

**HAVA-SU ARA YÜZEYİNDE ÇEŞİTLİ NANOYAPILARIN
KENDİLİĞİNDEN KÜMELEŞEREK OLUŞTURULMASI VE
ELDE EDİLEN NANOYAPILARIN KARAKTERİZASYONU**

**SYNTHESIS OF THE VARIOUS NANOSTRUCTURES AT
THE AIR-WATER INTERFACE BY THE SELF ASSEMBLY
MECHANISM AND CHARACTERIZATION OF THESE
NANOSTRUCTURES**

DİLARA ŞENYÜREK

PROF. DR. NİHAL AYDOĞAN

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı için Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

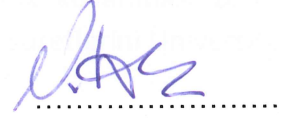
2018

DİLARA ŞENYÜREK'in hazırladığı “Hava-Su Ara Yüzeyinde Çeşitli Nanoyapıların Kendiliğinden Kümeleşerek Oluşturulması ve Elde Edilen Nanoyapıların Karakterizasyonu” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

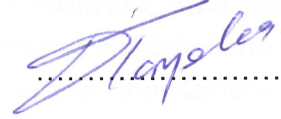
Prof. Dr. Tülay DURUSOY
Başkan



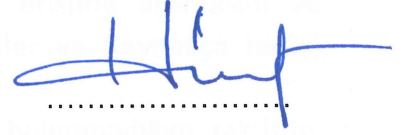
Prof. Dr. Nihal AYDOĞAN
Danışman



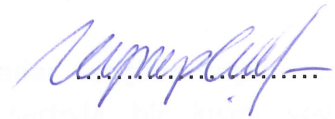
Prof. Dr. Deniz TANYOLAÇ
Üye



Prof. Dr. Hülya YAVUZ ERSAN
Üye



Doç. Dr. Zeynep ÇULFAZ EMECEN
Üye



Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Menemşe GÜMÜŞDERELİOĞLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

YAYINLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin/raporumun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kağıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma iznini Hacettepe Üniversitesine verdiğimi bildiririm. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları bana ait olacaktır.

Tezin kendi orijinal çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

- ☐ Tezimin/Raporumun tamamı dünya çapında erişime açılabilir ve bir kısmı veya tamamının fotokopisi alınabilir.

(Bu seçenekle teziniz arama motorlarında indekslenebilecek, daha sonra tezinizin erişim statüsünün değiştirilmesini talep etmeniz ve kütüphane bu talebinizi yerine getirirse bile, tezinin arama motorlarının ön belleklerinde kalmaya devam edebilecektir.)

- ☒ Tezimin/Raporumun 07.05.2019 tarihine kadar erişime açılmasını ve fotokopi alınmasını (İç Kapak, Özet, İçindekiler ve Kaynakça hariç) istemiyorum.

(Bu sürenin sonunda uzatma için başvuruda bulunmadığım takdirde, tezimin/raporumun tamamı her yerden erişime açılabilir, kaynak gösterilmek şartıyla bir kısmı ve ya tamamının fotokopisi alınabilir)

- ☐ Tezimin/Raporumun tarihine kadar erişime açılmasını istemiyorum, ancak kaynak gösterilmek şartıyla bir kısmı veya tamamının fotokopisinin alınmasını onaylıyorum.

- ☐ Serbest Seçenek/Yazarın Seçimi

20... / 05... / 2018.

(İmza)

Öğrencinin Adı Soyadı

Dibra Sengorele



ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversitede veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı beyan ederim.

07/05/2018

DİLARA ŞENYÜREK

ÖZET

HAVA-SU ARA YÜZEYİNDE ÇEŞİTLİ NANOYAPILARIN KENDİLİĞİNDEN KÜMELEŞEREK OLUŞTURULMASI VE ELDE EDİLEN NANOYAPILARIN KARAKTERİZASYONU

DİLARA ŞENYÜREK

Yüksek Lisans, Kimya Mühendisliği Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nihal AYDOĞAN

Mayıs 2018, 122 sayfa

Lipit ve peptitler gibi amfifilik özellikteki moleküllerin çözelti içerisinde oluşturduğu nanoyapılara ek olarak hava-su ara yüzeylerde de kendiliğinden kümeleşerek nanotüp, heliks şekilli ya da levha şeklinde morfolojiye sahip nanoyapılar oluşturabildiği bilinmektedir. Hem çözelti ortamında hem de ara yüzeyde kendiliğinden kümeleşme sonucu elde edilen bu nanoyapıların sahip olduğu fonksiyonlara göre mikroelektronik, sensör, biyomedikal gibi birçok alanda kullanımı bulunmaktadır. Aynı zamanda amfifilik moleküllerin sahip olduğu fonksiyonel gruplara ve ortam koşullarına bağlı olarak alt fazda bulunan metal katyonları hava-su ara yüzeyde indirgeyebildiği de bilinmektedir. Bu çalışma dahilinde hava-su ara yüzeyinde farklı alt faz koşullarında, grubumuzca sentezlenmiş Aqua moleküllerinin davranışının incelenmesi hedeflenmiştir. Çalışmanın bu kısmında öncelikle Aqua molekülünün daha önceki çalışmalarla belirlenmiş prosedürüne göre sentezi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra Langmuir Trough cihazında 1 mM derişimde ve pH'ları 9-7-3 olan Ag_2SO_4 ve Li_2SO_4 ve pH'ı yine 9-7-3 olan su alt fazları üzerine Aqua molekülünün kloroformlu çözeltisinden belirli bir miktar yayılmış ve sıkıştırma izotermi

elde edilmiştir. Buna ek olarak pH'a duyarlı Aqua moleküllerinin, farklı tuzlarla hazırlanmış, farklı pH'lara sahip alt fazlar üzerinde ve çeşitli yüzey basınçlarında ara yüzeyde kendiliğinden kümeleşme prosesi ile oluşturduğu organik nanoyapıların morfolojilerinin analizlenmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda da yine Langmuir Trough cihazında 1 mM derişimde ve pH'ları 9-7-3 olan Ag_2SO_4 ve Li_2SO_4 ve pH'ı yine 9-7-3 olan su alt fazları üzerine Aqua molekülünün kloroformlu çözeltisinden belirli bir miktar yayılmış ve moleküller ara yüzeyde 0, 5 ve 10 mN/m yüzey basınçlarına sıkıştırılmıştır. Daha sonra ara yüzeyde bu yüzey basınçlarında oluşan Aqua kümeleşmeleri Blodgett tekniği ile katı yüzeyler üzerine alınmış ve kümeleşmelerin morfolojisi AFM ile incelenmiştir.

Bir diğer çalışma olarak ise Aqua moleküllerinin ara yüzeyde daha yoğun kümeleşmeler oluşturması için ara yüzeye yayılan Aqua miktarı arttırılmış ve kümeleşmelerin morfolojisi üzerine alt fazda bulunan Ag_2SO_4 ve Li_2SO_4 derişiminin etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda 1 ve 10 mM derişimli pH 7 de hazırlanmış Ag_2SO_4 ve Li_2SO_4 alt fazları üzerine Aqua molekülleri yayılmış ve moleküller minimum alan kalacak şekilde ara yüzeyde sıkıştırıldıktan sonra Blodgett tekniği ile kümeleşmeler katı yüzeyler üzerine transfer edilerek SEM ile analizleri yapılmıştır. Aqua moleküllerinin düşük derişimli alt fazlar üzerinde ara yüzeyde tübüler yapıların oluşumu sırasında ara ürün olarak elde edilen heliks şekilli kurdele yapıları oluşturduğu ve boyutlarının mikron mertebesinde olduğu görülmüştür. Aynı zamanda alt faz Ag_2SO_4 olan sistemde yüksek pH denemesi de yapılarak kümeleşmeler üzerine pH etkisi araştırılmıştır. pH arttırıldığında ise heliks şekilli kurdele yapılar yerine Aqua moleküllerinin ara yüzeyde levha oluşturacak şekilde kümeleştiği belirlenmiştir.

Çalışmanın bir diğer kolunda ise Aqua moleküllerinin alt fazda bulunan Ag^+ iyonlarını indirgeme yeteneğinin incelenmesi ve indirgenme reaksiyonuna etkiyen parametrelerin belirlenmesi hedeflenmiştir. Bu kısımda 1 ve 10 mM derişimde ve pH'ı 11-7-3 olan Ag_2SO_4 alt fazları üzerinde 24 ve 48 saat bekleme süreleri denenmiş, ara yüzeyde oluşan organik inorganik yapılar katı yüzeyler üzerine transfer edildikten sonra TEM ile analizi gerçekleştirilmiştir. Ara yüzey alanının gümüş partikül morfolojisi üzerine etkilerinin araştırılması için ise Aqua molekülleri pH'ı 3 ve 11 olarak ayarlanmış 1 mM derişimli Ag_2SO_4 alt fazı üzerine yayıldıktan sonra moleküller, ara yüzey alanı molekül başına düşen alan 75 Å^2 'den 30 Å^2 olana kadar sıkıştırılmış ve 48 saat beklenmiştir. Yine ara yüzeyde oluşan yapıların analizi TEM ile yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar ile, değişen

parametrelerin gümüş nanopartikül oluşumunu engellemediği; ancak partiküllerin boyutlarında ya da morfolojilerinde bir takım değişimlere neden olduğu belirlenmiştir. Aynı zamanda literatürde verilen bilgilerin yardımıyla, ara yüzeyde Aqua molekülleri tarafından Ag^+ iyonlarının indirgenme reaksiyon mekanizması üzerine yorumlar getirilmiştir.

Anahtar kelimeler : Hava-su ara yüzey, kendiliğinden kümeleşme, gümüş nanopartikül, Aqua



ABSTRACT

SYNTHESIS OF THE VARIOUS NANOSTRUCTURES AT THE AIR-WATER INTERFACE BY THE SELF ASSEMBLY MECHANISM AND CHARACTERIZATION OF THESE NANOSTRUCTURES

DİLARA ŞENYÜREK

Master of Science, Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Nihal AYDOĞAN

May 2018, 122 pages

In addition to the nanostructures which are formed in solution by amphiphilic molecules such as lipids and peptides, it is known that self-aggregated nanotubes and nanostructures whose morphologies are helically shaped or plate can be obtained also in the air-water interface. According to the functions of self assembled nanostructures which are formed in both solution and interface, these nanostructures have usage in many fields such as microelectronics, sensor and biomedical applications. At the same time, due to the functional groups of amphiphilic molecules and environmental conditions it is also known metal cations which are in the subphase can be reduce at the air-water interface by these molecules. Within this study, we aimed to investigate the behaviour of Aqua molecule which is synthesized by our group at the air-water interface with different subphase conditions. In this part of the study, synthesis of Aqua molecules was carried primarily by the synthesis procedure that was determined with the previous studies. Then a certain amount of chloroform solution of Aqua was spread on the Ag_2SO_4 and Li_2SO_4 subphases whose concentration was 1 mM and pH values were 9-7-3 and water at pH values again 9-7-3, and compression isotherms were obtained at Langmuir Trough. In addition, analyses

of the morphologies of organic nanostructures were aimed which were formed by the self assembly process of pH sensitive Aqua molecules on the subphases that were prepared with different salts and at different pH values and at various surface pressures. In this context, a certain amount of chloroform solution of Aqua was spread on the Ag_2SO_4 and Li_2SO_4 subphases whose concentration was 1 mM and pH values were 9-7-3 and water at pH values again 9-7-3 and the interfaces were compressed to the surface pressures 0, 5 and 10 mN/m at Langmuir Trough. Then Aqua assemblies which were formed at these surface pressures,

were transferred onto solid surfaces by using Blodgett technique and morphologies of assemblies were examined by AFM.

In another study, to form denser assemblies at the air-water interface, the amount of Aqua which was spread on the air-water interface was increased and we aimed to investigate the effect of the concentrations of Ag_2SO_4 and Li_2SO_4 on the morphologies of assemblies of the Aqua. In this respect, Aqua molecules were spread onto subphases which were prepared with Ag_2SO_4 ve Li_2SO_4 at the concentrations of 1 and 10 mM at pH 7 and after the compression of molecules at the interface until reaching the minimum interface area, the assemblies were transferred onto solid surfaces by using Blodgett technique and morphology analyses of assemblies were made with SEM. As intermediates during the formation of the tubular structures, helical ribbon nanostructures were obtained by Aqua molecules on the subphases which had low concentration and they were found to be in the micron size. At the same time, for the Ag_2SO_4 subphase system, the experiment was carried out at high pH so the effect of pH on the assemblies was investigated. When the pH was increased it was determined that Aqua molecules formed sheet like structures rather than helix ribbon-shape structures at the air-water interface.

In another part of the study, Ag^+ ions which were in the subphase, Ag^+ ions reducing capability of Aqua molecules and to determine the parameters affecting the reduction reaction were aimed. In this section on the Ag_2SO_4 subphases whose concentrations were 1 and 10 mM and pH values were 11-7-3, 24 and 48 hours reaction times were selected and after the organic and inorganic nanostructures were transferred onto solid surfaces, their analysis were performed by TEM. To assess the effects of interface area on the silver particle morphology after the Aqua molecules were spread on the Ag_2SO_4 subphases whose concentrations were 1 mM and pH values were 11 and 3, molecules were

compressed from $75 \text{ \AA}^2$ to $30 \text{ \AA}^2$ per molecule and the experiments were performed during 48 hours. The analysis of the structures which were formed at the air-water interface was made by TEM, again. In the results, it is investigated that varying parameters did not have any effect on formation of silver nanoparticles but they caused some changes on size or morphologies of the particles. At the same time with the help of the information given in the literature, about the mechanism of the reduction reaction of Ag^+ ions by Aqua molecules at the air-water interface, some comments were made.

Keywords : Air-water interface, self assembly, silver nanoparticle, Aqua

TEŞEKKÜR

Sonsuz desteği ve güler yüzü ile içten ve samimi bir danışman olarak, yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, her türlü sorunumda hiç çekinmeden kapısını çalabildiğim, öğrettikleri ile oldukça dolu bir yüksek kimya mühendisi olmamı sağlayan, çalışma etiğine, insan ilişkilerine ve hayat görüşüne sonsuz saygı duyduğum ve birlikte çalışmaktan son derece gurur duyduğum değerli hocam Sayın Prof. Dr. Nihal Aydoğan'a

111M143 nolu proje ile tez çalışmalarına destek olan TÜBİTAK'a,

Her an bana gösterdiği karşılıksız yardımseverliği, güler yüzü ve anlayışıyla, yüksek lisans sürecimin zorluklarını onun bilgi birikimiyle aştığım hocam Dr. Hande Ünsal'a

Her mutluluğumu, üzüntümü paylaşabildiğim, atıldığım her macerada bana destek olup yanımda duran, çalışmalarında beni her zaman yüreklendiren ve yardımlarını benden hiç esirgemeyen, deney yaparken eğlendiğim, eğlenirken deney yaptığım, bana hayatın ve kendimin farkındalığını kazandıran , ışık dolu kalpleriyle yürüdüğüm yolu aydınlatan canım arkadaşlarım Gökçe, Dicle, Erdem ve Elif'e,

Kilometrelerce uzaktan bile her zorlukta yanımda olmayı başaramış; sadece yüksek lisans eğitimim sırasında değil onunla tanıştığımdan beri her zaman bana duyduğu sonsuz güven ve aynı zamanda verdiği sonsuz destek ile mutluluğumun sebebi olmuş canım dostum Gamze Gökmen'e,

Eğitimim sırasında uzak kaldığım ama yakınlıklarını hep hissettiren, beni koşulsuz seven ve destek olan Annem'e,ve kardeşlerim Cansu ile Evren'e,

Yanımda hiçbir öğrenim dönemimde olamamış, fakat olsaydı benimle gurur duyacağını düşündüğüm, varoluş sebebim Babam'a,

Ve bu süreçte yanımda olan burada adını anamadığım tüm arkadaşlarıma ve aile yakınlarıma

TEŞEKKÜR EDERİM.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER	viii
ŞEKİLLER.....	xi
ÇİZELGELER.....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	5
2.1 Nanobilim ve Teknoloji	5
2.2 Kolloid ve Yüzey Bilimi	5
2.3. Yüzey Aktif Maddeler.....	7
2.4 Gaz-Sıvı Ara Yüzeyde Langmuir Tekli Tabakaları ve Özellikleri	10
2.5. Nanopartiküller	16
2.5.1. İndirgeyici Ajanlar ile Nanopartiküllerin Sentezi	17
2.5.1.1. Altın Nanopartiküllerin Üretim Yöntemleri.....	18
2.5.1.1.1. Sıvı Fazda Altın Nanopartiküllerin Sentezlenmesi	18
2.5.1.1.2. Ara Yüzeyde Altın Nanopartiküllerin Sentezlenmesi	23
2.5.1.2. Gümüş Nanopartiküllerin Üretim Yöntemleri	25
2.5.1.2.1. Sıvı Fazda Gümüş Nanopartiküllerin Sentezlenmesi	25
2.5.1.2.2 Ara Yüzeyde Gümüş Nanopartiküllerin Sentezlenmesi.....	29
3. DENEYSEL YÖNTEMLER.....	35
3.1. Kimyasal Maddeler	35
3.2. Aqua Molekülünün Sentezi ve Karakterizasyonu	35
3.3. Ara yüzeyde oluşturulan Aqua kümeleşmelerinin özelliklerinin incelenmesi	36
3.3.1. Alt Faz Çeşidinin Aqua'nın Ara Yüzeydeki Konformasyonuna Etkisi	38
3.3.2. Yüzey basıncının Aqua'nın Ara Yüzeyde Oluşturduğu Kümeleşmelerine Etkisi	40
3.3.3. Ara yüzey alanının Aqua'nın Ara Yüzeyde Oluşturduğu Kümeleşmelerine Etkisi	41
3.4. Aqua'nın Ara Yüzeyde Ag^+ İyonlarını İndirgeyerek İnorganik Nanoyapılar Oluşturması	42
3.4.1. Ara Yüzeyde Oluşturulan Organik ve İnorganik Yapıların Karakterizasyonları	44
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞILMASI	48
4.1 Aqua Molekülünün Ara Yüzey Özelliklerinin Belirlenmesi.....	49
4.1.1 Alt Faz Çeşidinin Etkisi	49
4.1.2 Yüzey Basıncının Ara Yüzey Davranışına Etkisi	55

4.1.3 Sabit Ara Yüzey Alanında Aqua Kümeleşmeleri.....	61
4.2 Aqua Moleküllerinin İndirgeme Özelliği	67
4.2.1 Ag ⁺ İyonlarının İndirgenme Reaksiyonu	83
5. SONUÇLAR	86
KAYNAKLAR	91
EKLER.....	102
ÖZGEÇMİŞ	103



ŞEKİLLER

Şekil 2.1. Sıvı düz ara yüzeylerde kolloidal yapıların oluşumu	6
Şekil 2.2. Yüzey aktif maddelerin yapısı ve çözeltideki davranışları	7
Şekil 2.3. Yüzey gerilimini oluşturan kuvvetler.....	8
Şekil 2.4. Sürfaktant çeşitleri.....	9
Şekil 2.5. DPPC molekülünün hava-su ara yüzeyde sıkıştırma izotermi ve Floresans mikroskop görüntüleri	11
Şekil 2.7 Hava-su ara yüzeyinde C_{12} -Cs- C_{12} /DNA karışımı tekli tabakasının şematik gösterimi	13
Şekil 2.8 Sürfaktant/DNA karışımı tekli tabakaların AFM görüntüleri	14
Şekil 2.9 FFP molekülünün ara yüzeyde farklı yüzey basınçlarında oluşturduğu kümeleşmelerin AFM görüntüleri	15
Şekil 2.10 Farklı yüzey basınçlarında EDGA Langmuir tekli tabakalarının AFM görüntüleri	16
Şekil 2.11. Altın nanopartikülün yapısal modeli	18
Şekil 2.12. Kolloidal altın partiküllerin TEM görüntüleri.....	22
Şekil 2.13. a) Brust–Schiffrin metod ile altın nanopartiküllerin elde edilmessinin şematik gösterimi, b) Oluşan partiküllerin TEM görüntüsü	23
Şekil 2.14. (A) 1. Adım: kloroform fazda dağıtılmış AT ile sulu fazda çözündürülmüş kloroaurat iyonlarının karıştırılması ile sulu fazdan organik faza kloroaurat iyonlarının transferi,.....	24
Şekil 2.15. Farklı koşullarda sentezlenen gümüş nanoküpler TEM görüntüleri	28
Şekil 2.16 Gümüş iyonlarının VE tarafından indirgenme reaksiyon mekanizması	30
Şekil 2.17. Hava-su ara yüzeyinde farklı reaksiyon sürelerinde oluşan gümüş nanopartiküllerin TEM görüntüleri	30
Şekil 2.18 Gümüş nanopartikül oluşumu reaksiyon basamakları.....	31
Şekil 2.19. Zamana ve alt faz ($AgNO_3$) derişimine bağı HBP- nanopartikül Langmuir tekli tabakaları AFM görüntüleri.....	32
Şekil 2.20. Hava-su ara yüzeyde gümüş iyonlarının 3-PDP tarafından indirgenme reaksiyonun zamana bağı fonksiyonu olarak elde edilmiş TEM görüntüleri.....	33
Şekil 2.21. (1) Yükseltgenmeden önce, (2) yükseltgendikten sonra 3-PDP molekülünün yapısı.....	33
Şekil 2.22. Gümüş nanopartiküllerin TEM görüntüleri.....	34

Şekil 3.1. Aqua maddesinin sentez reaksiyonu	35
Şekil 3.2. Langmuir – Blodgett Cihazı	36
Şekil 3.3. LB cihazı kullanılarak sıkıştırma izoterminin elde edilişi.....	37
Şekil 3.4. LB cihazı hava-su arayüzeyine mikro-şırınga ile örnek damlatılması	38
Şekil 3.5. Aqua ara yüzey özelliklerinin belirlenmesi için oluşturulan akış şeması	38
Şekil 3.6. Aqua molekül yapısının şematik gösterimi	39
Şekil 3.7. Aqua'nın ara yüzey özelliklerine gümüş sülfat ve lityum sülfatın etkisinin incelenmesi için kurulan deney sistemi	39
Şekil 3.8. Hidrofilik yüzey üzerine Blodgett tekniği ile ara yüzeyde oluşturulmuş Langmuir tekli tabakasının transfer edilmesinin şematik gösterimi	40
Şekil 3.9. Aqua'nın ara yüzeyde farklı yüzey basınçlarına getirilmesi işlemi şematik gösterimi	41
Şekil 3.10. Aqua'nın ara yüzeyde Ag^+ iyonlarını indirgeyerek inorganik nanoyapılar oluşturması özelliklerinin belirlenmesi için hazırlanan akış şeması	42
Şekil 3.11. Alt faz $Ag_2 SO_4$ ile hazırlanmış Aqua'nın Ag^+ iyonlarını indirgeme reaksiyonunun incelenmesi amacıyla kurulan deney sistemi şematik gösterimi	43
Şekil 3.12. pH 11 ya da pH 3'te $Ag_2 SO_4$ ile hazırlanmış alt faz üzerinde Aqua'nın Ag^+ iyonlarını sabit ara yüzey alanında indirgeme reaksiyonunun incelenmesi amacıyla kurulan deney sistemi şematik gösterimi.....	44
Şekil 3.13. SEM şematik gösterimi	47
Şekil 4.1 Aqua molekülünün kimyasal yapısı	48
Şekil 4.2 pH 7, Su/hava, 1 mM Li_2SO_4 /hava ve 1 mM Ag_2SO_4 /hava ara yüzeylerinde Aqua tekli tabakasının sıkıştırılması ile elde edilen π (mN/m) – alan ($\text{\AA}^2$ /zincir) izotermi.....	50
Şekil 4.3 pH 3, Su/hava, 1 mM Li_2SO_4 /hava ve 1 mM Ag_2SO_4 /hava ara yüzeylerinde Aqua tekli tabakasının sıkıştırılması ile elde edilen π (mN/m) – alan ($\text{\AA}^2$ /zincir) izotermi	51
Şekil 4.4 pH 9, Su/hava, 1 mM Li_2SO_4 /hava ve 1 mM Ag_2SO_4 /hava ara yüzeylerinde Aqua tekli tabakasının sıkıştırılması ile elde edilen π (mN/m) – alan ($\text{\AA}^2$ /zincir) izotermi	52
Şekil 4.5 Aqua molekülünde rezonans etkinin şematik gösterilmesi	53
Şekil 4.6. Aqua'nın, alt faz saf su ve (a-c-f) alt fazları pH'ı 3, (b-d-g) pH 7 ve (e-h) pH 9 iken; (a-b) yüzey basıncı 0 mN/m, (c-d-e) yüzey basıncı 5 mN/m, (f-g-h) yüzey basıncı 10 mN/m'de oluşturduğu ara yüzey kümeleşmelerinin AFM görüntüleri	56

Şekil 4.8 Aqua'nın, alt faz 1 mM Li_2SO_4 ve (a-c-f) alt fazları pH'ı 3, (b-d-g) pH 7 ve (e-h) pH 9 iken; (a-b) yüzey basıncı 0 mN/m, (c-d-e) yüzey basıncı 5 mN/m, (f-g-h) yüzey basıncı 10 mN/m'de oluşturduğu ara yüzey kümeleşmelerinin AFM görüntüleri.....	60
Şekil 4.9 Sıkıştırma sonucu makroskopik boyutlarda kümeleşmiş Aqua moleküllerinin bariyerler açıldıktan sonra ara yüzeydeki görüntüsü.....	62
Şekil 4.11. pH 7'de (a-b) 0,1 mM (c-d) 1 mM Li_2SO_4 derişiminin Aqua kümeleşmelerine etkisi. Ölçek (a) 10 μm , (b) 2 μm , (c) 10 μm , (d) 2 μm	65
Şekil 4.13. Alt faz pH 7, 10 mM Ag_2SO_4 üzerinde 55 μL Aqua varlığında 48 saat sonunda oluşmuş Ag nanopartiküllerin AFM görüntüleri.....	69
Şekil 4.14 Alt faz pH 2-3 10 mM Ag_2SO_4 üzerinde 55 μL Aqua varlığında 48 saat sonunda oluşmuş Ag nanopartiküllerin AFM görüntüleri.....	70
Şekil 4.15. Alt faz pH 3 10 mM Ag_2SO_4 üzerinde 55 μL Aqua varlığında 48 saat sonunda oluşmuş Ag nanopartiküllerin TEM görüntüleri	71
Şekil 4.16. Alt faz pH 7 10 mM Ag_2SO_4 üzerinde 55 μL Aqua varlığında 48 saat sonunda oluşmuş Ag nanopartiküllerin TEM görüntüleri	72
Şekil 4.17. Alt faz pH 11 10 mM Ag_2SO_4 üzerinde 55 μL Aqua varlığında 48 saat sonunda oluşmuş Ag nanopartiküllerin TEM görüntüleri	73
Şekil 4.18 Alt faz pH 7 10 mM Ag_2SO_4 üzerinde 55 μL Aqua varlığında 24 saat sonunda oluşmuş Ag nanopartiküllerin TEM görüntüleri	74
Şekil 4.19. Alt faz pH 7 1 mM Ag_2SO_4 üzerinde 55 μL Aqua varlığında 24 saat sonunda oluşmuş Ag nanopartiküller.....	75
Şekil 4.20. Alt faz pH 3 10 mM Ag_2SO_4 üzerinde 55 μL Aqua varlığında 24 saat sonunda oluşmuş Ag nanopartiküller.....	76
Şekil 4.21. Alt faz pH 3 1 mM Ag_2SO_4 üzerinde 55 μL Aqua varlığında 48 saat sonunda oluşmuş Ag nanopartiküller.....	76
Şekil 4.22. Alt faz pH 7 1 mM Ag_2SO_4 üzerinde 55 μL Aqua varlığında 48 saat sonunda oluşmuş Ag nanopartiküller.....	77
Şekil 4.23. Alt faz pH 11 1 mM Ag_2SO_4 üzerinde 55 μL Aqua varlığında 48 saat sonunda oluşmuş Ag nanopartiküller.....	78
Şekil 4.24. Alt faz pH 3 1 mM Ag_2SO_4 üzerinde 55 μL Aqua varlığında 48 saat sonunda oluşmuş Ag nanopartiküller, ara yüzey alanı 30 $\text{\AA}^2/\text{zincir}$	80
Şekil 4.25. Alt faz pH 11 1 mM Ag_2SO_4 üzerinde 55 μL Aqua varlığında 48 saat sonunda oluşmuş Ag nanopartiküller, ara yüzey alanı 30 $\text{\AA}^2/\text{zincir}$	81

Şekil 4.26. Alt faz pH 11 1 mM Ag ₂ SO ₄ üzerinde 55 µL Aqua varlığında 48 saat sonunda oluşmuş Ag nanopartikülleri, ara yüzey alanı 30 Å ² /zincir	82
Şekil 4.27. a) Alt faz pH 11, b) pH 3 , 1 mM Ag ₂ SO ₄ üzerinde 55 µL Aqua varlığında 48 saat sonunda oluşmuş Ag nanopartikülleri, ara yüzey alanı 30 Å ² /zincir.....	85

ÇİZELGELER

Çizelge 2.1. Doğal Olarak Bulunan Ortak Ara Yüzeyler ve Teknolojik Önemi.....	6
Çizelge 2.2. Boyut aralığına göre altın nanopartiküllerin sınıflandırılması	19
Çizelge 2.3. Sıvı fazda altın nanopartiküllerin üretilmesinde sıklıkla kullanılan sentetik metodlar.....	20
Çizelge 2.4. Ag NPlerin sentez metodlarının karakteristik özellikleri	26

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

σ Yüzey Gerilimi

π Yüzey Basıncı

C° Celcius

μ Mikro

Å Armstrong

Kısaltmalar

UV Ultraviyole

CMCTS Karboksimetilli kitosan

AQ Antrakınon

AFM Atomik Kuvvet Mikroskobu

SEM Taramalı Elektron Mikroskobu

DPPC 1,2-dipalmitol-sn-gliserol-3-fosfokolin

LE Sıvı-Genleşmiş

LC Sıvı-Yoğunlaşmış

FC Florokarbon

PFOB Perfluorooctylbromide

DTAB Dodesil trimetil amonyum bromür

DDAB Didodesil trimetil amonyum bromür

FFP Florinlenmiş pirazin

EDGA L-glutamik asit takılmış bolaamfifil

DMSO Dimetilsülfoksit

PVA Poli(vinil) alkol

PVP Poli(vinilpirolidon)

FCC Face centered cubic

LSPR Yüzey plazmon rezonansı

NaBH₄ Sodyum borhidrür

TOAB Tetraoktilamonyumbromür

AT Alkillenmiş tirozin

HDA 4-hexadesilanilin

NP Nanopartikül

SHE Standart Hidrojen Elektrodu

DDA Dodekanoik asit

VE Vitamin E

HBP Hyperbranched copolymer

AgNO₃ Gümüş Nitrat

Ag₂ SO₄ Gümüş Sülfat

Li₂ SO₄ Lityum Sülfat

3-PDP 3-pentadesilfenol

TSPP 5,10,15,20-tetra-4-oksi(2-sterik asit) fenil porifirin

CIAQ Kloroantrakinon

NH₂C₁₁COOH 11-aminoundekanoik asit

C₂₅H₂₉NO₄ Aqua

NMR Nükleer Manyetik Rezonans

LB Langmuir – Blodgett

CCD Charged coupled device



1. GİRİŞ

Makroskopik boyutlarına göre farklı fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikler gösteren nano-malzemeler bu üstün özellikleri ile medikal, deterjan, kozmetik, boya, elektronik gibi çok geniş kullanım alanlarına sahiptirler. Nano boyut aralığında partikül, levha, çubuk, tüp, kurdele gibi bir çok farklı morfolojide nano-malzemeler elde edilebilmektedir. Nano-malzeme üretiminde, Yukarıdan-Aşağı (Top-Down) ve Aşağıdan-Yukarıya (Bottom-Up) olarak adlandırılan iki farklı yöntem izlenir. Yukarıdan-Aşağı üretim, malzemenin litografi, çekme, aşındırma, vb. yöntemlerle daha küçük yapı taşlarına ayrıştırılması prensibine dayanır. Aşağıdan-Yukarıya üretim ise moleküler yapıdan yola çıkarak nano boyutta malzeme sentezini hedefler. Kimyasal sentez, lazerle indüklenmiş kümeleşme (lazer-tuzaklama), kendiliğinden kümeleşme ve kolloidal yığılma, Aşağıdan-Yukarıya yöntemlerin örneklerindendir. Yukarıdan-Aşağı yöntemler çoğunlukla endüstriyel ölçekte üretim amacıyla geliştirilmiş olup, bu yöntem ile Aşağıdan-Yukarıya yöntemler ile elde edilenlere göre daha büyük boyutlu nano-malzemeler üretilebilmektedir [1].

Aşağıdan-Yukarıya yöntemlerinden biri olan kendiliğinden kümeleşmede moleküller kovalent olmayan etkileşimlerle bir araya gelerek çeşitli boyutlarda yapılar oluşturmaktadırlar. Hidrojen bağları, hidrofobik ve van der Waals etkileşimleri ile moleküler seviyede kendiliğinden kümeleşme sağlanabilmektedir [2]. Peptit ve proteinler, lipitler ve polimerler bu etkileşimler ile kendiliğinden kümeleşerek çeşitli morfolojilerde nanoyapılar oluşturabilmektedir [3-6].

Kendiliğinden kümeleşme ile nanoyapıların eldesi çözelti ortamında pH, sıcaklık, kristallendirme, karıştırma gibi parametrelerin değiştirilmesi ile sağlanabilmektedir. Kendiliğinden kümeleşme özelliği gösterebilen moleküller arasında lipitlerin (hidrofilik ve hidrofobik gruplara sahip) amfifilik yapıları sayesinde çözelti içerisinde kümeleşmeleri hem oldukça kolaydır hem de kümeleşmenin kontrol edilebilmesi mümkündür. Lipitler gibi yapısı amfifilik özellikte olan moleküllerin çözelti içerisinde kümeleşmelerinin dışında hava-su ara yüzeylerde de kümeleşebildiği bilinmektedir.

Lipitler amfifilik özellikleri ile aynı zamanda yüzey aktif madde (surfaktant) olarak da adlandırılmaktadırlar. Hava-su ara yüzeyi oluşturmak için kullanılan Langmuir Trough cihazında su veya sulu bir çözeltilerden oluşan alt faz üzerine yüzey aktif madde yayılarak üst faz oluşturulmaktadır. Yüzey aktif maddeler bulundukları ortamda ara yüzeye adsorbe olarak yüzey gerilimini düşürürler. Amfifilik karakterleri dolayısıyla moleküller sahip

olduğu fonksiyonel gruplara göre hava-su ara yüzeylerde kendilerine özgü bir konfigürasyon seçerler. Sıkıştırma prosesi sırasında yüzey gerilimindeki değişimler incelenerek moleküllerin ara yüzeydeki konfigürasyonları hakkında bilgi edinilebilmektedir. Aynı zamanda alt faz koşulları değiştirilerek ya da buna ek olarak ara yüzeyde bariyerler ile sıkıştırma işlemi uygulanarak moleküllerin birbirleri ile etkileşmesi ve dolayısıyla kendiliğinden kümeleşerek çeşitli nanoyapıları oluşturması sağlanabilmektedir.

Ara yüzeylerde bu şekilde kendiliğinden kümeleşme sonucu moleküllerin düzgün bir şekilde dizilmesi ile elde edilen nanoyapılar tübüler, levha, ya da membran morfolojilere sahip olarak mikroelektronik ve biyoarayüzeyler gibi çeşitli alanlarda kullanıma sahiptirler [7-10]. Hava-su ara yüzeyler aynı zamanda çeşitli inorganik nanoyapıların sentezlenmesi amacıyla da kullanılmaktadır. Bu kapsamda yapılan çalışmalar ile hava-su ara yüzeye yayılmış indirgeyici fonksiyonel gruplara sahip moleküllerin alt fazda bulunan metal anyonlar ya da katyonlar ile reaksiyona girerek ara yüzeydeki kendiliğinden kümeleşme ile dizilmiş organik yapı üzerinde çeşitli morfolojilerde metal nanopartiküller elde edilebildiği belirlenmiştir.

Literatürde metal nanopartikül sentezlenmesi amacıyla çoğunlukla gümüş ve altın tuzları tercih edilmektedir. Bu nanopartiküllerin ise sıvı fazda sentezlendiği bir çok çalışma bulunurken, ara yüzeylerde sentezlendiği az miktarda çalışma bulunmaktadır. Altın nanopartikülleri çözelti içerisinde sentezlemek için literatürde verilen yöntemler arasında, en sıklıkla kullanılanları Turkevich, Brust ve Tohum-Büyütme yöntemleridir. Turkevich yönteminde, altın tuzlarının sitrat molekülleriyle indirgenerek 12-20 nm boyut aralığında nanopartikül sentezlenmesi sağlanmaktadır [11]. Daha küçük partiküller elde etmek üzere tercih edilen yöntem ise Brust yöntemidir [12]. Bu yöntemde altın tuzunu indirgemek üzere alkanitriol varlığında borhidrür kullanılmakta ve sonucunda 1-3 nm boyut aralığında altın nanopartiküller sentezlenebilmektedir. İstenilen boyut ve geometride altın nanopartikül sentezlemek için tercih edilen bir yöntem de Tohum Büyütme yöntemidir. Bu yöntemde öncelikle, tohum olarak kullanılmak üzere oldukça küçük boyutlu (2-3 nm) nanopartiküller sentezlenmekte, ardından daha büyük ölçekli nanopartiküller hazırlamak üzere tohumlar kullanılmaktadır [13]. Gümüş nanopartikülleri sentezlemek için kullanılan yöntemler ise fiziksel, kimyasal, fotokimyasal ve biyolojik olmak üzere 4 çeşittir. Bu yöntemlerden kimyasal sentezde trisodyumsitrat ve sodyumborhidrür gibi indirgeyici ajanlar kullanılarak boyutları 5-100 nm aralığında değişen nanoküpler ve nanoküreler elde edilebilmektedir [14][15]. Diğer bir yöntem olan fiziksel sentezde ise elektrik ark deşarj,

termal bozunma, UV gibi indirgeyici teknikler kullanılarak boyutları 3-30 nm aralığında değişen gümüş nanoküpler elde edilebilmektedir [16-18]. Sıklıkla kullanılan bir diğer yöntem olan fotokimyasal sentezde de Karboksimetilli kitosan (CMCTS), Sodyumsitrat, peptit gibi indirgeyici ajanlar varlığında 2-8 nm boyutlarında gümüş nanokübikler, gümüş kolloidler, 60-100 nm boyutlarında nanoküreler ve üçgensel nanopartiküller elde edilebilmektedir. İndirgeyici ajanlar olarak *Bacillus sp.*, *Daucus carota* vb. çeşitli bakterilerin kullanıldığı biyolojik sentezde ise boyutları diğer yöntemlere oranla daha küçük ve dar bir aralıkta değişen (2-20 nm) gümüş nanoküreler sentezlenebilmektedir [19-21].

Ara yüzey çalışmaları için oluşturulan Langmuir-Blodgett filmleri sadece kontrol edilebilir kalınlıkta moleküler filmler oluşturulması için değil aynı zamanda ılımlı koşullar altında organize olmuş inorganik nanopartiküllerin çekirdeklenmesi ve büyümesi için kalıp işlevi görmesi amacıyla da kullanılır [22]. Buradan yola çıkarak hava-su ara yüzeylerde altın nanopartiküllerin sentezlenmesi amacıyla literatürde verilen bir çalışmada indirgeyici ajan olarak alkilenmiş tirozin molekülleri kullanılmıştır. Alkilenmiş tirozinlerin aminlerinin, düşük pH'ta hazırlanmış altın tuzu çözeltisi alt fazı ile protonlanması sağlanmıştır. Böylelikle protonlanmış aminler tarafından 36 saat sonunda alt fazda bulunan altın tuzları ara yüzeyde altın nanolevha olacak şekilde indirgenebilmiştir [23]. Gümüş nanopartiküllerin ara yüzeylerde sentezlendiği çalışmalardan birinde ise biyolojik membranlarda da bulunan doğal antitoksik E vitamini kullanarak Langmuir tekli tabakası oluşturulmuş ve alt faz bazik koşullarda iken iyonlaşmış fenol grupları tarafından alt fazda bulunan gümüş iyonlarına elektron transferi gerçekleşmiş ve gümüş nanopartiküller elde edilmiştir [24].

Bu çalışma kapsamında grubumuz tarafından sentezlenmiş sulu ortamda etanol amin varlığında (pH=9) nano boyutlu tüp oluşturabilen (AQ-NH-(CH₂)₁₀COOH; AQ antrakinonu ifade etmektedir.) ve Aqua olarak adlandırılan molekülün [25] hava-su ara yüzeyinde belirli yüzey basınçlarında kendiliğinden kümeleşerek çeşitli nanoyapılar oluşturması ve oluşan bu yapıların karakterizasyonu hedeflenmektedir. Aqua molekülü, antrakinon halkasının 1 konumunda bir amin grubuna, amin grubuna bağlı zincir uzunluğu 11 olan bir hidrokarbon zincirine ve hidrokarbon zincirinin ucunda karboksilik asit grubuna sahip ve amfifilik yapıdadır. Molekülün yapısında bulunan karboksilik asit grubu hidrojen bağı yapabilme özelliği sayesinde lipid nanotüp oluşumunu kolaylaştırmaktadır. Ayrıca pH'a duyarlı olması sayesinde de moleküle ortam koşullarına duyarlı bir özellik kazandırmaktadır. Molekülün pH'a duyarlı olması, fizyolojik pH koşullarında çalışmaya

olanak sağladığından literatürdeki benzerlerine göre moleküle üstünlük kazandırmaktadır. π - π yığılma etkileşimlerinin oldukça kuvvetli olduğu gruplardan biri olan antrakınon grubu ise moleküllerin bir dizilime sahip olmasını ve moleküler dizilime bir yönelim kazandırılmasını sağlamaktadır. Antrakınon grubu ile daha uzun yapıların oluşması ve moleküler dizilime getirdiği yönelimin de etkisiyle ısıtma, soğutma prosesi ile nanotüp gibi yapılar oluşturmaları sağlanmaktadır. Antrakınon grubu ayrıca hem kimyasal hem de elektrokimyasal olarak indirgenebilmekte ve oksijen ile temas etmesi sonucunda tersinir olarak yükseltgenebilmektedir. Sensörler, yara örtüsü gibi biyolojik uygulamalar ve mikroelektronik cihazlar, elektrodların tasarımında seçilmiş dizilime sahip yapılar oldukça avantajlıdır. Bu ve benzeri uygulamalarda kullanılan yapıların performans düşürücü kontaminant içeriklerin de az olması tercih edilir. Bu yüzden çözelti ortamında yürütülen bu çalışmaların ardından Aqua molekülünün amfifilik karakterinin sağladığı avantajdan faydalanılmak amacıyla bu tez kapsamında ara yüzeylerde oluşturduğu yapılanmaların incelenmesi planlanmıştır. Molekülün sahip olduğu ortam koşullarına duyarlı fonksiyonel gruplar ile ara yüzeyde Aqua moleküllerinin farklı konfigürasyonlarda dizilebileceği düşünülmüştür. Buradan yola çıkarak, pH'a duyarlı karboksilik asit gruplarının, Aqua moleküllerinin kendiliğinden kümeleşerek ara yüzeyde oluşturacağı nanoyapıların morfolojileri üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla çeşitli pH'lara sahip alt fazlar kullanılacaktır. Aynı zamanda moleküller arası elektrostatik etkileşimlerin de ara yüzeyde oluşan Aqua nanoyapılarının morfolojileri üzerinde önemli etkilere sahip olacağı düşünülmüş ve alt fazlar çeşitli tuzlarla ve çeşitli derişimlerde hazırlanacaktır. Bu doğrultuda, nanoyapıların oluşturulması amacıyla Langmuir Blodgett tekniği kullanılacak ve kendiliğinden birleşme prosesini etkileyen parametreler belirlenecektir. Kendiliğinden kümeleşerek oluşan nanoyapılar katı yüzeylere transfer edildikten sonra AFM (Atomik Kuvvet Mikroskobu) ve SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) ile görüntülemeleri yapılacaktır. Aynı zamanda farklı tuzlarla ve farklı pH'larda hazırlanmış alt fazlar üzerine, Aqua molekülünden belirli bir miktar yayılacak ve Aqua molekülünün ara yüzey davranışlarının incelenmesi amacıyla elde edilen sıkıştırma izotermelerinden yararlanılacaktır.

