

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HAFIZALANDIRILMIŞ POLİMERİK JELLERİN SPEKTROSKOPİK VE
ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**DOKTORA TEZİ
Esra ALVEROĞLU DURUCU**

Anabilim Dalı : Fizik Mühendisliği

Programı : Fizik Mühendisliği

KASIM 2010

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HAFIZALANDIRILMIŞ POLİMERİK JELLERİN SPEKTROSKOPİK VE
ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ
Esra ALVEROĞLU DURUCU
(509032106)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 26 Ağustos 2010

Tezin Savunulduğu Tarih : 25 Kasım 2010

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Yaşar YILMAZ (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Ferid SALEHLİ (İTÜ)
Doç. Dr. Orhan GÜNEY (İTÜ)
Prof. Dr. Cemal ÖZEROĞLU (İÜ)
Doç. Dr. Hüseyin SÖZERİ (TUBİTAK)

KASIM 2010

Tatlı Kızım Ece'ye

ÖNSÖZ

Tez çalışmamda maddi/manevi desteğini ve yardımlarını esirgemeyen, gerektiğinde bir hoca, gerektiğinde bir ağabey gibi davranarak doktora sürecimi her yönden destekleyen danışman hocam Prof. Dr. Yaşar YILMAZ'a her şey için teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca sürekli fikir alış-verişinde bulunduğum grup arkadaşım Dr. Ali GELİR'e gerek deneysel gerekse teorik olarak verdiği destekler ve yardımlar için teşekkür ederim.

Tez izleme jürimde olan Prof. Dr. Ferid SALEHLİ ve Doç. Dr. Orhan GÜNEY'e çalışmam hakkında yaptıkları yorumlar ve yönlendirmeler için teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca yaptığım deneyler sırasında bana yardım eden tüm Bitirme Projesi ve İleri Fizik Projesi lisans öğrencilerine teşekkür ederim.

Benden desteklerini hiçbir şekilde esirgemeyen, beni büyüttükleri gibi doktora çalışmam boyunca kızıma da bakan anneme ve babama teşekkür ederim.

Son olarak tüm lisansüstü çalışmam boyunca yanımda olan eşim Murat DURUCU'ya teşekkür ederim.

Eylül 2010

Esra ALVEROĞLU DURUCU
(Fizikçi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
SEMBOL LİSTESİ.....	xxi
ÖZET.....	xxiii
SUMMARY	xxv
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ.....	7
2.1 Jel Nedir?	7
2.2 Moleküler Algılama	9
2.3 Polimerlerin Elektriksel Özellikleri	12
2.4 Deneysel Teknikler	14
2.4.1 Jel sentezinde kullanılan yöntem	14
2.4.1.1 Başlama aşaması	14
2.4.1.2 Çoğalma aşaması	15
2.4.1.3 Sonlanma aşaması	15
2.4.2 Floresans spektroskopisi tekniği.....	15
2.4.3 Elektriksel iletkenlik.....	21
2.4.3.1 Elektronik iletkenlik	21
2.4.3.2 İyonik iletkenlik	22
3. İYON KATKILANDIRMA İLE p ve n TİPİ JELLERİN SENTEZİ	27
3.1 p ve n Tipi Jel Sentezleme Modeli.....	27
3.2 p ve n Tipi Olarak Katkılandırılmış PAAM Jellerinin Sentezi	30
3.2.1 Nötr poliakrilamid jellerinin sentezi.....	30
3.2.2 Na ⁺ katkılı poliakrilamid jellerinin sentezi.....	31
3.2.3 Cl ⁻ katkılı poliakrilamid jellerinin sentezi.....	32
3.2.4 Br ⁻ katkılı poliakrilamid jellerinin sentezi	34
3.3 p ve n Tipi Olarak Katkılandırılmış NIPA Jellerinin Sentezi	35
3.3.1 Nötr NIPA jellerinin sentezi	35
3.3.2 Na ⁺ katkılı NIPA jelleri sentezi	36
3.3.3 Cl ⁻ katkılı NIPA jellerinin sentezi	36
4. İYON KATKILI p ve n TİPİ JELLERDE SPEKTROSKOPİK ve ELEKTRİKSEL ÇALIŞMALAR.....	39
4.1 Spektroskopik Çalışmalar	39
4.1.1 Na ⁺ katkılı PAAM jellerinin spektroskopik özellikleri.....	40
4.1.2 Na ⁺ katkılı NIPA jellerinin spektroskopik özellikleri	43
4.2 Elektriksel Çalışmalar	48
4.2.1 Sabit şişme derecesinde ve sabit gerilim altında akımın zamana (I~t) göre değişimi	48

4.2.1.1	Na ⁺ katkılı PAAm jellerinde $J/m_{jel} \sim t$ değişimi	48
4.2.1.2	Br ⁻ katkılı PAAm jellerinde $J/m_{jel} \sim t$ değişimi	51
4.2.1.3	Cl ⁻ katkılı PAAm jellerinde $J/m_{jel} \sim t$ değişimi	52
4.2.1.4	Na ⁺ katkılı NIPA jellerinde $J/m_{jel} \sim t$ değişimi	52
4.2.1.5	Cl ⁻ katkılı NIPA jellerinde $J/m_{jel} \sim t$ değişimi	53
4.2.2	Sabit şişme derecesinde belirli sürelerde akım-gerilim değişimi	54
4.2.3	Sabit gerilim altında ve belli sürede akımın (I) şişme derecesine (V/V_0) göre değişimi.....	56
4.2.4	Gerilim uygulamadan belli şişme derecelerinde akımın zamana göre değişimi.....	57
4.2.5	Farklı pH değerlerinde belirli zaman ve gerilim değerlerinde akımın şişme derecesine göre değişimi $I \sim m/m_0$	58
5.	AKRİLAMİD JELLERİNİN MORFOLOJİSİNİN SPEKTROSKOPİK ve ELEKTRİKSEL ÖLÇÜMLERLE BELİRLENMESİ	61
5.1	Fraktal Yapı ve Evrensel Sabitler	63
5.1.1	Sol-Jel faz geçişinde fraktal yapı ve evrensel sabitler	63
5.1.2	Ölçüm sistemi ve deneysel çalışmalar	65
5.1.3	Deneysel çıktılar ve tartışmalar	66
5.1.4	Sonuçlar	70
5.2	İyon Katkılandırmanın Jellerin Morfolojine Etkisinin Şişme Deneyleri ile Belirlenmesi.....	71
5.2.1	PAAm jellerinin şişme kinetiğinin literatürdeki yeri.....	71
5.2.2	Deneysel çalışmalar ve tartışma	71
5.2.3	Sonuçlar	79
5.3	Elektriksel Ölçümler ile Jellerin İç Yapısının Belirlenmesi	80
5.3.1	Jellerdeki heterojenliğin teorik modellenmesi.....	80
5.3.2	Teorik modelin deneysel sonuçlar ile irdelenmesi	83
5.3.3	Oluşturulan teorik modelin sonuçları	88
5.4	İyon Katkılandırmanın Jellerin İç Morfolojine Olan Etkisinin Işık Saçılması Deneyleri ile Belirlenmesi	88
5.5	Sonuçlar	91
6.	HAFIZALANDIRILMIŞ JELLER	93
6.1	Hafızalandırılmış Jellerin Sentezi	94
6.2	Hazırlanan Jellerin Spektroskopik Ölçüm Sonuçları ve Tartışmalar.....	97
6.3	Hafızalandırılmış Jellerin Elektriksel Ölçüm Sonuçları ve Tartışmalar	109
6.4	Hafızalandırılmış Jellerin Şişme Kinetiği	114
6.5	Sonuçlar	115
7.	POLİMERİK JELLERDEN OLUŞAN pn EKLEMLERİ.....	117
7.1	İyon Katkılı Polimerik Jellerden Oluşan pn Eklemleri.....	118
7.2	Fiziksel Kontak ile Üretilen Polimerik pn Eklemleri.....	120
7.2.1	Tek tip monomer ile hazırlanan jellerden oluşan pn eklemi.....	120
7.2.2	Farklı monomerler ile hazırlanan jellerden oluşan pn eklemi	123
7.2.2.1	p tipi tarafı PAAm jeli n tipi tarafını NIPA jeli ile oluşturulan eklem	123
7.2.2.2	p tipi tarafı NIPA jeli n tipi tarafını PAAm jeli ile oluşturulan eklem	124
7.3	Kimyasal Kontak ile Oluşturulan pn Eklemleri.....	126
7.3.1	Kimyasal kontak ile oluşturulan pn eklemi sentezi	126
7.3.2	Kimyasal kontak ile oluşturulan pn ekleminin elektriksel ölçümleri	128
7.4	Elektrik Alan Uygulaması ile Oluşturulan pn Eklemleri	130

7.4.1 Elektrik alan uygulaması ile oluşturulan pn eklemi modeli	130
7.4.2 Elektrik alan uygulaması ile oluşturulan pn eklemi sentezi	132
7.4.3 Elektrik alan uygulaması ile oluşturulan pn eklemlerinin elektriksel ölçüm sonuçları	134
7.4.4 Elektrik alan uygulaması ile oluşturulan pn eklemlerinin değerlendirmeleri.....	140
7.5 Jellerden oluşan pn Eklemlerinin Kullanım Miktarlarına Göre Elektriksel İletkenliklerindeki Değişim.....	142
7.6 Oluşturulan pn Eklemlerinin Akım Düzeltmelerinin Zamana Göre Değişimi	144
7.7 Sonuçlar	146
8. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER.....	147
KAYNAKLAR	153
ÖZGEÇMİŞ.....	165

KISALTMALAR

PAAm	: Poliakrilamid
NIPA	: N-izopropilakrilamid
AAM	: Akrilamid
BIS	: N,N'-metilen bisakrilamid
APS	: Amonyum persülfat
AIBN	: 2,2- Azobisizobütilonitril
MAPTAC	: Metakrilamidopropiltrimetil amonyum klorür
TAAB	: Tetraallil amonyum bromür
DMSO	: Dimetilsülfoksit

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 3.1: Saf PAAm jellerinin sentezinde kullanılan maddeler ve miktarları.....	30
Çizelge 3.2: Na ⁺ katkılı PAAm jellerinin sentezinde kullanılan maddeler ve miktarları.	32
Çizelge 3.3: Cl ⁻ katkılı PAAm jellerinin sentezinde kullanılan maddeler ve miktarları.	33
Çizelge 3.4: Br ⁻ katkılı PAAm jellerinin sentezinde kullanılan maddeler ve miktarları.	34
Çizelge 3.5: Nötr NIPA jellerinin sentezinde kullanılan maddeler ve miktarları.....	35
Çizelge 3.6: Na ⁺ katkılı NIPA jellerinin sentezinde kullanılan maddeler ve miktarları.	36
Çizelge 3.7: Cl ⁻ katkılı NIPA jellerinin sentezinde kullanılan maddeler ve miktarları.	37
Çizelge 5.1: Saf Jeller için ölçülen parametreler.	78
Çizelge 5.2: Difüzyonla iyon katkılanırılan jeller için ölçülen parametreler.	79
Çizelge 5.3: Kimyasal bağlanma ile iyon katkılanırılmış jeller için ölçülen parametreler.	79
Çizelge 5.4: Denklem (5.23)'i uyguladığımız deneysel verilerin sonuçları ve bu deneylerin yapıldığı jellerin özellikleri.	86
Çizelge 6.1: Hafızalandırma etkisini ölçmek için sentezlenen jellerde kullanılan malzemeler ve miktarları.	96
Çizelge 7.1: Kimyasal Kontak ile Oluşturulan pn eklemi için kullanılan madde miktarları.	126
Çizelge 7.2: Elektrik alan uygulaması ile oluşturulan jel diyot sentezinde kullanılan malzeme miktarları.	132
Çizelge 7.3: pn eklemlerinin kullanım miktarları belirlenirken sentezlenen jellerin özellikleri.	143
Çizelge 7.4: Çizelge 7.3'deki pn eklemlerinin kullanım miktarına göre iletkenliklerindeki % azalma.	144

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1:	(a) Doğrusal polimer zinciri, (b) dallanmış polimer zinciri, (c) jel.....	7
Şekil 2.2:	(a) Farklı etkileşmelerin gerçekleştiği fonksiyonel gruplar, (b) hedef molekül (c) Jellerin kalıplanması, (d) şişme/yıkama ve (e) tekrarçökme aşamaları.....	11
Şekil 2.3:	Diğer malzemelerin iletkenliği ile iletken polimerlerin iletkenliğinin karşılaştırılması.....	13
Şekil 2.4:	Jablonski diyagramı.....	16
Şekil 2.5:	Benzen ve değişik gösterimleri.....	17
Şekil 2.6:	(a) Piranin molekülünün şeması (b) 10^{-4} mol/l piren ve piranin moleküllerinin sırası ile toluen ve su içindeki spektrumları.....	18
Şekil 2.7:	10^{-4} M piranin molekülünün suda (sürekli çizgi) ve DMSO (kesikli çizgi) içindeki floresan spektrumları. [62]	19
Şekil 2.8:	Piranin molekülünün floresans karakterinin ortamın pH'ına olan bağıllığı.[62]	19
Şekil 2.9:	Piraninin floresans emisyon şiddetinin derişime bağıllığı. [62].....	20
Şekil 2.10:	Piraninin floresans emisyon şiddetinin vizkoziteye bağıllığı. [58]	20
Şekil 2.11:	Yarı iletken, yalıtkan ve metallerde enerji bant diyagramı.	21
Şekil 2.12:	3, 2, 1 boyutlu karbon materyalleri: (a) elmas kristal örgüsü, (b) grafit kristal örgüsü, (c) poliasetilen zinciri.	24
Şekil 3.1:	Pozitif katkılanmış jelin şematik gösterimi.	31
Şekil 3.2:	Piranin katkılı PAAm jellerinin çökmüş ve şişmiş durumdaki fotoğrafları, (a) 2 mol/l AAm, 10^{-2} mol/l piranin katkılı ve (b) 4 mol/l AAm, 10^{-2} mol/l piranin katkılı.	32
Şekil 3.3:	Negatif katkılanmış jelin şematik gösterimi.....	33
Şekil 3.4:	Negatif Br^- iyonu ile katkılanmış jelin şematik gösterimi.	34
Şekil 4.1:	Floresans Spektrofotometresinin (a) dıştan görünümü (b) ölçüm ünitesi.	40
Şekil 4.2:	Cary Eclipse Floresans Spektrofotometresi.	40
Şekil 4.3:	(a) 4 mol/l (b) 2mol/l (c) 1 mol/l (d) 0.5 mol/l AAm konsantrasyonları için çeşitli konsantrasyonlarda piranin katkılı PAAm jellerinin (veya viskoz polimer sıvısının) floresans spektrumları.....	41
Şekil 4.4:	4 mol/l AAm konsantrasyonu için çeşitli konsantrasyonlarda piranin katkılı PAAm jellerinin su ile yıkama sonrasında alınan floresans spektrumları.	42
Şekil 4.5:	Farklı konsantrasyonlarda DMSO ve piranin çözeltisinin floresans spektrumları.	43
Şekil 4.6:	Piranin katkılı 4 mol/l (a) 2mol/l (b) monomer konsantrasyonlu NIPA jellerinin floresans spektrumları.	44
Şekil 4.7:	Piranin katkılı 4 mol/l (a) 2mol/l (b) monomer konsantrasyonu içeren NIPA jellerinin su ile yıkama sonrası floresans spektrumları.	45

Şekil 4.8: Piranin katkılı 4 mol/l (a) 2mol/l (b) monomer konsantrasyonu içeren NIPA jellerinin asidik çözelti ile yıkama sonrası floresans spektrumları.	45
Şekil 4.9: Piranin katkılı 4 mol/l (a) 2mol/l (b) monomer konsantrasyonu olan NIPA jellerinin bazik çözelti ile yıkama sonrası floresans spektrumları.	46
Şekil 4.10: 10^{-2} mol/l Piranin katkılı 4 mol/l NIPA jellerinin ilk ve son yıkama sonrası sularından alınan floresans spektrumları (a) suda yıkama (b) asitte yıkama (c) bazda yıkama.	47
Şekil 4.11: Yıkanmış ve yıkanmamış 4Mol/l AAm monomeri içeren katkısız PAAM jeli için $m/m_0=1.3$ ve $U=1$ Volt sabit değerleri altında $J/m_{jel} \sim t$ değişimi.	49
Şekil 4.12: Çeşitli molaritelerde Na^+ katkılı ve katkısız 4 mol/l AAm monomeri içeren PAAM jellerinin $V/V_0 \sim 1.28$ şişme derecesinde $U=5$ Volt altında, (a) $J/m_{jel} \sim t$ değişimi (b) kısa devre edildikten sonra $J/m_{jel} \sim t$ değişimi.	50
Şekil 4.13: Çeşitli molaritelerde Na^+ katkılı 2 mol/l AAm monomeri içeren PAAM jellerinin $V/V_0 \sim 1.28$ şişme derecesinde $U=5$ Volt altında $J/m_{jel} \sim t$ değişimi.	51
Şekil 4.14: Çeşitli molaritelerde Br^- katkılı 4 mol/l AAm monomeri içeren PAAM jellerinin yıkanmış hallerinin, $V/V_0 \sim 1.25$ şişme derecesinde $U=5$ Volt altında, $J/m_{jel} \sim t$ değişimi.	52
Şekil 4.15: Çeşitli molaritelerde Cl^- katkılı 4 mol/l AAm monomeri içeren PAAM jellerinin yıkanmış hallerinin, $m/m_0 \sim 1.18$ şişme derecesinde $U=5$ Volt altında, $J/m_{jel} \sim t$ değişimi.	53
Şekil 4.16: Çeşitli molaritelerde Na^+ katkılı 4 mol/l NIPA monomeri içeren jellerinin yıkanmış hallerinin, $m/m_0 \sim 1.2$ şişme derecesinde $U=5$ Volt altında, $J/m_{jel} \sim t$ değişimi.	53
Şekil 4.17: Çeşitli molaritelerde Cl^- katkılı 4 mol/l NIPA monomeri içeren jellerinin yıkanmış hallerinin, $m/m_0 \sim 1.25$ şişme derecesinde $U=5$ Volt altında, $J/m_{jel} \sim t$ değişimi.	54
Şekil 4.18: Çeşitli şişme derecelerinde 10^{-4} mol/l katkılı 4 mol/l AAm monomeri içeren PAAM jelinin (a) suda, (b) DMSO'da şişirildiğinde birim kütle başına düşen akım yoğunluğunun gerilime göre değişimi.	55
Şekil 4.19: 10^{-2} mol/l piranin katkılı 2mol/l AAm monomeri içeren PAAM jelinin birim kütle başına düşen akım yoğunluğunun katkısız jelin birim kütle başına düşen akım yoğunluğuna oranının gerilime göre değişimi.	56
Şekil 4.20: Birim kütle başına düşen akım yoğunluğunun (a) katkısız, (b) 10^{-6} mol/l piranin katkılı 4mol/l AAm monomeri içeren PAAM jelleri için şişme derecesine göre değişimi.	57
Şekil 4.21: 4mol/l AAm monomeri içeren PAAM jelinin gerilim uygulamadan $m/m_0=1.3$ şişme derecesi için üzerinden geçen akım yoğunluğunun zamana göre değişimi (a) katkısız jel (b) 10^{-2} mol/l piranin katkılı jel. ...	58
Şekil 4.22: 3×10^{-6} mol/l TAAB katkılı 4mol/l'lik AAm monomeri içeren PAAM jelinin $1k\Omega$ luk direnç üzerinden zaman içinde deşarj olması.	58
Şekil 4.23: Çeşitli gerilimlerde 1mol/l AAm monomeri içeren katkısız PAAM jelinin (a) pH=1 ve pH=13, (b) pH=5, pH=7 ve pH=9 da şişme derecesine göre akım yoğunluğunun değişimi.	59

