı bulunmaktadır.



Şekil 16. x-ekseni (tabaka içi) boyunca 300K'de 0.02(nm/ps) hızla çekme uygulanarak deforme edilen $\{[(GA)_{3:3}]_{2x1x2}\}_{3x2x3}$ ve $\{[(GAS)_{3:2:1}]_{2x1x2}\}_{3x2x3}$ kristalitlerinin baskı-gerilme davranışı.

Tablo 5. $\{[(GA)_{3:3}]_{2x1x2}\}_{3x2x3}$ ve $\{[(GAS)_{3:2:1}]_{2x1x2}\}_{3x2x3}$ kristalitlerinin 300K sıcaklığında tabaka içi boyunca baskı-gerilme eğrisinden elde edilen sünme baskısı (yield stress), sünme gerilmesi (yiels strain), Young modülü ve dayanımı (toughness).

MODEL	SÜNME GERİLMESİ (%)	SÜNME BASKISI (GPa)	YOUNG MODÜLÜ (GPa)	DAYANIM $x10^{6}$ (Jm^{-3})
$(GAS)_{3:2:1}$	1.97	1.604	81.42	1.17
$(GA)_{3:3}$	1.71	1.58	92.39	1.52



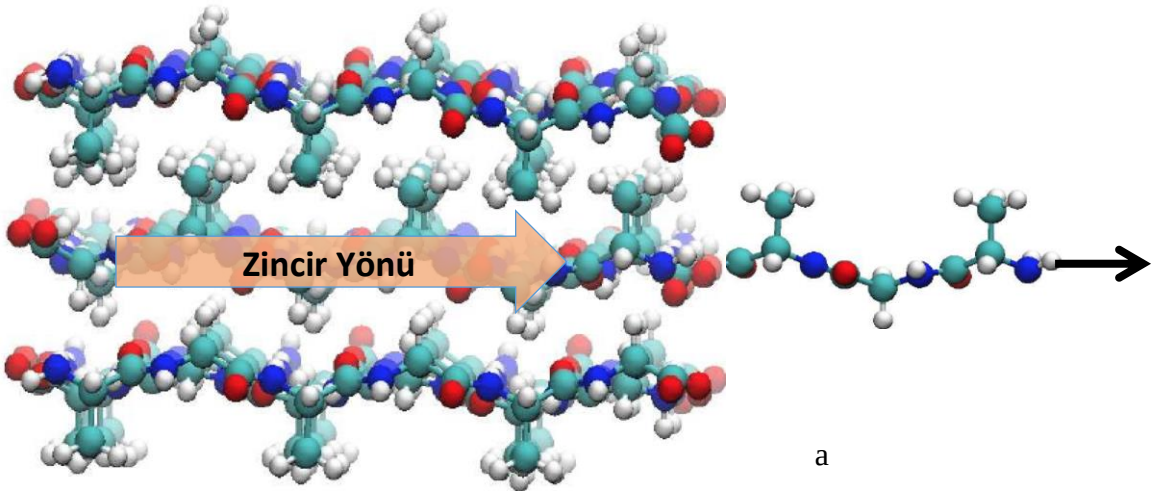
Şekil 17. z-ekseni (tabakalar arası) boyunca 300K'de 0.02(nm/ps) hızla çekme uygulanarak deforme edilen $\{[(GA)_{3:3}]_{2x1x2}\}_{3x2x3}$ ve $\{[(GAS)_{3:2:1}]_{2x1x2}\}_{3x2x3}$ kristalitlerinin baskı-gerilme davranışı.

Tablo 6. $\{[(GA)_{3:3}]_{2x1x2}\}_{3x2x3}$ ve $\{[(GAS)_{3:2:1}]_{2x1x2}\}_{3x2x3}$ kristalitlerinin 300K sıcaklığında tabakalar arası boyunca baskı-gerilme eğrisinden elde edilen sünme baskısı (yield stress), sünme gerilmesi (yiels strain), Young modülü ve dayanımı (toughness).

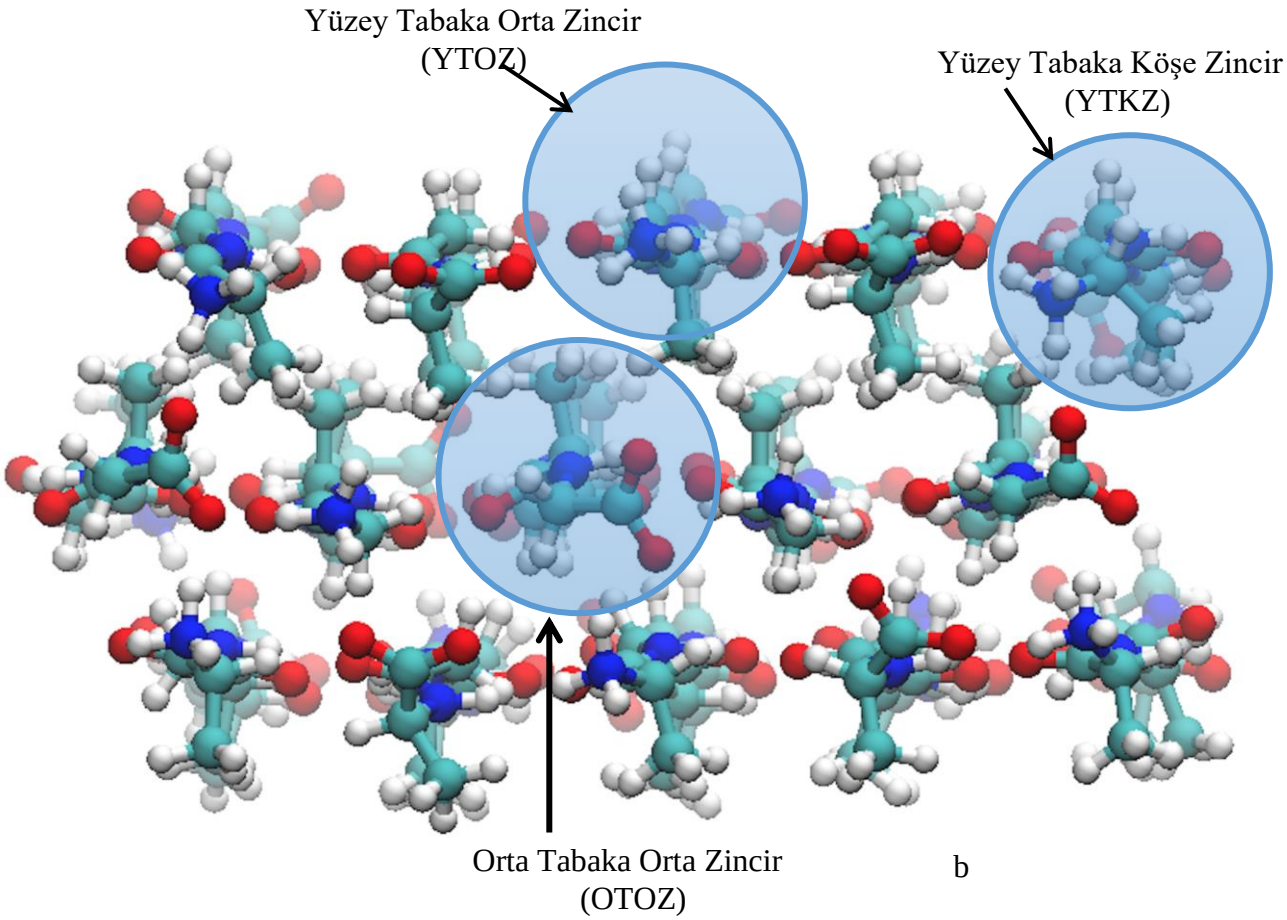
MODEL	SÜNME GERİLMESİ (%)	SÜNME BASKISI (GPa)	YOUNG MODÜLÜ (GPa)	DAYANIM $x10^{6}$ (Jm^{-3})
$(GAS)_{3:2:1}$	1.82	0.81	42.53	7.84
$(GA)_{3:3}$	1.05	0.59	43.27	3.89