Daha önce yapılan çalışmalarda Aqua moleküllerinde oluşan nanotüplerin yüzeylerinde herhangi bir indirgeyici ajana gerek duymadan altın nanopartiküller sentezlenebildiği görülmüştür. Buradan yola çıkarak, çalışmanın bir diğer kolunda, Aqua moleküllerinden oluşan Langmuir tekli tabakalarında, sahip olduğu fonksiyonel gruplar sayesinde Aqua molekülünün alt fazda bulunan gümüş katyonlarını indirgeme yeteneği incelenecektir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Nanobilim ve Teknoloji

Nanobilim ve nanoteknoloji, boyutu 100 nm'den küçük malzemelerin çeşitli özelliklerinden yararlanılarak yeni, yararlı; alet ve malzemelerin tasarımı, sentezi, karakterize edilmesi ve uygulanmasıyla ilgili mühendislik ve bilim dalıdır. [26] Nanoboyutlara inildiğinde, farklı malzemelerin birbirleriyle etkileşimlerinin de farklılaştığı bilinmektedir. Yığın haldeyken ise malzemelerin çevresiyle ve birbiriyle etkileşimi daha kısıtlıdır. Çünkü yığın haldeki malzemelerin etkileşmesi beklenen atomlarının büyük çoğunluğu malzemenin yüzeyinde değil de içerisinde bulunduğundan malzemenin çevresiyle etkileşecek yüzey alanı daha azdır. Nanoboyutlu malzemeler ile yüzey alanı/hacim oranı artırılmakta, dolayısıyla atomların başka atomlarla çevrenmesi sağlanarak malzemelere yığın haldekinden farklı özellikler kazandırılabilir. Örneğin yığın haldeki altın 1064°C'de erirken, altından elde edilmiş nanopartiküller çok daha düşük sıcaklıklarda (~300°C) erimektedir. [27]

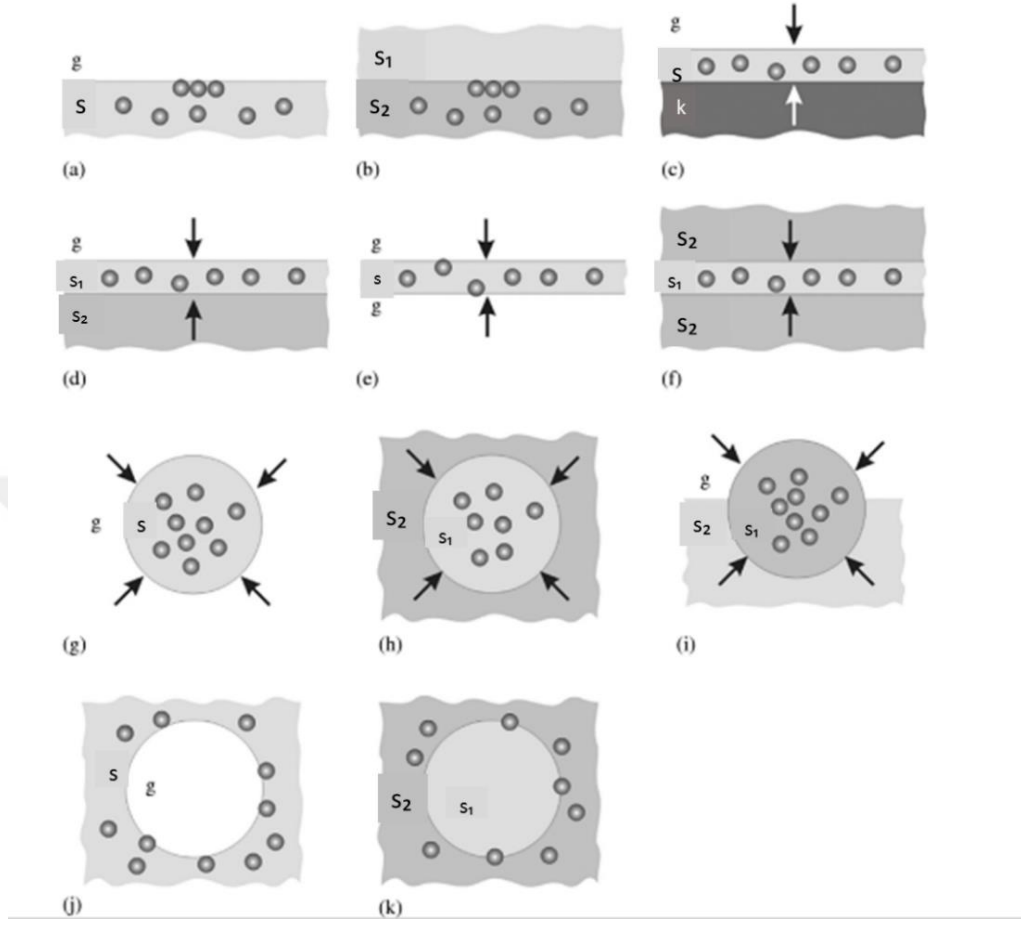
Nanoboyutlu malzemeler, karbon ve lipit nanotüpler, kuantum noktaları, fulerenler, nanofiberler ve nanobileşikler olarak; medikal, elektronik, kimya, ve mekanik alanlardaki yeni teknolojilerin üretilmesine ve geliştirilmesine olanak sağlamaktadırlar. [28]

2.2 Kolloid ve Yüzey Bilimi

Kolloid bilimi bir çok bakımdan disiplinler arası bir bilimdir; fizik, biyoloji, kimya ve malzeme gibi bir çok bilim dalını yakından ilgilendirir. Boyutu 10^{-9} m (10 Å) ile 10^{-6} m (1 µm veya 1 µ) aralığında olan her partikül kolloid olarak adlandırılır. Kolloid bilimi için partiküllerin kimyasal içeriği (organik veya inorganik), örneğin kaynağı (biyolojik veya mineralojik vb.) ya da fiziksel durumu yanında partiküllerin boyutu önemlidir. [29]

Yüzey ve ara yüzey kavramları birbirinden farklı tanımlanır. Ara yüzey, yoğunlaştırılmış fazlar arasındaki veya bir yoğunlaştırılmış faz ve bir gaz faz (örneğin çözelti-hava ara yüzeyi) arasındaki sınır olarak kabul edilirken; yüzey, bir yoğunlaştırılmış faz ile vakum veya gaz arasındaki kesin çizgi olarak tanımlanırlar. Bu iki terim bariz benzerliklerinden dolayı birbirlerinin yerine de kullanılabilirler. Bu tanımların birlikte yer aldığı Kolloid ve

Yüzey Bilimi'nde dağınık durumdaki (kolloidal) maddelerin ara yüzeylerde meydana getirdikleri olaylar incelenir. [30]



Şekil 2.1. Sıvı düz ara yüzeylerde kolloidal yapıların oluşumu a) gaz-sıvı ara yüzeyde, b) sıvı-sıvı ara yüzeyde, c) katı-sıvı ara yüzeyde ıslanma filminde, d) iki sıvı ara yüzeyde, e) serbest duran köpükte, f) emülsiyon film, sıvı küresel ara yüzeylerde, g) gaz fazdaki bir damlada, h) sıvı fazdaki bir damlada, i) sıvı-gaz ara yüzeydeki bir damlada, j) bir gaz balonunun sıvı-gaz ara yüzeyinde, k) bir emülsiyon damlasının sıvı-sıvı ara yüzeyde oluşumu. [31]

Çizelge 2.1.'de ara yüzey çeşitleri ve bu ara yüzeylerin doğal ve teknolojik örnekleri listelenmektedir.

Çizelge 2.1. Doğal Olarak Bulunan Ortak Ara Yüzeyler ve Teknolojik Önemi [32]

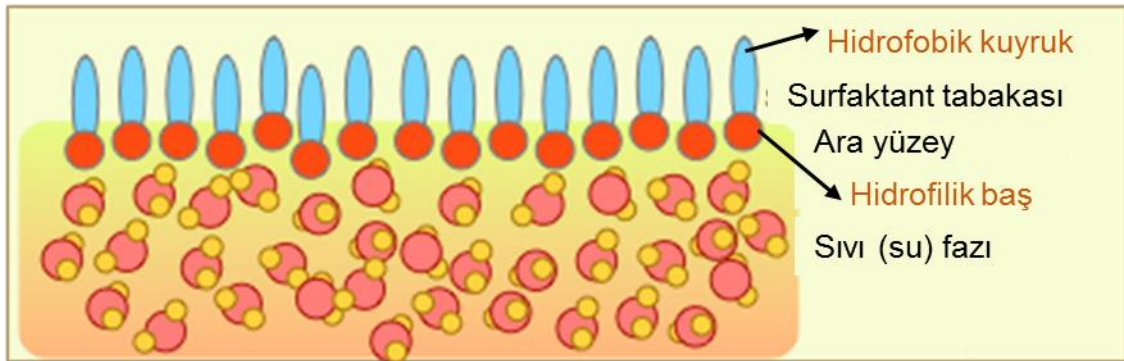
Ara Yüzey Çeşidi	Bulunduğu alanlar ve Uygulamaları
Katı-Gaz	Adsorpsiyon, kataliz, kontaminasyon, gaz-sıvı kromatografisi
Katı-Sıvı	Temizlik ve deterjan ürünleri, adhezyon, cilalama, kolloidler

Sıvı-Gaz	Kaplama, ıslatma, köpük
Sıvı-Sıvı	Emülsiyonlar, deterjan ürünleri, üçüncül yağ geri dönüşümü

Bir maddenin ara yüzeyde sahip olduğu fiziksel, kimyasal ve elektriksel özellikleri maddenin yığın haldeyken sahip olduğu özelliklerden oldukça farklılık gösterir. Bir çok fazın bir arada olduğu sistemlerde bile toplam maddenin çok az bir miktarı faz sınırlarında (ara yüzeylerde ve yüzeylerde) bulunacağından bu anormal özellikler sistemin genel özelliklerinin yanında ihmal edilebilir azlıkta kalır. Halbuki bu farklı ve önemli özellikler bazı sistemler için önemli rol oynayabilmektedirler. Bu sistemlerin elde edilmesinde gereken koşullardan biri emülsiyonlar ve köpüklerde olduğu gibi faz sınır alanı sistemin hacmine göre oldukça büyük olmasıdır. Bu koşuldaki sistemlerin oluşturulması amacıyla da genellikle yüzey aktif maddeler kullanılır. Bir diğer koşul ise korozyon ve deterjanlarda olduğu gibi yığın haldeyken oluşabilmesi beklenen yığın faz etkileşimlerinden oldukça farklı olarak sistemin tüm davranışını ara yüzey etkileşimlerinin oluşturmasıdır. Yine bu sistemlerin oluşturulması için yüzey aktif maddeler sıklıkla tercih edilirler. [33]

2.3. Yüzey Aktif Maddeler

Yüzey aktif maddeler ya da surfaktantlar (**Surface Active Agent**) bir hidrofilik (polar grup) liyofil gruba ve bir hidrofobik (genellikle hidrokarbon zinciri) liyofobik gruba sahip amfifilik bileşimlerdir. Surfaktantlar amfifilik yapılarından dolayı ara yüzeylerde yoğunlaşırlar ve çözeltilerde kümeleşerek miseller ve ikili tabakalar gibi çeşitli supramoleküler yapıları kolaylıkla oluşturabilirler. [34]



Şekil 2.2. Yüzey aktif maddelerin yapısı ve çözeltideki davranışları

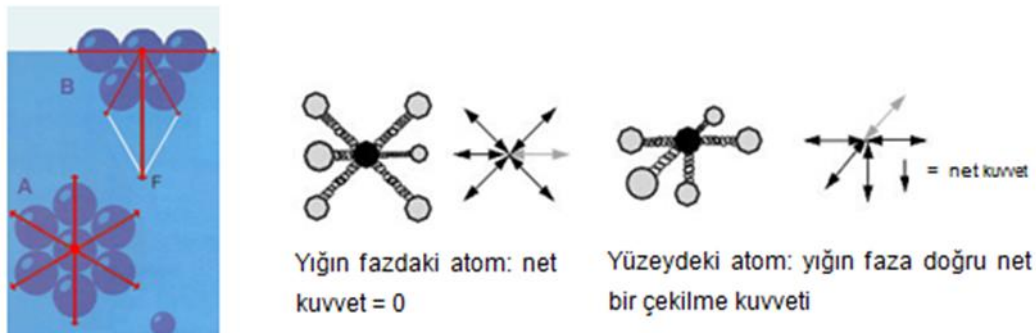
Bir amfifilik molekül sulu bir çözücü içerisine dağıtıldığında molekülün liyofobik grubu su molekülleri arasındaki hidrojen bağlarını kırar ve su molekülleri tarafından hidrofobik

gruplar çevrelenir. Bu bozulmanın sonucu olarak bazı surfaktant moleküller hidrofobik gruplarının su ile en az temas edeceği şekilde sistemin ara yüzeylerine kaçarlar. Böylelikle suyun yüzeyi, düzgün dizilmiş, hidrofobik grupları havada duran surfaktantların tekli tabakası ile kaplanır. Ara yüzeyde dizilen bu surfaktant molekülleri birbirinden farklı özellikteki hava ve su fazlarının birbiriyle temas etmesini engeller ve ara yüzeyin serbest enerjisini düşürerek kararlı hale getirir. Ara yüzey serbest enerjisi, yüzey oluşturmak için gereken enerji olarak tanımlanırken, birim alana bölünmüş hali ise yüzey gerilimi olarak adlandırılır ve kısaca ara yüzeyi genişletmek için gerekli iş miktarı olarak tanımlanmaktadır (Eşitlik 2.1). Eşitlik 2.1’de g ara yüzey serbest enerjisini, a birim alanı, T ve P ise sırasıyla sıcaklık ve basıncı ifade etmektedir. [33]

$$\sigma = \left(\frac{\partial g}{\partial a} \right)_{T,P}$$

(2.1)

Bir sıvıda yığın fazda bulunan atom ya da moleküllere komşu diğer moleküller, birbirlerine her yöne doğru kuvvet uygularlar. Yığın fazdaki molekülün çevresi tamamen diğer moleküllerle kaplı olduğu için o molekülün üzerinde oluşan net kuvvet sıfırdır. Ancak, yüzeydeki moleküller için aynı durum söz konusu değildir. Bu durumda moleküller yüzeyde oldukları için üzerlerine etkiyen kuvvet yatay yönde ve buna ek olarak çözelti içerisindeki diğer moleküller tarafından aşağı doğru olmaktadır. Yatay kuvvetlerin toplamı yine sıfırdır, fakat dikey yönde başka kuvvet olmadığı için moleküller sıvının içine çekilmeye çalışırlar. Dolayısıyla yüzeyde bulunan moleküllerin üzerinde oluşan net kuvvet, aşağı doğru çekme kuvvetidir. Yüzey gerilimi olgusu da bu durumdan doğmaktadır (Şekil 2.3.). Yüzey gerilimi (σ) ile gösterilir ve SI birim sisteminde birimi mN.m^{-1} dir.



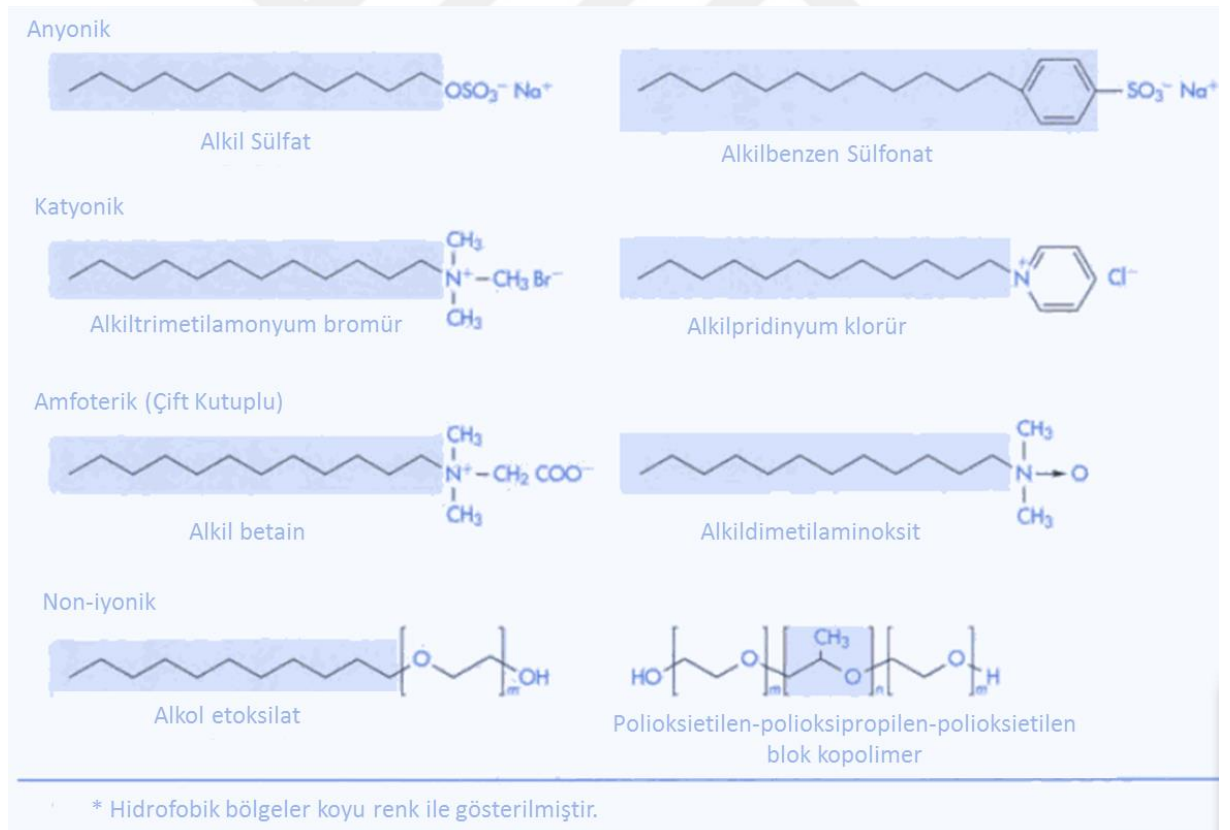
Şekil 2.3. Yüzey gerilimini oluşturan kuvvetler

Bütün bu tanımlamalara bakıldığında, yüzey aktif maddeler düşük derişimlerde bile ara yüzeye adsorbe olan ve o ara yüzeyi genişletmek için gerekli olan işi büyük bir ölçüde azaltan moleküllerdir [33].

Polar grubun yüküne göre surfaktantlar dört farklı şekilde sınıflandırılır:

1. Anyonik – Sülfat, sülfonat, karboksilat gibi negatif yüklü polar gruba sahip surfaktantlar
2. Katyonik – Dördüncül amonyum polar grup gibi pozitif yüklü polar gruba sahip surfaktantlar
3. Noniyonik – Polioksietilen , karbonhidrat (glikoz vb.) gibi yüksüz polar gruba sahip surfaktantlar
4. Amfoterik (Çift Kutuplu) – Alkil betainler , sülfobetainler gibi hem negatif hem pozitif yüke sahip grupları olan surfaktantlar [35]

Şekil 2.4.'te yukarıda bahsedilen surfaktant çeşitlerinin örnekleri gösterilmektedir.



Şekil 2.4. Sürfaktant çeşitleri [36]

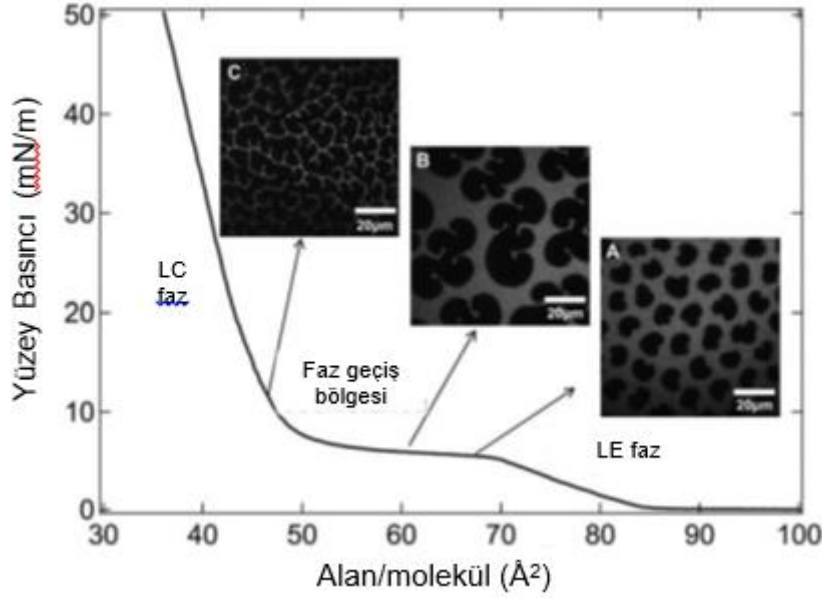
2.4 Gaz-Sıvı Ara Yüzeyde Langmuir Tekli Tabakaları ve Özellikleri

Hava-su ara yüzeyinde yüzey aktif maddelerin ara yüzeye adsorbe olma, yüzey gerilimini düşürme özellikleri ve ara yüzeyde sahip olduğu konfigürasyonlar incelenirken; üzerine yayılacağı sıvı fazda çözünürlüğü oldukça düşük olan bu moleküllerin, Langmuir tekli tabakası olarak adlandırılan tekli moleküler tabakası oluşturulur.

2.3'te de bahsedildiği gibi yüzey aktif maddeler üzerini kapladıkları sıvının hava ile temasını azaltarak yüzey gerilimini düşürürler. Bir tekli tabakanın yüzey basıncı, π (mN/m), ise sıvının saf halde sahip olduğu yüzey gerilimi, σ_0 , ile yüzeyi surfaktant ile kaplı iken sahip olduğu yüzey gerilimi, σ , arasındaki farkı ifade eder. (Eşitlik 2.2)

$$\pi = \sigma_0 - \sigma \quad (2.2)$$

Langmuir tekli tabakaların yüzey basıncı ve yüzey gerilimlerinin ölçülmesi amacıyla Langmuir Trough cihazı kullanılır. Alt faz olarak adlandırılan su veya sulu bir çözelti cihazın tank kısmına doldurulduktan sonra bu alt faz üzerine, uçucu bir çözücüde çözündürülmüş yüzey aktif maddeden bilinen ve az bir miktarı alınarak, pipetle veya mikro şırınga ile yayılır. Hareket edebilen bariyerler ile yüzey istenilen yoğunlukta film oluşacak şekilde sıkıştırılabilirken; ara yüzeye temas eden Wilhelmy levha ya da platin iğne ile yüzey gerilimi değerleri ölçülür [37]. Ara yüzeyde duran moleküllerin miktarı ve konfigürasyonları hakkında bilgi almak için yüzey basıncındaki değişimin ara yüzeyde bulunan her bir molekül başına düşen alana karşı grafiğe geçirilmesi ile yüzey basıncı-alan (π -A) izotermi elde edilir. Şekil 2.5'te 1,2-dipalmitol-sn-gliserol-3-fosfokolin (DPPC) ara yüzey çalışmalarında sıklıkla kullanılan amfifilik yapıda molekülün hava su ara yüzeyinde alınan sıkıştırma izotermi görülmektedir [38]. Floresans özellik katılması amacıyla (Teksas-kırmızı)- DHPE (N- (Teksas kırmızı sulfonyl)-1,2-dihexadecanoyl-sn-glycero-3-phosphoethanolamine, ile ağırlıkça %0,1 boyanmış ve kloroformda çözündürülmüş DPPC hava-su ara yüzeyine yayıldıktan sonra 20 dakika çözücünün uçması beklenmiş ve sıkıştırma izotermi alınmıştır. Ara yüzeye DPPC yayıldıktan sonra yüzey basıncı artmaya başlamakta ve sıvı-genleşmiş (LE) olarak adlandırılan bu bölgede moleküller düzensiz şekilde dururken; moleküllerin bir kısmının kuyruk grupları serbest halde ve yatık konumdadır.



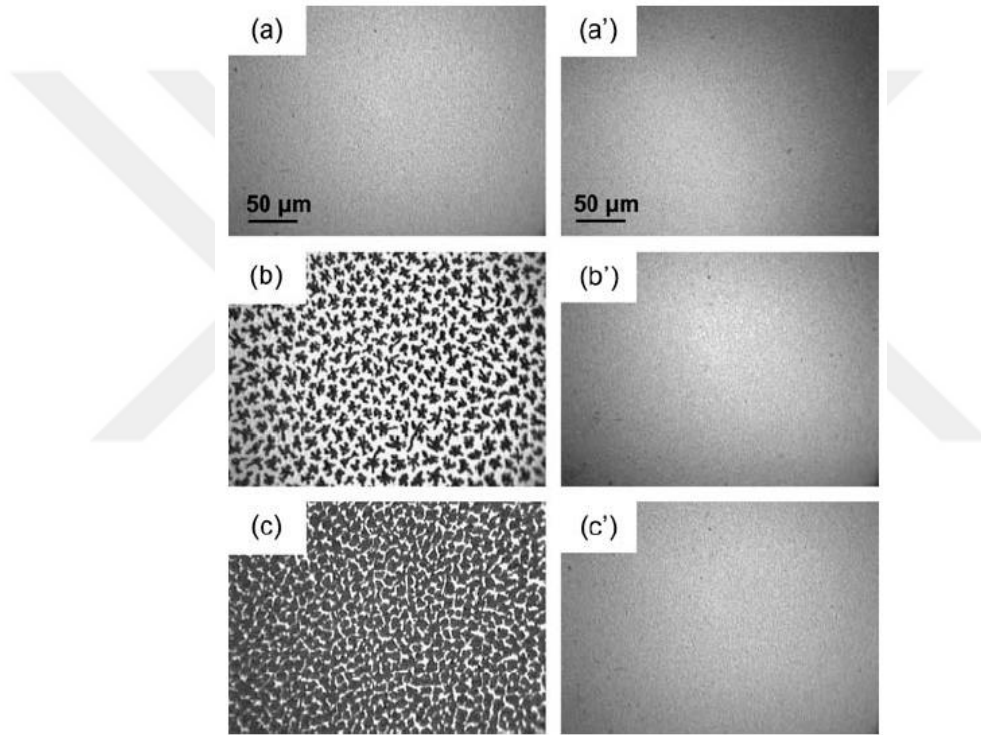
Şekil 2.5. DPPC molekülünün hava-su ara yüzeyde sıkıştırma izotermi ve Floresans mikroskop görüntüleri (A) 7 mN/m, (B) 8mN/m, (C) 10 mN/m. [38]

Yüzey basıncı 5 mN/m'ye ulaştığında lipid moleküllerinin ara yüzeyde dairesel kümeleşmeler (Şekil 2.5A) oluşturduğu görülmektedir. Tekli tabaka sıkıştırılırken faz geçiş bölgesinde moleküllerin hidrofobik kuyruk grupları dikleşmeye başlamakta ve moleküller ara yüzeyde daha düzenli durmaktadır. Bu bölgede ($\pi=7$ mN/m) elde edilen floresans mikroskop görüntüsünde lipid adacıklar artık kiral bir simetriye ve rüzgar gülüne benzeyen şekile sahip olmaktadır (Şekil 2.5B). Faz geçiş bölgesinin sonunda moleküllerin artık bütün kuyruk grupları dik durmakta ve sıkıştırmanın devam etmesiyle birlikte moleküllerin hidrofilik baş gruplarının birbirine yaklaştığı sıvı-yoğunlaşmış (LC) faza geçiş yapılmaktadır. Yüzey basıncı 8 mN/m'den yüksek değerlerde iken moleküllerin plar baş grupları da birbirine yaklaşmakta; şekli daha düzensiz fakat daha sıkı ve birbirine geçmiş adacık görüntüsü elde edilmektedir (Şekil 2.5C).

Literatürde biyomedikal alanlarda kullanılmak üzere DPPC gibi surfaktantların tasarımları konusunda florokarbon (FC) ya da hidrokarbonlardan yararlanılarak bir çok çalışma yapılmaktadır. Bu çalışmalarda florokarbonların tercih edilme sebeplerinden biri flor atomlarının büyük hacimli olmasıdır. CF_2 ve CF_3 gruplarının ortalama hacimleri CH_2 ve CH_3 gruplarının hacminin neredeyse iki katıdır. Hacminin büyük olmasının sağladığı bir avantaj olan bükülmez yapısı perflorokarbon zinciri kullanılan moleküllerin spiral konformasyon alabilmesini sağlamaktadır.

Flor atomlarının düşük polarizeye sahip olduklarından florlanmış zincirler arasında düşük van der Waals etkileşimi ve düşük kohezif enerji yoğunlukları vardır. Bu düşük etkileşimlerinden dolayı FC grupları ara yüzeyde çok düşük yüzey gerilimi, mükemmel geri yayılım, yüksek akışkanlık, düşük dielektrik sabiti, yüksek buhar basıncı, yüksek sıkıştırılabilirlik ve yüksek gaz çözünürlüğü gibi çok değerli özelliklere sahiptirler [39-41].

FC'un özelliklerinden yararlanılan bu çalışmada Gerber ve çalışma arkadaşları FC gazlarının DPPC Langmuir tekli tabakalarının sıkıştırılırken sahip olduğu fiziksel durum üzerinde oldukça güçlü bir etkiye sahip olduğunu belirlemişlerdir [42].

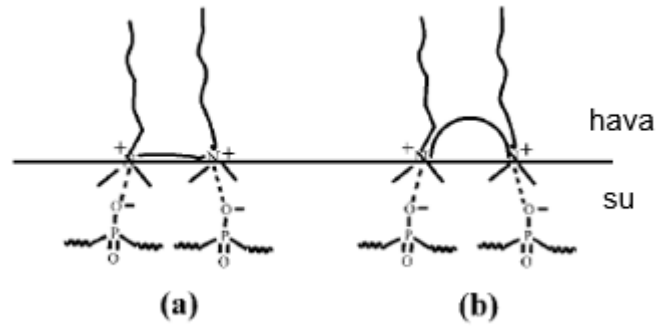


Şekil 2.6. DPPC tekli tabakasının saf N₂ gazı altındaki (sol panel) ve gPFOB ile doyurulmuş N₂ altındaki (sağ panel) DPPC tekli tabakasının çeşitli yüzey basınçlarında alınmış Floresans Mikroskop görüntüleri (a) 2 mN/m, (b) 13 mN/m, (c) 20 mN/m, (a') 13 mN/m, (b') 20 mN/m ve (c') 35 mN/m, Aydınlık alanlar LE bölgesini ve koyu alanlar LC bölgeyi göstermektedir. [42]

Şekil 2.6'da florlu zincirlerin ara yüzeyi büyük bir ölçüde akışkanlaştırdığı görülmektedir. Özellikle yüksek basınçlarda DPPC tekli tabakası tamamen LC faza geçmesine rağmen (c), PFOB ortamında ara yüzey tamamen LE fazda olmaktadır. Buradan yola çıkarak CF₂ ve

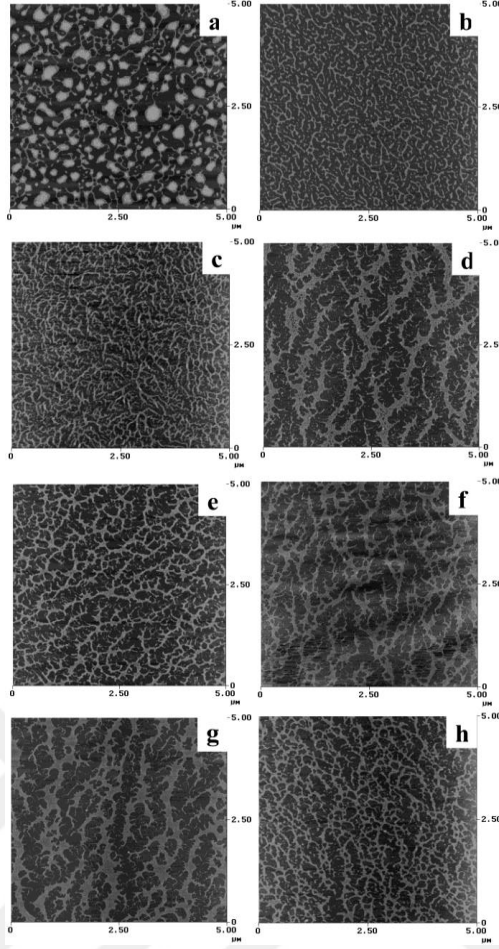
CF₃ grubunun, DPPC ara yüzeyine girebildiklerini ve ara yüzeyi iyi bir şekilde akışkanlaştırdığını saptamışlardır.

Bir diğer çalışmada ise Thomas ve çalışma arkadaşları gemini surfaktantlar (C_sH_{2s-α,ω}-(C_mH_{2m+1}N⁺(CH₃)₂Br⁻)₂, C₁₂-C_s-C₁₂ olarak kısaltılmış, s = 3, 4, 6, 8, 10, 12) (m ve s serbest alkil zinciri ve ara zincirdeki karbon atomlarının sayısını ifade eder) ve DNA'nın karışımından oluşan tekli tabakaların hava-su ara yüzeyinde oluşturduğu kümeleşmeleri incelemişlerdir [43]. Bu kapsamda ara zincir uzunluğunun moleküllerin ara yüzeydeki konformasyonuna etkisini belirlenmesi için, farklı ara zincir uzunluğuna sahip moleküllerin π -A izotermelerini alınmış; ara zincir uzunluğu s=3'den 6'ya kadar değişirken tekli tabakanın yıkılma yüzey basıncının düştüğü, 8'den 12'ye çıkarken ise yıkılma yüzey basıncının artma eğiliminde olduğu belirlenmiştir. Bu bilgiler surfaktant/DNA karışımının yüzey özelliklerinin s=6'da bir dönüm noktası olduğunu göstermiştir.



Şekil 2.7 Hava-su ara yüzeyinde C12-Cs-C12/DNA karışımı tekli tabakasının şematik gösterimi : (a) $s \leq 6$; (b) $s > 6$. Kesikli çizgiler gemini surfaktantların amonyum baş grupları ile DNA'nın fosfat grupları arasındaki elektrostatik etkileşimi göstermektedir. [43]

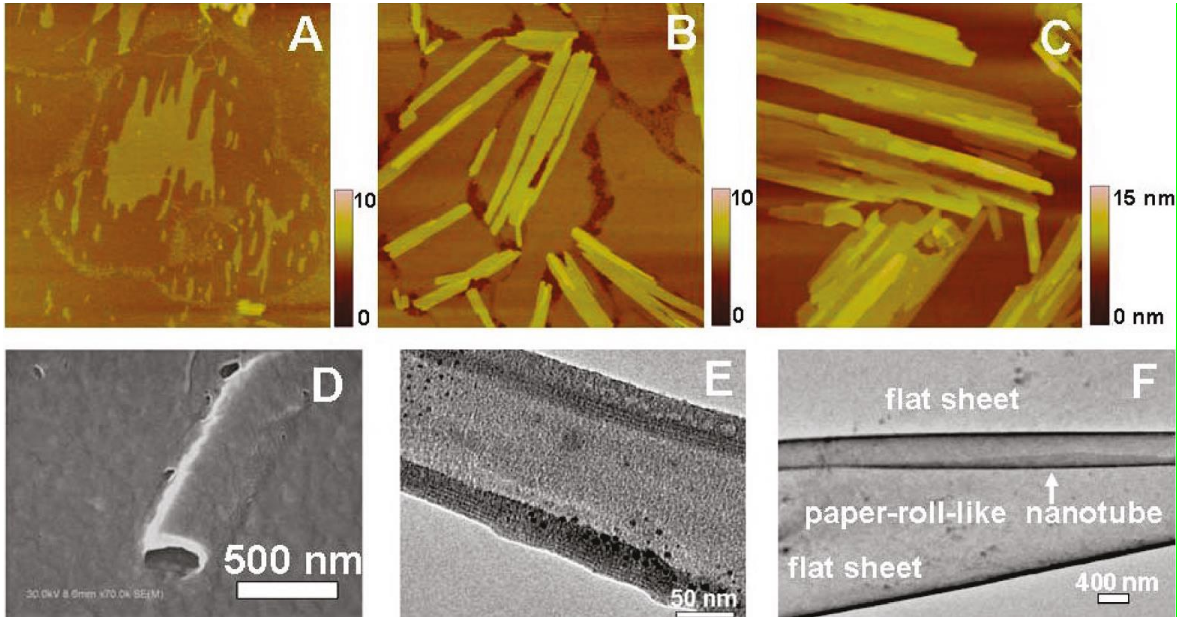
Şekil 2.7'de de görüldüğü gibi, $s \leq 6$ olan durumlarda, ara zincir su ile temas etmekte; $s > 6$ olduğunda ise ara zincir hidrofobikliğinin çok yüksek olmasından dolayı zincir yukarı doğru bükülerek moleküle ters U şekli vermektedir. Farklı ara zincir uzunluğuna sahip surfaktantların DNA ile karışımından oluşan Langmuir tekli tabakaları Atomik Kuvvet Mikroskobu ile Şekil 2.8'de görüldüğü gibi incelenmiştir. $s=6$ olan sistemin oluşturulması için ise C₁₂-C₆-C₁₂'deki ile aynı uzunlukta hidrokarbon zincirine sahip DTAB (dodesiltrimetilamonyumbromür) ve DDAB (didodesiltrimetilamonyumbromür) molekülleri kullanılmıştır.



Şekil 2.8 Sürfaktant/DNA karışımı tekli tabakaların AFM görüntüleri (a) DTAB/DNA; (b) DDAB/DNA; (c) C12-C3-C12/DNA; (d) C12-C4-C12/DNA; € C12-C6-C12/DNA; (f) C12-C8-C12/DNA; (g) C12-C10-C12/DNA; (h) C12-C12-C12/DNA. [43]

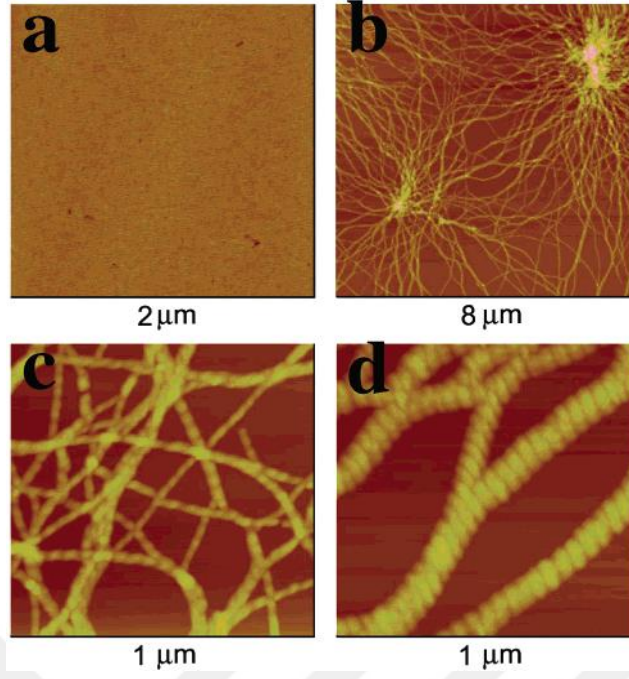
Elde edilen sonuçlara göre tekli tabakada DTAB molekülünün uzun bir kuyruğu olan dairesel şekilli kümeleşmeler oluşturmaması, DTAB ve DNA arasındaki elektrostatik etkileşimlerin güçlü olmadığını ve DTAB molekülünün DNA'ya oranla ara yüzeyde daha baskın olduğunu göstermiştir (Şekil 2.8a). DDAB/DNA olan sistemde ise ara yüzeyde birbirine oldukça yakın kısa fiber yapıları oluşurken (Şekil 2.8b); farklı ara zincir uzunluğuna sahip gemini surfaktantlarının ara yüzeyde oluşturduğu kümeleşmelerin morfolojisinin birbirine benzediği, ara zincir uzunluğu artarken yapıların Şekil 2.7'deki gibi ters U şeklini aldığı görülmüştür (Şekil 2.8c-f). DDAB/DNA sisteminde elde edilen kümeleşmelerdeki morfolojik farklar ise; diğer gemini surfaktantlar iki amonyum grubuna sahipken DDAB'in bir amonyum grubuna sahip olması dolayısıyla diğer gemini surfaktantlar ile DNA arasında oluşan güçlü elektrostatik etkileşimlerin DDAB/DNA sisteminde aynı miktarda gözlenmemesi ile açıklanmıştır.

Hava-su ara yüzeylerinde yukarıda bahsedilen Langmuir tekli tabakaları farklı moleküllerle hazırlandığında sıkıştırma işlemi yardımıyla çeşitli nanoyapılar da elde edilebilmektedir. Chen ve çalışma arkadaşları pirazin türevi FFP molekülünün hava-su ara yüzeyinde sahip olduğu kümeleşmelerin sıkıştırma işlemi ile kiral nanotüplere dönüştüğünü saptamışlardır [44]. FFP molekülü uzun alkil zincirine sahip olmadığı için hava-su ara yüzeyine yayıldığında sıkıştırma işlemi ile molekülün çok tabakalı nanolevha yapıları kolayca oluşmaktadır. Florlu grupların hidrofobikliğinin oldukça yüksek olması sebebiyle, sıkıştırma işleminin devam etmesi ile bu nanolevha yapıları kıvrılıp sarılarak nanotüplere dönüşmektedir (Şekil 2.9).



Şekil 2.9 FFP molekülünün ara yüzeyde farklı yüzey basınçlarında oluşturduğu kümeleşmelerin AFM görüntüleri (A) 0, (B) 5, ve (C) 30mN/m Görüntü alanı: 2 μ m- 2 μ m. (D) 30 mN/m’de SEM görüntüsü, (E) 30 mN/m ve (F) 5 mN/m TEM görüntüleri. [44]

Bir başka çalışmada ise uçlarına L-glutamik asit takılmış bolaamfifilin (EDGA) pH’ı 3 olan su alt fazı üzerine yayıldığında ve sonrasında sıkıştırılarak yüzey basıncı dönüm noktasının üzerindeki bir değere getirildiğinde heliks izlere sahip nanotüp yapıları oluşturduğu saptanmıştır [45]. Nanotüp yapılarının oluşum prosesinde birinci basamakta EDGA bolaamfifil ara yüzeye yayıldığında herhangi bir sıkıştırma uygulanmadan önce iki baş grubu da su ile temas etmekte, dönüm noktası olan ikinci basamakta ise sıkıştırma sonucu her molekülün bir baş grubu suyun yüzeyinden ayrılıp dik konuma geçmektedir. Ara ürün olarak oluşan sıkı tekli tabaka, üçüncü basamakta molekülün sahip olduğu kiral özellik ile kıvrılarak tübüler form kazanmaktadır (Şekil 2.10)



Şekil 2.10 Farklı yüzey basınçlarında EDGA Langmuir tekli tabakalarının AFM görüntüleri (a) 5 mN/m (dönüm noktasından önce) (b-d) dönüm noktasından sonra oluşan yapılar , EDGA farklı çözücülerde çözündürülerek yayıldığı (b,c) EtOH/CHCl₃, (d) DMSO/CHCl₃. [45]

2.5. Nanopartiküller

Nanopartiküller yukarıdan aşağı (top down) ve aşağıdan yukarı (bottom up) adı verilen iki genel yaklaşımla elde edilirler. Yukarıdan aşağı yaklaşımlarda yığın haldeki metaller mekanik olarak öğütülerek nano boyutlara getirilir ve uygun stabilizatörler kullanılarak stabilize edilirler. Bu yöntemle dar bir boyut aralığında partiküller elde edilemediği gibi şekilleri de kontrol edilememektedir. Ayrıca iki metalden yapılmış çekirdek-kabuk nanopartiküllerinin bu yöntemle elde edilmesi mümkün değildir.

Aşağıdan yukarı yaklaşımda ise nanopartiküller, moleküler öncüleri ile başlatılıp geliştirilerek elde edilirler. Malzemelerin doğanın en küçük yapı taşları olan atomlar ve moleküllerin geliştirilmesi ile edildiği bu yaklaşım nanobilimin özünü oluşturmaktadır. Metal nanopartiküllerin elde edilmesinde genellikle hidrat, sitrat, hidrazin gibi uygun indirgeyici ajanlar kullanılarak ya da elektrokimyasal olarak indirgeme, ya da yüksek enerjili radyasyonla ışınlama teknikleri kullanılır [46].

2.5.1. İndirgeyici Ajanlar ile Nanopartiküllerin Sentezi

Birçok farklı geçiş metal nanopartiküllerini, inorganik stabilizatörler kadar çeşitli organik stabilizatörler ile kararlı hale getirmek amacıyla kimyasal indirgeme prosedürleri sıklıkla kullanılır [46].

Partiküllerin şekil ve boyutlarının kontrol edilmesinde indirgeyici ajanlar önemli rol oynarlar. Genelde ne kadar küçük partikül boyutu istenirse o kadar güçlü indirgeyici ajan kullanılır. Güçlü indirgeyici ajanlar tohumda daha küçük çekirdekler üretirler ve olgunlaşma sürecinde bu çekirdekler büyüyerek kolloid metal nanopartikülleri oluştururlar [47].

Toshima ve çalışma arkadaşları indirgeyici ajan olarak alkol kullanarak, poli(vinilpirolidon) (PVP), poli(vinil alkol) (PVA), ve poli(metilvinileter) organik polimerleri ile stabilize ettikleri çeşitli nanopartiküller sentezlemişlerdir. Sentez sırasında metal iyonları indirgenirken α -hidrojen taşıyan alkollerin oksitlenerek aldehite dönüştüğünü saptamışlardır. Benzer yaklaşımı bimetalik nanopartiküllerin sentezlenmesinde de kullanmışlardır [48][49].

Hidrojen iyi indirgeyici ajanlardan biridir ve çeşitli metal kümeleşmelerin (clusters) sentezlenmesinde kullanılır. Hidrojen kullanılmasının avantajı olarak indirgeme sırasında yan ürünlerin oluşumunu engellemesi, dezavantajı olarak ise zayıf indirgeyici ajan olup bazı metal kompleksleri indirgeyememesi söylenebilir. Polimer ile stabilize edilmiş Pt, Pd, Rh ve Ir metallerinin hidrosolleri (sıvı içerisinde dağıtılmış kolloid) hidrojen kullanılarak başarıyla sentezlenebilmektedir. İndirgeyici ajan olarak hidrojeni kullanarak Arnim Henglein Pd çekirdek, ve Au-Ag kabuk yapılarını oluşturmak üzere Pd nanopartikülleri [50], Finke ve çalışma arkadaşı [51] polioxoanyon ile stabilize edilmiş Ir, Rh nanopartikülleri sentezlemişlerdir.

Borhidrürler çok güçlü indirgeyici ajanlardır ve literatürde borhidrürlerin indirgeyici ajan olarak kullanılmasıyla ilgili birçok çalışma mevcuttur [52][53]. Borhidrürler avantajlarının yanında yan ürünlerin ortamdaki uzaklaştırılamaması gibi bir dezavantaja da sahiptir. Bu sentez yönteminde yan ürün olan borat genellikle metal partiküllerin yüzeyine adsorplanır [54].

Literatüre bakıldığında, üretim yöntemlerinin kolaylığı ve düşük maliyeti; aynı zamanda üretilen partiküllerin stabilizasyonu ve potansiyel kullanım alanlarının çokluğu göz

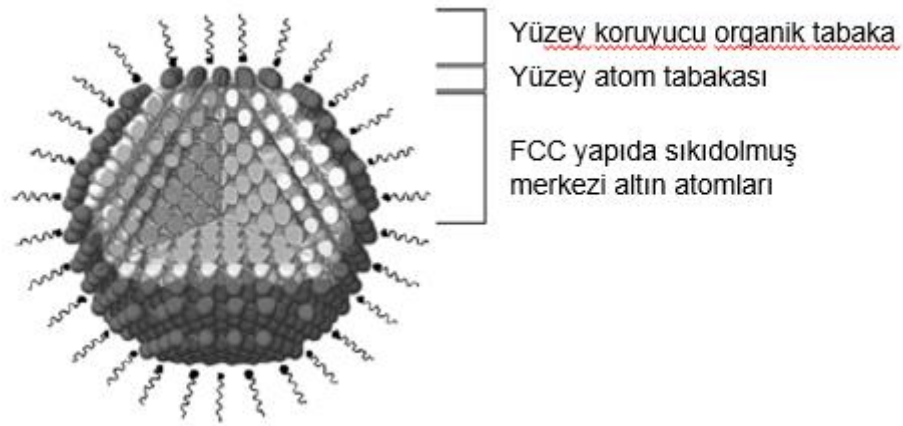
önününe alınarak nanopartikül çalışmalarının büyük bir çoğunluğunun altın ve gümüş metalleri üzerinde yoğunlaştığı görülmektedir.

2.5.1.1. Altın Nanopartiküllerin Üretim Yöntemleri

Nano boyutlu altın nanopartiküller, sahip oldukları gelişmiş kimyasal, elektronik ve optik özellikleri sayesinde çok farklı alanlarda kullanım imkanı sunmaktadır [55]. Bu özellikleri şekil ve boyutlarına bağlı olarak çok değişkenlik gösterebilmektedir. Bu yüzden son yıllarda sentetik ve sistematik olarak morfolojilerini ve yüzey bileşimlerini kontrol etmek amacıyla birçok yeni yaklaşımlar benimsenmiştir. Buradan yola çıkarak sıvı fazda veya ara yüzeylerde altın nanopartiküllerin üretilmesi gibi çeşitli yöntemler geliştirilmiştir [56].

2.5.1.1.1. Sıvı Fazda Altın Nanopartiküllerin Sentezlenmesi

Sıvı fazda üretilen altın nanopartiküller Şekil 2.11.'de gösterildiği gibi, iç kısımda (merkez atomlar) sıkı dolmuş kristal altın atomları , yüzeyde altın atomları ve bunların hemen üzerinde bulunan yüzey koruyucu organik ligandlar ya da surfaktantlar olarak üç kısımdan oluşur [57][58].



Şekil 2.11. Altın nanopartikülün yapısal modeli

Altın nanopartiküller boyutları ve boyutlarına bağlı özellikleri açısından Çizelge 2.2.'de gösterildiği üzere üç tip olarak sınıflandırılır.

Çizelge 2.2. Boyut aralığına göre altın nanopartiküllerin sınıflandırılması [59][60]

Boyut Aralığı	Sınıf	Başlıca Özelliği	Örnek
< 2 nm	Kümeleşme	Molekül benzeri – Metal benzeri	Au ₁₁ , Au ₂₈ , Au ₃₉ , Au ₅₅ , Au ₁₀₂
2-10 nm	Katalitik partikül	Geliştirilmiş katalitik aktivite	Çok küçük nanopartiküller
10-300 nm	Plazmonik kristal	Yüzey plazmon rezonansı	Çok düzlemli yapılar (polyhedrons), çubuklar, teller, levhalar

Çapı 2 nm'den küçük partiküller kümeleşme olarak adlandırılır. Kümeleşme yüzeyi organotiyolat gibi organik moleküllerle stabilize edilir ve hem yığın hem de moleküler haldeki fiziksel özelliklerine sahip olabilir. Altın kümeleşmelerde elektronik yapının değişimi bu boyut aralığında gözlenir [61].