Şekil 5.1: Klasik jelleşme teorisinin uygulandığı (a) Cayley ağacı ve (b) 2 boyutta sızma teorisinin uygulandığı periyodik örgü.	63
Şekil 5.2: Fraktal boyut için ölçüm sistemi.	66
Şekil 5.3: Özdeş 5 örnek için jelleşme süreci boyunca 427nm dalga boyundaki emisyon pikinin şiddetinin zamanla değişimi grafikleri. Her örneğe ait uyarma ışığının geçtiği yarık genişliği (w) eğrilerin üzerinde belirtilmiştir.	67
Şekil 5.4: Şekil 5.3'deki veriler kullanılarak, farklı zamanlarda ışık şiddetinin yarık aralığa göre değişiminin logaritmik grafikleri.....	68
Şekil 5.5: Polimerleşme süresi boyunca fraktal boyutun değişimi.....	69
Şekil 5.6: 150µm ve 200µm yarık aralıkları için denklem (5.1) ve denklem (5.2)'den yararlanarak bulunan evrensel sabitler.	69
Şekil 5.7: Çeşitli monomer konsantrasyonlarında kütleli şişme oranının şişme süresine göre değişimi.	72
Şekil 5.8: a) 4mol/l, b) 2mol/l ve c) 1mol/l'lik monomer konsantrasyonları için çeşitli konsantrasyonlarda difüzyonla piranin molekülü katkılan jeller için kütleli şişme oranının şişme süresince değişimi.	73
Şekil 5.9: a) 4mol/l, b) 2mol/l, c) 1mol/l ve d) 0.5 mol/l'lik monomer konsantrasyonu olan çeşitli konsantrasyonlarda kimyasal olarak iyonlarla katkılanmış jeller için kütleli şişme oranının şişme süresince değişimi.	74
Şekil 5.10: 2mol/l monomer konsantrasyonu ve 10^{-2} mol/l bağlı piranin içeren jelin hacimsel şişme oranının zamana göre değişimi grafiği.	75
Şekil 5.11: 2 mol/l AAm, 10^{-2} mol/l piranin katkılı PAAM jellerinin (a) çökmüş ve (b) şişmiş durumdaki fotoğrafları.	75
Şekil 5.12: Saf jeller için Şekil 5.7'deki verilerden yararlanarak denklem (5.15) e göre lineer regresyon.....	78
Şekil 5.13: (a) (I) katkısız $V/V_0=1.27$ şişme derecesindeki (II) 10^{-4} mol/l piranin katkılı $V/V_0=1.43$ şişme derecesindeki (III) 10^{-2} mol/l piranin katkılı $V/V_0=1.38$ şişme derecesindeki 4mol/l AAm monomeri içeren PAAM jelleri için $J/m_{jel}-t$ değişimi, (b) 10^{-2} mol/l piranin katkılı $V/V_0=1.38$ şişme derecesindeki jel için kısa devre sonrası akımın zamana göre değişimi.....	83
Şekil 5.14: 10^{-6} mol/l piranin katkılı 4 mol/l AAm monomeri içeren PAAM jelinin şişme derecesine göre, V/V_0 akım yoğunluğunun (a) 0.1V, (b) 0.2V ve (c) 0.3V altında değişimleri.	84
Şekil 5.15: (a) Örnek 4 ve (b) örnek 5 için deneysel verilerin Denklem (5.23) e uygulanması. Düz çizgiler teorik eğrileri göstermektedir.	85
Şekil 5.16: (a) Katkısız, (b) 10^{-4} mol/l piranin katkılı 2mol/l'lik AAm monomeri içeren PAAM jeli için SEM fotoğrafları.	87
Şekil 5.17: Işık saçılması deneylerinde kullanılan deney sisteminin şematik gösterimi.....	89
Şekil 5.18: Katkısız ve piranin katkılı jellerden saçılan ışık şiddetinin monokromatörden gelen ışığın dalga boyuna göre (a) 90° (b) 105° (c) 120° (d) 135° (e) 150° ve (f) 165° saçılma açılarında değişimleri.....	90
Şekil 6.1: Piranin ve MAPTAC molekülü arasında oluşan kompleksin jel içerisindeki yerleşiminin şematik olarak gösterimi.	95
Şekil 6.2: (a) Düşük çapraz bağlayıcı konsantrasyonlu, (b) yüksek çapraz bağlayıcı konsantrasyonlu örnekler için jelleşme öncesi çözeltilerden alınan floresans spektrumları.....	97

Şekil 6.3: (a) Düşük çapraz bağlayıcı konsantrasyonlu, (b) yüksek çapraz bağlayıcı konsantrasyonlu jeller için jelleşme sonrası örnekten alınan floresans spektrumları.....	98
Şekil 6.4: Hafızalı ve hafızasız jellerin, suda, asidik çözeltide ve bazik çözeltide yıkandıktan sonraki fotoğrafları.	99
Şekil 6.5: Saf su ile ilk yıkama ve son yıkama sonrası (a) 2a (b) 4a ve (c) 5a jelleri ve (d) 2b (e) 4b ve (f) 5b jellerinden alınan floresans spektrumları.	101
Şekil 6.6: Asidik çözelti ile yıkanan (a) 2a (b) 4a ve (c) 5a örnekleri ve (d) 2b (e) 4b ve (f) 5b örneklerinden alınan ilk yıkama ve son yıkama sonrası için floresans spektrumları.....	102
Şekil 6.7: Bazik çözelti ile yıkanan (a) 2a (b) 4a ve (c) 5a örnekleri ve (d) 2b (e) 4b ve (f) 5b örneklerinden alınan ilk yıkama ve son yıkama sonrası için floresans spektrumları.....	103
Şekil 6.8: Son yıkama sonrası (a) 2a, (b) 4a, (c) 5a, (d) 2b, (e) 4b ve (f) 5b jelleri için floresans spektrumları.....	105
Şekil 6.9: Saf su ile ilk yıkama ve son yıkama sonrası (a) 2a, (b) 4a, (c) 5a, (d) 2b, (e) 4b ve (f) 5b jelleri için yıkama sularından alınan floresans spektrumları.	106
Şekil 6.10: Asidik çözelti ile ilk yıkama ve son yıkama sonrası (a) 2a, (b) 4a, (c) 5a, (d) 2b, (e) 4b ve (f) 5b jelleri için yıkama sularından alınan floresans spektrumları.	107
Şekil 6.11: Bazik çözelti ile ilk yıkama ve son yıkama sonrası (a) 2a, (b) 4a, (c) 5a, (d) 2b, (e) 4b ve (f) 5b jelleri için yıkama sularından alınan floresans spektrumları.	108
Şekil 6.12: Su ile yıkanmış jellerin aynı şişme dercesinde gerilime, U, göre birim kütleye düşen akım yoğunluğunun, J/m_{jel} , değişimi.....	110
Şekil 6.13: Asidik çözelti ile yıkanmış jellerin aynı şişme dercesinde gerilime,U, göre birim kütleye düşen akım yoğunluğunun, J/m_{jel} , değişimi.....	111
Şekil 6.14: Bazik çözelti ile yıkanmış jellerin aynı şişme dercesinde gerilime, U, göre birim kütleye düşen akım yoğunluğunun, J/m_{jel} , değişimi.....	112
Şekil 6.15: Su ile yıkanmış a) düşük ve b) yüksek konsantrasyonda çapraz bağlayıcı durumları için, sabit gerilim altında akımın şişme derecesine göre değişimi.	112
Şekil 6.16: Bazik çözelti ile yıkanmış a) düşük ve b) yüksek konsantrasyonda çapraz bağlayıcı konsantrasyonları için, sabit gerilim altında akımın şişme derecesine göre değişimi.	113
Şekil 6.17: Sabit gerilim altında, U=1 Volt ve sabit şişme derecesinde (a) yıkanmamış, (b) su ile yıkanmış, (c) asidik çözelti ile yıkanmış ve (d) bazik çözelti ile yıkanmış jeller için akım yoğunluğunun zamana göre değişim grafikleri.	113
Şekil 6.18: Hafızalandırılmış ve rastgele jellerin şişme oranının zamana göre değişimi (a) saf su ile yıkanmış, (b) asidik çözelti ile yıkanmış, (c) bazik çözelti ile yıkanmış örnekler.....	115
Şekil 7.1: (a) ileri (b) geri besleme durumlarında polimerik pn eklemının çalışma mekanizmasının şematik olarak gösterimi.....	119
Şekil 7.2: Katkısız farklı momomer konsantrasyonu içeren jellerden oluşturulmuş pn eklemındaki J/m_{jel} -U değişimi.	120

Şekil 7.3: (a) 4 mol/l ve (b) 2 mol/l monomer konsantrasyonu içeren PAAm jelinin çeşitli konsantrasyonlarda katkılılandırılmış hallerinden oluşan pn eklemelerinin $J/m_{jel} \sim U$ değişimi.	121
Şekil 7.4: Şekil 7.3'daki verilerden hesaplanan akım doğrultma miktarının gerilime göre değişimi.	121
Şekil 7.5: 2 mol/l monomer içeren ve 10^{-2} mol/l katkılı PAAm jellerinden oluşan pn eklemesinin çeşitli şişme derecelerinde (a) $U \sim J/m_{jel}$ değişimleri (b) akım doğrultma oranları.	122
Şekil 7.6: Farklı katkı konsantrasyonlarında 2 mol/l monomer içeren jellerden oluşan pn eklemesindeki $J/m_{jel} \sim U$ değişimi.	123
Şekil 7.7: 10^{-2} mol/l piranin ve 3×10^{-2} mol/l MAPTAC ile katkılılandırılmış PAAm ve NIPA jellerinden oluşturulan pn eklemesinde (a) çeşitli şişme dereceleri için geçen akım yoğunluğunun değişimi, (b) Düzeltme oranının değişimi.	124
Şekil 7.8: 10^{-2} mol/l katkılı jellerden oluşturulan pn eklemesinin (PAAm jeli negatif iyon katkılı, NIPA jeli pozitif iyon katkılı) ileri ve geri besleme durumlarında $U \sim J/m_{jel}$ değişimi.	125
Şekil 7.9: 10^{-2} mol/l katkılı jellerden oluşturulan pn eklemesinde, çeşitli şişme derecelerinde akım düzeltme miktarının gerilime göre değişimi grafikleri (Bu grafikler Şekil 7.8'deki veriler kullanılarak çıkarılmıştır).	125
Şekil 7.10: Kimyasal kontak ile oluşturulan pn eklemesinin sentezinin şematik olarak gösterimi.	127
Şekil 7.11: Kimyasal kontak ile oluşturulan jel diyot örneğinin mor ışık ve mikroskop altındaki fotoğrafları.	128
Şekil 7.12: Çizelge 7.1'deki 1 numaralı örneğin yıkanmamış durumu için çeşitli şişme derecelerinde akım-gerilim (I-U) grafikleri.	128
Şekil 7.13: Çizelge 7.1'deki 1 numaralı örneğin yıkanmamış durumu için çeşitli şişme derecelerinde akım düzeltme etkisinin gerilime göre değişimi... 129	129
Şekil 7.14: Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan kimyasal kontak ile oluşturulan jel diyotun I~U grafikleri.	129
Şekil 7.15: Çizelge 7.1'deki 1 numaralı örneğin yıkanmış durumu için çeşitli şişme derecelerinde akım-gerilim (I-U) grafikleri.	130
Şekil 7.16: Piranin ve TAAB moleküllerinin aynı anda jele katıldıklarında (a) jelleşme öncesi ve (b) jelleşme sonrasında oluşabilecek yapının şematik olarak gösterimi.	131
Şekil 7.17: Piranin ve TAAB moleküllerinin aynı anda jele katıldıklarında ve elektrik alan altında jelleşme olduğunda, (a) jelleşme öncesi ve (b) jelleşme sonrasında oluşabilecek yapının şematik olarak gösterimi.	131
Şekil 7.18: Elektrik alan uygulaması ile oluşturulan jel diyot sentezinde kullanılan düzeneğin fotoğrafı.	132
Şekil 7.19: Elektrik alan uygulaması ile oluşturulan jel diyot sentezinde kullanılan düzeneğin şematik gösterimi.	133
Şekil 7.20: Metal üzerinde elektrik alan altında sentezlenen jelin ve deney setinin fotoğrafı.	134
Şekil 7.21: Pozitif ve negatif yüklü çevre iyonları olan moleküllerle katkılılandırılmış, elektriksel alan uygulanmadan sentezlenen jelin çeşitli şişme derecelerinde $J/m_{jel} \sim U$ grafiği.	134
Şekil 7.22: Çizelge 7.2'deki 2 numaralı jel için yıkanmamış durumunda çeşitli şişme oranlarında $J/m_{jel} \sim U$ değişimleri.	135

Şekil 7.23: Çizelge 7.2'deki 2 numaralı jel için yıkanmamış durumunda $I_+/I_- \sim U$ grafiği.	136
Şekil 7.24: Çizelge 7.2'deki 3 numaralı jel için yıkanmamış durumunda $J/m_{jel} \sim U$ grafikleri.	136
Şekil 7.25: Çizelge 7.2'deki 3 numaralı jel için yıkanmamış durumunda $I_+/I_- \sim U$ grafiği.	137
Şekil 7.26: Çizelge 7.2'de ki 2 numaralı jel için yıkanmış durumunda $J/m_{jel} - U$ grafiği.	138
Şekil 7.27: Çizelge 7.2'deki 2 numaralı jel için yıkanmış durumunda $I_+/I_- - U$ grafiği.	138
Şekil 7.28: Çizelge 7.2'de ki 8 numaralı jel için yıkanmamış durumunda $J/m_{jel} - U$ grafiği.	139
Şekil 7.29: Çizelge 7.2'de ki 8 numaralı jel için yıkanmamış durumunda $I_+/I_- \sim U$ grafiği.	140
Şekil 7.30: Çizelge 7.2'de ki 8 numaralı jel için yıkanmış durumunda $J/m_{jel} \sim U$ grafiği.	140
Şekil 7.31: Çizelge 7.3'deki 1 numaralı eklemin her kullanımda $J/m_{jel} \sim U$ grafikleri.	143
Şekil 7.32: 2Mol/l AAm monomeri içeren 10^{-3} Mol/l katkılı jel diyetun elektriksel özelliklerinin zamanla değişimi.	145
Şekil 7.33: Kimyasal kontak ile oluşan pn ekleminin $J/m_{jel} \sim U$ eğrilerinin zamanla değişimi.	145

SEMBOL LİSTESİ

p	: Monomer dönüşümü ya da rastgele seçilmiş bir monomerin herhangi bir polimer kümesine dahil olma olasılığı
p_c	: Monomer dönüşümünün kritik değeri
U	: Uygulanan gerilim
λ	: Ortalama serbest yol
l	: Jel kümeleri arasındaki uzaklık
n	: Taşıyıcı yoğunluğu
C_0	: Yük taşıyıcılarının tükenme katsayısı
σ	: Elektriksel iletkenlik
D_0	: Jelin kalınlığı
A	: Jelin yüzey alanı
R	: Jelin direnci
v	: Sürüklenme hızı
w	: Şişme derecesi
J	: Akım yoğunluğu
β	: Kohlrausch üssü

HAFIZALANDIRILMIŞ POLİMERİK JELLERİN SPEKTROSKOPİK VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Jeller teknolojik olarak oldukça fazla çalışma alanı olan malzemelerdir. Özellikle elektriksel olarak iletken olan polimerlerin keşfinden sonra elektronik devrelerde bu tür malzemeler sıkça kullanılmaktadır. Son zamanlarda gelişen nanoelektronik araçların yapımında polimerik jeller kullanılmaya başlamıştır.

Jeller aynı zamanda hafızalandırılabilen materyallerdir. Bir yapının başka bir molekülü çeşitli fiziksel etkileşmelerle tanınması ve başka ortamlardan seçerek tutabilmesi olayı hafızalandırma olarak adlandırılır. Doğada proteinlerin bu şekilde seçici olmaları mekanizmasına göre işleyen pek çok canlı yapı bulunmaktadır. Bu canlı yapılarda işleyen mekanizmaya benzer şekilde jellerde de bu tip hafızalandırma işlemi yapılabilmektedir.

Poliakrilamit (PAAm) ve N-izopropilakrilamit (NIPA) jelleri doğal hallerinde elektriksel olarak yalıtkan olan malzemelerdir. Çevre gruplarında iyonları olan moleküller bu jellere polimerleşme esnasında bağlandıkları zaman, jellerin şişmiş hallerinde, iyonik gruplar fiziksel olarak bağlı bulundukları moleküllerden ayrılarak hareketli hale geçebilmektedir. Bu tür iyonlar karşı iyon olarak bilinmektedir. Karşı iyonların jel içindeki bu tür hareketi ile elektriksel iletkenlik sağlanmaktadır. Bu tez kapsamında PAAm ve NIPA jelleri karşı iyonu olan moleküllerle katkılanarak iletken hale getirilmiştir. Bu yöntem ile *p-tipi* ve *n-tipi* polimerik jeller sentezlenmiştir.

Jellerin iç yapısı jelleşme reaksiyonu boyunca katkılanan moleküllerin etkilerine göre değişmektedir. Bu tez boyunca katkılanan moleküller spektroskopik ve elektriksel yöntemlerle takip edilmiş ve bu moleküllerin jelin yapısında oluşturdukları değişiklikler tespit edilmiştir. Bu değişikliklerin spektroskopik ve elektriksel açıdan yarattığı değişiklikler gözlemlenerek jellerin morfolojisi çeşitli yöntemlerle belirlenmiştir.