3.3.2 Mekanik zincir çekme testi

Mekanik özelliklerin bu aşamasında β-tabaka kristalitleri oluşturan zincirler, zincir doğrultusunda teker teker yönlendirilmiş moleküler dinamik (steered molecular dynamics) simülasyon tekniği ile vakumda ve su içerisinde çekilerek mekanik çekme testi uygulanmıştır. Kristal 6.0 x 6.5 x 12.0 nm^3 boyutlarında bir kutu içine yerleştirilmiş ve 10ns dengeye ulaştırma süreci uygulanmıştır. Dengeye ulaşmış olan yapı mekanik testin başlangıç konfigürasyonu olarak alınıp periyodik sınır koşulları altında 300K'de ve sabit sıcaklık-sabit basınç (NPT) topluluğunda 0.001 ps zaman adım aralığı için hesaplamalar yapılmıştır. Şekil 18'de gösterildiği gibi, üç farklı bölgeden zincir çekme testi uygulanmıştır: yüzey tabaka orta zincir (YTOZ), yüzey tabaka köşe zincir (YTKZ) ve orta tabaka orta zincir (OTOZ). Terminal rezidülere zincir doğrultusunda yay çekme kuvveti uygulayarak hedef zincir çekilirken kristalin geri kalanı sabit tutulur. Her zincir 0.5nm/ns hızla ve 830N/nm yay sabitine sahip olacak şekilde çekilmiştir.