Bu boyut aralığına inildiğinde partiküllerin yüzeyinde bulunan atomların toplam atom sayısına ya da toplam hacime oranı artması sebebiyle, nanopartiküllerin yüzey özellikleri malzemenin kendine özgü fiziksel özelliklerini baskılar. Yüzey alanı genişliği ve yüzeyde kıvrımlı moleküllerinin yüksek yoğunlukta olması malzemelerin yığın hallerinde sahip olduğuna kıyasla daha yüksek kimyasal aktiviteyi arttıran diğer faktörlerdir.

10-300 nm aralığında çapa sahip nanopartiküller çoğunlukla görülür bölgede ışığı oldukça güçlü saçarlar ki bu durum bölgesel yüzey plazmon rezonansa (LSPR) dayandırılır. LSPR davranışı metalik malzemelerin şekline ve boyutuna son derece bağlıdır. Bu çapa sahip altın nanopartiküller görülebilir bölge ile yakın kızılötesi bölgesi aralığında LSPR sönmelerini ayarlamak için idealdir [62-64].

Altın tuzlarının indirgenmesi, iyi kontrol edilmiş dış koşullar altında sadece reaktiflerin karıştırılmasını gerektiren kolay bir prosestir. Bu koşullarda oluşan değişimler indirgenme sonucu elde edilecek partiküllerin morfolojisini etkiler. Çizelge 2.3.'te kullanılan sentetik

rota doğrultusunda elde edilen son ürünlerin farklı karakteristik özellikleri gösterilmektedir.

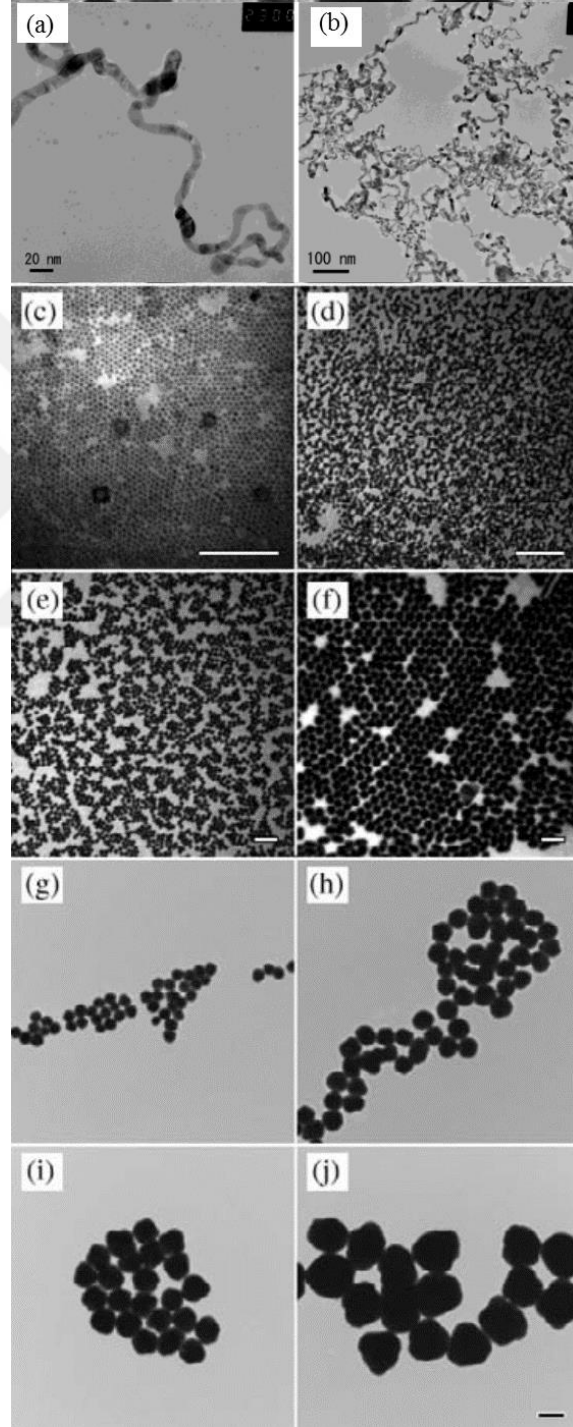
Çizelge 2.3. Sıvı fazda altın nanopartiküllerin üretilmesinde sıklıkla kullanılan sentetik metodlar

İndirgeme Metodu	Reaksiyon Ortamı	İndirgeyici Ajan	Yüzey Koruyucu Ajan	Partikül Boyut Aralığı (nm)	Reaksiyon Sıcaklığı (C°)	Kaynak
Brust-Schiffirin metod	Organik	NaBH ₄	Organotiyol	2-10	Oda sıcaklığı	[65] [66] [67]
Turkevich metod	Su	Sitrat	Sitrat	10-20	100	[68] [69]
Murphy metod	Su	Askorbik asit	CTAB	10-50	Oda sıcaklığı	[70]
Perrault metod	Su	Hidrokinon	Sitrat	50-200	Oda sıcaklığı	[71]
Polyol proses	Alkol	Diyoller	PVP	20-200	20-300	[72] [73]

Sulu çözelti içerisinde 10-20 nm eş boyutlu altın nanopartiküllerin üretilmesi HAuCl₄ tuzunun sitrat ile indirgenme metodu olan ve sıklıkla tercih edilen Turkevich metodu geliştirilmiştir. Bu metodun bulunmasında 1951 yılında Turkevich ve çalışma arkadaşları [68] öncülük etmiş ve Frens tarafından 1970’lerde iyileştirilmiştir [74].

Bu metod genellikle suda dağıtılmış eş boyutlu (10-20 nm) küresel altın nanopartiküllerin üretilmesi amacıyla kullanılmaktadır (Şekil 2.12 a,b). Mori ve Adachi iki boyutlu altın nanotellerin üretilme mekanizmasıyla ve oluşan nanotellerin stabilizasyonu ile ilgili çalışmışlardır. Bu reaksiyonda sodyum sitrat hem indirgeyici ajan hem de nanoyapıların stabilize olmasını sağlayan kaplama ajanı davranışı sergilemektedir. Sodyum sitrat derişimini azaltıp dolayısıyla daha az stabilize olmuş partiküllerin kümeleşerek geçiçi ara ürün olan altın nanoteller oluşturmalarını sağlamışlardır [75].

Sıklıkla kullanılan bir diğer indirgeyici ajan olan askorbik asitle gerçekleştirilen reaksiyonlarda altın iyonları setiltrimetilamonyum bromür (CTAB) gibi surfaktant moleküllerle kompleks oluşturur ama askorbik asit tarafından direkt olarak indirgenmezler. Altın tohumlarının ya da güçlü bir indirgeyici ajanın az miktarının eklenmesi oda sıcaklığında farklı morfolojilere sahip altın nanoyapıların büyümesini sağlar (Şekil 2.12 c–f) [70].

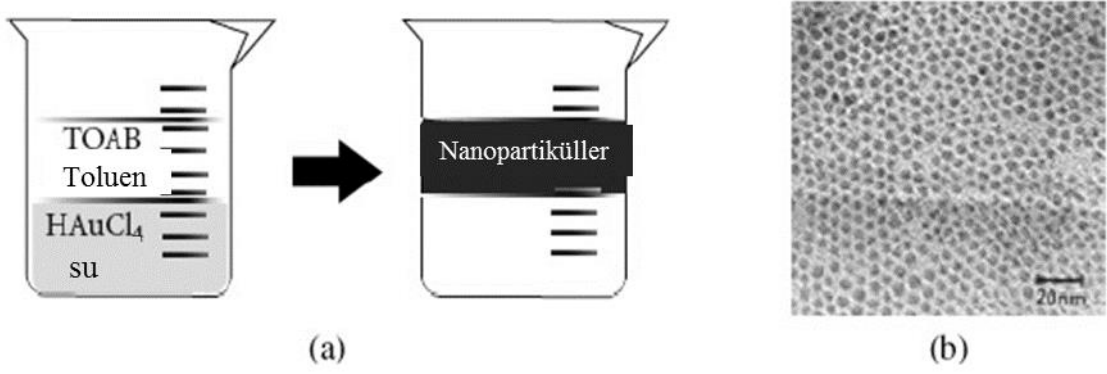


Şekil 2.12. Kolloidal altın partiküllerin TEM görüntüleri a,b) Turkevich metod [75]; c–f) Murphy metod [76] ; ve g–j) Perrault metod [71]. Partiküllerin ortalama boyutları : a) 20 nm; b) 40 nm; c) 5.5 nm; d) 8.0 nm; e) 17 nm; f) 37 nm; g) 50.0 nm; h) 74.8 nm; i) 95.0 nm; ve j) 175.7 nm

Perrault ve Chan hidrokinon ile HAuCl_4 tuzunu sulu ortamda indirgeyerek 50-200 nm çaplı eş boyutlu altın nanopartiküller elde etmişlerdir (Şekil 2.12 g–j) [71]. Bu işlem fotoğraf filminin geliştirilmesinde de kullanılan; film içinde bulunan gümüş taneciklerinin film yüzeyine indirgenmiş gümüşün eklenmesi yoluyla büyütülmesi tekniğine benzer. Aynı şekilde altın nanopartiküller de yüzeylerinde altın iyonlarının indirgenmesini sağlayabilirler. Sitrat gibi stabilizatörlerle nanopartiküllerin büyümesi kontrol edilebilir. Altın tohumlar da genellikle sitrat indirgemesi vasıtasıyla üretilir.

Polyol proses metal tuzlarının indirgenerek metal ve metaloksit partiküllerinin elde edilmesinde kullanılır. Bu metod metal nanoyapıların büyük ölçekte üretilmesi açısından oldukça uygun, çok yönlü ve düşük maliyetlidir. Hem çözücü, hem indirgeyici olarak davranan etilen glikol gibi uzun zincirli diyoller içerisinde metal bileşimi ya da tuzu dağıtılır. İndirgeme işleminin sonunda partiküller, nano ile mikro boyut aralığında çapa sahip eş boyutlu olarak elde edilirler ve bir araya toplanma(non-agglomerated) davranışı sergilemezler. Ürünlerin morfolojisi küresel yerine stabil yüzeylere sahip çok düzlemli veya levha şeklindedir. PVP (poli(vinilpirolidon)) anizotropik altın nanoyapıların oluşumunda yüzeylerin büyüme hızını kinetik olarak kontrol edebilen bir temsili yüzey düzenleyicidir. Song ve çalışma arkadaşları polyol proses kullanarak çeşitli reaksiyon koşullarında altın çok düzlemli yapılar, nanoçubuklar, ve nanoteller sentezlemişlerdir [77-79].

Brust–Schiffrin metodda ise diğer yöntemlerden farklı olarak 1,5-5,2 nm boyut aralığındaki altın kümeleşmeler ve nanopartiküller organik fazda elde edilir (Şekil 2.13.) [66].



Şekil 2.13. a) Brust–Schiffrin metod ile altın nanopartiküllerin elde edilmemesinin şematik gösterimi, b) Oluşan partiküllerin TEM görüntüsü [80]

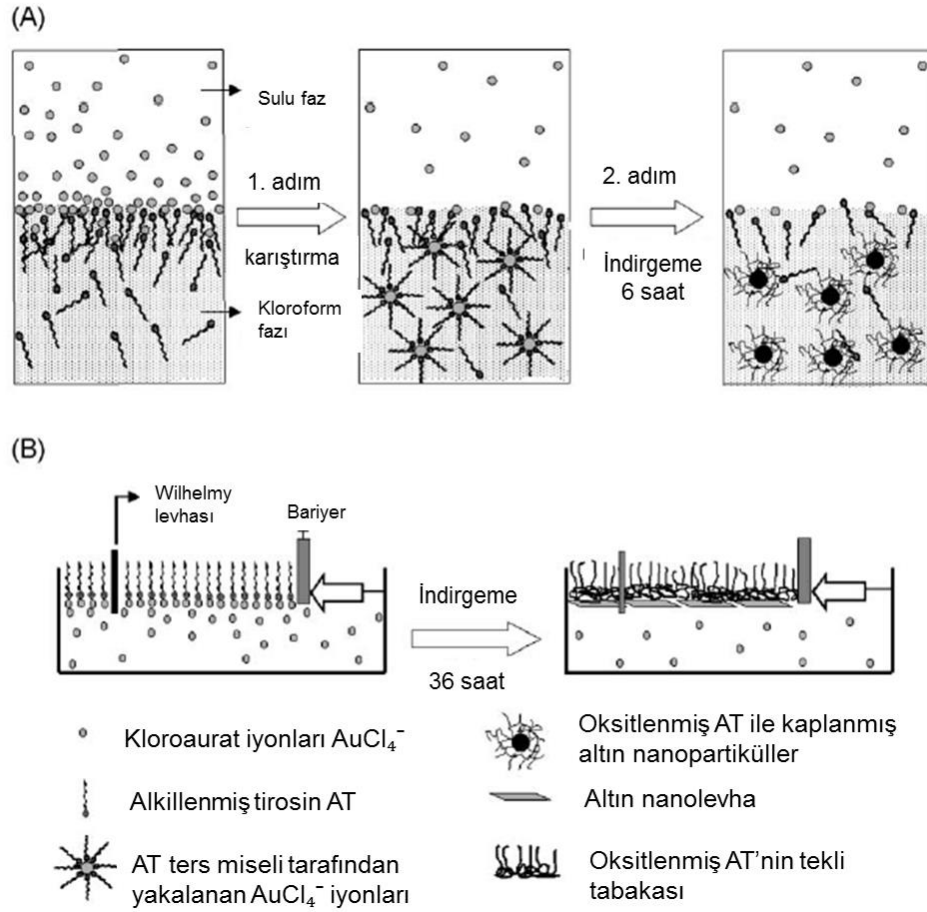
Bu prosedür genellikle üç adım içerir;

- i) faz transfer ajanı olarak tetraoktilamonyumbromür (TOAB) gibi uzun amin zincirlerine sahip moleküllerle altın öncülerinin su fazından organik faza geçirilmesi,
- ii) tiyol tarafından Au(III)'ün (AuCl_4^- 'den gelen), Au(I)'e indirgenerek altın-tiyol ara ürünlerin oluşumu
- iii) Au(I)'in NaBH_4 ikincil indirgeyici ile Au(0)'a indirgenmesi.

2.5.1.1.2. Ara Yüzeyde Altın Nanopartiküllerin Sentezlenmesi

Araştırmacılar son 20 yılda metal nanopartiküllerin sentezinde kullanılan yığın faz metodlarına ek olarak ara yüzeylerde bu partiküllerin sentezi ve dizilimleri konusuna oldukça ilgi göstermektedirler. Ara yüzeylerin kullanılmasının nedenlerinin başında nanopartiküllerin oluşumu için sınırlı bir mikro çevre sağlaması gelir. Ara yüzey bilindiği üzere farklı iki faz arasında kalan, kalınlığı birkaç nanometre civarında olan fiziksel bir bölgedir. Farklı iki fazda bulunan reaktantlar bu ara yüzeylerde birbirleriyle temas ederler ve sonuç olarak partiküllerin oluşumunu ve büyümesini sağlayan kimyasal reaksiyonlar gerçekleşir. Organik çözücü içerisinde çözülmüş amfifilik moleküllerin su yüzeyine yayıldığında hidrofilik uçları su içerisinde hidrofobik uçları ise havada duracak şekilde dizilerek Langmuir tekli tabakası olarak adlandırılan ince tekli moleküler tabaka oluştururlar. Nanopartiküllerin sentezi amacıyla kullanılacak ara yüzeylerin oluşturulması için de genellikle Langmuir tekli tabakası tekniği kullanılır [81].

Hava-su ara yüzeyinde üretilen partiküllerin büyük çoğunluğu anizotropiktir. 4-hekzadesilanilin veya alkilenmiş tirozin ile kurdele şekilli morfolojiye sahip oldukça düz ve iyi oryante olmuş altın nanokristaller hava- HAuCl_4 sulu çözeltisi ara yüzeyinde oluşturulması örnek verilebilir. Sastry ve çalışma arkadaşları 2004 yılında yayınladıkları çalışmalarında hava-su ve sıvı-sıvı ara yüzeylerde alkilenmiş tirosin indirgeyici ajan olarak kullanarak oluşturdukları altın nanokristallerin morfolojilerinin değişimini incelemiştir. [23]



Şekil 2.14. (A) 1. Adım: kloroform fazda dağıtılmış AT ile sulu fazda çözdürülmüş kloroaurat iyonlarının karıştırılması ile sulu fazdan organik faza kloroaurat iyonlarının transferi, 2. Adım: AT tarafından kloroaurat iyonların indirgenmesi ve AT ile kaplanmış ve stabilize edilmiş küresel altın nanopartikülleri oluşması, (B) hava-su ara yüzeyinde kloroaurat iyonların AT Langmuir tekli tabakası tarafından kendiliğinden indirgenerek düz altın nanokurdeleler/nanolevhalar oluşması [23]

Sıvı-sıvı ve hava-su ara yüzeylerinin her ikisinde de AT molekülünde bulunan amin gruplarının AuCl_4^- indirgeme reaksiyonu gerçekleşmiştir. Hava-su ara yüzeyi

çalışmalarında alt faz pH'ı 3,7 yapılarak aminlerin protonlanması sağlanmış ve elektrostatik etkileşimle ara yüzeyde bir araya gelen AT moleküllerinin ve AuCl_4^- iyonlarının 36 saat süren indirgeme reaksiyonu sonucunda altın nanolevha yapılarının olduğu gözlenmiştir. Sıvı-sıvı ara yüzeyinde ise organik ve su fazlarında bulunan AT moleküllerinin ve AuCl_4^- iyonlarının birbiriyle temas etmesi amacıyla karıştırma işlemi uygulanmış ve AuCl_4^- iyonlarının AT ters miselleri tarafından tutulup organik faza geçirildiği belirlenmiştir. 6 saat sonra AT molekülünün yapısında bulunan amin grubu tarafından AuCl_4^- iyonları indirgenmiş ve küresel altın nanopartiküller elde edilmiştir.

Bir diğer çalışmalarında ise 4-hexadesilanilin (HDA) molekülü ile Langmuir tekli tabakası oluşturulmuş ve alt fazda bulunan kloroaurat iyonlarının kendiliğinden indirgenmesi ile oldukça iyi dizilmiş, düz, levha ve kurdele şekilli altın nanokristaller elde edilmiştir. İndirgeme reaksiyonunun alt faz pH'ı 3,5'e getirilerek protonlanmış amin grupları tarafından gerçekleştiği belirlenmiştir [82].

2.5.1.2. Gümüş Nanopartiküllerin Üretim Yöntemleri

Nanopartiküller sahip olduğu eşsiz özellikler ile ilaç, kozmetik, yenilenebilir enerji, çevre iyileştirilmesi ve biyomedikal cihazlar gibi çok geniş potansiyel uygulama alanlarına sahiptir. Bunların arasında gümüş nanopartiküller (Ag-NP) makro ölçekli benzerlerine göre kendilerine özgü fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri ile oldukça ilgi çekmektedir [83].

Gümüş nanopartiküller yüksek elektrik ve ısı iletimi ile ayırt edici fizikokimyasal özelliklere, kimyasal stabiliteye, katalitik aktiviteye ve doğrusal olmayan optik davranışa sahiptir. Bu sayede gümüş nanopartiküller mikroelettronik ve medikal görüntüleme alanlarında kullanılabilmektedir [84]. Bunların yanında gümüş nanopartiküller, bakterilere ve mantarlara karşı aktivitesinden dolayı; plastikler, sabunlar, gıda ve tekstil gibi çeşitli tüketici ürünlerinde kullanılmak üzere oldukça popüler hale gelmiştir [85][86].

2.5.1.2.1. Sıvı Fazda Gümüş Nanopartiküllerin Sentezlenmesi

Genellikle nanopartikül oluşum reaksiyonları sıvı içerisinde gerçekleştirilir ve oluşan partiküller kolloid formundadır. Bu sebeple bütün nanopartikül sentezi fenomenaları için kullanılan ortak terim “birlikte çöktürme” (co-precipitation); indirgeme (reduction), çekirdeklenme (nucleation), büyüme (growth), kabalaştırma (coarsening) ve/veya yığılma (agglomeration) basamaklarını içerir. [87]

Çizelge 2.4’de gümüş nanopartiküllerin sentezlenmesinde kimyasal, fiziksel, fotokimyasal ve biyolojik yollar ifade edilmektedir. Her metod avantajlara ve maliyet, ölçeklendirme, partikül boyutu ve boyut dağılımı gibi ortak dezavantajlara sahiptir. Bunların arasında kimyasal metodlar gümüş nanopartiküllerin çözelti içerisinde sentezlenmesi amacıyla sıklıkla tercih edilen kolay bir yoldur [88].

Kimyasal yol kullanılarak başarılı bir indirgeme reaksiyonu için standart indirgeme potansiyel değeri ($E^0 > 0$) pozitif olmalıdır. Gümüşün su içinde sahip olduğu yüksek elektrokimyasal indirgeme potansiyeli ($E^0 = +0.799 \text{ V} - \text{SHE}$); hidrazin ($E^0 = -0.230 \text{ V} - \text{SHE}$), sodyum sitrat ($E^0 = -0.180 \text{ V} - \text{SHE}$) ve hidrokinon ($E^0 = -0.699 \text{ V} - \text{SHE}$) gibi çeşitli indirgeyici ajanlarla gümüş nanopartikül sentezine imkan sağlamaktadır. [87][89-91].

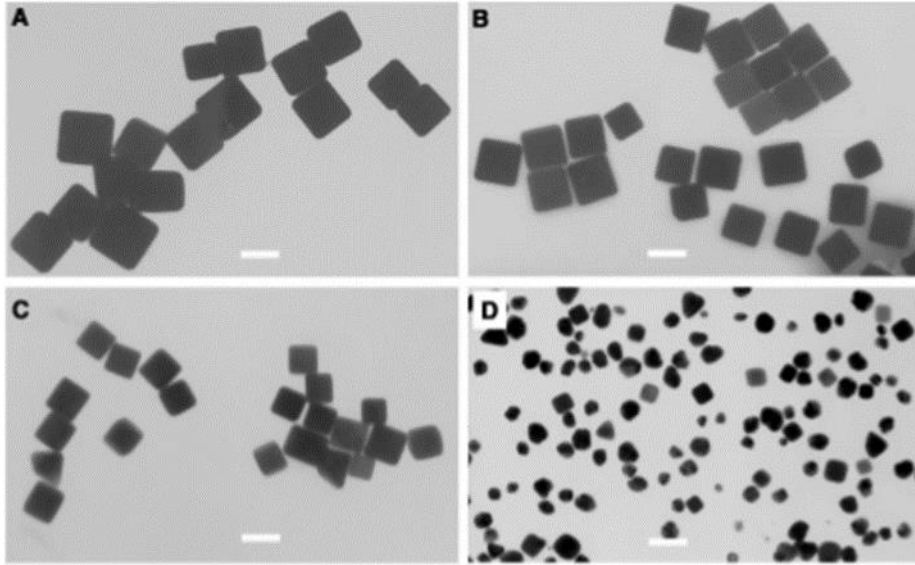
Çizelge 2.4. Ag NPLerin sentez metodlarının karakteristik özellikleri

Metodlar	Öncüler	İndirgeyici ajan ya da çözücü	Stabilizatör ya da surfaktant	Partikül morfolojisi ve boyutu	Etki eden parametreler ya da özellikler	Kaynak
Kimyasal Sentez	AgNO ₃	Trisodyumsitrat	Trisodyum sitrat	Nanoküreler 30-60 nm	Ag iyon derişimi	[14]
	AgNO ₃	Etilen glikol	(PVP)	Nanoküpler ~50-115 nm	Sıcaklık ve AgNO ₃ ile PVP derişimleri	[92]
	AgNO ₃	NaBH ₄	Dodekanoik asit (DDA)	Nanoküreler ~7 nm	Yüksek Ag derişimi	[15]
	AgNO ₃	Etilen glikol	PVP	Nanoküreler 17±2 nm	Isıtma hızı, reaksiyon sıcaklığı ve enjeksiyon hızı	[93]
	AgNO ₃	Parafin	Oleilamin	Nanoküreler 10-14 nm	Sıcaklık, olgunlaşma süresi ve OLA	[94]
Fiziksel Sentez	AgNO ₃	Termal bozunma	Sodyumoleat	Nanogümüş tozu 9,5±0,7 nm	Bozunma sıcaklığı	[16]
	AgNO ₃	Elektrik ark	Sodyumsitrat	Nanoküreler	Ark akımı, ark	[17]

		deşarj		14-27 nm	süresi	
	Ag hedef	Püskürtme akımı, gliserol ve su	-	Nanoküreler 3,5±2,4 nm	Bozunma zamanı, püskürtme akımı	[95]
	AgNO ₃	TX-100, UV	TX-100	Nanoküreler 30 nm	TX-100 ve Ag iyon derişimi	[18]
	AgNO ₃	Karboksimetilli kitosan (CMCTS), UV	CMCTS	Nanokübikle r 2-8 nm	pH, CMCTS derişimi	[19]
	AgNO ₃	Sodyumsitrat	Sodyumsitrat	Ag kolloidler	Işına tabi tutma süresi, ışık kaynağı	[20]
Fotokimyasal Sentez	Üçgen Ag nanolevha	UV, su	PVP	Nanoküreler, kalın yuvarlak levhalar	UV'ye tabi tutma süresi	[96]
	AgNO ₃	Peptit	Peptit	Hekzagonal, küreler ve üçgensel 60-150 nm	Peptidin yapısı	[21]
Biyolojik Sentez	AgNO ₃	<i>Bacillus sp.</i>	<i>Bacillus sp.</i>	Nanaoküreler r 5-15 nm	Aerobik koşullar	[97]
	AgNO ₃	<i>Lactobcillus</i>	<i>Lactobcillus</i>	Nanoküreler 6-15,7 nm	pH, <i>Lactobcillus</i> türleri	[98]
	AgNO ₃	<i>Shewanella oneidensis</i>	Proteinler	Nanoküreler 2-11 nm	pH, Ag iyon derişimi	[99]
	AgNO ₃	<i>Fungus T. viride</i>	<i>T. viride</i>	Nanoküreler, çubuk 5-40 nm	pH, sıcaklık, Ag iyon derişimi	[100]
	AgNO ₃	<i>Cassia angustifolia</i>	<i>C. angustifolia</i>	Nanoküreler, çubuk 9-31 nm	pH, sıcaklık, Ag iyon derişimi	[101]
	AgNO ₃	<i>Daucus carota</i>	<i>D. carota</i>	Nanoküreler 20 nm	İndirgeyici ajan, absorplayıcı türler	[102]

Kimyasal sentez prosesi, i) metal öncüler, ii) indirgeyici ajanlar ve iii) stabilizatör/kaplayıcı ajanlar olmak üzere genellikle 3 bileşenden oluşur. Nanopartiküllerin oluşumu ise sırasıyla çekirdeklenme ve büyüme ile iki adımda gerçekleşir. Boyut ve şekil bu adımlara bağlı olarak oldukça değişkenlik gösterir. Buna ek olarak eş boyutlu partikül elde edilmesi için bütün çekirdeklenmenin aynı anda gerçekleşmesi gerekir. Böylelikle bütün çekirdekler benzer boyutlara sahip olur ve aynı oranda büyürler. İlk çekirdeklenme ve sonrasında bu çekirdeğin büyümesi çeşitli reaksiyon parametreleri (pH, reaksiyon sıcaklığı, öncüler, indirgeyici ve stabilize edici ajanlar) değiştirilerek kontrol edilebilir [103][104].

Sun ve çalışma arkadaşları polyol prosesi kullanarak (PVP) varlığında etilen glikol ile gümüş nitratı indirgeyip büyük miktarlarda eş boyutlu gümüş nanoküpler elde etmişlerdir. Bu sentezde etilen glikol hem çözücü hem de indirgeyici işlevi görmüştür. Ayrıca ortamda PVP bulunmasının ve PVP ile gümüş nitrat mol oranının oluşan partiküllerin boyutu ve geometrik şekli üzerinde önemli rol oynadığı belirlenmiştir [92].



Şekil 2.15. Farklı koşullarda sentezlenen gümüş nanoküpler TEM görüntüleri; sırasıyla (A) ve (B) büyüme süresi 45 dakikadan 17 ve 14 dakikaya indirilmiş, (C) ve (D) AgNO_3 derişimi 0,25'ten 0,125 M'a düşürülmüş ve sırasıyla büyüme süresi 30 ve 25 dakikaya indirilmiş örnekler. Ölçek, 100 nm. [92]

Polyol prosesi ve modifiye edilmiş bir öncü enjeksiyon tekniği kullanılan bir çalışmada ise boyutu kontrol edilebilir ve oldukça eş boyutlu küresel gümüş nanopartiküller sentezlenmiştir. Öncü enjeksiyon tekniğinde enjeksiyon hızı ve reaksiyon sıcaklığı daha

küçük ve eş boyutlu gümüş nanopartiküllerin sentezlenmesinde önemli faktörler olduğu belirlenmiştir. 17 ± 2 nm boyutlu gümüş nanopartiküller $2,5 \text{ ml s}^{-1}$ enjeksiyon hızıyla ve 100°C reaksiyon sıcaklığında elde edilmiştir. Hızlı çekirdekleşme ve boyut aralığı dar olan küçük boyutlu gümüş nanopartiküllerin elde edilmesinde sıcak çözelti içerisine öncü çözeltinin enjeksiyonunun oldukça faydalı bir teknik olduğu saptanmıştır [93].

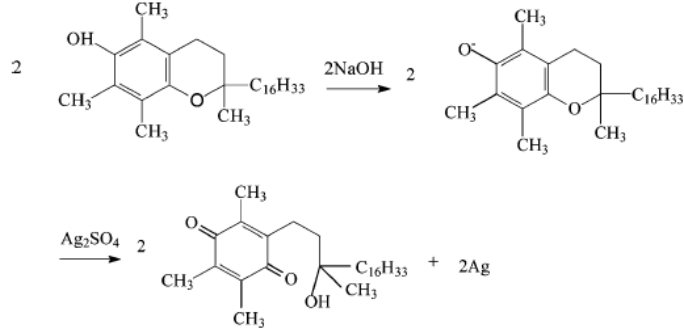
Bir diğer çalışmada da basit oleilamin-sıvı parafin sistemi kullanılarak tekil dağılımlı gümüş nanopartiküller sentezlenmiştir. Bu çalışma büyüme, kuluçka ve olgunlaştırma prosesi olarak üç adım içermektedir. Sadece gümüş nitrat, oleilamin ve sıvı parafin kimyasalları kullanılarak bütün proses tamamlanmıştır. Parafin 300°C kaynama noktasına sahip olduğu için çözücü değiştirilmesine gerek kalmadan yüksek sıcaklıklara çıkılabilmesine ve değişen sıcaklıkla elde edilecek gümüş nanopartiküllerin boyutlarının kontrol edilebilmesine olanak verdiği saptanmıştır. Bunun dışında oleilamin ile gümüş nitrat öncüsünün mol oranlarının da partikül boyutu üzerinde etkili olduğu görülmüştür [94].

2.5.1.2.2 Ara Yüzeyde Gümüş Nanopartiküllerin Sentezlenmesi

90'lı yılların başından itibaren araştırmacılar asil metalik nanopartiküllerin sentezinde hava-su ara yüzeylerini de kullanmaya başlamışlardır. Bu nanopartiküller ara yüzeyde ince bir film oluşturduğu için Langmuir-Blodgett tekniği ile katı yüzeyler üzerine kolaylıkla transfer edilebilmektedir [105]. Diğer metodlardan farklı olarak tekli tabaka ve Langmuir-Blodgett tekniği moleküler seviyede sıkışma ve moleküler dizilimin kontrol edilebilmesi için etkili yollar sunar. Langmuir-Blodgett filmleri sadece kontrol edilebilir kalınlıkta moleküler filmler oluşturulması için değil aynı zamanda ılımlı koşullar altında organize olmuş inorganik nanopartiküllerin çekirdekleşmesi ve büyümesi için kalıp işlevi görmesi amacıyla da kullanılır. [22]

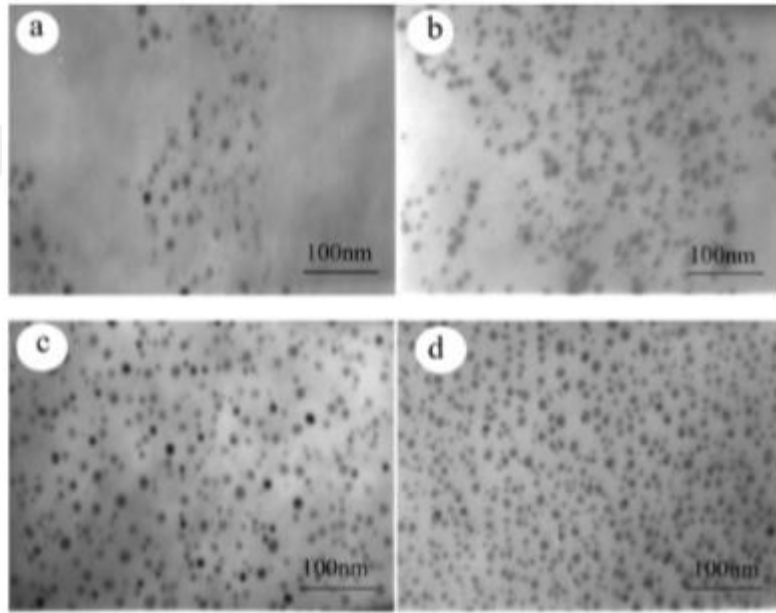
Langmuir-Blodgett filmlerinde nanopartiküllerin sentezi için iki yaklaşım kullanılır. Bunlardan birinde alt fazda bulunan metal iyonları zıt yüklü Langmuir tekli tabakasıyla elektrostatik olarak etkileşir ve kimyasal reaksiyon sonucu indirgenerek hava-su ara yüzeyinde çeşitli partikül filmler oluştururlar. Diğer yaklaşımda ise nanopartiküller Langmuir tekli tabakasındaki öncü bileşimlerin fotokimyasal olarak ultraviyole ışınlarla bozunması sonucu sentezlenirler [106]. Bu iki yaklaşımdan farklı olarak surfaktant ile stabilize edilmiş kolloidal gümüş nanokristaller de hava-su ara yüzeyinde oldukça sıkı ve stabil tekli tabaka filmler oluştururlar. Zhang ve çalışma arkadaşları ise amfifilik

moleküllerin toksisiteye sahip olabileceğinden ötürü biyolojik membranlarda da bulunan doğal antitoksik E vitamini kullanarak Langmuir tekli tabakası oluşturmuş ve hava-su ara yüzeyinde gümüş nanopartiküller sentezlemişlerdir [24].



Şekil 2.16 Gümüş iyonlarının VE tarafından indirgenme reaksiyon mekanizması [24]

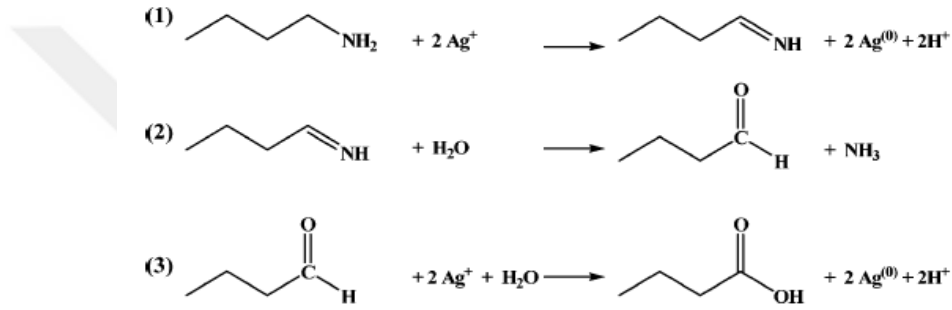
Şekil 2.16 ile gösterilen reaksiyonda bazik koşullarda iyonlaşmış fenol grupları tarafından alt fazda bulunan gümüş iyonlarına elektron transferi gerçekleşmiş ve gümüş nanopartiküller elde edilmiştir.



Şekil 2.17. Hava-su ara yüzeyinde farklı reaksiyon sürelerinde oluşan gümüş nanopartiküllerin TEM görüntüleri (a) 2 sa, (b) 5 sa, (c) 8 sa, (d) 11 sa [24]

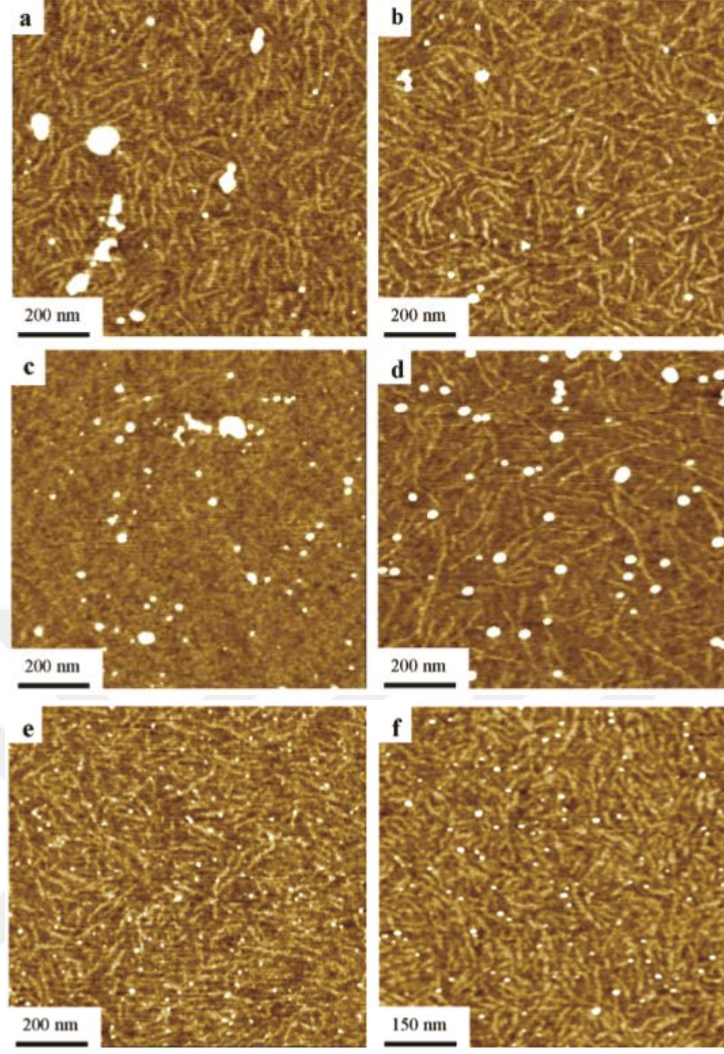
Çalışmada aynı zamanda reaksiyon süresinin nanopartikül morfolojisine etkisi incelenmiş Şekil 2.17.'de de görüldüğü üzere gümüş nanopartikül boyutunun reaksiyon süresiyle değişmediği fakat reaksiyon süresi arttıkça partikül sayısının arttığı aynı zamanda ortamda elips şekilli partiküllerin oluştuğu belirlenmiştir.

Tsukruk ve çalışma arkadaşları da Langmuir tekli tabakasında amfifilik dallı moleküller (HBP) tarafından oluşturulmuş nanofibril misel yapıları ile alt fazda bulunan gümüş iyonlarını indirgeyerek boyutları 2-4 nm aralığında olan gümüş nanopartiküller sentezlemişlerdir. Hidroksil ve amin gruplarından oluşan hidrofilik polyester çekirdek ve hidrofobik alkil kabuktan oluşan bu dallı molekülün çok fonksiyonlu karakteri su fazında bulunan gümüş iyonlarının ara yüzeye kolayca adsorbe olmasına olanak sağlamıştır. Molekülün sahip olduğu birincil amin grupları, alt fazda bulunan gümüş iyonlarıyla etkileşerek bu iyonları yakalamış ve gümüş iyonları burada herhangi bir indirgeyici ajana gerek duyulmadan indirgenebilmiştir. İndirgenme reaksiyonu ise Şekil 2.18 ile gösterilmiştir [107].



Şekil 2.18 Gümüş nanopartikül oluşumu reaksiyon basamakları [107]

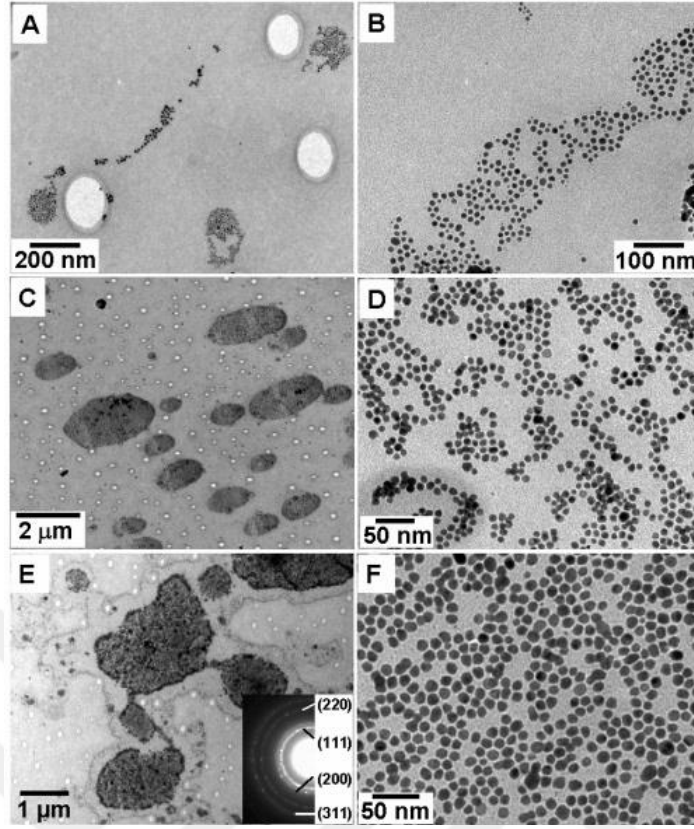
Şekil 2.18’de (1) ile gösterilen reaksiyonda amin grupları tarafından gümüş iyonları indirgenirken amin grupları yükseltgenerek kararsız olan imin gruplarına dönüşmekte, (2)’de imin grupları su molekülü ile reaksiyona girerek amonyak ve aldehit ürünlerini oluşturmaktadır. (3) basamağında da oluşan aldehit grupları yükseltgenerek karboksilik asitlere dönüşürken gümüş iyonlarını indirgemektedir. Böylelikle bir HBP molekülü ile 4 adet gümüş nanopartikül elde edildiği belirlenmiştir.



Şekil 2.19. Zamana ve alt faz (AgNO_3) derişimine bağı HBP- nanopartikül Langmuir tekli tabakaları AFM görüntüleri; (a),(c) ve (e) 7 sa, (b),(d) ve (f) 24 sa, (a) ve (b) 5 mM, (c) ve (d) 1 mM, (e) ve (f) 0,1 mM AgNO_3 [107]

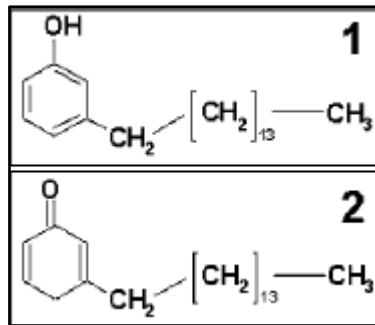
AgNO_3 konsantrasyonu azaldıkça 7 sa ve 24 sa deneylerinin her ikisinde de oluşan partiküllerin boyutunun oldukça küçüldüğü ve daha eş dağılımlı olduğu saptanmıştır. (Şekil 2.19.)

Sastry ve çalışma arkadaşları bazik koşuldaki alt fazda bulunan gümüş iyonlarının indirgenmesi için 3-pentadesilfenol (3-PDP) Langmuir tekli tabakasını kullanmışlardır. İndirgeme işlemi bazik ortamdan dolayı 3-PDP'nin iyonize olmuş fenol grupları tarafından gerçekleşmiştir. Fenol grupları aynı zamanda oluşan partikülleri stabilize ettiği için partiküllerin kümeleşmesinin de önüne geçilebilmiştir. Sonuç olarak hava-su ara yüzeyinde ortalama $9,0 \pm 1,2$ nm boyuta sahip oldukça düzenli bir dizilime sahip stabil gümüş nanopartiküller sentezlemişlerdir (Şekil 2.20) [108].



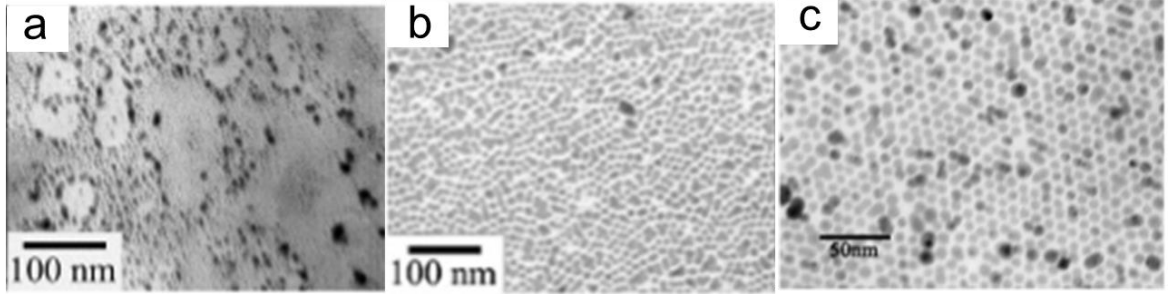
Şekil 2.20. Hava-su ara yüzeyde gümüş iyonlarının 3-PDP tarafından indirgenme reaksiyonunun zamana bağlı fonksiyonu olarak elde edilmiş TEM görüntüleri (A) ve (B) 30 dk, (C) ve (D) 3 sa, (E) ve (F) 9 sa.[108]

Gümüş iyonlarının indirgenme reaksiyonu sırasında 3-PDP molekülünün yükseltgendiği ve Şekil 2.21.'de (2) ile gösterilen yarı-kinon (semi-quinone) ürününün oluştuğu saptanmıştır.



Şekil 2.21. (1) Yükseltgenmeden önce, (2) yükseltgendikten sonra 3-PDP molekülünün yapısı [108]

Jiang ve çalışma arkadaşları ise hava-su ara yüzeyinde gümüş nanopartiküllerin sentezlenmesinde diğer çalışmalardan farklı olarak UV- ışınlarıyla uyarma, ortam ışığıyla uyarma ve formaldehit gaz indirgemesi tekniklerini kullanmışlardır [109].



Şekil 2.22. Gümüş nanopartiküllerin TEM görüntüleri (a) UV-ışınlarıyla 30 dk uyarılma, (b) gün ışığı ile 1 hafta uyarılma, (c) formaldehit ile indirgeme 48 sa [109]

5,10,15,20-tetra-4-oksi(2-sterik asit) fenil porifirin (TSPP) molekülü ile oluşturdukları Langmuir tekli tabakasında UV-ışınlarıyla kısa süreli uyarma sonucunda 3-5 nm boyutlarında paralel dizilime sahip gümüş nanopartiküller oluşurken, gün ışığı ile uyarmada eş boyutlu küresel nanopartiküller bir kaç gün sonunda, gaz indirgeme işlemiyle ise bir kaç saatte elde edilebilmiştir.(Şekil 2.22.)