İlk olarak jelleşme süreci boyunca fraktal boyut ve kritik üsler floresans ölçümleri ile tam zamanlı olarak hesaplanmıştır. İkinci olarak iyonik gruplarla katkılanan jellerin yapısı şişme deneyleri ile de belirlenmeye çalışılmıştır. Bu deneyler sırasında çok fazla şişen bir jel elde edilmiştir. Bu jelin çok şişmesinin nedeni jelin iç yapısında oluşan homojenlikten kaynaklandığı düşünülmektedir. Üçüncü olarak DC elektriksel ölçüm yöntemi ile jellerin iç yapısının belirlenebileceği üzerine bir model oluşturulmuş ve bu model deneysel olarak doğrulanmıştır. Son olarak katkılanmış ve saf jellerin iç yapısını karşılaştırmak için ışık saçılması deneyleri yapılmış ve bu deneyler ile de jellerin iç yapısındaki heterojenlik birbiri ile karşılaştırılmıştır. Bu yöntemlerin hepsi birbiri ile uyumlu çıkmış ve jellerin iç yapısı hakkında bilgiler edinilmiştir.

Hafızalandırılmış jeller bu tez çalışmasının bir bölümünü oluşturmaktadır. Çalışmanın bu kısmında hafızalandırılmış ve rastgele olarak hazırlanan jeller

sentezlenmiştir. Hafızalandırılmış jel sentezi için birbiri ile fiziksel etkileşimde olan iki molekül jelleşme reaksiyonundan önce kompleks oluşturularak çözeltiye eklenmiştir. Rastgele jel hazırlanırken ise aynı moleküller kompleks oluşturmadan çözeltiye eklenmişlerdir. Bu tip yapılar literatürde genellikle mikrotüplerde sentezlenmektedir. Literatürden farklı olarak bu çalışmada bu tip jeller daha geniş çaplı silindirik kaplarda sentezlenmiştir. Hafızalandırma işleminin gerçekleşip gerçekleşmediği spektroskopik, elektriksel ve şişme deneyleri ile tespit edilmeye çalışılmıştır. Hafızalandırılma işleminin elektriksel yöntemlerle test edilmesi ilk defa bu çalışmada denenilen bir yöntemdir. Çalışmanın sonucunda hafızalandırma işleminin başarılı olduğu bulunmuştur.

Tezin son bölümünü p ve n tipi polimerik jellerden oluşturulmuş pn eklem modelleri ve çalışmaları oluşturmaktadır. Bu eklemlerin elektrik akımını oldukça iyi şekilde düzelttikleri gösterilmiştir. Bu eklemlerin katkı konsantrasyonu, eşik potansiyeli gibi özelliklerinin geleneksel eklemlere göre daha kolay değiştirilebileceği bulunmuştur.

Sonuç olarak bu çalışmada literatürde çok az sayıda benzeri çalışma olan fakat teknik ve sentez yöntemi olarak tamamen farklı bir süreç takip edilerek pn polimer eklemleri üretilmiştir. Çalışmanın kendi alanında bir ilk olması dolayısıyla, incelenecek ve araştırılacak parametre ve etkilerin çok olması doğal bir sonuçtur. Bir doktora çalışması süresince bütün bu etkilerin etraflıca incelenerek sonuçlandırılması ve standartize edilmesi mümkün olmamıştır. Ancak elde edilen pn eklemlerinin ne tür parametrelere bağlı olarak farklı özellikler sergileyeceği ayrıntılı olarak araştırılmıştır. Bu eklemlerin standartize edilerek kullanıma sunulması için daha uzun soluklu çalışmalara ihtiyaç duyulacağı anlaşılmaktadır.

SPECTROSCOPIC AND ELECTRICAL PROPERTIES OF IMPRINTED POLIMERIC GELS

SUMMARY

Gels are materials which have wide working range in technology. Specially, after the invention of the electrically conductive polymers, these kinds of materials are mostly used in electronic circuits. Nowadays, polymeric gels are started to use on improved nanoelectronic devices.

Gels are also imprintable materials. Imprintable can be defined as; to recognize of a structure to the other molecule via different physical ways and selects and hold this molecule among others. In the nature, several living organisms being with the help of imprinting mechanism of protein molecules. Like as this mechanism in living organisms, gels could be imprinted.

Polyacrylamide (PAAm) and N-isopropylacrylamide (NIPA) gels are inherently insulator materials. Some molecules, having ionic side groups, can bind to the polymer strands during the polymerization. These ionic groups can release from the molecules and become mobile when the gels are swollen. These ions known as counter ion. Electrical conductivity occurs via movement of these counter ions. In concept of this thesis, PAAm and NIPA gels become conductive by doping of counter ion contains molecules. p-type, having positive counter ions, and n-type, having negative counter ions, polymeric gels are synthesized by this way.

Inner structure (morphology) of gels could be changed by the doping molecule effects during gelation process. During this thesis, doping molecules followed by spectroscopic and electrical methods and changing of morphology of gels are determined.

Firstly, steady-state fluorescence measurements were used for real time measurements of the fractal dimension and critical exponents simultaneously during the gelation process. Secondly, structure of the gels, which are doped with ionic groups, was defined by the swelling experiments. During these experiments, a gel, which has superabsorbing swelling kinetics, was synthesized. It is thought that huge swelling of this gel results from the homogeneity of inner structure. Thirdly, a model developed for defining the inner structure of gels with the DC electrical measurement methods, and this model was proved with experimentally. Finally, to compare inner structure of doped and pure gels, light scattering experiments were performed and inner structure heterogeneity of gels was compared. Outputs of all these methods are compatible with each other, and give informations about inner structures of gels.

One part of this thesis consists of imprinted gels. In this section of study imprinted and randomly prepared gels are synthesized. Two molecules, which are physically interactive with each other, used to produce a complex and this complex was added to the pregel solution for synthesizing the imprinted gel. For synthesizing random gel, same molecules were added the pregel solution without complex structure. This kinds of structures are generally synthesized in micro tubes in literature. In

differently from literature, in this study gels are synthesized in bigger diametered cylindrical containers. By using spectroscopic, electrical and swelling experiments, it was tried to find whether gels are imprinted or not. This is the first time in the literature, to find gels are whether imprinted or not, by using electrical method. At the end of study it is shown that imprinting process successfully completed.

In the last part of thesis, the design and experiment of *pn* junctions between these p- and n-type polymeric gels are described in detail. It is demonstrated that the junction rectifies the electric current fairly well. Some of its characteristics like doping concentration, threshold voltage and etc. can be changed easily, contrary to the traditional ones.

As a result of this study, there are few similar studies in the literature but as a method of synthesis techniques and a procedure is followed for producing the polymer *pn* junctions completely different way from the literature. Therefore be a first in its field of study, it is a natural result that there are too many parameters and effect to examine. In a period of doctoral study, examining in detail all these effects have not been able to finalize and standardized. But all constructed *pn* junctions' parameters were investigated in detail. It is understood that for standartization and avalibility of these junction, more long-term studies are needed.

1. GİRİŞ

Polimerler, monomer olarak adlandırılan moleküllerin uzun zincirler şeklinde uç uca bağlanması ile oluşan yapılardır. Bu uzun zincirlerin birbirlerine çapraz bağlayıcı moleküller ile bağlandığı ve çözücü içerisinde dağılmayıp, izotropik olarak şişip büzülebilen yapılar ise jel olarak bilinmektedir. Bu malzemelerin özellikleri moleküllerin yapısına, yapı içerisindeki dizilimlerine ve birimleri arasındaki etkileşmelere bağlı olarak değişmektedir. Belli amaçların gerçekleştirilebilmesi için çeşitli moleküllerle katkılanan, belli molekülleri tanıyabilen, algılayabilen ve çeşitli elektronik aletlerin yapımında kullanılabilen polimerik malzeme sentezi günümüzde sıkça çalışılan bir konudur.

Moleküler algılama olarak bilinen, bir maddenin başka bir maddeyi “tanıması” yani, onunla karşılaşınca önceden “öğretildiği” şekilde davranması olayı malzemelerin hafızalandırılması olarak adlandırılabilir. Bu şekilde hafızalandırılmış sistemler molekül seçici olarak davranacaktır. Ondokuzuncu yüzyılın sonlarında proteinlerde bu olay fark edilmiş ve moleküler seçicilik üzerine çalışmalar yapılmaya başlanmıştır. Polimerler hafızalanma özelliği yüksek olan yapılardır ve polimerlerin bu özellikleri 1970 yılında Günter Wulff tarafından deneysel olarak kanıtlanmıştır. Bu tarihten sonra bu alanda yapılan çalışmalar hızla artmıştır, günümüzde özellikle ilaçların istenilen vücut bölgesinde kontrollü taşınımı ve salınımında hafızalandırma işlemi sıkça kullanılmaktadır. Moleküler algılama kavramı, Cram, Lehn ve Pederson tarafından yapılan ve 1987 yılında kimya alanında Nobel ödülünü alan çalışma ile literatüre girmiştir.

Polimerlerin elektriksel olarak iletken olabileceği 1960’lı yıllardan sonra keşfedilmiştir. 2000 yılı kimya Nobel Ödülü iletken polimerlerin keşfi ve geliştirilmesi konusunda Shirakawa ve arkadaşlarına verilmiştir.[1-5] Bu konuyu “Elektriği ileten plastikler” olarak adlandırmışlardır. Bu ilk çalışmada poliasetilen filmi üzerinde bazı değişiklikler yapılarak iletken hale getirilmiştir. Zincir boyunca tekrarlanan konjuge çift bağlardan oluşan polimerlerin iletken olabileceği böylece ortaya çıkarılmıştır. Ayrıca katkılanarak (yani elektronların uzaklaştırılması ile

“oksidasyon” veya indirgenme) ile iletkenlik sağlanabilir. [1-7] Holler (bir elektronun eksilmesi ile arkasında bıraktığı boşluk) veya ekstra elektronlar molekül boyunca yer değiştirebilirler. Bu da elektriksel iletkenliğe neden olur.

1977 yılında Shirakawa, MacDiarmid ve Heeger tarafından klor, brom ve iyot ortamında oksidasyon ile oluşturulan poliasetilen filmin orijinal halinden 10^9 kat daha iletken olduğu gözlemlenmiştir. Halojenlerle yapılan denemeler yarıiletkenleri katkılama işlemine benzer şekilde yapılmaktadır ve “katkılama” olarak adlandırılır. Poliasetilenin katkılanmış formunun iletkenliği metre başına 10^5 Siemens’tir. Bu daha önceden bilinen polimerlerden kat kat daha yüksektir. Karşılaştırma yapılırsa, teflonun iletkenliği 10^{-16} S/m iken, iyi iletken olarak bilinen gümüş ve bakırın iletkenlikleri ise 10^8 S/m dir. Bir iletken polimerin özelliği zinciri boyunca konjuge çift bağların var olmasıdır. Fakat konjugasyon polimer malzemeyi iletken hale getirmek için yeterli değildir. Ek olarak ekstra elektronlar veya holler şeklindeki yük taşıyıcıları malzemeye enjekte edilmelidir. Bir elektronun komşu hole’un üzerine sıçraması ile boşluk dolar fakat yeni bir “hole” oluşur. Bu olay yüklerin uzun mesafeler taşınmasına neden olmaktadır.

Diyot, transistör gibi elektronik devre elemanları, yarıiletkenler teknolojisinin gelişmesi ile üretilmiş araçlardır. Bir diyot, p tipi ve n tipi iki yarı iletkenin bir eklem halinde kontak ettirilmesi ile oluşur. Transistörler ise pnp veya nnp şeklinde, p tipi iki yarı iletkenin arasına n tipi bir yarı iletkenin sandviçlenmesi veya tersi şeklinde yapılabilmektedir. Bir yarıiletkenin p tipi veya n tipi olabilmesi katkılandırma (doping) işlemi ile sağlanmaktadır. Bu işlem temelde silisyum (Si) ve germanyum (Ge) kristallerinin 3. ve 5. grup atomlarla katkılandırılması yoluyla elde edilmektedir. Katkılandırma işlemi; alaşım eklemleri, epitaksiyel büyütme, ısısal difüzyon ve iyon aşılama gibi farklı fabrikasyon teknikleriyle gerçekleştirilmektedir. Bu işlemler ileri teknoloji ve nitelikli insan gücü gerektirmekte, bu yüzden ancak ileri teknolojilere sahip ülkeler tarafından üretilmekte ve pazarlanmaktadır. Bu sebeple bilim insanları hem kullanım açısından daha üstün niteliklere sahip olabilecek hem de daha ucuza mal edilebilecek alternatifler aramaktadır. Bu amaçla 1970’lerden günümüze kadar polimerlerin elektriksel özellikleri hakkında önemli çalışmalar yapılmıştır ve bu çalışmaların teknolojik sonuçları günümüzde kullanılmaya başlanmıştır. Bunlara örnek olarak foto diyotlar, LED’ler (light-emitting diodes), cep telefonlarının ekranlarındaki elektrolüminesans tabakalar gösterilebilir. Bütün bu çalışmalarda

iletkenliği sağlayan yük taşıyıcıları elektronlar ve deliklerdir (hole). Son zamanlarda yapılan bazı çalışmalarda da polielektrolit polimerler kullanarak diyot özelliği gösteren malzemeler üretilmeye çalışılmıştır. Bu malzemelerde ise yük taşıyıcıları elektron ve delikler yerine polielektrolit üzerindeki evre iyonlarıdır.[8-10]

Bu tez çalışması kapsamında özgün bir tasarım yoluyla hazırlanan, seçilmiş özel moleküllerle katkılanmış, taşıyıcıları iyonlar olan polimerik jellerden *p-n* eklemleri (diyot ve transistör üretiminde kullanılacak) retimi hedeflenmiştir. Bu jellerin hem elektriksel hem de katkılama molekülünün floresans karakterinden dolayı spektroskopik özellikleri incelenecektir. Yarı iletken polimer sentezinde yük taşıyıcıları, polimer sentezi sürecinde jele bağladığımız özel moleküllere ait evre (counter) iyonları olacaktır. Eksi ve artı evre iyonu içeren özel moleküllerle katkılanan jeller *p-tipi* veya *n-tipi* olarak sentezlenebilmektedir. Bu şekilde sentezlenmiş *p-tipi* ve *n-tipi* iki polimerik jel üst üste getirilerek bir diyot oluşturulmaktadır. Bu yolla elde edilen jel diyotun akım gerilim davranışları jelin şişme derecesiyle veya katkı iyonlarının yoğunluğuyla değiştirilebilecektir. Çalışma boyunca bu devre elemanlarının üretilmesi ve çalışma bölgelerinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Bu da mevcut diyotlara göre daha üstün özelliklere sahip *p-n* eklemleri tasarlanabileceğinin göstermektedir.

Geliştirilmesi hedeflenen polimerik jeller teknolojik açıdan çeşitli kullanım alanlarına sahip olabilecektir. Özellikle, tasarlamış olduğumuz hafızalandırılmış yarıiletken jeller ile bu yönde yaklaşık son on yıldır dünyada yapılan çalışmalara ayak uydurmak hatta farklı sentez yöntemleri ile daha da ileriye gitmek mümkün olabilecektir. Ayrıca, son yıllarda teknolojinin gelişimi göz önüne alındığında hafızalandırılmış jeller ile hedef moleküller arasındaki etkileşmelerin ve bu temele dayalı olarak tasarlayacağımız elektronik devre elemanlarının kullanım alanlarının oldukça çok olabileceği görülmektedir. Literatürde jelleri hafızalandırma işlemi ve iletken jeller ile yapılan elektronik alet uygulamaları ayrı ayrı fazlaca çalışılmış olsa da, hem hafızalanmış hem de iletken hale getirilmiş bir jel ile elektronik aygıt üretme fikrine yaptığımız araştırmalar kapsamında rastlanmamıştır.

Bu esasa dayalı yarı iletken jeller üretimi gelişime ve yeniliğe son derece açık bir konu olarak gözükmektedir. Teknolojik öneme sahip bu tür malzemelerin çok farklı kullanım amaçlarına ve tasarımlara açık olacağı da kesindir. Bu açıdan bakıldığında çalışılan bu konu önemli bir ticari potansiyele ve bilimsel öneme sahiptir.

Polimerik devre elemanlarını tasarlarırken göz önüne alınan temel ölçütler: üretimlerinin yarı iletkenlere göre daha kolay ve ucuz olmaları, daha rahat şekil verilebilmeleri ve organik ortamlara daha uyumlu olmaları, ayrıca geri dönüşümlü olarak şişip büzülebilmeleri avantajlarından faydalanmaktır. Bu avantajlar gelecekte yarıiletken devre elemanlarının yerini birçok alanda polimer devre elemanlarının alabileceğini göstermektedir. Şu anda piyasada az da olsa kullanılan polimerik devre elemanları üretim süreci ve çalışma prensibi (ince film kaplama ve oksidasyon yöntemleri vs.) bu çalışmada uyguladığımız yöntemden farklı ve çok daha pahalıya mal olmaktadır.

Yukarıdaki amaca yönelik olarak bu çalışmanın yararı; günümüzde kullanılan p - n kavşaklarının özelliklerine benzer özellik gösteren (hatta daha üstün özellikler katan) hafızalandırılmış polimerik yarıiletken malzemeler geliştirmektir.

