



**PLAZMOROBOTİK: YUMUŞAK ROBOTİK SİSTEMLER İLE
PLAZMONİK MÜHENDİSLİK**

Görkem LİMAN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

MAYIS 2021

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Görkem LİMAN

18/05/2021

PLAZMOROBOTİK: YUMUŞAK ROBOTİK SİSTEMLER İLE PLAZMONİK MÜHENDİSLİK

(Yüksek Lisans Tezi)

Görkem LİMAN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Mayıs 2021

ÖZET

Yüzey-Güçlendirilmiş Raman Spektroskopisi (SERS) düşük konsantrasyonlu analitlerin oldukça hassas yapısal tespitine izin veren güçlü bir analitik araçtır. Raman spektroskopisinde güçlendirme temellerinden biri elektromanyetik alan güçlendirmesidir. Elektromanyetik alanın en güçlü olduğu ve dolayısıyla Raman sinyalinin yüksek olduğu bölgeye “sıcak nokta” adı verilmektedir. Raman sinyal şiddetinin üst seviyelere çıktığı plazmonik sıcak noktaların kontrol edilmesi ve manipülasyonu büyük ölçekli üretimlerde yüksek maliyetleri nedeniyle önemli bir sorundur. Bu tez çalışmasında bu sorunlara bir çözüm bulmak ve SERS alanına yeni bir bakış açısı getirmek için polimerik malzemelerin kendi kendine katlanmasına dayanan çok yönlü bir strateji önerilmektedir. Nanoyapılar arası mesafe ışığa duyarlı yumuşak robotik sistemler ile kontrol edilmiş ve sıcak nokta oluşumunun manipüle edildiği SERS uygulamaları gerçekleştirilmiştir. Kontrollü polimer katlama yoluyla sıcak nokta oluşumlarının manipülasyonu, metilen mavisi prob molekülü için 70 kata kadar bir Raman sinyal güçlendirmesini mümkün kılmıştır. SERS çalışmalarına ilave olarak robotik hareketini manyetik alan yardımıyla yapabilen yumuşak robotik sistemler ile numune toplama ve analizi başarıyla uygulanmıştır. Elde ettiğimiz sonuçlar ile yumuşak robotik sistemlere bir uygulama alanı daha kazandırılmış ve yumuşak robotik platformların analiz uygulamalarında öngörülemeyen olasılıklara sahip olduğunu açıkça gösterilmiştir.

Bilim Kodu : 20107
Anahtar Kelimeler : Plazmonik, sıcak nokta mühendisliği, yumuşak robotlar, raman spektroskopisi, moleküler tespit, SERS
Sayfa Adedi : 74
Danışman : Doç. Dr. Gökhan DEMİREL

PLASMOROBOTIC: PLASMONIC ENGINEERING WITH SOFT ROBOTIC
SYSTEMS

(M. Sc. Thesis)

Görkem LİMAN

GAZİ UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

May 2021

ABSTRACT

Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) is a powerful analytical tool that allows highly accurate structural detection at ultralow concentration. The enhancement mechanism in SERS is mainly originated from the electrical field magnification through the excitation of localized surface plasmon resonances. These regions of highly intense local electric fields are called as “Hot-spots/Controlling and manipulating the plasmonic hot-spots is a challenging issue especially for the large scale production. In this thesis, a simple but versatile strategy based on the self-folding of polymeric materials is proposed to overcome these problems and bring a new perspective to the SERS field. The distance between plasmonic nanostructures was controlled by a light sensitive soft robotic system. Manipulation of hot-spot formations result in a Raman signal enhancement up to 70 folds for the probe methylene blue molecule. In addition to SERS studies, sample collection and analysis with soft robotic systems with the help of a magnetic field have been successfully implemented. Our results clearly demonstrated that soft robotic platforms offer unforeseen possibilities in the field of SERS.

Science Code : 20107

Key Words : Plasmonic, hot spot engineering, soft robotics, raman spectroscopy, molecular detection, SERS

Page Number : 74

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Gökhan DEMİREL

TEŞEKKÜR

Bu tezin hazırlanması ve yazım aşamasında her türlü araştırma desteğini sağlayan, edindiği bilgi birikimi ve değerli deneyimlerini bana aktaran, çok kıymetli gayretlerini, emeklerini ve yardımlarını benden esirgemeyen saygıdeğer Hocam Sayın Doç. Dr. Gökhan DEMİREL'e teşekkür ederim.

Üzerimde emeği olan bütün hocalarıma, çalışma arkadaşlarıma, çalışmalarımın her aşamasında bana destek olan Laboratuvar arkadaşım Emreca YILDIZ'a teşekkür ederim.

Beni bu günlere sevgi ve saygı kelimelerinin anlamlarını bilecek şekilde yetiştirerek getiren ve benden hiçbir zaman güvenini, sevgisini, desteğini esirgemeyen bu hayattaki en büyük şansım olan aileme sonsuz teşekkürler.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	ix
RESİMLERİN LİSTESİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL BİLGİLER	5
2.1. Origami Robotlar	5
2.1.1. Tasarım ve modelleme	5
2.1.2. Origami robotların üretilmesi	7
2.1.3. Origami robotların uygulama alanları	7
2.2. Yumuşak Robotik Sistemler İçin Kullanılan Katlanabilir Yumuşak Materyaller	10
2.2.1. Elektrik duyarlı materyaller.....	11
2.2.2. Manyetik duyarlı materyaller	14
2.2.3. Sıcaklık duyarlı materyaller	15
2.2.4. Basınç duyarlı materyaller.....	18
2.2.5. Patlama duyarlı materyaller.....	19
2.2.6. Foto duyarlı materyaller	19
2.3. Yüzey Güçlendirilmiş Raman Spektroskopisi (SERS).....	22
3. GEREÇ VE YÖNTEMLER	25
3.1. Gereçler.....	25
3.1.1. Kimyasal malzemeler	25

	Sayfa
3.1.2. Kullanılan cihazlar.....	25
3.2. Yöntem	28
3.2.1. Platformların hazırlanması	28
3.2.2. Platformların modifiye edilmesi.....	28
3.2.3. SERS çalışmaları	29
4. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME.....	31
4.1. Katlanma Açılarının Belirlenmesi	31
4.2. Hareketli Yumuşak Robotik Sistemlerin Geliştirilmesi	45
4.3. Platformlara Plazmonik Özellik Kazandırılması	47
4.4. Zamanda Sonlu Farklar Yöntemi (FDTD) Simülasyonu ile Elektrik Alan Güçlendirmesi Simülasyonu	50
4.5. Yumuşak Robotik Platformlar ile Sıcak Nokta Mühendisliği ve SERS Analizleri.....	52
4.6. Değerlendirme	61
KAYNAKLAR	65
ÖZGEÇMİŞ	73

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. CAD programı ile tasarlanmış origami robot modelleri.....	6
Şekil 2.2. Yumuşak robotik sistemlerde kullanılan yumuşak materyaller.....	11
Şekil 2.3. Servo motorlu zıplayabilen yumuşak robot sistemi.....	13
Şekil 2.4. Manyetik duyarlı yumuşak materyal örnekleri.....	14
Şekil 2.5. Katlanabilir yumuşak malzemeler ve kullanım alanları	15
Şekil 2.6. Görünür ışık duyarlı öngerilmiş polistiren levhalarda ışık kaynağının ve mürekkep renginin katlanmaya etkisi (a) İç çizgilerin LED ışık rengini, dış katmanların ise menteşe rengi şeklinde gösterilen absorpsiyon tablosu (b) Sarı ve mavi menteşeli bölgelerin kırmızı ve mavi LED ışıklar ile sıralı katlanması (c) Karmaşık geometrideki yapıların Mavi ve Kırmızı LED ışık altında sıralı katlanma çalışmaları	22
Şekil 4.1. Farklı renk ve farklı menteşe genişliğine sahip polistirenlerin tasarımları	32
Şekil 4.2. IR ışık aydınlatması (250 watt) altında farklı genişliklere (0,5- 5,0 mm) sahip siyah menteşeli polistiren levhaların optik görüntüleri.....	33
Şekil 4.3. IR ışık aydınlatması altında farklı genişliklere sahip siyah menteşeli polistiren levhaların katlanma açısı-menteşe genişliği grafiği	33
Şekil 4.4. IR ışık aydınlatması altında 3 mm siyah menteşe genişliğine sahip polistiren levhaların katlanma açısı-zaman grafiği.....	34
Şekil 4.5. Mavi LED ışık aydınlatması (50 watt) altında farklı genişliklere (0,5 – 5 mm) sahip siyah menteşeli polistiren levhaların optik katlanma görüntüleri.	35
Şekil 4.6. Mavi LED ışık aydınlatması altında farklı genişliklere sahip siyah menteşeli polistiren levhaların katlanma açısı-menteşe genişliği grafiği	36
Şekil 4.7. Mavi LED ışık aydınlatması altında 2 mm siyah menteşe genişliğine sahip polistiren levhaların katlanma açısı-zaman grafiği.....	37
Şekil 4.8. Mavi LED ışık aydınlatması (50 watt) altında farklı genişliklere (0,5 – 5 mm) sahip sarı menteşeli polistiren levhaların optik katlanma görüntüleri ...	38
Şekil 4.9. Mavi LED ışık aydınlatması altında farklı genişliklere sahip sarı menteşeli polistiren levhaların katlanma açısı-menteşe genişliği grafiği	38
Şekil 4.10. Mavi LED ışık aydınlatması altında 2 mm sarı menteşe genişliğine sahip polistiren levhaların katlanma açısı-zaman grafiği	39

Şekil	Sayfa
Şekil 4.11. Yeşil LED ışık aydınlatması (50 watt) altında farklı genişliklere (0,5 – 5 mm) sahip kırmızı menteşeli polistiren levhaların optik katlanma görüntüleri.....	40
Şekil 4.12. Yeşil LED ışık aydınlatması altında farklı genişliklere sahip kırmızı menteşeli polistiren levhaların katlanma açısı-menteşe genişliği grafiği	41
Şekil 4.13. Yeşil LED ışık aydınlatması altında 1,5 mm kırmızı menteşe genişliğine sahip polistiren levhaların katlanma açısı-zaman grafiği.....	42
Şekil 4.14. Kırmızı LED ışık aydınlatması (50 watt) altında farklı genişliklere (0,5–5 mm) sahip yeşil menteşeli polistiren levhaların optik katlanma görüntüleri	43
Şekil 4.15. Kırmızı LED ışık aydınlatması altında farklı genişliklere sahip yeşil menteşeli polistiren levhaların katlanma açısı-menteşe genişliği grafiği	43
Şekil 4.16. Kırmızı LED ışık aydınlatması altında 2 mm genişliğine sahip yeşil menteşeli polistiren levhaların katlanma açısı-zaman grafiği.....	44
Şekil 4.17. Mavi LED ışık aydınlatması altında 3 mm genişliğine sahip sarı, yeşil ve siyah menteşeli polistiren levhaların katlanma açısı-zaman grafiği	45
Şekil 4.18. Robotik çalışmalarda kullanılan bazı platform örnekleri	45
Şekil 4.19. Manyetik alanda gerçekleştirilen yumuşak robotik çalışmaların optik görüntüleri.....	46
Şekil 4.20. Işık kaynağının hareketi ile gerçekleştirilen yumuşak robotik çalışmaların optik görüntüleri.....	47
Şekil 4.21. SERS çalışmaları için hazırlanan platformlar.....	47
Şekil 4.22. Hazırlanan altın nanopartikül çözeltisinin UV-vis spektrumu	48
Şekil 4.23. Hazırlanan altın çözeltisinin taramalı elektron mikroskobu (TEM) görüntüsü.....	48
Şekil 4.24. Farklı sürelerde AuNP ile dekore edilmiş 2 boyutlu polistiren platformlarının SEM görüntüleri (a) 3 saat, (b) 12 saat ve (c) 24 saatlik biriktirme.....	49
Şekil 4.25. Farklı sürelerde AuNP ile kaplanmış 2 boyutlu PS platformlarının UV-vis spektrumları	50
Şekil 4.26. FDTD simülasyon sonuçları (A) katlanmamış, iki ve üç kollu platformlar için hesaplanan kesitsel yakın alan-yoğunluk dağılım simülasyonları (B) katlanmamış, iki kollu ve üç kollu platformların elektik alan yoğunluğu simülasyonları	51

Şekil	Sayfa
Şekil 4.27. Katlanmamış platform için farklı boşluk boyutları için hesaplanan maksimum elektrik alan yoğunlukları.....	52
Şekil 4.28. IR lamba altında plazmonik platformların katlanmalarının optik görüntüleri.....	53
Şekil 4.29. Mavi LED üzerinde plazmonik platformların katlanmalarının optik görüntüleri.....	53
Şekil 4.30. Katlamadan önce ve sonra kollarda farklı yoğunluklarda AuNPlere sahip iki kollu polimerik platformlardan toplanan MB SERS spektrumları (a katlanmamış, b-d sırasıyla 3,12 ve 24 saat AuNP kaplı platformlar)	54
Şekil 4.31. Katlamadan önce ve sonra kollarda farklı yoğunluklarda AuNP'lere sahip üç kollu polimerik platformlardan toplanan MB SERS spektrumları (a katlanmamış, b-d sırasıyla 3,12 ve 24 saat AuNP kaplı platformlar)	55
Şekil 4.32. Katlamadan önce ve sonra kollarda farklı yoğunluklarda AuNPlere sahip dört kollu polimerik platformlardan toplanan MB SERS spektrumları (a katlanmamış, b-d sırasıyla 3,12 ve 24 saat AuNP kaplı platformlar)	55
Şekil 4.33. Katlanmış iki kollu polimerik platformlarda farklı derişimlerdeki metilen mavisinden toplanan SERS spektrumları.....	57
Şekil 4.34. Katlanmış iki kollu polimerik platformların farklı noktalardan elde edilen MB'nin (10^{-3} M) SERS spektrumları. (A) birleşim noktasının ~1 mm altı (B) birleşim noktasının 0,3 mm altı (C) birleşim noktasının 0,1 mm altı (D) birleşim noktası	57
Şekil 4.35. 1620 cm^{-1} ve 448 cm^{-1} MB zirveleri için katlanmış iki kollu polimerik platformların SERS Raman haritalaması	58
Şekil 4.36. Manyetik alanda hareket edebilen 2 kollu polimerik platformlar kullanılarak MB emdirilmiş pamuktan örnek toplanması.....	60
Şekil 4.37. Polimerik platformlar kullanılarak toplanan hedef moleküllerin (MB) SERS spektrumu	61

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 2.1. Origami temelli robotların uygulamaları	8
Resim 3.1. Hp Color LaserJet Enterprise M553dn lazer yazıcı cihazı	25
Resim 3.2. Shimadzu Uv-vis-near-IR spektrofotometre cihazı	26
Resim 3.3. Delta Nu raman mikroskobu.....	26
Resim 3.4. JASCO NRS-4500 Konfokal raman mikroskobu.....	27
Resim 3.5. Canon EOS 650D Dijital SLR kamera	27

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklamalar

μm	Mikrometre
μM	Mikromolar
cm^2	Santimetrekare
g	Gram
GPa	Gigapaskal
L	Litre
m	Metre
M	Molar
m^2	Metrekare
mg	Miligram
mL	Mililitre
MPa	Megapaskal
nm	Nanometre
RPM	Dakikadaki devir sayısı
V	Volt

Kısaltmalar

Açıklamalar

AuNP	Altın nanopartikül
CAD	Bilgisayar temelli çizim
CE	Kimyasal güçlendirme
CNF	Karbon nonolifler
CNT	Karbon nanotüpler
DC	Doğru Akım
DEA	Dielektrik elastomer aktüatörler
EM	Elektromanyetik güçlendirme
FDTD	Zamanda sonlu farklar yöntemi

Kısaltmalar**Açıklamalar****HCl**

Hidroklorikasit

HNO₃

Nitrikasit

IR

Kızılötesi

IR

Kızılötesi

LCE

Sıvı kristal elastomerleri

LCST

Düşük kritik çözelti sıcaklığı

LED

Işık yayan diyet

MB

Metilen Mavisi

PDOP

Polidopamin

PS

Polistiren

SEM

Taramalı elektron mikroskobu

SERS

Yüzey güçlendirilmiş raman spektroskopisi

SMA

Şekil hafızalı alaşımlar

SMP

Şekil hafızalı polimerler

TEM

Geçirimli elektron mikroskobu

T_g

Camsı geçiş sıcaklığı

TSC

Trisodyumsitrat

1. GİRİŞ

Moleküllerin düşük derişimde ve seçici olarak belirlenmesi sadece temel bilim açısından değil, aynı zamanda birçok uygulama alanında (sağlık, gıda, çevre ve hatta ulusal güvenlik gibi) kullanılan yöntemlerden biridir [1]. Düşük derişimli moleküllerin tespiti için birçok geleneksel yöntem bulunmaktadır. Bu geleneksel yöntemler elektriksel, optik ve mekanik metodları temel almaktadır. Optik, elektronik, mekanik temelli farklı yaklaşımların bu amaçla sıklıkla kullanılmasına rağmen son yıllarda özellikle moleküler yapı hakkında eşsiz bilgiler sağlayan Raman spektroskopisi sahip olduğu üstün özelliklerinden dolayı yoğun ilgi çekmektedir. Raman spektroskopisinin temeli ışık saçılımına dayanan bir tekniktir. Işık ile madde arasındaki etkileşimler sonucu gerçekleşen saçılmaların büyük bölümü elastik bir saçılma olan Rayleigh saçılması olmak ile beraber çok küçük bir miktarı inelastik olarak Raman saçılmasına uğrar. İnelastik saçılmalar bir dedektör ile algılanarak Raman spektrumunu oluşturmaktadır. Raman saçılması maddenin kimyasal yapısı ve moleküler kutuplanabilirliğine bağlı olarak değiştiği için her molekül için farklı sonuçlar vermektedir. Her molekülde farklı sonuçlar verdiği için molekülün parmak izi titreşim spektrumu elde edilmesine yardımcı olur [2].

Raman spektroskopisinin bu eşsiz özelliklerine rağmen 1970'li yılların sonlarına kadar düşük kesit alanı ile çalışma zorluğu nedeniyle pek tercih edilmemiştir. 1974 yılında Feichmann ve çalışma arkadaşları gümüş kaplanmış pürüzlü bir yüzey üzerine pridin adsorbe edip çok yoğun bir Raman sinyali elde edebilmişlerdir. Feichmann ve arkadaşları, yüksek Raman sinyalinin pürüzlü yüzeylerden kaynaklandığını açıklamıştır [3]. 1977 yılında Jeanmaire, Van Duyne, Albercht ve Creighton tarafından bağımsız olarak gerçekleştirilen çalışmalar ile sinyal artışının nedenleri gün yüzüne çıkmıştır [4, 5]. Bu çalışmalar sonucunda yüzey güçlendirmenin Raman sinyalinin arttırılmasında çok önemli bir yöntem olduğu anlaşılmış ve Yüzey-güçlendirilmiş Raman spektroskopisi (SERS) araştırmaları başlamıştır. Son yirmi yılda ise çok çeşitli SERS tabanlı plazmonik malzemelerin kullanıldığı tespit platformları geliştirilmiş ve bu platformlar inorganik yarı iletkenler, organik yarı iletkenler, çevre koruma uygulamaları, savunma sanayi dahil olmak üzere birçok alanda kullanılmıştır.

Robotik sistemler genellikle çelik ve alüminyum gibi sert malzemelerden yapılsa da bu tür sert malzemeler biyolojik sistemlerde tercih edilmezler. Biyolojik sistemlerde uygulanacak

malzemelerin yumuşak, elastik ve esnek olması gerekmektedir. Bu nedenle son yıllarda yumuşak robotik sistemler biyolojik çalışmalar için ilgi çekici bir alan olmuştur. Sıcaklık [6], ışık [7] ve pH [8] gibi dış uyarcılara duyarlı polimerik malzemeler yumuşak robotik alanının temelini oluşturmuşlardır. Dış uyarcılarla hareketi kontrol edilebilen yumuşak robotik sistemler hücre çalışmaları, doku mühendisliği, ilaç salınımı gibi birçok alanda tercih edilmektedir [9, 10]. Hidrojeller veya organojel temelli levhalar dışında ön-gerilmiş polimer levhalar hız, kolay kontrol edilebilir ve ucuz olması dolayısıyla tercih edilen başka bir yaklaşım olmuştur. Bu yaklaşımın en büyük dezavantajı tersinir olmamasıdır. Fakat bazı farklı uygulamalar için tersinir olmayan platformların kullanılması gerekmektedir. Literatürde ilk kez 2012 yılında Dickey ve arkadaşları ön gerilmiş platform olarak polistireni seçerek, polistiren levhaların lokalize ışık ile kontrollü olarak katlanabileceğini ortaya koymuştur. Katlanma kontrolünün sağlanması ve belirlenen bölgelerin katlanmasını sağlamak için polistiren platformlar bir lazer yazıcı ile desenlenmiştir. Desenlenen bölgelerde bulunan mürekkeplerin daha hızlı ısındığı ve polistirenin camsı geçiş sıcaklığı olan $\sim 102^{\circ}\text{C}$ değerinin üzerinde katlandığı belirtilmiştir. Katlanma miktarı (açısı) desenlerin büyüklüğü ile katlanma yönü ise desenin levhalara basım yönünün kontrolü ile sağlanabilmiştir [7]. Bir başka çalışmada ise Liu ve arkadaşları polistiren levhaların katlanma sıralamasını farklı renkte mürekkep kullanarak değiştirmiştir. Bu çalışma ile mürekkebin rengi, kullanılan ışığın dalga boyu ve desen büyüklüklerinin kontrolü sıralı katlanma yapılabileceği ortaya konulmuştur [11].

Yumuşak robotik sistemler kendi kendine 3 boyutlu olarak kontrollü katlanabilme yeteneği ile eşsiz özelliklere sahip sistemlerdir. Fakat böyle eşsiz özelliklere sahip malzemelerin farklı uygulamalarda kullanılması ve ne tür üstünlükler getirebileceği gizemini korumaktadır. Literatürde yumuşak robotik sistemler yardımıyla plazmonik mühendislik ve SERS uygulamaları konusunda çalışma bulunmamaktadır. Yumuşak robotik sistemlerin plazmonik mühendislik ve SERS temelli uygulamaları ilk kez bu tez kapsamında gerçekleştirilmiştir. Yumuşak robotik malzemelerin SERS uygulamalarında kullanımı ile sağlık, çevre ulusal güvenlik gibi birçok önemli alanda karşılan problemleri çözmek olası olacaktır.

Bu tez kapsamında, farklı menteşe genişliği ve renge sahip yumuşak robotik sistemler bilgisayar ortamında tasarlanmıştır. Tasarlanan ısıya ve ışığa duyarlı bu robotik sistemler öngerilmiş polistiren kullanılarak üretilmiştir. Menteşe genişliği ve rengine bağlı olarak

farklı dalga boylarında ışık kaynakları kullanılarak yumuşak robotların hareket kabiliyetleri incelenmiştir. Hazırlanan yumuşak robotik platformlara manyetik parçacıklar eklenerek manyetik alana duyarlı olarak hareket edebilme özelliği kazandırılmıştır. Literatürde ilk kez plazmonik özelliğe sahip nano yapıların arasındaki mesafe robotik kollar yardımı ile kontrol edilmiş ve bu sayede hedeflenen SERS güçlendirmeleri elde edilmiştir. Ayrıca robotik yapılar yardımı ile örnek toplama ve bulunduğu yerden örnek alma işlemleri gerçekleştirilmiş, örnek analit moleküllerinin tayini SERS tekniği yardımıyla belirlenmiştir.





2. KURAMSAL BİLGİLER

2.1. Origami Robotlar

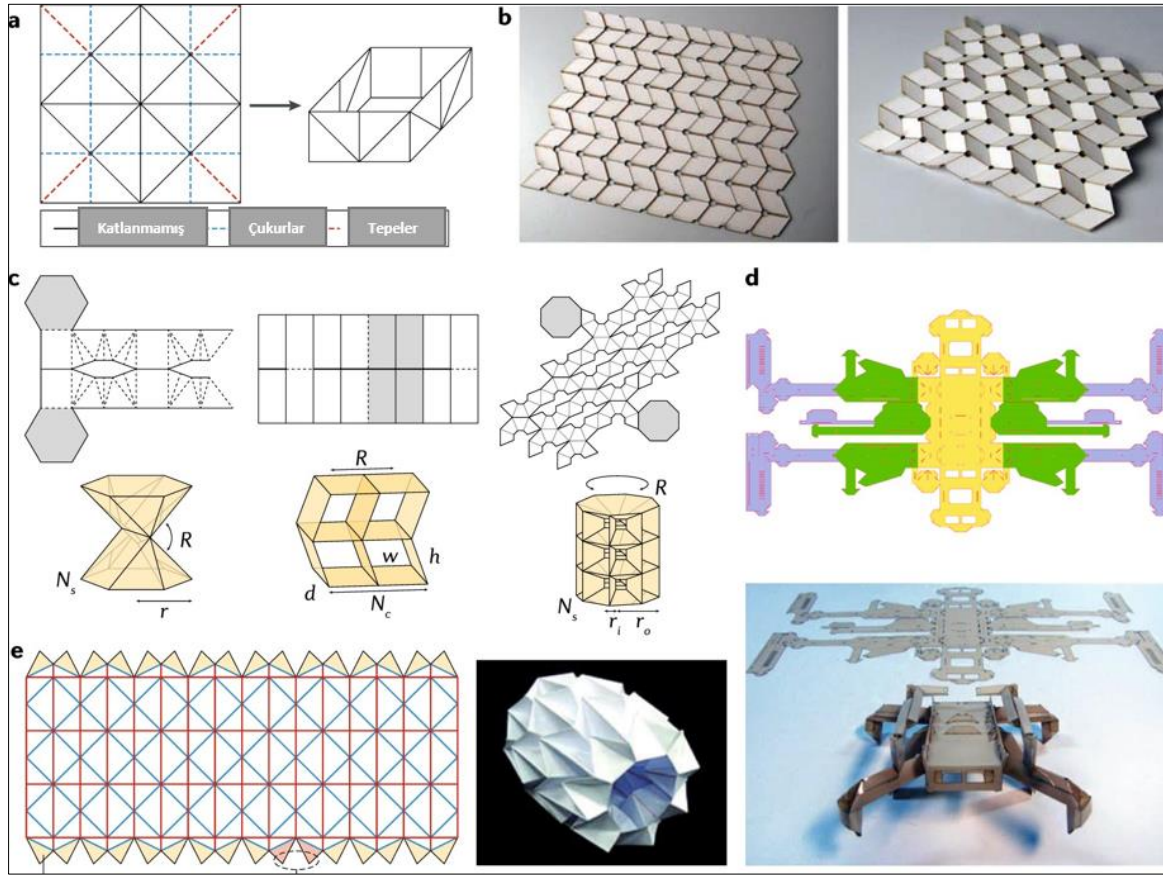
Origami, Japoncada ori 'katlanmış' ve gami 'kağıt' anlamına gelen köklerden türetilmiş antik kağıt katlama sanatına verilen isimdir [12]. Doğada birçok olay origami temelli katlanmaktadır [13]. Bir bitkinin yaprakları ve çiçekleri tomurcuk içinde katlanması ya da böceklerin kanatlarının koza içerisine katlanması origamik olarak gerçekleşmektedir [14]. Vücudumuzdaki birçok proteinin işlevi amino asit zincirlerinin katlanmasına bağlıdır [15]. Son yıllarda origami kavramı mühendislik alanında seçilen en işlevsel tasarım yöntemi olmuştur. Antik origami sanatından ve doğadan alınan ilhamlarla origami robotlar adı verilen yeni bir robot sınıfı oluşturulmuştur. Origami robotları, morfolojisi ve işlevi katlanarak değişen otonom makinelerdir. Origami ile tasarlanan robotların üretilmesi basit ve hızlı şekilde gerçekleşmektedir [16].

Origami tekniği inşaat alanında katlanabilen köprü ve yapı imalatında [17], tıp alanında DNA modellemelerinde [18], matematik alanında geometrik şekillerin modellemesinde [19], kimya alanında yumuşak robot üretiminde [20], uzay teknolojisinde ise uydu ve uzay araçlarının üretiminde [21] yaygın olarak kullanılmakta olan bir tekniktir. Origami robotlar 2 boyutlu düz bir platformlardan üretilmiş ve bu platformların kendi kendine katlanıp üç boyutlu yapıya dönüşmesiyle oluşan robotlardır. 3 boyutlu yapıların oluşabilmesi için platformların belirli bölgelerinde yumuşak eklemlerin bulunması gerekmektedir. Bu eklemler literatürdeki çalışmalarda menteşe olarak adlandırılmaktadır. 2 boyutlu levhalar sert yapıda olmasına rağmen bu menteşe bölgelerinden katlanarak origami robotları oluşturmaktadır [16]. İstenilen hareketi ve uygulamayı yapacak robotların kontrollü bir şekilde hareket edebilmesi için tasarım ve modelleme, üretim, hareket gibi birçok parametrenin belirlenmesi gerekmektedir.