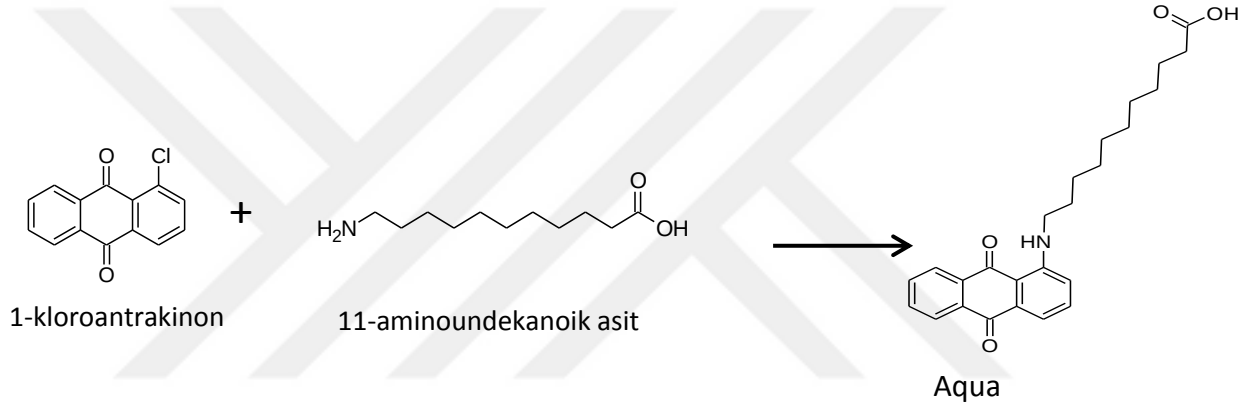
3. DENEYSEL YÖNTEMLER

3.1. Kimyasal Maddeler

1-kloroantrakinon (%98), 11-aminoundekanoik asit (%97) maddeleri Aldrich'den, amonyak (%25) ve sülfürik asit (%95-97) çözeltileri Merck'den, gümüş sülfat J.T.Baker'dan, lityum sülfat (%99) Fluka'dan temin edilmiş ve herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanılmıştır.

3.2. Aqua Molekülünün Sentezi ve Karakterizasyonu

Aqua maddesi $C_{25}H_{29}NO_4$ kapalı formülüne sahip olup sentez reaksiyon mekanizması 1-kloroantrakinon (CIAQ) ve 11-aminoundekanoik asit ($NH_2C_{11}COOH$) hammaddeleri ile tek basamakta gerçekleşmektedir.



Şekil 3.1. Aqua maddesinin sentez reaksiyonu

Belirli oranda hazırlanan sodyum hidroksit çözeltisi içerisinde 11-aminoundekanoik asit bileşiği ısıtılıp karıştırılarak çözülmüştür. 1-kloroantrakinonun da eklenmesinin ardından reaksiyon karışımı 48 saat boyunca 120 °C'deki ısıtıcıda, geri soğutucu kullanılarak, karıştırma eşliğinde tepkimeye sokulmuştur. Tepkimenin sonlandırılmasının ardından sırasıyla çöktürme ve filtrasyon basamakları takip edilmiş ve reaksiyona girmeyen 1-kloroantrakinonun ortamdan ayrılması sağlanmıştır [25]. Ürünün saf olarak elde edildiği H-NMR, C-NMR ve LC-MS analizleriyle belirlenmiştir (Ek 1).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δH 8,2 (2H, d, antrakinon halkasının 5 ve 8 konumları), 7,6 (2H, m, antrakinon halkasının 6 ve 7 konumları), 7,4 (2H, m, antrakinon halkasının 3 ve 4 konumları), 6,9 (1H, d, NHCCH), 3,3 (2H, d, NHCH₂), 2,3 (2H, t, COOHCH₂), 1,7 (2H, m, COOHCH₂CH₂), 1,5 (2H, m, NHCH₂CH₂), 1,2 (12H, s, CH₂)

¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 24,6 (COOHCH₂CH₂), 27-29 (NHCH₂CH₂CH₂), 29,7 (COOHCH₂CH₂CH₂), 30-32 (CH₂), 34 (COOHCH₂), 43 (NHCH₂), 116-138 (antrakinon halkası), 179 (COOH)

LC-MS: ESI(+) m/z : 408,9 (M+H, 100%)

3.3. Ara yüzeyde oluşturulan Aqua kümeleşmelerinin özelliklerinin incelenmesi

Aqua moleküllerinin oluşturdukları tekli tabakaların yüzey davranışlarının karakterize edilmesinde Langmuir – Blodgett (LB) minitrough (Kibron, Finlandiya) cihazı kullanılmıştır. Yüzey basıncı ya da yüzey gerilimi ölçümleri için kullanılan LB cihazı, içi sıvıyla doldurulan bir tank, oluşturulan film tabakasının yüzeyinde istenilen hızda hareket edebilen Teflon® bariyerler ve elektrobals sistemine bağlı bir platin iğneden oluşmaktadır (Şekil 3.2).



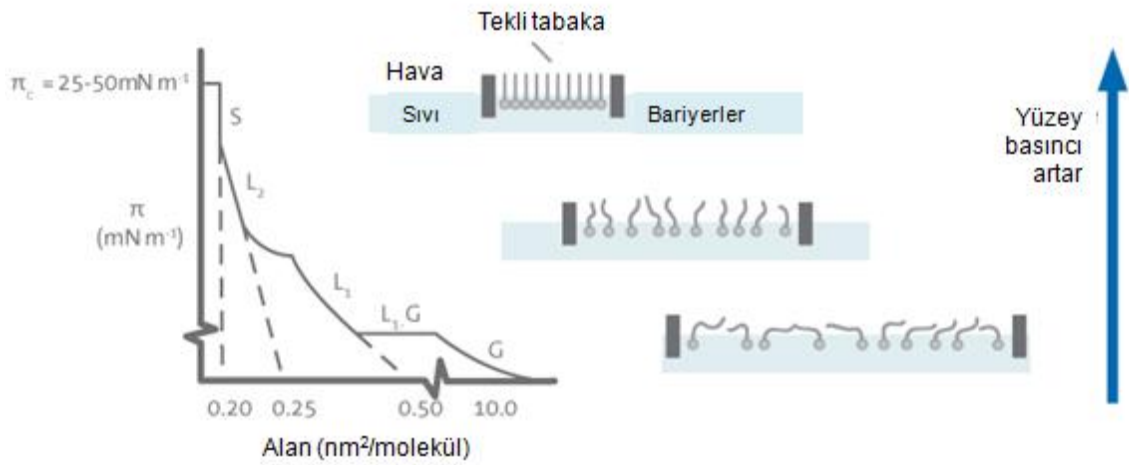
Şekil 3.2. Langmuir – Blodgett Cihazı

LB cihazının çalışma prensibi oldukça basittir: platin iğnenin, hava/sıvı ara yüzeyine değdirilmesiyle sıvı tarafından iğneye uygulanan çekme kuvveti ölçülür ve bu kuvvet Eşitlik 3.1 kullanılarak yüzey gerilimine dönüştürülür.

$$\gamma = \frac{F}{l \cdot \cos\theta} \quad (3.1)$$

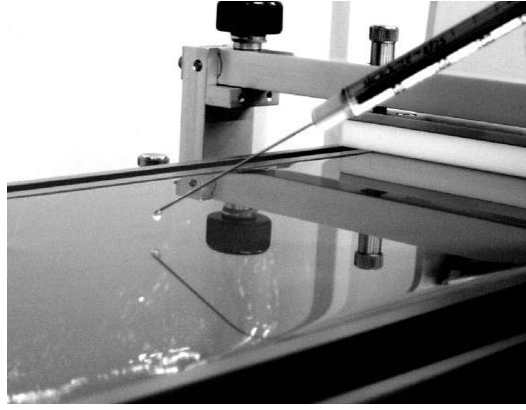
$$\pi = \sigma_0 - \sigma \quad (3.2)$$

Yüzey basıncı ise Eşitlik 3.2’de gösterildiği üzere hava-su ara yüzeyinde herhangi bir yüzey aktif molekül bulunmadığı durumda ölçülen yüzey gerilimi σ_0 değeriyle, ara yüzeyde amfifilik moleküller bulunduğu durumda ölçülen yüzey gerilimi σ arasındaki fark olarak bilinmektedir. Yüzey basıncının birimi, yüzey gerilimi cinsinden mN/m olarak tanımlanır. Yüzey basıncındaki değişimin, yüzeyde bulunan molekül başına ya da moleküldeki zincir başına grafiğe geçirilmiş haline “yüzey basıncı-alan” izotermi denilir. Bu izoterm, ara yüzeyde bulunan moleküllerin ara yüzeyde durma şekilleri, moleküllere ait zincirlerin o anki konformasyonu ve yüzeyde ne kadar molekül bulunduğu hakkında bilgi edinilmesini sağlar (Şekil 3.3) [110].



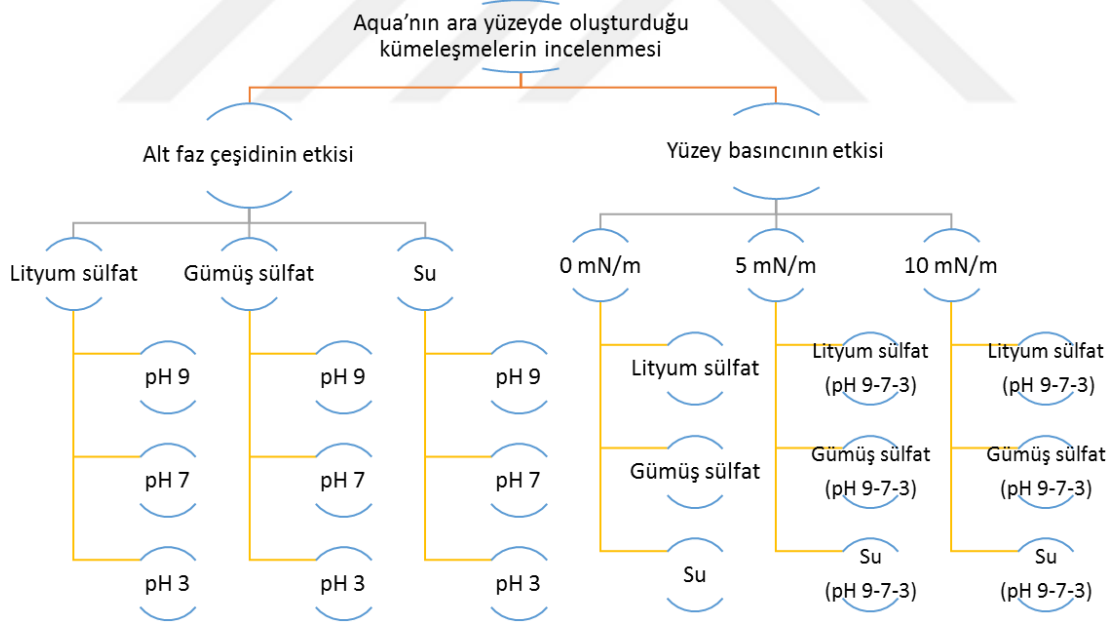
Şekil 3.3. LB cihazı kullanılarak sıkıştırma izotermi elde edilmesi

Aqua maddesinin ara yüzey özelliklerinin incelenmesinde tüm deneyler hava/sıvı ara yüzeyinde gerçekleştirilmiş ve sıvı faz olarak çeşitli tuz çözeltileri kullanılmıştır. Çalışmanın bu kısmında ara yüzeyde Aqua tekli tabakası oluşturmak için, Aqua maddesinin kloroform içerisinde çözdürülerek hazırlanmış 0,2 mg/mL derişimli çözeltisinden 50 μ L alınmış ve mikro-şırınga yardımıyla hava-su ara yüzeyine damlatılmıştır (Şekil 3.4.).



Şekil 3.4. LB cihazı hava-su arayüzeyine mikro-şırınga ile örnek damlatılması

Tez kapsamında Aqua'nın ara yüzey özelliklerinin incelenmesi çalışmaları Şekil 3.5'te akış şeması ile gösterilen sıra izlenerek gerçekleştirilmiştir. Bu akış şemasının yardımı ile birbiriyle karşılaştırılarak yorumlanması düşünülen verilerin sistematik bir şekilde elde edilmesi sağlanmıştır.



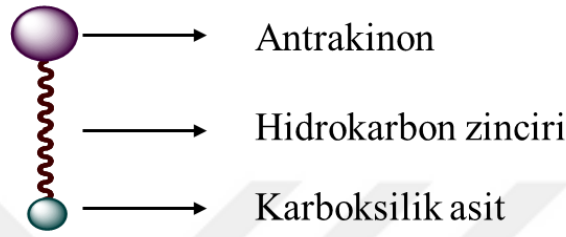
Şekil 3.5. Aqua ara yüzey özelliklerinin belirlenmesi için oluşturulan akış şeması

3.3.1. Alt Faz Çeşidinin Aqua'nın Ara Yüzeydeki Konformasyonuna Etkisi

Daha önce de bahsedildiği gibi, yüzey basıncı-alan izotermi, ara yüzeyde bulunan moleküllerin bu yüzeydeki davranışları ve zincirlerin konformasyonlarıyla değişim göstermektedir. Bu kapsamda Aqua'nın farklı tuz çeşidine ve farklı pH'a sahip alt fazlar

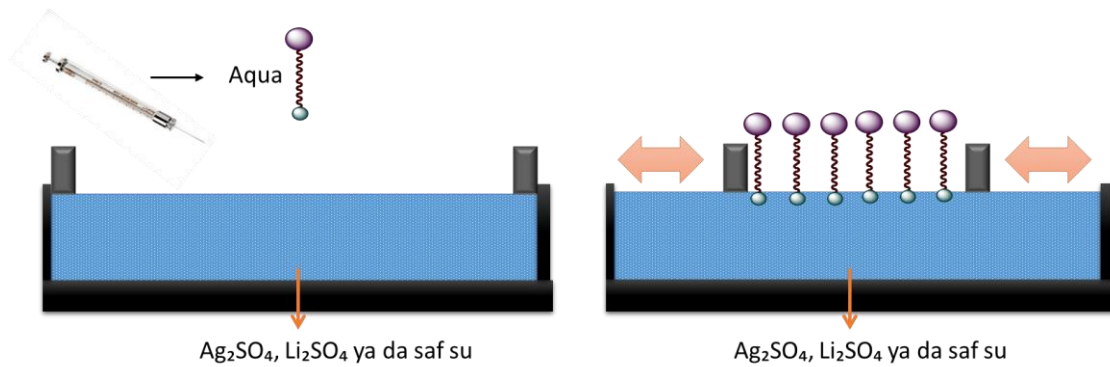
üzerine yayılmasının ardından yüzey basıncı-alan izotermi alınarak ara yüzeyde Aqua'nın farklı koşullarda sahip olduğu konformasyonlar hakkında bilgi edinilmiştir.

Tez çalışmasının bu bölümünde Aqua tekli tabakası oluşturulurken LB haznesi 58 ml 1 mM derişime sahip +1 değerlikli tuzlardan reaktif gümüş sülfat, reaktif olmayan lityum sülfat ile hazırlanan çözeltiler ile doldurulmuştur. Cihaz kalibrasyonu alındıktan sonra, hava-su ara yüzeyine, 0,2 mg/ml konsantrasyonunda çözücüsü kloroform olan Aqua çözeltisinin 50 µL'si mikro-şırınga yardımıyla damlatılmıştır (Şekil 3.7.).



Şekil 3.6. Aqua molekül yapısının şematik gösterimi

Şekil 3.6'da şematik olarak gösterilen Aqua molekülü, yapısındaki karboksilik asit grubu dolayısıyla pH'a duyarlı bir moleküldür. Bu bilgi ışığında Aqua'nın ara yüzeyde, farklı pH'larda farklı konformasyonlara sahip olacağı düşünülmüştür. Denenecek alt faz pH'ları seçilirken Aqua'nın pKa değeri olan 4,9 un altında ve üstünde değerler olmasına dikkat edilmiştir. Sonuç olarak, sülfürik asit yardımıyla 1 mM gümüş sülfat çözeltisinin pH'ı 3; amonyak çözeltisi ile pH'ı 9 ; saf su kullanarak ise pH'ı 7 yapılmıştır. Her bir pH için ayrı deney sistemlerinde izotermi alınmış ve karşılaştırılmıştır.



Şekil 3.7. Aqua'nın ara yüzey özelliklerine gümüş sülfat ve lityum sülfatın etkisinin incelenmesi için kurulan deney sistemi

Aqua'nın alt fazda bulunan gümüş iyonlarının etkisiyle ara yüzeydeki davranışının karşılaştırılması amacıyla lityum sülfat seçilmiştir. Yukarıda bahsedilen deney sistemine

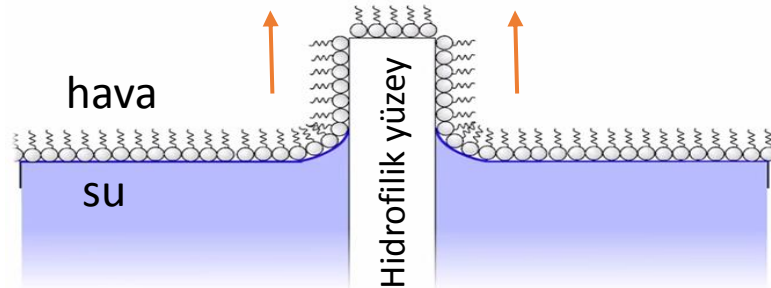
benzer şekilde Aqua tekli tabakası oluşturulurken LB haznesi yine 58 ml 1 mM derişime sahip lityum sülfat çözeltisi ile doldurulmuştur. Cihaz kalibrasyonu alındıktan sonra, havasu arayüzeyine, 0,2 mg/ml konsantrasyonunda çözücüsü kloroform olan Aqua çözeltisinin 50 µL'si mikro-şırınga yardımıyla damlatılmıştır.

Bu kısımda da denenecek alt faz pH'ları seçilirken Aqua'nın pKa değeri olan 4,9 un altında ve üstünde değerler olmasına dikkat edilmiştir. Sonuç olarak, sülfürik asit yardımıyla 1 mM lityum sülfat çözeltisinin pH'ı 3; amonyak çözeltisi ile pH'ı 9; saf su kullanarak ise pH'ı 7 yapılmıştır. Her bir pH için ayrı deney sistemlerinde izotermeleri alınmış ve karşılaştırılmıştır.

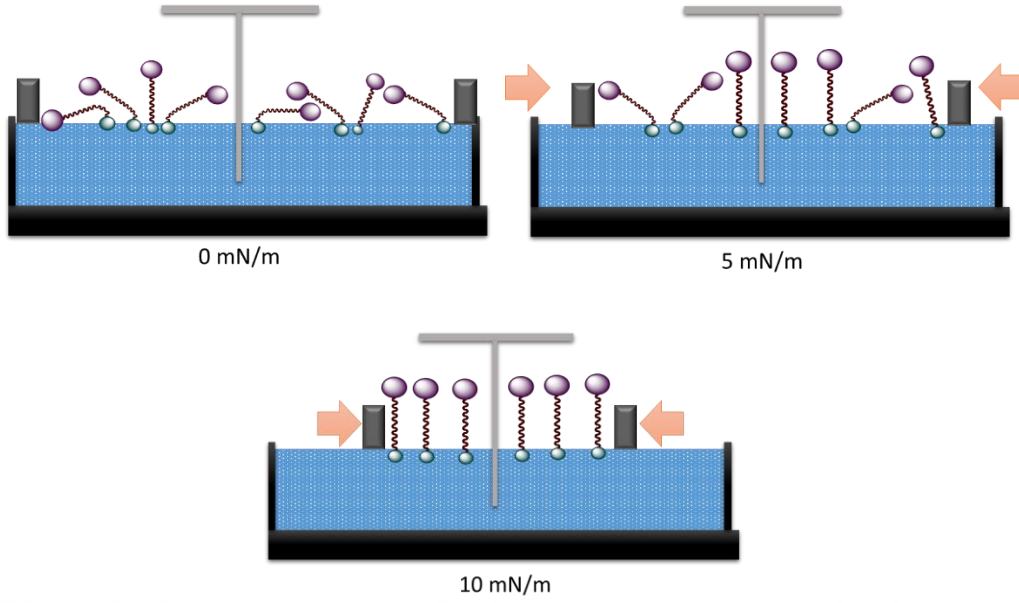
Yukarıda bahsedilen bu iki çalışmanın daha sağlıklı karşılaştırılması amacıyla aynı deney sistemleri bir de alt faz sadece su iken yapılmıştır.

3.3.2. Yüzey basıncının Aqua'nın Ara Yüzeyde Oluşturduğu Kümeleşmelerine Etkisi

Langmuir Trough ara yüzeye yayılmış moleküllerin sıkıştırma prosesi ve moleküllerin sahip olduğu fonksiyonel grupların yardımı ile çeşitli kümeleşmelerinin elde edilmesi için kullanılabilir. Aqua'nın ara yüzeyde farklı yoğunluklarda oluşturabileceği kümeleşmelerin incelenmesi amacıyla Şekil 3.9.'daki gibi farklı tuzlarla (1 mM gümüş sülfat, 1 mM lityum sülfat ve saf su) ve farklı pH'larda (pH 9, pH 7ve pH 3) hazırlanan her bir alt faz üzerine, kloroformda çözdürülerek hazırlanmış 0,2 mg/mL Aqua çözeltisinden 50 µL mikro şırınga ile damlatılmıştır. Çözücünün uçması 10 dakika beklenmiş, ardından yüzey 0-5-10 mN/m yüzey basınçlarına bariyerler ile sıkıştırılarak getirilmiştir. Elde edilen kümeleşmeler Şekil 3.8.'le gösterilen Blodgett tekniği ile hidrofilik yüzeyler üzerine transfer edilmiştir.



Şekil 3.8. Hidrofilik yüzey üzerine Blodgett tekniği ile ara yüzeyde oluşturulmuş Langmuir tekli tabakasının transfer edilmesinin şematik gösterimi



Şekil 3.9. Aqua'nın ara yüzeyde farklı yüzey basınçlarına getirilmesi işlemi şematik gösterimi
Hidrofilik yüzey üzerine transfer edilmiş Aqua kümeleşmelerinin morfolojilerinin karakterizasyonları AFM ile yapılmıştır.

3.3.3. Ara yüzey alanının Aqua'nın Ara Yüzeyde Oluşturduğu Kümeleşmelerine Etkisi

Aqua'nın ara yüzey davranışlarının belirlenmesi için alınan sıkıştırma izotermelerinde, ara yüzey alanı minimum olacak şekilde sıkıştırıldığında Aqua moleküllerinin makroskopik boyutlarda kümeleşmeler oluşturduğu belirlenmiş ve bu konuda çalışmalar yürütülmüştür. Bu kapsamda üst fazın daha yoğun Aqua içermesi amacıyla Aqua'nın 0,2 mg/mL derişimli kloroformlu çözeltisinden 110 μL alınmasına ve ara yüzeye enjekte edilmesine karar verilmiştir. Alt fazlar ise tuz çeşidinin ve tuz derişiminin Aqua'nın kümeleşmelerinin morfolojisine etkisinin araştırılması amacıyla pH 7'de 0,1 ve 1 mM derişime sahip Ag_2SO_4 ve Li_2SO_4 tuzlarıyla hazırlanmıştır. Bu alt fazlar üzerine Aqua yayıldıktan sonra çözücünün uçması için 10 dk beklenmiş ve ara yüzey bariyerler yardımıyla 12276 mm^2 den 1065 mm^2 'ye sıkıştırılmıştır. Sıkıştırma işleminin sonunda ara yüzeyde oluşmuş Aqua kümeleşmeleri alt fazda deney sırasında bekletilmiş hidrofilik katı yüzey üzerine Blodgett yöntemiyle transfer edilmiştir.

Yüksek pH'ın kümeleşmeler üzerindeki etkisinin incelenmesi amacıyla pH 7'de 0,1 mM Ag_2SO_4 olarak hazırlanmış alt faz sistemi bir de pH 9'da hazırlanmış ve aynı sıkıştırma

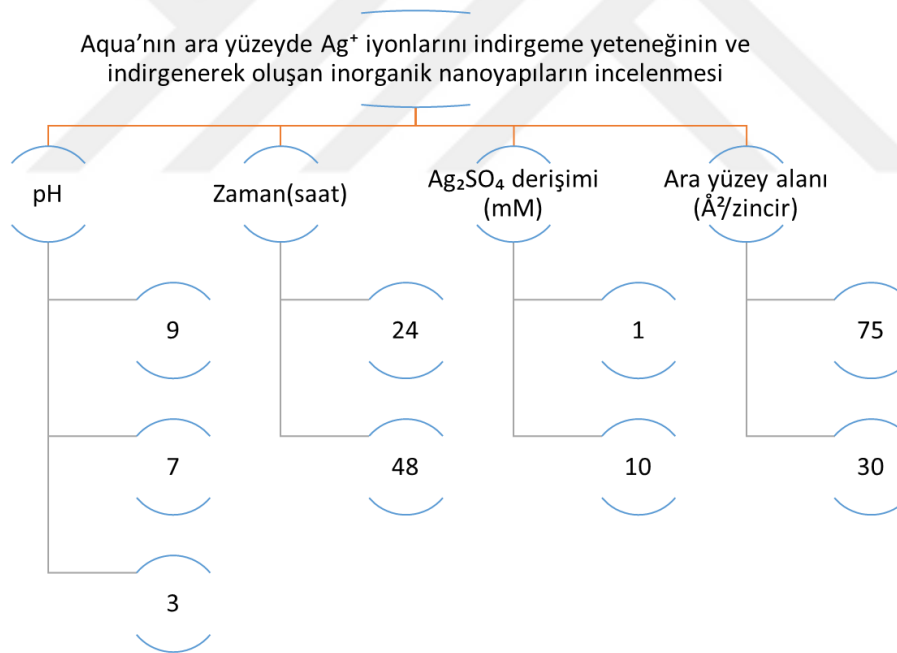
prosesi sonucunda ara yüzeyde elde edilen yapılar Blodgett tekniğiyle hidrofilik katı yüzeyler üzerine transfer edilmiştir.

Oluşan yapıların morfolojilerinin karakterizasyonları ise SEM ile yapılmıştır.

3.4. Aqua'nın Ara Yüzeyde Ag^+ İyonlarını İndirgeyerek İnorganik Nanoyapılar Oluşturması

Aqua molekülüyle oluşturulmuş nanotüplerin yığın haldeyken çözelti içerisinde altın iyonlarını indirgeyerek altın nanopartiküller oluşturabildiği önceki çalışmalarda saptanmıştır [111]. Molekülün sahip olduğu fonksiyonel gruplar ile ara yüzeyde de çeşitli metal nanoyapılar elde edilebileceği düşünülerek Aqua molekülünün ara yüzeyde indirgeyici özellikleri olup olmadığı ve Ag^+ iyonlarını indirgeyerek oluşturduğu nanoyapıların morfolojileri AFM ve TEM ile karakterize edilmiştir.

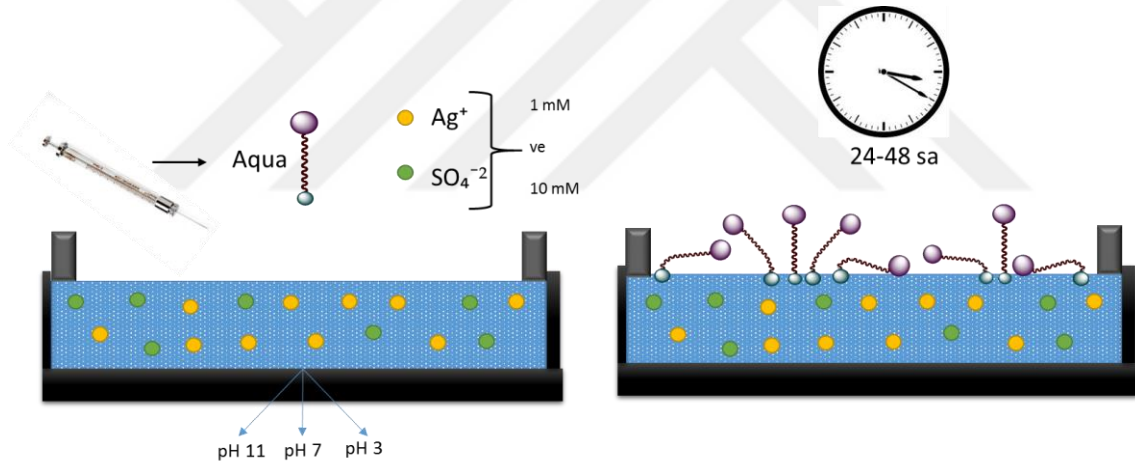
Bu kapsamda Şekil 3.10.'daki akım şeması oluşturulmuş ve birbiriyle karşılaştırılarak yorumlanması düşünülen verilerin sistematik bir şekilde elde edilmesi sağlanmıştır.



Şekil 3.10. Aqua'nın ara yüzeyde Ag^+ iyonlarını indirgeyerek inorganik nanoyapılar oluşturması özelliklerinin belirlenmesi için hazırlanan akış şeması

Bütün indirgeme reaksiyonlarında üst faz, kloroformda çözdürülerek hazırlanmış 0,2 mg/mL Aqua çözeltisinden 55 μL mikro şırınga ile alt faz üzerlerine damlatılarak hazırlanmıştır. Ag^+ iyon derişiminin Aqua'nın indirgeme reaksiyonu üzerindeki etkisinin incelenmesi amacıyla alt faz çözeltileri 1 mM ve 10 mM derişimlerinde Ag_2SO_4 tuzu ile

ayrı ayrı hazırlanmıştır. pH etkisinin incelenmesi amacıyla ise bu alt fazların her biri için farklı pH'lar (pH 11-7-3) denenmiştir. Aynı zamanda indirgeme reaksiyonu üzerinde zamanın da etkisi düşünülmüş bu kapsamda her bir deney seti için 24 ve 48 saat bekleme süreleri seçilmiştir (Şekil 3.11.). Deneyler sırasında Langmuir Trough cihazında yüzey basıncı-zaman değerleri sürekli olarak ölçülerek cihaz programı tarafından grafiğe geçirilmiştir. Alt faz pH 7 ve 3, 10 mM Ag_2SO_4 olan sistemler için, deney sürelerinin bitmesinin ardından tank içerisinde deney boyunca bekletilmiş hidrofilik yüzey 10 mm/dk hızla Blodgett tekniği ile yukarı çekilmiş ve ara yüzeyde oluşan yapılar bu yüzey üzerine transfer edilmiştir. Yüzeyler üzerindeki nanoyapıların morfolojilerinin karakterizasyonu AFM ile yapılmıştır. Buna ek olarak bütün deney sistemlerinde belirlenmiş reaksiyon sürelerinin bitmesinin ardından ara yüzeyde oluşmuş inorganik nanoyapıların morfolojisinin TEM ile analizlenmesi amacıyla Molibden gridler Blodgett tekniği ile 10 mm/dk hızla alt faza daldırılıp çıkarılmış, oluşmuş inorganik+organik nanoyapılar gridler üzerine transfer edilmiştir.

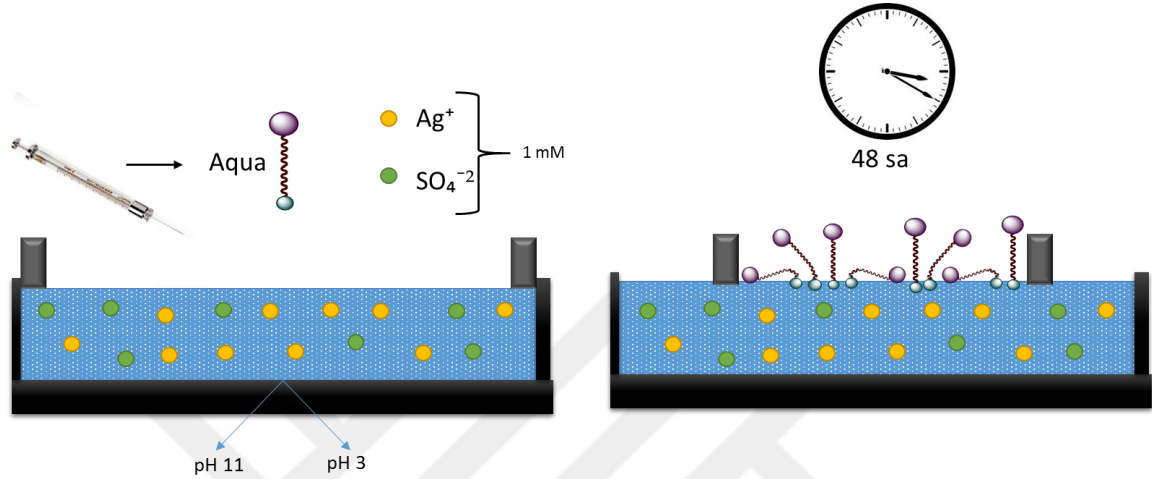


Şekil 3.11. Alt faz Ag_2SO_4 ile hazırlanmış Aqua'nın Ag^+ iyonlarını indirgeme reaksiyonunun incelenmesi amacıyla kurulan deney sistemi şematik gösterimi

Alt faz Ag_2SO_4 tuzu ile hazırlandığında zamanla yüzey basıncında oluşan değişimin karşılaştırılması amacıyla alt faz 1 mM Li_2SO_4 ile herhangi bir pH değişimi uygulanmadan yukarıda bahsedilen deney sistemlerindeki ile aynı miktarda Aqua ile üst faz oluşturulmuş ve 24 saat boyunca yüzey basıncında oluşan değişimler zamana karşı grafiğe geçirilmiştir.

Aqua'nın Ag^+ iyonlarını indirgeme reaksiyonu üzerinde ara yüzey alanının etkisinin incelenmesi amacıyla deney sistemi farklılaştırılmıştır. Bu sistemde alt faz 1 mM Ag_2SO_4 ile hazırlanmış ve farklı pH'lara (pH 11-3) getirilmiştir. Üst faz her deney sisteminde olduğu gibi kloroformda çözdürülerek hazırlanmış 0,2 mg/mL aqua çözeltisinden 55 μL

mikro şırınga ile alt faz üzerlerine damlatılarak hazırlanmıştır. Çözücünün uçması için 10 dk beklendikten sonra Aqua molekülleri bariyerler yardımıyla yüzey alanı $75 \text{ Å}^2/\text{zincir}$ den $30 \text{ Å}^2/\text{zincir}$ olana kadar sıkıştırılmıştır. Sıkıştırma işlemi sonlandığında sistem 48 saatliğine indirgeme reaksiyonu için bekletilmiştir. (Şekil 3.12.).



Şekil 3.12. pH 11 ya da pH 3'te $\text{Ag}_2 \text{SO}_4$ ile hazırlanmış alt faz üzerinde Aqua'nın Ag^+ iyonlarını sabit ara yüzey alanında indirgeme reaksiyonunun incelenmesi amacıyla kurulan deney sistemi şematik gösterimi

48 saat dolduğunda, karbon film kaplı Cu gridler Blodgett tekniği ile 10 mm/dk hızla alt faza daldırılıp çekilmiş ve gridler üzerine transfer edilen yapıların morfolojilerinin karakterizasyonları TEM ile yapılmıştır.

3.4.1. Ara Yüzeyde Oluşturulan Organik ve İnorganik Yapıların Karakterizasyonları

Tez çalışması kapsamında, oluşturulan organik ve inorganik kümeleşmelerin kuru haldeki örneklerinin şekil ve boyut özelliklerinin belirlenmesi amacıyla, AFM, SEM ve TEM yöntemlerinden yararlanılmıştır.

AFM nanometre ölçekli yapıların analizinde kullanılan ve yüzey topografyasını taramakta kullanılan bir tekniktir. Yüzeyin taranması için ucuna bir tip eklenmiş olan kantilever adı verilen problardan yararlanılmaktadır. Yüzey görüntüsünün oluşturulması için kantileverin ucundaki tip örnek yüzeyine yaklaştırılır ve yüzeyi taramaya başlar. Bu tarama esnasında kantilever, tip ile örnek yüzeyi arasındaki etkileşime bir tepki verir. Yüzey ve tip arasındaki hatlar ve özelliklere bağlı olarak kantileverde bükülme meydana gelir. Bu bükülme van der Waals kuvvetleri ya da kapiler kuvvetler gibi kuvvetlerden

kaynaklanmaktadır. Kantileverin üst yüzeyine gönderilerek buradan yansıyan lazer ışını bir seri fotodioddan geçerek yüzey hatlarının yüksekliklerinin belirlenmesini sağlar. Tipin yüzeye çarpmasını engellemek için, tip ile örnek arasındaki uzaklığı ayarlayan ve tip ile yüzey arasındaki kuvveti sabit tutan bir geri besleme mekanizması mevcuttur. Genellikle örnek x, y, ve z eksenlerinde hareket edebilen bir piezoelektrik boru üzerine yerleştirilmektedir. Z eksenindeki hareket kuvvetin sabit tutulmasını sağlarken x ve y eksenlerindeki hareketle iki boyutlu yüzeyin tamamının taranması sağlanmaktadır. Bu prosesin sonunda ise yüzeyin üç boyutlu topografik görüntüsü elde edilir. AFM cihazı ile farklı modlarda çalışılabilmektedir. Bunlardan en yaygın olanları ise statik mod (contact mode) ve dinamik (non-contact) moddur. Statik AFM’de tip yüzeyden sabit uzaklıkta tutulur ve yüzeyi toplam etkileşim itme yönünde olacak yakınlıkta takip eder. Dinamik AFM’de ise tip rezonans frekansına yakın bir değerde salınım gösterir ve periyodik olarak yüzeye yaklaşır. Statik mod daha çok kristalik malzemeler ve sert örnekler için tercih edilirken dinamik mod yumuşak örneklerin analizlenmesi için daha uygundur [112].

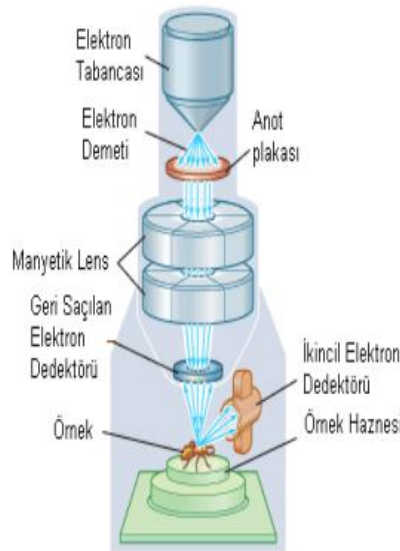
Tez çalışması kapsamındaki AFM ölçümleri (PSIA Corporation, XE-100E) dinamik modda, ACTA 10M tipi silikon kantilever’lar kullanılarak 0,2-0,3 Hz tarama hızında gerçekleştirilmiştir.

Elektron mikroskopisi tekniği ise örneği görüntülemek için yüksek voltajlı elektron akımını kullanarak çok yüksek büyütme oranlarına ulaşabilen ve malzemeleri 0,2 nm’ye varabilen bir çözünürlükle görüntüleyebilen bir tekniktir. Bu çözünürlük değerlerine ulaşılmasını sağlayan şey elektronların dalga boyunun görünür ışıktan çok çok küçük olmasıdır. Geçirimli elektron mikroskoplarında (TEM) görüntü oluştururken, elektron akımını kontrol etmek ve odaklamak için elektrostatik ve elektromagnetik “lens”ler kullanır. 40-400 kV aralığı içerisinde, istenilen voltaj değerine sahip monokromatik elektronlar tungsten filaman ile üretilir ve yüksek vakum altında bir elektron tabancası ile oldukça dar bir ışın demeti halinde ivmelendirilir. Bu ışınlar daha sonra bir akım şeklinde hizalanır ve iki kondensör lens kullanılarak küçük, ince, birbirine yapışık bir ışın halinde odaklanır. Büyütme, üretilen elektronların voltajı ile orantılıdır. İlk lens örneği aydınlatan benneğin boyutunu belirlerken ikinci lens ise şiddeti kontrol eder ve benek boyutunu geniş ya da odaklanmış ışın haline dönüştürür. Ayarlanmış olan bu ışın, vakum altındaki örnekten geçirilir ve bu ışının bir kısmı örnek tarafından iletilir. Geçirilen bu elektronlar bir objektif lens ile görüntü haline dönüştürülür ve bir CCD kamera ile kaydedilir. Elde edilen görüntü iki boyutlu gri tonlamalı bir görüntüdür ve gözlemlenen alanın koyuluğu o bölgenin

yoğunluğu ile orantılıdır. Klasik aydınlık alan görüntüleme yönteminde, daha yoğun olan malzemeler, daha az elektron geçirebilecekleri için daha koyu, daha ince ya da yoğunluğu daha düşük olan bölgeler ise açık renkli görünmektedir. Karanlık alan görüntüleme yönteminde ise bu durumun tersi geçerlidir ve yoğunluğu fazla olan bölgeler daha açık renkli görünmektedir. TEM analizlerinde örneklerin görüntülenmesi için gözenek boyutu farklılık gösterebilen ve grid olarak adlandırılan bakır ızgaralar kullanılmaktadır. Bu ızgaralar genellikle karbon, SiO₂ ya da poli(vinil formal) bazlı bir ince film malzemesi ile kaplanmış haldedir [113].

Tez çalışması kapsamında TEM için örnekler hava su ara yüzeyine karbon film kaplı Cu ve Molibden gridler üzerine Blodgett tekniği ile belirli hızda daldırılıp çıkarılarak hazırlanmıştır. Hava ortamında bir gece kuruduktan sonra ölçümler TEM (FEI, Tecnai G2 F30) ile gerçekleştirilmiştir.

Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) ise optik kolon, örnek haznesi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç kısımdan oluşmaktadır. Optik kolon kısmında, elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları örneğe doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için yoğunlaştırıcı mercekler, demeti örnek üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta apartürler ve elektron demetinin örnek yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya örnek üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve örnek belirli bir vakum seviyesinde tutulmaktadır.



Şekil 3.13. SEM şematik gösterimi

Örnek haznesinde, incelemek için uygun şartlara getirilen örnek bulunmaktadır.

Görüntü sisteminde, elektron demeti ile örnek girişi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışınları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve örnek yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır.

Numune yüzeyine bombarde edilen elektronların numune atomları ile etkileşimi farklı şekillerde gerçekleşebilir:

1)Elektronlar numune atomları ile elastik çarpışmalar gerçekleştirerek yüzeyden geri yansıtılabilirler, bu durumda enerjilerinde bir değişiklik olmaz.

2)Numune atomları tarafından absorplanarak bu atomların uyarılmasına sebep olabilirler. Bu uyarma sonucu numunede düşük enerjili ikincil bir elektron oluşumu ve X ışınması oluştururlar.

3)Numune atomlarınca absorplanarak görünür bölgede bir ışın oluşmasına sebep olabilirler.

4)Veya numune içerisinde elektrik akımı oluşumuna sebep olabilirler.

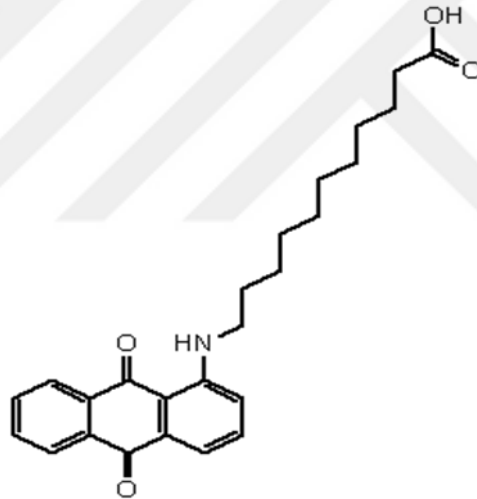
•Tüm bu elektron- numune etkileşimleri görüntünün elde edilmesinde kullanılabilirler.

•Ancak en fazla görüntü oluşum prensibi düşük enerjili ikincil elektronların kullanılmasıdır [114].

Çalışma kapsamında SEM örnekleri Blodgett tekniği ile hidrofilik yüzeyler üzerine Aqua molekülleri ara yüzey alanı düşük bir değere sıkıştırıldıktan sonra alt faz içerisinde yukarıya dikey bir şekilde ve belirli bir hızda çekilerek hazırlanmıştır. Örnekler bir gece kuruduktan sonra yüzeyleri altın ile kaplanmış ve Aqua moleküllerinin kümeleşmelerinin analizi SEM (ZEISS Evo-50) ile yapılmıştır.

4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞILMASI

Çalışmada grubumuzda sentezlenmiş Aqua olarak adlandırılan anyonik ve amfifilik karakterde bir molekül hava-su ara yüzeylerde farklı deney koşullarında oluşturduğu özel kümeleşmelerin araştırılması amacıyla kullanılmıştır. Aqua molekülü, antrakinin halkasının 1 konumunda bir amin grubuna, amin grubuna bağlı zincir uzunluğu 11 olan bir hidrokarbon zincirine ve hidrokarbon zincirinin ucunda karboksilik asit grubuna sahip ve oldukça basit yapıdadır. [25] Fonksiyonel gruplar olarak yapısında bulunan antrakinin ve karboksilik asit gruplarının her ikisi de, biri lipid nanotüp oluşumunu kolaylaştırmak diğeri ise uyarı-cevap özelliği kazandırmak olan iki göreve sahiptir.