Tezin organizasyonu şu şekildedir: Giriş kısmında moleküler algılama ve iletken polimerler konusuna giriş yapılmış, bu olguların teknolojik olarak nerelerde kullanıldığından bahsedilmiştir. Giriş bölümünden sonra Literatür Özeti ve Teorik Altyapı kısmı gelmektedir. Bu kısımda polimerler, jeller, jelleşme teorileri, jellerin nasıl hafızalandırıldığı ile ilgili genel bilgiler verilerek moleküler katkılama ile polimerleri iletken hale getirme olayından daha geniş bahsedilmiştir. Bunu takiben, bu tezin deneysel ölçüm yöntemlerinden olan floresans spektroskopisi yöntemi ve jellerin elektriksel özellikleri hakkında kısaca bilgi verilerek teorik altyapı oluşturulmaya çalışılmıştır. Bu kısımdan sonra gelen “Deneysel Çalışma” kısmında yapılan deneylerin ortam ve koşulları, kullanılan moleküller ile ilgili detaylı bilgi verilmiş ve iyonik gruplar içeren moleküller ile katkılandırma yapılarak p tipi ve n tipi jellerin sentezi anlatılmıştır. Katkı molekülleri karşı iyon olarak bilinen iyonik gruplar içermektedir ve tüm çalışma boyunca elektriksel iletkenlik bu iyonların jel içerisindeki hareketinden kaynaklanan iyonik iletkenlik ile sağlanmaktadır. Bu jellerde katkılandırma işleminin etkinliği, farklı parametreler sırası ile değiştirilerek elektriksel ve spektroskopik yöntemlerle deneysel sonuçlar ışığında tartışılmıştır. Tezin sonraki bölümünde poliakrilamid jelinin yapısı jelleşme reaksiyonu boyunca ve sonrasında incelenmiştir. Bu jelin sol-jel faz geçişi esnasında içinde bulunduğu fraktal yapı ilk defa deneysel olarak gözlemlenmiştir. Ayrıca jelleşme reaksiyonu sırasında jele iyonik gruplar katkılandırmanın jelin morfolojisini nasıl etkileyeceği incelenmiştir. Jellerin yapısındaki doğasından kaynaklanan heterojenliğin elektriksel

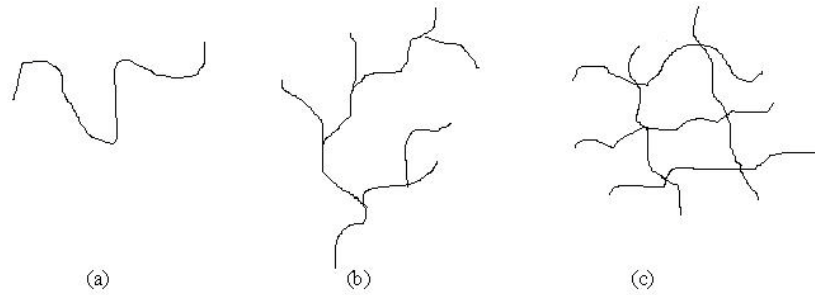
ölçümlerle belirlenebileceği ilk defa önerilen özgün bir teorik yaklaşımla modellenmiş ve bu model deneysel sonuçlarla test edilmiştir. Sonraki bölümde hafızalandırılmış jeller literatürdekinden farklı şekilde sentezlenmiş ve hafızalandırma işleminin başarılı olup olmadığı ilk defa denenen elektriksel ölçüm deneyleri ile anlaşılmaya çalışılmıştır. Ayrıca tezin önemli kısmını katkılanırılmış jellerden yapılan diyot üretimi çalışmaları oluşturmaktadır. Üç farklı yöntem ile literatürde daha önce çalışılmamış farklı yöntemlerle polimerik diyot üretimi ve bu diyotun çalışma aralığı çeşitli parametreler değiştirilerek saptanmaya çalışılmıştır. Çalışmanın son kısmında katkı moleküllerinin karşı iyonlarının jel içindeki hareketinden yararlanarak üretilen jel diyotun yaşam süresi ve kullanım miktarı belirlenmeye çalışılmıştır.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Bu bölümde jeller hakkında genel bilgiler verilecektir. Moleküler algılamanın ve iletken polimerlerin ilk keşifleri ve teknolojiye kullanıldıkları yerlerinden bahsedilecek, en son ise tez çalışması boyunca kullanılan deneysel ölçme teknikleri anlatılacaktır.

2.1 Jel Nedir?

Kovalent bağlar ile birbirine bağlanarak daha büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasal yapılara monomer denir. Polimer, monomerlerin birbirlerine eklenmesiyle oluşan uzun zincir halindeki bileşiklerdir. Tek çeşit monomerden oluşan polimerlere homopolimer, farklı monomerlerden oluşan polimerlere ise heteropolimer veya kopolimer denir. Oluşan polimer zincirleri yeterince uzamıyorsa oligomer (100 monomer), yeterince uzunsa makromolekül olarak adlandırılır. Polimerler düz zincirli olabileceği gibi dallanmış yapıda da olabilir. Bazı polimerlerin ana zincirleri birbirlerine değişik uzunluktaki zincir parçalarıyla kovalent bağlar üzerinden bağlanır. Çapraz bağlı polimer denilen bu polimerlerde çapraz bağın yoğun olması ağ yapılı polimer yapısına yol açar. Dallanmanın olması polimerin çözünürlüğünü düşürür. Çapraz bağlı yapılar çözünmeyip, çözücüyü emerek şişerler. Jeller çapraz bağlı polimer yapılarıdır. Jeller, bulunduğu kabın bir ucundan diğer ucuna kadar uzanan ve birbirlerine çapraz bağlayıcı moleküller ile bağlanmış olan uzun polimer zincirleri tarafından oluşturulmuş ağ yapılarıdır. Bunlar ile ilgili temsili bir çizim Şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.1: (a) Doğrusal polimer zinciri, (b) dallanmış polimer zinciri, (c) jel.

Polimerler genel olarak şu reaksiyonlarla meydana gelirler.

1. Kondenzasyon polimerizasyonu: Bir monomer çekirdeğine baēlı iki fonksiyonel grup arasında, küçük bir molekülün (genellikle su) ortama salınması ile oluşan reaksiyon ile polimer zincirleri oluşur. Çiftli fonksiyonel grup içeren farklı tipteki iki monomer etkileşip birbirlerine bağlanarak uzun zincirleri oluşturur ve bu reaksiyon sonucu küçük moleküller yan ürün olarak ortaya çıkar.

2. Serbest radikal polimerizasyonu: Bu reaksiyonun üç aşaması vardır; başlama, büyüme ve sonlanma. Başlama aşamasında monomerler basınç uygulamak, hızlı karıştırmak, ısıtmak veya başlatıcı molekül olarak bir katalizör kullanmak gibi çeşitli etkilerle radikal haline gelirler ve diğer monomerlere bağlanarak zincire takılan monomerleri radikal haline getirirler. Büyüme aşaması radikal haline gelen monomerlerin diğer monomerleri bağlayarak zincirin büyümesini sağladığı aşamadır. Sonlanma aşaması ise polimer zincirinin sonundaki monomerin radikal özelliğini kaybederek büyümenin durmasıdır. Sonlanma aşaması iki şekilde olabilir: polimer zincirinin ucunda radikal halde monomer olan iki zincirin reaksiyona girerek veya radikali yok edecek başka bir molekül ile bağlanması ile sonlanabilir. [11]

Jelleşme sürecini modelleyen çalışmalara bakıldığında, iki ana teoriden söz etmek gerekir. Bunlardan ilki 1940' lı yıllarda Flory [12] ve Stockmayer [13] tarafından oluşturulan ortalama alan teorisi, ikincisi ise 1970 li yıllarda Stauffer ve de Gennes [14-15] tarafından ortaya atılan sızma teorisidir. Ortalama alan teorisinde kapalı çevrimler ihmal edilmiş ve jelleşme süreci Bethe Latisi denilen özel bir örgü üzerinde incelenmiştir. Sızma teorisinde ise daha gerçekçi yaklaşımlar yapılmış, jelleşme periyodik bir örgü üzerinde incelenmiştir. Monomerler bu örgünün köşelerinde bulunur ve kimyasal bağlar monomerleri birbirlerine bağlayan kenarlar gibidir. Bu kenarların oluşma olasılığına p denir. p olasılığı herhangi bir t anındaki bağ sayısının toplam olabilecek bağ sayısına oranıdır. Jelleşmenin başında p çok küçüktür, yani sistemde küçük kümeler oluşmuştur, p 1'e yakın olduğunda ise sistem neredeyse tamamen polimerleşmiş, sistemin bir tarafından diğer tarafına uzayan bir "sonsuz küme" oluşmuş demektir. Küçük kümelerin birbiri ile birleşip büyük kümeleri oluşturmaya başladığı, vizkozitenin ani ve şiddetli artış gösterdiği kritik bir p değeri vardır. Bu p değerine kritik nokta, jel noktası veya sızma eşik değeri denir ve p_c ile gösterilir. Kritik değerin altında sistem sol fazında (çözeltili durumda) üstünde ise jel fazındadır (katı durumda). Kritik p_c değerinin yakınlarında sistem

fraktal yapıdadır. Sızma teorisine göre yapılan pek çok teorik hesapta 3 boyutlu örgüler için kritik nokta etrafında fraktal boyut 2.5 olarak bulunmuştur.[16-18] Bu tez çalışması sırasında fraktal boyut ilk kez floresans spektroskopisi kullanılarak yaptığımız deneylerle ölçülmüş ve literatürdeki teorik olarak bulunmuş değerlere çok yakın sonuçlar elde edilmiştir.[19] Floresans spektroskopisi jelleşme sürecini izlemek için oldukça iyi bir yöntemdir. Bu yöntemle sisteme gerek kimyasal gerekse fiziksel açıdan çok müdahale edilmez, hızlı ve az hatayla veri alınabilir. Yine bu yöntem jelleşme noktasında tanımlanan ve evrensel değerlere sahip oldukları bilinen kritik üstellerin deneysel olarak tayin edilmesi de mümkün olabilmektedir [19-29].

2.2 Moleküler Algılama

Moleküler algılama olayı ilk olarak 19. yüzyılın sonlarında Karl Landsteiner tarafından, antijen-antikor moleküllerinin birbirlerine karşı son derece hassas olmalarının gözlemlenmesiyle ortaya çıkmıştır. 1930'lu yıllarda Polyakov seçicilik ile ilgili çalışmalara deneysel olarak başlamıştır.[30] 1970 yılında Günter Wulff, polimerlerin de moleküler algılama kabiliyetinin olduğunu deneysel olarak kanıtlamış ve bugünkü çalışmaların temellerini oluşturmuştur. Bu tür çalışmaların alt yapısı 1980 ve 1990'lı yıllarda yapılan çalışmalar ile daha da güçlenmiştir.[31-34] Moleküler algılama, hedef olarak belirlenmiş bir iyon veya molekülün birçok iyon veya molekül arasından seçilip, çeşitli etkileşimlerle istenilen yere yerleştirilmesidir. 1987 yılında moleküler algılama üzerine Cram, Lehn ve Pederson tarafından yapılan çalışma kimya dalında Nobel ödülü almıştır. 1990'lı yıllarda bu konudaki çalışmaların sayısı hızla artmıştır.[35]

Polimerlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri, monomerlerin yapı içerisindeki dizilimlerine ve birimleri arasındaki etkileşimlere göre değişmektedir. Moleküller arasındaki etkileşimler: iyonik, hidrofobik, van der Waals ve hidrojen bağlanması şeklinde dört kategoride incelenebilir.[36] Çoğu jeller sıcaklık veya çözücü ya da polimer derişiminin değiştirilmesi ile tersinir olarak hacim değişimi gösterir. Bu hacim değişimi etkileşimlerin çeşidine göre şişme ya da büzülme şeklinde olabilmektedir. Bilindiği gibi, proteinlerin absorbsiyon noktaları belli aminoasit grupları içermektedir. Protein, bu aminoasitler aracılığı ile hedef moleküllerle etkileşmekte ve belli şartlar altında bu hedef moleküller absorblanmakta veya salınmaktadır. Jellerde, polimer farklı rolleri olan monomerlerden oluşabilir. Bazı

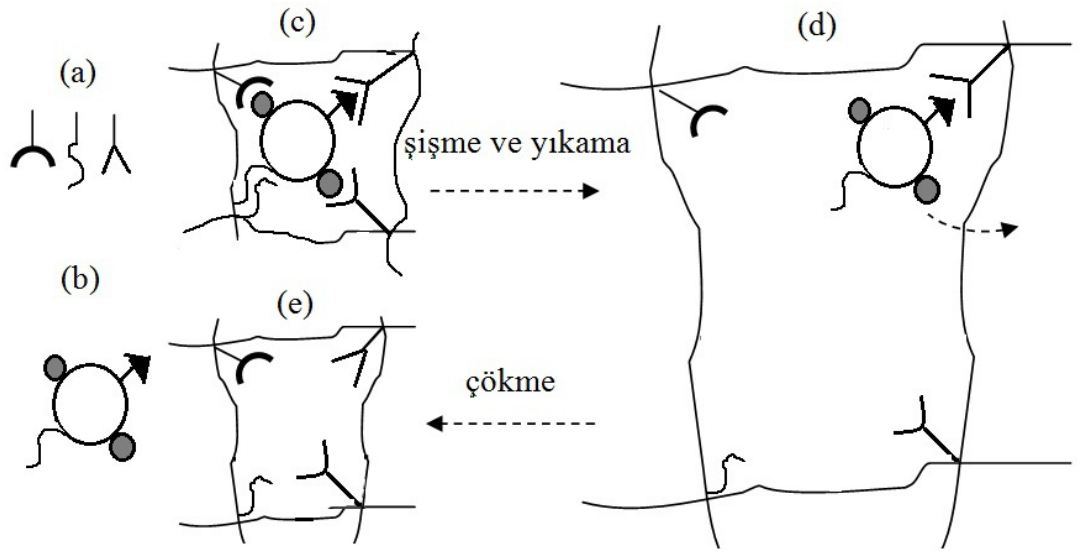
moleküller hedef molekül veya iyonlar ile kompleks bileşik oluştururken, bazıları da çevresel etkilerin değişimi üzerine (sıcaklık gibi) jelin dönüşümlü olarak şişmesini ve büzülmesini sağlamaktadır. Eğer hedef moleküller, jel içerisinde aktif noktalar olarak fonksiyonel moleküller civarında ise aralarında bir duygunluk (affinity) ortaya çıkmaktadır. Bu civar jeldeki dönüşümlü hacim değişimi ile kontrol edilmektedir. Etkin noktalar ve hedef molekülleri arasındaki duygunluğun jelin hazırlanma koşullarına bağlı olduğu öngörülmektedir. Yani, jel hazırlanırken hedef molekülleri ile birlikte hazırlanması (imprinting effect) ya da hedef molekül katılmadan hazırlanması (non-imprinting effect) durumlarında etkin noktalar ve hedef molekülleri arasındaki duygunluğun farklı olduğu bilinmektedir. [37-39]

Belli moleküllere duyarlı moleküllerin sentezlenmesi endüstriyel açıdan son derece önemlidir ve birçok kritik uygulama alanları bulabilmiştir. Bunların başında insan vücudunda ilaç taşınması ve ilacın kontrollü salınmasıyla ilgili olan çalışmalar gelir. [40-41] Bu çalışmalarda amaç, jel içerisinde depolanmış olan ilaç maddesini, jelin duyarlı olduğu vücut bölgesinde ortamın pH, sıcaklık gibi parametrelerine bağlı olarak ilgili bölgeye kontrollü olarak salmaktır. [42-45] Bu uygulama alanının dışında hafızalandırılmış jeller tıbbi ve biyolojik cihazlar [46-47], gıda endüstrisi [48], kromatografi [49], sensör [38, 50], ayrıştırıcı tasarımı alanlarında da sıkça kullanılmaktadırlar [37-39].

Literatürde pek çok hafızalandırılmış jel sistemleri bulunmaktadır. Metaller, [38, 51] aminoasitler, peptid ve şeker gibi küçük organik moleküller, polipeptid gibi büyük organik moleküller [52] ve proteinler [52-53] gibi moleküllere karşı seçicilikleri olanlar bunlara örnek olarak verilebilir.

Hafızalandırılmış sistemlerin karakterizasyonu optik yöntemler [54], yüzey plazmon rezonans spektroskopisi [55] ve elektrokimyasal yöntemler [56] gibi çeşitli yöntemlerle yapılmaktadır. Floresans spektroskopisi de bu tür sistemlerde kullanılabilen bir yöntemdir, oldukça hızlı ve hassastır. Son zamanlarda oldukça sık kullanılmaktadır. [34, 57-59] Bu yöntemde floresans olarak aktif olan bir molekül ya hedef molekül [37, 44] olarak ya da seçici ünite [38, 51] olarak bulunmalıdır. Seçici molekül ile floresans aktif molekül arasındaki etkileşmelere göre floresans şiddetinde değişim [38, 51, 60-61] veya emisyon dalga boylarında kaymalara [62] göre algılama süreci izlenebilmektedir.

Jellerin hafızalanabilmesi için iki tür monomere ihtiyaç vardır. Bunlardan biri jele bağlanacak ana monomer diğeri ise sahip olduğu fonksiyonel grup sayesinde hedef molekülü bağlayacak olan fonksiyonel monomerdır. Hafızalanma işlemi birkaç adımdan oluşur. Fonksiyonel monomer ve hedef molekülü ilk önce uygun bir çözelti içinde kompleks oluşturmaları için karıştırılarak bekletilir. Bu kompleks daha sonra jeli oluşturacak diğeri monomer ve moleküller ile beraber karıştırılarak jel sentezi gerçekleştirilir. Oluşturulan kompleksin jel çözeltisine karıştırıldığında kararlılığının korunması çok önemlidir. Sentezlenen bu jel uygun bir çözücü ortamında ve uygun şartlarda şişirilerek yıkanır, yıkama sonunda hedef moleküllerin çok büyük bir kısmı ve diğeri artık moleküller jel içinden temizlenir. Temizlenen jelin içinde hedef moleküller için uygun kalıplar oluşmuştur ve bu kalıplar hedef molekül ile istenilen etkileşimleri yapabilecek özelliklere sahiptir. Bu anlatılan süreçler Şekil 2.2’te şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.2: (a) Farklı etkileşmelerin gerçekleştiği fonksiyonel gruplar, (b) hedef molekül (c) Jellerin kalıplanması, (d) şişme/yıkama ve (e) tekrarçökme aşamaları.

Bu çalışmada, daha önce laboratuvarımızda çalışılarak hazırlanan bir doktora tezi konusunda irdelenen jellerin, hafızalandırılma yöntemi kullanılmıştır. [62] Bu yöntem ilerleyen bölümlerde ayrıntılı olarak anlatılacaktır. Hafızalandırılmış olarak sentezlenen jellerin karakterizasyonu floresans spektroskopisi ve elektriksel ölçüm yöntemleriyle yapılmıştır.

2.3 Polimerlerin Elektriksel Özellikleri

Kendi örgüsü içerisindeki elektronlarla veya yapısındaki iyonlarla elektriksel iletkenliği sağlayan polimerler iletken olarak sınıflandırılır. Elektronik iletkenlik için, polimer zinciri üzerinde elektronların taşınması gerekir. Elektronların taşınması için ise gerekli olan uygun ortamı konjüge çift bağlar sağlar.

Polimerlerin iletkenliği ilk kez 1862 yılında Londra Üniversitesi Hastanesinden H. Letheby tarafından sulfirik asitteki anilin anodik oksidasyonu ile kısmen iletken bir malzeme elde etmesi ile dikkati çekmiştir. Daha önceki zamanlarda polimerler elektriksel yalıtkan olarak bilinen malzemelerdir. Bildiğimiz kadarıyla bu konuda çalışılan ilk malzeme melanin adı ile bilinen poliasetilen ve türevleridir.