2.1.1. Tasarım ve modelleme

Katlanma, origami robotların oluşması için en temel harekettir. Geleneksel kağıt katlama sanatına bakıldığında kare kağıttan başlayarak herhangi bir geometrik şekli oluşturacak bir katlamanın mümkün olabilmesi için çeşitli algoritmalar gerekmektedir [22]. Origami

tasarımındaki en önemli zorluk istenilen şekilde katlanacak platformların tasarımlarıdır. İstenilen özelliklere ve algoritmaya sahip platformların tasarımı genellikle bir bilgisayar uygulaması olan CAD programları ile yapılmaktadır. CAD, İngilizce ‘Computer Aided Design’ kelimesinden kısaltılmış bilgisayar destekli tasarım anlamına gelen uygulamalara verilen genel isimdir. CAD programı yardımıyla katlanacak platformun deseni, katlanacak bölgenin büyüklüğü ve katlanma bölgesinin genişliği değiştirilerek origamik robotların tasarımı oldukça kolay bir şekilde yapılmaktadır [23, 24].



Şekil 2.1. CAD programı ile tasarlanmış origami robot modelleri [25]

Modelleme işleminde algoritmalar değiştirilerek istenilen şekil elde edilebilir. Algoritmalar ile istenilen geometrideki bir yapının katlanması sağlanabilir. En yaygın olarak kullanılan desen kutu kıvrımıdır (Şekil 2.1.a). Bir kutu kıvrımlı desende, her karede bulunan köşeler dik üçgenler oluşturarak katlanır ve kutu formunu alır [26]. Hızlı ve basit katlanabilen bu yapılar özellikle uzay mühendisliği alanında sıkça tercih edilmektedir. Sonraki yıllarda Tolley ve arkadaşları Miura-ori modelini kullanarak uzay araçları için güneş paneli geliştirmişlerdir (Şekil 2.1.b). Şekil hafızalı bu kompozit uzayda tek bir levha olarak bırakılır

ve güneş ile belirlenmiş bölgelerden katlanarak güneş panelini oluşturur [27]. Sung ve arkadaşları hareketli böcek robotlar tasarlamış ve bu robotları çeşitli uygulamalarda kullanmıştır. Hareket kabiliyeti sağlamak amacıyla her bölgesi ayrı tasarlanmıştır (Şekil 2.1.c). Tasarımlarını böceklerden ilham alarak renklendirmiş (Vücut-sarı, bacaklar-yeşil, kontrol bölgeleri-mor) ve katlanmasını sağlamıştır (Şekil 2.1.d) [28]. Bir başka çalışmada ise Gollnick ve arkadaşları günümüzde birçok farklı platformda kullanılan su bombası adı verilen modeli geliştirmiştir (Şekil 2.1.e) [29]. Bu modelleme ile origamik tekerlek yapılmasına imkân sağlamış ve birçok alanda kullanılmıştır.

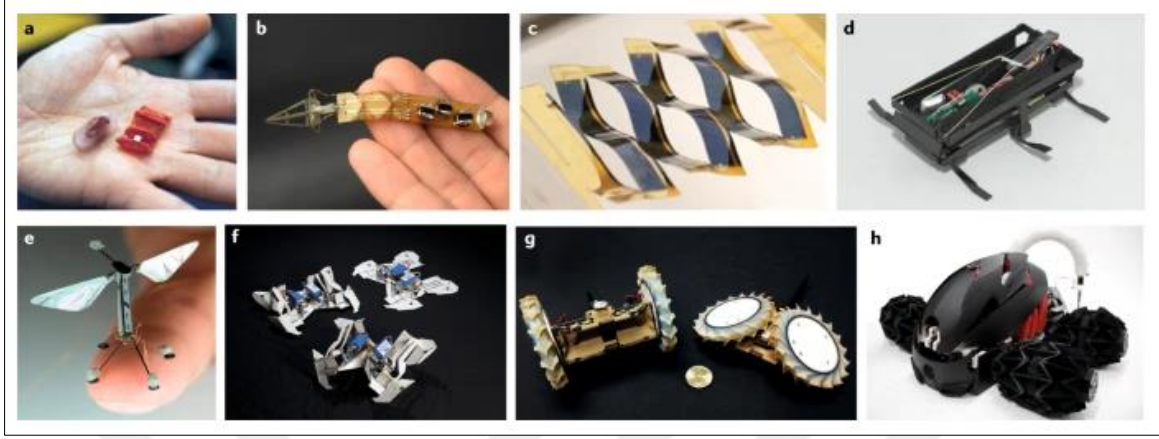
2.1.2. Origami robotların üretilmesi

Tasarımı ve modellemesi yapılmış origami robotların üretilmesinde temel olarak 3 boyutlu [30-32] ve 2 boyutlu [7] yazıcılar kullanılmaktadır. Bunların dışında 4 boyutlu [33, 34] baskı yöntemi de bulunmaktadır. 4 boyutlu baskı, 3 boyutlu yazıcıdan basılan bir robotun baskı sırasında yapısında meydana gelen değişikliklerle meydana gelmektedir. 3 boyutlu baskı sensörler, aktüatörler ve karmaşık robotik sistemlerin basılmasında kullanılırken. 4 boyutlu baskı, 3 boyutlu (3B) baskıya göre hafif ve ucuz kompozitlerin basılmasında tercih edilmektedir. Doku mühendisliği, hücre çalışmaları ve hidrojel baskılama çalışmalarında 4 boyutlu baskılama oldukça tercih edilen bir baskılama yöntemidir [35]. Bu iki yöntem her ne kadar çok iyi baskılama yöntemi olmasına rağmen origamik katlanan robotların üretilmesinde 2 boyutlu yazıcılarda oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. 2 boyutlu baskı ile hazırlanan platformlar bir dış uyarıcı ile origamik olarak hızlıca katlanabilmekte ve 3 boyutlu baskıya daha hızlı bir alternatif yöntem olarak önerilmektedir [7].

2.1.3. Origami robotların uygulama alanları

Geleneksel robotik sistemlere benzer şekilde origami robotlarının kontrolü de eklem yerlerinin belirli bir açıda katlanmasıyla gerçekleşir. Origami robotlar, katlanarak istenilen 3B yapılara ve mekanizmalara kolayca dönüşebildiği için, imalat araçları ve kolay üretim süreçleri kullanılarak farklı mühendislik alanlarında kullanılabilir. Dahası bu robotlar uzaya düz bir levha şeklinde taşınabilir ve gerektiğinde 3B şekillere dönüştürülebilir. Origami robotların bu özellikleri sayesinde uzaydan tıbbi cihazlara, mikro hava araçlarından eğitim alanına kadar birçok alandaki uygulamalar için ilgi çeken bileşenler haline gelmiştir.

Origami robotlar tamamen katlanmış yüzeylerden oluştuğu için çok düşük kütleye sahip olma eğilimindedirler ve nispeten yüksek mukavemete sahip olacak şekilde tasarlanabilirler.



Resim 2.1. Origami temelli robotların uygulamaları [25]

Uzay robotları

Taşınabilme kolaylığı, kolay kurulumu ve hafifliği dolayısıyla origami robotlar uzay araştırmaları için ideal robotik sistemler haline gelmiştir. Belirlenen menteşe bölgelerinden kolayca katlanabilmesi dolayısıyla güneş enerji panellerinde (Resim 2.1.c) ve keşif araçlarında kullanılmaktadır. ABD Ulusal Havacılık ve Uzay Dairesi (NASA) Mars'ta konuşlanacak santimetre ölçekli bir origami robot geliştirmiştir. PUFFER (Pop-Up Flat Folding Explorer Robot) adı verilen bu gezgin robot, Mars yüzeyine düz bir levha olarak bırakılarak belirlenen menteşe bölgelerinden katlanması sağlanacak ve keşif görevi yapacaktır (Resim 2.1.g) [25].

Tıbbi cihazlar

Origami robotları, genellikle insan vücudunda konuşlandırılacak karmaşık küçük ölçekli cihazlar gerektiren tıbbi cihaz uygulamaları için önerilmiştir. Örneğin, mide içinde robot olarak gönderilebilen origami hapları oluşturmak için kendi kendine katlanabilen sistemler tasarlanmıştır (Resim 2.1.a-b). Bu yenilebilir robotlar; yabancı cisimleri vücut dışarısına çıkarmak, yaraların kapanması sağlamak, ilaç taşınması sağlamak gibi birçok görevi üstlenebilir. Katlanmış şekli 1000 μm 'den küçük olan bu robotlar ilaç taşıma sistemlerinde kullanılmıştır. Başka bir çalışmada ise origami robotlar sayesinde tıkanmış bir damarın

açılması sağlanmıştır. Bu çalışma ile origami robotların ileride stentlerin yerini alabileceği belirtilmiştir [36].

İnsansız mikro hava araçları

Hareket ve uçuş yeteneğine sahip bir origami robot tasarlanmıştır. Ölçeklenebilirlik ve yüksek özgül mukavemet nedeniyle böcek ölçekli mikro insansız hava aracı özellikle arıların üstlendiği çiçeklerin çoğaltılması görevinde kullanılabilir. Kontrollü uçuş sağlanmış olsa da, faydalı süreli uçuşlar sağlamak için kullanılabileceği bildirilmiştir (Resim 2.1.e) [37].

Yumuşak robotik tekerlekler

Origamik robotlar, öngörülemeyen arazilerdeki uygulamalar için değişken çaplara sahip yumuşak tekerlekler olarak tasarlanabilir. 2016 yılında RoboSoft Grand Challenge'ı kazanan SNUMAX yumuşak robotun tekerlekleri origamik olarak katlanmıştır. Robotsoft tarafından düzenlenen yumuşak robotik araçlar yarışmasında pop-up Roverların tasarımlarında bu eşsiz origamik tekerlekler kullanılmıştır (Resim 2.1.h) [29].

Origamik dış iskeletler

Dış ortamlarda origamik olarak katlanıp örnek yakalayıp taşıyabilen robotların geliştirilmesine rağmen robotların doğal fiziksel yeteneklerini metamorfoz ile değiştirmek, mühendislerin uzun süredir devam eden bir hedefi olmuştur. Kendiliğinden katlanan origami yapılar dış iskeletler olarak kullanılmış ve robotların daha hızlı hareket etmesi, yuvarlanması, uçuşu veya süzülmesi için yeni yetenekler sağlamıştır. Bu çalışma, temel bir origami robot gövdesi ve vücudun alıp bırakabileceği ince ayarlı origami dış iskeletleri oluşturarak çok sayıda görev için daha basit robotlar yapmanın mümkün olduğunu göstermektedir (Resim 2.1.f) [38].

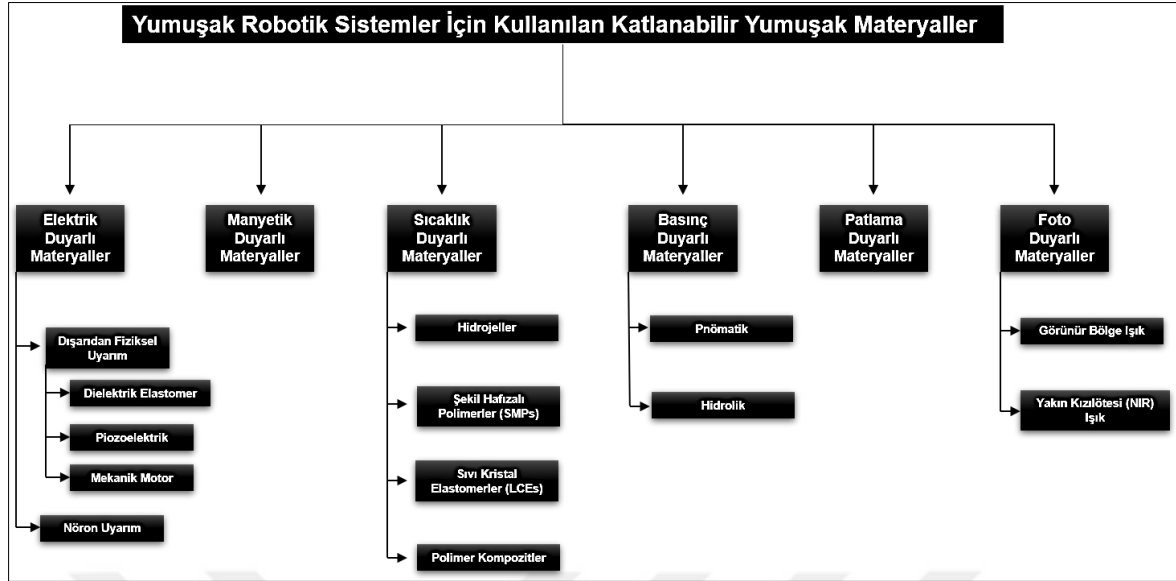
Oyuncak ve eğitim

Origami robotların hızlı ve kolay üretilmesi ayrıca origami katlanmanın çocuklar üzerinde ilgi çekmesi nedeniyle oyuncak ve eğitim alanında kullanılmasının önünü açmıştır. 'Chuck Hoberman's Sphere' ve 'BrainTwist' bulmacaları seri üretilen origami

oyuncaklarına örnektir. Dash Robotics Inc. şirketi tarafından üretilen başka bir oyuncakta ise elektromanyetik motorlar bir akıllı telefon uygulaması ile kontrol edilebilmektedir (Resim 2.1.d) [39].

2.2. Yumuşak Robotik Sistemler İçin Kullanılan Katlanabilir Yumuşak Materyaller

İstendiğinde harici bir uyarıcı ile 2 Boyutludan 3 Boyutlu normal yapıya dönüşme kabiliyetine sahip olan malzemeler, son yıllarda kompleks ve çok fonksiyonlu yapıların üretiminde yoğun çalışma alanlarından biri olmuştur. Yumuşak robotik sistemler diğer robotik sistemlerin aksine, mekanik olarak dirençli olurken kolayca deforme olabilirler, insanlara zarar vermeden dış ortama adapte olabilirler ve maliyeti diğer robotlara göre daha düşüktür [40]. Robotların dış çevre ile etkileşime girmesi ve görevlerini tamamlaması için bir dizi sensör ve aktüatörün eklenmesi gerekmektedir. Fakat yumuşak robotik sistemler herhangi bir ek parça gerektirmeden fotonlar, termal, manyetik ve elektrik alan gibi dış uyarıcılar ile kolayca harekete geçebildikleri için daha umut verici sistemlerdir. Bu tür malzemeler polimerler (elektroaktif ya da şekil hafızalı), kağıtlar, sıvılar, şekil bellekli alaşımlar (SMA), sıvı metaller ve hidrojeliler olabilir (Şekil 2.2) [41-44, 16, 45, 46]. Robotların uygulama alanlarına göre dış uyarıcılar değiştirilebilir. Örneğin; yakın kızılötesi ışık (NIR) spektrumu ile uyarılan yumuşak robotlar biyomedikal uygulamalar için, güneş ışığı ile uyarılan yumuşak robotik sistemler dış ortamlarda kullanılan doğadan ilham alan uygulamalar için uygundur.



Şekil 2.2. Yumuşak robotik sistemlerde kullanılan yumuşak materyaller

2.2.1. Elektrik duyarlı materyaller

Elektrik enerjisini mekanik enerjiye dönüştürebilen çok sayıda yumuşak, esnek ve gerilebilir malzeme bulunmaktadır. Bunların arasında sıvı metaller, şekil hafızalı alaşımlar ve karbon nanotüpler (CNT'ler) gibi malzemeler bulunmaktadır. Ayrıca bu sistemler geleneksel elektronik cihazlarla uyumlu olduğundan uzaktan kontrol edilebilen cihazlara kolayca entegre edilebilirler. Günümüzde bu materyaller yaygın olarak yapay kaslarda [47], mikro robotlarda [48, 49] ve mikroakışkan sistemlerde [50, 51] kullanılmaktadır.

Dielektrik elastomer aktüatörler (DEA)

Dielektrik elastomer aktüatörlerin (DEA) çalışması, sıkıştırılabilir bir membranın ayrı uçlarında bulunan potansiyel bir farka sahip iki esnek elektrot arasındaki Coulomb çekimine dayanmaktadır. DEA'lar oldukça esnektir ve yüksek enerji yoğunluğu göstermektedir. Oluşturduğu yüksek gerilim sayesinde yüksek algılama özelliği gösterirler. DEA'lar kolayca istiflenebilen, katlanabilen ve şişebilen yapıdadırlar. Bu özellikleri DEA'ların uygulama alanlarını arttırmaktadır [52, 48]. Örneğin; Jung ve ark. bir robot uzunluğu boyunca istiflenmiş milimetre boyutundaki yumuşak robotu halka şeklinde katlanmasını sağlamıştır [53]. Benzer başka bir teknik ile Shintake ve ark. çok amaçlı elektro-yapışkan tutucular üreterek örnek yakalama çalışması yapmıştır [54]. Bir başka çalışmada ise Ji ve ark.

çalışması için 450 V'tan az enerji gerektiren düşük voltajlı yüksek verimli polimer DEA oluşturmuş ve bu robotları otonom ve kablosuz olan 40 mm uzunluğundaki 3 ayaklı bir robotu sürmek için kullanmıştır. Robotun şekli böceğe benzediği için DEAnsect tasarımı adı verilmiştir. Üretilen bu robotlar, 780 mg elektronik parça ve 190 mg'lık bir polimer gövdeden oluşmasına rağmen kendi ağırlığının 15 katı kadar yükü taşıyabilmektedir [55]. Genel olarak DEA'lerin hareketleri; üzerine sensör, pil ve kontrol cihazı gibi entegre elektronikler yerleştirilerek dış ortama otonom bir şekilde yanıt vermesiyle sağlanmaktadır.

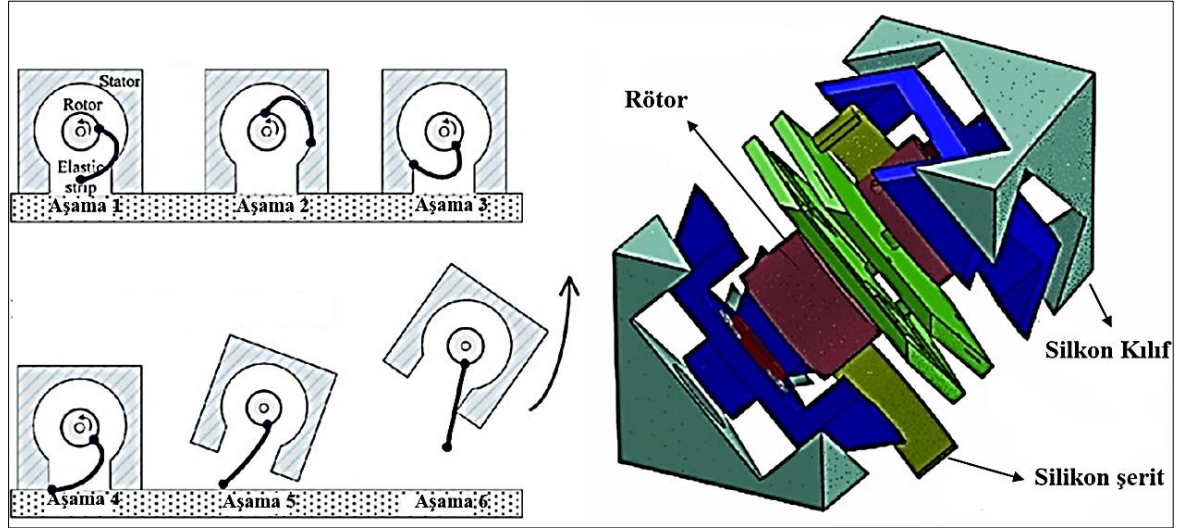
Piozoelektrik tabanlı aktüatörler

Piezoelektriklik, mekanik ve titreşim kuvvetlerinin uygulanmasıyla bir voltaj veya elektrik yükünün üretildiği ve tersine bir elektrik alanı uygulanırken robotların mekanik bir deformasyona uğrayarak hareket etmesine dayanır. Bugüne kadar yumuşak robotlarda gösterilen bu malzemeler için yüksek voltaj gerekmektedir. Bu nedenle pek tercih edilmemektedir. Wu ve ark. eğimli bir gövdesi ve bacakları olan 3 cm x 1,5 cm boyutlarında bir robot tasarlamıştır. İlk durumda -60 V uygulandığında gövde uzayıp ayakları yere yapışmakta, 20V luk elektrik alan uygulandığında ise ilk halini almaktadır. Bu çalışma ile yumuşak robotik sistemlerde elektrik alan ile katlanma kontrolü sağlanmıştır [56]. Ma ve ark. 80 mg ağırlığında ve 3 cm kanat açıklığına sahip robot kuşlar üretmiştir. Kanat açma kapama hareketi için dört adet iskeletten oluşan bu robotlarda pizoelektrik bimorflar kullanılmaktadır. Piozoelektrik uçuş kanatları farklı elektrik alanda aşağı ve yukarı hareket ederek robotun havalanmasını sağlamaktadır [37].

Servo motor aktüatörler

Servo motorlar, robot sistemlerinde kullanılan en yaygın motor türleridir. Özellikle oyuncak alanında uzaktan kumandalı araçlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Yumuşak robotik sistemlerin uzaktan kontrolü için kullanılabilirler. Fakat sert ve hacimli yapıda olmasından dolayı tüm sistemin yumuşaklığını ve esnekliğini sınırlamaktadır. Li ve ark. servo motor kullanarak zıplayabilen yumuşak robotik sistem tasarlamıştır. Sıçrama işlemi için servo motorun etrafı 200 GPa Young modülüne ve 400 MPa mukavemete sahip bir silikon ile sarılmıştır. 20 mm boyutunda ve 200 g ağırlığına sahip bu robotların kontrolü için 9V DC motoru olan bir servo motor kullanılmıştır. Küp şeklindeki robotların ortasındaki rotorün

hareketi ile r tordeki silikon zeminden gerilerek robotun zıplamasına neden olmuştur (Şekil 2.3) [57].



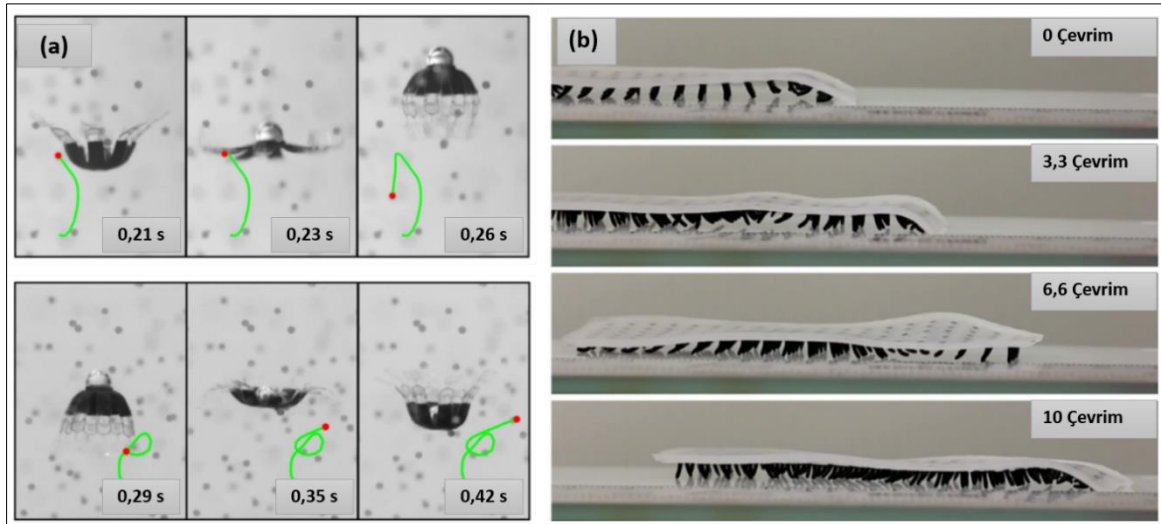
Şekil 2.3. Servo motorlu zıplayabilen yumuşak robot sistemi [57]

Nöron uyarımlı aktüatörler

Nöronlar hem elektriksel hem de kimyasal sinyallerle iletişim kurarlar. Bu sinyaller başka bir cihaz tarafından algılanabilir ve bir protezi hareket için kullanılabilir. Normal protezlerin genellikle metal alaşımlarından ve sert materyallerden oluşması kullanım zorluğu meydana getirmektedir. Bu yüzden son yıllarda nöron uyarımlı protez çalışmaları hız kazanmıştır. Bu amaçla D’anna ve ark. Sinir uçlarını kullanamayan bireyler için nöron uyarımlı yumuşak uzuvlar geliştirmiştir. Bu  alışma sonucu hazırlanan nöron uyarımlı yumuşak sistemler uzuv kaybı yaşayan hastalara takılarak sonuçlar gözlemlenmiştir. Klasik protezlere göre daha hızlı ve hafif olan bu protezler sayesinde hastanın daha rahat şekilde protezleri kullanabildiği rapor edilmiştir [58]. Bir başka çalışmada ise Thuruthel ve arkadaşları tarafından polimer protezler geliştirilmiştir. Hazırlanan silikon çözeltisi üç boyutlu yazıcıdan basılan kalıplara dökülmüş içerisindeki iletken karbon nano tüplerle elektriksel bağlantı sağlanmıştır. Kalıpların içerisine silikon borular yerleştirilmiş ve 10 Hz’lik bir sinyalde silikon borular şişerek silikon protez katlanmıştır [59] .

2.2.2. Manyetik duyarlı materyaller

Manyetik duyarlı materyaller, manyetik alan yönünü ve büyüklüğünü hızlı bir şekilde kontrol etmedeki kolaylık nedeniyle ilgi çekici materyallerdir. Polimerlere, jellere, kağıtlara ve sıvılara manyetik parça ya da dolgu maddeleri eklenerek manyetik alanda hareket edebilen yumuşak materyaller elde edilir. Bu manyetik yumuşak robotlar genellikle hızlı deformasyona uğraması sayesinde ilaç taşıma ve nesne manipülasyonu gibi farklı uygulamalarda kullanılmaktadır. Manyetik duyarlı materyaller, iç içe geçmiş helmholtz bobinlerinin oluşturduğu manyetik alan içerisinde sıvı ve kuru ortamda hareket ettirilebilirler [60]. Sitti ve ark. yaptıkları bir çalışmada dikdörtgen şeklinde ortalama çapı 5 μm olan sert manyetik neodimyum-demir-bor (NdFeB) mikropartikülleri ile manyetik özellik kazandırılmış silikon elastomerden (Ecoflex 00-10) levha şeklinde yumuşak robot üretmiştir. Bu yumuşak robotların farklı hareketleri yapması sağlanmış ve mide içerisinde kargo taşınması sağlanmıştır [61]. Aynı ekibin yaptığı başka bir çalışmada ise deniz anası benzeri bir yumuşak milirobotlar üretilmiştir. Bu robotlara yük taşıma, belirlenen bölgeyi kapatma ve hedef yakalama gibi görevler verilerek yüzme davranışları incelenmiştir [62]. Nelson ve ark. yaptıkları bir çalışmada üç boyutlu bir yazıcıda basılan kalıp içerisine manyetik parçacık içeren ecoflex kompozitleri dökerek kırkayaktan esinlenen yumuşak robotlar üretmiştir. Bu robotların farklı çalışmalarda kullanılabileceği belirtilmiştir [63].



Şekil 2.4. Manyetik duyarlı yumuşak materyal örnekleri [62, 63]

2.2.3. Sıcaklık duyarlı materyaller

Metal ve seramik gibi deforme olma kabiliyetleri kısıtlı sert malzemeler ile karşılaştırıldıklarında, yumuşak malzemeler sıcaklık ile kolay ve yüksek seviyede deformasyona uğrayabilirler. Bu özelliğinden dolayı sıcaklık duyarlı materyaller programlanabilir ve çoklu fonksiyona sahip malzemelerin üretiminde büyük yenilikler sağlamaktadırlar. Son zamanlarda, sıcaklıkla şekil değiştiren hidrojeller, şekil hafıza polimerler (SMP), sıvı kristal elastomerler ve dielektrik elastomerler yumuşak robotik, biomimetik makinalar, doku mühendisliği ve akıllı paketlenme gibi birçok ileri teknoloji uygulamada kendilerine yer bulabilmiştir [64].