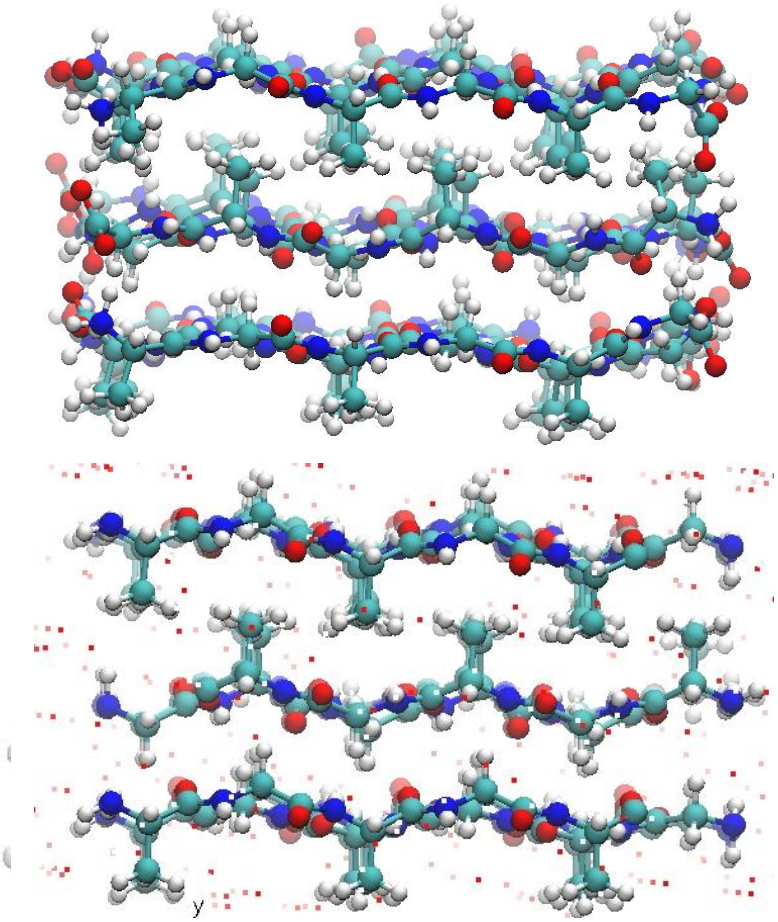
a

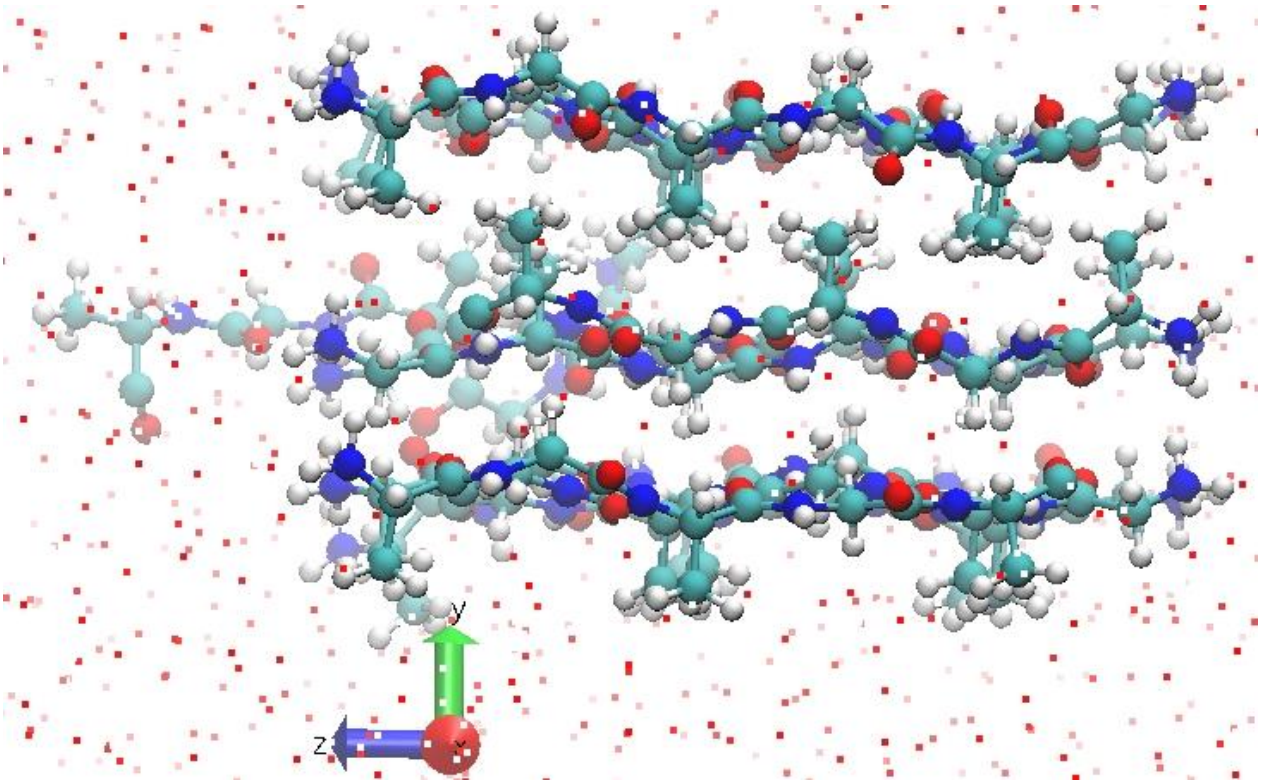


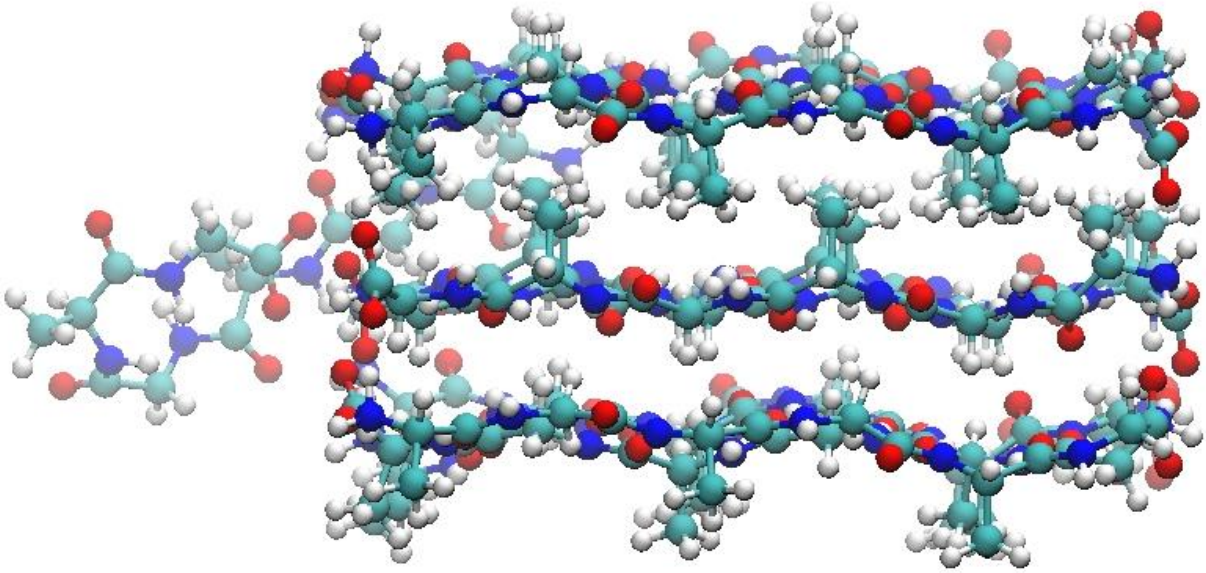
b

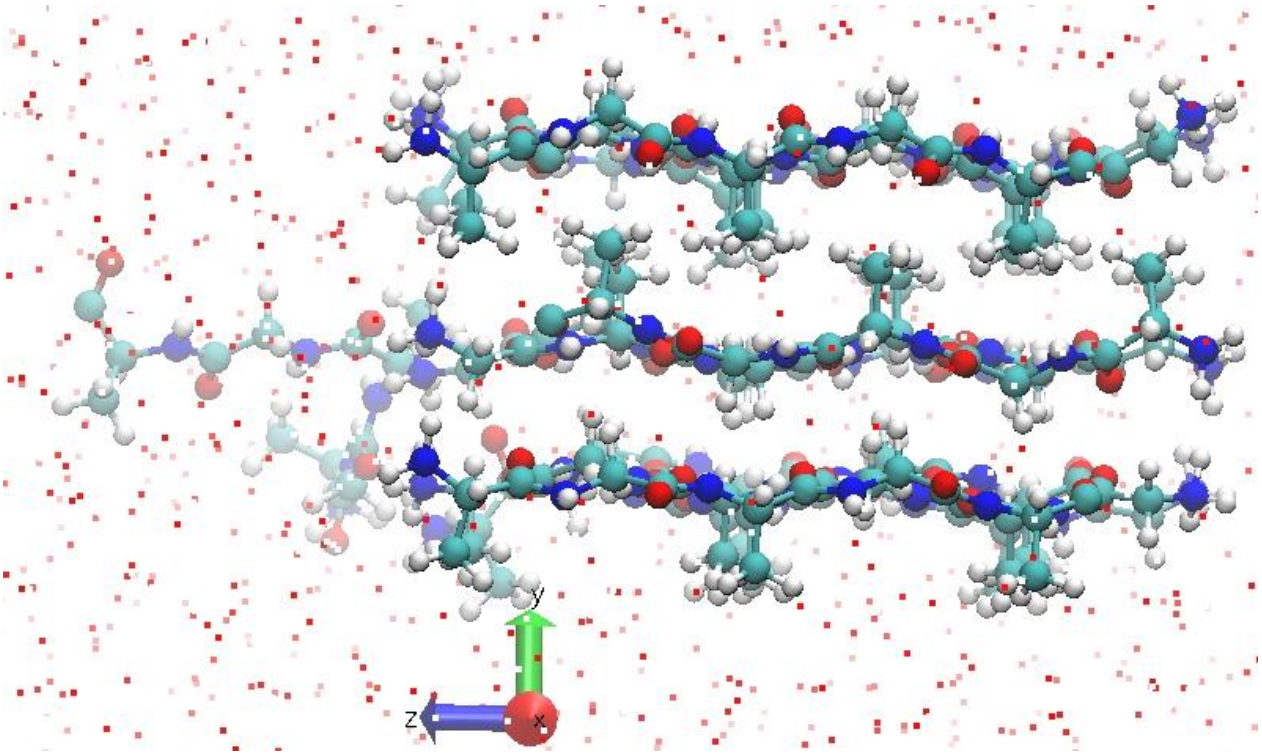
Şekil 18. a) Mekanik çekme testi uygulanan zincir doğrultusu b) Mekanik çekme testi uygulanan üç farklı zincir doğrultusu: Yüzey Tabaka Orta Zincir (YTOZ), Yüzey Tabaka Köşe Zincir (YTKZ) ve Orta Tabaka Orta Zincir (OTOZ)

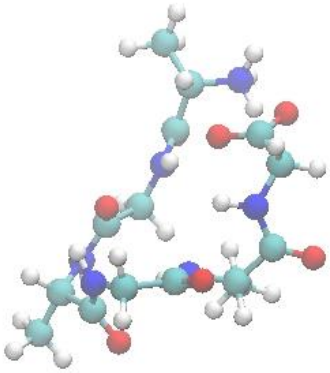
Orta tabaka orta zincire uygulanan tek zincir çekme simülasyonunun dört farklı zamanlarda alınan anlık görüntüleri Şekil 19'da verilmiştir. Çekme işlemi önce vakumda sonra kutunun tamamı su doldurularak uygulanmıştır. Şekil 20'de, bu görüntülere karşılık gelen Kuvvet-Yer değiştirme eğrisi sunulmuştur. İlk pikten sonra yer değiştirme artarken kuvvetin ani düşmesi β-tabaka kristalitlerin kırılgan yapısından kaynaklanmaktadır. Yapısal olarak, ipek fibroin hidrofobik kristalitler ve hidrofilik amorf bölgeler içerir. Simülasyon sonuçları suyun mekanik özelliklere önemli etkisinin olduğunu gösteriyor. Vakum içinde bulunan kristalitlerin su içindekilere göre mekanik olarak daha kararlı olduğunu işaret etmektedir. Bu su moleküllerinin hidrojen bağlarının etkisini zayıflatarak zincirlerin dayanıklılığını azaltmaktadır.