Şekil 4.1 Aqua molekülünün kimyasal yapısı

Molekül tasarlanırken karboksilik asit seçilmesinin sebebi karboksilik asit grubu hidrojen bağı yapabilme özelliği sayesinde lipid nanotüp oluşumunu kolaylaştırmasıdır. Ayrıca pH'a duyarlı olması sayesinde de moleküle ortam koşullarına duyarlı bir özellik kazandırmaktadır. Moleküllerin bir dizilime sahip olmasını ve moleküler dizilime bir yönelim kazandırması amacıyla da π - π yığılma etkileşimlerinin oldukça kuvvetli olduğu gruplardan biri olan antrakinin grubu seçilmiştir. Antrakinin grubu ile daha uzun yapıların oluşması ve moleküler dizilime getirdiği yönelimin de etkisiyle nanotüp gibi yapılar oluşturmasını sağlanmaktadır. Antrakinin grubu ayrıca hem kimyasal hem de

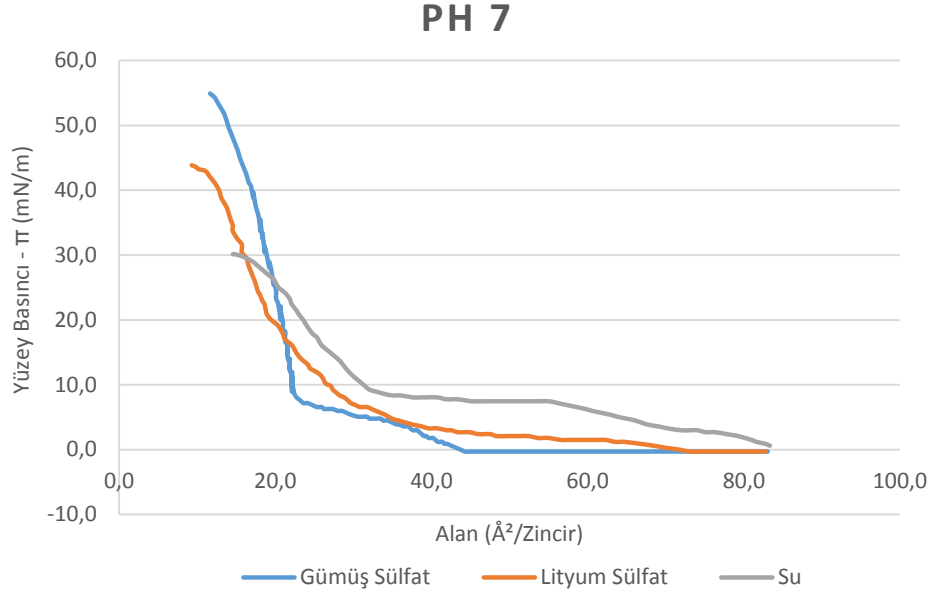
elektrokimyasal olarak indirgenebilmekte ve oksijen ile temas etmesi sonucunda tersinir olarak yükseltgenebilmektedir. Dolayısıyla antrakinon grubunun varlığı ile nanotüplere redoks aktif özellik kazandırılması ve molekülün indirgenme ve yükseltgenme basamakları değiştirilerek nanotüplerin morfolojik kontrolünün mümkün kılınması sağlanmaktadır. Antrakinon ve karboksilik asit gruplarının bir arada bulunmasıyla Aqua molekülü, özellikleri iki farklı yolla kontrol edilebilen bir molekül halini almıştır. Aqua molekülünü diğer moleküllerden farklı kılan temel özelliği ise yapısında bulunan antrakinon grubudur. Aqua, literatürde, antrakinon grubu içeren ve özellikleri hem pH hem de redoks reaksiyonları kullanılarak kontrol edilebilen ilk moleküldür. [25]

Bu zamana kadar yapılan çalışmalarda Aqua molekülünün genellikle tübüler morfolojiye sahip çeşitli kümeleşmeleri ve bu kümeleşmelerin uygulamaları yalnızca çözelti içerisinde elde edilmiş ve incelenmiştir. Fakat moleküllerin amfifilik yapısı ve sahip olduğu fonksiyonel gruplar Aqua moleküllerinin ara yüzeyde de çeşitli özellikte yapılanmalar oluşturabilmesini mümkün kılmaktadır. Literatürde Aqua molekülü gibi amfifilik karakterdeki moleküllerin çözelti içerisindeki özelliklerinin yanı sıra ara yüzey özelliklerinin de incelendiği birçok çalışma mevcuttur. Bu çalışmada da hava-sıvı ara yüzeylerin oluşturulması amacıyla literatürdeki çalışmalarda olduğu gibi Langmuir-Trough kullanılmış ve değişen alt faz koşullarının Aqua molekülünün ara yüzey davranışları üzerine etkisi incelenmiştir. Buna ek olarak Aqua'nın yayılmış olduğu ara yüzey, belirli yüzey basınçları elde edilecek şekilde sıkıştırılmış ve molekülün ara yüzeyde bu yüzey basınçlarında kendiliğinden kümeleşerek oluşturduğu yapıların morfolojisi incelenmiştir. Aynı zamanda Aqua molekülü gibi özel fonksiyonel gruplara sahip amfifilik moleküllerin hava-sıvı veya sıvı-sıvı ara yüzeylerde alt fazda bulunan altın, gümüş gibi katyonları indirgeyerek çeşitli morfolojilere sahip inorganik nanoyapılar oluşturulduğu bir takım çalışmalar da literatürde mevcuttur. Bu çalışmalardan yola çıkılarak Aqua molekülünün de hava-sıvı ara yüzeylerde gümüş katyonlarını indirgeme yeteneği araştırılmış ve reaksiyon mekanizması üzerine öneriler geliştirilmiştir.

4.1 Aqua Molekülünün Ara Yüzey Özelliklerinin Belirlenmesi

4.1.1 Alt Faz Çeşidinin Etkisi

Çalışma kapsamında Aqua molekülünün çeşitli pH'larda hazırlanan; saf su, 1 mM derişimli Li_2SO_4 ve Ag_2SO_4 tuzlarının sulu çözeltileri olan alt fazlar üzerinde ara yüzey davranışları incelenmiştir.



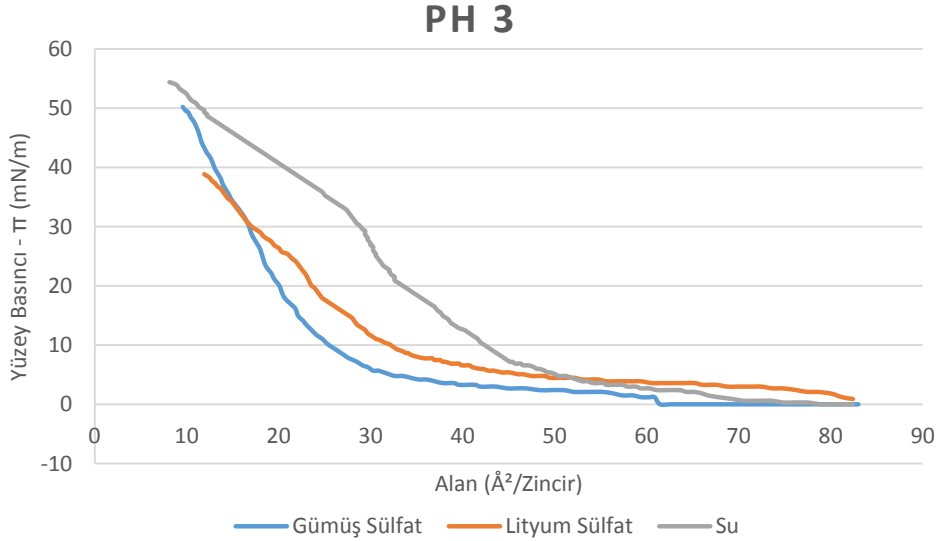
Şekil 4.2 pH 7, Su/hava, 1 mM Li_2SO_4 /hava ve 1 mM Ag_2SO_4 /hava ara yüzeylerinde Aqua tekli tabakasının sıkıştırılması ile elde edilen π (mN/m) – alan ($\text{\AA}^2/\text{zincir}$) izotermi

Şekil 4.2, Su/hava, 1 mM Li_2SO_4 /hava ve 1 mM Ag_2SO_4 /hava ara yüzeylerinde Aqua tekli tabakasının sıkıştırılması ile elde edilen π (mN/m) – alan ($\text{\AA}^2/\text{zincir}$) izotermi karşılaştırılmasını göstermektedir. Anyonik Aqua molekülünün ara yüzey davranışları üzerine katyonik grupların etkilerini inceleyebilmek amacıyla alt faz hazırlanırken zıt iyonları aynı olan tuzlar, Ag_2SO_4 ve Li_2SO_4 seçilmiştir. Bu şekilde Li^+ ve Ag^+ katyonlarının alt fazda bulunmasının hem Aqua moleküllerinin ara yüzeyde katyonlarla, hem de Aqua moleküllerinin birbiri arasındaki etkileşimleri üzerinde oluşturduğu farklılıkların incelenmesi planlanmıştır.

Ara yüzeyin sıkıştırılmasıyla birlikte ara yüzeyde farklı fazları oluşturan Aqua molekülleri, başlangıç durumunda sıvı genleşmiş (LE) fazdadır. Azalan yüzey alanına karşılık belirli bir basınç değerine kadar sıkışan tekli tabaka, bir noktadan sonra yüzeyin sıkıştırılma işlemi devam etmesine rağmen, yüzey basıncında değişim gözlenmemektedir. Bu basınç değeri, tekli tabakanın faz geçiş bölgesinin başladığı değerdir. Faz geçişi, ara yüzeyde bulunan moleküllerin sıvı genleşmiş (LE) fazdan sıvı yoğunlaşmış (LC) faza geçtikleri basınç ve alan değerlerini ifade etmektedir. İzotermiye bakıldığında, Aqua'nın alt faz su iken yaklaşık 7,5 mN/m, 1 mM Ag_2SO_4 iken 4,5 mN/m ve 1 mM Li_2SO_4 iken ise 1,5 mN/m'de faz geçiş platolarının başladığı görülmektedir. Faz geçiş yüzey basıncına ulaşıldığında, ara yüzeyde bulunan Aqua molekülleri birbirlerine daha çok yaklaşmakta, ve hidrofobik kuyruk gruplarının dikleşmesiyle ara yüzey daha sıkı ve düzenli hale gelmektedir. Bu

bölgede ara yüzeydeki moleküllerin bir kısmı LE, bir kısmı LC fazındadır, diğer bir deyişle ara yüzey iki fazlıdır. Ancak sıkıştırmayla birlikte LE durumundaki moleküllerin hepsinin LC durumuna geçmekte, faz geçişi sona ermekte, ve yüzey artık LC fazında bulunmaktadır [115]. Şekil 4.2’de faz geçişinin bittiği noktadan itibaren basıncın çok hızlı bir şekilde arttığı görülmektedir. Bir çeşit yüzey aktif madde olan Aqua molekülü için bu durum normaldir. Bu artışlar alt faz Ag_2SO_4 için 54 mN/m; Li_2SO_4 için 44 mN/m; su için ise 30 mN/m’ye kadar sürmekte ve bu noktalardan sonra ara yüzeydeki Aqua molekülü tekli tabakası yıkılmakta, moleküller ara yüzeyden alt faza geçmektedir. Alt fazda tuz bulunması, bu tuzların moleküller arasında elektrostatik itmeyi azalttığı için ara yüzeyde moleküllerin birbirine daha çok yaklaşabilmesini sağlamaktadır [116]. Bu durumda Şekil 4.2’de de görüldüğü üzere pH 7’de alt faz su olan sistemle karşılaştırıldığında, Ag_2SO_4 ve Li_2SO_4 alt fazları için ara yüzeyde Aqua moleküllerinin birbirine daha çok yaklaşabildiği ve dolayısıyla sıkıştırılma sonucu bu sistemlerde daha yüksek yüzey basınçlarına ulaşıldığı düşünülmektedir.

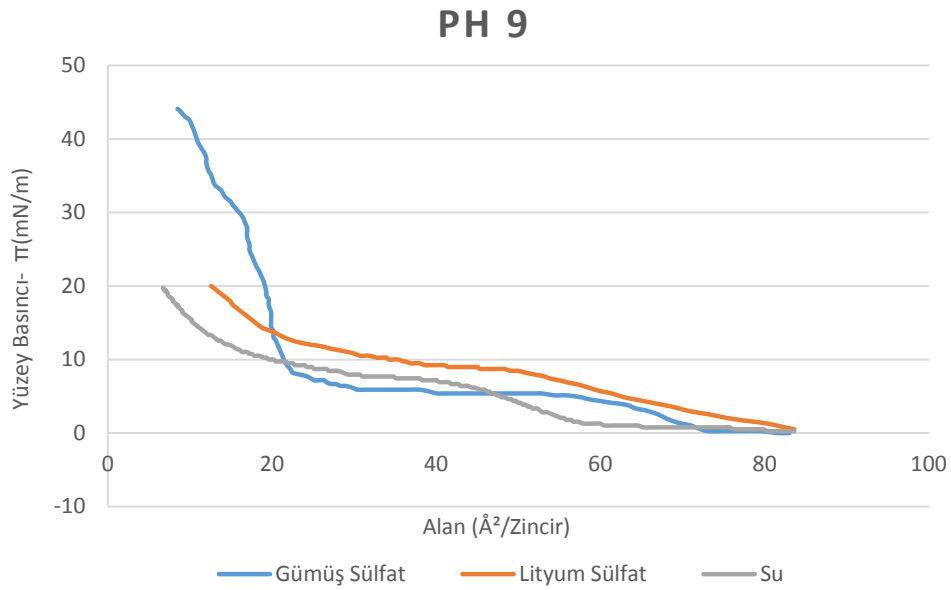
Çalışmanın devamında aynı sistemler alt faz pH 3 ve pH 9’da hazırlanarak izotermeler alınmış ve Aqua molekülünün ara yüzey davranışları üzerinde pH’ın etkisi incelenmiştir.



Şekil 4.3 pH 3, Su/hava, 1 mM Li_2SO_4 /hava ve 1 mM Ag_2SO_4 /hava ara yüzeylerinde Aqua tekli tabakasının sıkıştırılması ile elde edilen π (mN/m) – alan ($\text{\AA}^2/\text{zincir}$) izotermeleri

Şekil 4.3’de izotermelere bakıldığında, Aqua’nın alt faz pH’ı 3 olan su kullanıldığında yaklaşık 3 mN/m, 1 mM Ag_2SO_4 kullanıldığında 2 mN/m ve 1 mM Li_2SO_4 kullanıldığında ise 4,2 mN/m’de faz geçiş platoları verdiği görülmektedir. Faz geçişlerinin ardından yine yüzey basıncı artmakta ve bu artışlar alt fazda Ag_2SO_4 olduğunda 50 mN/m; Li_2SO_4

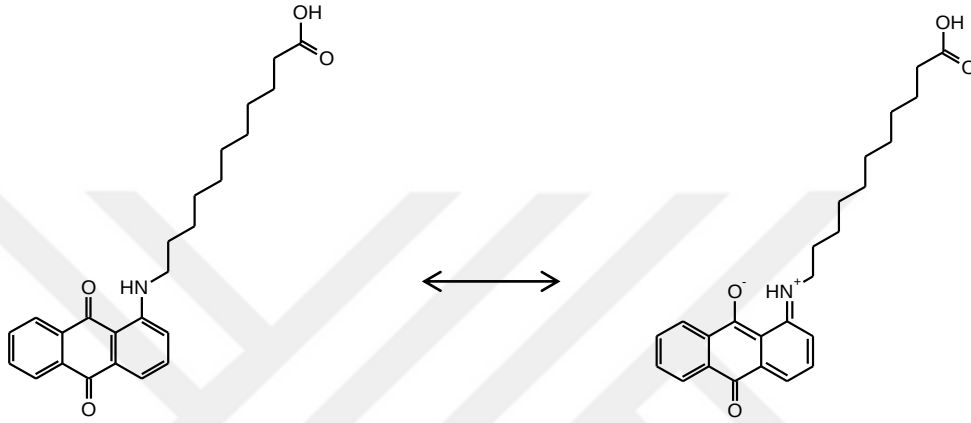
kullanıldığında 38 mN/m; su kullanıldığında ise 56 mN/m'ye kadar sürmektedir. Bu noktalardan sonra ise ara yüzeydeki Aqua molekülü tekli tabakası yıkılmakta, moleküller ara yüzeyden alt faza geçmektedir. Şekil 4.2 ile karşılaştırıldığında pH 3'te her bir sistem için benzer yüzey basınçlarına ulaşılmıştır. pKa değeri 4,9 olarak belirlenmiş Aqua molekülleri alt faz pH'ı pKa'sının altında bir değere getirildiğinde sahip olduğu karboksilik asit fonksiyonel grupları negatif yüklü karboksilat formundan karboksilik asit formuna geçmekte ve su molekülleri ile sadece hidrojen bağı yapmaktadır. Bu pHta alt fazda bulunan katyonlar Aqua molekülleri arası elektrostatik etkileşimleri değiştiremediği için alt fazın değişmesi moleküllerin ara yüzeydeki konformasyonuna etki etmemiştir.



Şekil 4.4 pH 9, Su/hava, 1 mM Li₂SO₄/hava ve 1 mM Ag₂SO₄/hava ara yüzeylerinde Aqua tekli tabakasının sıkıştırılması ile elde edilen π (mN/m) – alan (Å²/zincir) izotermeleri

Alt faz pH'ı 9 olduğunda ise Aqua moleküllerinin tamamında karboksilik asit fonksiyonel grupları negatif yüklü karboksilat forma dönüşmekte ve dolayısıyla suda çözünürlüğü artmaktadır. Şekil 4.4 ile gösterilmiş, pH'ı 9 olan bu sistemlerde elde edilen izotermelere bakıldığında alt faz pH'ı 9 olan su iken Aqua tekli tabakasının yaklaşık 7,5 mN/m, 1 mM Ag₂SO₄ iken 3,5 mN/m ve 1 mM Li₂SO₄ iken ise 8,8 mN/m'de faz geçiş platoları verdiği görülmektedir. Faz geçişlerinin ardından yüzey basıncı alt faz pH'ı 3 ve 7 olan sistemlerde olduğu gibi burada da artmakta ve bu artışlar alt fazda Ag₂SO₄ bulunduran sistemde 43,3 mN/m; Li₂SO₄ kullanıldığında 20 m N/m; su kullanıldığında ise 20 mN/m'ye kadar sürmektedir. Alt faz su ve Li₂SO₄ olan sistemlerde Aqua moleküllerinin suda çözünürlüğünün artmasından kaynaklı olarak yüksek yüzey basınçlarına ulaşamamıştır.

Buna rağmen alt fazda Li_2SO_4 bulunması ile Aqua molekülleri arasında elektrostatik itmenin azaltılması özelliği yine ön plana çıkmış ve sıkıştırma sırasında aynı ara yüzey alanında suya göre daha yüksek yüzey basınçları elde edilmiştir. Aqua moleküllerinin ara yüzeyde sahip olduğu konfigürasyonun değişen alt faz koşullarından ne şekilde etkilendiğini belirlemek için molekülün sahip olduğu rezonans etkisinin göz önünde bulundurulması gerekmektedir.



Şekil 4.5 Aqua molekülünde rezonans etkinin şematik gösterilmesi

Amin grubu 1 konumunda bulunan amioantrakinon türevlerinde, amin grubundan kinon oksijenine elektron transferi ile oksijen grubunun bir kısmının tersinir bir reaksiyon mekanizması ile indirgenmesi mümkündür (Şekil 4.5) [117]. Bu etkileşim rezonans etkisi olarak adlandırılmaktadır ve özellikle alkalın çözelti koşulları ya da aprotik çözücüler kullanılması durumlarında bu çift yüklü yapının denge dönüşümü oldukça yüksek değerlere ulaşabilmektedir. Aqua molekülün sahip olduğu rezonans etki ile çift yüklü hale gelmesi, antrakinon grubunun kısmi bir hidrofilikliğe sahip olmasını sağlamaktadır. Bu durum Aqua molekülünün ara yüzeyde değişen alt faz koşullarına göre konfigürasyonunun değişmesine sebep olabileceği düşünülmektedir.

pH 9'da ortaya çıkan yüksek rezonans etkisi ile Şekil 4.5 ile gösterilen şemada denge sağ tarafa kaymakta ve negatif yüklü karboksilik asit gruplarına ek olarak antrakinon grupları da bir miktar hidrofilikliğe sahip olmaktadır. Hidrofilikliği artan antrakinon gruplarının sonuç olarak ara yüzeye de eğilimi bir miktar artmaktadır. Dolayısıyla yüksek pH'ta Aqua molekülleri ara yüzeyde düşük pH'takinden farklı bir konfigürasyon alabileceği düşünülmektedir [118]. Bu durumda sıkıştırma işlemi sırasında düşük pH'ta hazırlanmış alt faz sistemlerine göre yüksek pH'ta aynı ara yüzey alanında daha yüksek yüzey

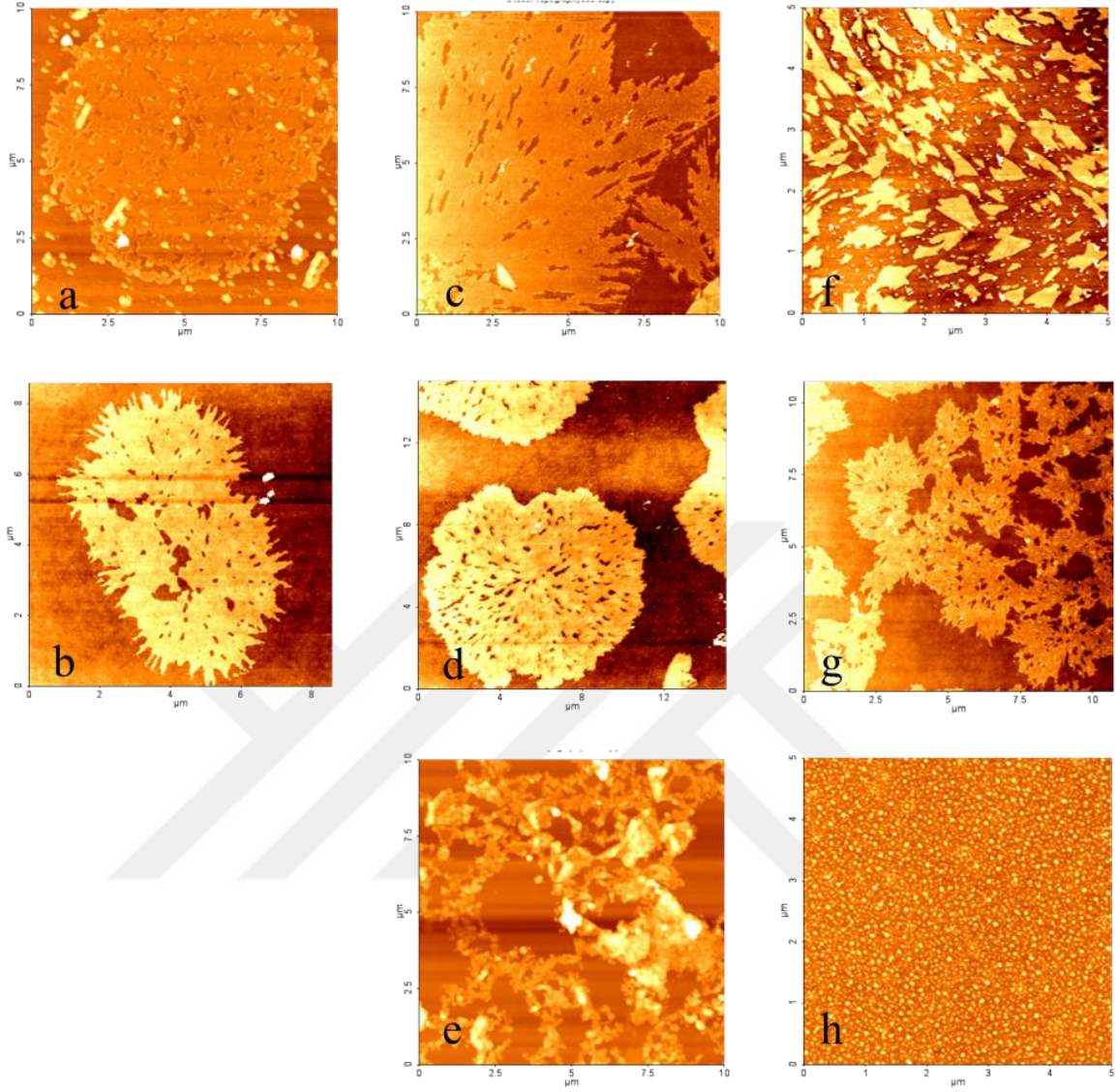
basınçlarına ulaşılması beklenmektedir. Fakat Aqua moleküllerinin çözünürlüğünün yüksek pH'ta artmasından kaynaklı olarak ara yüzeyden alt faza madde kaybı olduğu görülmüş ve dolayısıyla Şekil 4.4'teki izotermelerde görüldüğü üzere yüksek yüzey basınçlarına ulaşılammıştır. Şekil 4.4'te alt faz Ag_2SO_4 olan sistemde sıkıştırma sonunda diğer sistemlerden daha yüksek yüzey basınçlarına ulaşılmıştır. Bunun sebebi olarak, Ag^+ katyonlarının reaktif olması ve Aqua moleküllerinin yüklü karboksilik asit gruplarıyla ve aynı zamanda Aqua molekülünün yüksek pH'ta sahip olduğu rezonans etkisi dolayısıyla negatif yüklü kinon oksijenleri ile etkileşmesinden kaynaklı ara yüzeyde kalabalıklık oluşturduğu düşünülmüştür. Buradan yola çıkarak Ag_2SO_4 ve Aqua arasındaki etkileşimin sonuçları ve reaksiyon parametreleri, çalışmanın ikinci kısmı olan; "Aqua'nın ara yüzeyde metal katyonları indirgeyerek inorganik nanoyapılar oluşturulması çalışmalarında kullanılması" başlığı altında ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir.

pH 3'te, pK_a 'sı 4,9 olan molekülün sahip olduğu karboksilik asit gruplarının büyük bir miktarı yüksüz formdadır; ancak molekülün karboksilik asit gruplarının az bir miktarı negatif yüklü karboksilat formda kalmaktadır. Yüklü Aqua molekülleri arasındaki elektrostatik itme alt fazlarda Li_2SO_4 ve Ag_2SO_4 bulunduran sistemlerde engellenebilmektedir. Bununla birlikte Aqua moleküllerinin ara yüzey davranışına rezonans etkisinin de katkısı olduğu düşünülmektedir. Alt fazın pH'ı düştükçe rezonans etkisinin dengenin sola kayması ile azaldığı bilinmektedir [111]. Ancak tamamıyla rezonans etkisinin kaybolduğu söylenememektedir. Bu durum ise Şekil 4.3'teki izotermelere bakıldığında alt faz su olan sistemin davranışından daha net gözlenmektedir. pH 3'te alt faz su olan sistemde, alt fazlarda Li_2SO_4 ve Ag_2SO_4 bulunduran sistemlere göre, aynı ara yüzey alanında daha yüksek yüzey basıncına ulaşılmasının sebebi Aqua moleküllerinin bir kısmının rezonans etki ile çift yüklü hale gelmesi ve moleküller arası elektrostatik itmenin fazla olmasıdır. Alt fazlarda Li_2SO_4 ve Ag_2SO_4 bulunduran sistemlerde, yukarıda da bahsedildiği gibi moleküller arasındaki elektrostatik itme alt fazda bulunan tuz tarafından bir miktar engellenmektedir. Dolayısıyla moleküller arasında elektrostatik itme azaldığında sıkıştırma işlemi sırasında Şekil 4.3'teki izotermelerde görüldüğü gibi aynı ara yüzey alanında alt fazda tuz bulunan sistemlerde daha düşük yüzey basınçları elde edilmesi normaldir. Burada da alt fazda Li_2SO_4 ve Ag_2SO_4 tuzları varlığında rezonans etkisinin sebep olduğu bu durum bir miktar engellenebilmiştir. Aynı davranış alt faz pH'ı 7 olan sistemde de benzer şekilde gözlenmiştir. pH 9'da ise alt faz su olan sistem için aynı durum söz konusu değildir. Buradan yola çıkarak yüksek pH'ta

Aqua'nın sudaki yüksek çözünürlüğü rezonans etkisine göre daha baskın olduğu düşünülmektedir.

4.1.2 Yüzey Basıncının Ara Yüzey Davranışına Etkisi

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde çeşitli özelliklere sahip fonksiyonel grupları olan moleküllerin ara yüzeylerde kıvrılarak dizilmesi ile heliks ya da tübüler morfolojide uzun kümeleşmelerin elde edildiği ya da levha oluşturacak şekilde Langmuir tekli tabakasında kümeleştiği görülmektedir. Çalışmalarda yüzey basıncı parametresi değiştirilerek, moleküllerin farklı morfolojiye sahip kümeleşmeler oluşturabildiği de belirlenmiştir. Örneğin, ara yüzeyde, düşük yüzey basınçlarında moleküller levha şeklindeki kümeleşebilirken, sıkıştırma işlemi ile yüzey basıncı artırıldığında ise levha şeklindeki kümeleşmeler kıvrılıp birbiri üzerine sarılarak tübüler morfolojide yapılar oluşturabilmektedir [44]. Buradan yola çıkarak bu kısımda çeşitli alt fazlar üzerinde ve belirli yüzey basınçlarında Aqua moleküllerinin ara yüzeyde oluşturduğu yapılar hidrofilik katı yüzeyler üzerine Langmuir Blodgett tekniği ile transfer edilmiş ve bu yapılarının morfolojilerinin karakterizasyonları AFM ile yapılmıştır. Yüzey basıncı olarak 0 mN/m, ara yüzeyde Aqua moleküllerinin herhangi bir sıkıştırma uygulanmadan yani G-LE bölgede sahip olduğu konfigürasyonların araştırılması amacıyla seçilmiştir. Aqua molekülünün çeşitli pH'larda ve çeşitli tuzlarla hazırlanan alt fazlar üzerinde alınmış sıkıştırma izotermlerine bakıldığında yaklaşık 5 mN/m'de faz geçiş bölgesinde olduğu belirlenmiştir. Bu bölgede (LE+LC) Aqua moleküllerinin oluşturduğu kümeleşmelerin incelenmesi için ara yüzey bariyerler yardımıyla yüzey basıncı 5 mN/m olacak şekilde sıkıştırılmıştır. Son olarak Aqua moleküllerinin LC bölgede oluşturduğu kümeleşmelerin yapısının belirlenmesinde 10 mN/m yüzey basıncı seçilmiş ve ara yüzey bariyerler yardımıyla bu basınca sıkıştırılmıştır.



Şekil 4.6. Aqua'nın, alt faz saf su ve (a-c-f) alt fazları pH'ı 3, (b-d-g) pH 7 ve (e-h) pH 9 iken; (a-b) yüzey basıncı 0 mN/m, (c-d-e) yüzey basıncı 5 mN/m, (f-g-h) yüzey basıncı 10 mN/m'de oluşturduğu ara yüzey kümeleşmelerinin AFM görüntüleri

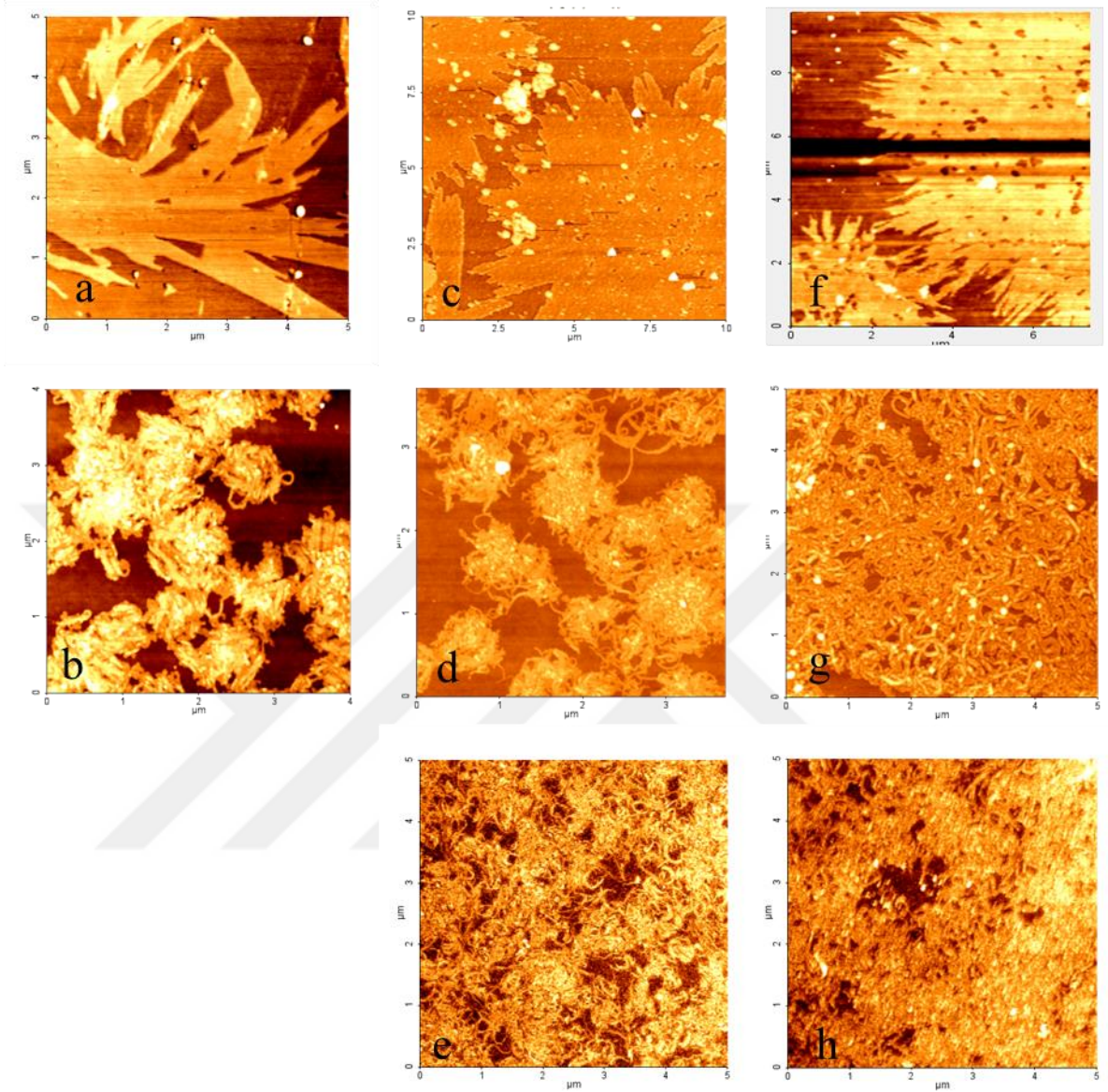
Şekil 4.6 (a-c-f)'de alt faz pH 3 saf su olduğunda Aqua moleküllerinin ara yüzeyde dairesel ve düzlemsel lipid adacıkları oluşturduğu görülmüştür. Görüntülerden de anlaşıldığı gibi yüzey basıncı 0 mN/m iken bile ara yüzeyde Aqua molekülleri ile oldukça yoğun adacıklar elde edilmiştir. Bu durum Aqua moleküllerinin karboksilik asit gruplarının büyük çoğunluğunun pH 3'te yüksüz halde olması dolayısıyla düşük çözünürlüğe sahip olmasından ve ara yüzeyde daha fazla miktarda kalabilmesinden kaynaklanmaktadır. Yüzey basıncı 0 mN/m iken adacıklar dairesel ve yaklaşık 10 μm çaplıdır. Yüzey basıncı

arttıkça adacıklar birbirine yaklaşmış ve kimi bölgelerde eni 15 μm 'yi kimi bölgelerde de ortalama 1 μm enli düzlemsel ve oldukça yoğun kümeleşmeler görülmüştür. pH 7'de elde edilen (b-d-g) görüntülerinde ise ara yüzeyde oluşmuş Aqua adacıklarının yoğunluğunun daha az olduğu belirlenmiştir. Buna ek olarak aynı yüzey basıncında pH 7'de ara yüzeyde oluşan Aqua adacıklarının çaplarının pH 3'te elde edilen adacıkların çapından yaklaşık 5 μm daha küçük olduğu görülmüştür. Bu durum şu şekilde açıklanabilir; Şekil 4.2 ve 4.3'deki saf su izotermeline bakıldığında pH 3'te yüzey basıncı 10 mN/m'ye ulaşıldığındaki molekül başına düşen ara yüzey alanı 43 $\text{\AA}^2/\text{zincir}$ iken pH 7'de bu basınçtaki ara yüzey alanı 31 $\text{\AA}^2/\text{zincir}$ 'ye düşmektedir. Elde edilen sonuçlar göstermektedir ki, Aqua moleküllerinin alt faz pH'ı arttıkça sudaki çözünürlüğünün artması ile moleküllerin bir miktarının ara yüzeyden kaybı söz konusudur. Dolayısıyla yüksek pH'ta aynı yüzey basıncına ulaşabilmek için Aqua moleküllerinin ara yüzeyde daha fazla sıkıştırılması gerekmektedir. İzotermi destekleyici nitelikteki AFM görüntülerinde de aynı yüzey basınçlarında pH 3'teki Aqua adacıklarının pH 7'deki Aqua adacıklarından hem boyut olarak daha büyük hem de yoğunluk olarak daha fazla olduğu görülmüştür. Düşük pH'ta moleküller arasında Van der Waals etkileşimleri daha baskınken pH arttıkça iyonik hale geçen Aqua molekülleri arasında elektrostatik itme söz konusu olmaktadır. Elektrostatik itmenin bir sonucu olarak da moleküllerin ara yüzeyde daha homojen bir dağılıma sahip olacağı düşünülmektedir. Şekil 4.6 (e) de alt faz saf su ve pH 9 iken yüzey basıncı 5 mN/m olacak şekilde ara yüzey sıkıştırıldığında Aqua molekülleri ~150 nm çaplı daireler halinde kümeleşme eğiliminde olduğu ve bu kümeleşmelerin ara yüzeyde dağınık bir şekilde konumlandığı görülmektedir. Ara yüzey, yüzey basıncı 10 mN/m'ye sıkıştırıldığında ise Şekil 4.3 (h) görüntüsünden yola çıkılarak Aqua kümeleşmelerinin ~70 nm çaplı dairesel morfolojide olduğu ve bu kümeleşmelerin ara yüzeyde homojen bir şekilde dağılabildiği belirlenmiştir. Aqua kümeleşmelerinin ara yüzeyde bu şekilde homojen dağılabilmesi, Aqua moleküllerinin karboksilik asit gruplarının bu pH'ta (-) yüklü karboksilat formunda olması dolayısıyla moleküller arası elektrostatik itmenin maksimum değerlere ulaşmasından kaynaklanmaktadır. pH 9'da Aqua moleküllerinin suda çözünürlüğünün fazla olması ve dolayısıyla ara yüzeyden alt faza madde kaybı olması sebebiyle yüzey basıncı 10 mN/m'ye sıkıştırıldığında ara yüzeyde az miktarda Aqua kümeleşmeleri gözlemlenmiştir. Yüksek ve düşük pH'larda elde edilen ara yüzey yoğunlukları karşılaştırıldığında, pH 3'te yüzey basıncı 0 mN/m'deki ara yüzey yoğunluğuna, pH 9'da yüzey basıncı 10 mN/m'ye çıkarıldığında bile ulaşamadığı görülmektedir.

pH 9’da alt faz su, 1 mM Ag_2SO_4 ve Li_2SO_4 olan sistemlerde yüzey basıncı 0 mN/m iken alınan örnekler AFM ile incelenmiş fakat ara yüzeyde bu yüzey basıncında az miktarda madde olduğundan kümeleşmelerin morfolojisi hakkında yeterli bilgi edinilememiştir.

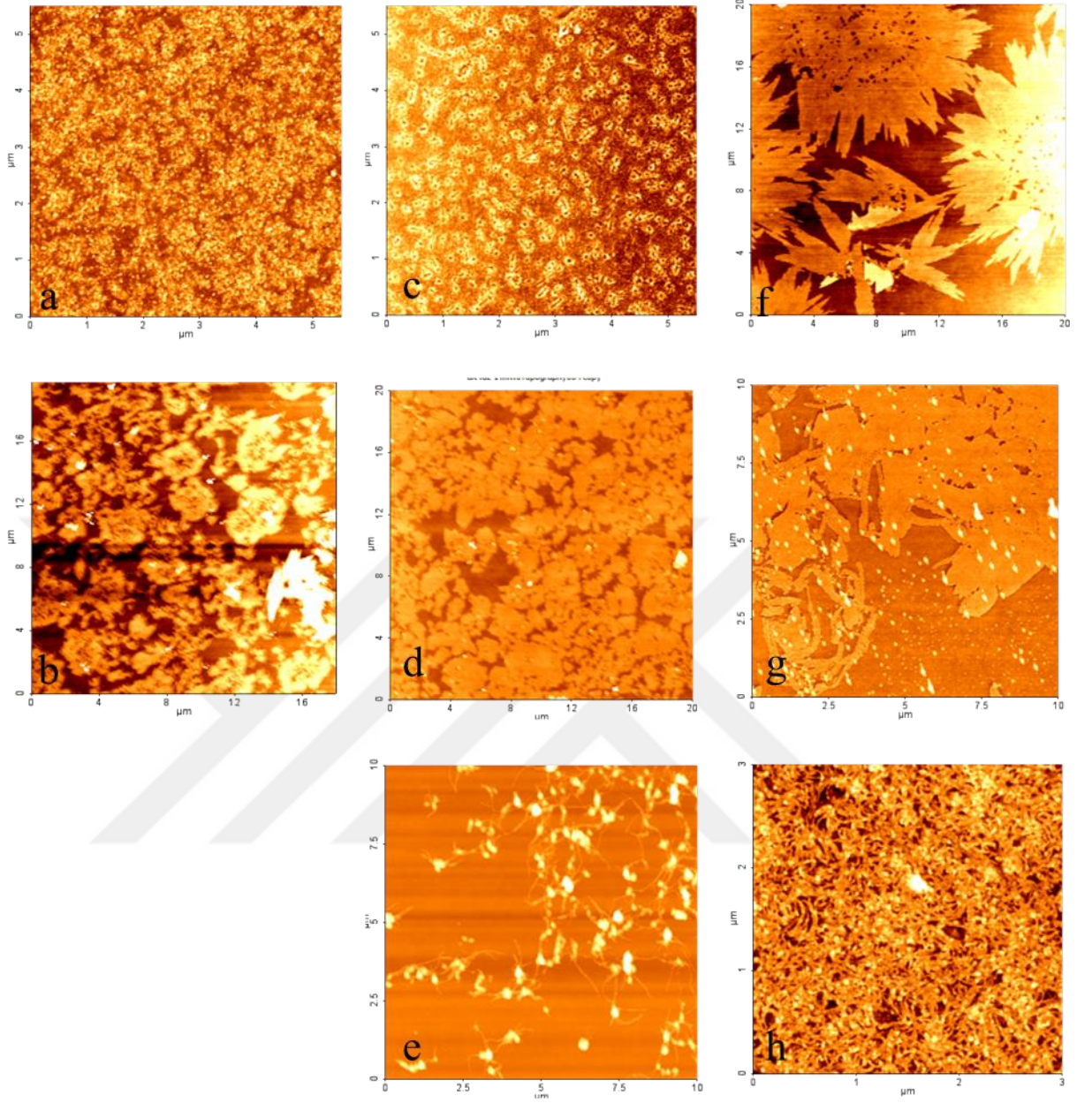
Şekil 4.7’de ise Aqua moleküllerinin alt fazın farklı pH değerlerine sahip 1 mM Ag_2SO_4 olduğu sistemlerdeki farklı yüzey basınçlarında oluşturduğu kümeleşmelerin AFM görüntüleri sunulmaktadır. pH 3’te alınmış örneklerin AFM görüntülerinde (Şekil 4.7.(a-c-f)) Aqua moleküllerinin alt faz su olan sistemle benzer şekilde düzlemsel ve dairesel kümeleşmeler oluşturduğu görülmektedir. Bu kümeleşmelerin çapları yüzey basıncı 0 mN/m iken $\sim 5 \mu\text{m}$ iken yüzey basıncı arttıkça Aqua molekülleri daha çok sıkışmakta ve sonuç olarak oluşturduğu kümeleşmelerin çapı da artmaktadır. pH 7’de ise kümeleşmelerin morfolojisi değişmekte Aqua molekülleri ipliksi ve birbirine dolanarak yumak şeklinde kümeleşmeler oluşturmaktadır (Şekil 4.7.(b-d-g)). Alt faza tuz eklendiğinde pH 7’de ortamdaki Ag^+ iyonlarının Aqua moleküllerinin (-) yüklü karboksilat gruplarıyla etkileştiği ve rezonans etkiden dolayı (-) yükle yüklenmiş kinon oksijeniyle de etkileşimde olmasından dolayı Aqua molekülleri ara yüzeyde alt faz su olan sisteme göre farklı bir konfigürasyon seçmiştir. Bu pH’ta Aqua moleküllerinin antrakınon grupları arasında tübüler yapı oluşumunu destekleyici π - π yığılma etkileşimlerinin baskın olduğu ve tübüler yapıların oluşum prosesi esnasında ara ürün olarak oluşan yapılar gibi ara yüzeyde de Aqua molekülleri kıvrılarak uzayan yapılar oluşturduğu görülmektedir. Yüzey basıncı 0 mN/m iken Aqua ipliksi kümeleşmelerinin çapı 50-55 nm aralığında değişirken yüzey basıncı 5 ve 10 mN/m değerlerine çıkarıldığında bu ipliksi yapılar kalınlaşarak birbirine yaklaşmaktadır. Yüzey basıncı 5 mN/m iken ipliksi kümeleşmelerin bir kısmı yine 50-55 nm çapa sahipken bir kısmı da ~ 80 nm çapa sahiptir. Yüzey basıncı 10 mN/m’ye ulaştığında ise Aqua ipliksi kümeleşmelerinin tümünün çap değerleri ~ 80 nm olarak saptanmıştır. Buna ek olarak bu yüzey basıncında Şekil 4.7 (g)’de görüldüğü üzere ipliksi kümeleşmelerin çaplarının oldukça eş boyutlu olduğu belirlenmiştir.

Alt faz pH ı 9 olduğunda ise alt faz pH 7 iken ara yüzeyde oluşan Aqua kümeleşmelerine benzer şekilde ipliksi yumak şeklinde kümeleşmeler elde edilmiştir (Şekil 4.7.(e-h)). Bu birbiri içine geçmiş, yumaklaşmış ipliksi yapıların çapları ise yüzey basıncı 5 mN/m iken ~ 35 nm; yüzey basıncı 10 mN/m iken ~ 60 nm olarak saptanmıştır. Yüzey basıncı arttıkça ipliksi yapıların çaplarının da arttığı ve birbirlerine daha yakın, daha içiçe geçmiş bir morfolojiye sahip oldukları görülmektedir.



Şekil 4.7. Aqua'nın, alt faz 1 mM Ag_2SO_4 ve (a-c-f) alt fazları pH'ı 3, (b-d-g) pH 7 ve (e-h) pH 9 iken; (a-b) yüzey basıncı 0 mN/m, (c-d-e) yüzey basıncı 5 mN/m, (f-g-h) yüzey basıncı 10 mN/m'de oluşturduğu ara yüzey kümeleşmelerinin AFM görüntüleri

Alt faz Li_2SO_4 olan sistemlerde pH 3 ve 7'de alt faz su olan sistemlerdeki sonuçlara benzer şekilde Aqua molekülleri ara yüzeyde düzlemsel lipid adacıkları oluşturacak şekilde kümeleşmektedir. pH 3 ve 7'de sıkıştırma artarken Aqua molekülleri ara yüzeyde bir araya gelerek daha büyük adacıklar oluşturmakta, pH artarken molekülün çözünürlüğünün artmasından dolayı ara yüzeydeki kümeleşmelerin yoğunluğu azalmaktadır.



Şekil 0.8 Aqua'nın, alt faz 1 mM Li_2SO_4 ve (a-c-f) alt fazları pH'ı 3, (b-d-g) pH 7 ve (e-h) pH 9 iken; (a-b) yüzey basıncı 0 mN/m, (c-d-e) yüzey basıncı 5 mN/m, (f-g-h) yüzey basıncı 10 mN/m'de oluşturduğu ara yüzey kümeleşmelerinin AFM görüntüleri

pH 9'da alt faz 1 mM Li_2SO_4 içeren sistemlerde yüzey basıncı 5 ve 10 mN/m iken (Şekil 4.8 (e-h) Aqua kümeleşmelerinin Şekil 4.7 (b,d,e,g,h) deki kümeleşmelere benzer şekilde ipliksi morfolojiye sahip olduğu belirlenmiştir. Yüzey basıncı 5 mN/m iken bu ipliksi kümeleşmelerin çapları 120-130 nm aralığında iken yapıların uç kısımlarında Aqua moleküllerinin dairesel morfolojide ve ~250 nm çaplı kümeleşmeler oluşturduğu görülmüştür. Ara yüzey, yüzey basıncı 10 mN/m olacak şekilde sıkıştırıldığında ise Aqua

molekülleri elektrostatik itmenin de etkisiyle ara yüzeyde daha homojen dağılabilmiş ve eş boyutlu kümeleşmeler oluşturabilmiştir. Bu ipliksi kümeleşmelerin çapları ~30 nm iken yüzey basıncı 5 mN/m olduğunda ipliksi yapıların uç kısımlarında oluşan dairesel kümeleşmelerin, yüzey basıncı arttığında boyutlarının küçüldüğü ve 25-40 nm aralığında değiştiği belirlenmiştir. Aynı zamanda dairesel Aqua kümeleşmelerinin ara yüzeyde homojen bir şekilde dağıldığı da Şekil 4.7 (h) de net bir şekilde görülmektedir.