Şekil 2.5. Katlanabilir yumuşak malzemeler ve kullanım alanları [64]

Hidrojeller

Hidrojeller, pH, sıcaklık ve iyonik güç gibi dış uyaranlara yanıt olarak şişebilir ya da büzülebilirler. Hidrojelin şişme oranı, çapraz bağlanan polimerin ağının yoğunluğuyla bağlantılıdır. Hidrojellerin katlanması için kullanılan en yaygın dış uyarıcı sıcaklıktır.

Örneğin sıcaklık duyarlı olan poli(N-isopropil akrilamid) (PNIPAAm) gibi polimerler düşük kritik sıcaklığına yakın sıcaklıkta büyük hacim değişikliğine uğrar [65].

Hidrojeller tipik olarak izotropiktir. Bu nedenle şişme ve büzülme her yerinde homojen bir şekilde gerçekleşirken, katlanma işleminin gerçekleşmesi için homojen olmayan bir deformasyon gerekmektedir. Hidrojellerin katlanma kontrolünün sağlanması için en çok kullanılan metod iki tabakalı ya da üç tabakalı hidrojellerin üretilmesidir. Örneğin; Duan ve ark. zıt yüklü bir iki tabakalı selüloz / karboksimetilselüloz hidrojelleri üretmiştir. Tuz veya asit çözeltilerindeki iki katman arasındaki şişme oranı farklılıklarından dolayı bir "S" şekli ve bir sarmal büküm oluşturarak katlanma kontrolünü sağlamıştır [66]. Başka bir çalışmada ise Stoychev ve arkadaşları, PNIPAAm ve poli (metil metakrilat) (PMMA) polimerlerinden yapılmış iki katmanlı bir hidrojel üzerinde delikler açmış ve delik konumunu değiştirerek sıcaklık ile katlanma şeklini ve hızını kontrol etmiştir [67].

Bir diğer çalışma Sitti grubu farklı molekül ağırlıklarına sahip poli(etilen glikol) diakrilat hidrojelleri kullanarak ürettikleri filmlerin farklı şişme davranışlarından yararlanarak 2-boyutlu düz filmlerin 3-boyutlu tüp şeklinde katlanabileceğini rapor etmiş ve aynı çalışmada ürettikleri malzemeleri hücre enkapsilasyonunda başarılı bir biçimde kullanmışlardır [68]. Literatürde bu kapsamda farklı doğal ve sentetik polimerik yapıların beraber kullanılması ile üretilen çok sayıda kendi kendine katlanma özelliğine sahip yapı mevcuttur [69].

Şekil hafızalı polimerler (SMPs)

SMP yapılar ise faz geçiş sıcaklıkları üzerinde ısıtıldıklarında önceden belirlenen şekillerde yapılarını geçici şekilde değiştiren ve tekrar eski hallerine dönebilen yapılardır [70]. SMP'ler, ısı, ışık, elektrik alanı veya çözücü gibi harici bir uyarana maruz kaldıklarında geçici şekilleri ezberleyebilir ve kalıcı şekillerine geri dönebilirler. Kimyasal bileşimi veya moleküler mimariyi ayarlayarak, SMP'lerin birden çok veya çok geniş faz geçiş sıcaklıklarına sahip olması sağlanabilir. Bir çalışmada, iki yakın camsı geçiş sıcaklığına (T_g) sahip tri metilolpropan tris (3-merkaptopropionat) (TMPTMP)-trimetilolpropan triakrilat (TMPTA) ve pentaeritritol tetrakis (3-merkaptasetat) (PETMA)-divinil sülfon (DVS) polimerleri üretilerek bu iki farklı polimer ağı birleştirilmiştir. Bu şekil hafızalı polimerlerin biyomedikal malzemeler ve kompozitler gibi alanlarda uygulamalarda kullanılabileceği belirtilmiştir [71].

Sıvı kristal elastomerler (LCE)

LCE'ler, özünde anizotropik sıvı kristalin (LC) moleküllerden oluşan polimer ağlarıdır. Bir amin zinciri genişletici ile diakrilat bazlı reaktif mezojen monomerlerden ve ditiol oligomerlerinin radikal polimerizasyon yoluyla sentezlenebilirler. Sıvı kristalin yapısındaki elastomerler, faz geçiş sıcaklığının (TNI) üzerinde polimer zincirleri küresel konformasyonu benimseyerek iç içe geçerek yuvarlanır. Soğutulunca polimer zincirleri uzun ve düz hizalı yapısına döner. Faz geçişi ışıkla, elektrik alanla ya da manyetik alanla sağlanabilir. Sıvı kristal elastomerlerin şekil hafızalı polimerler ve hidrojellerden en önemli farklı yüksek mekanik dayanımları ve hızlı tepki süreleridir [72].

Xia ve arkadaşları, LC moleküllerinin hizalanmasını sağlayan mikro kanallar üretmek için yukarıdan aşağıya litografik teknikler kullanmıştır. Ardından bu tekniklerle farklı geometrideki yapıları oluşturmak için çapraz bağlanan tiyol-akrilat LCE filmlerinin sıcaklık ile origamik ve krigamik olarak katlanabildiğini göstermiştir [73, 74].

Son yıllarda LCE üretimi için 3 boyutlu baskı teknikleri kullanılmaya başlanmıştır. 3 boyutlu baskı ile filamentleri kontrolü ile LCE filmlerine desen verilmesi kolaylaşmıştır. Ardından ısıtılan LCE filmler filament ile desenlenen eksenler boyunca sıcaklık ile büzülmüştür [75, 76]. Bir başka çalışmada ise n-bütilamin oligomerine mürekkep eklenerek 3 boyutlu yazıcıda basılmıştır. Mürekkep miktarları değiştirilerek konik ve sarmal yapılar elde edilerek sıcaklık ile sıralı katlanma sağlanmıştır [77].

Polimer kompozitler

Dış uyaranlara cevap vermeyen polimerin katlanmasını sağlamak amacıyla nano yapıları dolgular eklenerek polimer kompozitler üretilir. Karbon nanotüpler (CNT) ve karbon nanolifler (CNF) kompozit polimerlerin üretiminde kullanılan en yaygın yapılardır. Bu nanoyapılar yardımıyla polimerlerin mekanik dayanımı, kimyasal kararlılıkları, elektriksel ve termal dayanımı olağanüstü derecede artmaktadır. Deng ve ark. Poliimid yapısına karbon nanotüpleri ekleyerek polimer kompoziti oluşturmuştur. Poliimid substratın uzunlamasına yönüne dikey olarak hizalandığında, alttan IR ışık verildiğinde ışığa doğru hareket ederken, paralel olarak hizalandığında, kompozit film dikey olarak hizalanmış CNT'lere kıyasla ters yönde hareket etmiştir [78].

Bir başka çalışmada ise Kim ve ark. düşük yoğunluklu polietilen film ve poli vinil klorür arasına gümüş nanofiberleri ekleyerek polimer kompoziti üretmiştir. Hazırlanan kompozit ile çiçek yapısı oluşturulmuştur. Isıtıldığında kırmızı renk alarak çiçek açılmış ve soğutulduğunda siyah renk alarak çiçek kapanmıştır. Gümüş nanolifler (AgNWs) düşük yoğunluklu polietilen film (LDPE) ve polivinilklorür (PVC) film arasındaki termal genişleme sağlanmıştır. Bu robotlara termokromik pigment eklenerek katlanma ve açılma anındaki renk değişimleri de gözlemlenmiştir [79].

2.2.4. Basınç duyarlı materyaller

Basınçla uyarılan yumuşak aktüatörler uyumlu mekanizmalar olarak sınıflandırılır. Uyumlu mekanizmalar verimli aktüasyon sağlamak için sertlik özelliklerinin dış mekâna uygun olarak ayarlanması ve istenen deformasyonların gerçekleşmesi için bir dış basınç gerekmektedir [80]. Basınç duyarlı aktüatörler hafif olma potansiyeline sahip yüksek kuvvetler üretebilseler de genellikle oldukça büyük boyutlu, harici ve sert bir pompaya bağlanmaları gerekir. Temel olarak pnömatik ve hidrolik olmak üzere iki temel basınç duyarlı yumuşak materyal bulunmaktadır [81].

Pnömatik materyaller

Yaygın olarak pnömatik silindir, hava silindiri veya hava aktüatörleri olarak da adlandırılan pnömatik aktüatörler, enerjiyi basınçlı gaz veya hava kullanarak doğrusal veya dönme hareketine dönüştürürler. Dolan ve ark. vücut içine eklenebilir pnömatik bir rezervuar geliştirmiştir. Bu yumuşak materyalin bir kısmı hedef bölgesinde bırakılmış diğer kısmı ise deri altına yerleştirilmiştir. Deri altında kalan kısmı pompa görevi görmüş ve şırınga yardımıyla hava verip çekilerek hareketi sağlanmıştır. Bu rezervuar ile doku içerisinde hücre aktivitesini ve fibrotik yanıtın başlamasını sağlayabilir. Su ve arkadaşları, büyük bükme açıları ve büyük kuvvetler elde etmek için gerekli olan aktüasyon sırasında yüksek hava basınçlarına dayanabilen hava geçirmez bir yumuşak pnömatik sistem geliştirmiştir. Bunun için iki esnek ecoflex tabakanın arasına ortasında çelik tel geçen polietilen ağ eklenmiştir. Yılan şeklinde üretilen bu robotun menteşe bölgelerine pnömatik kontrol bölgeler eklenerek hareketi sağlanmıştır [82].

Hidrolik materyaller

Hidrolik hareket, katlanması istenilen bölgelere sıvı pompalanmasıyla sağlanır. Hidrolik olarak uyarılmış yumuşak robotların çoğu, hareket için yeterli sıkıştırma kuvveti sağlamak için sert ve güçlü kontrol sistemlerine bağlanması gerektiğinden kullanılması zor materyallerdir [83]. Katzschmann ve ark. balık şeklinde yumuşak robotik sistem tasarlamıştır. Balığın yüzgeç ve kuyruk kısmına hidrolik sistem eklenmiştir. Yüzgeçten içerisine aldığı suyu kuyruk kısmına ileterek suyun dışarı atması sağlanmıştır. Suyun oluşturduğu basınç sistem ile balığın su altı hareketi sağlanmıştır [84].

2.2.5. Patlama duyarlı materyaller

Yumuşak robotik sistemler için kullanılan başka bir yaklaşım ise patlama duyarlı materyallerin kullanılmasıdır. Patlama duyarlı materyaller, genellikle hidrokarbonlar ve oksijen gazı bulunan bir robottan oluşmaktadır. Bu robotların içerisinde bulunan bir elektrik devresi ile kıvılcım oluşturulur ve bu kıvılcım sayesinde patlama meydana gelir. Bu patlama ile yumuşak robotlar sıçrama hareketi yapabilmektedir. Bu yaklaşımın en büyük dezavantajı patlama yönünün ve zıplama mesafesinin sürekli değişmesidir [85]. Bu kısıtlamayı aşmak için Leopfe ve ark. 2,1 kg ağırlığında azot oksit-propan/bütan gaz karışımları içeren robotlar tasarlanmış, patlama ile bu robotların kendi boyutunun 7,5 katına kadar zıplaması sağlanmıştır [86]. Bir başka çalışmada ise Barlett ve ark. üç boyutlu yazıcı ile içerisinde bütan ve oksijen gazı bulunan bir yumuşak robot sistemi tasarlanmıştır. Bu robotlara 3 adet pnömatik ayak eklenerek patlama ile belirlenen ayak doğrultusunda zıplama hareketi yapması sağlanmış ve böylelikle robotların zıplama yönü kontrol edilmiştir [87].

2.2.6. Foto duyarlı materyaller

Foto duyarlı materyaller, kablosuz olmaları ve küçük boyutlarda bile kontrolün kolay olması nedeniyle yumuşak robotik sistemlerde en çok tercih edilen materyallerinden biridir. Foto duyarlı yumuşak robotik materyaller genellikle hidrojellerden ve ön gerilmiş polimerlerden hazırlanmaktadır [88, 89]. Foto duyarlı materyaller, yakın IR (NIR) duyarlı ve görünür ışık duyarlı olmak üzere 2 çeşittir.

Yakın kızılötesi ışık (NIR) duyarlı materyaller

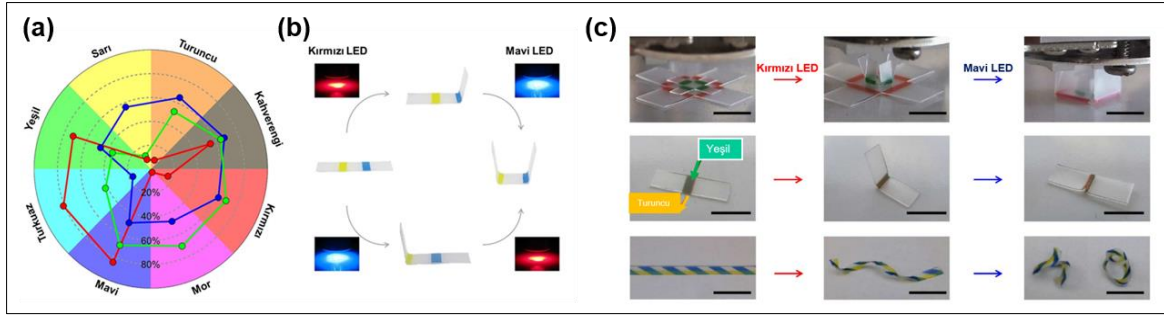
Son birkaç yılda NIR ışığına duyarlı yumuşak robotik sistemler, biyouyumlu olmaları ve kablosuz kolay bir şekilde hareket edebildikleri için biyomalzeme olarak büyük ilgi görmüştür. IR duyarlı yumuşak robotik sistemler genellikle ışığı absorplayan mürekkep, karbonnanotüpler (CNT), metal nanopartiküller ve grafen gibi ek malzemelerin eklenmesiyle oluşturulmaktadır [90-92]. Bu ajanlar NIR ışığını emer ve foton enerjisini termal enerjiye dönüştürür böylelikle faz geçişi, şişme veya termal genleşme gibi özelliklerinin değişmesiyle sonuçlanır. Bu sistemlerin dezavantajı ise fototermal reaktiflerin az olması hareket hızını yavaşlatırken, reaktiflerin fazla olması durumunda mekanik dayanımın bozulabilir [93]. Huang ve ark. jelatin ve poliakrilamid temelli hidrojellere grafen oksit ekleyerek IR ışıkta ilk şekline dönebilen şekil hafızalı polimerler hazırlamıştır. 20 °C’de kıvrılan bu hidrojeller IR ışık ile 80 °C’ ye kadar ısınmakta ve ilk şekline geri dönmektedir [94]. Bir başka çalışmada ise Peng ve ark. poli(N-izopropilakrilamid) (PNIPAM) ile grafen oksit (GO) içeren IR ışıkla hareket edebilen yumuşak sistemler elde edilmiştir. Bu sistemler ile insan ve yaprak hareketleri taklit edilmiştir [95]. Zhou ve ark. aynı yöntemle hazırladıkları PNIPA/GO hidrojeller ile spinleme yöntemi ile hidrojel mikrofiberleri IR ışık ile kontrol edilmiştir [96].

Dickey ve ark. öngerilmiş polistiren tabakalarının ışık Emilimi ile kendiliğinden katlanması sağlanmıştır. Polistiren levhalar siyah mürekkep ile desenlenmiştir. Polimer levhanın her iki tarafında bulunan siyah mürekkep, ışığın lokalize Emilimini sağlayarak altındaki polimerin camsı geçiş sıcaklığı olan 102 °C üzerine kadar ısınmasını sağlar. Böylelikle menteşe adı verilen bölgelerde gevşeme ve büzülme meydana gelerek katlanır. Bu çalışma ile basit bir mürekkep baskılama yöntemiyle hızlı şekilde üretilen öngerilmiş polistiren levhaların, optik, mekanik ve geometrik robotlar için uygun materyal olduğu belirtilmiştir. Bir başka çalışmada ise Lee ve ark. öngerilmiş polimer levhaların IR ışık altında katlanmasını kontrol etmiştir. Bu çalışmada, menteşe kalınlıkları ve IR ışık kaynağının hareketi ile istenilen geometrideki yapılar elde edilmiştir. Polistirenin, yumuşak origami robot üretiminde uygun materyal olduğu belirtilmiştir [7].

Görünür ışık duyarlı materyaller

Doğal ortamda güneş ışığı ile uyarma oldukça ilgi çekici bir yaklaşımdır. Güneş ışığı ile uyarma yeteneği, fazla enerji tüketimi olmadan doğada çalışabilen robotların geliştirilmesini sağlar. Günümüzde görünür ışık duyarlı yumuşak sistemlerin çoğunluğunu karbon bazlı malzemeler içeren polimerler oluşturmaktadır. Görünür ışık duyarlı materyallerin en büyük dezavantajı ise kesintisiz hareketin olmamasıdır. Dong ve ark. bu zorluğu yenmek için nanokristal bazlı metal polimerler hazırlamış ve bu polimerlere kelebek şekli vermiştir. Güneş enerjisini mekanik enerjiye çevirmesiyle oluşan termal genleşme ile kelebek robotun kanatları katlanmaktadır. Ardından güneş ışığı gölgelenmiş ve kelebek robotun kanatlarını açması sağlanmıştır [97].

Liu ve ark. ise başka bir çalışmada ise öngerilmiş polistiren levhaların farklı renkli ışık altında kendi kendine katlanmasını sağlamıştır. Ayrıca bu çalışma ile kırmızı, yeşil ve mavi renkli LED ışıklar yardımıyla sıralı katlama çalışmaları yapılmış ve renkli mürekkeplerin katlanmaya etkisi incelenmiştir (Şekil 1.6). Sekiz farklı mürekkep rengi ve üç farklı LED ışık kaynağı kullanılarak polistiren levhaların katlanması incelenmiştir. İç çizgilerin LED ışık rengini, dış katmanların ise menteşe rengini gösterdiği bir absorpsiyon tablosu oluşturulmuştur (Şekil 1.6.a). Ardından sarı ve mavi menteşeli levha basılmış ve mavi LED ışıkta sarı menteşenin, kırmızı LED ışıkta mavi menteşenin katlanması sağlanmıştır (Şekil 1.6.b). Elde edilen veriler ile sıralı katlama çalışmaları gerçekleştirmiştir (Şekil 1.6.c). Liu ve ark. bu çalışma ile öngerilmiş polistiren levhalar ile katlanma kontrolü sağlanmıştır. Bu ışık duyarlı malzemelerin yumuşak robotik sistemler için ilgi çekici bir materyal oldukları belirtilmiştir [11].



Şekil 2.6. Görünür ışık duyarlı öngerilmiş polistiren levhalarda ışık kaynağının ve mürekkep renginin katlanmaya etkisi [11] (a) İç çizgilerin LED ışık rengini, dış katmanların ise menteşe rengi şeklinde gösterilen absorpsiyon tablosu (b) Sarı ve mavi menteşeli bölgelerin kırmızı ve mavi LED ışıklar ile sıralı katlanması (c) Karmaşık geometrideki yapıların Mavi ve Kırmızı LED ışık altında sıralı katlanma çalışmaları

2.3. Yüzey Güçlendirilmiş Raman Spektroskopisi (SERS)

Moleküllerin düşük derişimde seçici olarak belirlenmesi sadece temel bilimlerde değil aynı zamanda sağlık, gıda, çevre hatta ulusal güvenlik gibi pek çok alanda üzerinde yoğunluk ile çalışılan alanlardan birisidir [1]. Bu amaçla optik, elektronik ve mekaniğe dayalı farklı yaklaşımlar kullanılsa da moleküler yapı hakkında benzersiz bilgiler sağlayan Raman spektroskopisi üstün özelliklerinden dolayı büyük ilgi görmüştür [98]. Raman spektroskopisi esasen titreşim temelli bir tekniktir ve ışık saçılmasına dayanır. Işık ve madde arasındaki etkileşimler sonucu ortaya çıkan saçılmanın çoğu (>% 99.999) elastik bir saçılma olan Rayleigh saçılmasıdır ve çok küçük bir kısmı (<% 0.001) esnek olmayan olarak Raman saçılmasına uğrar [2]. Raman saçılması, maddenin kimyasal yapısına ve moleküler polaritesine bağlı olarak molekülün parmak izi titreşim spektrumunun elde edilmesini sağlar. Raman spektroskopisi bu kadar önemli bilgiler sağlamasına rağmen, düşük kesit alanı ($\sim 10^{-29}$ - 10^{-30} cm² / molekül) nedeniyle 1970'lerin sonlarına kadar pek kullanılmamıştır. 1974'te Feichmann ve ark. Beklenmedik bir şekilde, pürüzlü bir gümüş yüzey üzerine adsorbe edilmiş piridin moleküllerinden çok yoğun Raman sinyalleri elde etmeyi başarmıştır [3]. Kendileri Raman sinyalindeki bu artışı pürüzlülük nedeni ile fazla miktarda molekülün yüzeyler üzerine bağlanması ile açıklamalarına rağmen temel Raman sinyal güçlendirmenin arkasında yatan unsurlar 1977 yılında Jeanmaire, Van Duyne, Albercht ve Creighton tarafından bağımsız olarak gerçekleştirilen çalışmalar ile gün yüzüne çıkmıştır [4, 3, 5]. Çalışmalarının bir sonucu olarak, Yüzey-geliştirilmiş Raman spektroskopisi (SERS) araştırması başlamıştır. Raman sinyal güçlendirme mekanizmasının kesin nedeni

bilinmemekle birlikte günümüzde yoğunluk ile birlikte iki temel teori kabul edilmektedir [2]. Bunlar Kimyasal güçlendirme mekanizması (CE) ve elektromanyetik güçlendirme (EM) mekanizmalarıdır. Bu mekanizmalar arasında Raman sinyal güçlendirmeye ana katkıda bulunan mekanizma EM mekanizmasıdır. EM mekanizması kısaca, bir SERS aktif platformunda plazmonik malzemelerin lokalize yüzey plazmon rezonanslarını uyatarak elektrik alanını artırmaya dayanır. Bununla birlikte, gelişmiş Raman saçılımı elde edilmesindeki ön koşul, plazmon salınımlarının SERS aktif yüzeyine dik bir yönde meydana gelmesidir. Paralel salınım durumunda, sadece soğurma gerçekleşecek ve saçılma olmayacaktır. Bu nedenle uygun bir pürüzlülük SERS kabiliyeti için büyük önem taşımaktadır.

EM teorisi Raman saçılmasındaki güçlendirmenin temelleri noktasında bizlere önemli bilgiler sağlamasına rağmen, malesef ki gözlemlenen sinyal güçlendirmeleri tamamen açıklayamamaktadır. Bu noktada, başka bir teori olan kimyasal güçlendirme (CE) mekanizması bize yardımcı olabilir. CE mekanizması, Raman aktif platformu ile bu platforma kimyasal olarak bağlı (adsorbe edilmiş) analit molekülü arasında oluşan çoklu yük transfer durumlarını içerir. Yük transfer durumlarının oluşumu, analit molekülünün enerji seviyelerine ve Raman aktif platformuna bağlıdır. Bu nedenle, etkili Raman sinyal geliştirmesini sağlayabilen platformların seçimi / üretimi SERS için çok kritiktir. CE teorisi temelde bu mekanizma ile en yüksek $\sim 10^3$ seviyesini öngörse de son 3 yılda yapılan araştırmalar, plazmonik tabanlı (EM tabanlı) SERS platformlarına yakın büyütmelemlerin bu mekanizma ile mümkün olduğunu göstermektedir [2]. Kimyasal güçlendirme mekanizması hususunun tam olarak anlaşılması ve güncel SERS alanına uygulanması noktasında araştırmalar yoğun bir biçimde devam ederken elektromanyetik güçlendirme mekanizmasının manipülasyonu da aynı zamanda büyük bir yoğunluk ile çalışılmaktadır.

EM mekanizmasının temeli gelen elektromanyetik alan ile bir metal yüzeyindeki yüzey plazmon rezonansın etkileşmesine dayanmaktadır. Bu etkileşmenin yani EM alanın maksimum düzeyde arttığı alana “sıcak nokta” denilmektedir. Sıcak noktaların çokluğu SERS güçlendirmesinin çok daha yüksek seviyelerde arttırılmasını sağlamaktadır. Ancak sıcak nokta oluşumunda ana unsur plazmonik özelliğe sahip yapılar arasındaki nanoboşluk mesafesinin kontrolünü gerektirmektedir [99]. Sıcak nokta oluşumunu kontrol eden yaklaşımları içeren mühendislik alanına ‘Plazmonik Mühendislik’ adı verilmektedir [100, 99].



3. GEREÇ VE YÖNTEMLER

3.1. Gereçler

3.1.1. Kimyasal malzemeler

Bu çalışmada kullanılan kimyasallar aşağıda belirtilmiştir.

- Altın (III) klorür trihidrat
- Tri-sodyum sitrat dihidrat
- Metilen mavisi dihidrat
- Dopamin hidroklorür
- Grafix öngerilmiş polistiren (PS) levha 0,27 mm kalınlığında

Grafix levha üretici firmadan satın alındı diğer kimyasallar ise Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA) firmasından temin edildi ve alındığı hali ile kullanıldı.

3.1.2. Kullanılan cihazlar

- Polimer levhaların üretilmesi için Hp Color LaserJet Enterprise M553dn lazer yazıcı cihazı kullanılmıştır.



Resim 3.1. Hp Color LaserJet Enterprise M553dn lazer yazıcı cihazı

- UV-vis spektrumların alınması için Shimadzu UV-vis-near-IR spektrofotometresi kullanılmıştır.



Resim 3.2. Shimadzu Uv-vis-near-IR spektrofotometre cihazı

- SERS çalışmaları için alınan Raman spektrumları, Delta Nu Raman Mikroskobu (785 nm) kullanılarak alınmıştır.



Resim 3.3. Delta Nu raman mikroskobu

- Mapping çalışmaları için alınan Raman spektrumları, JASCO NRS-4500 Konfokal Raman Mikroskobu kullanılarak alınmıştır.



Resim 3.4. JASCO NRS-4500 Konfokal raman mikroskobu

- Deney görüntülerinin kaydedilmesi için Canon EOS 650D mikro ve makro lensli kamera kullanılmıştır.



Resim 3.5. Canon EOS 650D Dijital SLR kamera

Deneylerde ışık kaynağı olarak 50 watt kırmızı (630 nm), mavi (470 nm), yeşil (530 nm) LED'ler ve ayrıca PHILIPS marka 250 watt IR lamba kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

3.2.1. Platformların hazırlanması

Şeffaf ön gerilmiş polistiren levhalar (Grafix) başlangıç materyalı olarak seçilmiştir. Bütün polistiren platformlar Gazi Üniversitesi tarafından lisanslanan AutoCAD programı ile tasarlanmıştır. Tasarlanan platformlar Hp Color Laserjet M553 lazer yazıcı kullanılarak basılmıştır. Basılmış platformlar mengene ve cetvel ile sabitlenerek neşter yardımıyla kesilmiştir. Katlama çalışmaları için 50 watt kırmızı (630 nm), mavi (470 nm), yeşil (530 nm) LED'ler ve IR lamba kullanılmıştır. 50 watt gücündeki LED'ler polimer platformların 3 cm uzağına, IR lamba ise yüksek enerjili olduğundan ve robotik hareketlerin görüntülenme kolaylığı sağlaması açısından 8-10 cm uzağa yerleştirilmiştir. Bütün katlamalar ve robotik çalışmalar Canon EOS 650D SLR dijital kamerası ile kayıt altına alınmıştır. Katlanma açıları ise açık erişim bir ürün olan IMAGEJ programı ile hesaplanmıştır.