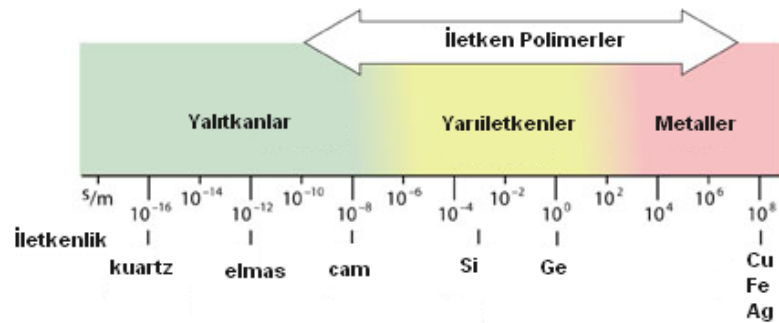
Sirakawa ve arkadaşları Ziegner-Natta katalizini (K. Ziegner ve G. Nata, 1966 yılı Nobel kimya ödülü) kullanarak asetilenden gümüşümsü film yapmışlardır. 1977 yılında Shirakawa, MacDiarmid ve Heeger klor, brom ve iyot ortamında oksidasyon ile oluşturulan poliasetilen filminin orijinal halinden 10^9 kat daha iletken olduğunu gözlemlemişlerdir. Bu keşif bir makale olarak sunulmuş [1] ve bu çalışma ile 2000 yılında Nobel ödülü alınmıştır. Halojenlerle yapılan deneyler katkılama olarak adlandırılır, bu yarıiletkenlerin katkılanmasına benzemektedir. Poliasetilenin katkılanmış formunun iletkenliği metre başına 10^5 Siemens'tir. Bu değer daha önceden bilinen polimerlerden kat kat daha yüksektir. Karşılaştırma yapmak gerekirse, teflonun iletkenliği 10^{-16} S/m mertebesinde iken gümüş ve bakırın iletkenlikleri ise 10^8 S/m mertebesinde. Bir iletken polimerin özelliği zinciri boyunca konjüge çift bağların var olmasıdır. Konjugasyonda karbon atomları arasındaki bağlar tek ve çift olarak değişir. Her bant yerleşmiş σ bağı içerir. Bu bağ kuvvetli bir kimyasal bağdır. Ek olarak her çift bağ ayrıca daha az yerleşmiş bir de π bağı içerir. π bağı daha zayıf bir bağdır. Fakat konjugasyon polimer malzemeyi iletken hale getirmek için yeterli değildir. Ek olarak ekstra elektronlar veya holler (bir elektronun arkasında bıraktığı boşluk) şeklindeki yük taşıyıcıları malzemeye enjekte edilmelidir. Bir elektronun komşu hole'un üzerine sıçraması ile boşluk dolar ve oradaki hole yok olur fakat yeni bir hole oluşur. Bu olay yüklerin uzun mesafelere taşınmasına neden olmaktadır. Ayrıca katkılanarak (yani elektronların uzaklaştırılması ile "oksidasyon") veya indirgenme ile de polimerlerde iletkenlik sağlanabilmektedir. Bu süreç katkılama "doping" olarak bilinir. Bu alan çok sayıda uygulaması olan bir konu ortaya çıkarmıştır.

Molekül boyunca akım oluşmadan önce, fazladan elektron ya atılmak ya da alınmak zorundadır. Eğer elektrik alan uygulanırsa π bandını oluşturan elektronlar ve moleküller zincir boyunca hızla hareket edebilir. Çok sayıda polimer zinciri içeren malzemelerdeki iletkenlik, elektronlarının bir molekülden diğerine atlaması ile sağlanmaktadır. Bu sebeple zincirler düzenli sıralarda iyi paketlenmiş olmalıdır.

Konjuge çift bağlar üzerinden elektriksel iletkenlik kazanan polimerlerin keşfi kimyacılar kadar fizikçiler için de önemli bir çalışma alanı olmuştur. Elektriksel iletkenliği olan polimerler, fotoğraf filmleri için kullanılan antistatik malzemeler, bilgisayar ekranlarından yayılan elektromagnetik dalga radyasyonuna karşı kullanılan koruyucular ve güneş ışığını istenilen oranda geçiren akıllı pencereler gibi çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadırlar. Bunlara ek olarak yarıiletken polimerler, LED'ler de, güneş panellerinde, cep telefonlarında ve küçük ekranlı televizyonlarda kullanılmaktadır.

Elektriksel iletkenliği olan polimerler üzerine yapılan çalışmalar moleküler elektronikteki hızlı gelişme ile de yakından ilişkilidir. Bu moleküller ile elektronik aygıtlar ve transistörler üretilebilmektedir. Bu sayede entegre devrelerin hızı ve boyutları giderek küçülmektedir.

Shirakawa'nın keşfinden sonra iletken polimerler oldukça fazla çalışılmıştır ve iletkenliklerinin oldukça geniş aralıkta olduğu görülmüştür. Şekil 2.3 te, birkaç bilinen bileşik, iletkenlikleri yönünden birbiri ile kıyaslandığında da, polimerlerin iletkenlikleri görülmektedir.



Şekil 2.3: Diğ er malzemelerin iletkenliğı ile iletken polimerlerin iletkenliğinin karşılaştırılması.

Poliasetilenin iletkenliğinin sıcaklık ile değışimi metallerdekinin tersi şeklindedir. Polimerin iletkenliğı azalan sıcaklık ile azalmaktadır, bu tipik metal davranışının tam tersidir.

2.4 Deneyisel Teknikler

Bu bölümde tez çalışması boyunca sentez ve karakterizasyon aşamalarında uygulanan deneyisel yöntemler anlatılacaktır.

2.4.1 Jel sentezinde kullanılan yöntem

Üzerinde çalıştığımız jeller serbest radikal polimerizasyonu ile hazırlanmıştır. Bu nedenle bu reaksiyonun nasıl olduğundan kısaca bahsedilecektir.[63]

1937 de Flory radikalik polimerizasyonun başlama, ilerleme ve sonlanma adımları üzerinden ilerlediğini göstermiştir.

2.4.1.1 Başlama aşaması

Radikalik polimerizasyonun başlaması için gerekli olan serbest radikaller bir ya da daha çok sayıda çiftleşmemiş elektron içeren atom ya da atom grupları olarak bilinir. Termal olarak ortaya çıkabildikleri gibi radyasyon etkisi veya kimyasal olarak da oluşabilirler.

Termal Başlama: Monomer moleküllerinin bazıları ortamın sıcaklığına bağlı olarak belli bir kinetik enerji ile hareket ederken, enerjisi yeterli olanlar uygun çarpışmalarla aktifleşmiş hale gelebilirler. Bu şekilde Denklem (2.1)'de görüldüğü gibi M^* serbest radikali oluşur.



Kimyasal Başlama: Pratikte, polimerizasyonlar radyasyonla ya da daha basit olarak serbest radikal veren reaktif başlatıcı maddeler ya da sistemlerle başlatılır. Serbest radikal üreten maddelerle başlatılan polimerizasyonlar termal polimerizasyondan daima çok daha hızlıdır. Bu gerçek bu tip olaylardaki sürecin gerçekten serbest radikaller ile başladığının en güçlü kanıtıdır.

Parçalanmaya Dayalı Çalışan Başlatıcılar: Pek çok bileşiğin parçalanması sonucu serbest radikallerin oluştuğu iyi bilinir. Bu tip parçalanmalarda radikallerin oluşumu polimerizasyona dayalı olmadan kinetik analizlerle, çözeltilerdeki magnetik alınganlık değişikliklerinin ölçülmesiyle belirlenmiştir. Bu tip bileşikler genel olarak polimerizasyonların başlatılmasında kullanılır. Bu bileşikler genelde simetrik bir yapıya sahiptirler.

Peroksijen Bileşikleri ile başlama: Gerek endüstriyel, gerekse temel araştırmalarda üstün kimyasal başlatıcılar arasında peroksi bileşikleri yer alırlar. Bu bileşikler O-O bağı içerirler. Hidrojen peroksit, HOOH, deki hidrojen atomlarından biri veya ikisi çeşitli anorganik veya organik radikallerle yer değiştirir. Diğer taraftan hidroperoksitler peroksitlere göre daha reaktiftirler.

2.4.1.2 Çoğalma aşaması

Monomer radikaline diğer monomerlerin katılması ile zincirlerin uzama aşamasıdır.

2.4.1.3 Sonlanma aşaması

Radikallerin ortadan kalkma aşaması sonlanma aşaması olarak adlandırılır ve sonlanma için iki olası yol söz konusu olabilir:

- i. Birleşme ile Sonlanma (combination): Bu sonlanmada iki zincir birleşerek sonlanma gerçekleşir.
- ii. Orantısız Sonlanma (disproportionation): Hidrojen transferi ile iki polimer molekülü meydana gelir.

Sonlanma nasıl olursa olsun, sonuçta “ölü” polimerler meydana gelir.

Radikal konsantrasyonu ne kadar fazla olursa, radikal moleküllerin sonlanma hızları o derece fazla olacaktır. Böylece oluşacak polimerin mol ağırlığı radikal konsantrasyonunun artması ile azalır.

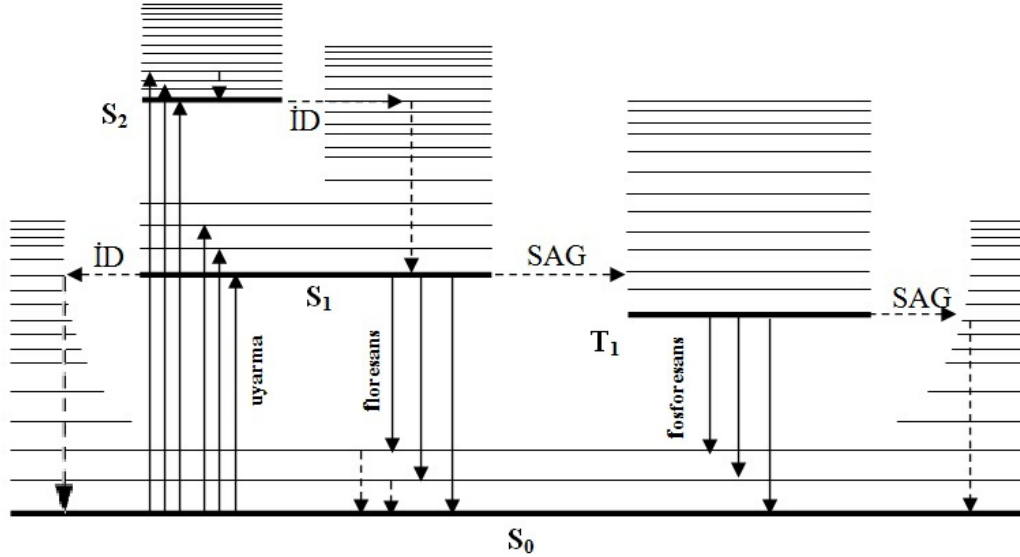
2.4.2 Floresans spektroskopisi tekniği

Floresans terimi ilk olarak Stokes tarafından 1853 yılında kullanılmıştır ve Floresans üzerine ilk ciddi çalışmalar Stokes ve Becquerel tarafından 19. yüzyılda gerçekleştirilmiştir. Günümüzde bu sistem oldukça gelişmiş ve malzemelerin karakterizasyonu için sıkça kullanılan bir teknik haline gelmiştir.

Moleküllerin uyarma spektrumu 1905 yılında L. Nichols tarafından gözlemlenmiştir ve floresans çalışmalarının temelini oluşturmuştur. Floresans moleküllerin fotokimyasal teorisi ise ilk olarak 1918 yılında J. Perrin tarafından oluşturulmuştur. 1919 yılında Stern ve Volmer floresans sönümleme üzerinde oldukça başarılı çalışmalar yapmışlar sönümleme üzerine bugün bile oldukça kullanılan önemli modeller oluşturmuşlardır.

Bir elektronun çeşitli şekillerde enerji alarak üst enerji düzeylerine geçmesine uyarılma denir. Uyarılmanın olması esnasında geçen süre 10^{-15} s mertebesinde.

Elektron geçtiği bu üst enerji seviyesinde fazla kalamaz ve enerjisini kaybederek tekrar daha düşük enerji seviyelerine, kararlı hale, geçer. Üst enerji seviyesinden alt enerji seviyelerine geçme çeşitli şekillerde olabilir. Bu enerjinin kaybedilme olasılıkları Jablonski diyagramında gösterilmektedir (Şekil 2.4).

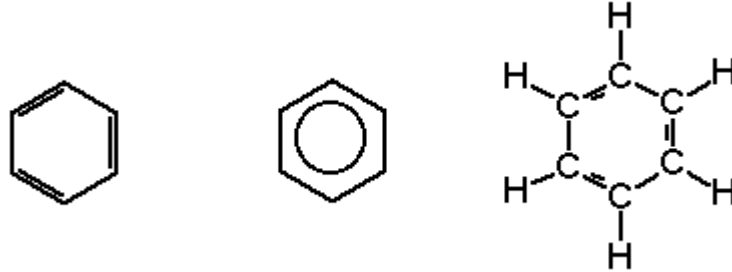


Şekil 2.4: Jablonski diyagramı.

Jablonski diyagramındaki kalın çizgiler elektronik enerji düzeylerini, diğerleri ise titreşim enerji düzeylerini temsil etmektedir. Sürekli çizgiler ışımalı, süreksizler ise ışımasız geçişlere karşılık gelmektedir. Işımasız geçişler 10^{-11} - 10^{-9} s mertebesinde gerçekleşmektedir. Ortamın özellikleri bu sürenin değişmesinde etkilidir. Üzerinde açıklaması olmayan geçişler molekülün enerjisini titreşim yoluyla kaybettiği anlamına gelmektedir. Farklı dejenerasyona sahip ($T_i \rightarrow S_j$), aynı enerjili titreşim enerji düzeyleri arasında meydana gelen ışımasız geçişler ise 10^{-10} - 10^{-8} s mertebesinde gerçekleşmektedir. Işımasız geçiş, gecikmiş floresans veya fosforesans geçişleri bu geçişlerden sonra meydana gelmektedir. Floresans dejenere olmuş enerji düzeyleri arasında meydana gelen ışımalı bir geçiştir ve 10^{-10} - 10^{-7} s mertebesinde gerçekleşmektedir. Fosforesans ise yine dejenere olmuş enerji seviyeleri arasında gerçekleşen ışımalı bir geçiştir. Fakat floresanstan farklı olarak triplet enerji düzeyleri arasında, 10^{-6} -1s mertebesinde oluşmaktadır.

Jablonski diyagramından görüldüğü gibi floresans genellikle S_1 enerji düzeyinden S_0 enerji düzeyine olan ışımalı bir geçiştir. Ancak nadir olarak bazı moleküllerde diğer S düzeylerinden S_0 düzeyine geçişler de gözlemlenebilmektedir.

Aromatik hidrokarbonlar floresans olarak aktif moleküllerdir ve floresans spektroskopisine dayalı çalışmalarda sıkça kullanılmaktadırlar. Bu moleküllerin floresans karakterleri sahip oldukları π elektron sistemi ve çevrimsel yapıdaki çift bağların ardışık olarak yer değiştirmesinden (delokalizasyon) kaynaklanmaktadır.



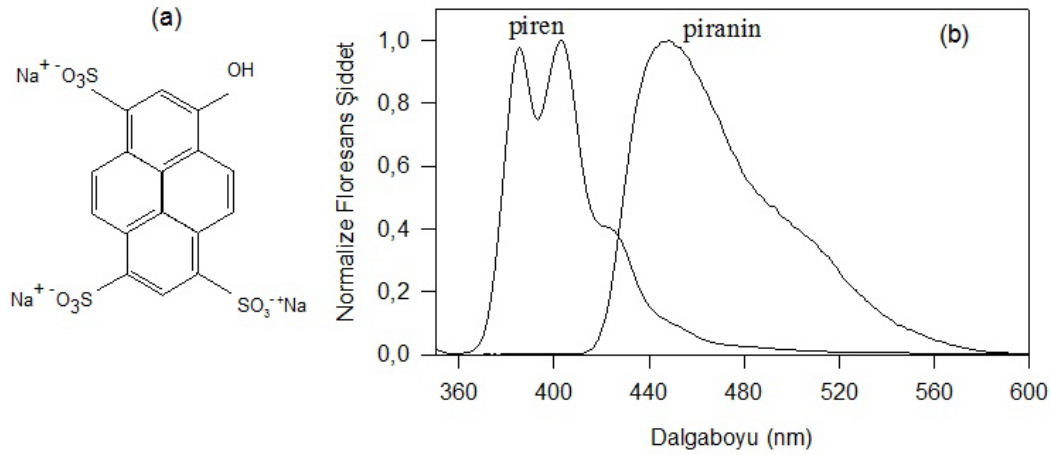
Şekil 2.5: Benzen ve değişik gösterimleri.

Şekil 2.5’de aromatik bir molekül olan benzen görülmektedir. Bu şekle baktığımızda bazı karbonlar arasında çift bağ vardır. Bu çift bağlar belli bir yönde sürekli olarak yer değiştirirler.

Floresans aktif moleküller pek çok uygulama alanında kullanılmaktadır; Polimer alanında polimer zincirlerinin dinamiği, mikrovizkozite, serbest hacim, zincirlerin yönelimi, faz ayrımı, faz geçişleri, difüzyon süreçleri, polimerleşme kinetiği incelemelerinde [20-29], biyolojik ortamlarda protein etkileşimleri, kompleks oluşumu ve bağlanma süreçleri, hücre zarı görüntülenmesi, zar potansiyelleri, DNA, RNA incelemelerinde, sensör tasarımı alanında pH sensörü [58, 64], metal iyon ve iyon sensörü tasarımlarında [65-66] ve burada sayamadığımız birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır.

Floresans aktif moleküllerin floresans spektrumunu etkileyen birçok parametre vardır. Bu parametrelerin ne olduğu ve nasıl etkilediği ile ilgili detaylı bilgi literatürde bulunmaktadır [58]. Molekül tarafından yayımlanan foton sayısının absorpsiyon esnasında yuttuğu foton sayısına oranı kuantum verimi olarak adlandırılır. Kuantum verimi ile floresans emisyon şiddeti birbirlerine bağlıdır. π elektron sayısı floresansı etkileyen parametrelerden bir tanesidir ve arttıkça emisyon ve absorpsiyon dalga boyları yüksek değerlere kayar ve kuantum verimi büyür. Diğer bir etki ise bu molekülün etrafındaki çevresel gruplardır, çevresel grupların özelliklerine göre floresans spektrumu değişik şekillerde etkilenir.