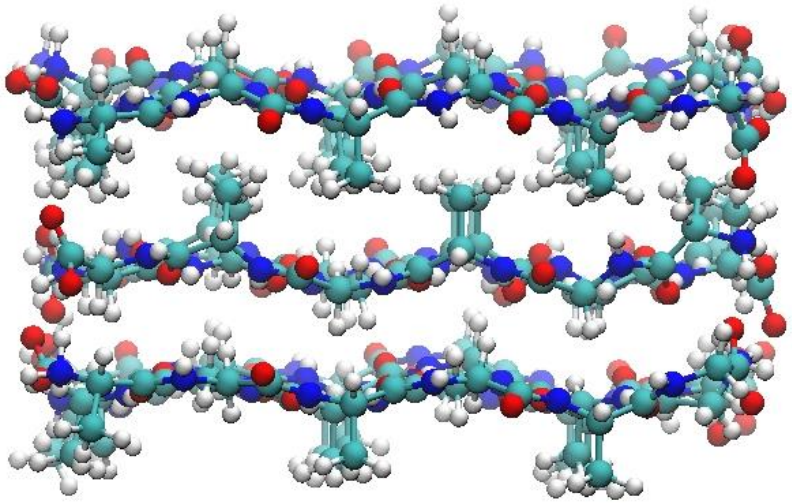


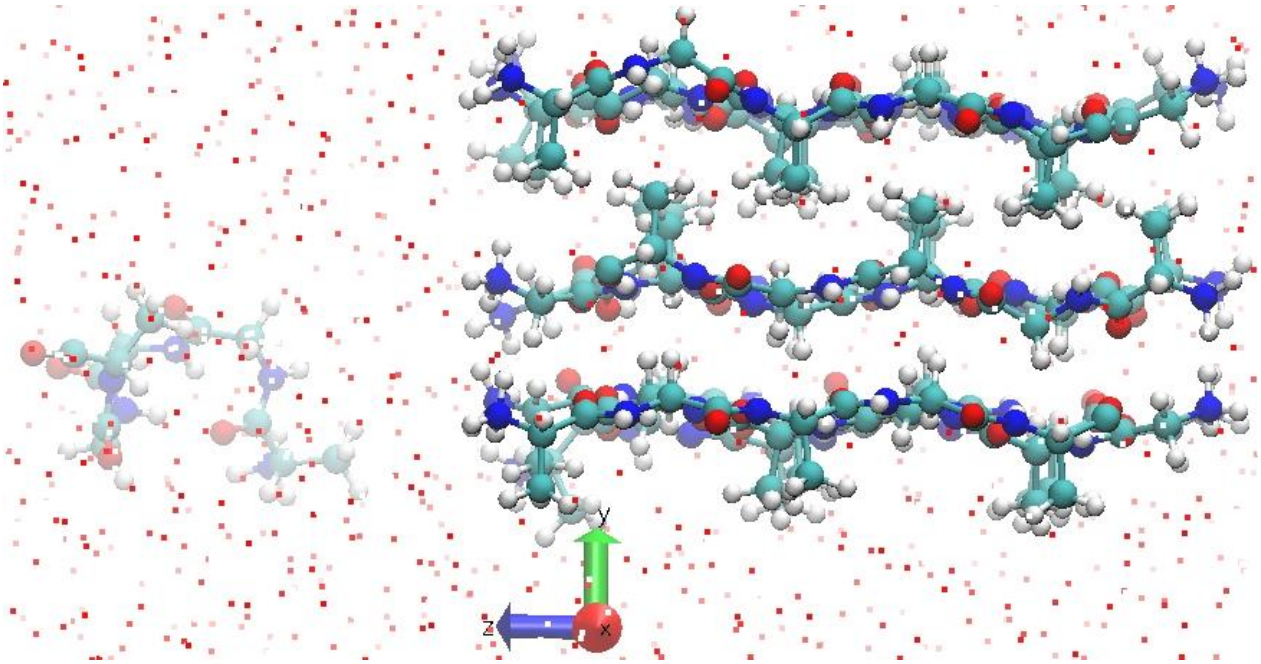

y
z
x



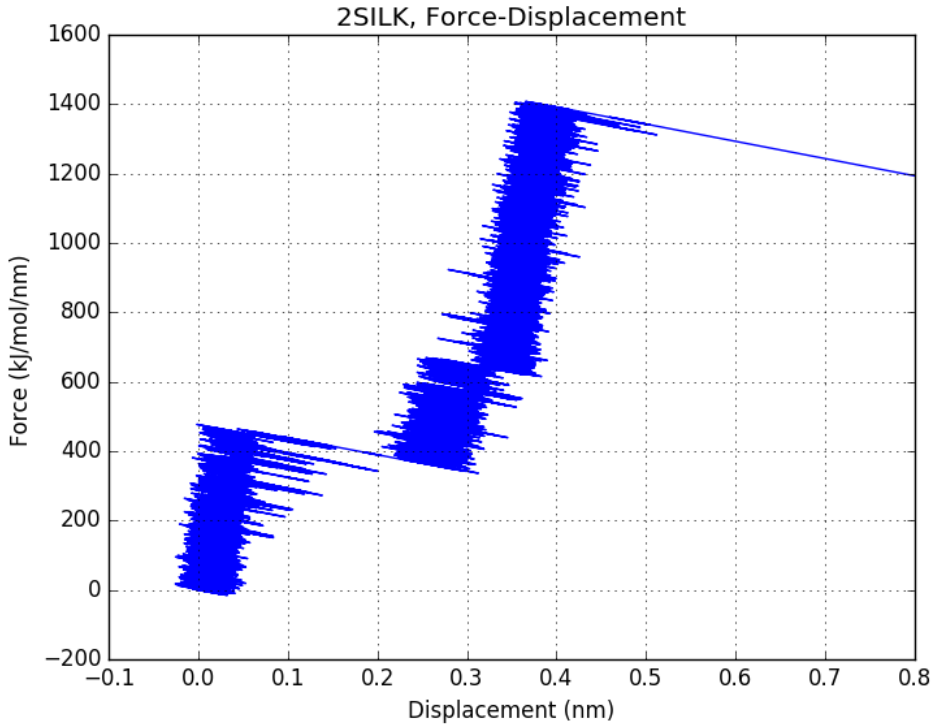

y
z
x

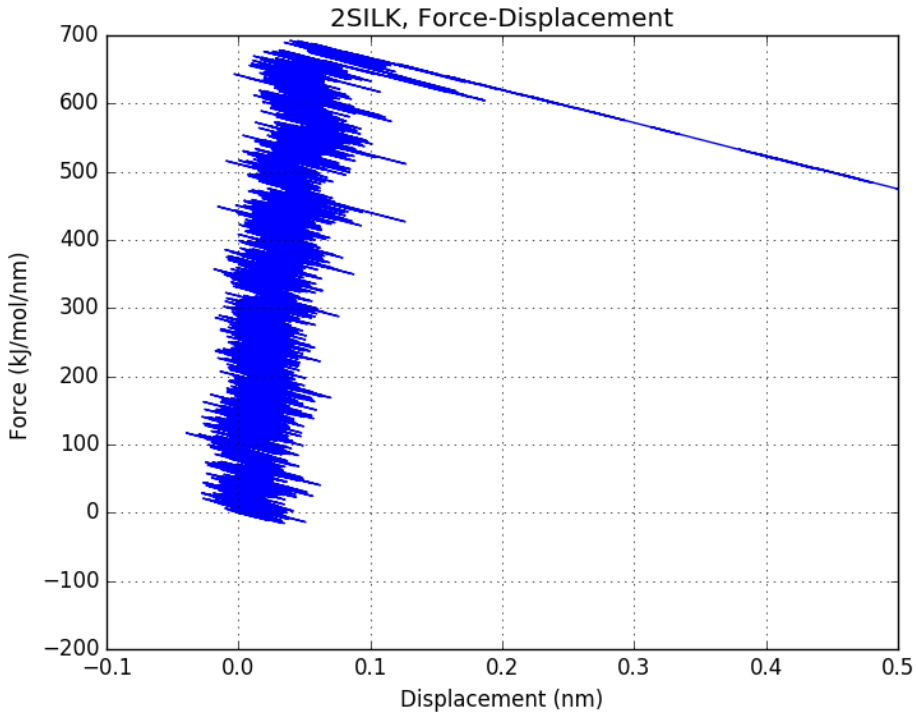






Şekil 19. B.mori ipek fibroin kristalitinin farklı bölgelerinden uygulanan β-zinciri çekme testine ait dört farklı temsili anlık görüntüler: a) vakumda ve b) 100% su içinde.