3.2.2. Platformların modifiye edilmesi

Uygun ışık mesafesi, katlanma açısı ve menteşe genişliği belirlenen 2,3 ve 4 kollu polistiren levhalar hazırlanmıştır. Hazırlanan levhalara plazmonik özellik kazandırılması hedeflenmiştir. Levhalar ilk olarak 10 mM pH 8,5 tris tamponunda hazırlanmış dopamin hidroklorür çözeltisi (2 mg/mL) içeren çözelti içerisinde 3 saat bekletilmiştir. 3 saat sonrasında su ile yıkanan polidopamin (PDOP) kaplı polimer levhalar Azot (N_2) gazı geçirilerek kurutulmuştur. Plazmonik özelliklik kazanması için kurutulan polidopamin kaplı polimerler ~18-20 nm altın nanopartikül ile kaplanmıştır. Bu kapsamda, öncelikle kullanılacak bütün cam malzemeler kral suyu ile (3:1 HCl/HNO₃, v/v) 30 dakika boyunca yıkanmış ve takiben saf su ile temizlenmiştir. 100 mL'lik temiz bir beher içerisine 49 mL ultra saf su eklenerek manyetik karıştırıcı üzerinde yerleştirilmiş ve içerisine 1 mL 12,7 mM kloroaurik asit çözeltisi ilave edilerek kaynayınca kadar beklenmiştir. Kaynamaya başlayan çözelti üzerine 38,8 mM trisodyum sitrat (TSC) çözeltisinden 0,94 mL ilave edilmiştir. TSC ilavesi ile çözeltinin rengi önce mavileşmiş ve 2-3 dakika içinde kırmızıya dönüşmüştür. Kırmızıya dönen çözelti 5 dakika daha kaynatılmış ve sonra karıştırma sürerken oda sıcaklığına soğutulmuştur. Hazırlanan çözeltide altın nanoparçacıklar ~18-20 nm çapında ve monodispers bir dağılıma sahiptir. Çözeltiler 10 dakika 10000 rpm hızda santrifüj edilerek saflaştırılmış ve üretilen nanopartiküllerin karakterizasyonu UV-vis

spektrometre ve taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir. Polidopamin kaplı platformlar, karakterizasyonu gerçekleştirilen altın çözeltileri içerisine yerleştirilerek farklı sürelerde (3-24 saat) modifiye edilmiştir.

3.2.3. SERS çalışmaları

Bütün Raman çalışmaları 785 nm lazerli Delta Nu Raman Mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın tamamı x20 mikroskop, 3 µm lazer spotu, 150 mW lazer gücü ile 200 ve 2000 cm⁻¹ aralığında yapılmıştır. Platformların SERS güçlendirmesi performanslarının incelenmesi için hedef analit molekül olarak metilen mavisi seçilmiştir. Bunun için platformların uç kısımlarına 5,0 µL, 10⁻³ M suda çözünmüş metilen mavisi çözeltisi damlatılmıştır. Robotik çalışmalarda ise hedef parça 10⁻³ M sulu metilen mavisi çözeltisi içerisine daldırıldıktan sonra kullanılmıştır. Raman spektrumları her örnekten en az 10 spektrum olacak şekilde alınmıştır.

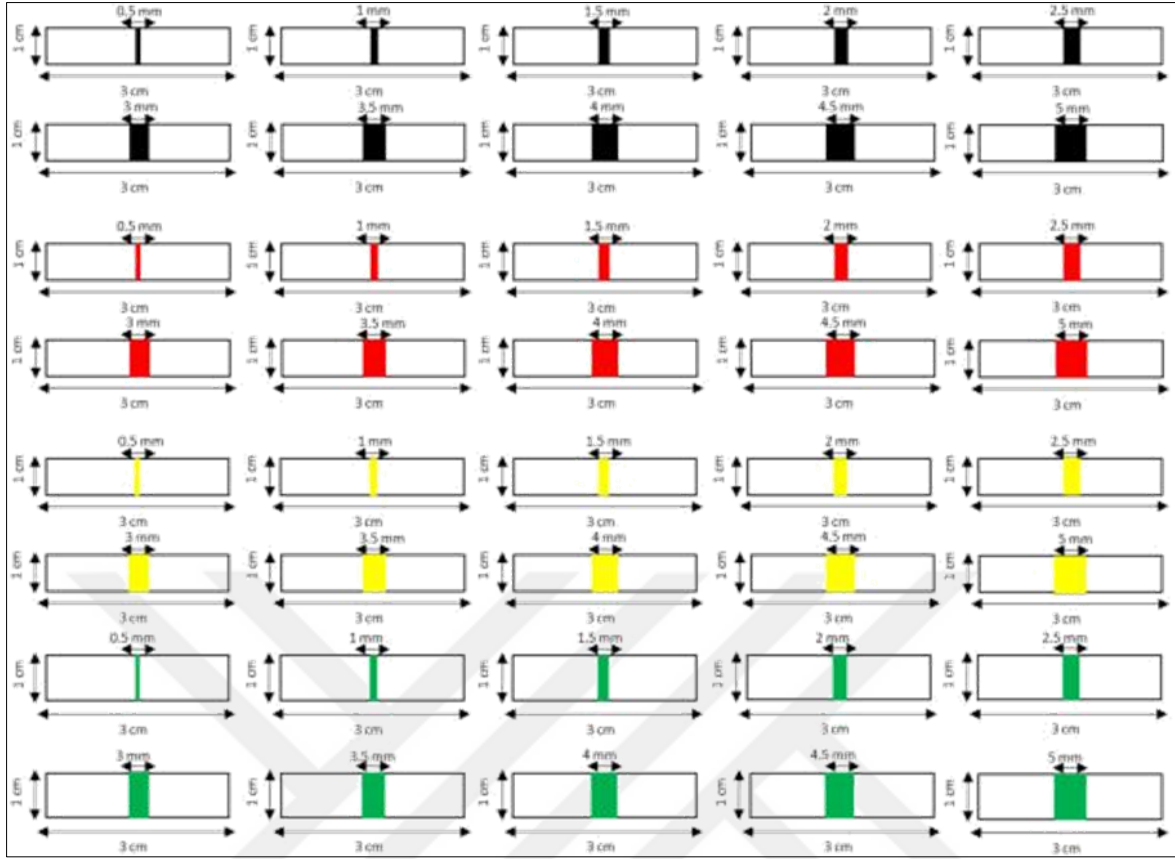


4. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME

4.1. Katlanma Açılarının Belirlenmesi

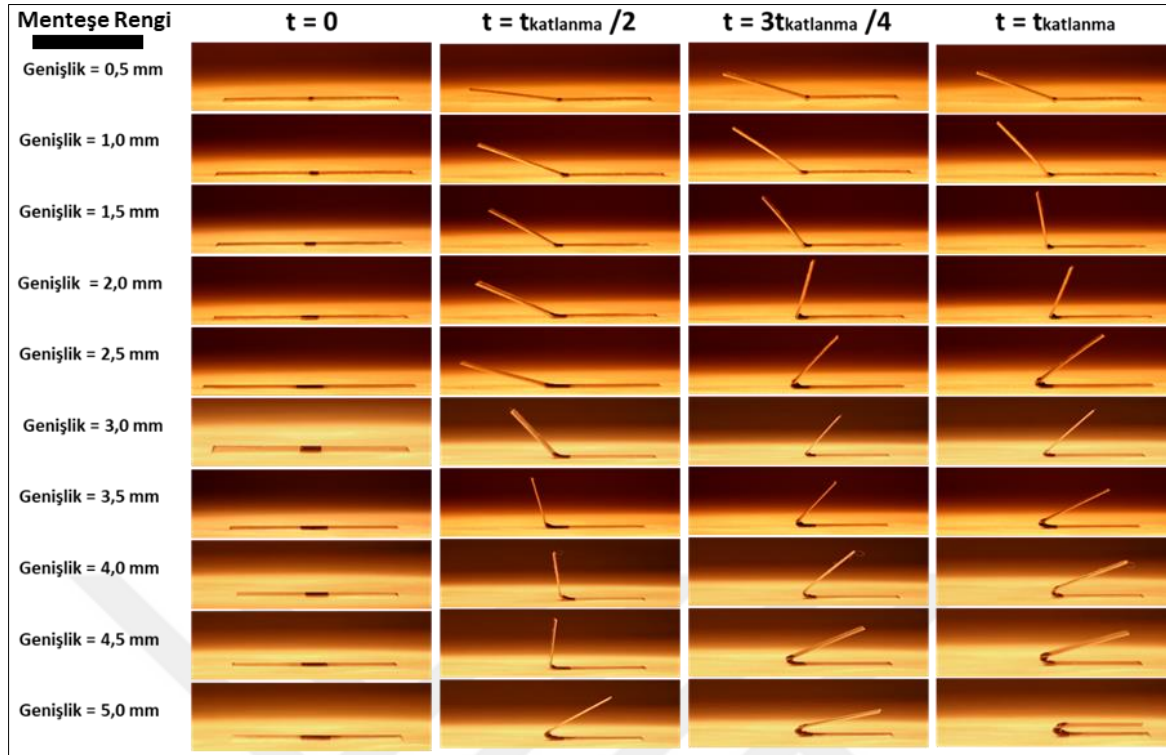
Deneylede öngerilmiş 0,27 mm kalınlığında polistiren levha başlangıç materyali olarak seçilmiştir. Polistiren levhaların tercih edilmesinde temin edilmesinin kolay olması, robotik çalışmalar ve SERS güçlendirme çalışmaları için uygun materyal olması önemli bir etken olmuştur. Öngerilmiş polistiren levhaların katlanma kontrolünün sağlanması için literatürde farklı renkte menteşe ve farklı renkte ışık kaynakların kullanıldığı çalışmalar rapor edilmiştir. Bu çalışmalarda levhalarda katlanmayı sağlayan menteşe adı verilen bölgelerin ışığın ürettiği ısıyı daha fazla absorbe ederek büzüldüğü ve böylelikle katlanmanın gerçekleştiği belirtilmiştir. Bu büzülmenin gerçekleşmesinin nedeni ise polistirenin camsı geçiş sıcaklığıdır. Polistirenin menteşe bölgeleri camsı geçiş sıcaklığı olan 102 °C'a daha önce ulaşacağı için büzülme ilk olarak bu bölgelerde gerçekleşmekte ve diğer bölgelerin sert kalmasına rağmen menteşe bölgelerinden yumuşamaktadır. Bu tür malzemeler için farklı menteşe geometrileri veya renkleri kullanılarak malzeme üzerindeki sıcaklık dağılımı kontrol edilir ve böylelikle 2B polimer levhalar istenen 3B geometriye kolayca çevrilebilmektedir.

Bu çalışma kapsamında ise ilk olarak farklı menteşe genişliğine (0,5–5 mm) ve farklı renklere (siyah, sarı, yeşil ve kırmızı) sahip polistiren platformlar (1x3 cm) AutoCAD programı ile tasarlanmış, basılmış ve hazırlanmıştır (Şekil 4.1). Hazırlanan polistiren levhalar 4 farklı ışık kaynağı (kırmızı, mavi, yeşil ve IR) kullanılarak aynı mesafeden katlanmaları sağlanmıştır. Katlanan dikdörtgen şeklinde polimerlerin katlanma açıları IMAGEJ programı ile hesaplanmış ve menteşe genişliği-katlanma açısı grafiği çizilmiştir.

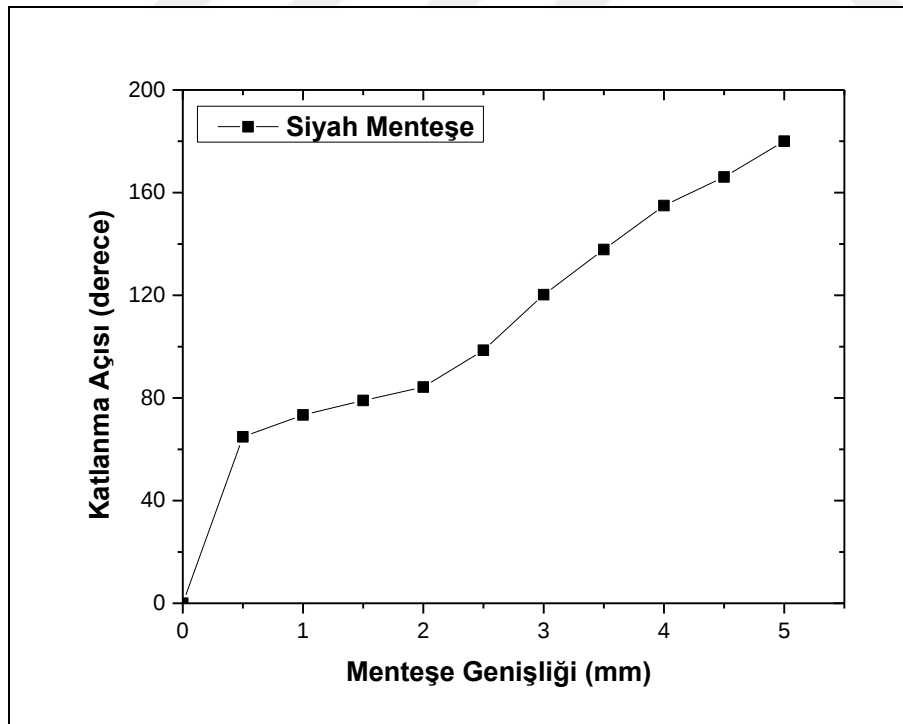


Şekil 4.1. Farklı renk ve farklı menteşe genişliğine sahip polistirenlerin tasarımları

Farklı genişliklere sahip siyah menteşeli polistiren levhalar hazırlanmış ve 8 cm uzaklıktaki 250 watt gücündeki bir IR lamba ile katlanması sağlanmıştır. Polimer levhalar menteşe genişliklerine bağlı olarak farklı katlanma davranışları sergilemektedir. Farklı genişlikte (0,5-5 mm) siyah menteşelere sahip polimer levhalar farklı sürelerde katlanmıştır. Katlanmamış ($t=0$), katlanma süresinin yarısı ($t=t_{\text{katlanma}}/2$), katlanma süresinin dörtte üçü ($t=3t_{\text{katlanma}}/4$) ve tamamen katlanmanın gerçekleştiği ($t=t_{\text{katlanma}}$) sürelerde optik görüntüleri alınmıştır (Şekil 4.2). Menteşe genişliği farklı olan levhalar yapıları bozulana kadar ısı altında bekletilmiş böylelikle katlanma açısının en fazla olduğu noktalar belirlenmiştir. IR lamba altında katlanmanın en fazla olduğu noktada polimer levhaların optik görüntüleri çekilmiş ve IMAGEJ programı ile bu görüntülerden yola çıkarak siyah menteşe genişliği-katlanma açısı grafiği oluşturulmuştur (Şekil 4.3). Siyah renkli menteşelere sahip levhalarda, menteşe genişliği 0,5 mm olduğunda en fazla 64° katlanma gözlenirken, menteşe genişliği 3,5 mm olduğunda katlanma açısı 138° 'ye ulaşmıştır. Menteşe genişliği 5 mm olduğunda ise platformlar 180° katlanmıştır.

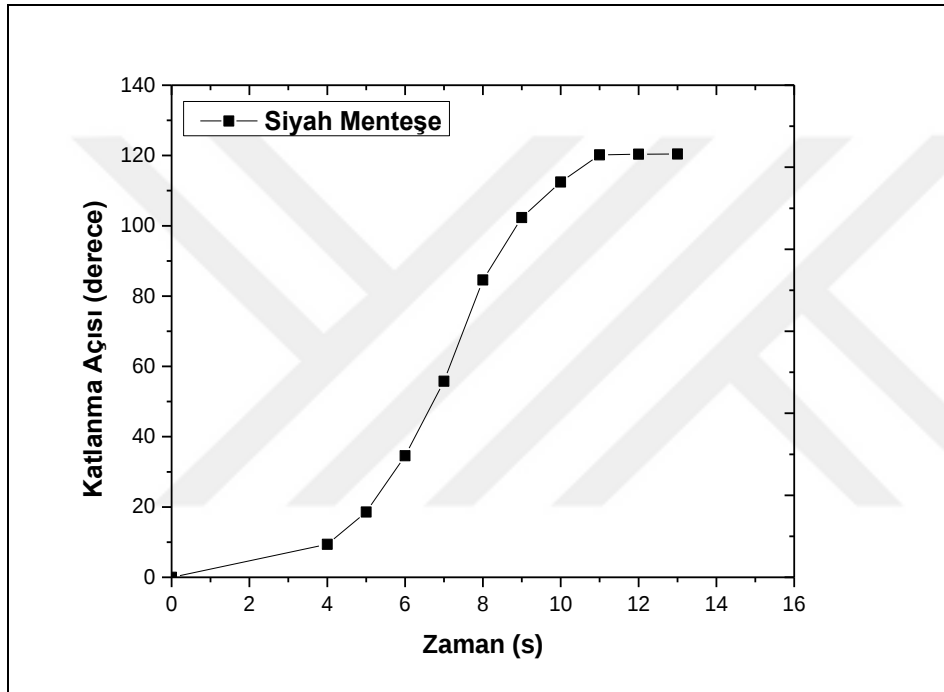


Şekil 4.2. IR ışık aydınlatması (250 watt) altında farklı genişliklere (0,5- 5,0 mm) sahip siyah menteşeli polistiren levhaların optik görüntüleri



Şekil 4.3. IR ışık aydınlatması altında farklı genişliklere sahip siyah menteşeli polistiren levhaların katlanma açısı-menteşe genişliği grafiği

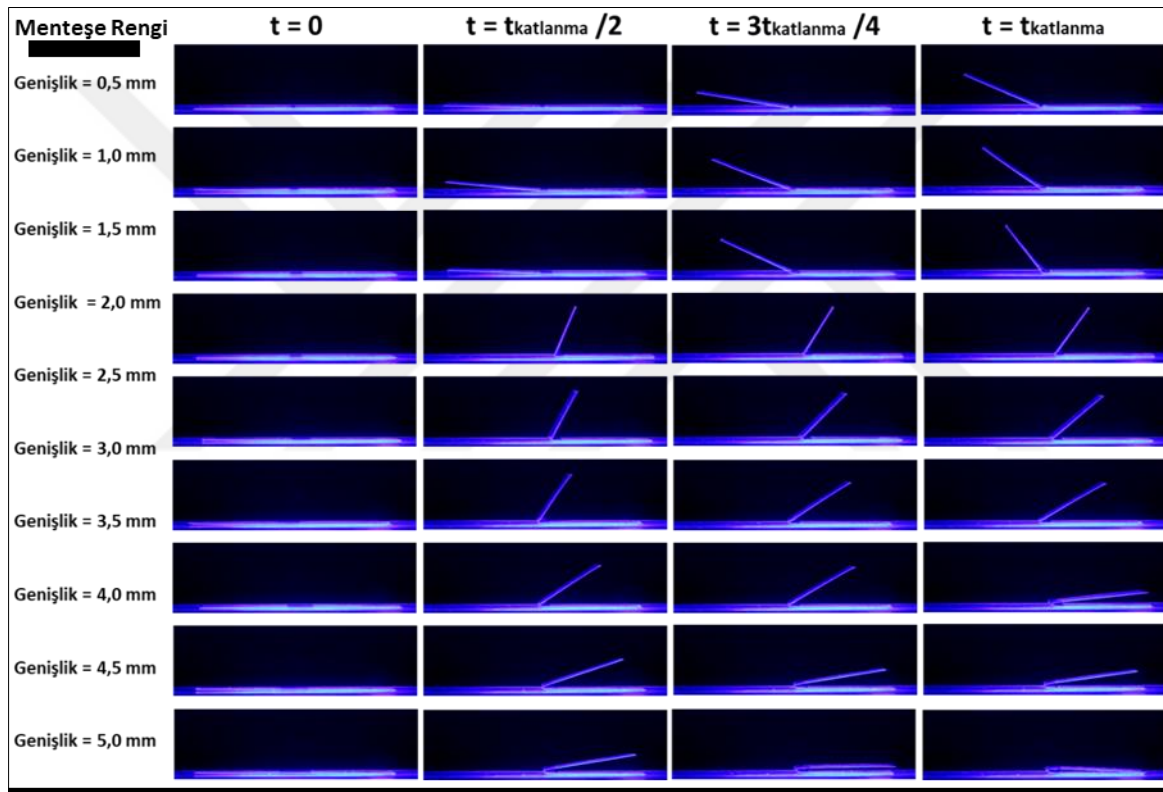
Bu sonuçlar ışığında, IR lamba altında istenilen kontrollü katlanmanın gerçekleştiği uygun siyah menteşe genişliği 3 mm olarak belirlenmiştir. 3 mm menteşe genişliğine sahip siyah menteşeli polimerlerin katlanma açısı 122° olarak belirlenmiş ve katlanma açısı-zaman grafiği çizilmiştir (Şekil 4.4). Bu tasarıma sahip polimer levhalar için katlanma ~ 4 saniyede başlamış ve 122° 'lik katlama açısına ~11 saniyede ulaşılmıştır. ~ 122° 'lik katlanma 7 saniye sürmüştür. 32. saniyeye kadar katlanma açısı 122° 'de sabit kalırken 32. saniyeden sonra ise katlanma açısı önce küçülmüş takiben polimer levhanın geometrisi bozulmuştur.



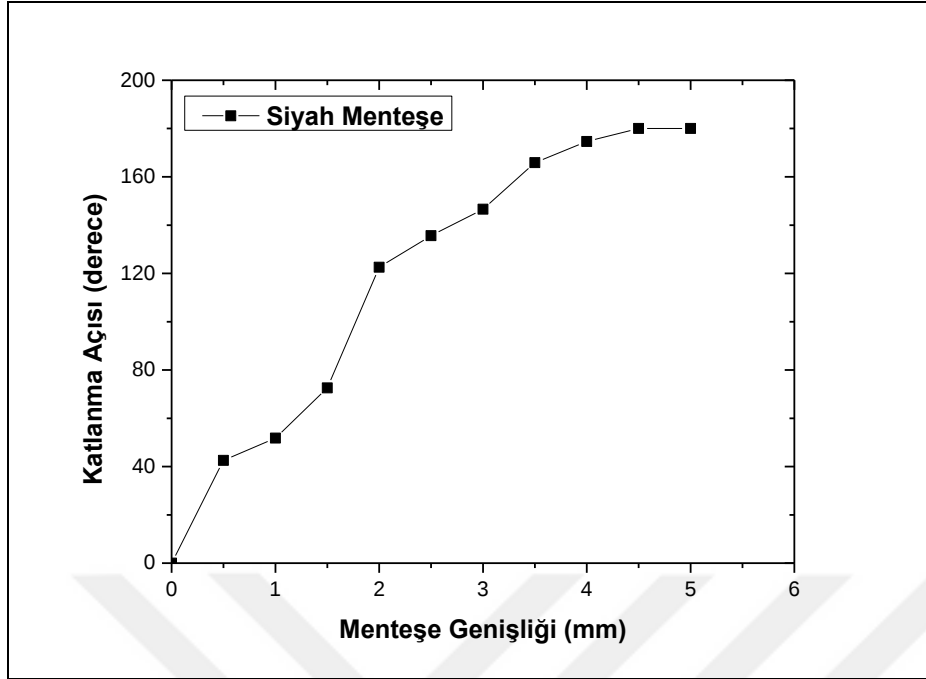
Şekil 4.4. IR ışık aydınlatması altında 3 mm siyah menteşe genişliğine sahip polistiren levhaların katlanma açısı-zaman grafiği

Farklı genişliklere sahip siyah menteşeli polistiren levhalar hazırlanmış ve 3 cm uzaklıktaki 50 watt gücündeki Mavi LED lamba ile katlanması sağlanmıştır. Mavi LED uzaklığı 3 cm'den daha az olduğunda polimer levhalarda bozulmaların meydana geldiği görülmüştür. Mavi LED lambanın uzaklığı 5 cm ve daha fazla olduğu zaman ise 4 mm'den daha küçük menteşe genişliğine sahip polimerler levhalarda katlanma gerçekleşmemiştir. 4 mm ve üzeri menteşe genişliğine sahip polimerlerde ise katlanma süresi oldukça yükselmiş katlanma açıları ise küçülmüştür. Bu nedenle bütün deneyler için Mavi LED uzaklığı 3 cm olarak belirlenmiştir. LED lambalar ile yapılan katlama çalışmaları IR lambaya göre daha kontrollü gerçekleşmiştir. Katlanmamış ($t=0$), katlanma süresinin yarısı ($t=t_{\text{katlanma}}/2$), katlanma süresinin dörtte üçü ($t=3t_{\text{katlanma}}/4$) ve tamamen katlanmanın gerçekleştiği ($t=t_{\text{katlanma}}$)

sürelerde optik görüntüleri alınmıştır (Şekil 4.5). Menteşe genişliği farklı olan levhalar yapıları bozulana kadar ışık altında bekletilmiş böylelikle katlanma açısının en fazla olduğu noktalar belirlenmiştir. Mavi LED lamba üzerinde katlanmanın en fazla olduğu noktada polimer levhaların optik görüntüleri çekilmiş ve IMAGEJ programı ile bu görüntülerden yola çıkarak siyah menteşe genişliği-katlanma açısı grafiği oluşturulmuştur (Şekil 4.6). Siyah renkli menteşelere sahip levhalarda, menteşe genişliği 0,5 mm olduğunda en fazla 42° katlanma gözlenirken, menteşe genişliği 3,5 mm olduğunda katlanma açısı 165°'ye ulaşmıştır. Menteşe genişliği 5 mm olduğunda ise platformlar 180° katlanmıştır.

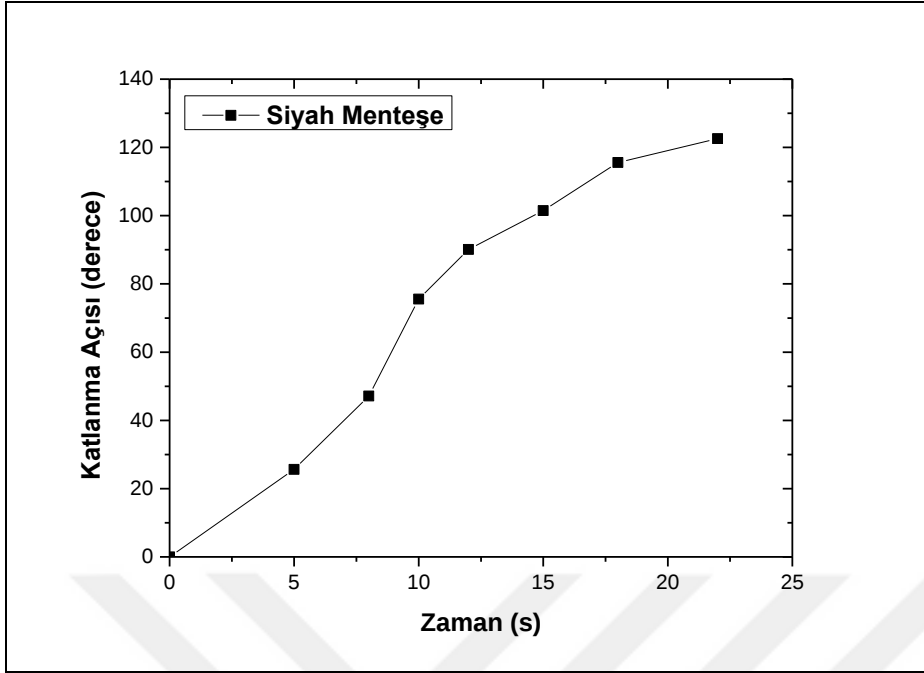


Şekil 4.5. Mavi LED ışık aydınlatması (50 watt) altında farklı genişliklere (0,5 – 5 mm) sahip siyah menteşeli polistiren levhaların optik katlanma görüntüleri



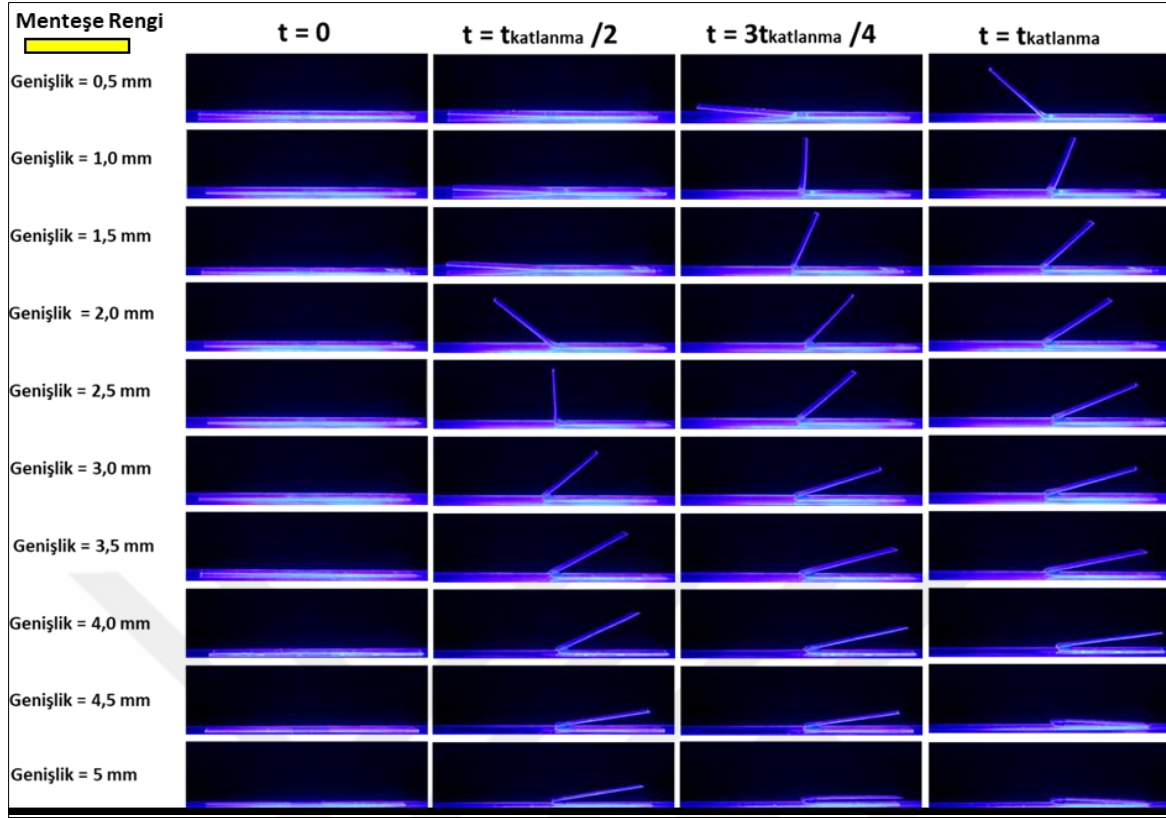
Şekil 4.6. Mavi LED ışık aydınlatması altında farklı genişliklere sahip siyah menteşeli polistiren levhaların katlanma açısı-menteşe genişliği grafiği

Mavi LED'in kullanıldığı robotik ve SERS çalışmaları için uygun siyah menteşe genişliği 2 mm (120° katlanma açısı) belirlenmiştir. 2 mm menteşe genişliğine sahip siyah menteşeli polimerlerin katlanma açısı-zaman grafiği çizilmiştir (Şekil 4.7). Mavi LED lamba üzerinde siyah renkli polimer levhalar için katlanma ~ 5 . saniyede başlamış ve 120° 'lik katlama açısına ~ 22 . saniyede ulaşılmıştır. $\sim 120^\circ$ 'lik katlanma 17 saniye sürmüştür. 41. saniyeye kadar katlanma açısı 120° 'de sabit kalırken 41. saniyeden sonra ise katlanma açısı önce küçülmüş takiben polimer levhanın geometrisi bozulmuştur.