Çalışmamızda kullandığımız floresans aktif molekül Şekil 2.6.a'da molekül şeması verilen piranin'dir. Piranin literatürde çok iyi bilinen piren molekülünün etrafına bir tane elektron verici *OH* grubunun ve 3 tane sülfonat grubunun çevresel grup olarak eklenmesiyle elde edilmiştir. Sülfonat grupları piranin molekülünü suda çok iyi çözünür hale getirmiştir. *OH* grubu ise piren molekülünün titreşim düzeylerine ait yapıları içeren spektrumunu yüksek dalgaboyuna kaydırmış ve bu yapıları yok etmiştir (Şekil 2.6).

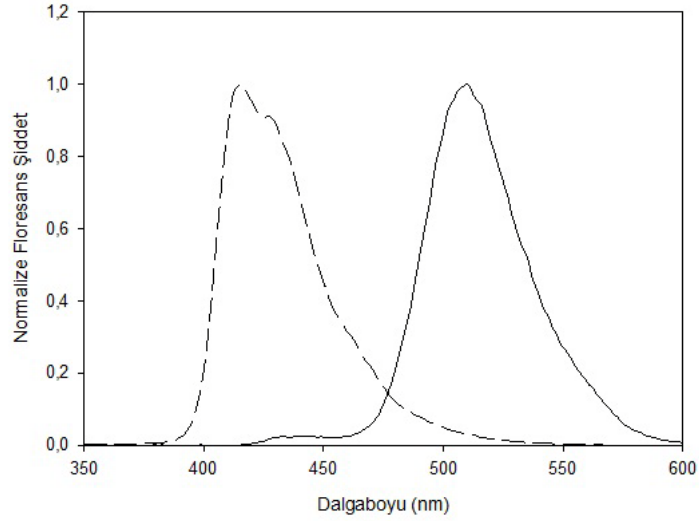


Şekil 2.6: (a) Piranin molekülünün şeması (b) 10^{-4} mol/l piren ve piranin moleküllerinin sırası ile toluen ve su içindeki spektrumları.

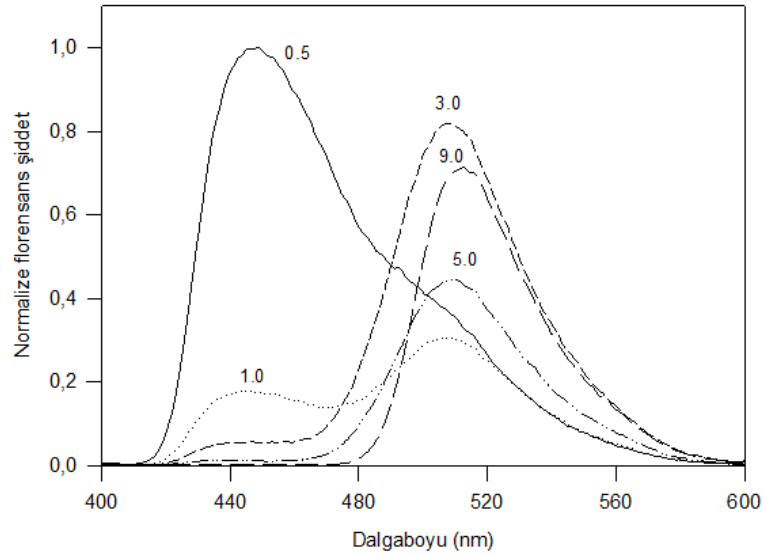
Molekülün kendi yapısının floresans karakterine olan etkisinin yanı sıra kendi yapısının dışında floresans karakterini etkileyen parametrelerde (molekülün içinde bulunduğu ortamın fiziksel ve kimyasal özellikleri) vardır. Bunlar ortamın polaritesi, pH'ı, vizkozitesi, sıcaklığı, basıncı, ortamda bulunan iyonlar gibi etkiler olabilir. Piranin molekülünün su ve DMSO içindeki floresans spektrumları Şekil 2.7'da verilmiştir.[62]

Piranin molekülünün su ve DMSO içindeki floresans davranışı Şekil 2.7'den de görüldüğü gibi birbirinden farklıdır. Şekil 2.8'de [62] ise piranin molekülünün floresans karakterinin ortamın pH'ına olan bağlılığı görülmektedir. DMSO içinde asidik bir ortamdaki (Şekil 2.8) gibi davranmaktadır. *OH* grubundaki hidrojeni uzun süre bağlı kalmaktadır. DMSO normalde asidik olmamasına rağmen asidik gibi davranmaktadır. Şekil 2.8'da bunu açıkça görmekteyiz. $\text{pH} < 1$ değerlerinde piranin molekülü *OH* grubundaki hidrojenini (protonunu) floresans gözlem zamanı içinde atamamakta ve bu zaman zarfı içinde hidrojenini atamamış piranin emisyonu (445nm) gözlemlenmektedir. $\text{pH} > 5$ değerlerinde ise piranin molekülü hidrojenini

atabilmekte ve etkin olarak 515nm’de emisyon gözlemlenmektedir. $1 < \text{pH} < 5$ aralığında ise hem 445 nm hem de 515 nm dalgaboylarının her ikisi de gözlemlenmektedir. [58, 62]



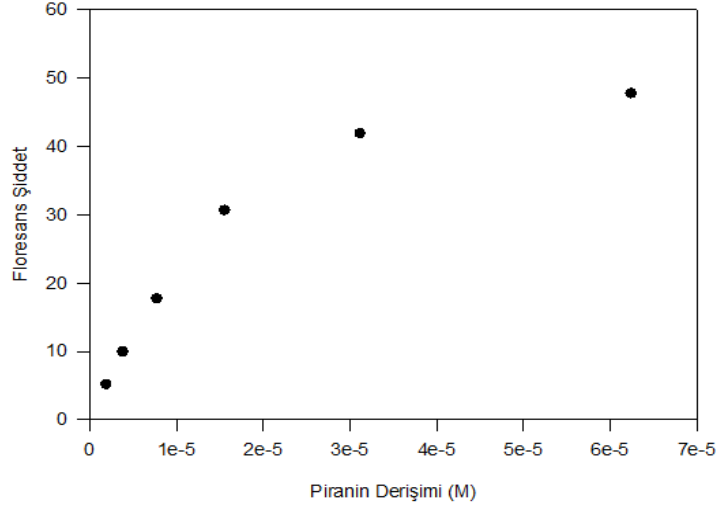
Şekil 2.7: 10^{-4} M piranin molekülünün suda (sürekli çizgi) ve DMSO (kesikli çizgi) içindeki floresan spektrumları. [62]



Şekil 2.8: Piranin molekülünün floresans karakterinin ortamın pH'ına olan bağlılığı.[62]

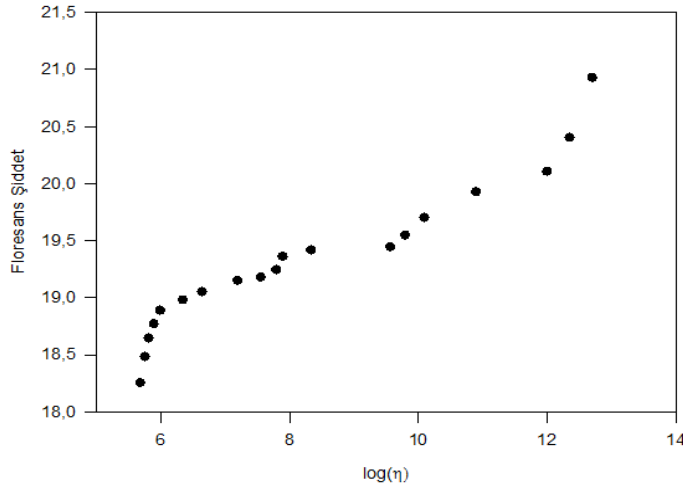
Şekil 2.9’da [62] piranin molekülünün su içindeki floresans şiddetinin konsantrasyona bağlı olarak değişimi görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi floresans şiddet derişim arttıkça lineerlikten sapmakta ve artış miktarı azalmaktadır. Bunun sebebi literatürde de oldukça iyi bilindiği gibi piranin molekülerinin ardışık iç uyarılmalar sonucu kuantum veriminin azalmasıdır. Yani emisyon yapan bir piranin

molekölünün gönderdiği foton hemen yakınındaki başka bir piranin molekülü tarafından absorblanmaktadır. Ve bu absorblanma olasılığı ortamdaki piranin derişimi ile artmaktadır.[62]



Şekil 2.9: Piraninin floresans emisyon şiddetinin derişime bağılılığı. [62]

Şekil 2.10’da [58] ortamın vizkozitesinin piranin molekülünün floresans şiddetine olan etkisi görülmektedir. Ortamın vizkozitesi arttıkça piranin molekülünün ışımalı geçiş yapma olasılığı yani kuantum verimi artmakta, titreşim geçiş olasılığı azalmaktadır [58].



Şekil 2.10: Piraninin floresans emisyon şiddetinin vizkoziteye bağılılığı. [58]

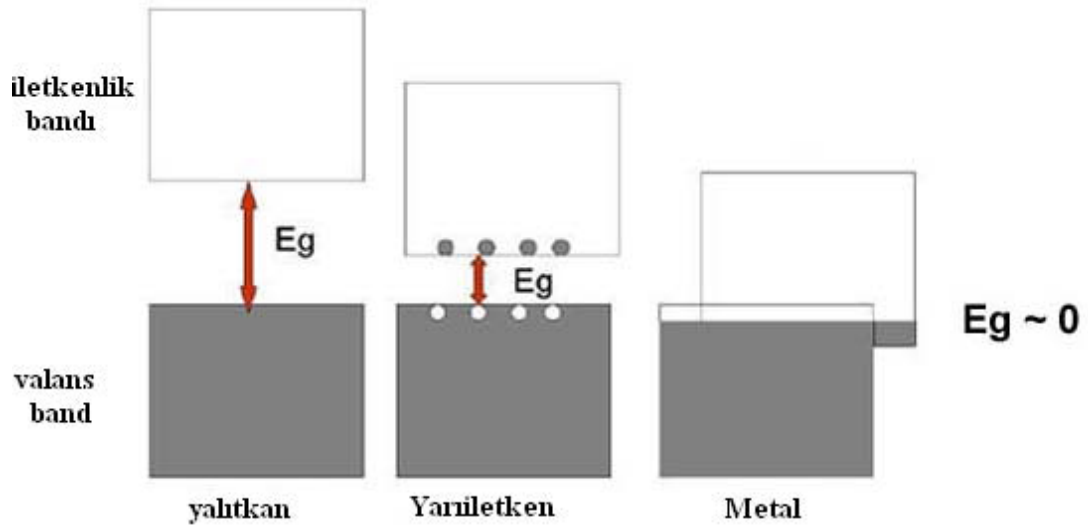
Floresans spektroskopisinde moleküller arası etkileşmede ekzimer veya ekzipleks pikleri de gözlemlenebilir. Bu olay biri uyarılmış diğeri taban durumunda iki floresans aktif molekülün yeterince birbirlerine yakın geldikleri durumda meydana gelir ve spektrumun yüksek dalgalıboylarına kaymasına neden olur. Eğer birbirlerine

yakın gelen floresans aktif moleküller aynı türden ise ekzimer, farklı türden ise ekzipleks oluşur. Bizim çalışmalarımızda piranin moleküllerinin ekzimer emisyonu yaptığı durumlar gözlemlenmiştir ve yeri geldiğinde bu özelliğinden daha detaylı bahsedilecektir.

2.4.3 Elektriksel iletkenlik

2.4.3.1 Elektronik iletkenlik

Elektriksel iletkenlik bir iletken malzemeye uygulanan elektriksel alan etkisinde yük taşıyıcılarının hareketleri sonucu oluşur. İletken malzemelerde taşıyıcı yoğunluğu çoktur, yalıtkanlarda ise taşıyıcı yoğunluğu hemen hemen sıfırdır. Yarı-iletkenler teknolojik malzemelerin önemli bir grubunu oluştururlar ve taşıyıcı yoğunlukları, yalıtkanlarla iletkenler arasındadır. Şekil 2.11’te yalıtkan, yarıiletken ve iletken malzemelere ait enerji-band diagramları verilmiştir.



Şekil 2.11: Yarı iletken, yalıtkan ve metallerde enerji band diyagramı.

Metal bir elektrik alan altında kaldığı zaman, Fermi Enerjisi civarında enerjiye sahip elektronları çok az enerji alarak yakınlarındaki boş enerji durumlarına doğru hareket edebilirler, çünkü dolu enerji seviyelerinin bitişiğinde çok sayıda boş enerji seviyeleri vardır. Yalıtkanlarda ise iletkenlik bandı ile valans bandı enerjileri arasındaki bölgeye enerji aralığı denir ve bu aralık büyüktür ($\approx 5 - 10\text{eV}$). Oda sıcaklığındaki kT değeri ($0,025\text{eV}$) ile yalıtkanın enerji aralığı karşılaştırıldığında oldukça küçüktür. Yalıtkanın iletim bandında elektron alabilecek çok sayıda boş durum olmasına rağmen gerçekte çok az sayıda elektron bu seviyeleri işgal eder ve

elektriksel iletkenliğe çok az katkıda bulunurlar. Bu da yalıtkanların çok yüksek öz dirence sahip olmasını sağlar.

Yarıiletkenlerde enerji aralığı 1eV mertebesinde dir. $T=0K$ 'de bütün elektronlar valans bandındadır ve iletim bandında hiç elektron yoktur. Bunun için yarıiletkenler düşük sıcaklıklarda zayıf iletken dir. Normal sıcaklıklarda durum tamamen farklıdır. Yarıiletkende Fermi Seviyesinin enerji aralığının hemen hemen ortasında bulunması ve yasak enerji bandının da küçük olması nedeniyle önemli sayıda elektron ısısal olarak valans bandından iletim bandına uyarılır. İletim bandında birbirine yakın çok sayıda boş seviye olduğundan, uygulanan çok küçük bir potansiyel, elektronları kolayca iletim bandına çıkarabilir ve orta büyüklükte bir akım meydana gelir. Yarıiletkenlerin iletkenliği sıcaklığa sıkı bağlıdır ve sıcaklık ile hızlı şekilde artar. Yarıiletkenlerde negatif ve pozitif yük taşıyıcılarının her ikisi de mevcuttur. Bir elektron valans bandından iletkenlik bandına geçtiğinde, arkasında boşluk (hole) bırakır. Bu boşluk (elektronu eksik olan yer) pozitif bir yük olarak görülür. Bir değerlik elektronu, arkasında elektron boşluğu bırakarak, yakınındaki boşluğu doldurmak üzere hareket etmesi halinde, boşluk bir yük taşıyıcısı gibi davranır yani madde içinde hareket eder.

Yalnızca tek element ya da bileşik içeren saf bir kristalde eşit sayıda iletim elektronu ve boşluk vardır. Yüklerin bu tür bileşimlerine elektron-boşluk çiftleri denir. Yarıiletkene elektrik alan uygulandığında boşluklar alan yönünde, elektronlar ise alanın tersi yönünde hareket eder. Saf yarıiletkende hem elektronlar hem de boşluklar akıma katkıda bulunurlar. Kristal şebekesinden ayrılıp iletkenlik bandına çıkan elektronlar malzeme içinde hareket ederler. Buna ek olarak, diğer elektronlar da şebeke pozisyonları arasında “hopping” şeklinde elektronlar tarafından boşalan yerleri doldurarak hareket ederler. Buna, sanki boşluklar malzeme içinde elektronlara ters yönde hareket ediyormuş gibi düşünülerek, boşluk iletimi denir.

2.4.3.2 İyonik iletkenlik

İyonik iletkenlik 19. Yüzyılın başlarında ilgi çeken bir çalışma alanı olmaya başlamıştır. 1839 yılında Michael Faraday iyonik katılarda iletim işleminin nasıl olduğunu çalışmıştır ve ondan başka bilim adamları da bu konuda pek çok önemli buluşlar yapmışlardır.

Genelde sıvı eriyiklerde görülen iyonik iletkenlikte pozitif yüklü anyonlar ve negatif yüklü katyonlar (bunlar elektron değil molekül veya atomdur) elektrik alan etkisi altında ortamda hareket ederek iletkenliği sağlarlar. İletken sıvılara elektrolit denir. İyonik iletkenlik ile elektriksel iletim sağlayan katılar ise katı elektrolitler olarak bilinir. İyonik iletkenlik yeniden şarj edilebilen pillerde, yakıt hücrelerinde, elektrokromik camlarda ve panellerde, çeşitli sensörlerde (özellikle reaktif gaz sensörleri) kullanılmaktadır. Sıvı elektrolitlerde akım elde edilirken akım akışının olduğu yerde (kontaklar veya elektrotlar) kimyasal reaksiyon vardır. Elektron ve boşlukların elektriksel iletimi bundan oldukça farklıdır. İyonik iletkenlikte kimyasal reaksiyon söz konusu olduğu için akım zamanla değişmektedir. Katı elektrolitlere baktığımızda iyonların kristal örgü içerisinde hareket ettiğini görürüz. Buradaki hareketlilik metal veya yarıiletkenlerdeki elektronun veya boşluğun mobilitesi gibi düşünülebilir. Fakat daha çok difüzyon gibidir.

İyonik iletkenlik; derişime, çözünmüş iyonun yüküne ve büyüklüğüne, elektrik alan altında hareket edebilme hızına, uygulanan elektrik alanın büyüklüğüne, sıcaklığa, çözücünün vizkozite ve dielektrik özelliklerine, çözeltideki diğer iyonlar ile arasındaki itme ve çekme kuvvetlerine bağlıdır.

İletkenler için Ohm kanunu denklem (2.2) deki gibidir;

$$V = I \times R \quad (2.2)$$

burada gerilim V (volt) ve akım I (amper) birbirlerine bir orantı katsayısı direnç R (ohm) ile bağlıdır ve ortamın iletkenliğini belirler. R direnci uygulanan bir gerilim altında, üzerinden geçen akım ölçülerek bulunur. Direncin tersi iletkenlik olarak bilinir.

Tüm malzemeler Ohm Yasasına uymazlar. Gazdaki yük boşalması, vakum tüpleri, yarı iletkenler ve tek boyutlu iletkenler (lineer polimer zinciri) genel olarak Ohm Yasasından sapma gösterirler.