Şekil 20. B. mori ipek fibroin kristalitinin farklı bölgelerinden uygulanan β-zinciri çekme testine ait (OTOZ) için kuvvet-yerdeğiştirme eğrisi: a) vakumda ve b) 100% su içinde.

Bu proje kapsamında yapılan bir uluslararası sözlü bildiri 2017 yılında “Turkish Physical Society 33rd International Physics Congress”’de sunulmuş ve Ek 1’de verilmiştir. Proje asistanı olarak çalışan Cem Uğuz yüksek lisans tezini “Bombyx Mori İpek Böceği İpeğinin Kristalit Biriminin Mekaniksel Özelliklerinin Simülasyonu“ ismiyle tamamlamıştır. Tezin kapak sayfası ve özeti Ek 2’de verilmiştir. Termofiziksel özellikler ile ilgili makale dergiye yollanmış cevap beklenmektedir. Termomekanik özellikler ile ilgili makale de yazım aşamasındadır.

Kaynakça

Agarwal, N.; Hoagland, D.A.; Farris, R.J. 1997, “Effect of Moisture Absorption on the Thermal Properties of Bombyx mori Silk Fibroin Films”, J. Applied Polymer Sci., 63, 401–410.

Ahumada, O.; Cocca, M.; Gentile, G.; Martuscelli, E. 2004, “Uniaxial Tensile Properties of Yarns: Effects of Moisture Level on the Shape of Stress-Strain Curves”, Text. Res. J., 74, 1001-1006.

Aksakal, B.; Tsobkallo, E.; Darvish, D. 2009, “Mechanical Properties of Bombyx mori Silk Yarns Studied with Tensile Testing Method”, J. Appl. Polym. Sci., 113, 2514-2523.

Altman, G.H.; Diaz, F.; Jakuba, C.; Calabro, T.; Horan, R.L.; Chen, J.; Lu, H.; Richmond, J.; Kaplan, D.L. 2003, “Silk-based biomaterials”, Biomaterials, 24, 401–416.

Asakura, T.; Ohgo, K.; Ishida, T.; Taddei, P.; Monti, P.; Kishore, R. 2005, “Possible Implications of Serine and Tyrosine Residues and Intermolecular Interactions on the Appearance of silk I structure of Bombyx mori Silk Fibroin-Derived Synthetic Peptides: High-Resolution 13C Cross-Polarization/Magic-Angle Spinning NMR Study”, Biomacromolecules, 6, 468−474.

Asakura, T.; Yao, J.; Yang, M.; Zhu, Z.; Hirose, H. 2007, “Structure of the spinning apparatus of a wild silkworm Samia cynthia ricini and molecular dynamics calculation on the structural change of the silk fibroin”, Polymer, 48, 2064-2070.

Asakura, T.; Ohata, T.; Kametani, S.; Okushita, K.; Yazawa, K.; Nishiyama, Y.; Nishimura, K.; Aoki, A.; Suzuki, F.; Kaji, H.; Ulrich, A.S.; Williamson, M. 2015, “Intermolecular Packing in B. Mori Silk Fibroin: Multinuclear NMR Study of the Model Peptide $(Ala\text{-}Gly)_{15}$ Defines a Heterogeneous Antiparallel Antipolar Mode of Assembly in the Silk II Form”, Macromolecules, 48, 28-36.

Asakura, T.; Okushita, K.; Williamson, M.P. 2015, “Analysis of the Structure of Bombyx mori Silk Fibroin by NMR”, Macromolecules, 48, 2345−2357.

Cebe, P.; Hu,X.; Kaplan, D.L.; Zhuravlev, E.; Wurm, A.; Arbeiter, D.; Schick, C. 2013, “Beating the Heat - Fast Scanning Melts Silk Beta Sheet Crystals”, Scientific Reports, 3, 1130.

Cheng, Y.; Koh, L.D.; Li, D.; Ji, B.; Ming-Yong Han, M.Y.; Zhang, Y.W. 2014, “On the strength of b-sheet crystallites of Bombyx mori silk fibroin”, J. R. Soc. Interface, 11, 20140305-8.

Dang, N.Y.; Ma, W.M.; Zhang, S.F.; Tang, B.T.; Yang, J.Z. 2010, “Studies on Anti-wrinkle Properties of Silk Fabrics Dyed with Reactive and Crosslinking Dyes”, Textile Research Journal, Vol 80(4), 374–382.

Deravi, L.F.; Golecki, H.M.; Parker,K.K. 2013. “Protein-Based Textiles: Bio-Inspired and Bio-Derived Materials for Medical and Non-Medical Applications”, J. Chem. Biol. Interfaces, Vol.

1, No. 1, 25-34.

Du, N.; Yang, Z.; Liu, X.Y.; Li, Y.; Xu, H.Y. 2011, “Structural origin of the strain-hardening of spider silk”, Advanced Functional Materials, 21(4), 772–778.

Dubas, S.T.; Chutchawalkulchai, E.; Egkasit, S.; Lamsamai, C.; Potiyaraj, P. 2007, “Deposition of Polyelectrolyte Multilayers to Improve the Color Fastness of Silk”, Textile Research Journal, Vol 77(6), 437–441.

Essmann, U.; Perera, L.; Berkowitz, M. L.; Darden, T.; Lee, H.; Pedersen, L. G. 1995, “A smooth particle mesh Ewald method”, Journal of Chemical Physics, 103 (19), 8577-8593.

Glišović, A.; Salditi, T. 2007, “Temperature dependent structure of spider silk by X-ray diffraction”, Appl. Phys. A, 87, 63-69.

Gobin, A.S.; Froude, V.E.; Mathur, A.B. 2005, “Structural and mechanical characteristic of silk fibroin and chitosan blend scaffolds for tissue regeneration”, J. Biomed. Mater. Res., 74A, 465-473.

Gosline, J. M.; DeMont, M. E.; Denny, M. W. 1986, “The structure and properties of spider silk”, Endeavour, 10, 37-43.

Hakimi, O.; Knight, D.P.; Vollrath, F.; Vadgama, P. 2007, “Spider and mulberry silkworm silks as compatible biomaterials”, Composites: Part B, 38, 324–337.

Hanwell, M.D.; Curtis, D.E.; Lonie, D.C. Vandermeersch, T.; Zurek, E.; Hutchison, G.R. 2012, “Avogadro: An advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform”, Journal of Cheminformatics, 4:17.

Hardy, J.G.; Scheibel, T.R. 2010, “Composite materials based on silk proteins”, Progress in Polymer Science, 35, 1093–1115.