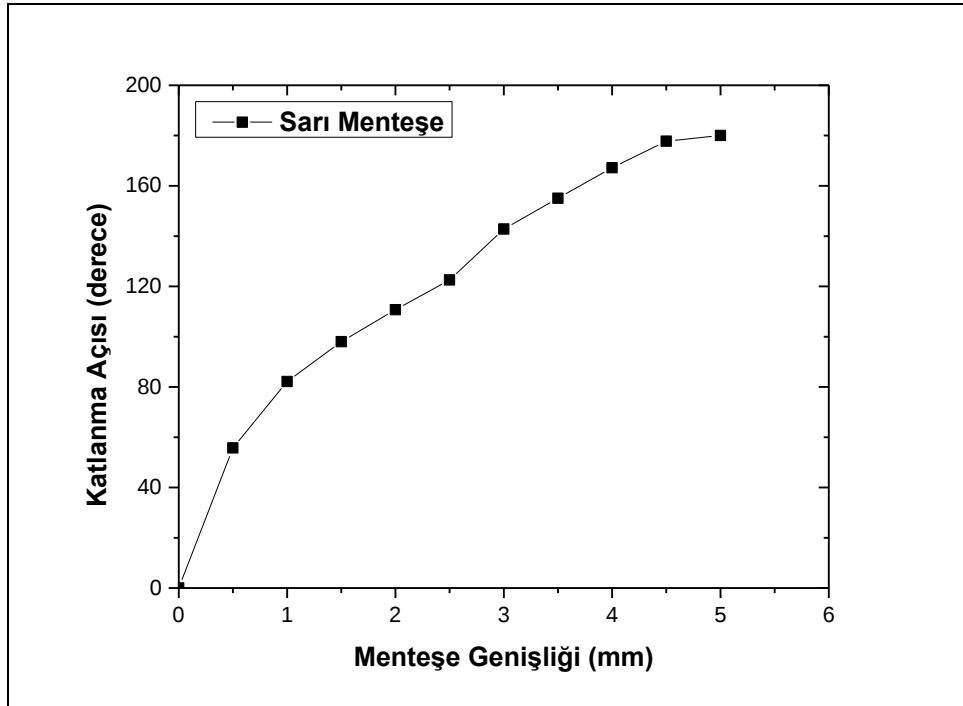


Şekil 4.7. Mavi LED ışık aydınlatması altında 2 mm siyah menteşe genişliğine sahip polistiren levhaların katlanma açısı-zaman grafiği

Farklı genişliklere sahip sarı menteşeli polistiren levhalar hazırlanmış ve 3 cm uzaklıktaki 50 watt gücündeki mavi LED lamba ile katlanması sağlanmıştır. Katlanmamış ($t=0$), katlanma süresinin yarısı ($t= t_{\text{katlanma}}/2$), katlanma süresinin dörtte üçü ($t= 3t_{\text{katlanma}}/4$) ve tamamen katlanmanın gerçekleştiği ($t= t_{\text{katlanma}}$) sürelerde optik görüntüleri alınmıştır (Şekil 4.8). Katlanma açısının en fazla olduğu noktalar belirlenmiş ve IMAGEJ programı ile sarı menteşe genişliği-katlanma açısı grafiği oluşturulmuştur (Şekil 4.9). Sarı renkli menteşelere sahip levhalarda, menteşe genişliği 0,5 mm olduğunda en fazla 56° katlanma gözlenirken, menteşe genişliği 3,5 mm olduğunda katlanma açısı 157° 'ye ulaşmıştır. Menteşe genişliği 4,5 mm olduğunda ise platformlar 180° katlanmıştır.

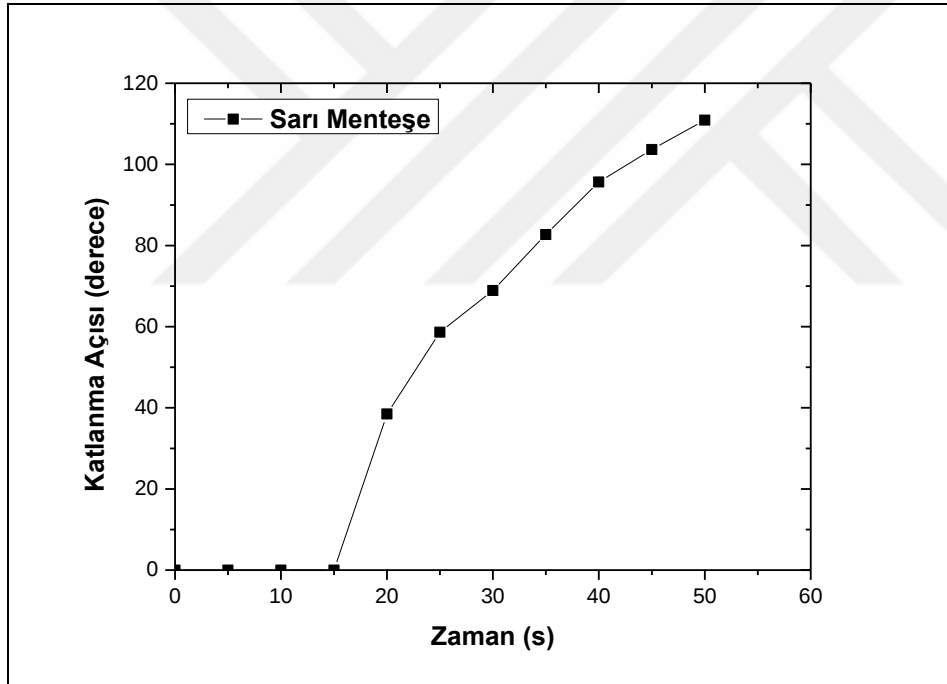


Şekil 4.8. Mavi LED ışık aydınlatması (50 watt) altında farklı genişliklere (0,5 – 5 mm) sahip sarı menteşeli polistiren levhaların optik katlanma görüntüleri



Şekil 4.9. Mavi LED ışık aydınlatması altında farklı genişliklere sahip sarı menteşeli polistiren levhaların katlanma açısı-menteşe genişliği grafiği

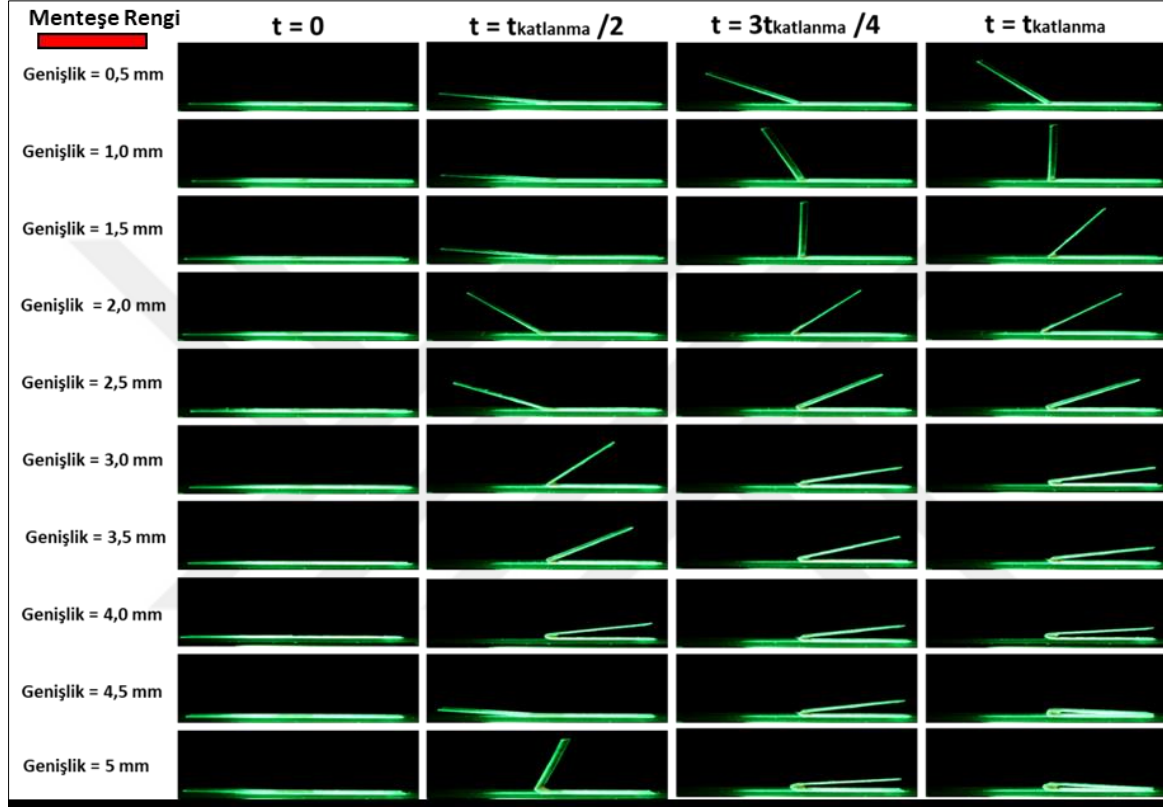
Mavi LED'in kullanıldığı robotik ve SERS çalışmaları için uygun sarı menteşe genişliği 2 mm (114° katlanma açısı) belirlenmiştir. 2 mm menteşe genişliğine sahip sarı menteşeli polimerlerin katlanma açısı-zaman grafiği çizilmiştir (Şekil 4.10). Mavi LED lamba üzerinde sarı renkli polimer levhalar için katlanma ~ 15 saniyede başlamış ve 114° 'lik katlama açısına ~ 50 saniyede ulaşılmıştır. $\sim 114^\circ$ 'lik katlanma 35 saniye sürmüştür. 52. saniyeye kadar katlanma açısı 114° 'de sabit kalırken 52. saniyeden sonra ise katlanma açısı önce küçülmüş takiben polimer levhanın geometrisi bozulmuştur. Mavi LED üzerinde aynı genişliğe sahip siyah menteşeli polimerler levhalar ışığı daha fazla absorbe ettikleri için sarı menteşeli polimer levhalara göre daha hızlı katlanmıştır. Yüksek enerjili Mavi LED'in farklı renkli menteşeleri sahip polimer levhaları farklı sürelerde katlama özelliği kullanılarak sıralı katlama çalışması yapılabilmektedir [41].



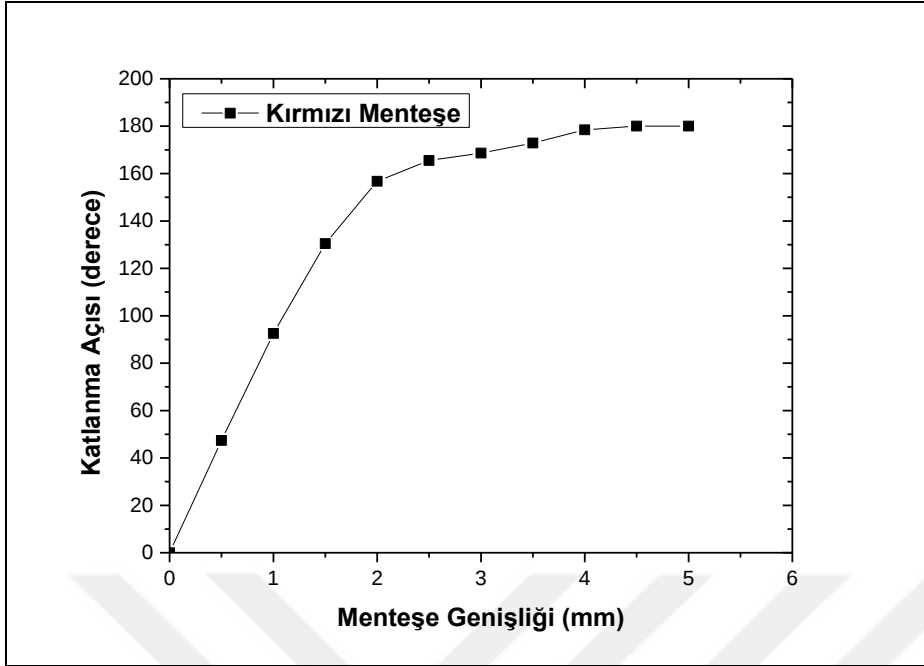
Şekil 4.10. Mavi LED ışık aydınlatması altında 2 mm sarı menteşe genişliğine sahip polistiren levhaların katlanma açısı-zaman grafiği

Farklı genişliklere sahip kırmızı menteşeli polistiren levhalar hazırlanmış ve 2 cm uzaklıktaki 50 watt gücündeki Yeşil LED lamba ile katlanması sağlanmıştır. Farklı genişlikte (0,5-5 mm) kırmızı menteşelere sahip polimer levhalar farklı sürelerde katlanmıştır. Katlanmamış ($t=0$), katlanma süresinin yarısı ($t=t_{\text{katlanma}}/2$), katlanma süresinin dörtte üçü ($t=3t_{\text{katlanma}}/4$) ve tamamen katlanmanın gerçekleştiği ($t=t_{\text{katlanma}}$) sürelerde optik görüntüleri alınmıştır (Şekil 4.11). Katlanma açısının en fazla olduğu noktalar belirlenmiş

ve IMAGEJ programı ile kırmızı menteşe genişliği-katlanma açısı grafiği oluşturulmuştur (Şekil 4.12). Kırmızı renkli menteşelere sahip levhalarda, menteşe genişliği 0,5 mm olduğunda en fazla 48° katlanma gözlenirken, menteşe genişliği 3,5 mm olduğunda katlanma açısı 172° 'ye ulaşmıştır. Menteşe genişliği 4,5 mm olduğunda ise platformlar 180° katlanmıştır.

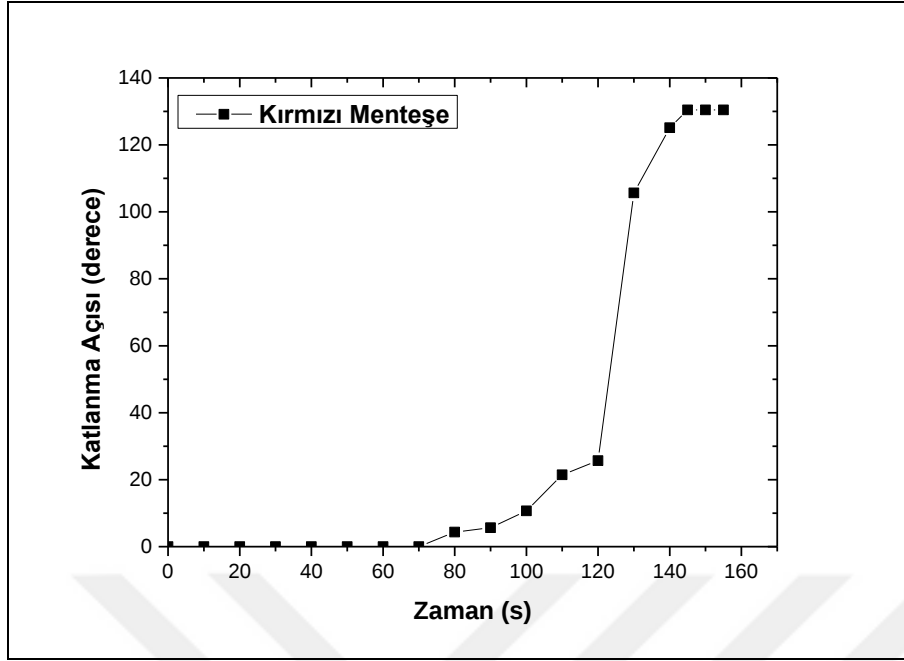


Şekil 4.11. Yeşil LED ışık aydınlatması (50 watt) altında farklı genişliklere (0,5 – 5 mm) sahip kırmızı menteşeli polistiren levhaların optik katlanma görüntüleri



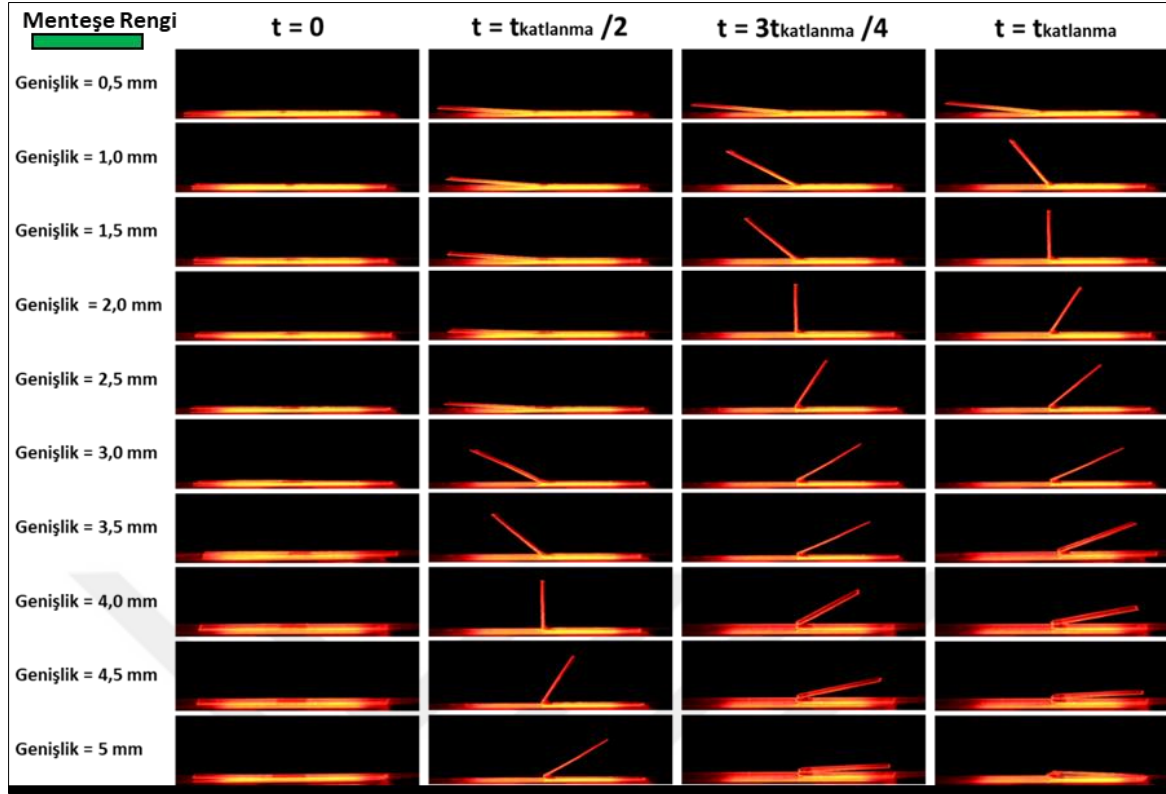
Şekil 4.12. Yeşil LED ışık aydınlatması altında farklı genişliklere sahip kırmızı menteşeli polistiren levhaların katlanma açısı-menteşe genişliği grafiği

Yeşil LED'in kullanıldığı robotik ve SERS çalışmaları için uygun kırmızı menteşe genişliği 1,5 mm (130° katlanma açısı) olarak belirlenmiştir. 1,5 mm menteşe genişliğine sahip kırmızı menteşeli polimerlerin katlanma açısı-zaman grafiği çizilmiştir (Şekil 4.13). Yeşil LED lamba üzerinde 1,5 mm kırmızı renkli menteşeye sahip polimer levha için katlanma ~70. saniyede başlamış ve 130° 'lik katlama açısına ~140. saniyede ulaşılmıştır. ~ 130° 'lik katlanma 70 saniye sürmüştür. 154. saniyeye kadar katlanma açısı 130° 'de sabit kalırken 154. saniyeden sonra ise katlanma açısı önce küçülmüş takiben polimer levhanın geometrisi bozulmuştur. Yeşil LED lamba üzerinde sarı menteşeli polimer levhalar hiç katlanmazken, yeşil menteşeli polimer levhalar küçük açılarla ($<60^\circ$) katlanmaktadır.

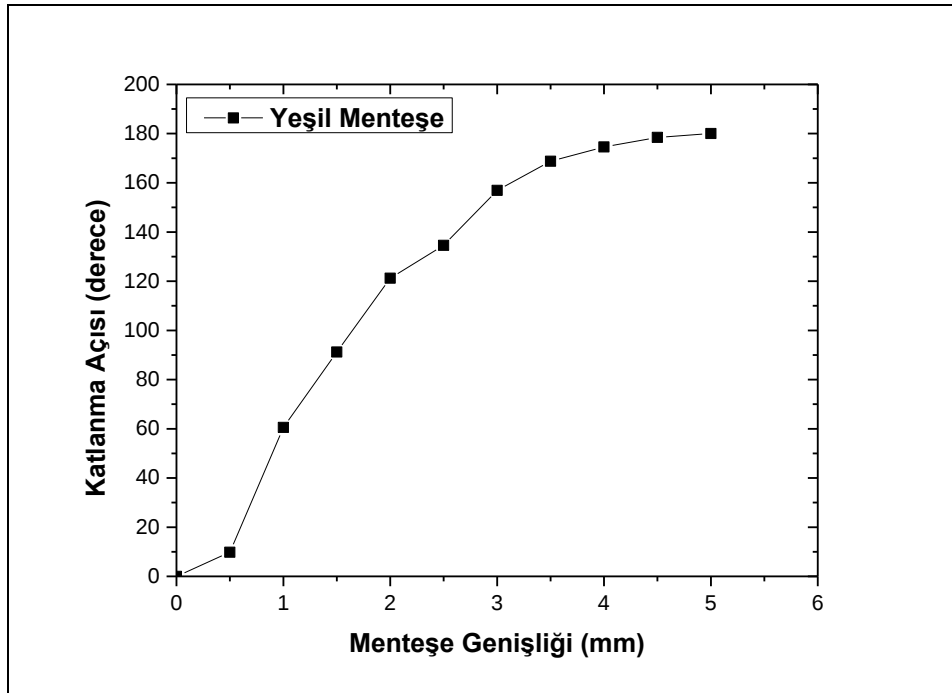


Şekil 4.13. Yeşil LED ışık aydınlatması altında 1,5 mm kırmızı menteşe genişliğine sahip polistiren levhaların katlanma açısı-zaman grafiği

Farklı genişliklere sahip yeşil menteşeli polistiren levhalar hazırlanmış ve 2 cm uzaklıktaki 50 watt gücündeki Kırmızı LED lamba ile katlanması sağlanmıştır (Şekil 4.14) Farklı genişlikte (0,5-5 mm) yeşil menteşelere sahip polimer levhalar farklı sürelerde katlanmıştır. Katlanmamış ($t=0$), katlanma süresinin yarısı ($t=t_{\text{katlanma}}/2$), katlanma süresinin dörtte üçü ($t=3t_{\text{katlanma}}/4$) ve tamamen katlanmanın gerçekleştiği ($t=t_{\text{katlanma}}$) sürelerde optik görüntüleri alınmıştır (Şekil 4.14). Katlanma açısının en fazla olduğu noktalar belirlenmiş ve IMAGEJ programı ile yeşil menteşe genişliği-katlanma açısı grafiği oluşturulmuştur (Şekil 4.15). Yeşil renkli menteşelere sahip levhalarda, menteşe genişliği 0,5 mm olduğunda en fazla 12° katlanma gözlenirken, menteşe genişliği 3,5 mm olduğunda katlanma açısı 168° 'ye ulaşmıştır. Menteşe genişliği 4,5 mm olduğunda ise platformlar 180° katlanmıştır.

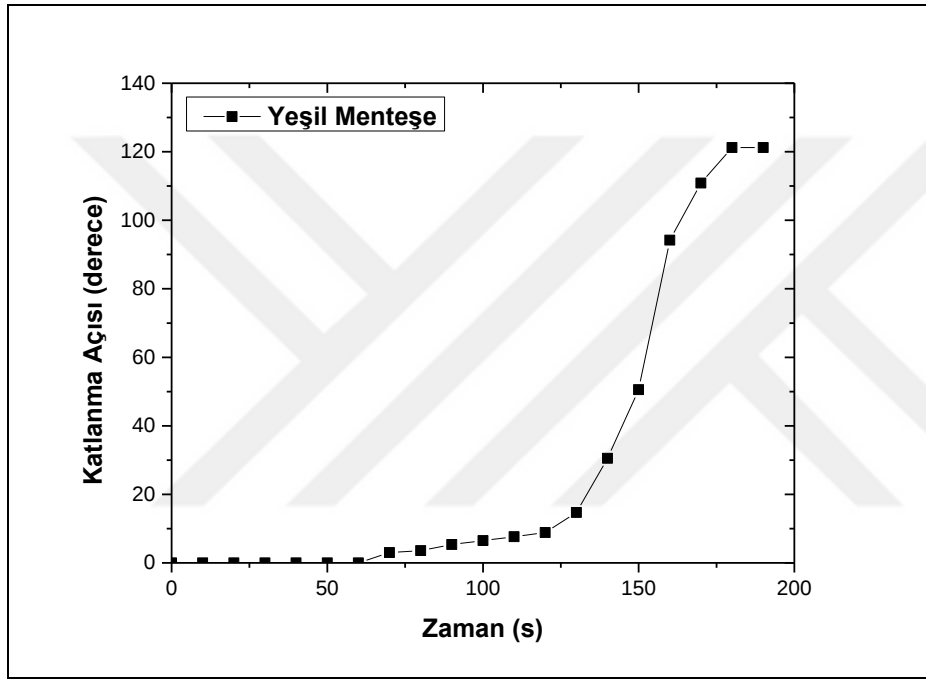


Şekil 4.14. Kırmızı LED ışık aydınlatması (50 watt) altında farklı genişliklere (0,5–5 mm) sahip yeşil menteşeli polistiren levhaların optik katlanma görüntüleri



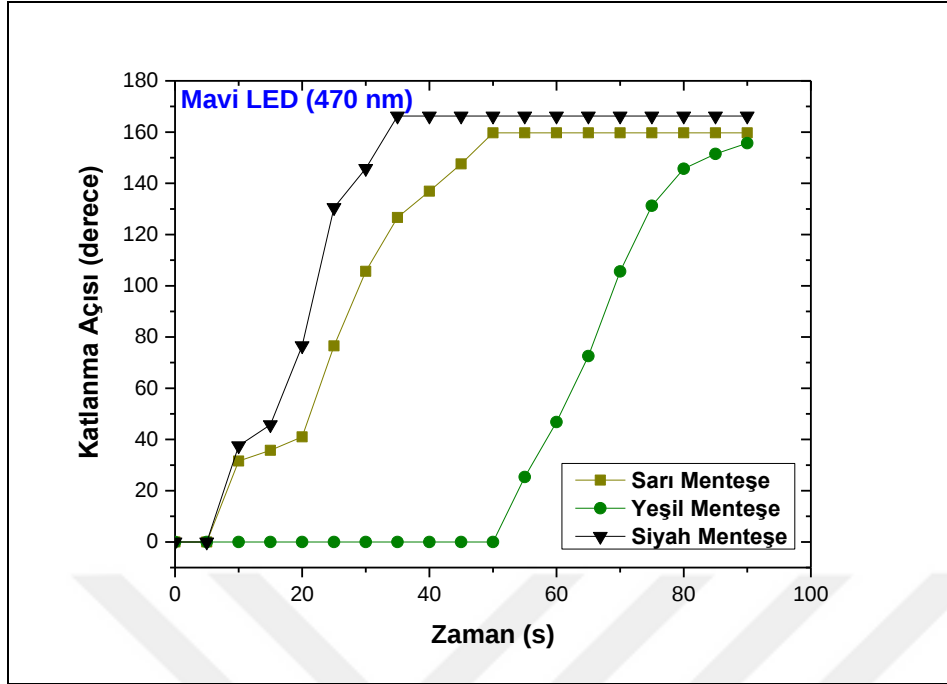
Şekil 4.15. Kırmızı LED ışık aydınlatması altında farklı genişliklere sahip yeşil menteşeli polistiren levhaların katlanma açısı-menteşe genişliği grafiği

2 mm menteşe genişliğine sahip yeşil menteşeli polimerlerin katlanma açısı-zaman grafiği çizilmiştir (Şekil 4.16). Kırmızı LED lamba üzerinde 2 mm yeşil renkli menteşeye sahip polimer levha için katlanma ~ 60 . saniyede başlamış ve 121° 'lik katlama açısına ~ 180 . saniyede ulaşılmıştır. $\sim 120^\circ$ 'lik katlanma 120 saniye sürmüştür. 205. saniyeye kadar katlanma açısı 121° 'de sabit kalırken 205. saniyeden sonra ise katlanma açısı önce küçülmüş takiben polimer levhanın geometrisi bozulmuştur. Kırmızı LED lamba üzerinde sarı ve kırmızı menteşeli polimer levhalar katlanmamıştır.