Ohm yasasına uyan malzemeler de direnç uzunluk (l) ile doğru, alan (A) ile ters orantılıdır, ρ burada malzemenin öz direnci olarak bilinir:

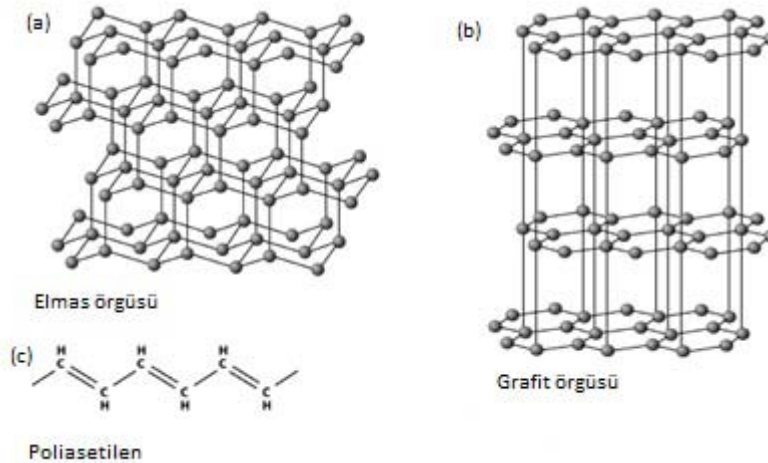
$$R = \frac{\rho l}{A} \quad (2.3)$$

İletkenlik (σ) yük taşıyıcılarının yoğunluğuna ve ne kadar hareketli (mobilité) olduklarına bağlıdır:

$$\sigma = n\mu e \quad (2.4)$$

Burada e elektronun yükü, n ise sayısıdır. Yarı iletkenlerde ve elektrolit çözeltilerde (2.4) denkleminde ekstra terimler eklenmelidir. Bu terim pozitif yük taşıyıcılarından (boşluklar) kaynaklanmaktadır. İletkenlik sıcaklığa da bağlıdır: metalik malzemelerde genellikle artan sıcaklık ile iletkenlik azalır (bazıları kritik bir sıcaklığın (T_c) altına kadar soğutulduklarında süper iletken olurlar). Yarıiletkenlerde ve yalıtkanlarda ise durum tam tersidir. Yani sıcaklık düştükçe iletkenlikte azalır.

Çoğu malzemede örneğin kristaller, gerdirilmiş polimerler veya sıvı kristaller gibi, gerilme, optik ve elektriksel özellikler gibi makroskopik özellikler yöne bağlıdır. Bu anizotropi olarak bilinir. Basit olarak elektriksel iletkenliği olan malzemeler yöne ve anizotropiye bağlıdır denilebilir. 3 tane basit karbon bileşiği elmas, grafit ve poliasetilen buna örnek olarak verilebilir. Bunlar karbonun üç, iki ve tek boyutlu halleri gibi düşünülebilir (Şekil 2.12). Elmas ve grafit saf karbonun düzenlenmiş halidir, poliasetilen ise her karbon atomu arasında hidrojen atomları bağ yapacak şekilde yerleşmiştir.



Şekil 2.12: 3, 2, 1 boyutlu karbon materyalleri: (a) elmas kristal örgüsü, (b) grafit kristal örgüsü, (c) poliasetilen zinciri.

Katıların elektriksel özellikleri 4 nokta ve 2 nokta yöntemleri ile ölçülmektedir. 4 nokta yöntemi iletkenliği iyi olan malzemelerde kullanılır. İletkenliği düşük olan malzemelerde ise 2 nokta yöntemi kullanılabilir. Bu çalışmada iletkenliği

düşük olan yapılar (polimerik jeller) üzerine çalışıldığı için 2 nokta yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde örnek iki iletken plaka arasına yerleştirilerek ölçüm yapılmaktadır.

3. İYON KATKILANDIRMA İLE *p* ve *n* TİPİ JELLERİN SENTEZİ

Bu bölümde jelleri *p* ve *n* tipi olarak katkılıandırmak için geliştirilen model ve bu model doğrultusunda hazırlanan jellerinin sentez koşulları anlatılacaktır.

3.1 *p* ve *n* Tipi Jel Sentezleme Modeli

Literatürde jellerin çeşitli yöntemlerle katkılıandırıldıkları ve bu yolla iletken hale getirildikleri önceki bölümde anlatılmıştı. Bu çalışmada daha öncekilerden farklı bir yaklaşımla bazı moleküllerdeki karşı iyonlar kullanılarak *p* tipi ve *n* tipi katkılıandırma yapılmıştır.

Çalışma boyunca bir jeli pozitif katkılıandırmak için piranin molekülü kullanılmıştır. Burada amaç piranin molekülünde bulunan pozitif yüklü karşı iyonlardan faydalanarak elektriksel iletim sağlamaktır. Piranin molekülünde OH grubuna ek olarak üç tane $-SO_3Na$ yan grubu bulunmaktadır. Piranin molekülünde $-SO_3^-$ çevre gruplarının karşısında bulunan Na^+ karşı iyonları moleküle zayıf bağlıdır. NaCl tuzunda olduğu gibi sulu ortamlarda $-SO_3Na$ molekülü çözünerek Na^+ iyonu molekülü terk edip hareket edebilmektedir. $-SO_3^-$ piranin molekülüne bağlı kalmaktadır. Piranin molekülü jelleşme boyunca polimer zincirlerine kimyasal olarak bağlanabilmektedir.[67] Böylece piranin molekülü jele kimyasal olarak bağlanacak, moleküle ait karşı iyonlar (Na^+) ise jel içerisinde hareket edebilecektir.

Negatif katkılama yapmak için ise karşı iyonları negatif yüklü Cl^- olan Metakrilamidopropiltrimetil amonyum klorür (MAPTAC) ve Br^- olan tetraallil amonyum bromür (TAAB) molekülleri kullanılmıştır. Bu moleküllerdeki Cl^- ve Br^- karşı iyonları negatif yüklü taşıyıcılar olarak kullanılacaktır. MAPTAC ve TAAB molekülleri de jelleşme reaksiyonu esnasında sisteme kimyasal olarak bağlanmaktadır. Jelleşme sonunda bu moleküller jele kimyasal olarak bağlı kalmakta, onlara zayıf kuvvetler ile bağlı olan karşı iyonları ise jelin içerisinde hareket edebilmektedir.

Ayrıca bu şekilde katkılanan jellere katkılanmanın etkisinin ne olduğunu anlayabilmek için jellerin saf halleri de (katkılanmamış jeller) hazırlanacak ve karşılaştırmalar yapılacaktır. Saf jel katkılama öncesi fon jel gibi düşünülebilir. Katkılama işlemi sentez esnasında katkı moleküllerinin (piranin, MAPTAC ve TAAB) çözeltiye eklenmesi ile gerçekleştirilmiştir. Jelleri hazırlarken kullanılan kimyasal malzemelerin özellikleri aşağıda verilmiştir:

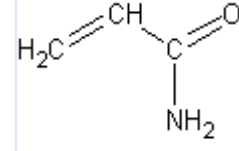
Monomer: Akrilamid (AAm)

Fiziksel Durumu: Kristal Toz

Görünümü: Beyaz toz

Molekül Formülü: $\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$

Molekül Ağırlığı: 71.08 g/mol



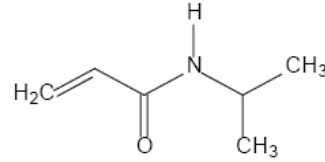
Monomer: N-izopropilakrilamid (NIPA)

Fiziksel Durumu: Kristal Toz

Görünümü: Beyaz toz

Molekül Formülü: $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$

Molekül Ağırlığı: 113.16 g/mol



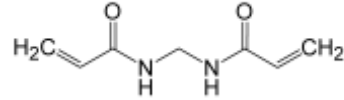
Çapraz bağlayıcı: N,N'-metilen bisakrilamid (BIS)

Fiziksel Durumu: Kristal yapıda

Görünümü: Beyaz toz

Molekül Formülü: $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$

Molekül Ağırlığı: 154.2 g/mol



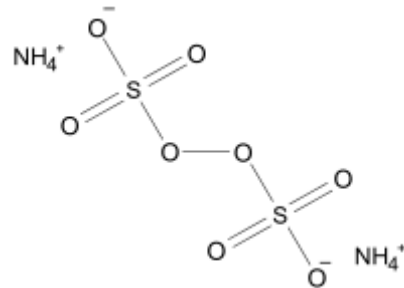
Başlatıcı: Amonyum persülfat (APS)

Fiziksel Durumu: Beyaz Kristal

Görünümü: Beyaz toz

Molekül Formülü: $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

Molekül Ağırlığı: 228.2 g/mol



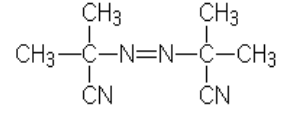
Başlatıcı: 2,2- Azobisizobütilonitril (**AIBN**)

Fiziksel Durumu: Beyaz Kristal

Görünümü: Beyaz toz

Molekül Formülü: C₈H₁₂N₄

Molekül Ağırlığı: 164.2 g/mol



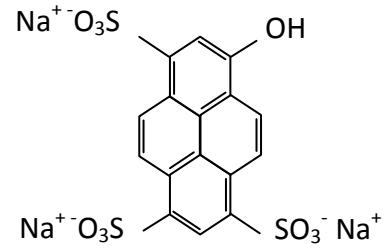
Katkı molekülü: 8-Hidroksi-1,3,6-pirentrisülfonik asit trisodyum tuz (**Piranin**)

Fiziksel Durumu: Sarı Kristal Toz

Görünümü: Sarı Toz

Molekül Formülü: C₁₆H₇Na₃O₁₀S₃

Molekül Ağırlığı: 524.38 g/mol



Katkı molekülü: Metakrilamidopropiltrimetil amonyum klorür (**MAPTAC**)

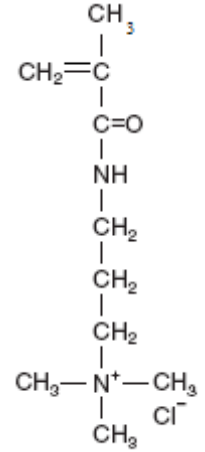
Fiziksel Durumu: Sıvı (%50 suda çözünmüştür)

Görünümü: sarımsı renkte

pH: 7-8

Molekül Formülü: C₁₀H₂₀N₂OCl

Molekül Ağırlığı: 220.5 g/mol

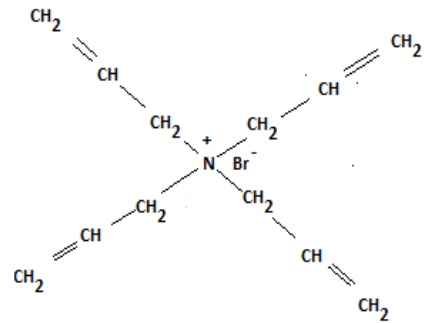


Katkı molekülü (TAAB)

MSDS Adı: Tetraallil amonyum bromür

Fiziksel Durumu: Kirli beyaz, Kristal Toz

Görünümü: Toz



Çözücü: Dimetilsülfoksit (**DMSO**)

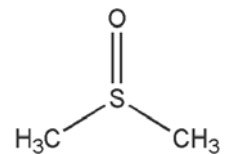
Fiziksel Durumu: Sıvı

Görünümü: Renksiz

pH: 8.5 suda

Molekül Formülü: C₂H₆OS

Molekül Ağırlığı: 78.13 g/mol



3.2 *p* ve *n* Tipi Olarak Katkılandırılmış PAAm Jellerinin Sentezi

PAAm jelleri 4 farklı şekilde sentezlenmiştir. Bu kapsamda nötr PAAm jelleri (bu jel fon -taban- olarak kullanılmıştır) ve ayrıca pozitif ve negatif iyon içeren PAAm jelleri çeşitli moleküller bu jelle sentez esnasında katılması ile jelin pozitif veya negatif olarak yüklenmesi sağlanarak sentezlenmiştir.

1. Saf PAAm jelleri,
2. Na⁺ katkılı PAAm jelleri,
3. Cl⁻ katkılı PAAm jelleri,
4. Br⁻ katkılı PAAm jelleri.

3.2.1 Nötr poliakrilamid jellerinin sentezi

Jeller serbest radikal polimerizasyonu kullanılarak sentezlenmiştir. Sentez 60 °C de saf suda gerçekleştirilmiştir. PAAm jelleri normal stokyometrik oranlarda çapraz bağlayıcı (BIS) ve başlatıcı (APS) içerecek şekilde hazırlanmıştır (0,62mol/l AAm + 70mg BIS/50ml Su + 50mg APS/50ml Su). Bu jeller hazırlanırken çapraz bağlayıcı ve başlatıcı moleküllerinin monomer konsantrasyonuna oranları sabit tutulmuştur.

BİS molekülleri sahip oldukları çoklu bağ yapabilme kabiliyeti sayesinde üç taraftan bağ yaparak polimer zincirlerinin birbirine bağlanmasını sağlarlar ve bir ağ yapısının oluşmasına neden olurlar. Çalışmamızda çapraz bağlayıcı olarak kullanılmaktadırlar.

Jeller hazırlanırken kullanılan malzeme miktarları

Çizelge 3.1 de verilmiştir. Bu reçete 1 ml saf su çözeltisi için hazırlanmıştır. İlk önce gereği kadar AAm ve BIS tartılmış, bu malzemeler saf suda karıştırılmış ve malzemenin tümü çözündükten sonra 20 dakika azot gazından geçirilmiştir. Daha sonra başlatıcı molekülü olan APS çözeltiye eklenmiş ve tüplerin ağzları hızlıca kapatılarak 60°C deki ısı havuzunda jelleşmeye bırakılmıştır. Jeller 60°C’de 24 saat bekletilmiştir.

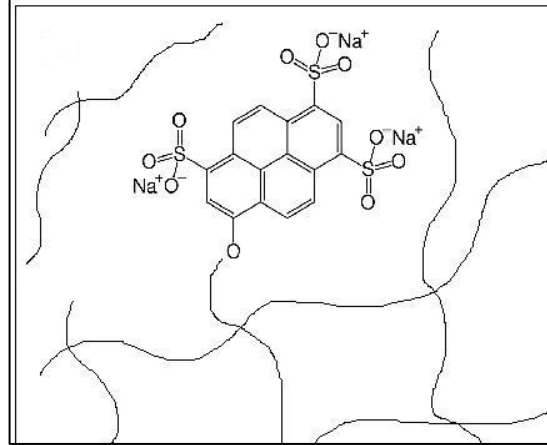
Çizelge 3.1: Saf PAAm jellerinin sentezinde kullanılan maddeler ve miktarları.

Jel no	AAm		BIS		APS	
	(Mol/l)	(mg/ml)	(Mol/l)	(mg/ml)	(Mol/l)	(mg/ml)
1	4	284	0,060	9,3	0,029	6,6
2	2	142	0,030	4,6	0,014	3,3
3	1	71	0,015	2,3	0,007	1,6
4	0,5	36	0,008	1,2	0,004	0,8

Bu örnekler hazırlandıktan sonra bir kısmı yıkama yapılmadan, bir kısmı ise saf su ile 15 gün boyunca hergün suları değiştirilerek yıkanmışlardır. Daha sonra tüm örnekler 40°C’de fırında kurutulmuşlardır. Kurutulan örnekler yaklaşık 1mm kalınlığında dilimler şeklinde kesilmiş, yüzeyleri zımparalanarak düzeltilmiş ve elektriksel ölçümlere hazır hale getirilmişlerdir.

3.2.2 Na⁺ katkılı poliakrilamid jellerinin sentezi

Bu jeller nötr PAAm jeli gibi hazırlanmıştır. Fakat jelleşme öncesi çözeltilere, nötr jeldekine ek olarak piranin molekülü de eklenmiştir. Piranin molekülünde çevre iyonu olarak bulunan Na⁺ iyonları bu jelleri pozitif olarak katkılılandırmaktadır.[68] Jeller hazırlanırken jelleşme öncesi çözelti içerisine piranin molekülerli de katılarak jelleşme süreci başlatılmıştır. Bilindiği gibi piranin molekülü jelleşme esnasında polimer zincirlerine bağlanmaktadır.[29, 67-70] Yani jelleşme sonucunda piranin OH grubu üzerinden jelle bağlanmakta diğer üç bacağındaki pozitif yüklü çevre iyonları (Na⁺) ise jel içerisinde uygulanan küçük bir alan altında hareket edebilmektedir. Piraninin jelle bağlanması ve çevre iyonlarının dağılımı şematik olarak Şekil 3.1’de gösterilmiştir.[68]



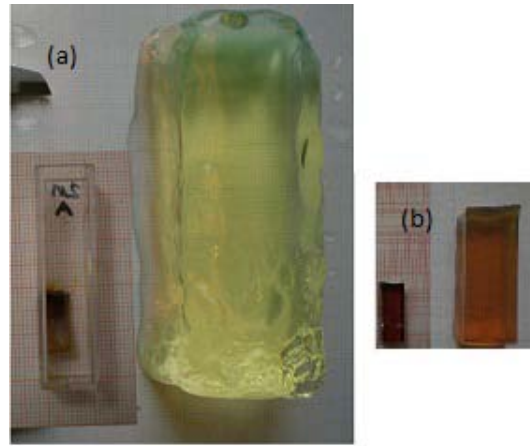
Şekil 3.1: Pozitif katkılanmış jelin şematik gösterimi.

Na⁺ katkılı jellerin sentezinde kullanılan madde miktarları Çizelge 3.2’de görülmektedir. Bu reçete 1ml lik çözelti için hazırlanmıştır.

Çizelge 3.2: Na⁺ katkılı PAAm jellerinin sentezinde kullanılan maddeler ve miktarları.