Alt faz 1 mM Li_2SO_4 içeren sistemlerde pH 9'da Aqua moleküllerinin ara yüzeyde pH 3 ve 7'dekinden farklı morfolojide kümeleşmeler oluşturduğu açıkça görülmektedir. Bu farklılığın, ara yüzeyde büyük bir çoğunluğu iyonik formda olan Aqua molekülleri arasındaki elektrostatik itme sonucu moleküllerin birbirlerine bu yüzey basınçlarında belirli uzaklıkta durmayı tercih etmesinden kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Buna ek olarak bu pH'ta elde edilen yüksek rezonans etkisi ile hidrofilikliği artan antrakınon gruplarının ara yüzeyde suya eğiliminin yüksek olması dolayısıyla bazı moleküllerin ara yüzeyde eğik bir şekilde durabileceği düşünülmektedir. AFM görüntülerindeki gibi kıvrılarak uzayan yapıların elde edilmesinde Aqua moleküllerinin birbirlerine göre ara yüzeyde aldıkları konum ve alt faza doğru eğilmiş veya eğilmemiş antrakınon grupları arasındaki güçlü π - π yığılma etkileşimlerinin önemli faktörler olması mümkündür. Alt faz Ag_2SO_4 olan sistemde bu durumun daha düşük bir pH'ta görülmesi ise Ag^+ iyonlarının Li^+ iyonlarına göre Aqua molekülleriyle daha kolay ve güçlü etkileşebilme yeteneği ile açıklanabilmektedir. Li^+ iyonları ile Aqua'nın kıvrılan iplik yapılarının elde edilebilmesi için rezonans etkisinin daha yüksek olduğu pH 9'da çalışılması gerektiği görülmüştür. Bununla birlikte alt fazda bulunan Ag^+ iyonlarının reaktif olması da Aqua molekülünün indirgeyici fonksiyonel grupları ile Ag^+ iyonlarının etkileşiminin düşük pH'larda da yüksek olmasını sağlayabileceği düşünülmektedir.

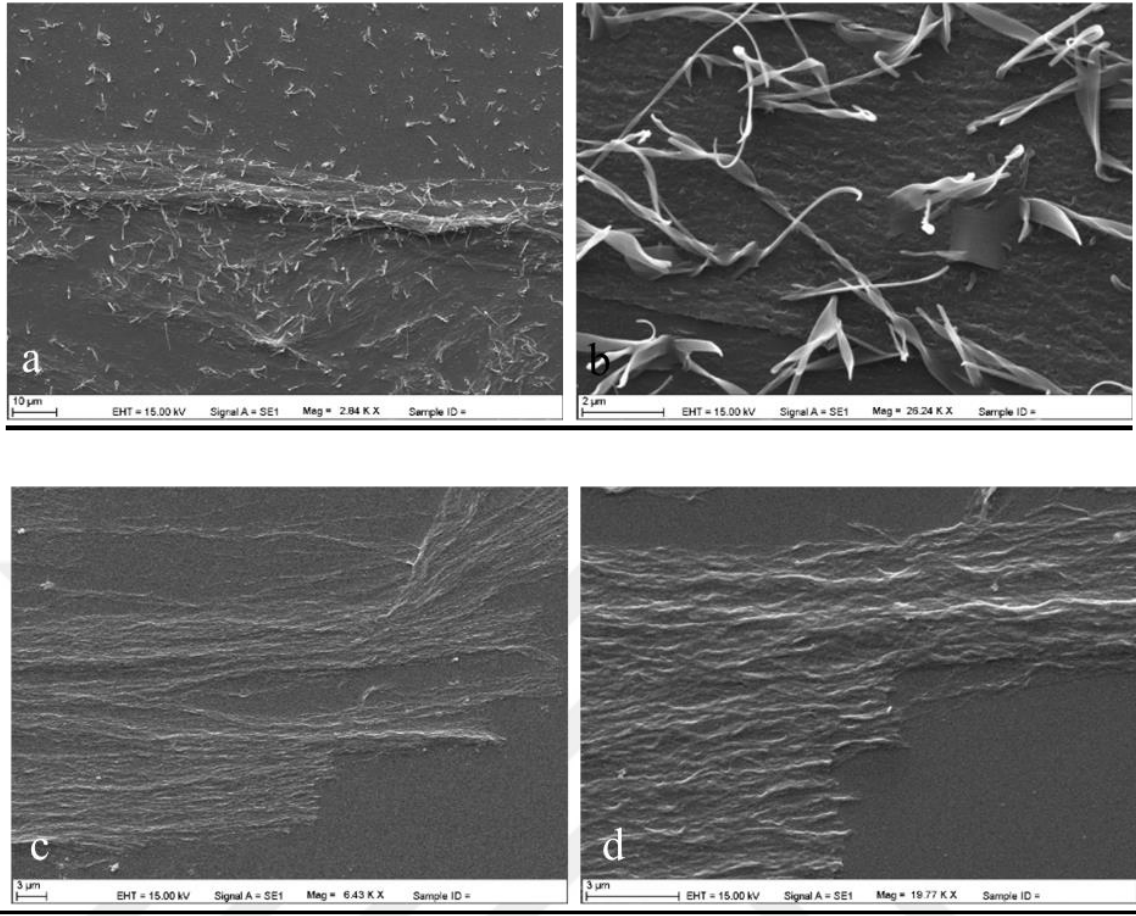
4.1.3 Sabit Ara Yüzey Alanında Aqua Kümeleşmeleri

Sıkıştırma izotermi alınırken ara yüzey alanı minimum olacak şekilde sıkıştırma yapıldığında Aqua moleküllerinin makroskopik kümeleşmeler oluşturabildiği görülmüştür. 4.1.2 numaları başlıkta 0-5-10 mN/m yüzey basınçlarında Aqua kümeleşmelerinin morfolojileri AFM ile karakterize edilmiştir. Çalışmanın bu kısmında Aqua moleküllerinin daha yoğun kümeleşmelerinin incelenmesi amacıyla SEM cihazından faydalanılmıştır.



Şekil 4.9 Sıkıştırma sonucu makroskopik boyutlarda kümeleşmiş Aqua moleküllerinin bariyerler açıldıktan sonra ara yüzeydeki görüntüsü

Bu kapsamda alt fazda 0,1 ve 1 mM Ag_2SO_4 ve Li_2SO_4 kullanılmıştır. Bu alt fazlar üzerine üst fazda yoğun kümeleşmeler oluşturmak için 110 μL Aqua yayılmış ve bariyerler yardımıyla ara yüzey alanı 1065 mm^2 olacak şekilde sıkıştırılmıştır. Hazırlanmış her sistemde yüksek sıkıştırma oranı sebebiyle Aqua moleküllerinin ara yüzeyde Şekil 4.9'daki gibi makroskopik kümeleşmeler oluşturduğu gözlenmiştir.

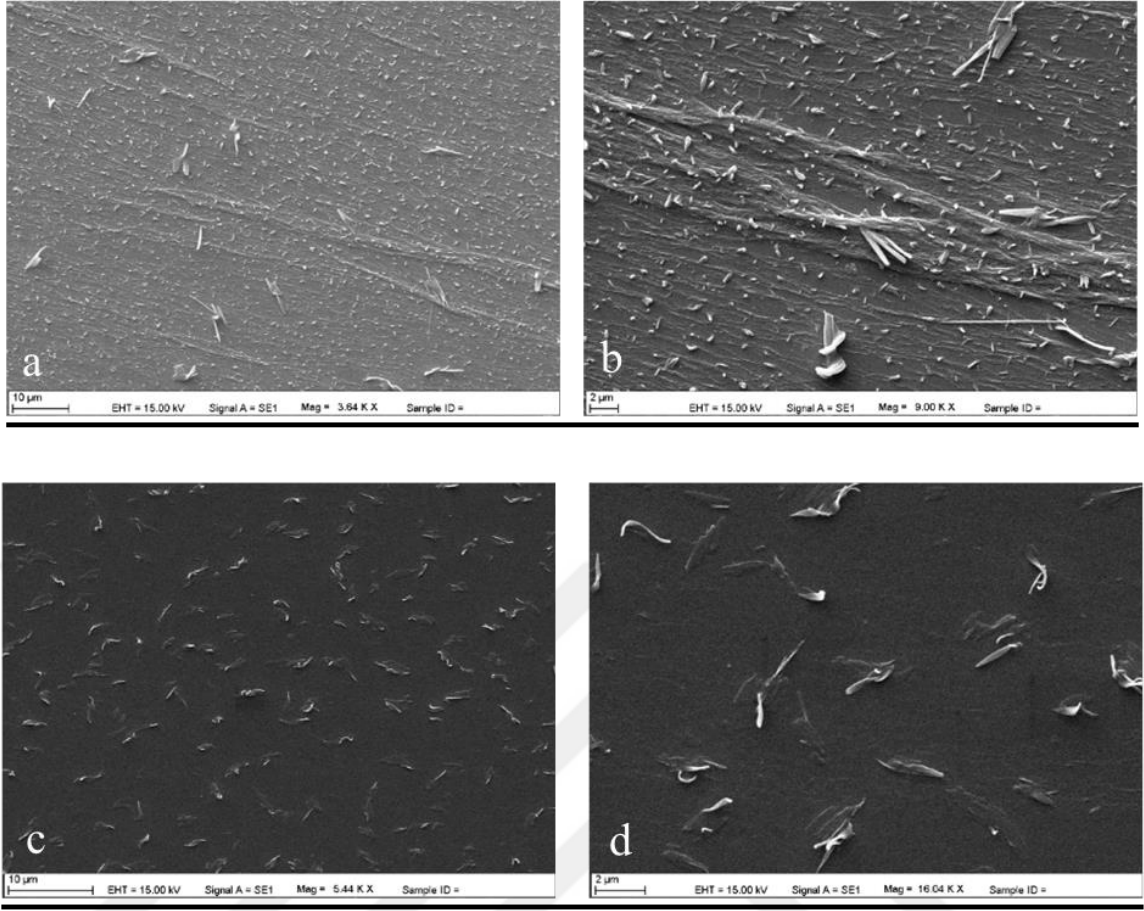


Şekil 4.10 pH 7’de (a-b) 0,1 mM (c-d) 1 mM Ag_2SO_4 derişiminin Aqua kümeleşmelerine etkisi. Yüzey basıncı 52 mN/m. Ölçek (a) 10 μm , (b) 2 μm , (c) 3 μm , (d) 3 μm .

Şekil 4.10’da alt faz olarak pH 7’de 0,1 ve 1 mM derişimlerde Ag_2SO_4 çözeltisi kullanıldığında ara yüzeyde Aqua moleküllerine yüksek sıkıştırma uygulanması sonucu, ara yüzeyde oluşan-kümeleşmeler karşılaştırılmıştır. Elde edilen görüntülerde alt faz 0,1 mM Ag_2SO_4 içeren sistemde (Şekil 4.10.(a-b)) Aqua moleküllerinden oluşan tabaka üzerinde daha kalın heliks şekilli kurdele yapıları görülmektedir. Bu yapıların enleri 150-300 nm, boyları 3-8 μm aralığında değişmektedir. Alt faz tuz derişimi 10 kat artırıldığında ise (1 mM) kalın heliks yapıların varlığı dikkati çekmektedir (Şekil 4.10.(c-d)). Bu heliks şekilli kümeleşmeler Aqua tabakasının üzerinde ikinci bir katman olarak çıkamamıştır. Bu durum alt fazda daha fazla tuz bulunmasının molekülün negatif yüklü karboksilat gruplarından kaynaklı moleküller arası elektrostatik itmenin azalmasını sağladığını ve moleküllerin birbirine daha çok yaklaşp; daha iyi sıkışabildiğini göstermektedir. Alt faz 0,1 mM Ag_2SO_4 içeren sistemde ara yüzeyde elde edilen kalın heliks yapılarının adım uzunlukları $1,15 \pm 0,25 \mu\text{m}$ adım genişlikleri $0,17 \pm 0,02 \mu\text{m}$ olarak ölçülmüştür. Alt faz

derişimi 1 mM olduğunda ise oluşan heliks yapıları Aqua tabakasının üzerine tam olarak çıkamadığından ve oldukça ince yapılar olduğundan bu yapıların adım uzunlukları ve adım genişlikleri ölçülememiştir. Literatürde bu çalışma kapsamında Aqua molekülü ile elde edilen sonuçlar gibi başka moleküllerle de ara yüzeyde sıkıştırma işlemi sonucunda heliks şekilli yapıları elde edildiği bildirilmiştir [44] [45] [119] [120].

Aqua gibi karboksilik asit grubuna sahip bolaamfifil bir molekül, pH'ı 4 ve 4'ün altında su olan alt faz üzerinde, yüzey basıncı faz geçiş bölgesinin üzerinde bir değerdayken ara yüzeyde heliks izlere sahip apı Aqua nanotüplerinden daha küçük olarak 30-70 nm ve boyu Aqua nanotüpleri gibi birkaç µm olan nanotüp yapıları oluşturduğu saptanmıştır [45]. Tez kapsamında yapılan denemelerde ise Aqua moleküllerinin nanotüp yapıları oluşturmadığı fakat bu yapıların oluşumda ara ürün olan heliks şeklinde kurdele nanoyapılarını oluşturduğu görölmüştür. Bu yapıların nanotüp yapılarına dönüşmesi için ya alt fazın daha yüksek bir değer olarak örneğin 10 mM derişime sahip tuz çözeltisi olması ya da ara yüzeye yayılan Aqua miktarının arttırılması gerektiği düşünölmektedir. Tuz derişiminin arttırılması ile moleküllerin aralarındaki elektrostatik itmenin daha çok önüne geçileceği dolayısıyla sıkıştırma ile birbirlerine daha çok yaklaşıp, daha sıkı-yoğun bir tabaka oluşurmaları mümkündür. İlerleyen alışamalarda ara yüzeylerde tübüler yapıların elde edilmesine yönelik çalışmalar yapılabilir.

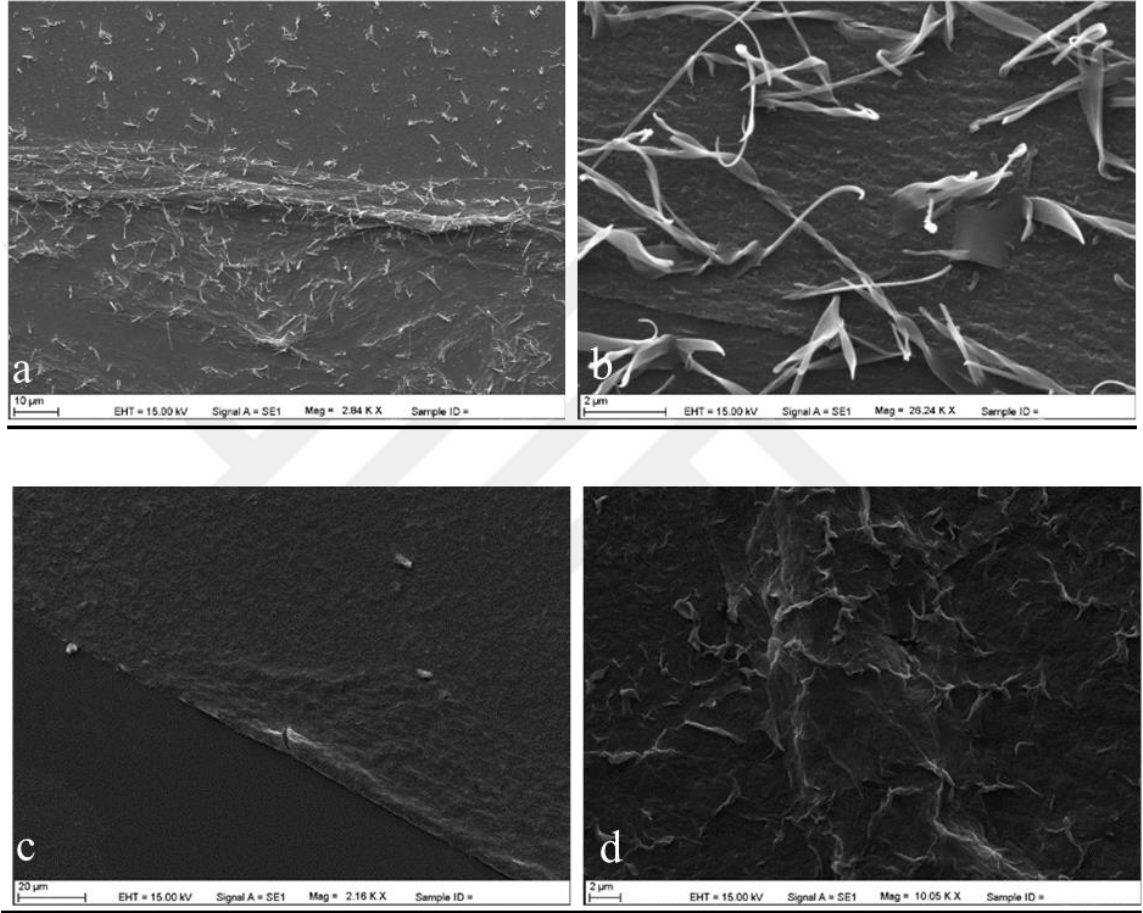


Şekil 4.11. pH 7’de (a-b) 0,1 mM (c-d) 1 mM Li_2SO_4 derişiminin Aqua kümeleşmelerine etkisi. Yüzey basıncı 45 mN/m. Ölçek (a) 10 μm , (b) 2 μm , (c) 10 μm , (d) 2 μm .

Şekil 4.11’de alt fazda Ag_2SO_4 kullanılan sistemle elde edilmiş Aqua kümeleşmelerinin karşılaştırılması amacıyla alt faz Li_2SO_4 ile farklı derişimlerde hazırlanılarak elde edilen Aqua kümeleşmeleri sunulmaktadır. Görüntüler, alt fazda kullanılan Li_2SO_4 derişiminin arttırılmasının, Ag_2SO_4 iken yapılan deneylerde olduğu gibi molekülün negatif yüklü karboksilat gruplarından kaynaklı moleküller arası elektrostatik itmenin azalmasını sağladığını ve moleküllerin birbirine daha çok yaklaşp; daha iyi sıkışabildiğini göstermektedir. Alt faz 0,1 mM derişimde Li_2SO_4 olduğunda Aqua kümeleşmelerinin enlerinin yaklaşık 300 nm, boylarının ise 2-3 μm olduğu saptanmıştır. Li_2SO_4 kullanılan sistemlerde yapıların boylarının Ag_2SO_4 kullanılan sistemlerdeki orana daha kısa, enlerinin ise daha geniş olduğu ve daha açık heliks kıvrımlarına sahip olduğu belirlenmiştir. Alt faz derişimi arttırılarak 1 mM yapıldığında Ag_2SO_4 kullanılan sistemlere benzer şekilde kalın Aqua kümeleşmelerinin seyrekleştiği görülürken; bu yapıların boyları

2-3 μm enleri ise yaklaşık 315 nm olarak ölçülmüştür. Aqua heliks kurdele yapılarının boyutları literatürdeki sistemlerle elde edilen yapıların boyutlarına yakın bir aralıkta değişmektedir [119] [121].

Bu kümeleşmeler üzerine pH'ın etkisi incelenmesi amacıyla alt faz 0,1 mM Ag_2SO_4 olan sistem bir de pH 9'da hazırlanarak SEM görüntüleri Şekil 4.12'de sunulmuştur.



Şekil 4.12. Alt faz 0,1 mM Ag_2SO_4 (a-b) pH 7, (c-d) pH 9 iken ara yüzeyde oluşan Aqua kümeleşmeleri. Yüzey basıncı 54 mN/m. Ölçek (a) 10 μm , (b) 2 μm , (c) 20 μm , (d) 2 μm .

pH 7'de Aqua molekülleri ara yüzeyde enleri 150-300 nm, boyları 3-8 μm aralığında değişen kalın heliks yapıları oluşturacak şekilde kümeleşirken aynı sistem pH 9'da hazırlandığında kümeleşmelerin morfolojisinin farklı olduğu moleküllerin levha şeklinde kümeleştiği, heliks yapılarının ise oluşmadığı görülmektedir. Literatürde Aqua gibi akıral bir molekülün ara yüzeyde levha morfolojisine sahip kümeleşmeler oluşturduğu ve bu kümeleşmelerin 30 mN/m ve daha yüksek yüzey basınçlarına sıkıştırıldığında kıvrılıp birbiri üzerine sarılarak çapları yaklaşık 250 nm olan nanotüpler oluşturduğu saptanmıştır

[44]. Aqua moleküllerinin yüksek pH'ta oluşturduğu levha yapıları ise tübüler form oluşturmamaktadır. Yüksek pH'tan dolayı ara yüzeyde az miktarda madde kalmasının bu duruma sebep olabileceği düşünülmektedir. Aynı zamanda pH 9'da Aqua molekülleri düzlemsel tabakalar oluştururken bu yapılar bir miktar da olsa kıvrımlı bir görünüme sahip olmaktadır. pH 9'da Aqua moleküllerinin arasında rezonans etkinin ve negatif yüklü karboksilat iyonları arasında elektrostatik itmenin ve molekülün suda çözünürlüğünün fazla olmasından dolayı moleküller ara yüzeyde hem daha az miktarda kalabilmiş hem de homojen bir şekilde ara yüzeyi kaplayabilmişlerdir. Ara yüzeyde az miktarda Aqua kalması yüzünden moleküller sıkıştırılma işlemi sonucunda Aqua tabakaların üzerine çıkabilecek kadar kalınlaşamamış ya da kıvrılıp tübüler yapılara dönüşememiştir.

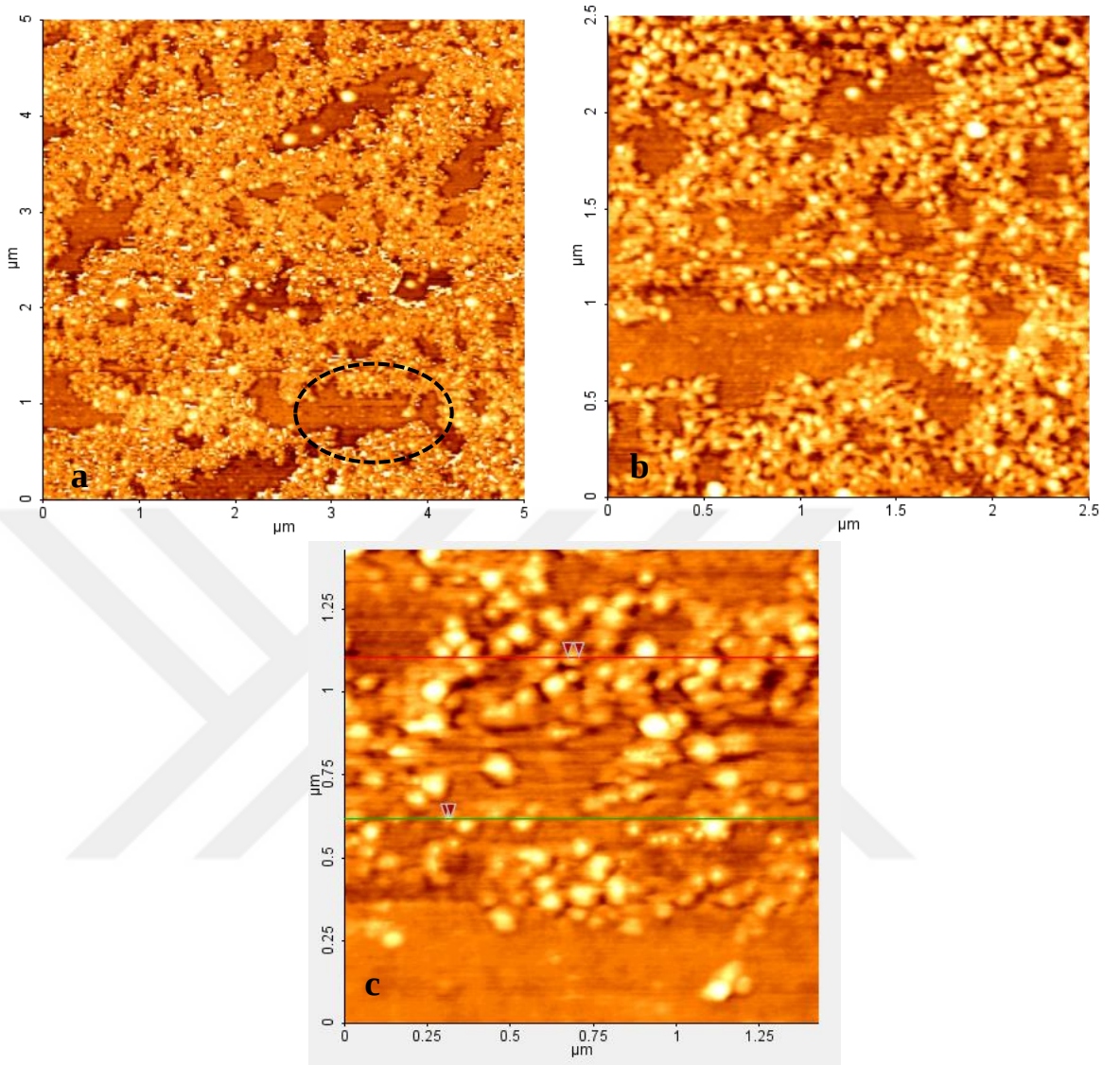
4.2 Aqua Moleküllerinin İndirgeme Özelliği

Literatürde ara yüzeylerde ve çözelti içerisinde inorganik nanopartiküllerin sentezlenmesi amacıyla amin, fenol gibi çeşitli fonksiyonel gruplara sahip moleküllerin kullanıldığı bir takım çalışmalar mevcuttur [122]. Bu çalışmalar incelendiğinde Aqua'nın sahip olduğu fonksiyonel gruplar yardımıyla ortam koşulları değiştirilerek çeşitli inorganik nanoyapıların sentezlenebileceği düşünülmüştür. Daha önce yapılmış çalışmalarda döngüsel voltmetre sonuçlarından nanotüp yapısına dahil olan Aqua moleküllerinin tersinir olarak indirgenip tekrar yükseltgenebileceği ve indirgenme potansiyelinin Ag/AgCl referans elektroduna göre $\sim -0,8$ V olduğu belirlenmiştir. Antrakinon grubu hem kimyasal hem de elektrokimyasal olarak indirgenebilmektedir. Buradan yola çıkılarak yapılan çalışmada Aqua nanotüplerinin çözelti içerisinde tüp duvarlarında altın nanopartiküller sentezleyebildiği belirlenmiştir [111]. Bu bilgiler ışığında Aqua moleküllerinden oluşan Langmuir tekli tabakalarında da moleküllerin indirgeme yeteneğinin araştırılması planlanmıştır. Bu kapsamda farklı pH'lara, Ag_2SO_4 derişimine sahip alt fazlar ile farklı reaksiyon sürelerinde Aqua moleküllerinin indirgeyerek gümüş nanopartiküller oluşturması sağlanmıştır.

Bazik pH'larda Aqua moleküllerinin büyük bir kısmı rezonans etkiden dolayı kısmi çift yüklü formdadır. Rezonans etki dolayısıyla hidrofilikliği artan antrakinon grupları ara yüzeyde herhangi bir sıkıştırma uygulamadan arayüzeye daha çok eğilimleri olacağından eğik durumda durmayı tercih edecekleri beklenmektedir. Bu şekilde kısmi yüklü antrakinon grupları alt fazda bulunan gümüş katyonları ile etkileşebileceği düşünülmektedir. Bununla birlikte bazik koşullar söz konusu olduğunda Aqua moleküllerinin karboksilik asit grupları da negatif yüklü olduğundan molekülün suda

           artmakta dolayısıyla ara yüzeyde daha az madde kalmaktadır. Alt faz pH'ı d          nde yine rezonans etkiden bir miktar söz etmek mümkündür. Buna ek olarak bazik koşul ile karşılaştırıldığında suda            düşen Aqua molekülleri ara yüzeyde daha çok miktarda kalabilmektedir. Aqua molekülünün ara yüzeyde fazla miktarda kalabilmesinin alt fazdaki gümüş iyonlarının büyük çoğunluğu ile etkileşiminin olması açısından önemlidir. Literatürde Aqua molekülüne benzer yapıda aromatik ve amin gruplarına sahip moleküllerin indirgeme özelliği ile çeşitli inorganik nanoyapıların elde edildiği çalışmalar mevcuttur [23]. Bu bilgiler ışığında alt faz ile temas eden Aqua moleküllerinin bütün pH değerlerinde gümüş katyonları indirgeme işlemini gerçekleştirebileceği söylenebilmektedir. Gümüş iyonlarının indirgenme reaksiyonu ile ilgili tartışmalar ayrıntılı bir şekilde 4.2.1 numaralı başlık altında sunulmuştur.

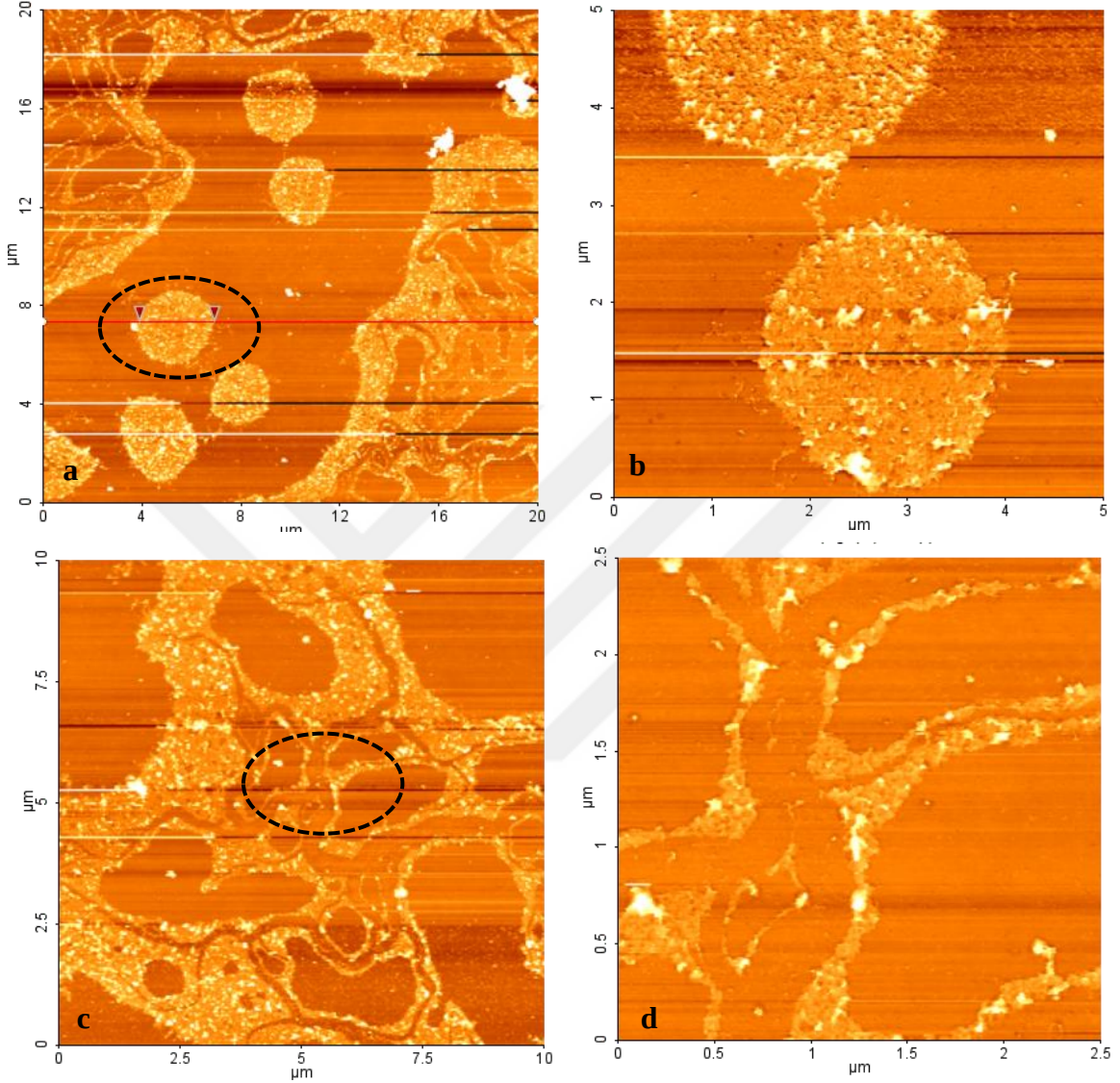
Ara yüzeyde gümüş nanopartik  lerin sentezlenmesi çalışmasında pH, reaksiyon süresi, alt faz Ag_2SO_4 derişimi parametreleri incelenirken bunlara ek olarak alt faz 1 mM Ag_2SO_4 iken yüksek ve düşük pH'ta moleküller bariyerler yardımıyla sabit bir ara yüzey alana sıkıştırılmış; böylelikle, daha yoğun ve daha düzgün dizilimli olduğu d    n  len Aqua molekülleri tarafından 48 saat sonunda indirgenen gümüş nanopartiküllerin morfolojisi incelenmiştir. Çalışmada   ncelikle AFM ile analizler gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.13. Alt faz pH 7, 10 mM Ag_2SO_4 üzerinde 55 μL Aqua varlığında 48 saat sonunda oluşmuş Ag nanopartiküllerin AFM görüntüleri ((b) ve (c), (a) daki daire içerisine alınmış bölgenin yaklaşılmış görüntüsüdür.)

Bu kapsamda öncelikle Aqua moleküllerinin suda çözünürlüğünün çok yüksek olmadığı pH 7’de 10 mM Ag_2SO_4 üzerine Aqua’nın 0,2 mg/mL derişimli kloroformlu çözeltisinden 55 μL yayıldıktan sonra ara yüzeye herhangi bir sıkıştırılma işlemi uygulanmadan 48 saat boyunca Ag^+ iyonlarının indirgenme reaksiyonu gerçekleştirilmesi için zaman tanınmıştır. Ara yüzeyde oluşan yapılar hidrofilik katı bir yüzey üzerine Blodgett yöntemiyle transfer edildikten sonra AFM ile yapıların morfolojisi incelenmiştir. Şekil 4.13’te görüldüğü üzere Aqua molekülleri ara yüzeyde kümeleşerek belirli bir şekli olmayan lipid adacıklar oluşturmuşlardır. Bu adacıkların topografisi incelendiğinde ise üzerinde gümüş

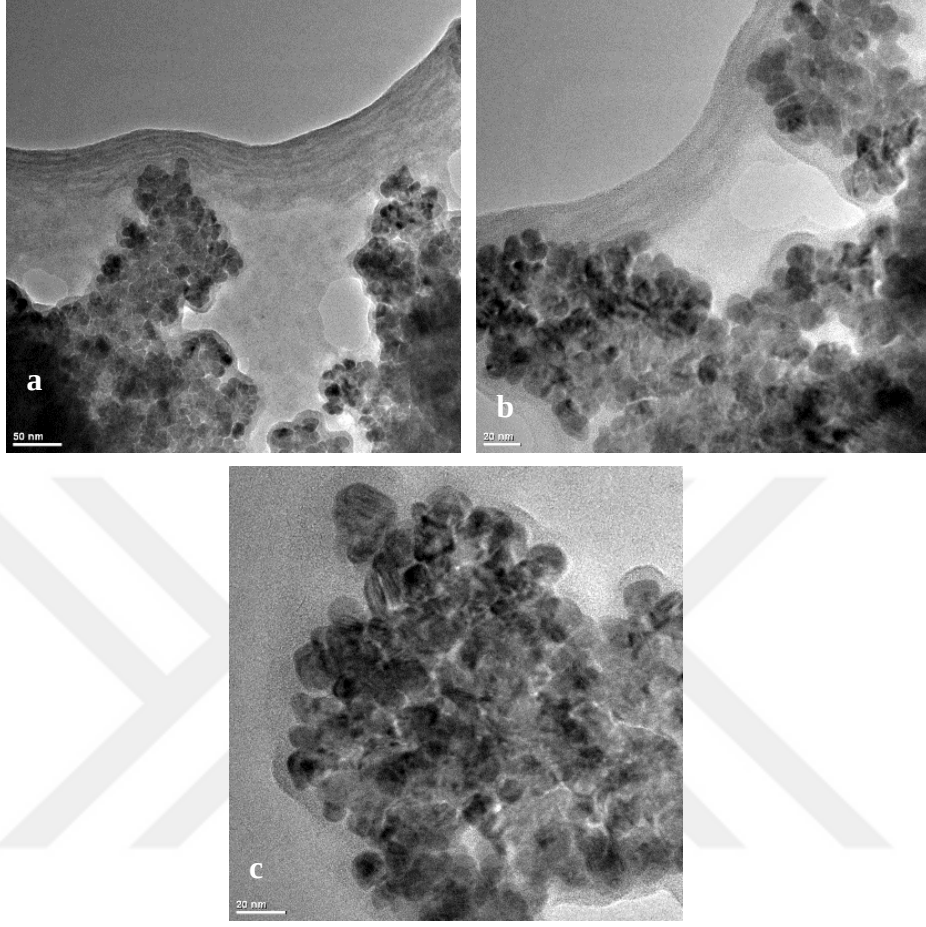
nanopartikül olduğu düşünölen küresel yükseltelerin olduğu ve bu küresel yapıların çaplarının 15-100 nm aralığında değıştiğı belirlenmiştir. (Yeşil çizgi ile gösterilen partikül çapı 15 nm, kırmızı çizgi ile gösterilen 33 nm olarak ölçölmüştür.)



Şekil 4.14 Alt faz pH 2-3 10 mM Ag_2SO_4 üzerinde 55 μL Aqua varlığında 48 saat sonunda oluşmuş Ag nanopartiküllerin AFM görüntöleri. ((b), (a) daki; (d) ise (c) deki daire içerisine alınmış bölgelerin yaklaşıtırlmış görüntüsüdür.)

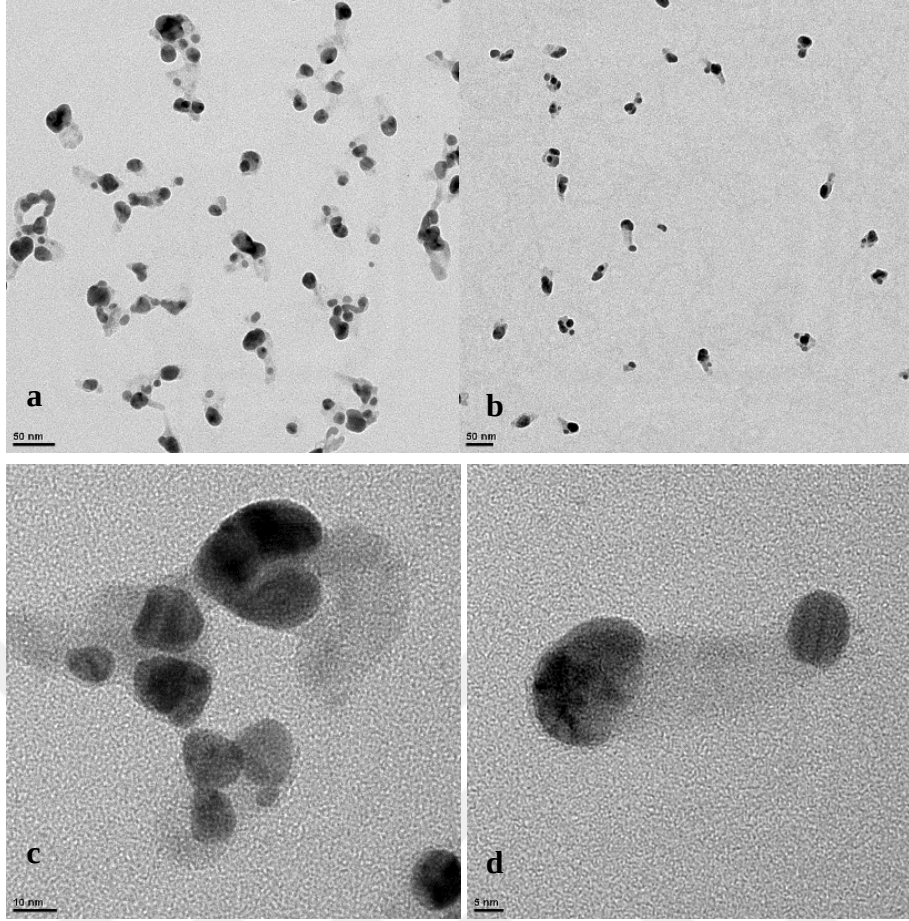
Çalışmanın devamı olarak aynı sistem bir de alt faz pH'ı 3 olacak şekilde hazırlanmış ve aynı şekilde yapıların analizleri yapılmıştır. Şekil 4.14'te göröldüğü üzere Aqua molekülleri ara yüzeyde kümeleşerek hem belirli bir şekli olmayan hem de oldukça düzgün dairesel morfolojiye sahip ve çapı 2,5-3 μm olan lipit adacıklar oluşturmuşlardır. Bu adacıkların topografisi incelendiğinde ise yine üzerinde gümüş nanopartikül olduğu

düşünülen yükseltelerin olduğu ve bu yapıların çaplarının 80-100 nm aralığında değiştiği belirlenmiştir.



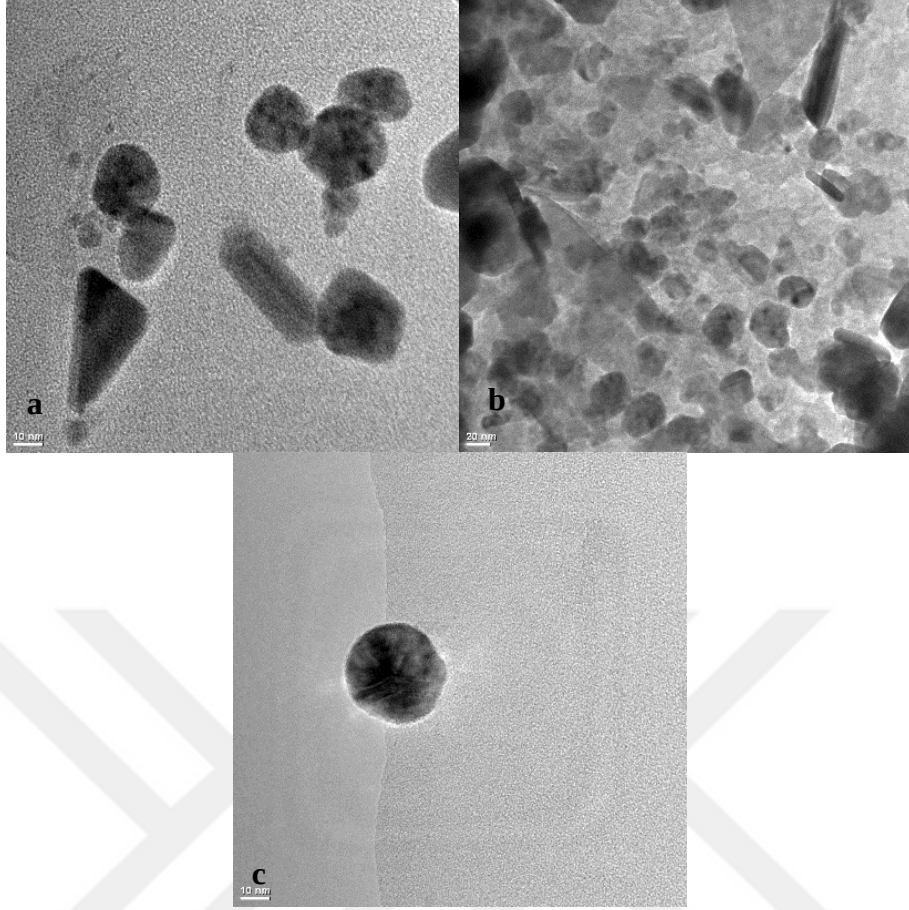
Şekil 4.15. Alt faz pH 3 10 mM Ag_2SO_4 üzerinde 55 μL Aqua varlığında 48 saat sonunda oluşmuş Ag nanopartiküllerin TEM görüntüleri (açık renkli alanlar Aqua tekli tabakasını, koyu renkli alanlar gümüş nanopartikülleri göstermektedir.) Ölçek (a) 50 nm, (b) 20 nm, (c) 20 nm.

AFM topografi analiz sonuçlarında Aqua adacıkları üzerinde saptanan dairesel yükseltelerin gümüş nanopartikül olabileceği düşünülmüştür. Buradan yola çıkarak yukarıda bahsedilmiş bütün parametreler denenmiş ve elde edilen yapıların gümüş nanopartikül olup olmadığı TEM analiz sonuçları ile kesinleştirilmiştir.



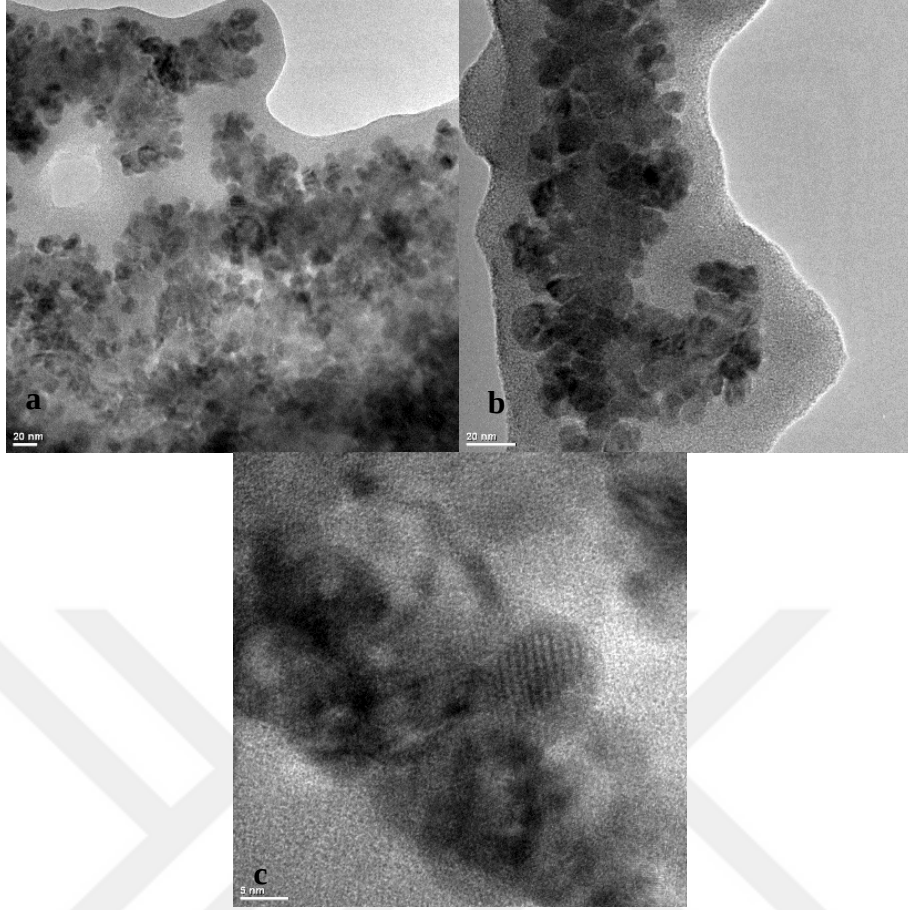
Şekil 4.16. Alt faz pH 7 10 mM Ag_2SO_4 üzerinde 55 μL Aqua varlığında 48 saat sonunda oluşmuş Ag nanopartiküllerin TEM görüntüleri (açık renkli alanlar Aqua tekli tabakasını, koyu renkli alanlar gümüş nanopartikülleri göstermektedir.) Ölçek (a) 50 nm, (b) 50 nm, (c) 10 nm, (d) 5 nm.

Şekil 4.15, 4.16 ve 4.17 alt faz 10 mM derişimli Ag_2SO_4 sulu çözeltisi iken her iki sistemde de bu alt fazlar üzerine 55 μL Aqua yayılmış ve 12276 mm^2 (maksimum alan) ara yüzey alanında 48 saat boyunca bekletilmiştir. Bu üç sistem arasındaki tek fark Şekil 4.15 ile gösterilen düşük pH'da; Şekil 4.16 ile gösterilen pH 7'de ve Şekil 4.17 ile gösterilen ise yüksek pH'ta hazırlanmış alt fazlar üzerinde elde edilmiş gümüş nanopartiküllerdir.