Şekil 4.16. Kırmızı LED ışık aydınlatması altında 2 mm genişliğine sahip yeşil menteşeli polistiren levhaların katlanma açısı-zaman grafiği

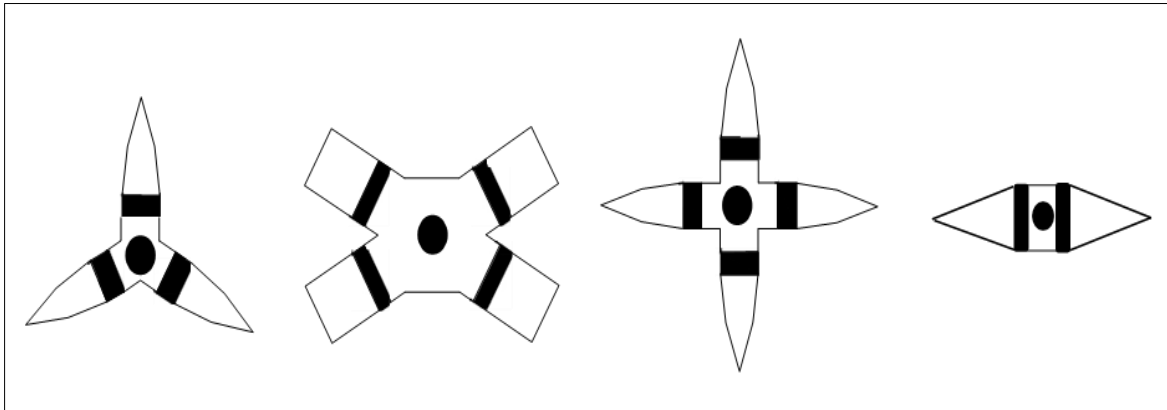
Katlanma açılarını belirleme çalışmalarında yüksek enerjili Mavi LED lambanın farklı renkli menteşelere sahip polimer levhaları farklı sürelerde katlayabildiği belirlenmiştir. 3 mm genişliğinde sarı, siyah ve yeşil menteşelere sahip polistiren levhaların Mavi LED lamba üzerinde katlanma süreleri incelenmiştir. Mavi LED ile yapılan sıralı katlama çalışmasında ışığı absorblama miktarına göre sırasıyla siyah, sarı ve yeşil menteşelerin katlandığı belirlenmiştir. Siyah menteşeli polimer levhalar $\sim 160^\circ$ 'lik açığa ~ 30 saniyede ulaşırken, sarı menteşeli polimer levhalar $\sim 160^\circ$ 'lik açığa ~ 50 saniyede, yeşil menteşeli polimer levhalar ise $\sim 160^\circ$ 'lik açığa ~ 90 saniyede ulaşmıştır. Elde edilen veriler ile sarı, yeşil ve siyah menteşeli polistiren levhaların katlanma açısı-zaman grafiği oluşturulmuştur (Şekil 4.17).



Şekil 4.17. Mavi LED ışık aydınlatması altında 3 mm genişliğine sahip sarı, yeşil ve siyah menteşeli polistiren levhaların katlanma açısı-zaman grafiği

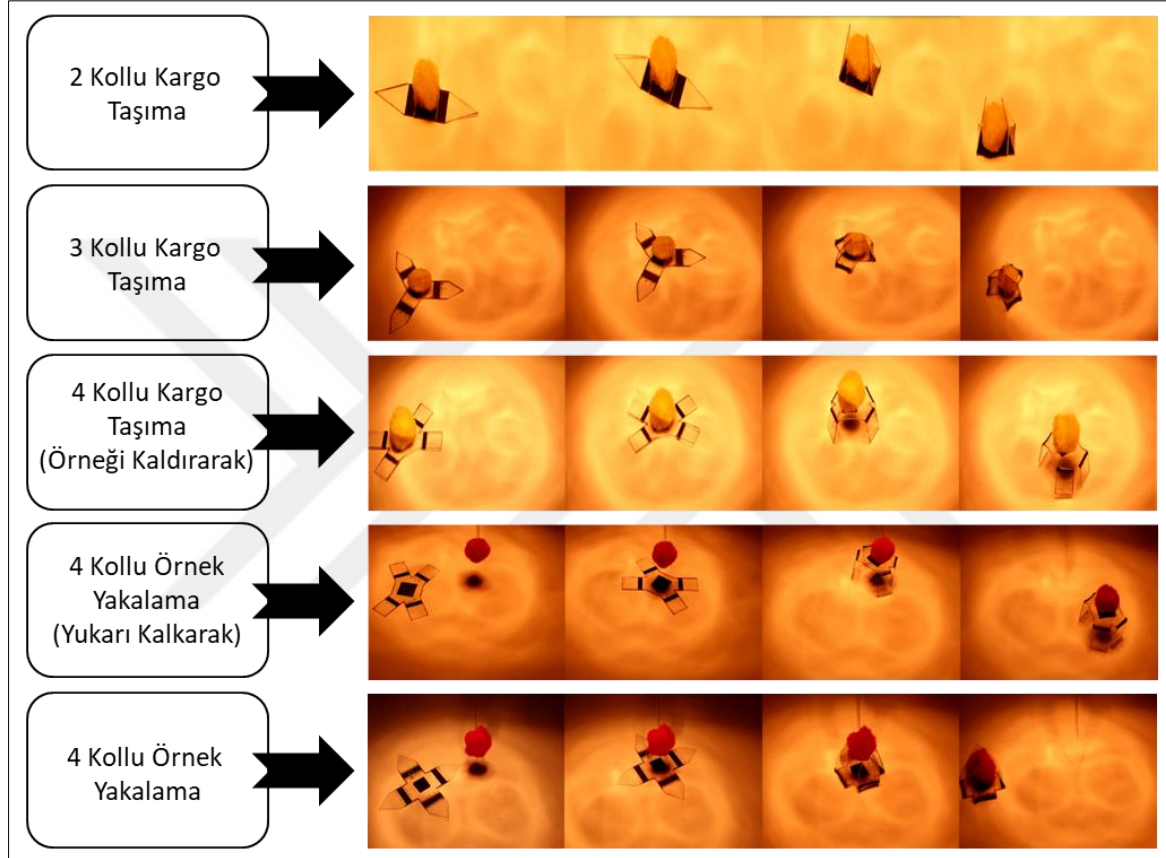
4.2. Hareketli Yumuşak Robotik Sistemlerin Geliştirilmesi

Hareketli sistemlerin yapılması için farklı geometrilerdeki platformlar hazırlanarak farklı bölgelerine manyetik mikro/nano parçacıklar ile modifiye edilmiştir. Hareketli yumuşak robotlar ile kargo taşıma yapabilen, bir yerden başka bir bölgeye gidebilen, istenilen doğrultuda ve istenilen ortamdan örnek toplayabilen sistemler tasarlanmıştır (Şekil 4.18).



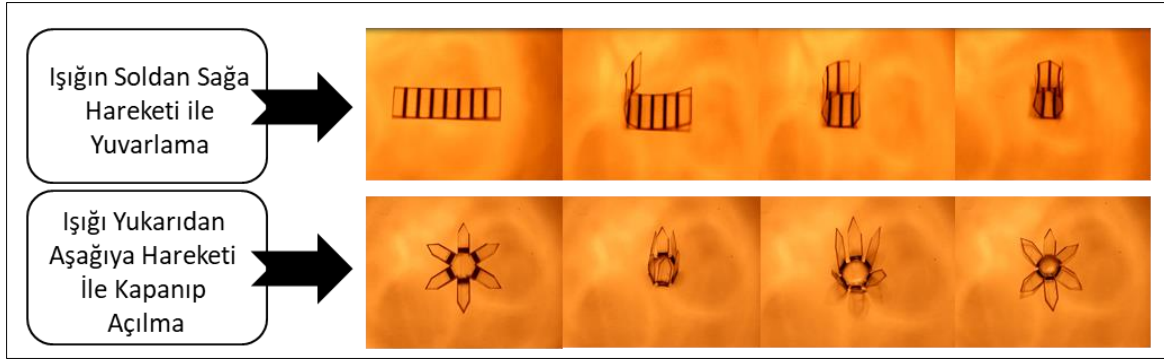
Şekil 4.18. Robotik çalışmalarda kullanılan bazı platform örnekleri

Manyetik parçalar ile modifiye edilmiş polimer platformlara pamuk toplar yapıştırılarak manyetik alan yardımıyla 2 kollu, 3 kollu ve 4 kollu kargo taşıma ve sabitlenmiş bir örneği yakalama denemeleri gerçekleştirilmiştir. Kargo taşıma hareketleri ile SERS çalışmaları için kullanılacak platformların manyetik alandaki hareketleri, örnek yakalama çalışması ile örneğin katlanmaya etkisi (gölgeleme etkisi) incelenmiştir (Şekil 4.19).



Şekil 4.19. Manyetik alanda gerçekleştirilen yumuşak robotik çalışmaların optik görüntüleri

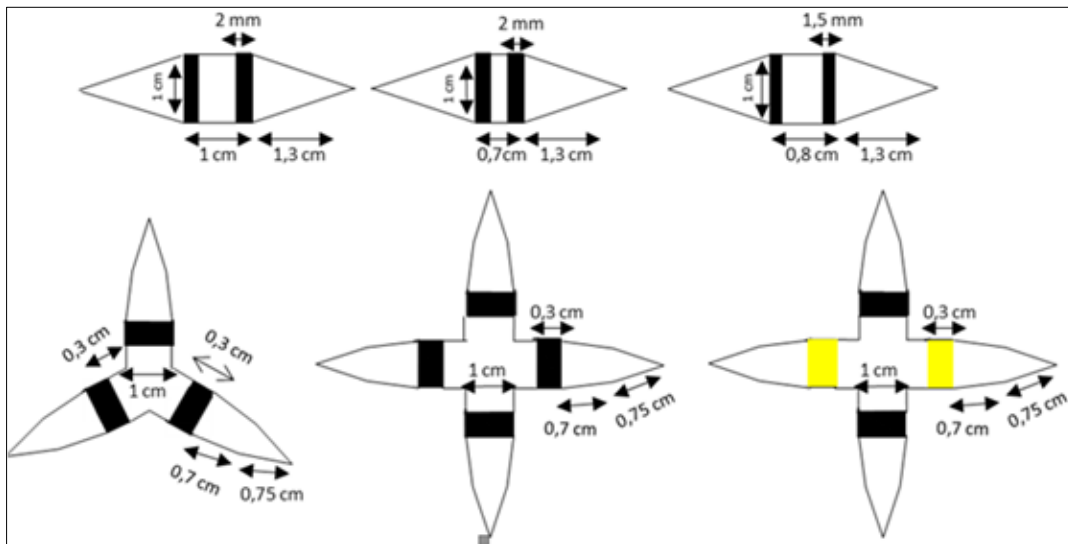
1x5 cm uzunluğunda polistiren levha hazırlanarak üzerine 8 adet 1,5 mm menteşe genişliğine sahip şeritler yerleştirilmiş ve IR lamba soldan sağa hareket ettirilerek levhaya yuvarlama hareketi yaptırılmıştır. Diğer bir denemede ise ışık kaynağı 8 cm uzaklığa sabitlenerek 6 kollu polistiren levhanın katlanması sağlanmış ardından ışık kaynağı kademeli olarak örneğe yaklaştırılarak katlanan levhanın yapısının bozunması ile tekrar açılması sağlanmıştır (Şekil 4.20).



Şekil 4.20. Işık kaynağının hareketi ile gerçekleştirilen yumuşak robotik çalışmaların optik görüntüleri

4.3. Platformlara Plazmonik Özellik Kazandırılması

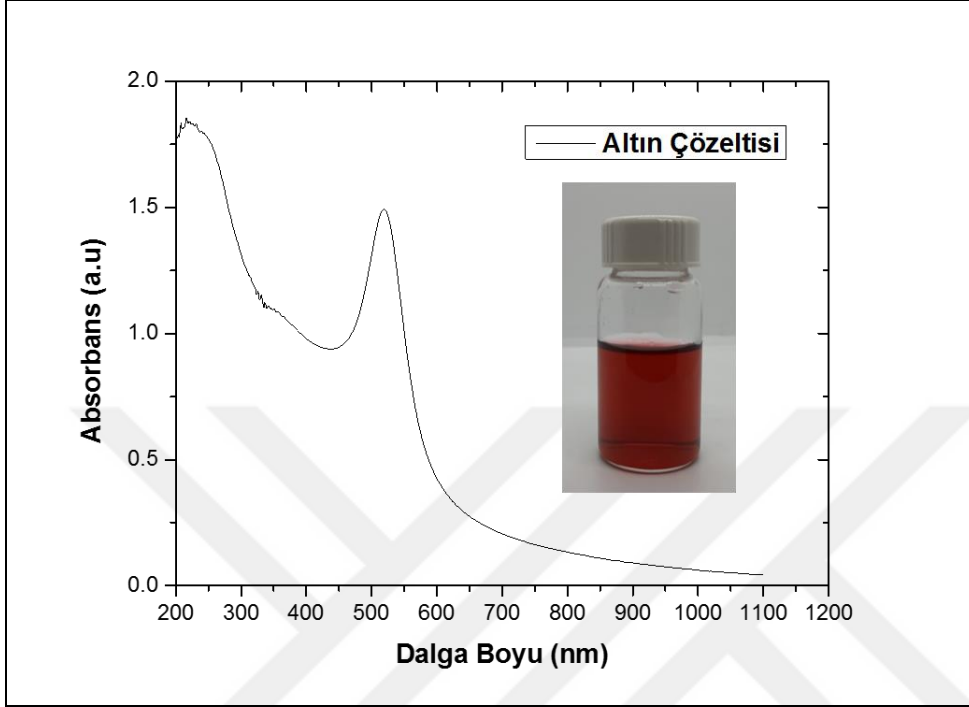
Sıcak nokta oluşumu gerçekleştirilmesi için istenilen açıda katlanabilen 2'li, 3'lü ve 4 kollu platformlar tasarlanmıştır (Şekil 4.21). Tasarlanan robotik platformlar üzerine hem mekanik dayanımı yüksek filmler elde etmek hem de plazmonik parçacıkların polimer yüzeylere daha rahat bağlanmalarını sağlamak amacıyla biyo-esinlenilmiş polidopamin kaplanmıştır. Polidopamin, dopamin molekülünün bazik ortamda oksidatif polimerizasyonu temelli oluşmaktadır ve platformların üzerine kolayca kaplanabilmektedir.



Şekil 4.21. SERS çalışmaları için hazırlanan platformlar

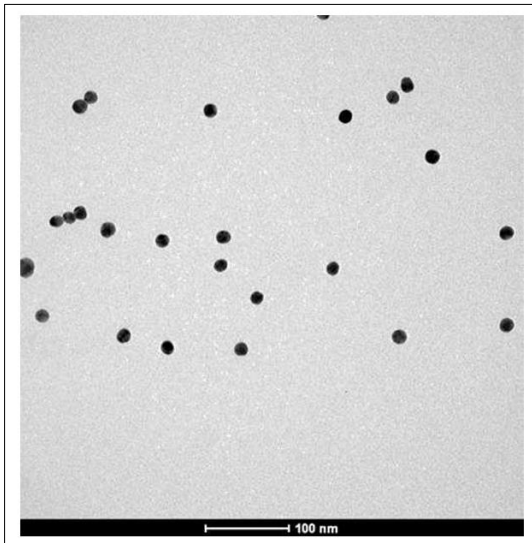
Yöntem kısmında belirtilen sentez yöntemiyle hazırlanan altın çözeltisinin (1,71 nM) karakterizasyon çalışması için ilk olarak UV-vis spektrometre cihazı kullanılmıştır. ~18-20

nm boyutlarında altın nanopartikül içeren çözeltilere özgü olan 520 nm dalga boyunda ~1,5 absorbans gözlemlenmiştir.



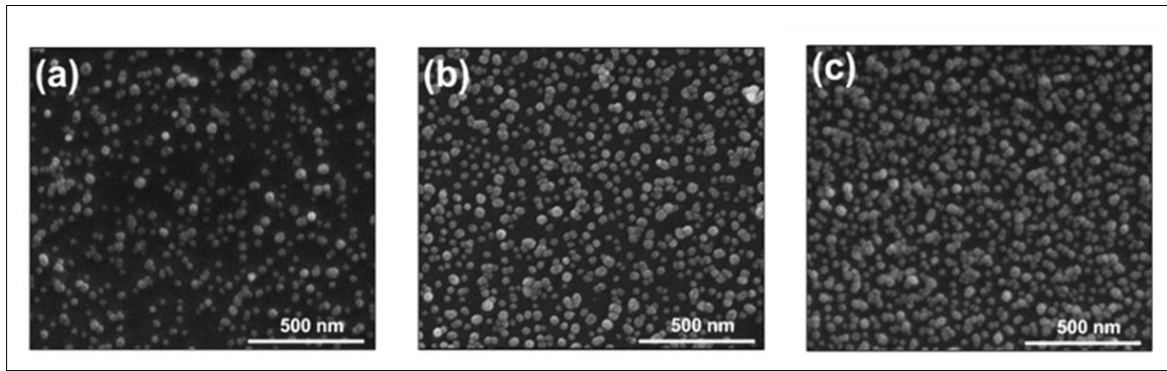
Şekil 4.22. Hazırlanan altın nanopartikül çözeltisinin UV-vis spektrumu

UV-vis spektrometre cihazında absorbans değeri ölçülen AuNP çözeltisi taramalı elektron mikroskopunda incelenmiş ve çözelti içerisindeki AuNP boyutu ~18-20 nm olarak belirlenmiştir (Şekil 4.23).



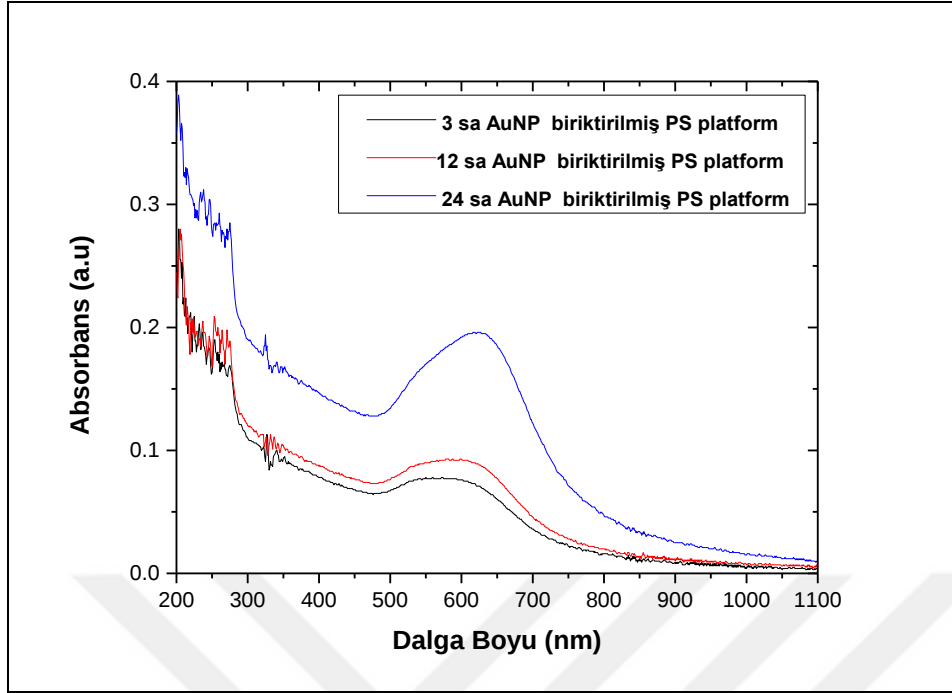
Şekil 4.23. Hazırlanan altın çözeltisinin taramalı elektron mikroskobu (TEM) görüntüsü

Polidopamin kaplı platformlar, yöntem kısmında anlatıldığı gibi ~18-20 nm boyutlarında altın nanopartikül içeren çözeltilerin içerisine daldırılarak plazmonik özellik kazandırılmıştır. Plazmonik özellik kazandırılan platformların karakterizasyonu ise ilk olarak SEM cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Platformun uçlarındaki nanopartikül yoğunluğu alıkonma süreleri (3 saat-24 saat) değiştirilerek SEM cihazı yardımıyla belirlenmiştir. 3 saatlik biriktirme süresinde yüzeydeki parçacık yoğunluğu $2,24 \times 10^{10}$ nanopartikül/cm², 24 saatlik biriktirme süresinde ise yüzeydeki parçacık yoğunluğu $5,72 \times 10^{10}$ nanopartikül/cm² olarak belirlenmiştir (Şekil 4.24).



Şekil 4.24. Farklı sürelerde AuNP ile dekore edilmiş 2 boyutlu polistiren platformlarının SEM görüntüleri (a) 3 saat, (b) 12 saat ve (c) 24 saatlik biriktirme

SEM cihazı ile parçacık yoğunluğu hesaplanan PS platformların yüzeyleri katı UV-vis cihazı yardımıyla incelenmiştir. Sentezlendiğinde 520 nm'de en fazla absorbans sergileyen AuNP çözeltisi, 3 saat AuNP biriktirilmiş PS platformlarda 561 nm'ye, 12 saat AuNP biriktirilmiş PS platformlarda 576 nm'ye ve 24 saat AuNP biriktirilmiş PS platformlarda ise pik 627 nm'ye kaymıştır (Şekil 4.25).

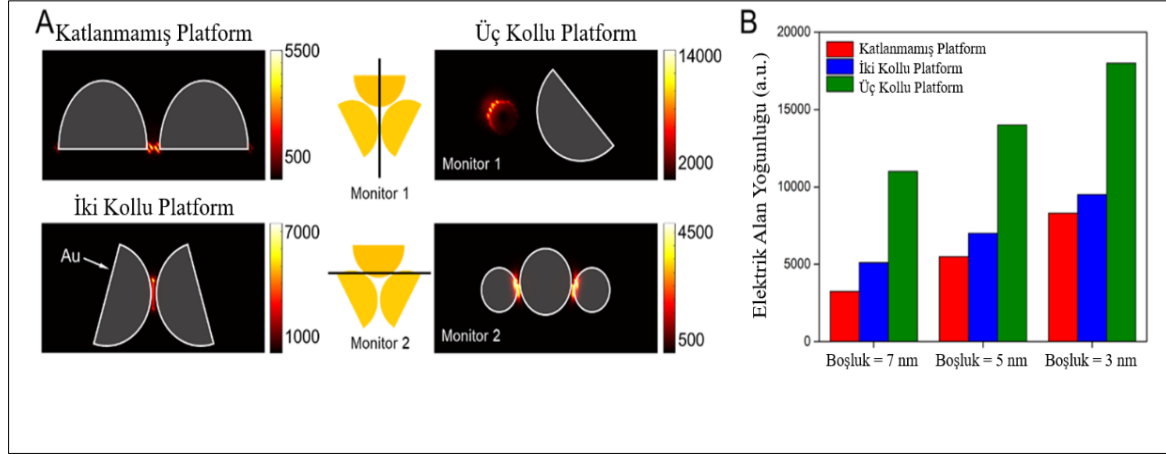


Şekil 4.25. Farklı sürelerde AuNP ile kaplanmış 2 boyutlu PS platformlarının UV-vis spektrumları

4.4. Zamanda Sonlu Farklar Yöntemi (FDTD) Simülasyonu ile Elektrik Alan Güçlendirmesi Simülasyonu

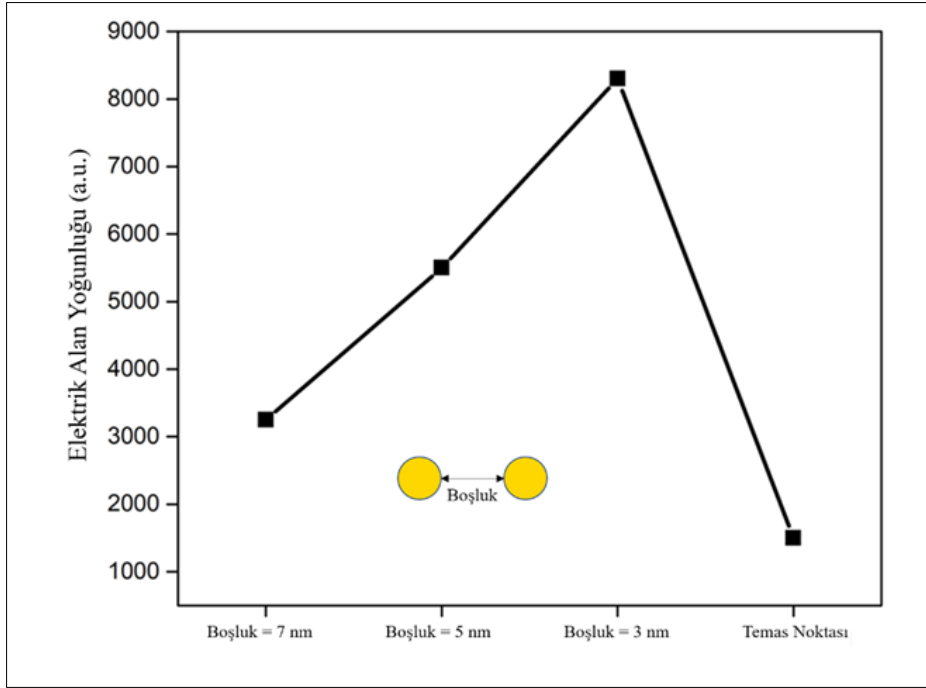
Katlanmamış olana kıyasla iki ve üç kollu platformda Raman yoğunluğundaki artışın arkasındaki nedeni göstermek için, Raman lazeri dalga boyundaki her konfigürasyon için sonlu fark zaman alanı (FDTD) yakın alan analizleri Lumerical programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Lokalize yüzey plazmonik rezonans (LSPR) modlarını hesaplamak için tüm yönler için mükemmel uyumlu katman sınır koşulu kullanılmıştır. Tüm yönlerde örgü boyutu 0,2 nm olarak seçilmiştir. FDTD simülasyonları yardımıyla katlanmamış, iki ve üç kollu platformlar için hesaplanan kesitsel yakın alan-yoğunluk dağılımları simüle edilmiştir. İki kollu platformun eğimli yapısı ile sıcak nokta, iki parçacık arasında daha geniş bir hacim içinde yayılır ve katlanmamış platforma kıyasla daha güçlü Raman yoğunlukları sağlamıştır (Şekil 4.26.A). Üç kollu platform birden fazla boşluk pozisyonuna sahip olduğundan kullanılan iki monitörün konumu şematik olarak gösterilmiştir. Nanopartiküller arası mesafe 3, 5, 7 nm olarak değiştirilerek katlanmamış, iki kollu ve üç kollu platformların elektrik alan yoğunluğu belirlenmiştir (Şekil 4.26.B). Alt parçacıklar arasına yerleştirilen ve üstteki parçayı kesen ilk monitör, katlanmamış ve iki kollu platformlara kıyasla çok daha büyük yoğunluklarda iki alt altın parçacığı arasında yoğunlaşan yerel elektromanyetik alanları

göstermektedir. İkinci monitörde ise, üst ve iki alt parçacık arasındaki boşluklar içinde uyarılan iki sıcak noktayı göstermektedir. Bu yakın alan simülasyonları üç kollu platformun, katlanmamış ve iki kollu platformlara kıyasla çok daha büyük Raman yoğunluğu verdiğini göstermektedir. Simülasyon sonucunda, platformlar arası aralığın azalmasıyla yakın alan yoğunluğu artmış dolayısıyla Raman sinyallerinin yükseldiği belirlenmiştir.