Hess, B.; Kutzner, C.; Spoel, D.v.d.; Lindahl E. 2008, “GROMACS 4: Algorithms for Highly Efficient, Load-Balanced, and Scalable Molecular Simulation”, J. Chem. Theory Computation, 4(3), 435-447.

Ho, M.P.; Lau, K.T.; Wang, H.; Bhattacharyya, D. 2011, “Characteristics of a silk fibre reinforced biodegradable plastic”, Composites: Part B, 42, 117-122.

Hu, X.; Kaplan, D.L.;Cebe, P. 2007, “Effect of water on the thermal properties of silk fibroin”, Thermochimica Acta, 461, 137–144.

Kaplan, D.L. 1998, “Fibrous proteins-silk as a model system”, Polymer Degradation and Stability, 59, 25 -32.

Keten, S.; Buehler, M.J. 2010, “Nanostructure and molecular mechanics of spider dragline silk protein assemblies”, J. R. Soc. Interface, 7, 1709–1721.

Keten, S.; Xu, Z.; Ihle, B.; Buehler, M.J. 2010, “Nanoconfinement controls stiffness, strength and mechanical toughness of β-sheet crystals in silk”, Nature Materials, 9, 359-367.

Lee, S.M.; Cho,D.; Park, W.H.; Lee, S.G.; Han, S.O.;Drzal, L.T. 2005,”Novel silk/poly(butylene succinate) biocomposites: the effect of short fibre content on their mechanical and thermal properties”, Composites Sci. and Techn., 65, 647-657.

Li, M.Y.; Zhao, Y.; Tong, T.; Hou, X.H.; Fang, B.S.; Wu, S.Q.; Shen, X.Y.; Tong, H. 2013, “Study of the degradation mechanism of Chinese historic silk (Bombyx mori) for the purpose of conservation”, Polymer Degrad. Stab., 98, 727-735.

Lovett, M.; Cannizzaro, C.; Daheron, L.; Messmer, B.; Novakovic, G.V.; Kaplan, D.L. 2007, “Silk fibroin microtubes for blood vessel engineering”, Biomaterials, 28, 5271–5279.

Luo, X.; Wu, J.; Intisar, A.; Geng, J.; Wu, L.; Zheng, K.; Du, Y. 2012 “Study on Light Aging of Silk Fabric by Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Principal Component Analysis”, Analytical Letters, 45, 1286–1296.

Magoshi, J.; Nakamura, S. 1975, ”Studies on physical properties and structure of silk. Glass transition and crystallization of silk fibroin”, J. Applied polymer Sci., 19(4), 1013-1015.

Magoshi, J.; Magoshi Y.; Nakamura, S. 1993, “Mechanism of Fiber Formation of Silkworm”, ACS Symposium Series, Vol. 544, Ch 25, 292–310.

Malay, A.D.; Sato, R.; Yazawa, K.; Watanabe, H.; Ifuku, N.; Masunaga, H.; Hikima, T.; Guan, J.; Mandal, B.B.; Damrongsakkul, S.; Numata, K. 2016, “Relationship Between Physical Properties and Squence in Silkworm Silk”, Scientific Reports, 6, 27573.

Marsh, R.E.; Corey, R.B.; Pauling, L.1955, “An investigation of the structure of silk fibroin”, Biochimica et Biophysica Acta, 16, 1-34.

Martel, A.; Burghammer, M.; Davies, R.J.; Riekel, C. 2007, “Thermal Behavior of Bombyx mori Silk: Evolution of Crystalline Parameters, Molecular Structure, and Mechanical Properties”, Biomacromolecules, 8, 3548-3556.

Mazzi, S.; Zulker, E.; Buchicchio, J.; Anderson, B.; Hu, X. 2014, “Comparative thermal analysis of Eri, Mori, Muga, and Tussar silk cocoons and fibroin fibers”, J. Therm Anal. Calorim., 116, 1337–1343.

Momma K.; Izumi, F. 2008, “VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis”, J. Appl. Crystallogr., 41, 653-658.

Motta, A.; Fambri, L.; Migliaresi, C. 2002, “Regenerated Silk Fibroin Films: Thermal and Dynamic Mechanical Analysis”, Macromol. Chem. Phys., 203, No. 10/11, 1658-1665.

Nagura, M.; Ishikawa, H. 1980, “Molecular Motion in Poly(amino acid). IV. Molecular Motion in α-

Form Silk Fibroin", Polymer Journal, 12(3), 201-203.

Pérez-Rigueiro, J.; Viney, C.; Llorca, J.; Elices, M. 2000, "Mechanical properties of silkworm silk in liquid media", Polymer, 41, 8433–8439.

Pérez-Rigueiro, J.; Elices, M.; Llorca, J.; Viney, C. 2002, "Effect of Degumming on the Tensile Properties of Silkworm (Bombyx mori) Silk Fiber", J. Appl. Polym. Sci., 84, 1431-1437.

Shen, Y.; Johnson, M.A.; Martin, D.C. 1998, "Microstructural Characterization of Bombyx mori Silk Fibers", Macromolecules, 31, 8857-8864.

Sun, Y.; Shao, Z.; Ma, M.; Hu, P.; Liu, Y.; Yu, T. 1997,"Acrylic Polymer–Silk Fibroin Blend Fibers", J. Appl. Polym. Sci., 65, 959–966.

Takei, F.; Kikuchi, Y.; Kikuchi, A.; Mizuno, S.; Shimura, K. 1987, "Further evidence for importance of the subunit combination of silk fibroin in its efficient secretion from the posterior silk gland cells", The Journal of Cell Biology, 105(1), 175–180.

Tanaka, K.; Mori, K.; Mizuno, S. 1993, "Immunological identification of the major disulfide linked light component of silk fibroin", Journal of Biochemistry, 114(1), 1–4.

Tanaka, K.; Kajiyama, N.; Ishikura, K.; Waga, S.; Kikuchi, A.; Ohtomo, K.; Takagi, T.; Mizuno, S. 1999, "Determination of the site of disulfide linkage between heavy and light chains of silk fibroin produced by Bombyx mori", Biochimica et Biophysica Acta (BBA), 1432, 92–103.

Vepari,C.; Kaplan, D.L. 2007, "Silk as a Biomaterial", Prog. Polym. Sci., 32, 991–1007.

Wang, X.; Kim, H.J.; Xu, P.; Matsumoto, A.; Kaplan, D.L. 2005, "Biomaterial Coatings by Stepwise Deposition of Silk Fibroin", Langmuir, 21, 11335-11341.

Xiao, S.; Stacklies, W.; Cetinkaya, M.; Markert, B.; Gräter, F. 2009, "Mechanical Response of Silk Crystalline Units from Force-Distribution Analysis", Biophysical Journal, 96, 3997–4005.

Yamane, T.; Umemura, K.; Nakazawa, Y.; Asakura, T. 2003, "Molecular Dynamics Simulation of Conformational Change of Poly(Ala-Gly) from Silk I to Silk II in Relation to Fiber Formation Mechanism of Bombyx mori Silk Fibroin", Macromolecules, 36, 6766-6772.

Zhang, R.; Shao, C.; Li, Q.; Cao. W.; Zhang, Y.; Liu, C.; Shen, C. 2012, "Structure Development of Bombyx Mori Silk During Heating Study In Situ Wide-Angle X-Ray Scattering and FT-IR", Polymer Materials Science & Engineering, 9, 116-119.