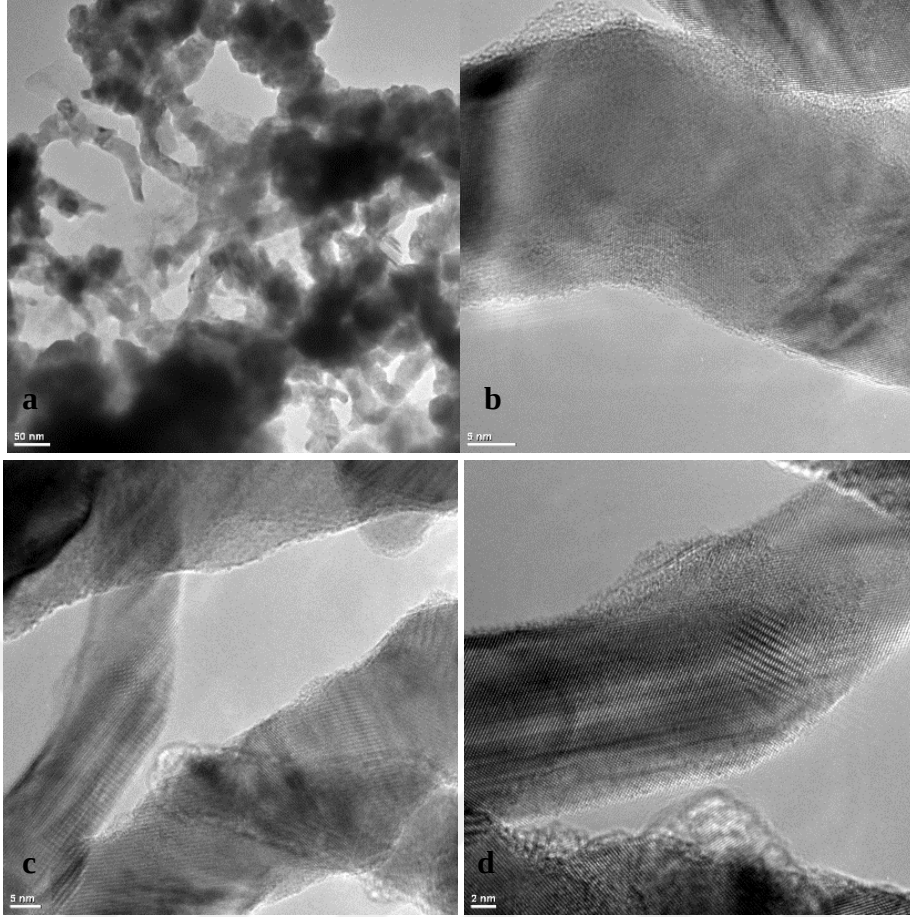
Şekil 4.17. Alt faz pH 11 10 mM Ag_2SO_4 üzerinde 55 μL Aqua varlığında 48 saat sonunda oluşmuş Ag nanopartiküllerin TEM görüntüleri (açık renkli alanlar Aqua tekli tabakasını, koyu renkli alanlar gümüş nanopartikülleri göstermektedir.) Ölçek (a) 10 nm, (b) 20 nm, (c) 10 nm.

Alt faz pH 3 olduğunda elde edilen partiküllerin çapları yaklaşık 18-22 nm, pH 7’de 15-30 nm ve pH 11’de elde edilmiş partiküllerin çapı ise yaklaşık 23-26 nm olarak belirlenmiştir. Şekil 4.15 ve 4.17 karşılaştırıldığında alt faz değişimi ve reaksiyon süreleri aynı iken pH 11’de Aqua molekülleri tarafından gümüş iyonları indirgenerek elde edilen gümüş nanopartikül miktarının daha az olduğu açıkça görülmektedir. Bu durumun yüksek pH’ta Aqua moleküllerinin çözünürlüğünün yüksek olmasından dolayı ara yüzeyde daha az kalabilmesinden ve dolayısıyla daha az gümüş iyonunun indirgenmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



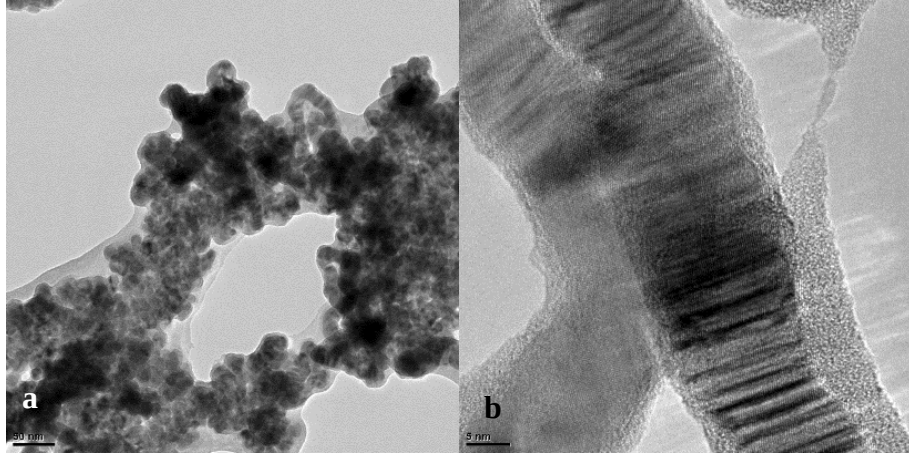
Şekil 4.18 Alt faz pH 7 10 mM Ag_2SO_4 üzerinde 55 μL Aqua varlığında 24 saat sonunda oluşmuş Ag nanopartiküllerin TEM görüntüleri (açık renkli alanlar Aqua tekli tabakasını, koyu renkli alanlar gümüş nanopartikülleri göstermektedir.) Ölçek (a) 20 nm, (b) 20 nm, (c) 5 nm.

Şekil 4.18 ve 4.19 ile gösterilen örneklerde gümüş nanopartikül oluşum reaksiyonunda alt faz değişiminin etkisi incelenmiştir. Şekil 4.18'deki TEM görüntüleri pH'ı 7 olan 10 mM Ag_2SO_4 , Şekil 4.19'daki TEM görüntüleri ise 1 mM Ag_2SO_4 alt fazları üzerinde sentezlenmiş gümüş nanopartiküllere ait görüntülerdir. Görüntüler karşılaştırıldığında alt fazda Ag^+ iyonu miktarının oluşan nanopartiküllerin morfolojisi üzerinde etkili olduğu açıkça görülmektedir. Alt faz 10 mM Ag_2SO_4 ile hazırlanan sistemde 24 saat sonunda 10-20 nm çaplı küresel gümüş nanopartiküller oluşurken alt faz 1 mM Ag_2SO_4 ile hazırlanan sistemde yaklaşık 20 nm genişliğe sahip gümüş şeritler oluştuğu belirlenmiştir.

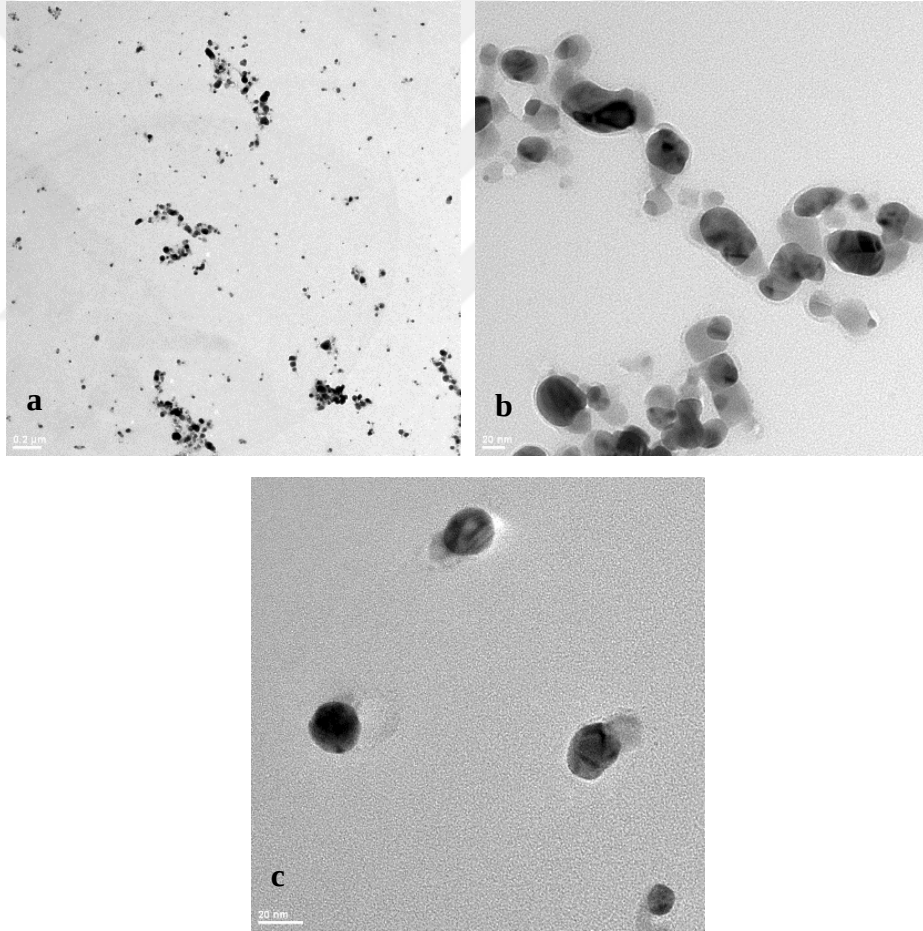


Şekil 4.19. Alt faz pH 7 1 mM Ag_2SO_4 üzerinde 55 μL Aqua varlığında 24 saat sonunda oluşmuş Ag nanopartiküller (açık renkli alanlar Aqua tekli tabakasını, koyu renkli alanlar gümüş nanopartikülleri göstermektedir.) Ölçek (a) 50 nm, (b) 5 nm, (c) 5 nm, (d) 2 nm.

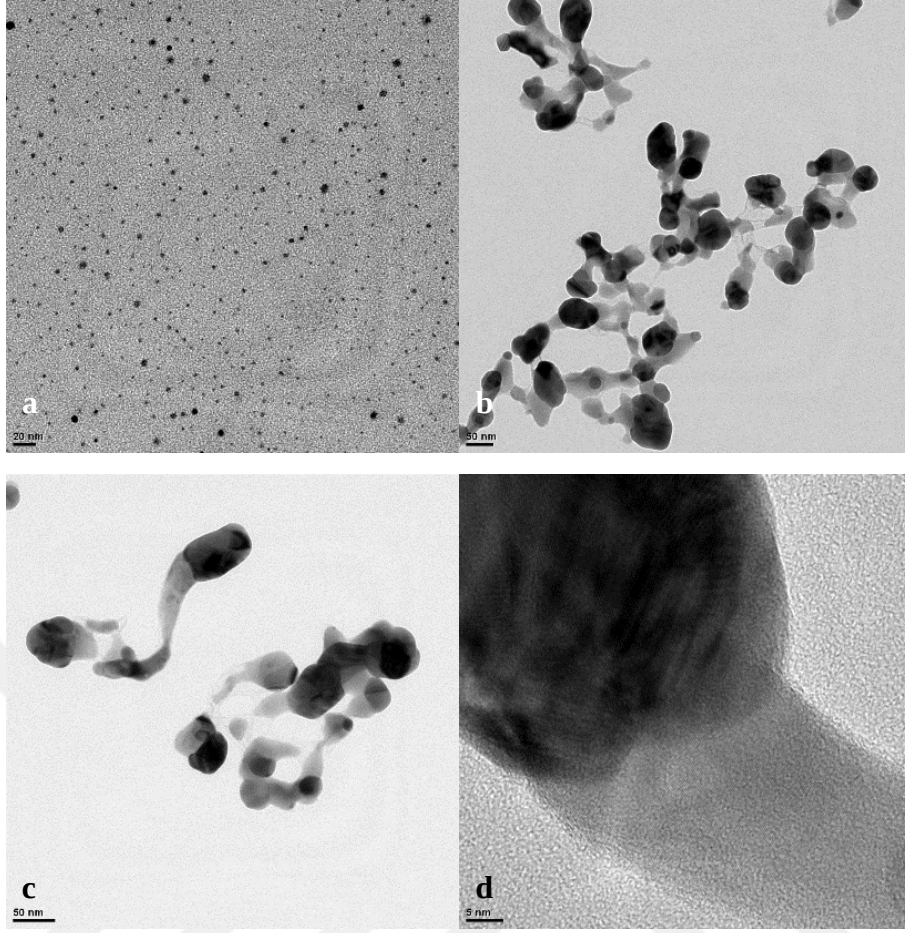
Şekil 4.15 ve 4.20'deki TEM görüntüleri aynı alt faz derişimine ve aynı pH'a sahip örneklerin farklı reaksiyon sürelerinde oluşturduğu gümüş nanopartikülleri göstermektedir. Sonuçlara bakıldığında alt faz pH'ı 3 iken Aqua molekülleri tarafından 48 saatte indirgenerek oluşmuş nanopartiküllerin küresel morfolojiye sahip ve 20 nm çapında, 24 saatte indirgendiğinde ise küresel morfolojide 20 nm çaplı nanopartiküllere ek olarak az miktarda ve şerit morfolojiye sahip 20 nm genişliğinde gümüş nanoyapılar oluştuğu görülmektedir.



Şekil 4.20. Alt faz pH 3 10 mM Ag_2SO_4 üzerinde 55 μL Aqua varlığında 24 saat sonunda oluşmuş Ag nanopartiküller (açık renkli alanlar Aqua tekli tabakasını, koyu renkli alanlar gümüş nanopartikülleri göstermektedir.) Ölçek (a) 50 nm, (b) 5 nm.



Şekil 4.21. Alt faz pH 3 1 mM Ag_2SO_4 üzerinde 55 μL Aqua varlığında 48 saat sonunda oluşmuş Ag nanopartiküller (açık renkli alanlar Aqua tekli tabakasını, koyu renkli alanlar gümüş nanopartikülleri göstermektedir.) Ölçek (a) 200 nm, (b) 20 nm, (c) 20 nm.

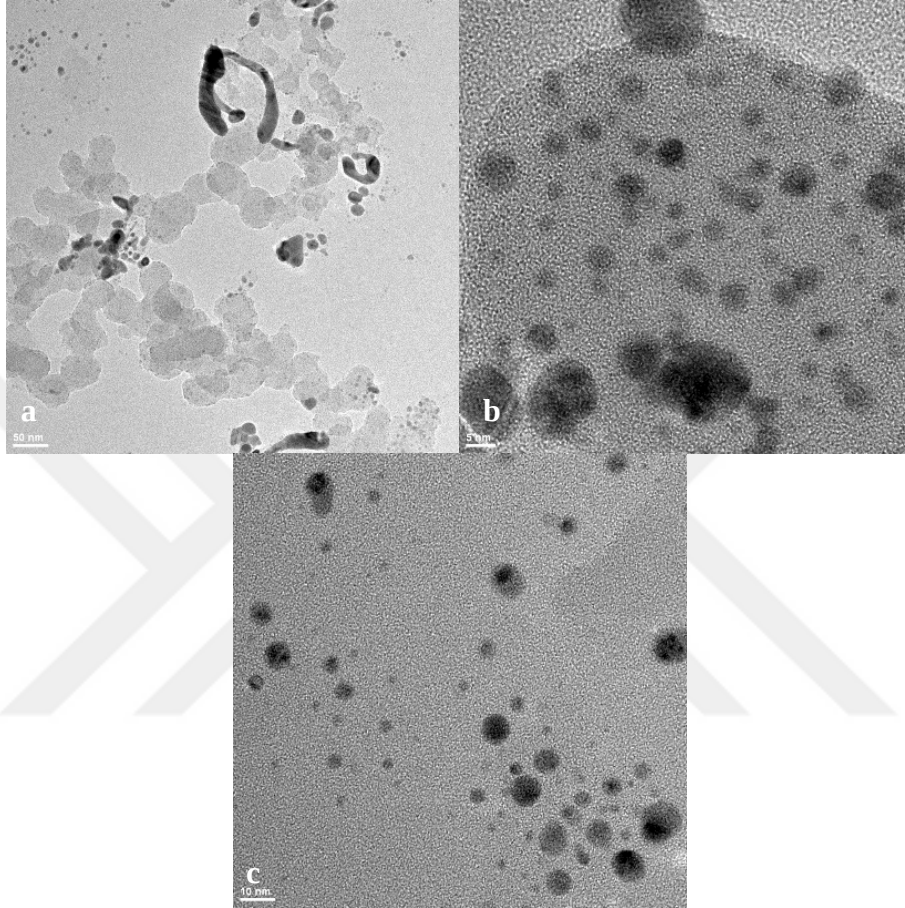


Şekil 4.22. Alt faz pH 7 1 mM Ag_2SO_4 üzerinde 55 μL Aqua varlığında 48 saat sonunda oluşmuş Ag nanopartiküller (açık renkli alanlar Aqua tekli tabakasını, koyu renkli alanlar gümüş nanopartikülleri göstermektedir.) Ölçek (a) 20 nm, (b) 50 nm, (c) 50 nm, (d) 5 nm.

Şekil 4.19’da sonuçları gösterilen pH 7’de hazırlanmış ve Ag_2SO_4 derişimi 1 mM olan alt faz üzerinde 24 saat de olsa nanopartikül yapılarının oldukça yüksek miktarda oluşabildiğinin belirlenmesinin ardından, pH 3, 7 ve 11’de 48 saat reaksiyon süresi sonunda oluşacak gümüş nanopartiküllerin morfolojilerinin belirlenmesine karar verilmiştir. Bu kapsamda alt faz 1 mM Ag_2SO_4 derişiminde hazırlanarak pH’ı 3’e, 7’ye ve 11’e ayarlanmış ve bu alt fazlar üzerine Aqua yayıldıktan sonra, deney sistemleri 48 saat boyunca reaksiyonun gerçekleşmesi için bekletilmiştir.

Şekil 4.21’de gösterilen TEM görüntülerinde alt faz pH’ı 3 iken oluşan nanopartiküllerin boyutlarının 12-40 nm aralığında değiştiği belirlenmiştir. pH 7’de ise oluşmuş gümüş nanopartiküllerin boyutları 2,5-55 nm aralığında değişmektedir. Büyük çaplı nanopartiküller sayıca azken homojen boyut dağılımına sahip küçük nanopartiküllerin ise sayıca fazla olduğu görüntülerde belli olmaktadır. pH 11’e çıkıldığında dairesel Aqua

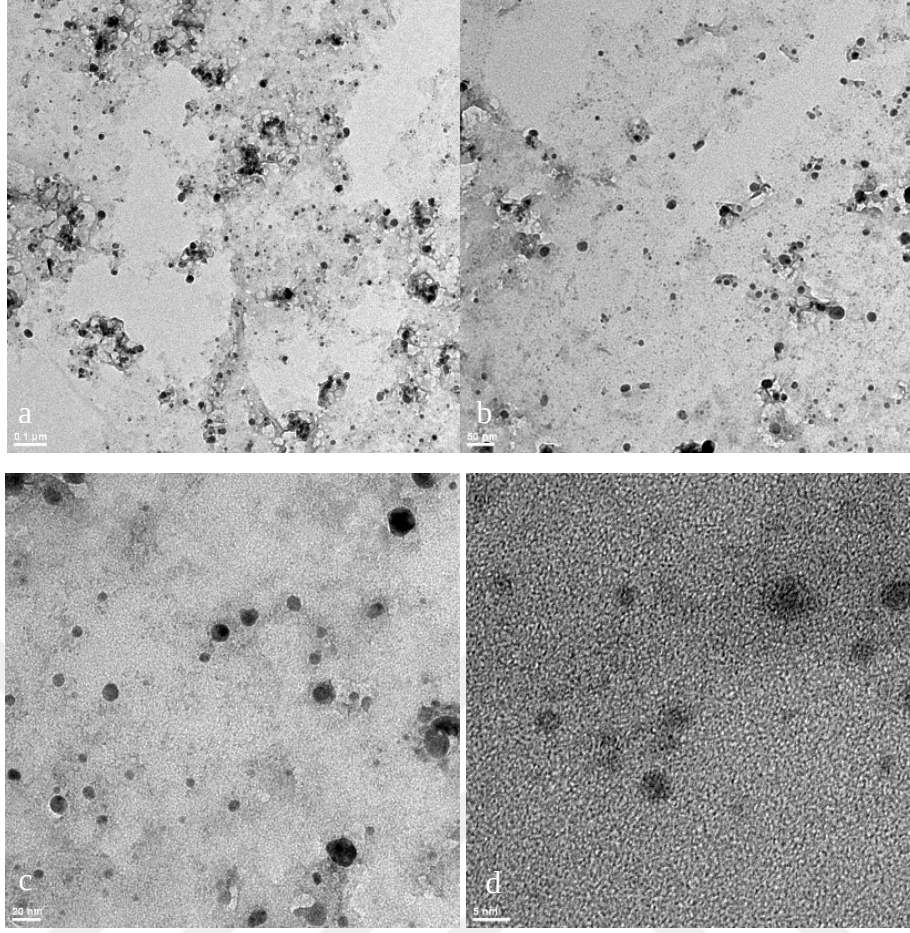
adacıklarının kenarlarında ve iç kısımlarında oldukça yüksek miktarda ve dar boyut aralığına sahip gümüş nanopartiküller elde edilmiştir. Nanopartiküllerin çapları 2-18 nm aralığında değişmekte ve tam olarak homojen bir boyut dağılımı olduğu söylenememektedir (Şekil 4.23).



Şekil 4.23. Alt faz pH 11 1 mM Ag_2SO_4 üzerinde 55 μL Aqua varlığında 48 saat sonunda oluşmuş Ag nanopartiküller (açık renkli alanlar Aqua tekli tabakasını, koyu renkli alanlar gümüş nanopartikülleri göstermektedir.) Ölçek (a) 50 nm, (b) 5 nm, (c) 10 nm.

Aqua moleküllerin ara yüzeyde sıkıştırılması ile, molekülün sahip olduğu fonksiyonel gruplar yardımıyla ve ortam koşullarına bağlı olarak molekülün çeşitli konfigürasyonlarda kendiliğinden dizilebildiği 4.1 başlığı altında belirlenmiştir. Buradan yola çıkarak Aqua moleküllerinin ara yüzeyde belirli bir konfigürasyona sahip olmasının oluşacak nanopartiküllerin morfolojisine ya da dizilimine etkisinin belirlenmesi amacıyla ara yüzey %40 oranında sıkıştırılmıştır. Diğer nanopartikül sentezlenmesi deneyleri bariyerler açıkken molekül başına 75 $\text{\AA}^2$ ara yüzey alanı düşecek kadar alanda; gerçekleştirilmiş, ara yüzey alanı sıkıştırılan deney sistemlerinde ise aynı miktarda Aqua alt faz üzerine

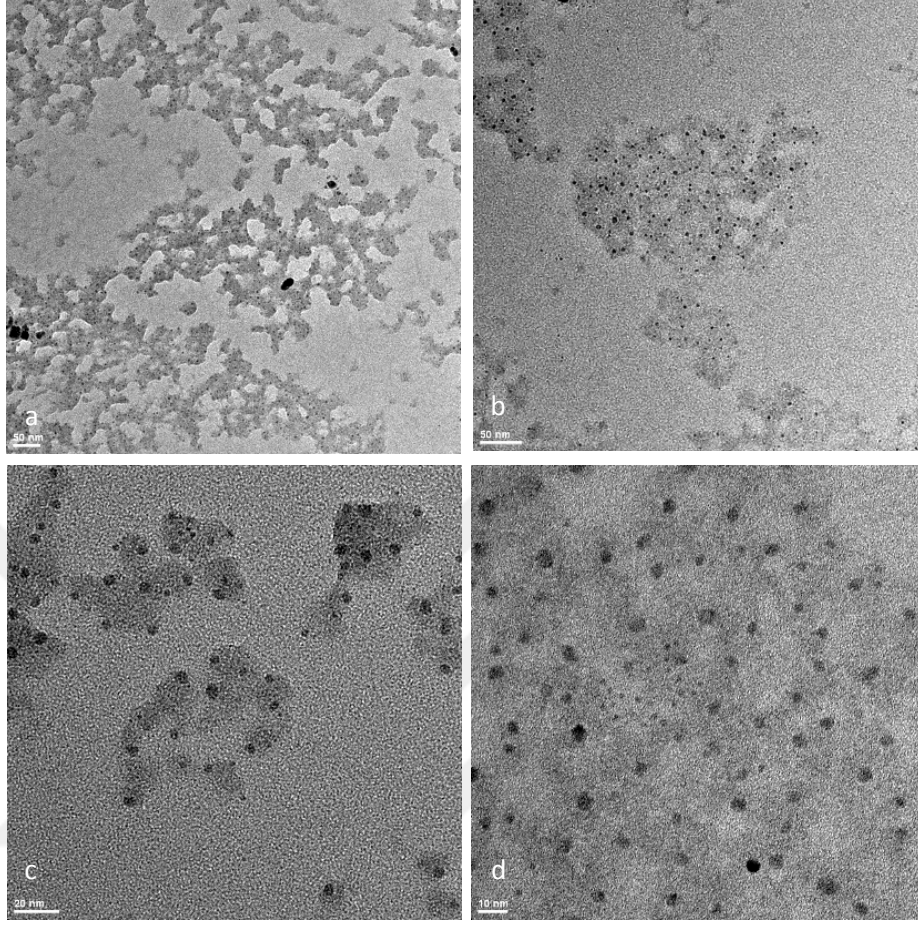
yayıldıktan sonra molekül başına 30 Å² ara yüzey alanı düşecek şekilde sıkıştırılmıştır. Sıkıştırıldıktan sonra bariyerler sabitlenmiş ve 48 saat boyunca 1 mM Ag₂SO₄ derişimli ve pH'ı 3 ve 11 olan alt fazlar üzerinde reaksiyonun gerçekleşmesi için beklenmiştir. Ara yüzeyde oluşan yapılar yine diğer nanopartikül sentezlenmesi sistemlerinde olduğu gibi grid üzerine alınmış ve TEM ile incelenmiştir. Şekil 4.24 alt faz pH'ı 3, Şekil 4.25 ise pH 11 iken ara yüzeyde Aqua tarafından indirgenerek oluşmuş gümüş nanopartikülleri göstermektedir. Alt faz pH'ı 3 iken partiküllerin çapları 2,5-20 nm aralığında değişmekte ve küresel morfolojiye sahiptir. Nanopartiküllerin birbirine göre konumları incelendiğinde bazı nanopartiküllerin kümeleştiği bazılarının ise ayrı ayrı durabildiği görülmüştür. Aqua düşük pH'ta daha az rezonans etkiye sahiptir ve aynı zamanda karboksilik asit gruplarının büyük çoğunluğu yüksüz, asit formundadır. Bu durumlar göz önüne alındığında ara yüzeyde Aqua molekülleri arasında elektrostatik etkileşimlerin az miktarda olması beklenmektedir. Bu sebeple Ag⁺ iyonlarını indirgeyecek Aqua molekülleri ara yüzeyde birbirlerine daha yakın durabilmektedir. Birbirine yakın konumlarda indirgenmiş gümüş nanopartiküller de kendi aralarında kümeleşme eğilimine girmiş ve ara yüzeyde bazı noktalarda gümüş nanopartikül kümeleşmeleri oluşmuştur.



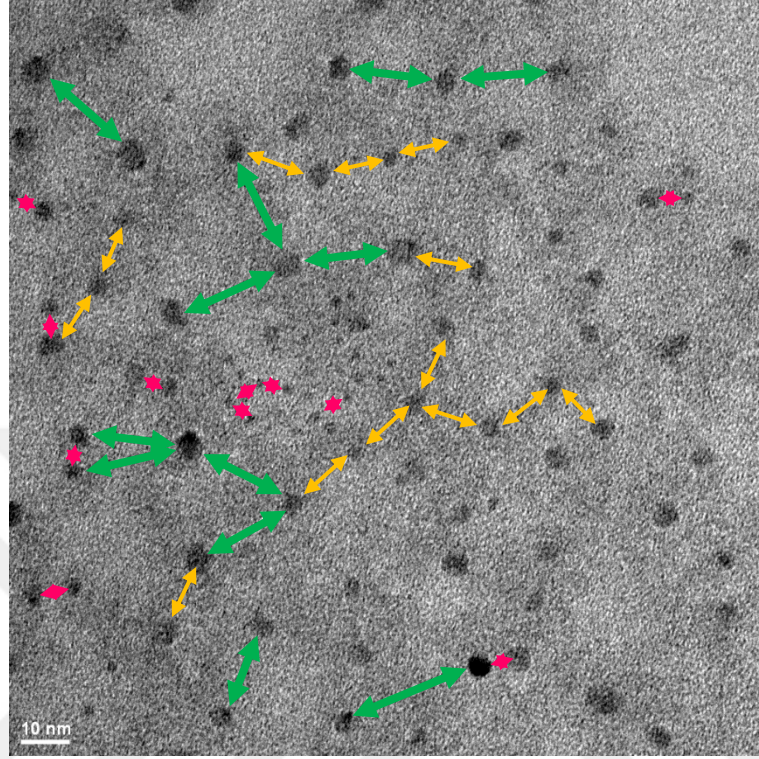
Şekil 4.24. Alt faz pH 3 1 mM Ag_2SO_4 üzerinde 55 μL Aqua varlığında 48 saat sonunda oluşmuş Ag nanopartiküller, ara yüzey alanı 30 $\text{\AA}^2/\text{zincir}$ (açık renkli alanlar Aqua tekli tabakasını, koyu renkli alanlar gümüş nanopartikülleri göstermektedir.) Ölçek (a) 100 nm, (b) 50 nm, (c) 20 nm, (d) 5 nm.

Şekil 4.25'te de aynı sistemin alt faz yüksek pH'ta hazırlanarak elde edilmiş örneklerin TEM görüntüleri gösterilmektedir. Şekil 4.24 ile karşılaştırıldığında Aqua adacıklarının daha seyrek bir şekilde ara yüzeyde durduğu görülmektedir. Bu durum her ne kadar sıkıştırma uygulansa da Aqua moleküllerinin yüksek pH'ta çözünürlüğünün artmasından kaynaklı ara yüzeyde az miktarda kalabilmesi ile açıklanmaktadır. Buna rağmen, adacıklar üzerinde oldukça homojen bir şekilde yayılmış ve çoğunlukla 5 nm çaplı olup boyutları 2,5-7 nm aralığında değişen gümüş nanopartiküller oluştuğu görülmüştür. Şekil 4.25'te görüntülenen nanopartiküller sayılmış; 2,5 nm, 5 nm ve 7 nm boyutlu nanopartikül yoğunlukları sırasıyla %24,5, %34 ve %41,5 olarak hesaplanmıştır. Düşük pH'ta elde edilmiş sonuçların aksine yüksek pH'ta gümüş nanopartiküllerin herhangi bir kümeleşme oluşturmadığı belirlenmiştir. Bu duruma, ara yüzeyde sıkıştırılmış Aqua moleküllerinin rezonans etkiden dolayı çift yükle yüklü antrakinon grupları arasında ve yüksek pH

dolayısıyla karboksilat forma dönüşmüş karboksilik asit grupları arasında oluşan elektrostatik itmenin sebep olduğu düşünülmüştür.



Şekil 4.25. Alt faz pH 11 1 mM Ag_2SO_4 üzerinde 55 μL Aqua varlığında 48 saat sonunda oluşmuş Ag nanopartiküller, ara yüzey alanı 30 Å²/zincir (açık renkli alanlar Aqua tekli tabakasını, koyu renkli alanlar gümüş nanopartikülleri göstermektedir.) Ölçek (a) 50 nm, (b) 50 nm, (c) 20 nm, (d) 10 nm.



Şekil 4.26. Alt faz pH 11 1 mM Ag_2SO_4 üzerinde 55 μL Aqua varlığında 48 saat sonunda oluşmuş Ag nanopartikülleri, ara yüzey alanı $30 \text{ \AA}^2/\text{zincir}$ (açık renkli alanlar Aqua tekli tabakasını, koyu renkli alanlar gümüş nanopartikülleri göstermektedir.)

Yüksek pH'ta elde edilmiş sonuçlarda gümüş nanopartiküllerin konumlarına bakıldığında birbirlerine eş mesafede durduğu görülmektedir (Şekil 4.26). Partiküller arası mesafe ölçülmüş partiküllerin birbirlerine uzaklıklarının üç farklı aralıkta olduğu saptanmıştır. Yeşil oklar ile gösterilen partiküller arası mesafe çoğunlukla yaklaşık 17 nm olup 15-20 nm aralığında değişmektedir. Pembe oklar ile gösterilen mesafe 3,5-5 nm, sarı oklar ise 10-12 nm aralığında değişen partiküller arası uzaklıkları ifade etmektedir. Bu deney sisteminde diğer sistemlerden farklı olarak ara yüzeyin sıkıştırılması ile moleküller arasındaki elektrostatik etkileşimin maksimum seviyelere taşınması bir itici kuvvet görevi görmüştür. Hem ara yüzeyin sıkıştırılması hem de moleküllerin yüksek pH dolayısıyla karboksilat forma dönüşmüş karboksilik asit grupları arasında, buna ek olarak yine yüksek pH'ta rezonans etkisi ile kısmi yükle yüklü antrakinon grupları arasında oluşan elektrostatik itme kuvvetleri sayesinde Aqua molekülleri ara yüzeyde birbirlerine eş

mesafelerde konumlanma eğiliminde olmaktadır. TEM görüntülerinde görüldüğü üzere partiküllerin birbirlerine benzer ve eş mesafelerde bulunabilmesi için de, Ag^+ iyonlarını indirgeyen Aqua moleküllerinin belli uzaklıkta konumlanması gerekmektedir. Bu konumlanma da yukarıda bahsedildiği gibi elektrostatik etkileşimlerin yüksek seviyelere çekilmesi ile sağlanmıştır. Literatürde ara yüzeylerde indirgenerek çeşitli morfolojilere sahip inorganik nanopartiküllerin elde edildiği çalışmalar mevcutken bu çalışmaların herhangi birinde elde edilmiş partiküllerin bu şekilde konumlanmasının sağlanabildiği görülmemiştir.

Aynı zamanda sıkıştırma işlemi sonucunda ara yüzeyde daha az partikül oluştuğu görülmektedir. Bu durumun da bariyerler açık olan deney sistemlerine göre sıkıştırma sonunda ara yüzeye eğilimi artmış ve indirgeme işleminden sorumlu olan antrakinin gruplarının bir kısmının dikleşmesi ve ara yüzeyden ayrılmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir.

4.2.1 Ag^+ İyonlarının İndirgenme Reaksiyonu

Aqua moleküllerinin bazik koşullarda basit bir ısıtma soğutma prosesi sonucunda nanotüp yapıları oluşturacak şekilde kümeleştiği daha önce bu moleküller ile yapılmış çalışmalarda saptanmıştır [25]. Literatürde Aqua gibi özel fonksiyonel gruplara sahip moleküllerden oluşturulmuş lipit nanotüplerin çeşitli inorganik nanoyapıların sentezlenmesinde kalıp olarak kullanıldığı bir takım çalışmalar mevcuttur. Buradan yola çıkarak Aqua molekülünün sahip olduğu fonksiyonel grupların nanotüp yüzeylerinde altın tuzlarını indirgeyerek altın nanopartikül oluşturma çalışmaları yürütülmüş ve Aqua nanotüplerinin altın nanopartikül elde edilmesinde başarılı olduğu belirlenmiştir [111]. Tez kapsamında Aqua'nın moleküler halde de aynı özelliklere sahip olacağı düşünülmüş ve amfifilik yapısından yararlanılarak hava-sıvı ara yüzeyinde inorganik nanoyapıların sentezlenmesi çalışmaları yapılmıştır.

Literatürde Aqua gibi amfifilik moleküllerin ara yüzeylerde inorganik nanoyapıların sentezlenmesi amacıyla kullanıldığı çalışmalar bulunmaktadır. Altın nanopartiküllerin elde edilmesinde genellikle alt faz pH'ı düşürülerek ara yüzeydeki moleküllerin indirgeme işlemini gerçekleştiren protonlanmış amin grupları tarafından AuCl_4^- iyonları, gümüş nanopartiküllerin elde edilmesinde ise genellikle alt faz bazik koşullarda iken ara yüzeydeki moleküllerin iyonlaşmış fenol grupları tarafından Ag^+ iyonları indirgenmektedir [23][24][108]

Altın ve gümüş nanopartikül sentezinde yakın geçmişte yapılan supramoleküler hidrojel çalışmalarında tirozin içeren oligopeptid türevleri, tritofan içeren amfifilik peptitler, safra asidi türevleri ve amfifilik askorbik asit türevleri kullanılmıştır. [123-126]

Bu çalışmalara ek olarak Aqua gibi antrakinin aromatik grupları içeren çeşitli moleküllerin polimerleştiği de bilinmektedir.[127][128]

Aynı zamanda yine Aqua gibi aromatik amine sahip moleküllerin altın, gümüş gibi geçiş metalleri içeren ortamda metalleri indirgerken kendisinin yükseltgenerek polimerleştiği de görülmüştür. [23]

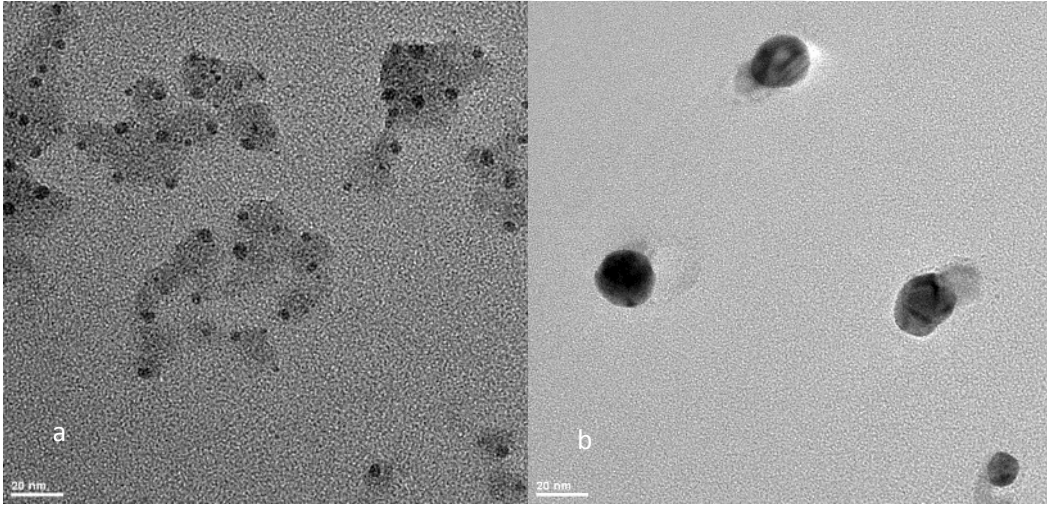
Aqua molekülünün polimerleşme eğilimiyle ilgili bir bilgi olmadığı için molekülün fonksiyonel gruplarının Ag^+ iyonlarını indirgeme yeteneği üzerine düşünülmüştür.

Aqua molekülü yapısında bulunan amin grubundan kinon oksijenine elektron transferi ile oksijen grubunun bir kısmının tersinir bir reaksiyon ile indirgendiğinden 4.1.1 numaralı başlık altında detaylı bir şekilde bahsedilmiştir. Buradan yola çıkarak sahip olduğu rezonans etki sayesinde zaten indirgenmiş şekilde ara yüzeyde bulunan Aqua moleküllerinin alt fazda bulunan Ag^+ iyonlarını indirgeyerek kendisini yükselttiği düşünülmektedir. Bununla birlikte Aqua molekülünün sahip olduğu indirgeme potansiyeli ~ 0.8 V dur. [25] Rezonans etki sayesinde indirgenen Aqua moleküllerinin indirgeme potansiyeli (negatif değer) ~ -0.8 V olması beklenmektedir. Ag^+ iyonlarının suda sahip olduğu indirgeme potansiyeli ise ~ 0.8 V olarak neredeyse Aqua ile aynı potansiyele sahiptir. TEM görüntüleri ile oldukça net bir şekilde Aqua molekülünün Ag^+ iyonlarını indirgeyebildiği kanıtlanmıştır. Bu açıdan bakıldığında reaksiyonu etkileyebilecek ortam koşullarının ele alınması gerektiği düşünülmüştür. Aqua gibi kinon grubuna sahip hidrokinon molekülünün fenol tipinde bir aromatik bileşik olarak Ag^+ iyonlarını indirgeyebildiği ve indirgeme potansiyelinin pH yükseldikçe arttığı bilinmektedir. [129] Ek olarak gümüş nanopartikül sentezinde sıklıkla kullanılan indirgeyici ajanlardan Trisodyum Sitrat, Askorbik asit ve Sodyum borhidrürün çözelti pH 1 yüksek iken indirgeme yeteneğinin arttığı bilinmektedir. Bununla birlikte Trisodyum sitrat ile nanopartikül sentezinde oluşan nanopartiküllerin yüksek pH değerlerinde kümeleşme eğiliminde olduğu, askorbik asit ile sentezlendiğinde ise partiküllerin kümeleşme davranışı göstermediği fakat indirgenen Ag^+ iyonu sayısının arttığı ve ortalama partikül boyutunun düştüğü bilgileri literatürde yer almaktadır. [130]

Aqua molekülünün sahip olduğu rezonans etki ortam pH 1 ile değişmektedir. Yüksek pH değerlerinde elde edilen yüksek rezonans etki sayesinde moleküllerin büyük çoğunluğunun Ag^+ iyonlarını indirgeme reaksiyonuna gireceği tahmin edilmektedir. Ayrıca yüksek pH değerlerinde molekülün karboksilik asit fonksiyonel grubu da karboksilat formuna dönüşmektedir. Yine Aqua gibi amin ve karboksilat gruplarını içeren amfifilik moleküllerin altın nanopartikül sentezinde kullanıldığı bilinmektedir. [131] Aynı zamanda karboksilik asit çekirdeklenme (nucleation) bölgesi iken karboksilat tuzları da altın ve gümüş nanopartiküller için çok iyi bir yüzey stabilizatörüdür. [132][133]

Fakat pH arttıkça Aqua molekülünün suda çözünürlüğü arttığından dolayı ara yüzeyde az sayıda Aqua molekülünün kalması yine ara yüzeyde az sayıda Ag nanopartikül oluşması anlamına gelmektedir.

Aqua moleküllerinin daha yoğun konumlandığı $30 \text{ Å}^2/\text{Zincir}$ yüzey alanında elde edilmiş TEM görüntülerine bakıldığında pH değerinin gümüş nanopartikül sentezinde gösterdiği etki net bir şekilde görülmektedir.



Şekil 4.27. a) Alt faz pH 11, b) pH 3, 1 mM Ag_2SO_4 üzerinde 55 μL Aqua varlığında 48 saat sonunda oluşmuş Ag nanopartikülleri, ara yüzey alanı $30 \text{ Å}^2/\text{zincir}$ (açık renkli alanlar Aqua tekli tabakasını, koyu renkli alanlar gümüş nanopartikülleri göstermektedir.)

Şekil 4.27 de eş tarama alanları gösterilmektedir. Görüntülerden yola çıkarak Aqua molekülünün de literatürdeki bir çok indirgeyici molekül gibi yüksek pH değerlerinde indirgeyebilme gücünün arttığı ve daha fazla sayıda Ag^+ iyonu indirgeyebildiği, oluşan nanopartiküllerin çaplarının daha küçük olduğu söylenebilmektedir.

5. SONUÇLAR

Yapılan çalışmanın ilk kısmında, bazik koşullarda (pH 9) çözelti ortamında basit bir ısıtma soğutma prosesi sonucu tübüler yapılar oluşturabilen amfifilik karakterdeki Aqua molekülünün hava-su ara yüzey davranışları, değişen alt faz koşullarının ara yüzeyde oluşan Aqua kümeleşmelerinin morfolojisi üzerindeki etkileri, farklı alt fazlar üzerinde Aqua moleküllerinin çeşitli yüzey basınçlarında ara yüzeyde oluşturduğu kümeleşmelerinin morfolojileri incelenmiştir.

Çalışmanın ikinci kısmında ise Aqua molekülün sahip olduğu fonksiyonel grupların alt fazda bulunan Ag^+ iyonlarının ara yüzeyde farklı alt faz koşullarında, farklı etkileşme sürelerinde ve farklı yüzey yoğunluklarında indirgeme yeteneği incelenmiştir. Aqua molekülünün polimerleşme yeteneğine sahip aromatik gruplarının Ag^+ iyonlarını indirgeme yeteneği üzerinde etkisi tartışılmıştır.

Yapılan tez çalışması süresince elde edilen önemli sonuçlar, aşağıda verilmektedir:

- Çalışma kapsamında ilk olarak laboratuvarımızda gerçekleştirilmiş daha önceki çalışmalar ile belirlenen prosedüre göre Aqua molekülünün ((AQ-NH-(CH₂)₁₀COOH; AQ antrakininu ifade etmektedir.) sentezi yapılmıştır [111].
- Sentezlenen Aqua moleküllerinin hava-su ara yüzeyine yayılması için kloroformlu çözeltisi hazırlanmış; 1 mM derişimli, pH 9-7-3 olan su, Ag_2SO_4 , Li_2SO_4 alt fazları üzerine 55 μ L yayıldıktan sonra yüzey basıncı alan izotermi alınmıştır. Alt faz pH'ı 7 iken alt fazda tuz bulunan sistemlerde tuzlar moleküller arası elektrostatik itmeyi azalttığı için ara yüzeyde birbirlerine daha kolay yaklaşabilmiş ve dolayısıyla faz geçiş platosunun ardından aynı ara yüzey alanında su olan sistemde daha yüksek yüzey basıncı elde edilmiştir. Sıkıştırma sonucunda ulaşılan maksimum yüzey basınçları alt faz Ag_2SO_4 için 54 mN/m; Li_2SO_4 için 44 mN/m; su için ise 30 mN/m'ye kadar sürmüş ve bu noktalardan sonra ara yüzeydeki Aqua molekülü tekli tabakası yıkılmakta, moleküller ara yüzeyden alt faza geçmiştir. Yine alt fazda tuz bulunmasının Aqua molekülleri arasında elektrostatik itmeyi azaltması sebebiyle, alt faz su olan sistemle karşılaştırıldığında, Ag_2SO_4 ve Li_2SO_4 alt fazları için ara yüzeyde daha fazla miktarda Aqua moleküllerinin kaldığı; dolayısıyla sıkıştırılma sonunda daha yüksek yüzey basınçlarına ulaşıldığı görülmüştür.