Şekil 4.26. FDTD simülasyon sonuçları (A) katlanmamış, iki ve üç kollu platformlar için hesaplanan kesitsel yakın alan-yoğunluk dağılım simülasyonları (B) katlanmamış, iki kollu ve üç kollu platformların elektrik alan yoğunluğu simülasyonları

Katlanmamış platformlarda farklı boşluk mesafesinin elektrik alana etkisini incelemek için yapılan bir başka simülasyonda ise boşluk mesafesi azaldıkça elektrik alan yoğunluğunun arttığı, temas noktasında elektrik alan yoğunluğunun ciddi bir şekilde azaldığı belirlenmiştir (Şekil 4.27).



Şekil 4.27. Katlanmamış platform için farklı boşluk boyutları için hesaplanan maksimum elektrik alan yoğunlukları

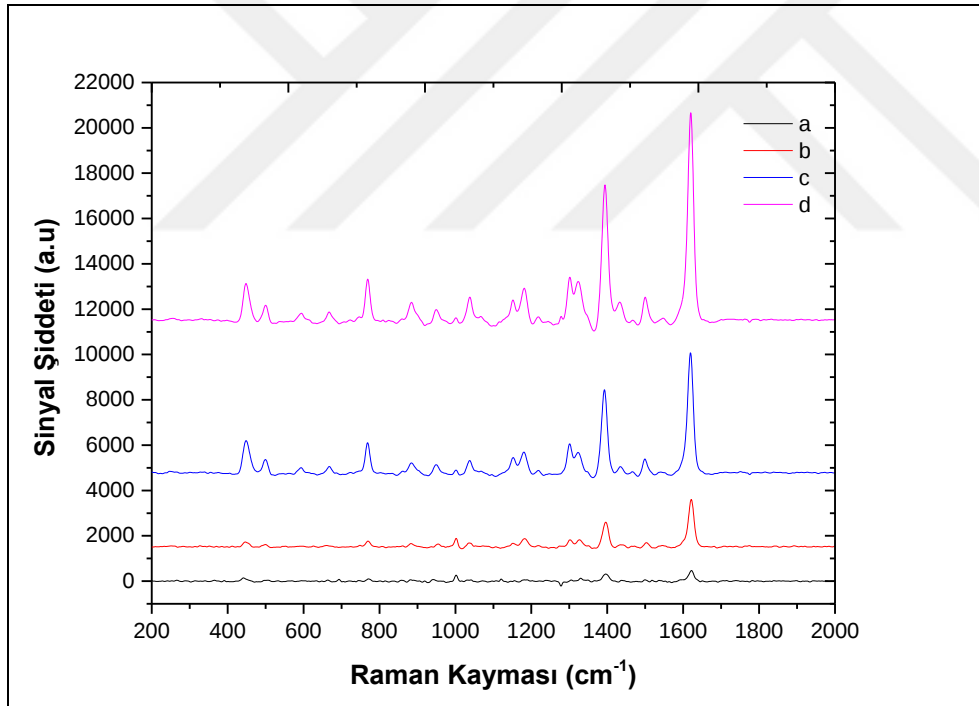
4.5. Yumuşak Robotik Platformlar ile Sıcak Nokta Mühendisliği ve SERS Analizleri

Sıcak nokta oluşumunun gerçekleşebilmesi için altın nanoparçacıkların kaplı olduğu platformların (Şekil 4.21) uç-uca gelecek şekilde katlanması gerekmektedir. Sıcak nokta oluşumunda ana unsur plazmonik özelliğe sahip yapılar arası mesafenin kontrol edilebilmesidir. Bu uç-uca katlanma ile nanoparçacıklar arası mesafe kontrol edilecek ve sıcak nokta oluşumu arttırılacaktır. Sıcak nokta oluşumlarıyla beraber hedeflenen SERS güçlendirmelere ulaşılabilecektir.

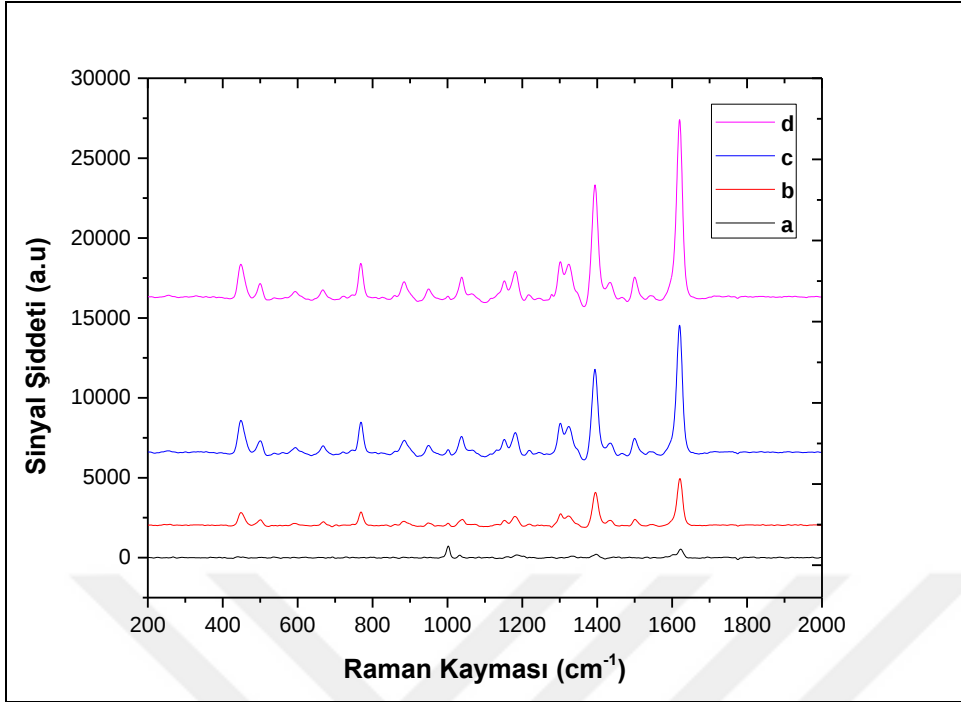
SERS incelemelerinde Metilen mavisi (MB) Raman prob molekülü olarak kullanılmıştır (absorbsiyon enerjisi: 1,78–1,65 eV). Metilen mavisinin prob molekül olarak seçilmesinin nedeni hem raman sinyallerin çok net görülebilmesi hem de SERS çalışmalarında kullanılacak raman lazeri (785 nm-1,58 eV) ile rezonansa girmemesidir. Böylelikle Rezonans Raman etkisi en aza indirilmiştir. Bu kapsamda öncelikle 18-20 nm altın nanopartikül kaplı robotik yapıların kollarına değişen derişimlerde (10^{-3} – 10^{-10} M) Metilen mavisi sulu çözeltisi 5,0 μ L olacak şekilde mikropipet yardımı ile damlatılmıştır. Damlatılan analit çözeltilerin kurumması için çeker ocakta içerisinde 24 saat bekletilmiştir. Uçlarına analit

Sıcak nokta oluşumunu sağlayacak platformların istenilen açıda katlanması için menteşe genişliği 2 mm ve mavi LED uzaklığı 4 cm olarak belirlenmiş ve deneyler bu deneyler bu doğrultuda gerçekleştirilmiştir.

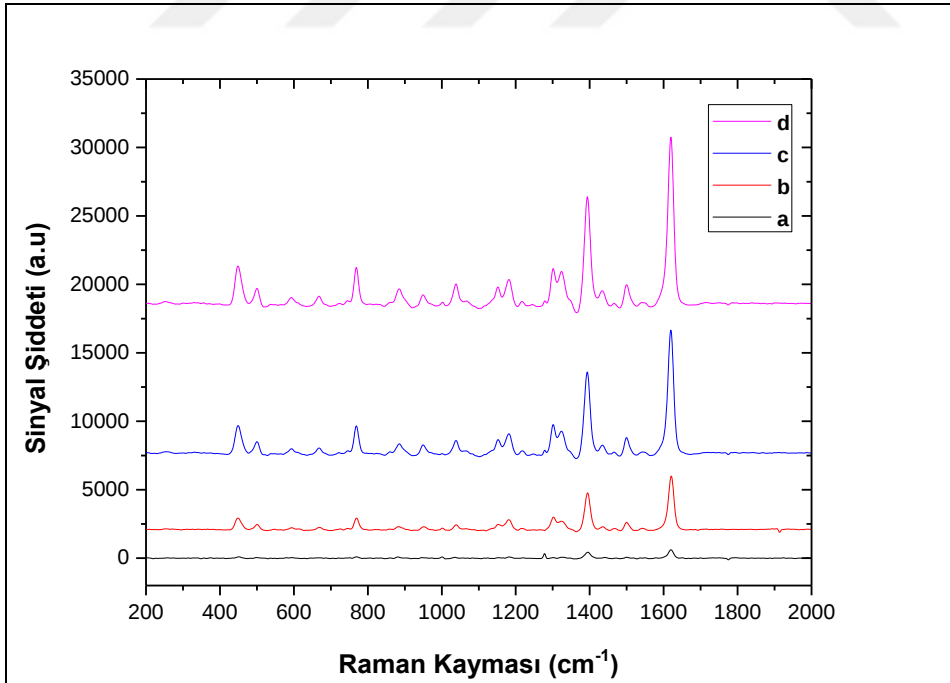
SERS çalışmaları, sıcak nokta oluşumlarının anlaşılması ve robotik yapıların sağlayacağı üstünlüklerin analizine olanak sağlaması açısından 2 aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada plazmonik parçacık içeren platformların kolları katlanmadan önceki SERS analizleri gerçekleştirilmiştir. İkinci aşamada ise bu tezimizin ana hedefi olan robotik hareketler sonucu sıcak nokta mühendisliği ve paralel olarak da SERS güçlendirmede hedeflenen iyileşmelerin SERS analizi gerçekleştirilmiştir. Katlanmış ve katlanmamış bütün platformlar 785 nm lazere sahip raman cihazında aynı mikroskop büyütmesi, aynı lazer gücünde ve aynı elde etme süresi ile karşılaştırılmalı incelenmiştir.



Şekil 4.30. Katlamadan önce ve sonra kollarda farklı yoğunluklarda AuNPlere sahip iki kollu polimerik platformlardan toplanan MB SERS spektrumları (a katlanmamış, b-d sırasıyla 3,12 ve 24 saat AuNP kaplı platformlar)



Şekil 4.31. Katlamadan önce ve sonra kollarda farklı yoğunluklarda AuNP'lere sahip üç kollu polimerik platformlardan toplanan MB SERS spektrumları (a katlanmamış, b-d sırasıyla 3,12 ve 24 saat AuNP kaplı platformlar)

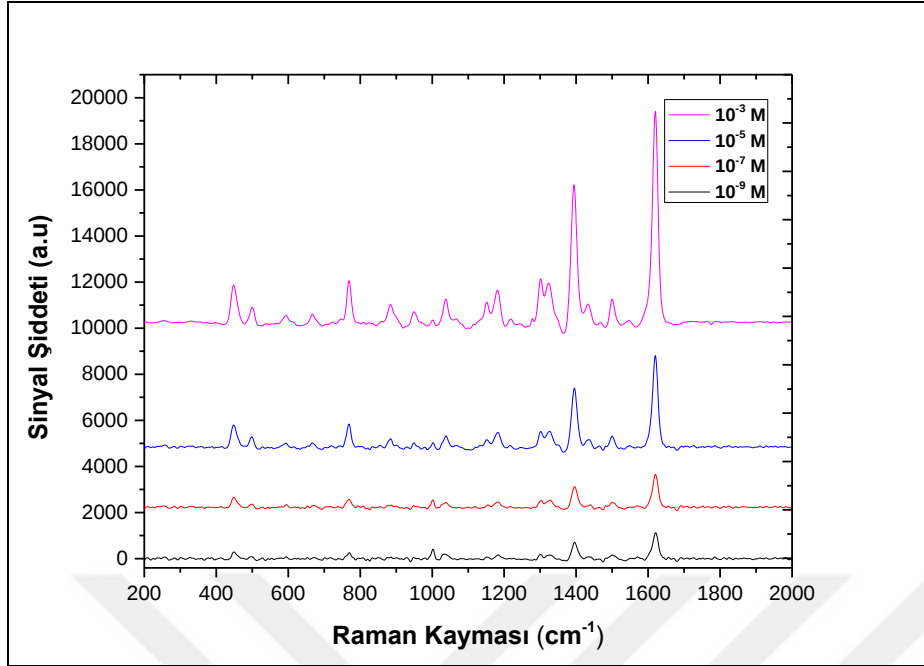


Şekil 4.32. Katlamadan önce ve sonra kollarda farklı yoğunluklarda AuNP'lere sahip dört kollu polimerik platformlardan toplanan MB SERS spektrumları (a katlanmamış, b-d sırasıyla 3,12 ve 24 saat AuNP kaplı platformlar)

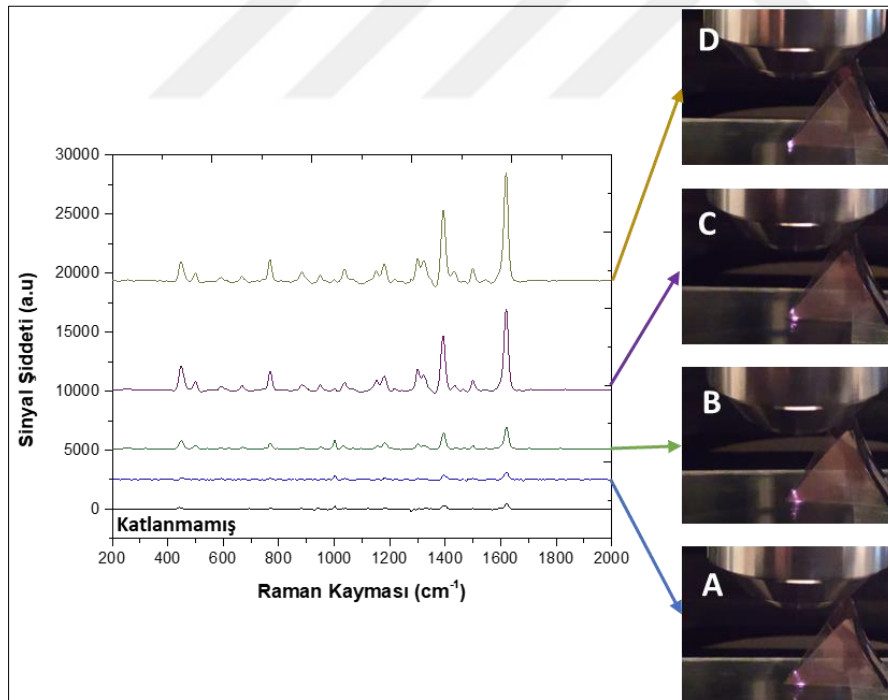
MB Raman spektrumlarında (C – N – C) iskelet gerilmesi piki 448 cm^{-1} , (C – N) gerilmesi piki 1181 cm^{-1} , düzlem içi (C – H) piki 1394 cm^{-1} , halka deformasyonu ve (C – C) halka gerilme piki 1621 cm^{-1} 'de tespit edilmiştir. Beklendiği gibi hem tasarımlardaki nanopartikül yoğunluğunun artması hem de kol sayısının artmasıyla analit MB molekülleri için Raman spektrumlarının tüm sinyallerinde bir artış belirlenmiştir.

448 cm^{-1} 'de gözlemlenen (C – N – C) iskelet gerilmesinde tepe sinyal seviyesi, katlamadan sonra katlanmayan platformlara göre 3 saat AuNP modifikasyonu ile elde edilen 2 kollu platformlar için yaklaşık 8,3 kat artarken, bu artış 3 kollu platformlar için 9,6 kat, 4 kollu platformlar için 10,5 kat artmıştır. 12 saat altın nanopartikül biriktirilmiş platformlar için, aynı tepe seviyesi katlanmamış platformlarla karşılaştırıldığında 2 kollu tasarımda 24,5 kat artarken 3 kollu platformlarda 61,4 kat, 4 kollu platformlarda ise 71,8 kat artmıştır. En yüksek sinyal artışı ise beklenildiği üzere 24 saat altın nanopartikül biriktirilmiş platformlarda gözlemlenmiştir. Katlamadan sonra 448 cm^{-1} de gözlemlenen zirvenin sinyal seviyesi, katlanmamış olanlara göre 2 kollu tasarımlarda 25,1 kat, 3 kollu tasarımlarda 69,7 kat ve 4 kollu tasarımlarda 78,3 kat olmuştur. MB molekülünde bulunan bütün karakteristik pik zirvelerinde yaklaşık aynı oranlarda benzer sinyal güçlenmesi gözlemlenmiştir.

MB derişiminin SERS güçlendirmesine etkisini incelemek için 2 kollu platformlara aynı miktarda ($5,0\text{ }\mu\text{L}$), farklı derişimlerde (10^{-3} , 10^{-5} , 10^{-7} ve 10^{-9}) MB çözeltisi damlatılarak SERS sinyalleri incelenmiştir.



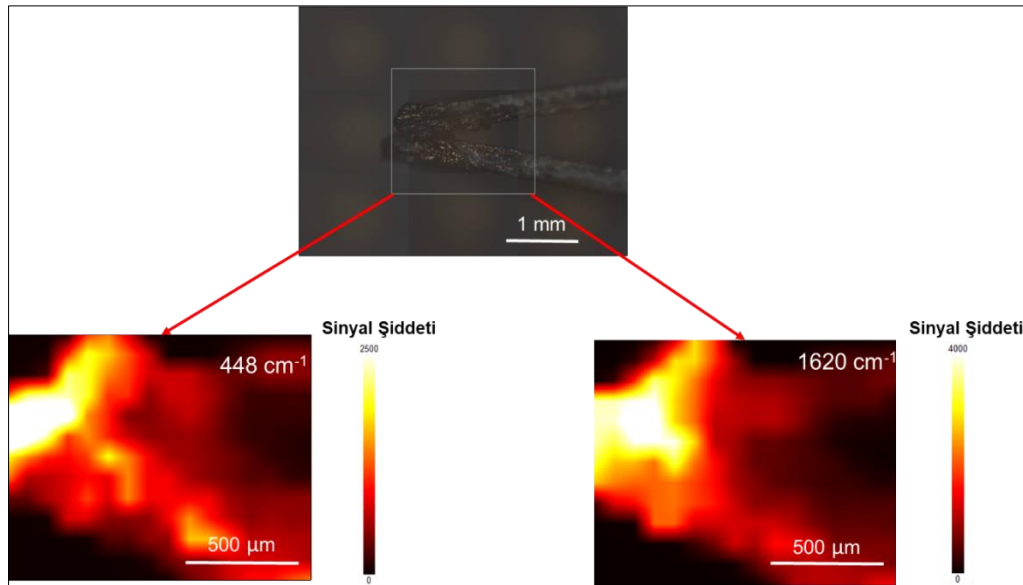
Şekil 4.33. Katlanmış iki kollu polimerik platformlarda farklı derişimlerdeki metilen mavisinden toplanan SERS spektrumları



Şekil 4.34. Katlanmış iki kollu polimerik platformların farklı noktalardan elde edilen MB'nin (10^{-3} M) SERS spektrumları. (A) birleşim noktasının ~1 mm altı (B) birleşim noktasının 0,3 mm altı (C) birleşim noktasının 0,1 mm altı (D) birleşim noktası

Sıcak nokta oluşumunu daha net kavramak için 2 kollu tasarımların farklı noktalarından MB'nin SERS spektrumları elde edilmiştir (Şekil 4.31). "A" noktasından (Birleşim noktasının ~ 1 mm altı) toplanan SERS spektrumu, katlanmamış tasarımlara benzer şekilde analit molekülü için çok düşük sinyal yoğunlukları ortaya çıkarmıştır (448 cm^{-1} için şiddet 92'ye karşı 98 sayım ve 1621 cm^{-1} için şiddet 447'ye karşı 598 sayım). Bu noktada, farklı kollardaki plazmonik partiküller arasındaki büyük mesafe nedeniyle katlamanın plazmonik sıcak nokta oluşumuna katkıda bulunmadığı açıktır. "B" noktasında (Birleşim noktasının $\sim 0,3$ mm altı), Raman sinyal yoğunluklarında küçük bir artış gözlemlendi (448 cm^{-1} tepe için yaklaşık 7 kat ve 1620 cm^{-1} tepe için 4 kat). Ancak, "B" noktasından "C" noktasına (Birleşim noktasının $\sim 0,1$ mm altı) gelindiğinde, her iki koldaki parçacıklar, platformun katlanması nedeniyle çok daha yakın bir mesafeye geldiler ve sonuç olarak katlanmamış platform üzerinde 448 cm^{-1} pikinde 22 kat sinyal artışına, 1620 cm^{-1} pikinde 15 kat sinyal artışına neden olmuştur. Beklendiği gibi, "D" noktasındaki (Birleşim noktası) yoğun sıcak nokta oluşumları nedeniyle, sinyal artışı bütün karakteristik piklerde ~ 70 kata kadar yükselmiştir.

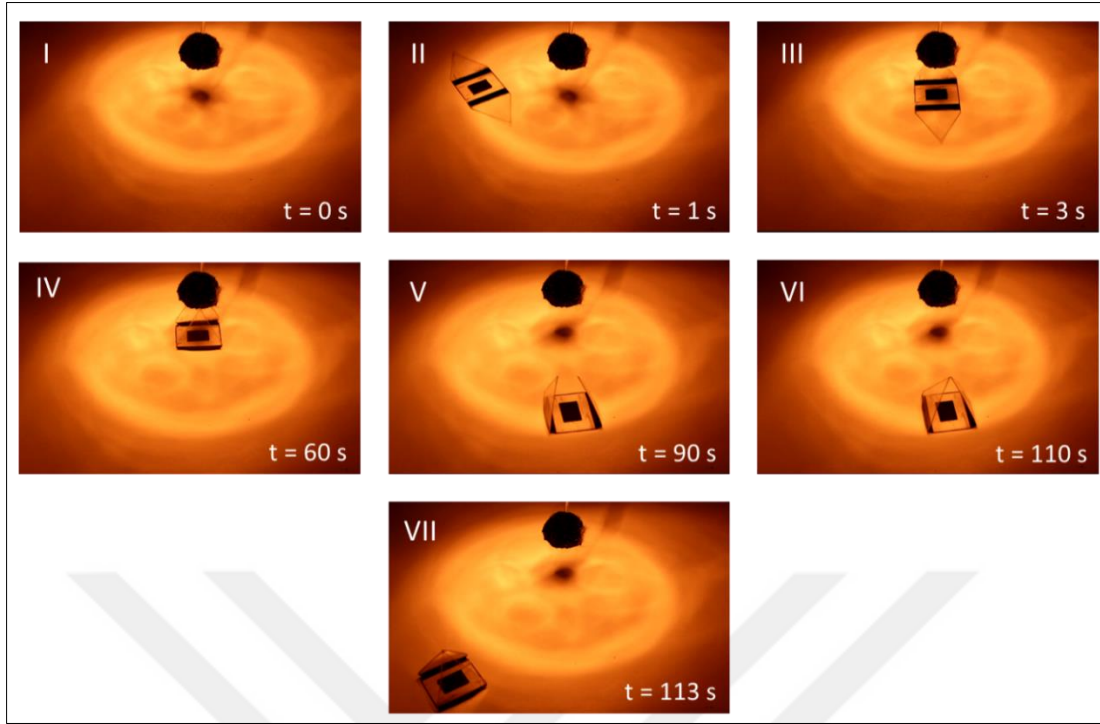
Sonucun doğrulanması için katlanmış platformlar haritalama yazılımı bulunan (785 nm lazer, $10\times$ objektif) bir Jasco NRS4500 Konfokal Raman Mikroskobu ile haritalandırılmıştır. Haritalama işlemi, 1591 Raman spektrumu toplanarak platformların temas noktası dışından temasın merkezine kadar gerçekleştirildi (Şekil 4.35).



Şekil 4.35. 1620 cm^{-1} ve 448 cm^{-1} MB zirveleri için katlanmış iki kollu polimerik platformların SERS Raman haritalaması

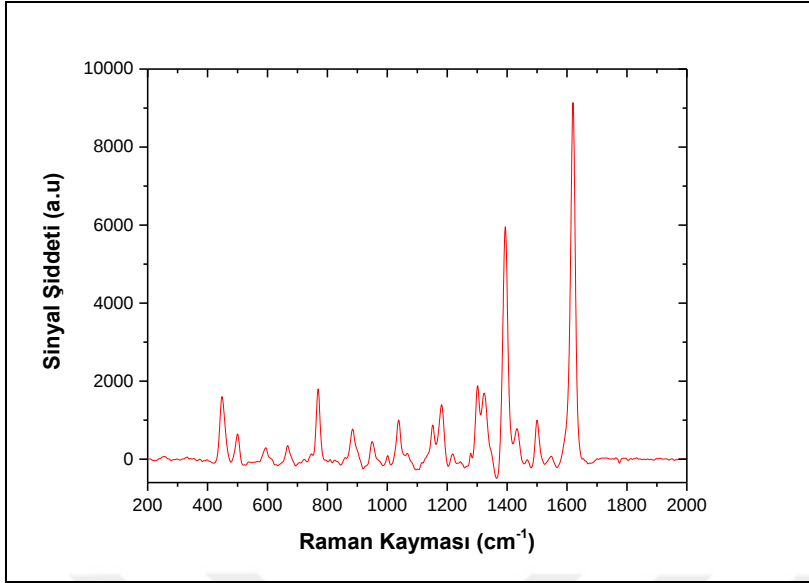
Beklendiği gibi, MB Raman sinyalleri (448 ve 1620 cm^{-1}), temas noktasının dışından temas noktasının merkezine kademeli olarak artmış ve bu artış bariz bir şekilde sıcak nokta mühendisliğini göstermiştir. Bu gözlemler, SERS sinyal güçlendirmesinin polimer katlama ile kontrol edilebildiğini açıkça kanıtlamaktadır.

Tez çalışmasının son kısmında ise bir konsept gösterim uygulaması yapılmıştır. Bu uygulamanın amacı, platformların hareketlerini kontrol ederek hedef noktadan analit moleküllerini toplamak ve bunları takiben istenilen ortamda SERS analizi yapmaktır. Polimerik platformların (yumuşak robotlar) hareketini kontrol etmek için tasarım ve üretimden sonra manyetik bir film ($2\times 2\text{ mm}$, $0,4\text{ mm}$ kalınlık) ile dekorlandırılmıştır. Hareketli yumuşak robotik platformların hedef bölgeye gidip örnek toplaması hedeflenmiştir. Hedef olarak $0,1\text{ M}$ MB analit çözeltisi içerisinde bekletilmiş bir pamuk top kullanılmıştır ayrıca uygulamayı net bir şekilde göstermek için platformların katlanmasında IR ışık kaynağı seçilmiştir. Deneyde, iki kollu robotik platform önce manyetik alanın kontrol edilerek hedef alana ulaştırılmış ve ardından örnekteki analit molekülleri ışık kaynağı kullanılarak katlanan platformlara aktarılmıştır. Ardından platformların tamamen kapanması sağlanarak sıcak nokta oluşumu en üst düzeye çıkarılmıştır. Analit molekülleri alınıp katlandıktan sonra platformlar SERS analizinin yapılacağı alana götürülerek analiz tamamlanmıştır.



Şekil 4.36. Manyetik alanda hareket edebilen 2 kollu polimerik platformlar kullanılarak MB emdirilmiş pamuktan örnek toplanması

Plazmonik özellikte olan hareketli platformlar ile MB emdirilmiş örnekten alınan analit moleküllerinin analizi için SERS spektrumu (Şekil 4.37) alınmıştır. Elde edilen SERS spektrumu, hedef molekülün üretilmiş platformlarla basitçe toplanıp başarılı bir şekilde tespit edilebileceğini açıkça göstermektedir.