Zhang, Y.; Chen, Y.Y.; Lin, L.; Ma, P.B. 2014, "Nanostructure Characterization of Beta-Sheet Crystals in Silk Under Various Temperatures", Thermal Science, 18(5), 1459-1461.

Zhao, H.P.; Feng, X.Q.; Shi, H.J. 2007, "Variability in mechanical properties of Bombyx mori Silk", Materials Science and Engineering C, 27, 675-683.

Zhou, C.Z.; Confalonieri, F.; Medina, N.; Zivanovic; Y.; Esnault, C.; Yang, T.; Jacquet, M.; Janin,

J.; Duguet, M.; Perasso, R.; Li, Z.G. 2000, “Fine Organization of Bombyx mori Fibroin Heavy Chain Gene”, Nucleic Acids Res., 28, 2413.

Zhou, C.Z; Confalonieri, F.; Jacquet, M.; Perasso, R.; Li, Z.G.; Janin, J. 2001, “Silk fibroin: Structural implications of a remarkable amino acid sequence”, PROTEINS: Structure, Function, and Genetics, 44, 119–122.

EKLER:

EK 1:



Türk Fizik Derneği
1950
Turkish Physical Society

Certificate of Attendance

Turkish Physical Society 33rd International Physics Congress

ÜNSAL AKDERE

We would like to thank you for your valuable contributions as a Participant with a presentation at the Turkish Physical Society 33rd International Physics Congress held in Bodrum, TURKEY, September 6-10, 2017.

Prof. Dr. Baki AKKUŞ
President of Turkish Physical Society

10 SEPTEMBER 2017, SUNDAY
BODRUM HIGH SCHOOL - KONACIK
HALL – 15
CONDENSED MATTER PHYSICS - 2

09:30 – 11:15 **CHAIR: Murat ÇALIŞKAN**

09:30 – 09:45 CORROSION RESISTANCE OF COBALT-BASED COMPOSITE FILMS DEPOSITED ON STEEL
Salih DURDU

09:45 – 10:00 OPTICAL ABSORPTION STUDIES OF INTERNAL TRANSITION OF Fe In InP:Fe BY FOURIER TRANSFORM SPECTROSCOPY
Enver TARHAN

10:00 – 10:15 THE INVESTIGATION OF ELECTRICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF GRAPHENE/GRAPHENE OXIDE HYBRID STRUCTURES
Saffettin YILDIRIM

10:15 – 10:30 INFLUENCE OF HOLE FRACTION ON ELONGATIONAL VISCOSITY OF POLYMER MELTS
Fatma DİNÇ

10:30 – 10:45 CRYSTAL STRUCTURE PROPERTIES OF PR SUBSTITUTED SMBO3 COMPOUNDS
Hakan GÜNDOĞMUŞ

10:45 – 11:00 SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF GD-DOPED BISMUTH BASED SUPERCONDUCTING MATERIALS
Hasan AĞIL

11:00 – 11:15 THE ROLE OF (MOO3/WO3) CO-DOPING ON BISMUTH BASED SUPERCONDUCTING MATERIALS
Aslı Asiye AĞIL

11:15 – 11:30 **COFFEE BREAK**

11:30 – 13:00 **CHAIR: Mehmet YILMAZ**

11:30 – 11:45 CATALYTIC ACTIVITY OF LOW-INDEX Au(111), Au(100) AND Au(110); HIGH-INDEX Au(210) SURFACES FOR SODIUM BOROHYDRIDE HYDROLYSIS REACTION
Ali Emre GENÇ

11:45 – 12:00 FUNCTIONALIZATION OF SILICON SURFACE BY THIADIAZOLE MOLECULE
Çağıl KADEROĞLU

12:00 – 12:15 THE PRESSURE EFFECT ON PHYSICAL PROPERTIES OF $CuTlS_2$
İrem ÖNER ALP

12:15 – 12:30 TEMPERATURE DEPENDENCE OF MECHANICAL PROPERTIES OF ANTI-PARALLEL BETA-SHEETS WITH BOMBYX-MORI SILK NANO STRUCTURES ALONG CHAIN DIRECTION
Ünsal AKDERE

12:30 – 12:45 THE TEST OF A NEW CRIRITICAL EXPONENT Q BY USING ISING MODEL ON THE CREUTZ CELLULAR AUTOMATON
Didem GÖKBEL

12:45 – 13:00 HEATING AND COOLING PROCESSES OF BIMETALLIC NANOPARTICLES: A MOLECULAR DYNAMICS STUDY
Ünal DÖMEKELİ

13:00 – 14:00 **BREAK**

14:00 – 14:45 **CHAIR: Merih SERİN**

14:00 – 14:15 AN APPROACH TO INVESTIGATE RELATION BETWEEN MAGNETIC DOMAINS AND APPLIED MAGNETIC FIELDS: EVALUATION MECHANISM OF THE BRANCHING DOMAINS
Taylan GUNES

14:15 – 14:30 TUNABLE ZnO DEEP-UV LIGHT EMITTERS WITH PRESSURE VARIABLE
Derya ÜNAL

14:30 – 14:45 ENSEMBLE MONTE CARLO ANALYSIS OF ELECTRON TRANSPORT IN SILICENE
Meryem Derya ÖZDEMİR

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF GD-DOPED BISMUTH BASED SUPERCONDUCTING MATERIALS

Hasan Ağıl
hasanagil@hakkari.edu.tr

A series of bismuth based superconducting materials doped with gadolinium Bi1.6Pb0.4Sr2Ca3Cu4GdxOδ (x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3 and 0.4) was synthesized by conventional solid-state reaction method. The phase analysis and lattice parameters of the materials were determined by x-ray diffraction. Also surface morphology, grain boundaries and grain sizes of materials were investigated by scanning electron microscope (SEM). The elemental compositions and dispersions of the materials (homogeneous or non-homogeneous) were investigated by means of an EDX analysis. In order to determine the critical temperatures of the materials, dc resistance measurements were made by means of a four-point contact method on the surface of the materials. Critical current densities were determined from the magnetization measurements using the Bean critical state model.

Acknowledgement
This work is supported by the Research Fund of Hakkari University, Hakkari, Turkey, under grant contract no: FM2017BAP5.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ZN2SNO4 NANOPARTICLES

Sabit Horoz, Ömer Şahin
sbt_fzk@hotmail.com

In this study, Hydrothermal method has been used to synthesize Zn2SnO4 nanoparticles. The experiment was carried out at room temperature. The structural, optical and photovoltaic properties of Zn2SnO4 nanoparticles were characterized, respectively. The obtained data show that the Zn2SnO4 nanoparticles can be used as promosing materials to enhance the efficiency of solar cell devices.

TEMPERATURE AND SPECTRAL DEPENDENT ANALYSIS OF PHOTOCURRENT IN A-SI:H SINGLE JUNCTION P-I-N SOLAR CELLS

R. Kaplan, B. Kaplan
ruhikaplan@yahoo.com

Characterization of amorphous (a-) Si:H p-i-n thin film solar cells with different transparent-conductive-oxide (TCO) sheet resistance is described with focus on the spectral photoresponse measurements. Current-voltage (I-V) characteristics under dark and light, fill factor, temperature-dependent current and solar cell diode quality factor, bias-dependent integrated quantum efficiency (IQE) are investigated. Solar cell diode quality factor decreases with increasing temperatures for all devices with different TCO sheet resistances. There exists commonly a voltage-dependent photocurrent collection which affects I-V characteristcs and IQE measurements. The voltage and light bias dependence of these measurements can be used to diagnose some specific losses. It is found that at reverse bias, the IQE is almost independent of bias light and applied voltages. However it strongly depends on both parameters for forward biases.