- pH 3 olan sistemde faz geçişlerinin ardından yine yüzey basıncı artmış ve bu artışlar alt faz Ag_2SO_4 için 50 mN/m; Li_2SO_4 için 56 mN/m; su için ise 38 mN/m'ye kadar sürmüştür. pH 3'te her bir sistem için daha yüksek yüzey basınçlarına ulaşılmıştır. pKa değeri 4,9 olarak belirlenmiş Aqua molekülleri alt faz pH'ı pKa'sının altında bir değere getirildiğinde sahip olduğu karboksilik asit fonksiyonel grupları (-) yüklü karboksilat formundan karboksilik asit formuna geçtiğinden suda çözünürlüğü düşmektedir. Dolayısıyla alt faz pH'ı 3 olan sistemlerde ara yüzeyde daha fazla Aqua molekülü kaldığından daha yüksek yüzey basınçlarına ulaşılabilmiştir.
- pH 9 iken sıkıştırma sonucu ulaşılan maksimum yüzey basınçları Ag_2SO_4 bulunduran sistem için 43,3 mN/m; Li_2SO_4 için 20 mN/m; su için ise 20 mN/m olmuştur. Alt faz pH'ı 9 olduğunda Aqua moleküllerinin tamamında karboksilik asit fonksiyonel grupları (-) yüklü karboksilat forma dönüşmüş ve dolayısıyla suda çözünürlüğü yüksek değerlere ulaşmıştır. Alt faz su ve Li_2SO_4 olan sistemlerde Aqua moleküllerinin suda çözünürlüğünün artmasından kaynaklı olarak yüksek yüzey basınçlarına ulaşamamıştır. Buna rağmen alt faz Li_2SO_4 iken Aqua molekülleri arasında elektrostatik itmenin azalması özelliği yine ön plana çıkmış ve sıkıştırma sırasında aynı ara yüzey alanında suya göre daha yüksek yüzey basınçları elde edilmiştir. Alt faz Ag_2SO_4 olan sistemde daha yüksek yüzey basınçlarına ulaşılmasının sebebi olarak, Ag^+ kationlarının reaktif olması ve Aqua moleküllerinin (-) yüklü karboksilik asit gruplarıyla ve aynı zamanda Aqua molekülünün yüksek pH'ta sahip olduğu rezonans etkisi dolayısıyla (-) yüklü kinon oksijenleri ile etkileşmesinden kaynaklı ara yüzeyde kalabalıklık oluşturduğu düşünülmüştür.
- Farklı alt faz pH'larının Aqua molekülünün rezonans etkisinin değişimine sebep olduğu bilindiği için izotermeler bu durum da göz önüne alınarak değerlendirilmiştir.
Alt fazın pH'ı düştükçe rezonans etkisinin dengenin sola kayması ile azaldığı bilinmektedir. pH 3'te alt faz su olan sistemde, alt fazlar Li_2SO_4 ve Ag_2SO_4 olan sistemlere göre, aynı ara yüzey alanında daha yüksek yüzey basıncına ulaşılmasının sebebi Aqua moleküllerinin bir kısmının rezonans etki ile çift yüklü hale gelmesi ve moleküller arası elektrostatik itmenin fazla olmasıdır. Aynı davranış alt faz pH'ı 7 olan sistemde de benzer şekilde gözlenmiştir. pH 9'da ise alt faz su olan sistem için

aynı durum söz konusu olmadığından, yüksek pH'ta Aqua'nın sudaki yüksek çözünürlüğü rezonans etkisine göre daha baskın olduğu düşünülmüştür.

- Aqua molekülleri 1 mM derişimli pH'ları 9-7-3 olan su, Li_2SO_4 ve Ag_2SO_4 alt fazları üzerinde yüzey basınçları 0-5-10 mN/m olacak şekilde sıkıştırıldıktan sonra, Aqua kümeleşmeleri Blodgett tekniğiyle katı yüzeyler üzerine transfer edilmiş ve kümeleşmelerin morfolojilerinin analizi AFM ile yapılmıştır. Aqua moleküllerinin alt faz pH 3 saf su olduğunda ara yüzeyde düzlemsel lipid adacıkları oluşturduğu görülmüştür. Yüzey basıncı arttıkça yani ara yüzeyde sıkıştırma işlemi devam ettikçe Aqua kümeleşmelerinin büyüdüğü ve adacıkların birbirine yaklaştığı görülmüştür. Bu durum Aqua moleküllerinin karboksilik asit gruplarının büyük çoğunluğunun pH 3'te yüksüz halde olması dolayısıyla düşük çözünürlüğe sahip olmasından ve ara yüzeyde daha fazla miktarda kalabilmesinden kaynaklanmaktadır. pH 7 ve 9'da ise elde edilen görüntülerde Aqua moleküllerin pH arttıkça suda çözünürlüğünün artmasından kaynaklı ara yüzeyde oluşmuş Aqua adacıklarının yoğunluğunun daha az olduğu ve boyutlarının daha küçük olduğu görülmüştür. pH 9'da Aqua'nın ara yüzeyde homojen dağılabilmesi, Aqua moleküllerinin karboksilik asit gruplarının bu pH'ta (-) yüklü karboksilat formunda olması dolayısıyla moleküller arası elektrostatik itmenin maksimum değerlere ulaşmasından kaynaklanmaktadır
- Alt faz 1 mM Ag_2SO_4 iken pH 3'te alınmış örneklerin AFM görüntülerinde Aqua moleküllerinin alt faz su olan sistemle benzer şekilde, pH 7'de ise kümeleşmelerin morfolojisi değiştiği Aqua moleküllerinin ipliksi ve birbirine dolanarak yumak şeklinde kümeleşmeler oluşturduğu görülmüştür. Alt faza tuz eklendiğinde pH 7'de ortamdaki Ag^+ iyonlarının Aqua moleküllerinin (-) yüklü karboksilat gruplarıyla etkileştiği ve rezonans etkiden dolayı (-) yükle yüklenmiş kinon oksijeniyle de etkileşimde olması Aqua molekülleri ara yüzeyde alt faz su olan sisteme göre farklı bir konfigürasyon seçmesine sebep olmuştur. Bu pH'ta Aqua moleküllerinin antrakinin grupları arasında tübüler yapı oluşumunu destekleyici π - π yığılma etkileşimlerinin baskın olduğu ve tübüler yapıların oluşum prosesi esnasında ara ürün olarak oluşan yapılar gibi ara yüzeyde de Aqua molekülleri kıvrılarak uzayan yapılar oluşturduğu görülmüştür.
- Alt faz Li_2SO_4 olan sistemlerde pH 3 ve 7'de alt faz su olan sistemlerdeki sonuçlara benzer şekilde Aqua molekülleri ara yüzeyde düzlemsel lipid adacıkları oluşturacak şekilde kümeleşmiş ve sıkıştırma arttıkça moleküller bir araya gelerek

daha büyük adacıklar oluşturmıştır. pH 9'da ise, alt faz Ag_2SO_4 iken pH 7 ve 9'da elde edilen kümeleşmelerin morfolojisine benzer şekilde bir morfoloji elde edilmiştir. Alt faz Ag_2SO_4 olan sistemde bu durumun daha düşük bir pH'ta görülmesi ise Ag^+ iyonlarının Li^+ iyonlarına göre Aqua molekülleriyle daha kolay ve güçlü etkileşebilme yeteneği ile açıklanabilmektedir. Li^+ iyonları ile Aqua'nın kıvrılan iplik yapılarının elde edilebilmesi için rezonans etkisinin daha yüksek olduğu pH 9'da çalışılması gerektiği görülmüştür.

- Sabit ara yüzey alanında Aqua kümeleşmelerinin morfolojilerinin analizi SEM ile yapılmıştır. Bu doğrultuda ara yüzeyde daha yoğun Aqua kümeleşmeleri oluşturmak amacıyla Aqua'dan 110 μL ara yüzeye yayılmış ve moleküller minimum ara yüzey alanı elde edilecek şekilde sıkıştırılmıştır. Blodgett tekniği ile katı yüzeyler üzerine alınan Aqua kümeleşmelerinin morfolojileri üzerine alt faz tuz çeşidinin, derişiminin ve pH'ın etkisi incelenmiştir. Alt faz pH'ı 7, 0,1 mM Ag_2SO_4 içeren sistemde Aqua moleküllerinden oluşan tabaka üzerinde daha kalın, enleri 150-300 nm, boyları 3-8 μm aralığında değişen heliks şekilli kurdele yapıları görülmüştür. Alt faz derişimi 10 kat artırıldığında da (1 mM) kalın heliks yapıları oluşmuş fakat bu heliks şekilli kümeleşmeler Aqua tabakasının üzerine tam olarak çıkamamıştır. Alt faz 0,1 mM derişimde Li_2SO_4 olduğunda Aqua kümeleşmelerinin enlerinin yaklaşık 300 nm, boylarının ise 2-3 μm olduğu saptanmıştır. Alt faz derişimi arttırılarak 1 mM yapıldığında Ag_2SO_4 kullanılan sistemlere benzer şekilde kalın Aqua kümeleşmelerinin seyrekleştiği görülürken; bu yapıların boyları 2-3 μm enleri ise yaklaşık 315 nm olarak ölçülmüştür. Alt faz Ag_2SO_4 olan sistem aynı sistem pH 9'da hazırlandığında kümeleşmelerin morfolojisinin farklı olduğu moleküllerin levha şeklinde kümeleştiği, heliks yapılarının ise oluşmadığı görülmüştür.
- Ara yüzeyde gümüş nanopartikülerin sentezlenmesi çalışmasında pH, reaksiyon süresi, alt faz Ag_2SO_4 derişimi parametreleri incelenirken bunlara ek olarak alt faz 1 mM Ag_2SO_4 iken yüksek ve düşük pH'ta moleküller bariyerler yardımıyla sabit bir ara yüzey alana sıkıştırılmış; böylelikle, daha yoğun ve daha düzgün dizilimli olduğu düşünülen Aqua molekülleri tarafından 48 saat ve 24 saat sonunda sentezlenen gümüş nanopartiküllerin morfolojisi TEM ve AFM ile incelenmiştir.
- Farklı pH değerlerine sahip 10 mM derişimli Ag_2SO_4 alt fazları üzerine 55 μL Aqua yayılıp, 48 saat beklendiğinde alt faz pH 3 iken elde edilen partiküllerin

Çapları yaklaşık 18-22 nm, pH 7 iken 15-30 nm, pH 11 iken elde edilmiş partiküllerin çapı ise yaklaşık 23-26 nm olarak belirlenmiştir.

- Alt faz derişiminin ara yüzeyde partikül oluşumu üzerine etkisi incelendiğinde alt faz pH 7 10 mM Ag₂SO₄ ile hazırlanan sistemde 24 saat sonunda 10-20 nm çaplı küresel gümüş nanopartiküller oluşurken alt faz pH 7 1 mM Ag₂SO₄ ile hazırlanan sistemde yaklaşık 20 nm genişliğe sahip gümüş şeritler oluştuğu grlmştir.
- Aynı alt faz derişimine ve aynı pH'a sahip deney sistemlerinde farklı reaksiyon sürelerinde oluşan partiküller ise 48 saat sonunda pH 3 iken küresel morfolojiye sahip ve 20 nm çapında, 24 saatte indirgendiğinde ise küresel morfolojide 20 nm çaplı nanopartiküllere ek olarak az miktarda ve şerit morfolojiye sahip 20 nm genişliğinde gümüş nanoyapılar oluştuğu grlmştir.
- Bunlara ek olarak alt faz derişimi 1 mM Ag₂SO₄ yapılarak gümüş nanopartiküller sentezlenmiş ve alt faz pH'ı 3 iken oluşan nanopartiküllerin boyutları 12-40 nm, pH 7'de ise 2,5-55 nm aralığında değiştiği grlmştir. Büyük çaplı nanopartiküller sayıca az iken homojen boyut dağılımına sahip küçük nanopartiküllerin ise sayıca fazla olduğu görüntülerde belli olmaktadır. pH 11'e çıkıldığında dairesel Aqua adacıklarının kenarlarında ve i kısımlarında oldukça yüksek miktarda ve dar boyut aralığına sahip gümüş nanopartiküller elde edilmiştir. Nanopartiküllerin çapları 2-18 nm aralığında değişmekte ve tam olarak homojen bir boyut dağılımı olduğu söylenememektedir.
- Diğer nanopartikül sentezlenmesi deneyleri bariyerler açıkken yani molekül başına 75 Å² ara yüzey alanı düşecek kadar alanda gerçekleştirilmiş, ara yüzey alanı sıkıştırılan deney sistemlerinde ise aynı miktarda Aqua alt faz üzerine yayıldıktan sonra molekül başına 30 Å² ara yüzey alanı düşecek şekilde sıkıştırılmıştır. Sıkıştırıldıktan sonra bariyerler sabitlenmiş ve 48 saat boyunca 1 mM Ag₂SO₄ derişimli ve pH'ı 3 ve 11 olan alt fazlar üzerinde reaksiyonun gerçekleşmesi için beklenmiştir. Alt faz pH'ı 3 iken partiküllerin çapları 2,5-20 nm aralığında değiştiği ve küresel morfolojiye sahip olduğu, pH 11'de ise adacıklar üzerinde oldukça homojen bir şekilde yayılmış ve çoğunlukla 5 nm çaplı olup boyutları 2,5-7 nm aralığında değişen gümüş nanopartiküller oluştuğu grlmştir. Yüksek pH'ta elde edilmiş sonuçlarda gümüş nanopartiküllerin konumlarına bakıldığında birbirlerine eş mesafede durduğu görülmüş ve partiküller arası mesafelerin 15-20 nm, 3,5-5 nm ve 10-12 nm olarak 3 farklı aralıktaki olduğu belirlenmiştir.

- Aqua molekülünün alt faz pHı arttıkça indirgeyebilme özelliğinin arttığı, fakat çözünürlüğünün de artması sebebiyle ara yüzeyde az miktarda kalması, oluşan gümüş nanopartikül sayısının da az olmasına sebep olmuştur. Bununla birlikte yüksek pH ta ara yüzey sıkıştırılarak yapılan deneylerde nanopartikül ortalama çapının daha küçük ve eş dağılımlı olduğu saptanmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Rotello, V. M., *Nanoparticles: Building Blocks for Nanotechnology* Springer, 32, **2004**
- [2] Whitesides, G. M., Grzybowski, B., *Self-Assembly at All Scales* Science vol 295, **2002**
- [3] Shimizu, T., Masuda, M., Minamikawa, H., *Supramolecular nanotube architectures based on amphiphilic molecules*, Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.) 105, 1401, **2005**
- [4] Matson, J. B., Newcomb, C. J., Bitton, R., Stupp, S. I., *Nanostructure-templated control of drug release from peptide amphiphile nanofiber gels*, Soft Matter, 8, 3586–3595, 2012
- [5] Rowan, S. J., *Polymer self assembly : Micelles make a living*, Nature materials, 8, 89 – 91, **2009**
- [6] Yui, H., Minamikawa, H., Danev, R., Nagayama, K., Kamiya, S., Shimizu, T., *Growth Process and Molecular Packing of a Self-assembled Lipid Nanotube: Phase-Contrast Transmission Electron Microscopy and XRD Analyses*, Langmuir, 24, 709-713, **2008**
- [7] Nishikawa, T., Ookura, R., Nishida, J., Arai, K., Hayashi, J., Kurono, N., Sawadaishi, T., Hara, M., Shimomura, M., *Fabrication of Honeycomb Film of an Amphiphilic Copolymer at the Air-Water Interface*, Langmuir, 18 (15), 5734–5740, **2002**

- [8] Tscharnner, V. V., McConnell, H. M., An alternative view of phospholipid phase behavior at the air-water interface, *Biophysical Journal*, 36, 409-419, **1981**
- [9] Pum, D., Sleytr, U. B., *Large-scale reconstitution of crystalline bacterial surface layer proteins at the air-water interface and on lipid films*, *Thin Solid Films*, 244, 882-886, **1994**
- [10] Demir, D., Yüzey Aktif Maddelerle Dekore Edilmiş Nanopartiküllerin Model Hücre Membranı ile Fiziksel Etkileşiminin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2011
- [11] Kimling, J., Maier, M., Okenve, B., Kotaidis, V., Ballot, H., Plech, A., *Turkevich Method for Gold Nanoparticle Synthesis, Revisited*, 110, pp. 15700-15707, **2006**
- [12] Brust, M., Walker, M., Bethell, D., Schiffrin, D.J., Whyman, R., *Synthesis of Thiol derivatised Gold Nanoparticles in a Two-phase Liquid-Liquid System*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, pp. 801-802, **1994**
- [13] Sau, T.K., Murphy, C.J., Room Temperature, *High-Yield Synthesis of Multiple Shapes of Gold*, **2004**
- [14] Rivas, L. Sanchez-Cortes, S., García-Ramos, J. V., Morcillo, G., *Growth of Silver Colloidal Particles Obtained by Citrate Reduction To Increase the Raman Enhancement Factor*, *Langmuir*, 17 (3), 574–577, **2001**
- [15] Panáček, A., Kolár, M., Vecerová, R., Pucek, R., Soukupová, J., Krystof, V., Hamal, P., Zboril, R., Kvítek, L., *Antifungal activity of silver nanoparticles against Candida spp.*, *Biomaterials*, 30(31), 6333-40, **2009**
- [16] Jones, K. E., Patel, N. G., Levy, M. A., Storeygard, A., Balk, D., Gittleman, J. L., Daszak, P., *Global trends in emerging infectious diseases*, *Nature*, 451, 990, **2008**
- [17] Ashkarran, A. A., *A novel method for synthesis of colloidal silver nanoparticles by arc discharge in liquid*, *Curr. Appl. Phys.*, 10 1442, **2010**
- [18] Ghosh, S. K., Kundu, S., Mandal, M., Nath, S., Pal, T., *Studies on the Evolution of Silver Nanoparticles in Micelle by UV-Photoactivation*, *J. Nanopart. Res.*, 5, 577, **2003**
- [19] Huang, L., Zhai, M. L., Long, D. W., Peng, J., Xu, L., Wu, G. Z., Li, J. Q., Wei, G. S., *UV-induced synthesis, characterization and formation mechanism of silver*

nanoparticles in alkaline carboxymethylated chitosan solution, J. Nanopart. Res., 10, 1193, **2008**

[20] Sato-Berrú, Redón, R., Vázquez-Olmos, A., Saniger, J. M., *Silver nanoparticles synthesized by direct photoreduction of metal salts. Application in surface-enhanced Raman spectroscopy*, J. Raman Spectrosc., 40, 376, **2009**

[21] Naik, R. R., Stringer, S. J., Agarwal, G., Jones, S. E., Stone, M. O., *Biomimetic synthesis and patterning of silver nanoparticles*, Nature. Mater., 1, 169, **2002**

[22] Serra, A., Genga, A., Manno, D., Micocci, G., Siciliano, T., Tepore, A., Tafuro, R., Valli, L., *Synthesis and Characterization of TiO₂ Nanocrystals Prepared from n-Octadecylamine-Titanyl Oxalate Langmuir-Blodgett Films*, Langmuir, 19, 3486, **2003**

[23] Swami, A., Kumar, A., D'Costa, M., Pasricha, R., Sastry, M., *Variation in Morphology of Gold Nanoparticles Synthesized by the Spontaneous Reduction of Aqueous Chloroaurate Ions by Alkylated Tyrosine at a Liquid-Liquid and Air-Water Interface*, J. Mater. Chem., 14, 2696 – 2702, **2004**

[24] Zhang, L., Shen, Y., Xie, A., Li, S., Jin, B., Zhang, Q., *One-Step Synthesis of Monodisperse Silver Nanoparticles beneath Vitamin E Langmuir Monolayers*, J. Phys. Chem. B, 110, 6615-6620, **2006**

[25] Unsal, H., Aydogan, N., *Formation of chiral nanotubes by the novel anthraquinone containing-achiral molecule*, Journal of Colloid and Interface Science, 394, 301–311, **2013**

[26] Karkare, M., Nanotechnology: Fundamentals and Applications, I. K. International Pvt Ltd, 2-5, 2008.

[27] Allhoff, F., Lin, P., Moore, D., What Is Nanotechnology and Why Does It Matter: From Science to Ethics, John Wiley & Sons, 10, 2009

[28] Logothetidis, S., Nanostructured Materials and Their Applications, Springer, 3, 2012

[29] Hiemenz, P. C., Rajagopalan, R., Principles of Colloid and Surface Chemistry, CRC Press, 1-2, 1997

[30] Shchukin, E. D., Pertsov, A. V., Amelina, E. A., Zelenev, A. S., Colloid and Surface Chemistry, Elsevier, xvi, 2001

[31] Binks, B. P., Horozov, T. S., Colloidal Particles at Liquid Interfaces, Cambridge University Press, 230, 2006

- [32] Myers, D., Surfaces, Interfaces, and Colloids Principles and Applications, John Wiley & Sons, Inc., 9, 1999
- [33] Rosen, M.J., Surfactants and Interfacial Phenomena, John Wiley and Sons Inc., New Jersey, 1-3, 2012
- [34] Fainerman, V. B., Möbius, D., Miller, R., Surfactants: Chemistry, Interfacial Properties, Applications, Elsevier, 1, 2001
- [35] Somasundaran, P., Encyclopedia of Surface and Colloid Science, Second Edition - Eight-Volume Set, CRC Press, 1190, 2006
- [36] Florence, A., T., Attwood, D., Physicochemical Principles of Pharmacy, Pharmaceutical Press, 178, 2006
- [37] Miller, A. C., Neog, P., Interfacial Phenomena: Equilibrium and Dynamic Effects, CRC Press, 199, 2007
- [38] Kim, K., Choi, Q. S., Zasadzinski, J. A., Squires, T. M., Interfacial microrheology of DPPC monolayers at the air–water interface, *Soft Matter*, 7, 7782, 2011
- [39] Nakamura, S., Nakahara, H., Krafft, M. P., Shibata, O., Two-Component Langmuir Monolayers of Single-Chain Partially Fluorinated Amphiphiles with Dipalmitoylphosphatidylcholine (DPPC), *Langmuir*, 23, 12634-12644, 2007
- [40] Krafft, M. P., Riess, J. G., Highly fluorinated amphiphiles and colloidal systems, and their applications in the biomedical field. A contribution, *Biochimie*, 80, 489-514, 1998
- [41] Krafft, M. P., Fluorocarbons and fluorinated amphiphiles in drug delivery and biomedical research, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 47, 209–228, 2001
- [42] Gerber, F., Krafft, M. P., Vandamme, T. F., Goldmann, M., Fontaine, F., Fluidization of a Dipalmitoyl Phosphatidylcholine Monolayer by Fluorocarbon Gases: Potential Use in Lung Surfactant Therapy, *Biophysical Journal*, 90, 3184–3192, 2006
- [43] Chen, X., Wang, J., Shen, N., Luo, Y., Li, L., Liu, M., Thomas, R. K., Gemini Surfactant/DNA Complex Monolayers at the Air-Water Interface: Effect of Surfactant Structure on the Assembly, Stability, and Topography of Monolayers, *Langmuir*, 18, 6222-6228, 2002
- [44] Yao, P., Wang, H., Chen, P., Zhan, X., Kuang, X., Zhu, D., Liu, M., Hierarchical Assembly of an Achiral π -Conjugated Molecule into a Chiral Nanotube through the Air/Water Interface, *Langmuir*, 25(12), 6633–6636, 2009
- [45] Gao, P., Liu, M., Compression Induced Helical Nanotubes in a Spreading Film of a Bolaamphiphile at the Air/Water Interface, *Langmuir*, 22, 6727-6729, 2006

- [46] Regalbuto, J., Catalyst Preparation Science and Engineering, CRC Press, 95, 2007
- [47] Leisner, T., Rosche, C., Wolf, S., Granzer, F., Wöste, The Catalytic Role Of Small Coinage-Metal Clusters In Photography, Surface Review and Letter, 3, 1105–1108, 1996
- [48] Toshima, N., Yonezawa, T., Bimetallic nanoparticles novel materials for chemical and physical, applications, New J. Chem., 1179–1201, 1998
- [49] Lu, P., Teranishi, T., Asakura, K., Miyake, M., Toshima, N., Polymer-Protected Ni/Pd Bimetallic Nano-Clusters: Preparation, Characterization and Catalysis for Hydrogenation of Nitrobenzene, J. Phys. Chem. B, 103, 9673–9682, 1999
- [50] Henglein, A., Colloidal Palladium Nanoparticles: Reduction of Pd(II) by H₂; Pd Core Au Shell Ag Shell Particles, J. Phys. Chem. B, Vol. 104, No. 29, 2000
- [51] Watzky, M., Finke, R. G., Transition Metal Nanocluster Formation Kinetic and Mechanistic Studies. A New Mechanism When Hydrogen Is the Reductant: Slow, Continuous Nucleation and Fast Autocatalytic Surface Growth, J. Am. Chem. Soc., 119, 10382–10400, 1997
- [52] Nayak, B. B., Vitta, S., Nigam, A. K., Bahadur, D., Ni and Ni–nickel oxide nanoparticles with different shapes and a core–shell structure, Thin Solid Films, 505, 109–112, 2006
- [53] D'Souza, L., Bera, P., Sampath, S., Silver-Palladium Nanodispersions in Silicate Matrices: Highly Uniform, Stable, Bimetallic Structures, J. Colloid Interface Sci., 246, 92–99, 2002
- [54] van Wonterghem, J., Mørup, S., Koch, C. J. W., Charles, S. W., Wells, S., Formation of Ultra Fine Amorphous Alloy Particles by Reduction in Aqueous Solution, Nature, 322, 622, 1986
- [55] Dykman, L.A., Bogatyrev, V.A., Gold nanoparticles: preparation, functionalisation and applications in biochemistry and immunochemistry, Russian Chemical Reviews, 76, 181-194, 2007
- [56] Louis, C., Pluchery, O., Gold Nanoparticles Physics, Chemistry And Biology, Imperial College Press, 103, 2012
- [57] Jadzinsky, P.D., Calero, G., Ackerson, C.J., Bushnell, D.A., Kornberg, R. D., Structure of a Thiol Monolayer–Protected Gold Nanoparticle at 1.1 Å Resolution, Science, 318, 430, 2007
- [58] Li, J., Li, X., Zhai, H.-J., Wang, L.-S., Au₂₀: A Tetrahedral Cluster, Science, 299, 964, 2003

- [59] Zhao, J., Yang, J., Hou, J.G., Theoretical study of small two-dimensional gold clusters, *Phys. Rev. B*, 67, 85404, 2003
- [60] Pyykko, P., Theoretical Chemistry of Gold, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43, 4412, 2004
- [61] Boyen, H.-G., Kastle, G., Eeigl, F., Koslowski, B., Dietrich, C., Ziemann, P., Spatz, J.P., Riethmuller, S., Hartmann, C., Moller, M., Schmid, G., Garnier, M.G., Oelhafen, P., Oxidation-Resistant Gold-55 Clusters, *Science*, 297, 1533, 2002
- [62] Louis, C., Pluchery, O., *Gold Nanoparticles Physics, Chemistry And Biology*, Imperial College Press, 50, 2012
- [63] Xia, Y., Halas, N.J., Shape-Controlled Synthesis and Surface Plasmonic Properties of Metallic Nanostructures, *Mat. Res. Soc. Bull.*, 30, 338, 2005
- [64] Kamat, P. V., Photophysical, Photochemical and Photocatalytic Aspects of Metal Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B*, 106, 7729-7744, 2002
- [65] Brust, M., Fink, J., Bethell, D., Schiffrin, D.J., Kiely, C., Synthesis and Reactions of Functionalised Gold Nanoparticles, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1655, 1995
- [66] Brust, M., Walker, M., Bethell, D., Schiffrin D.J., Whyman, R., Synthesis of Thiol-derivatised Gold Nanoparticles in a Two-phase Liquid-Liquid System, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 801, 1994
- [67] Goulet, P.J.G., Lennox, R.B., New Insights into Brust-Schiffrin Metal Nanoparticle Synthesis, *J. Am. Chem. Soc.*, 132 9582, 2010
- [68] Turkevich, J., Stevenson, P.C., Hillier, J., The size and shape factor in colloidal systems, *Discuss. Faraday. Soc.*, 11, 55, 1951
- [69] Pong, B.-K., Elim, H.I., Chong, J.-H., Ji, W., Trout, B.L., Lee, J.-Y, New Insights on the Nanoparticle Growth Mechanism in the Citrate Reduction of Gold(III) Salt: Formation of the Au Nanowire Intermediate and Its Nonlinear Optical Properties *J. Phys. Chem. C*, 111, 6281, 2007
- [70] Jana, N.R., Gearheart, L., Murphy, C.J., Seeding Growth for Size Control of 5-40 nm Diameter Gold Nanoparticles, *Langmuir*, 17, 6782, 2001
- [71] Perrault, S.D., Chan, W.C.W., Synthesis and Surface Modification of Highly Monodispersed, Spherical Gold Nanoparticles of 50-200 nm, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 17042, 2009
- [72] Seo, D., Park, J.C., Song, H., Polyhedral Gold Nanocrystals with Oh Symmetry: From Octahedra to Cubes, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 14863, 2006
- [73] Kim, F., Connor, S., Song, H., Kuykendall T., Yang, P., Platonic Gold Nanocrystals, *Angew. Chem. Int. Ed.* , 43, 3673, 2004

- [74] Frens, G., Controlled Nucleation for Regulation of the Particle Size in Monodisperse Gold Suspensions, *Nature Physical Science*, 241, 20-22, 1973
- [75] Pei, L., Mori, K., Adachi, M., Formation process of two-dimensional networked gold nanowires by citrate reduction of AuCl₄-and the shape stabilization, *Langmuir*, 20(18), 7837-7843, 2004
- [76] Jana, N.R., Gearheart, L., Murphy, C.J., Seeding Growth for Size Control of 5-40 nm Diameter Gold Nanoparticles, *Langmuir*, 17, 6782-6786, 2001
- [77] Seo, D., Yoo, C.I., Park, J.C., Park, S.M., Ryu, S., Song, H., Directed Surface Overgrowth and Morphology Control of Polyhedral Gold Nanocrystals, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 763, 2008
- [78] Seo, D., Yoo, C.I., Chung, I.S., Park, S.M., Ryu, S., Song, H., Shape Adjustment between Multiply Twinned and Single-Crystalline Polyhedral Gold Nanocrystals: Decahedra, Icosahedra, and Truncated Tetrahedra, *J. Phys. Chem. C*, 112, 2469-2475, 2008
- [79] Seo, D., Park, J.H., Jung, J., Park, S.M., Ryu, S., Kwak, J., Song, H., One-Dimensional Gold Nanostructures through Directed Anisotropic Overgrowth from Gold Decahedrons, *J. Phys. Chem.C*, 113, 3449, 2009
- [80] Sarathy, K.V., Raina, G., Yadav, Kulkarni, G.U., Rao, C.N.R., Thiol-Derivatized Nanocrystalline Arrays of Gold, Silver, and Platinum, *J. Phys. Chem. B*, 101, 9876, 1997
- [81] Hao, J., Self-Assembled Structures Properties and Applications in Solution and on Surfaces, CRC Press, 80-95, 2011
- [82] Swami, A., Kumar, A., Selvakannan, P.R., Mandal, S., Pasricha, R., Sastry, M., Highly Oriented Gold Nanoribbons by the Reduction of Aqueous Chloroaurate Ions by Hexadecylaniline Langmuir Monolayers, *Chem. Mater.*, 15, 17-19, 2003
- [83] Sharma, V.K., Yngard, R.A., Lin, Y., Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities, *Adv. Colloid Sur. Interface*, 145, 83, 2009
- [84] Monteiroa, D.R., Gorupb, L.F., Takamiyaa, A.S., Ruvollo-Filho, A.C., Camargo, E.R., Barbosaa, B.D., The growing importance of materials that prevent microbial adhesion: antimicrobial effect of medical devices containing silver, *International Journal of Antimicrobial Agents*, 34, 103–110, 2009
- [85] Dallas, P., Sharma, V. K., Zboril, R., Silver polymeric nanocomposites as advanced antimicrobial agents: Classification, synthetic paths, applications, and perspectives, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 166, 119-135, 2011

- [86] Fabrega J, Luoma, S. N, Tyler, C. R, Galloway, T. S., Lead, J. R., Silver nanoparticles: Behaviour and effects in the aquatic environment, *Environ. Internat.* 37 517 2011
- [87] Cushing, B.L., Kolesnichenko, V.L., Oconnor, C.J.: Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. *Chem. Rev.* 104, 3893–3946, 2004
- [88] Tran, Q.H., Nguyen, V.Q., Le A., Silver nanoparticles: synthesis, properties, toxicology, applications and perspectives, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.*, 4, 033001, 2013
- [89] Vanysek, P., Electrochemical series. In: Lide, D.R. (ed) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, p. 8.21–8.31. CRC Press, LLC 2003–2004
- [90] Hoonacker, A.V., Englebienne, P., Revisiting silver nanoparticle chemical synthesis and stability by optical spectroscopy, *Curr. Nanosci.* 2, 359–371, 2006
- [91] Hudnall, P.M., Hydroquinone. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. WileyVCH Verlag GmbH & Co, KGaA, 2000
- [92] Sun, Y., Xia, Y., Shape-Controlled Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles *Science*, 298, 2176, 2002
- [93] Kim, D., Jeong, S., Moon, J., Synthesis of silver nanoparticles using the polyol process and the influence of precursor injection, *Nanotechnology*, 17, 4019, 2006
- [94] Chen, M., Feng, Y. G., Wang, X., Li, T. C., Zhang, J. Y., Qian, D. J., Silver Nanoparticles Capped by Oleylamine: Formation, Growth, and Self-Organization, *Langmuir*, 23 (10), 5296–5304, 2007
- [95] Siegela, J., Kvíteka, O., Ulbrichb, P., Kolskác, Z., Slepíčkaa, P., Švorčíka, V., Progressive approach for metal nanoparticle synthesis, *Mater. Lett.*, 89, 47, 2012
- [96] Zhang, Q., Ge, J., Pham, T., Goebel, J., Hu, Y., Lu, Z., Yin, Y., Reconstruction of silver nanoplates by UV irradiation: tailored optical properties and enhanced stability, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 48, 3516, 2009
- [97] Pugazhenthiran, N., Anandan, S., Kathiravan, G., Udaya Prakash, N. K., Crawford, S., Ashokkumar, M., Microbial synthesis of silver nanoparticles by *Bacillus* sp., *J. Nanopart. Res.*, 11, 1811, 2009
- [98] Sintubin, L., De Windt, W., Dick, J., Mast, J., van der Ha, D., Verstraete, W., Boon, N., Lactic acid bacteria as reducing and capping agent for the fast and efficient production of silver nanoparticles, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 84, 741, 2009

- [99] Suresh, A. K., Pelletier, D. A., Wang, W., Moon, J., Gu, B., Mortensen, N. P., Allison, D. P., Joy, D. C., Phelps, T. J., Doktycz, M. J., Silver Nanocrystallites: Biofabrication using *Shewanella oneidensis*, and an Evaluation of Their Comparative Toxicity on Gram-negative and Gram-positive Bacteria, *Environ. Sci. Technol.*, 44, 5210, 2010
- [100] Fayaz, A. M., Balaji, K., Girilal, M., Yadav, R., Kalaichelvan, P. T., Venketesan, R., Biogenic synthesis of silver nanoparticles and their synergistic effect with antibiotics: a study against gram-positive and gram-negative bacteria, *Nanomed. Nanotechnol.*, 6, 103, 2010
- [101] Amaladhas, T. P., Sivagami, S., Devi¹, T. A., Ananthi¹, N., Velammal, S. P., Biogenic synthesis of silver nanoparticles by leaf extract of *Cassia angustifolia*, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.*, 3, 045006, 2012
- [102] Umadevi, M., Shalini, S., Bindhu, M. R., Synthesis of silver nanoparticle using *D. carota* extract, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.*, 3, 025008, 2012
- [103] Chen, S-F., Zhang, H., Aggregation kinetics of nanosilver in different water conditions, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.*, 3, 035006, 2012
- [104] Dang, T.M.D., Le, T.T.T., Fribourg-Blanc, E., Dang, M.C., Influence of surfactant on the preparation of silver nanoparticles by polyol method, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.*, 3, 035004, 2012
- [105] Roberts, G. G., Langmuir-Blodgett Films, Plenum Press: New York, 1990
- [106] Khomutov, G. B., Two-dimensional synthesis of anisotropic nanoparticles, *Colloids Surf.*, A, 202, 243, 2002
- [107] Rybak, B. M., Ornatska, M., Bergman, K. N., Genson, K. L., Tsukruk, V. V., Formation of Silver Nanoparticles at the Air-Water Interface Mediated by a Monolayer of Functionalized Hyperbranched Molecules, *Langmuir*, Vol. 22, No. 3, 2006
- [108] Swami, A., Selvakannan, PR., Pasricha, R., Sastry, M., One-Step Synthesis of Ordered Two-Dimensional Assemblies of Silver Nanoparticles by the Spontaneous Reduction of Silver Ions by Pentadecylphenol Langmuir Monolayers, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 108, No. 50, 2004
- [109] Liu, H-G., Xiao, F., Wang, C-W., Lee, Y., Xue, Q., Chen, X., Qian, D-J., Hao, J., Jiang, J., One-step synthesis of silver nanoparticles at the air–water interface using different methods, *Nanotechnology*, 19, 055603, 2008
- [110] Larsen, M. C., Understanding the Properties of Mixed Surfactant Monolayers at the Air/Water Interface, 2012.

- [111] Ünsal H., Özel tasarım yüzey aktif maddeler kullanılarak nano mikro boyutlu tübüler yapıların oluşturulması, karakterizasyonu ve uygulamaları, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2014
- [112] Seo, Y., Jhe, W., Atomic force microscopy and spectroscopy, Reports on Progress in Physics, 71, 016101, 2008
- [113] Şen, S., Mikroskop ansiklopedisi, Ege Üniversitesi Tıp Fak. Patoloji AD.
- [114] Reimer, L., Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis, 2. Baskı, Springer Berlin Heidelberg, 2010
- [115] Wüstneck, R., Perez – Gil, J., Wüstneck, N., Cruz, A., Fainerman, V.B., Pison, U., Interfacial properties of pulmonary surfactant layers, Advances in Colloid and Interface Science, 117, 33 – 58, 2005
- [116] Pegram, L. M., Record, M. T. Jr., Hofmeister Salt Effects on Surface Tension Arise from Partitioning of Anions and Cations between Bulk Water and the Air-Water Interface, J. Phys. Chem. B, 111, 5411-5417, 2007
- [117] Lee, C.J., Kang, J.S., Park, Y.-T., Rezaul, K.M., Lee, M.S., Study of substitution effect of anthraquinone by SERS spectroscopy, Bulletin of the Korean Chemical Society, 25, 1779-1783, 2004.
- [118] Aydogan, N., Gallardo, B.S., Abbott, N. L., A Molecular-Thermodynamic Model for Gibbs Monolayers Formed from Redox-Active Surfactants at the Surfaces of Aqueous Solutions: Redox-Induced Changes in Surface Tension, Langmuir, 15 (3), 722–730, 1999
- [119] Jin, Y., Chen, S., Xin, R., Zhou, Y., Monolayers of the lipid derivatives of isoniazid at the air/water interface and the formation of self-assembled nanostructures in water, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 64 229–235, 2008
- [120] Gao, P., Liu, M., Compression Induced Helical Nanotubes in a Spreading Film of a Bolaamphiphile at the Air/Water Interface, Langmuir, 22, 6727-6729, 2006
- [121] Cheng, C.X., Jiao, T.F., Tang, R.F., Xi, F., Compression-Induced Hierarchical Nanostructures of a Poly(ethylene oxide)-block-Dendronized Polymethacrylate Copolymer at the Air/Water Interface, Macromolecules, 39, 6327-6330, 2006
- [122] Selvakannan, P. R., Swami, A., Srisathiyarayanan, D., Shirude, P. S., Pasricha, R., Mandale, A. B., Sastry M., Synthesis of Aqueous Au Core-Ag Shell Nanoparticles Using Tyrosine as a pH-Dependent Reducing Agent and Assembling Phase-Transferred Silver Nanoparticles at the Air-Water Interface, Langmuir, 20, 7825-7836, 2004

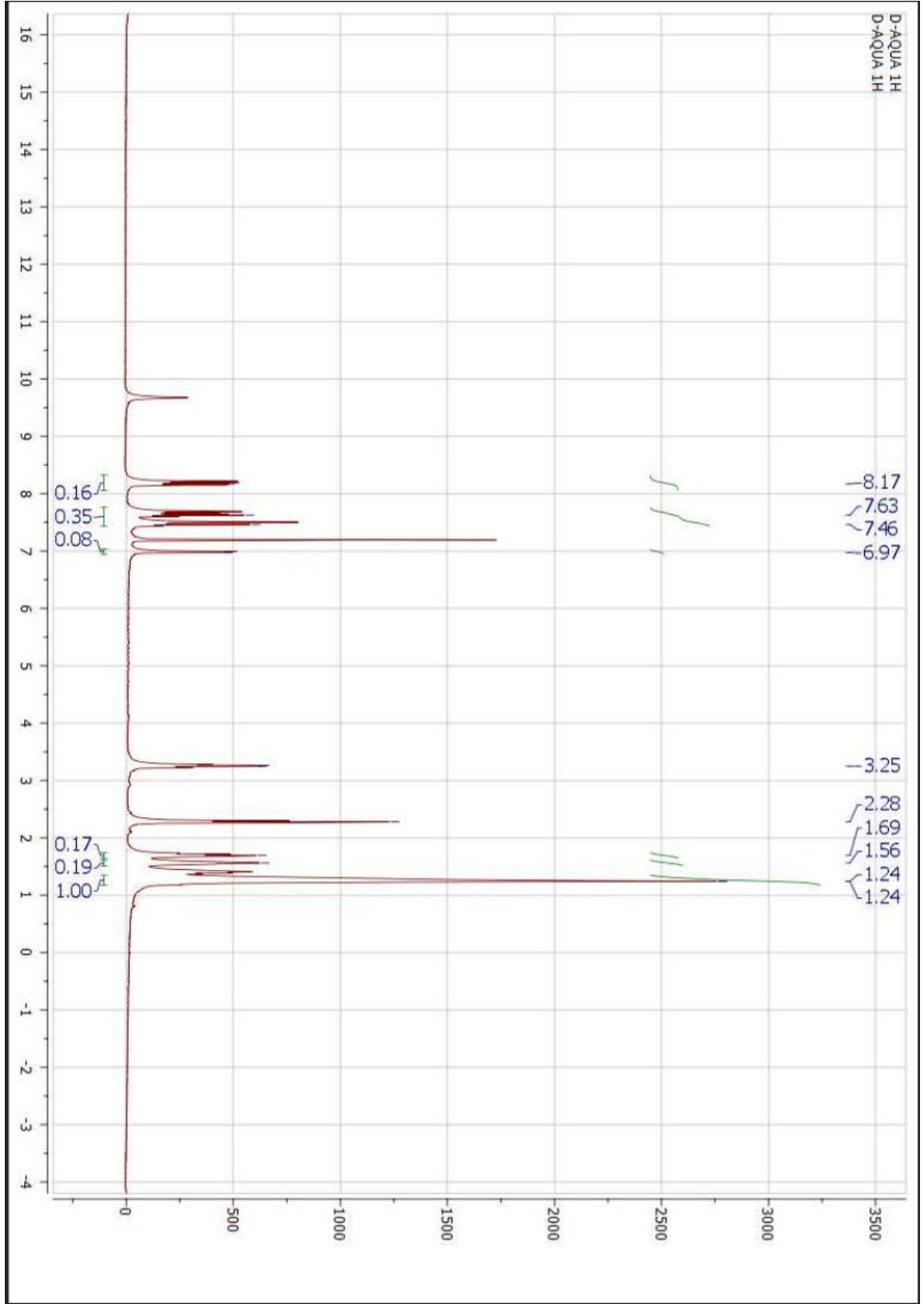
- [123] Ray, S., Kumar Das, A., Banerje, A., Smart oligopeptide gels: in situ formation and stabilization of gold and silver nanoparticles within supramolecular organogel networks, *Chem. Commun.*, 2816–2818, 2006
- [124] Mitra, R.N., Kumar Das, P., In situ Preparation of Gold Nanoparticles of Varying Shape in Molecular Hydrogel of Peptide Amphiphiles, *J. Phys. Chem. C*, 112, 8159–8166, 2008
- [125] Shen, J. S., Chen, Y. L., Huang, J. L., Chen, J. D., Zhao, C., Zheng, Y. Q., Yu, T., Yang, Y., Zhang, H. W., Supramolecular hydrogels for creating gold and silver nanoparticles in situ, *Soft Matter*, 9, 2017–2023, 2013
- [126] Vemula, P. K., Aslam, U., Mallia, V. A., John, G., In Situ Synthesis of Gold Nanoparticles Using Molecular Gels and Liquid Crystals from Vitamin-C Amphiphile, *Chem. Mater.*, 19, 138–140, 2007
- [127] Wang, G., Fu, X., Huang, J., Wu, L., Du, Q., Synthesis and spectroelectrochemical properties of two new dithienylpyrroles bearing anthraquinone units and their polymer films, *Electrochimica Acta*, Volume 55, Issue 23, 6933–6940, 2010
- [128] Song, Z., Zhan, H., Zhou, Y., Anthraquinone based polymer as high performance cathode material for rechargeable lithium batteries, *Chemical Communications*, Issue 4, 2009
- [129] Walczak, M. M., Dryer, D. A., Jacobson, D. D., Foss, M. G., and Nolan T. Flynn pH-Dependent Redox Couple: Illustrating the Nernst Equation, *J. Chem. Educ.*, 74 (10), 1195, 1997
- [130] Pris, M., Influence of different parameters on wet synthesis of silver nanoparticles, *Membrane Science & Technology Group, University of Twente*, 2014
- [131] Kar, T., Dutta, S., Kumar Das, P., pH-Triggered conversion of soft nanocomposites: in situ synthesized AuNP- hydrogel to AuNP-organogel, *Soft Matter*, 6, 4777–4787, 2010
- [132] Wulandari, P., Nagahiro, T., Michioka, K., Tamada, K., Ishibashi, K., Kimura, Y., Niwano, M., Coordination of Carboxylate on Metal Nanoparticles Characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy, *Chemistry Letters*, 37(8), 888–889, 2008

[133] Y. Wang, L. Cao, S. Guan, G. Shi, Q. Luo, L. Miao, I. Thistlethwaite, Z. Huang, J. Xu, J. Liu, J., Silver mineralization on self-assembled peptide nanofibers for long term antimicrobial effect, Mater. Chem. 22, 2575 – 2581, 2012



EKLER

EK 1.



ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Dilara Şenyürek

Doğum Yeri : Zonguldak

Medeni Hali : Bekar

E-posta : senyurekdilara@gmail.com

Adresi : Alikahya Atatürk Mah. Güneysu Cad. Kavanium Sitesi, B2 Daire 2 İzmit Kocaeli

Eğitim

Lisans : Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans : Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü

Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce / İyi

İş Deneyimi

TCF İşletme Mühendisi - Kordsa Tekstil ve Ticaret A.Ş.

03.2010 - Devam | Kocaeli - Türkiye

Üretim Mühendisi - Akçansa Çimento Sanayi ve Ticaret A.Ş.

06.2016 - 03.2018 | İstanbul - Türkiye

Kalite Kontrol Uzmanı - Akçansa Çimento Sanayi ve Ticaret A.Ş.

04.2015 - 06.2016 | İstanbul - Türkiye

Deneyim Alanları

Kalite Kontrol, Klinker Üretim ve Tekstil İşletme

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar

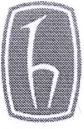
UKMK-11

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi - 09.2014

NanoBioTech 2014

Biyomedtek ve NANOBMT - 08.2014





HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS/DOKTORA TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA

Tarih: 26/04/2018

Tez Başlığı / Konusu: Hava-Su Ara Yüzeyinde Çeşitli Nanoyapıların Kendiliğinden Kümeleşerek Oluşturulması Ve Elede Edilen Nanoyapıların Karakterizasyonu

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler d) Sonuç kısımlarından oluşan toplam 118 sayfalık kısmına ilişkin, 26/04/2018 tarihinde ~~saham~~/tez danışmanım tarafından Turnitin adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 5'tür.

Uygulanan filtrelemeler:

- 1- Kaynakça hariç
- 2- Alıntılar hariç/~~dâhil~~
- 3- 5 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Çalışması Orjinallik Raporu Alınması ve Kullanılması Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

Adı Soyadı: Dilare ŞENYÜREK
Öğrenci No: N12123788
Anabilim Dalı: Kimya Mühendisliği
Programı: Yüksek Lisans
Statüsü: ☒ Y.Lisans ☐ Doktora ☐ Bütünleşik Dr.

Tarih ve İmza

26/04/2018

DANIŞMAN ONAYI

UYGUNDUR.

Prof. Dr. Nihal Aydoğan
(Unvan, Ad Soyad, İmza)