Şekil 4.37. Polimerik platformlar kullanılarak toplanan hedef moleküllerin (MB) SERS spektrumu

4.6. Değerlendirme

Menteşelerin bulunduğu yere göre katlanmanın yönlendirilebildiği belirlenmiştir. Menteşesi aşağıda bulunan platformlarda kollar aşağı doğru katlanırken, menteşesi yukarıda bulunan platformlarda yukarıya doğru katlanmıştır. Böylelikle çift taraflı karmaşık robotlar tasarlanabilmektedir. Ayrıca ışık kaynağının hareketi ile de farklı özellikte sistemler tasarlanmıştır. Işığın soldan sağa hareketi ile ışıkla aynı doğrultuda yuvarlanan platformlar hazırlanmıştır. Çiçek benzeri bir altı kollu platform hazırlanarak ışık ile katlandırılmış ardından ışık kaynağı yaklaştırıldığında orta kısmının bozularak platformun geri açıldığı belirlenmiştir.

Hareketli sistemlerde manyetik platformla ile dekore edilmesinin haricinde deneyler manyetik partiküller ile de gerçekleştirilmiştir. Manyetik partiküllerin menteşe kısımlarına yerleştirilerek yapılmış deneylerde katlanma sonrasında büzülen menteşelerden manyetik partiküllerin ayrılması dolayısı ile tercih edilmemiştir. Manyetik platformlar ile hem daha hızlı hem de daha kolay hareketli sistemler tasarlanabilmektedir.

Platformların plazmonik özellik kazanması için yapılan çalışmalarda, dopamin çözeltisinde farklı sürelerde bekletilerek denemeler yapılmıştır. 3 saatten az sürede bekletildiğinde platformların polidopamin ile tamamen kaplanmadığı 6 saatten çok sürede bekletildiğinde

ise dopaminler yüzey yerine çözelti ortamında polimerleşerek yüzeyde toplanmaya sebep olmuştur. Polidopamin kaplı platformlar farklı sürelerde altın nanopartikül çözeltisinde bekletilmiştir. 3 saat bekletilen platformlarda altın nanopartikül sayısı çok az iken 48 saatte ise altın nanopartiküller kümeleşmiştir. Bunun için bütün plazmonik çalışmalarda 24 saatlik altın nanopartikül kaplı platformlar kullanılmıştır.

Ön deneme çalışmalarında IR lamba ve mavi, yeşil, kırmızı LED kullanılmasına rağmen plazmonik çalışmalarda IR lamba ve mavi LED tercih edilmiştir. Yeşil ve kırmızı LED lambaların kullanıldığı plazmonik çalışmalarda mesafenin çok az olması (2 cm) ve katlanma kontrolünün tam olarak yapılamamasından dolayı tercih edilmemiştir. Mavi LED yüksek enerjili olmasından dolayı menteşe bölgelerini daha hızlı deformasyona uğratarak kontrollü katlanmayı sağlamıştır. Ön denemelerde mavi LED uzaklığı 3 cm olarak belirlenmesine rağmen plazmonik çalışmalarda uzaklık 4-5 cm kadar yükseltilebilmiştir. Bunun sebebi ise altın kaplanmış polimer platformların daha hızlı ısınmasıdır. Ayrıca mavi LED yardımıyla farklı renkte menteşelere sahip polimerler farklı sürelerde katlanmış ve dolayısıyla sıralı katlama çalışmaları için uygun bir ışık kaynağı olduğu belirlenmiştir.

Plazmonik çalışmalar ayrıca Rodamin 6G boyası kullanılarak da yapılmıştır fakat SERS pikleri daha net ve belirgin görüldüğü için metilen mavisi analit olarak tercih edilmiştir. SERS güçlendirmenin daha net görülmesi için bütün çalışmalar 10⁻³ M metilen mavisi ile gerçekleştirilmiştir. Bütün Raman spektrumları her noktadan 10 örnek olacak şekilde gerçekleştirilmiştir.

Sıcak nokta oluşturma çalışmalarında 2'li, 3'lü ve 4 kollu platformlar kullanılmasına rağmen plazmonik çalışmalarda 2'li ve 3'lü yapılar kullanılmıştır. 4 kollu platformların kullanılmamasının nedeni ise birleşme problemleridir. 4 kollu platformların kendiliğinden uç uca birleşmesinin zor olduğu için tercih edilmemiştir.

Literatürde yumuşak robotik platformlar konusunda son yıllarda oldukça artan sayıda çalışma bulunmaktadır. Ancak şu ana kadar ne herhangi bir robotik yapı nede PS levhalar kullanılarak robotik hareket temelli bir sıcak nokta mühendisliği yapılan çalışma ve robotik temelli SERS çalışması mevcut değildir. Üstün manipülasyon yeteneklerine sahip yumuşak robotik platformlar, plazmonik sıcak nokta oluşumlarının anahtar rol oynadığı çeşitli teknolojik alanlarda yeni olanaklar ve çözümler sunmaktadır. Çalışma kapsamında üretilen

polimer tabanlı tasarımı kolay robotik platformlar, yalnızca kollarının katlanmasını kontrol ederek ~ 70 katlık bir Raman sinyal artışını sağlayabilmiştir. Ayrıca manyetik alan kontrolü ile gerçekleştirilen robotik hareketi ve katlama kontrolü sayesinde numune toplama ve analizi başarıyla uygulanmıştır. Platformların tasarımı ve yapısal değişiklikleri, kullanılacak plazmonik yapıların geometrisi gibi farklı değişkenler ile robotik platformların SERS sinyal güçlendirme yetenekleri daha da güçlendirilebilir. Bu tez çalışması ile yumuşak robotik platformların düşük derişimdeki analit moleküllerinin tespiti uygulamalarında inanılmaz potansiyele sahip olduğu açıkça gösterilmiştir.





KAYNAKLAR

1. Hudson, S. D., and Chumanov, G. (2009). Bioanalytical applications of SERS (surface-enhanced Raman spectroscopy). *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 394(3), 679-686.
2. Demirel, G., Usta, H., Yilmaz, M., Celik, M., Alidagi, H. A., and Buyukserin, F. (2018). Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS): an adventure from plasmonic metals to organic semiconductors as SERS platforms. *Journal of Materials Chemistry C*, 6(20), 5314-5335.
3. Fleischmann, M., Hendra, P. J., and McQuillan, A. J. (1974). Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. *Chemical Physics Letters*, 26(2), 163-166.
4. Albrecht, M. G., and Creighton, J. A. (1977). Anomalously intense Raman spectra of pyridine at a silver electrode. *Journal of The American Chemical Society*, 99(15), 5215-5217.
5. Jeanmaire, D. L., and Van Duyne, R. P. (1977). Surface Raman spectroelectrochemistry: Part I. Heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 84(1), 1-20.
6. Chen, G., and Hoffman, A. S. (1995). Graft copolymers that exhibit temperature-induced phase transitions over a wide range of pH. *Nature*, 373(6509), 49-52.
7. Liu, Y., Boyles, J. K., Genzer, J., and Dickey, M. D. (2012). Self-folding of polymer sheets using local light absorption. *Soft Matter*, 8(6), 1764-1769.
8. Imran, A. B., Esaki, K., Gotoh, H., Seki, T., Ito, K., Sakai, Y., and Takeoka, Y. (2014). Extremely stretchable thermosensitive hydrogels by introducing slide-ring polyrotaxane cross-linkers and ionic groups into the polymer network. *Nature Communications*, 5(1), 1-8.
9. Fernandes, R., and Gracias, D. H. (2012). Self-folding polymeric containers for encapsulation and delivery of drugs. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 64(14), 1579-1589.
10. Leong, T., Gu, Z., Koh, T., and Gracias, D. H. (2006). Spatially controlled chemistry using remotely guided nanoliter scale containers. *Journal of The American Chemical Society*, 128(35), 11336-11337.
11. Liu, Y., Shaw, B., Dickey, M. D., and Genzer, J. (2017). Sequential self-folding of polymer sheets. *Science Advances*, 3(3), 1602417.
12. Demaine, E. D., and O'Rourke, J. (2007). *Geometric folding algorithms: Linkages, origami, polyhedra*. Cambridge: Cambridge University Press, 29-42.
13. Mahadevan, L., and Rica, S. (2005). Self-organized origami. *Science*, 307(5716), 1740-1740.

14. Saito, K., Nomura, S., Yamamoto, S., Niiyama, R., and Okabe, Y. (2017). Investigation of hindwing folding in ladybird beetles by artificial elytron transplantation and microcomputed tomography. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 114(22), 5624-5628.
15. Dobson, C. M. (2003). Protein folding and misfolding. *Nature*, 426(6968), 884-890.
16. Rus, D., and Tolley, M. T. (2015). Design, fabrication and control of soft robots. *Nature*, 521(7553), 467-475.
17. Mousanezhad, D., Kamrava, S., and Vaziri, A. (2017). Origami-based building blocks for modular construction of foldable structures. *Scientific Reports*, 7(1), 1-8.
18. Arbona, J. M., Elezgaray, J., and Aime, J. P. (2012). Modelling the folding of DNA origami. *EPL (Europhysics Letters)*, 100(2), 28006.
19. Tachi, T. (2010). *Geometric considerations for the design of rigid origami structures*. In Proceedings of the International Association for Shell and Spatial Structures (IASS) Symposium, Shanghai, 12(10), 458-460.
20. Li, S., Vogt, D. M., Rus, D., and Wood, R. J. (2017). Fluid-driven origami-inspired artificial muscles. *Proceedings of the National academy of Sciences*, 114(50), 13132-13137.
21. Natori, M. C., Sakamoto, H., Katsumata, N., Yamakawa, H., and Kishimoto, N. (2015). Conceptual model study using origami for membrane space structures-a perspective of origami-based engineering. *Mechanical Engineering Reviews*, 2(1), 14-00368.
22. Turner, N., Goodwine, B., and Sen, M. (2016). A review of origami applications in mechanical engineering. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*, 230(14), 2345-2362.
23. Fuchi, K., and Diaz, A. R. (2013). Origami design by topology optimization. *Journal of Mechanical Design*, 135(11), 1-7.
24. Tachi, T. (2009). Origamizing polyhedral surfaces. *IEEE Transactions on Visualization and Computer Graphics*, 16(2), 298-311.
25. Rus, D., and Tolley, M. T. (2018). Design, fabrication and control of origami robots. *Nature Reviews Materials*, 3(6), 101-112.
26. An, B., Benbernou, N., Demaine, E. D., and Rus, D. (2011). Planning to fold multiple objects from a single self-folding sheet, *Robotica*, 29(1), 87-102.
27. Tolley, M. T., Felton, S. M., Miyashita, S., Aukes, D., Rus, D., and Wood, R. J. (2014). Self-folding origami: shape memory composites activated by uniform heating. *Smart Materials and Structures*, 23(9), 094006.
28. Sung, C., and Rus, D. (2015). Foldable joints for foldable robots. *Journal of Mechanisms and Robotics*, 7(2), 1-13.

29. Gollnick, P. S., Magleby, S. P., and Howell, L. L. (2011). An introduction to multilayer lamina emergent mechanisms. *Journal of Mechanical Design*, 133(8), 1-11.
30. Bartlett, N. W., Tolley, M. T., Overvelde, J. T., Weaver, J. C., Mosadegh, B., Bertoldi, K., Whitesides, G. M., and Wood, R. J. (2015). A 3D-printed, functionally graded soft robot powered by combustion. *Science*, 349(6244), 161-165.
31. Wehner, M., Truby, R. L., Fitzgerald, D. J., Mosadegh, B., Whitesides, G. M., Lewis, J. A., and Wood, R. J. (2016). An integrated design and fabrication strategy for entirely soft, autonomous robots. *Nature*, 536(7617), 451-455.
32. Zarek, M., Layani, M., Cooperstein, I., Sachyani, E., Cohn, D., and Magdassi, S. (2016). 3D printing of shape memory polymers for flexible electronic devices. *Advanced Materials*, 28(22), 4449-4454.
33. Bakarich, S. E., Gorkin III, R., Panhuis, M. I. H., and Spinks, G. M. (2015). 4D printing with mechanically robust, thermally actuating hydrogels. *Macromolecular Rapid Communications*, 36(12), 1211-1217.
34. Ge, Q., Dunn, C. K., Qi, H. J., and Dunn, M. L. (2014). Active origami by 4D printing. *Smart Materials and Structures*, 23(9), 094007.
35. Gladman, A. S., Matsumoto, E. A., Nuzzo, R. G., Mahadevan, L., and Lewis, J. A. (2016). Biomimetic 4D printing. *Nature Materials*, 15(4), 413-418.
36. Ghosh, A., Yoon, C., Ongaro, F., Scheggi, S., Selaru, F. M., Misra, S., and Gracias, D. H. (2017). Stimuli-responsive soft untethered grippers for drug delivery and robotic surgery. *Frontiers in Mechanical Engineering*, 3, 7.
37. Ma, K. Y., Chirarattananon, P., Fuller, S. B., and Wood, R. J. (2013). Controlled flight of a biologically inspired, insect-scale robot. *Science*, 340(6132), 603-607.
38. Miyashita, S., Guitron, S., Li, S., and Rus, D. (2017). Robotic metamorphosis by origami exoskeletons. *Science Robotics*, 2(10), 4369.
39. Overvelde, J. T., De Jong, T. A., Shevchenko, Y., Becerra, S. A., Whitesides, G. M., Weaver, J. C., Hobermanand, C., and Bertoldi, K. (2016). A three-dimensional actuated origami-inspired transformable metamaterial with multiple degrees of freedom. *Nature Communications*, 7(1), 1-8.
40. Dickey, M., Genzer, J., Hubbard, A., Mailen, R., Liu, Y., Zikry, M., and Davis, D. (2019). *Using light to actuate polymer sheets*. In Abstracts of Papers of The American Chemical Society, Washington, 257, 1155.
41. Amjadi, M., Turan, M., Clementson, C. P., and Sitti, M. (2016). Parallel microcracks-based ultrasensitive and highly stretchable strain sensors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(8), 5618-5626.

42. Fusco, S., Huang, H. W., Peyer, K. E., Peters, C., Häberli, M., Ulbers, A., Spyrogianni, A., Pellicer, E., Sort, J., Pratsinis, S. E., Nelson, B. J., Sakarand, M. S. and Pané, S. (2015). Shape-switching microrobots for medical applications: The influence of shape in drug delivery and locomotion. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(12), 6803-6811.
43. Huang, X., Ford, M., Patterson, Z. J., Zarepoor, M., Pan, C., and Majidi, C. (2020). Shape memory materials for electrically-powered soft machines. *Journal of Materials Chemistry B*, 8(21), 4539-4551.
44. Liu, X., Liu, J., Lin, S., and Zhao, X. (2020). Hydrogel machines. *Materials Today*, 36, 102-124.
45. Sun, L., Yu, Y., Chen, Z., Bian, F., Ye, F., Sun, L., and Zhao, Y. (2020). Biohybrid robotics with living cell actuation. *Chemical Society Reviews*, 49(12), 4043-4069.
46. Westbrook, K. K., and Qi, H. J. (2008). Actuator designs using environmentally responsive hydrogels. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 19(5), 597-607.
47. Takemura, K., Yajima, F., Yokota, S., and Edamura, K. (2008). Integration of micro artificial muscle cells using electro-conjugate fluid. *Sensors and Actuators A: Physical*, 144(2), 348-353.
48. Kwon, G. H., Park, J. Y., Kim, J. Y., Frisk, M. L., Beebe, D. J., and Lee, S. H. (2008). Biomimetic soft multifunctional miniature aquabots. *Small*, 4(12), 2148-2153.
49. Niu, X., Zhang, M., Wu, J., Wen, W., and Sheng, P. (2009). Generation and manipulation of “smart” droplets. *Soft Matter*, 5(3), 576-581.
50. Raghavan, R. V., Qin, J., Yeo, L. Y., Friend, J. R., Takemura, K., Yokota, S., and Edamura, K. (2009). Electrokinetic actuation of low conductivity dielectric liquids. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 140(1), 287-294.
51. Zhang, Q. M., Li, H., Poh, M., Xia, F., Cheng, Z. Y., Xu, H., and Huang, C. (2002). An all-organic composite actuator material with a high dielectric constant. *Nature*, 419(6904), 284-287.
52. Jager, E. W., Inganäs, O., and Lundström, I. (2000). Microrobots for micrometer-size objects in aqueous media: potential tools for single-cell manipulation. *Science*, 288(5475), 2335-2338.
53. Jung, K., Koo, J. C., Lee, Y. K., and Choi, H. R. (2007). Artificial annelid robot driven by soft actuators. *Bioinspiration & Biomimetics*, 2(2), 42.
54. Shintake, J., Rosset, S., Schubert, B., Floreano, D., and Shea, H. (2016). Versatile soft grippers with intrinsic electroadhesion based on multifunctional polymer actuators. *Advanced Materials*, 28(2), 231-238.

55. Ji, X., Liu, X., Cacucciolo, V., Imboden, M., Civet, Y., El Haitami, A., Cantin, S., Perriardand, Y., and Shea, H. (2019). An autonomous untethered fast soft robotic insect driven by low-voltage dielectric elastomer actuators. *Science Robotics*, 4(37), 6451.
56. Wu, Y., Yim, J. K., Liang, J., Shao, Z., Qi, M., Zhong, J., Luo, Z., Yan, X., Zhang, M., Wang, X., Fearing, R. S., Fulland, R. J., and Lin, L. (2019). Insect-scale fast moving and ultrarobust soft robot. *Science Robotics*, 4(32), 1594.
57. Li, S., Katzschmann, R., and Rus, D. (2015). *A soft cube capable of controllable continuous jumping*. In 2015 IEEE/RSJ International Conference on Intelligent Robots and Systems (IROS), Hamburg, 1712-1717.
58. D'Anna, E., Valle, G., Mazzoni, A., Strauss, I., Iberite, F., Patton, J., Petrini, F. M., Raspopovic, S., Granata, G., Di Iorio, R., Controzzi, M., Cipriani, C., Stieglitz, T., Rossiniand, P. M., and Micera, S. (2019). A closed-loop hand prosthesis with simultaneous intraneural tactile and position feedback. *Science Robotics*, 4(27), 8892.
59. Thuruthel, T. G., Shih, B., Laschi, C., and Tolley, M. T. (2019). Soft robot perception using embedded soft sensors and recurrent neural networks. *Science Robotics*, 4(26), 1488.
60. Sitti, M., Ceylan, H., Hu, W., Giltinan, J., Turan, M., Yim, S., and Diller, E. (2015). Biomedical applications of untethered mobile milli/microrobots. *Proceedings of the IEEE*, 103(2), 205-224.
61. Hu, W., Lum, G. Z., Mastrangeli, M., and Sitti, M. (2018). Small-scale soft-bodied robot with multimodal locomotion. *Nature*, 554(7690), 81-85.
62. Ren, Z., Hu, W., Dong, X., and Sitti, M. (2019). Multi-functional soft-bodied jellyfish-like swimming. *Nature Communications*, 10(1), 1-12.
63. Gu, H., Boehler, Q., Cui, H., Secchi, E., Savorana, G., De Marco, C., Gervasoni, S., Peyron, Q., Huang, T. Y., Pane, S., Hirt, A. M., Ahmedand, D., and Nelson, B. J. (2020). Magnetic cilia carpets with programmable metachronal waves. *Nature Communications*, 11(1), 1-10.
64. Liu, J., Gao, Y., Lee, Y. J., and Yang, S. (2020). Responsive and foldable soft materials. *Trends in Chemistry*, 2(2), 107-122.
65. Zhang, Y. S., and Khademhosseini, A. (2017). Advances in engineering hydrogels. *Science*, 356(6337), 3627.
66. Duan, J., Liang, X., Zhu, K., Guo, J., and Zhang, L. (2017). Bilayer hydrogel actuators with tight interfacial adhesion fully constructed from natural polysaccharides. *Soft Matter*, 13(2), 345-354.
67. Stoychev, G., Guiducci, L., Turcaud, S., Dunlop, J. W., and Ionov, L. (2016). Hole-programmed superfast multistep folding of hydrogel bilayers. *Advanced Functional Materials*, 26(42), 7733-7739.

68. Sitti, M., Ceylan, H., Hu, W., Giltinan, J., Turan, M., Yim, S., and Diller, E. (2015). Biomedical applications of untethered mobile milli/microrobots. *Proceedings of the IEEE*, 103(2), 205-224.
69. Vannozzi, L., Yasa, I. C., Ceylan, H., Mencias, A., Ricotti, L., and Sitti, M. (2018). Self-folded hydrogel tubes for implantable muscular tissue scaffolds. *Macromolecular Bioscience*, 18(4), 1700377.
70. Lendlein, A., and Gould, O. E. (2019). Reprogrammable recovery and actuation behaviour of shape-memory polymers. *Nature Reviews Materials*, 4(2), 116-133.
71. Chatani, S., Wang, C., Podgórski, M., and Bowman, C. N. (2014). Triple shape memory materials incorporating two distinct polymer networks formed by selective thiol–Michael addition reactions. *Macromolecules*, 47(15), 4949-4954.
72. White, T. J., and Broer, D. J. (2015). Programmable and adaptive mechanics with liquid crystal polymer networks and elastomers. *Nature Materials*, 14(11), 1087-1098.
73. Xia, Y., Cedillo-Servin, G., Kamien, R. D., and Yang, S. (2016). Guided folding of nematic liquid crystal elastomer sheets into 3D via patterned 1D microchannels. *Advanced Materials*, 28(43), 9637-9643.
74. Xia, Y., Zhang, X., and Yang, S. (2018). Instant Locking of Molecular Ordering in Liquid Crystal Elastomers by Oxygen-Mediated Thiol–Acrylate Click Reactions. *Angewandte Chemie*, 130(20), 5767-5770.
75. Kotikian, A., Truby, R. L., Boley, J. W., White, T. J., and Lewis, J. A. (2018). 3D printing of liquid crystal elastomeric actuators with spatially programmed nematic order. *Advanced Materials*, 30(10), 1706164.
76. López-Valdeolivas, M., Liu, D., Broer, D. J., and Sánchez-Somolinos, C. (2018). 4D printed actuators with soft-robotic functions. *Macromolecular Rapid Communications*, 39(5), 1700710.
77. Saed, M. O., Ambulo, C. P., Kim, H., De, R., Raval, V., Searles, K., Siddiqui, D. A., Cue, J. M. O., Stefan, M. C., Shankarand, M. R., and Ware, T. H. (2019). Molecularly-engineered, 4D-Printed liquid crystal elastomer actuators. *Advanced Functional Materials*, 29(3), 1806412.
78. Deng, J., Li, J., Chen, P., Fang, X., Sun, X., Jiang, Y., Weng, W., Wangand, B., and Peng, H. (2016). Tunable photothermal actuators based on a pre-programmed aligned nanostructure. *Journal of the American Chemical Society*, 138(1), 225-230.
79. Kim, H., Lee, H., Ha, I., Jung, J., Won, P., Cho, H., Yeo J., Hong, S., Han, S., Kwon, J., Choand, K. J., and Ko, S. H. (2018). Biomimetic color changing anisotropic soft actuators with integrated metal nanowire percolation network transparent heaters for soft robotics. *Advanced Functional Materials*, 28(32), 1801847.
80. Wehner, M., Tolley, M. T., Mengüç, Y., Park, Y. L., Mozeika, A., Ding, Y., Onal, C., Shepherd, R. F., Whitesides, G. M., and Wood, R. J. (2014). Pneumatic energy sources for autonomous and wearable soft robotics. *Soft Robotics*, 1(4), 263-274.

81. De Volder, M., and Reynaerts, D. (2010). Pneumatic and hydraulic microactuators: a review. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 20(4), 043001.
82. Dolan, E. B., Varela, C. E., Mendez, K., Whyte, W., Levey, R. E., Robinson, S. T., Maye, E., O'Dwyer, J., Beatty, R., Rothman, A., Fan, Y., Hochstein, J., Rothenbucher, S. E., Wylie, R., Starr, J. R., Monaghan, M., Dockery, P., Duffyand, G. P., and Roche, E. T. (2019). An actuatable soft reservoir modulates host foreign body response. *Science Robotics*, 4(33), 7043.
83. Sinatra, N. R., Teeple, C. B., Vogt, D. M., Parker, K. K., Gruber, D. F., and Wood, R. J. (2019). Ultragentle manipulation of delicate structures using a soft robotic gripper. *Science Robotics*, 4(33), 5425.
84. Katzschmann, R. K., DelPreto, J., MacCurdy, R., and Rus, D. (2018). Exploration of underwater life with an acoustically controlled soft robotic fish. *Science Robotics*, 3(16), 3449.
85. Shepherd, R. F., Stokes, A. A., Freake, J., Barber, J., Snyder, P. W., Mazzeo, A. D., Cademartiri, L., Morinand, S. A., and Whitesides, G. M. (2013). Using explosions to power a soft robot. *Angewandte Chemie International Edition*, 52(10), 2892-2896.
86. Loepfe, M., Schumacher, C. M., Lustenberger, U. B., and Stark, W. J. (2015). An untethered, jumping roly-poly soft robot driven by combustion. *Soft Robotics*, 2(1), 33-41.
87. Bartlett, N. W., Tolley, M. T., Overvelde, J. T., Weaver, J. C., Mosadegh, B., Bertoldi, K., Whitesides, G. M., and Wood, R. J. (2015). A 3D-printed, functionally graded soft robot powered by combustion. *Science*, 349(6244), 161-165.
88. Ercole, F., Davis, T. P., and Evans, R. A. (2010). Photo-responsive systems and biomaterials: photochromic polymers, light-triggered self-assembly, surface modification, fluorescence modulation and beyond. *Polymer Chemistry*, 1(1), 37-54.
89. Wei, J., and Yu, Y. (2012). Photodeformable polymer gels and crosslinked liquid-crystalline polymers. *Soft Matter*, 8(31), 8050-8059.
90. Evans, J. S., Sun, Y., Senyuk, B., Keller, P., Pergamenshchik, V. M., Lee, T., and Smalyukh, I. I. (2013). Active shape-morphing elastomeric colloids in short-pitch cholesteric liquid crystals. *Physical Review Letters*, 110(18), 187802.
91. Liu, X., Wang, X., Liu, T., and Keller, P. (2016). Gold nanoparticles incorporated nematic gel micropillars capable of laser actuation at room temperature. *Macromolecules*, 49(21), 8322-8331.
92. Ma, M., Guo, L., Anderson, D. G., and Langer, R. (2013). Bio-inspired polymer composite actuator and generator driven by water gradients. *Science*, 339(6116), 186-189.
93. Hon, K. K., Corbett, D., and Terentjev, E. M. (2008). Thermal diffusion and bending kinetics in nematic elastomer cantilever. *The European Physical Journal E*, 25(1), 83-89.

94. Huang, J., Zhao, L., Wang, T., Sun, W., and Tong, Z. (2016). NIR-Triggered Rapid shape memory PAM–GO–gelatin hydrogels with high mechanical strength. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(19), 12384-12392.
95. Peng, X., Liu, T., Jiao, C., Wu, Y., Chen, N., and Wang, H. (2017). Complex shape deformations of homogeneous poly (N-isopropylacrylamide)/graphene oxide hydrogels programmed by local NIR irradiation. *Journal of Materials Chemistry B*, 5(39), 7997-8003.
96. Zhou, M., Gong, J., and Ma, J. (2019). Continuous fabrication of near-infrared light responsive bilayer hydrogel fibers based on microfluidic spinning. *e-Polymers*, 19(1), 215-224.
97. Dong, X., Xu, J., Xu, X., Dai, S., Zhou, X., Ma, C., Cheng, G., Yuanand, N., and Ding, J. (2020). Sunlight-Driven Continuous Flapping-Wing Motion. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(5), 6460-6470.
98. Chatterjee, A., Gale, D. J., Grebennikov, D., and Whelan, L. D. (2017). Surface potential and morphology mapping to investigate analyte adsorption effects on surface enhanced Raman scattering (SERS). *Chemical Communications*, 53(88), 12024-12027.
99. Lee, S., and Choi, I. (2019). Fabrication strategies of 3D plasmonic structures for SERS. *BioChip Journal*, 13(1), 30-42.
100. Kleinman, S. L., Frontiera, R. R., Henry, A. I., Dieringer, J. A., and Van Duyne, R. P. (2013). Creating, characterizing, and controlling chemistry with SERS hot spots. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(1), 21-36.



GAZİ GELECEKTİR..