TEMPERATURE DEPENDENCE OF MECHANICAL PROPERTIES OF ANTI-PARALLEL BETA-SHEETS WITH BOMBYX-MORI SILK NANO STRUCTURES ALONG CHAIN DIRECTION

U. Akdere(Ytu), S.D. Gunay, B. Aksakal, T. Cagın, C. Tasseven
uakdere@gmail.com

Purpose of this work is to investigate temperature dependence of mechanical behavior of antiparallel beta plated sheets with Bombyx mori silk fibroin along the chain direction. In order to make calculations, classical molecular dynamic simulation method was applied by using Gromacs package program. Ionic interactions were modeled by CHARMM force field method. To determine the effect of Ala and Ser residues, different temperature calculations were performed for two different model structures [Gly-Ser-Gly-Ala-Gly-Ala]n and commonly used [Gly-Ala]n.

This research has been supported by TUBITAK (Grant 115F524) and Yıldız Technical University Scientific Reśearch Projects Coordination Department. Project Number: 2015-01-01-KAP04

TÜBİTAK

TÜBİTAK

EK 2:

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BOMBYX MORİ İPEK BÖCEĞİ İPEĞİNİN KRİSTALİT BİRİMİNİN MEKANİKSEL ÖZELLİKLERİNİN SİMÜLASYONU

CEM UĞUZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI
FİZİK PROGRAMI

DANIŞMAN
PROF. DR. ÇETİN TAŞSEVEN

İSTANBUL, 2018

TÜBİTAK

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BOMBYX MORİ İPEK BÖCEĞİ İPEĞİNİN KRİSTALİT BİRİMİNİN MEKANİKSEL ÖZELLİKLERİNİN SİMÜLASYONU

Cem UĞUZ tarafından hazırlanan tez çalışması 19.06.2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Çetin TAŞSEVEN

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Çetin TAŞSEVEN

Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Hüseyin Birtan KAVANOZ

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. İdris GÜMÜŞ

Maltepe Üniversitesi

TÜBİTAK

ÖZET

BOMBYX MORİ İPEK BÖCEĞİ İPEĞİNİN KRİSTALİT BİRİMİNİN MEKANİKSEL ÖZELLİKLERİNİN SİMÜLASYONU

Cem UĞUZ

Fizik Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Çetin TAŞSEVEN

Bu tezin konusu, yüksek Young modülü, dayanıklılık, mukavemet, biyouyumluluk ve biyobozunurluluk gibi üstün fizikokimyasal özelliklerinden dolayı Bombyx mori ipekböceğinin ipeği olmuştur. Bir çok türü olmasına rağmen (Bombyx mori, Tasar, Eri, Mugan, ...) yetiştiriciliği yapılabilen Bombyx mori ipek böceği İpeği, tekstilden biyomedikal uygulamalara kadar geniş bir kullanım alanına sahiptir. İpeğin dikkate değer bu özellikleri genellikle Glysin ve Alanin amino asitlerin karmaşık dizilimlerinden kaynaklanır. Bombyx mori ipek polimeri yarı kristal olarak polar-antiparalel ve antipolar-antiparalel β- sheet kristal bölgelerin amorf bölgelerle bağlanmasıyla oluşur. Bu nedenle kristal bölgelerin yapısı ve mekanik özellikleri arasındaki ilişkileri anlamak kompozit malzemelerin üretilmesinde bilinmeyen özelliklere ışık tutacaktır. Simülasyon yöntemler bu tür malzemlerin atomik boyutlarda ve sıradaşı durumlarda çalışılmasında ucuz ve pratiktirler. Kristal birimlerin mekanik özelliklerini (bölgesel çekme testi) keşfetmek için su ve vakumda Streed Molecular Dynamics simülasyon yöntemi kullanılmıştır. Bölgesel olarak farklı zincirlere ve katmanlara uygulanan mekanik çekme testiyle suyun hidrojen bağlarına, dayanıklılığa ve mukavemete olan etkisi anlaşılmıştır. İpek böceğinin türüne bağlı olarak zincir yönündeki boyut etkiside incelenmiştir.

TÜBİTAK

Bu çalışma, 115F524 numaralı Yüksek Performans Uygulamaları İçin Bombyx Mori İpek Fibroin Kristalit Biriminin Termo-Mekaniksel Özelliklerinin Moleküler Dinamik Simülasyonu isimli TÜBİTAK projesi kapsamında desteklenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Bombyx Mori İpek, β- Sheet Kristal, Mekanik Çekme Test, Steered MD

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Dr. ÜNSAL AKDERE
Proje No:	115F524
Proje Başlığı:	Yüksek Performans Uygulamaları Için Bombyx Mori Ipek Fibroin Kristalit Biriminin Termo-Mekaniksel Özelliklerinin Moleküler Dinamik Simülasyonu
Proje Türü:	3001 - Başlangıç AR-GE
Proje Süresi:	24
Araştırmacılar:	SEÇKİN DÜNDAR GÜNAY, BAKİ AKSAKAL, ÇETİN TAŞSEVEN
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	YILDIZ TEKNİK Ü. FEN-EDEBİYAT F. FİZİK B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	15/03/2016 - 15/03/2018
Onaylanan Bütçe:	102500.0
Harcanan Bütçe:	43200.0
Öz:	Bu projede doğal bir protein fiber olan ipek fibroinin kristal birimin özgül ısı kapasitesi, izotermal sıkışabilirliği, termal genleşme katsayısı, anizotropik esneklik sabiti, gerilme-şekil değiştirme (stress-strain) davranışı gibi termodinamik ve mekaniksel özellikleri, atomlar arası etkileşmelerin CHARMM kuvvet alanları yöntemi ile modellendiği moleküler dinamik (MD) simülasyon hesapları yapılarak incelenmesi hedeflenmektedir. İlk aşama olarak Bombyx mori (B.mori) ipek böceği ipek fibroinin antiparalel ?-tabaka kristalit birimleri iki farklı tekrarlanabilen elemanlar ([(GA)3:3]2x1x2 ve [(GAS)3:2:1]2x1x2) ile oluşturulmuş ve her iki yapının da minimum enerjili optimum kristalit birimi başarılı bir şekilde elde edilmiştir. Hazırlanan iki model vasıtası ile hem serin gibi zengin yan gruplu rezidülerin hem de iki farklı tekrarlı dizilişin termofiziksel özellikler üzerine etkisi 300K ile 700K arasında ayrıntılı bir şekilde araştırılmıştır. Serinin özellikle düşük sıcaklıklarda termal kararlılığa önemli etkisi olduğunu göstermekle birlikte sonuçlar aşağıda daha ayrıntılı verilmektedir. Çalışmaların diğer bir aşamasında MD yöntemi ile zor-zorlama davranışının incelenmesinin yanı sıra yönlendirilmiş MD (SMD) simülasyon yöntemi ile hem polar hem de antipolar antiparalel ?-tabaka kristalit birimlerinin farklı bölgelerdeki zincirlerine mekanik çekme test vakum ve su içinde uygulanmıştır. Bu yolla kristalit birimlerinin bölgesel dayanıklılığın ve çözücünün buna etkisi araştırılmıştır.
Anahtar Kelimeler:	Bombyx-mori, ipek fibroin, termofiziksel, antiparalel beta tabaka, moleküler dinamik simülasyon
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır

TÜBİTAK