Jel No	AAm		Piranin		BİS		APS	
	(Mol/l)	(mg/ml)	(Mol/l)	(mg/ml)	(Mol/l)	(mg/ml)	(Mol/l)	(mg/ml)
1	4	284	10 ⁻²	5,3	0,060	9,3	0,029	6,6
2	4	284	10 ⁻⁴	5,3x10 ⁻²	0,060	9,3	0,029	6,6
3	4	284	10 ⁻⁶	5,3x10 ⁻⁴	0,060	9,3	0,029	6,6
4	2	142	10 ⁻²	5,3	0,030	4,6	0,014	3,3
5	2	142	10 ⁻⁴	5,3x10 ⁻²	0,030	4,6	0,014	3,3
6	2	142	10 ⁻⁶	5,3x10 ⁻⁴	0,030	4,6	0,014	3,3
7	1	71	10 ⁻²	5,3	0,015	2,3	0,007	1,6
8	1	71	10 ⁻⁴	5,3x10 ⁻²	0,015	2,3	0,007	1,6
9	1	71	10 ⁻⁶	5,3x10 ⁻⁴	0,015	2,3	0,007	1,6
10	0,5	36	10 ⁻²	5,3	0,008	1,2	0,004	0,8
11	0,5	36	10 ⁻⁴	5,3x10 ⁻²	0,008	1,2	0,004	0,8
12	0,5	36	10 ⁻⁶	5,3x10 ⁻⁴	0,008	1,2	0,004	0,8

Hazırlanan bu örnekler (Çizelge 3.2, örnek 4 ve örnek 7) ait çökmüş ve saf su içinde şişmiş durumlarının fotoğrafları Şekil 3.2’de görülmektedir. Bu fotoğraftan da görüldüğü gibi 4 numaralı örnek (Şekil 3.2.a) aşırı derecede şişmektedir. Bunun nedeni yüklü grupların katkılanmasının belli monomer konsantrasyonundaki (2 mol/l) jeli daha homojen hale getirmesinden kaynaklanmaktadır. [71]



Şekil 3.2: Piranin katkılı PAAm jellerinin çökmüş ve şişmiş durumdaki fotoğrafları, (a) 2 mol/l AAm, 10⁻² mol/l piranin katkılı ve (b) 4 mol/l AAm 10⁻² mol/l piranin katkılı.

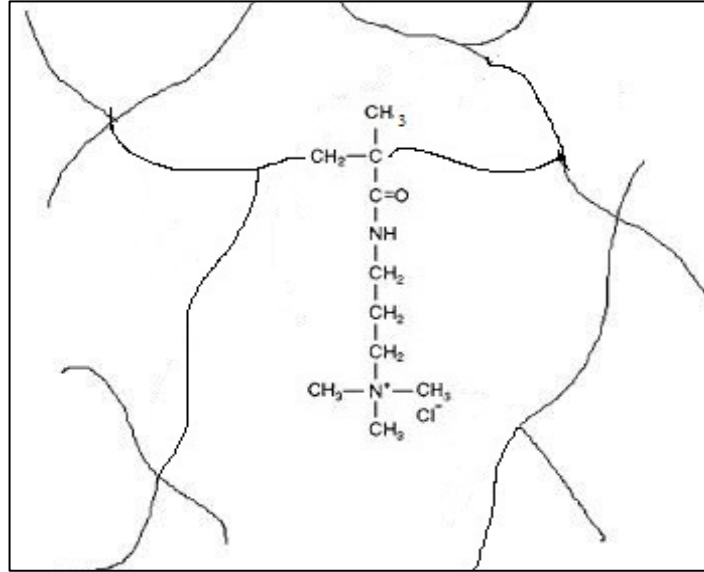
3.2.3 Cl⁻ katkılı poliakrilamid jellerinin sentezi

Bu jeller nötr PAAm jeli gibi hazırlanmıştır. Fakat jelleşme öncesi çözeltilere, nötr jeldekine ek olarak MAPTAC molekülü de eklenmiştir. MAPTAC molekülünde çevre iyonu olarak bulunan Cl⁻ iyonları ile bu jeller negatif olarak katkılanmaktadır. MAPTAC molekülü polimerleşme boyunca jele bağlanmaktadır, böylelikle molekül

jele kimyasal olarak bağılı olduğu için kendisi herhangi bir etki ile jelin içerisinde hareket edemezken, çevre iyonu hareket edebilecektir.[37, 62, 72] MAPTAC molekülünde 1 tane karşı iyon, Cl^- , bulunmaktadır. Piranin de ise 3 tane Na^+ karşı iyonu bulunmakta idi. Jelleri eşdeğer yüklü yapabilmek için MAPTAC molaritesi piranin molaritesinin 3 katı olacak şekilde jeller hazırlanmıştır. Bu jellerin sentezinde kullanılan madde miktarları Çizelge 3.3’de görülmektedir. Bu çizelgedeki değerler 1 ml’lik çözelti için verilmiştir.

Çizelge 3.3: Cl^- katkılı PAAm jellerinin sentezinde kullanılan maddeler ve miktarları.

Jel no	AAm (M)	AAm (mg/ml)	MAPTAC (M)	MAPTAC ($\mu\text{l}/\text{ml}$)	BIS (M)	BIS (mg/ml)	APS (M)	APS (mg/ml)
1	4	0,284	3×10^{-6}	12×10^{-2}	0,06	9,3	0,029	6,6
2	4	0,284	3×10^{-5}	12×10^{-1}	0,06	9,3	0,029	6,6
3	4	0,284	3×10^{-4}	12	0,06	9,3	0,029	6,6
4	4	0,284	3×10^{-3}	12×10^1	0,06	9,3	0,029	6,6
5	4	0,284	3×10^{-2}	12×10^2	0,06	9,3	0,029	6,6

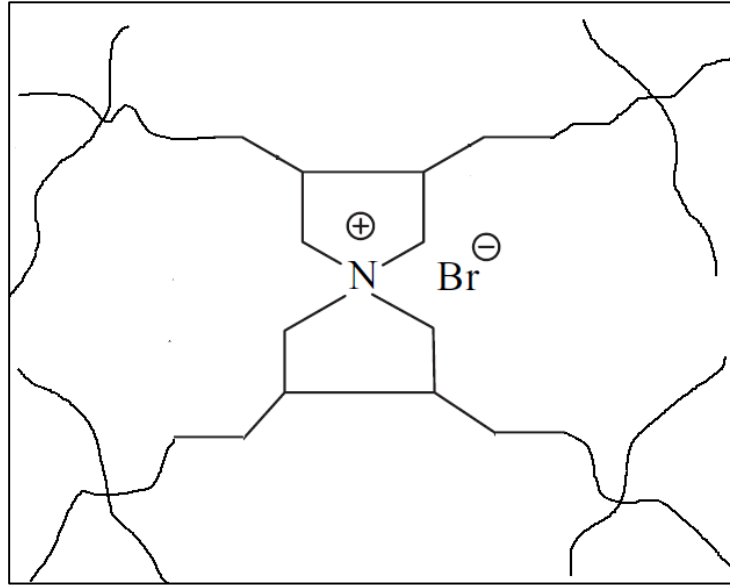


Şekil 3.3: Negatif katkılanmış jelin şematik gösterimi.

Pozitif olarak katkılandırılmış bu jeldeki yapı Şekil 3.3 de şematik olarak gösterilmiştir.[68] MAPTAC molekülü reaksiyon esnasında jele bağlanmıştır. Fakat molekülün ucundaki çevre iyonları (Cl^-) ufak bir kuvvete maruz kaldığında molekülü terk edebilmektedir. Bu da bize Cl^- iyonlarını negatif yük taşıyıcısı olarak kullanma imkânı vermektedir.

3.2.4 Br⁻ katkı poliakrilamid jellerinin sentezi

Bu jeller de nötr PAAm jeli gibi hazırlanmıştır. Katkı molekülü olarak TAAB molekülü kullanılmıştır. TAAB molekülü fakültemiz kimya bölümü öğretim üyelerinden Prof. Dr. Filiz Şenkal tarafından sentezlenmiştir. [73] TAAB molekülünde çevre iyonu olarak bulunan Br⁻ iyonları bu jelleri negatif olarak katkılandırmaktadır. Jeller hazırlanırken yine karşı iyonların miktarı pozitif yüklü jellerdeki ile aynı olabilmesi açısından, piranin ile hazırlananların üç katı molaritede katkı yapılmıştır. Jeller nötr PAAm jeli gibi hazırlanmıştır farklı olarak jelleşme öncesi çözeltilere, nötr jeldekine ek olarak TAAB molekülü de eklenmiştir. TAAB molekülü jelleşme esnasında sisteme çapraz bağlayıcı gibi katılmaktadır, bu molekülün polimer zincirlerine bağlanmasının şematik olarak gösterimi Şekil 3.4'te görülmektedir.



Şekil 3.4: Negatif Br⁻ iyonu ile katkılandırılmış jelin şematik gösterimi.

Br⁻ katkı jellerin sentezinde kullanılan madde miktarları Çizelge 3.4'de görülmektedir. Bu çizelgedeki değerler 1ml lik çözelti için verilmiştir.

Çizelge 3.4: Br⁻ katkı PAAm jellerinin sentezinde kullanılan maddeler ve miktarları.

Jel no	AAM		TAAB		BİS		APS	
	(Mol/l)	(mg/ml)	(Mol/l)	(mg/ml)	(Mol/l)	(mg/ml)	(Mol/l)	(mg/ml)
1	4	284	3x10 ⁻²	8	0,060	9,3	0,029	6,6
2	4	284	3x10 ⁻⁴	8x10 ⁻²	0,060	9,3	0,029	6,6
3	4	284	3x10 ⁻⁶	8x10 ⁻⁴	0,060	9,3	0,029	6,6
4	2	142	3x10 ⁻²	8	0,030	4,6	0,014	3,3
5	2	142	3x10 ⁻⁴	8x10 ⁻²	0,030	4,6	0,014	3,3
6	2	142	3x10 ⁻⁶	8x10 ⁻⁴	0,030	4,6	0,014	3,3

Hazırlanan tüm örnekler nötr jellerde olduğu gibi yıkama, kurutma ve elektriksel ölçümler için hazır hale getirme işlemlerine tabi tutulmuşlardır.

3.3 *p* ve *n* Tipi Olarak Katkılandırılmış NIPA Jellerinin Sentezi

NIPA jelleri DMSO ortamında sentezlenmiştir. Sentez işlemi esnasında PAAm jellerindeki gibi nötr NIPA jelleri ve iyon katkılı NIPA jelleri, katkılamanın etkisini gözlemleyebilmek için hazırlanmıştır. Saf NIPA jeli fon jel olarak kullanılacak, katkı iyonlarının etkisi bununla karşılaştırılarak belirlenecektir. Sentez serbest radikal polimerizasyonu ile 60°C de gerçekleşmiştir. Bu jellerde PAAm jelleri gibi nötr ve 2 farklı iyonla katkılandırılmış olarak hazırlanmıştır. Hazırlanan jeller aşağıdaki gibidir:

1. Nötr NIPA Jelleri
2. Na⁺ katkılı NIPA Jelleri
3. Cl⁻ katkılı NIPA Jelleri

3.3.1 Nötr NIPA jellerinin sentezi

Bu jeller hazırlanırken ilk önce Çizelge 3.5'te belirtilen miktarlarda NIPA (monomer) ve BİS (çapraz bağlayıcı) molekülü DMSO (çözücü) içerisinde çözdürülmüş, daha sonra çözelti 20 dk azot gazından geçirilmiş ve en son AIBN (başlatıcı) eklenerek çözeltiler tüplere koyulmuştur. Tüpler vakumlanmış ve üstleri kapatılarak 60°C de polimerleşmeye bırakılmıştır. Jelleşme serbest radikal polimerizasyonu ile yapılmıştır. Çizelge 3.5'te verilen miktarlar 1ml çözelti için hazırlanmıştır. Katkılandırılmamış olarak hazırlanan bu jel daha sonra katkılandırılmış jellerin fonu gibi düşünülecek ve katkılamanın net etkisi ortaya çıkarılmaya çalışılacaktır.

Çizelge 3.5: Nötr NIPA jellerinin sentezinde kullanılan maddeler ve miktarları.

Jel no	NIPA		BİS		AIBN	
	(Mol/l)	(mg/ml)	(Mol/l)	(mg/ml)	(Mol/l)	(mg/ml)
1	6	678	0.090	13.8	0.054	9.6
2	4	452	0.058	9.0	0.039	6.4
3	2	226	0.029	4.5	0.019	3.2
4	1	113	0.015	2.3	0.009	1.6

3.3.2 Na⁺ katkılı NIPA jelleri sentezi

Na⁺ katkılı NIPA jelleri nötr NIPA jelleri gibi hazırlanmıştır. Nötr jel hazırlanırken yapılan jelleşme öncesi çözeltilere ek olarak bu çözeltilere piranin molekülünde eklenmiş ve reaksiyon başlatılmıştır. Böylece pozitif iyon, Na⁺, katkılı NIPA jelleri sentezlenmiştir. Bu jellerin sentezinde kullanılan madde miktarları Çizelge 3.6'da verilmiştir. Bu reçetedeki miktarlar 1 ml'lik çözelti içindir.

Çizelge 3.6: Na⁺ katkılı NIPA jellerinin sentezinde kullanılan maddeler ve miktarları.

Jel no	NIPA		Piranin		BİS		AIBN	
	(Mol/l)	(mg/ml)	(Mol/l)	(mg/ml)	(Mol/l)	(mg/ml)	(Mol/l)	(mg/ml)
1	4	452	10 ⁻⁶	0,77x10 ⁻⁶	0,058	9.0	0,039	6.4
2	4	452	10 ⁻⁵	0,77x10 ⁻⁵	0,058	9.0	0,039	6.4
3	4	452	10 ⁻⁴	0,77x10 ⁻⁴	0,058	9.0	0,039	6.4
4	4	452	10 ⁻³	0,77x10 ⁻³	0,058	9.0	0,039	6.4
5	4	452	10 ⁻²	0,77x10 ⁻²	0,058	9.0	0,039	6.4
6	2	226	10 ⁻⁶	0,77x10 ⁻⁶	0,029	4.5	0,019	3.2
7	2	226	10 ⁻⁵	0,77x10 ⁻⁵	0,029	4.5	0,019	3.2
8	2	226	10 ⁻⁴	0,77x10 ⁻⁴	0,029	4.5	0,019	3.2
9	2	226	10 ⁻³	0,77x10 ⁻³	0,029	4.5	0,019	3.2
10	2	226	10 ⁻²	0,77x10 ⁻²	0,029	4.5	0,019	3.2
11	1	113	10 ⁻⁶	0,77x10 ⁻⁶	0,015	2.3	0,009	1.6
12	1	113	10 ⁻⁵	0,77x10 ⁻⁵	0,015	2.3	0,009	1.6
13	1	113	10 ⁻⁴	0,77x10 ⁻⁴	0,015	2.3	0,009	1.6
14	1	113	10 ⁻³	0,77x10 ⁻³	0,015	2.3	0,009	1.6
15	1	113	10 ⁻²	0,77x10 ⁻²	0,015	2.3	0,009	1.6

Jelleşme öncesi çözeltiye katılan piraninler NIPA jeline de kimyasal olarak bağlanır. Bu durumda piraninlerin çevre iyonu olan Na⁺ lar yine jel içerisinde pozitif yüklü taşıyıcı gibi davranabilmektedirler.[62, 74]

3.3.3 Cl⁻ katkılı NIPA jellerinin sentezi

Bu jeller hazırlanırken ilk önce Çizelge 3.7'de belirtilen miktarlarda NIPA, BİS ve MAPTAC molekülleri DMSO içerisinde çözündürülmüş, daha sonra çözelti 20 dk azot gazından geçirilmiş ve en son AIBN eklenerek çözeltiler tüplere koyulmuştur. Tüpler vakumlanmış ve üstleri kapatılarak 60°C de polimerleşmeye bırakılmıştır. Bu jellerin sentezinde kullanılan madde miktarları Çizelge 3.7'de verilmiştir. Bu çizelge 1 ml çözelti için hazırlanmıştır. Cl⁻ katkılı NIPA jellerinin sentezinde kullanılan maddeler ve miktarları.

Çizelge 3.7: Cl⁻ katkılı NIPA jellerinin sentezinde kullanılan maddeler ve miktarları.

Jel no	NIPA		MAPTAC		BİS		AIBN	
	(Mol/l)	(mg/ml)	(Mol/l)	(µl/ml)	(Mol/l)	(mg/ml)	(Mol/l)	(mg/ml)
1	4	0,452	3x10 ⁻⁶	12x10 ⁻²	0,058	9,0	0,039	6,4
2	4	0,452	3x10 ⁻⁴	12	0,058	9,0	0,039	6,4
3	4	0,452	3x10 ⁻²	12x10 ²	0,058	9,0	0,039	6,4
4	2	0,226	3x10 ⁻⁶	12x10 ⁻²	0,029	4,5	0,019	3,2
5	2	0,226	3x10 ⁻⁴	12	0,029	4,5	0,019	3,2
6	2	0,226	3x10 ⁻²	12x10 ²	0,029	4,5	0,019	3,2

MAPTAC molekülleri polimerleşme boyunca jele kimyasal olarak bağlanırlar. MAPTAC molekülünün çevre iyonu olan Cl⁻ lar herhangi bir kuvvete maruz kaldıklarında molekülden uzaklaşıp yük taşıyıcısı gibi davranabilirler. Bu durumda jelimiz negatif olarak katkılanmıştır.[62, 68]

Bu jeller de elektriksel ölçümler öncesinde PAAm jellerindeki gibi yıkama, kurutma ve şekillendirme işlemine tabi tutulmuşlardır.

4. İYON KATKILI p ve n TİPİ JELLERDE SPEKTROSKOPİK ve ELEKTRİKSEL ÇALIŞMALAR

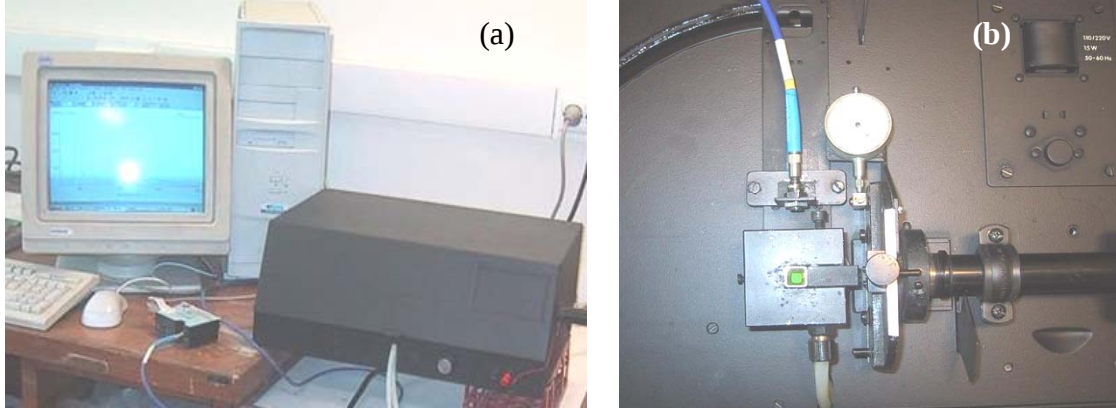
Önceki bölümde sentez koşullarını ve özelliklerini anlattığımız saf ve iyon katkılanmış jellerin spektroskopik ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi için yapılan deneyler ve sonuçları bu bölümde anlatılacaktır.

4.1 Spektroskopik Çalışmalar

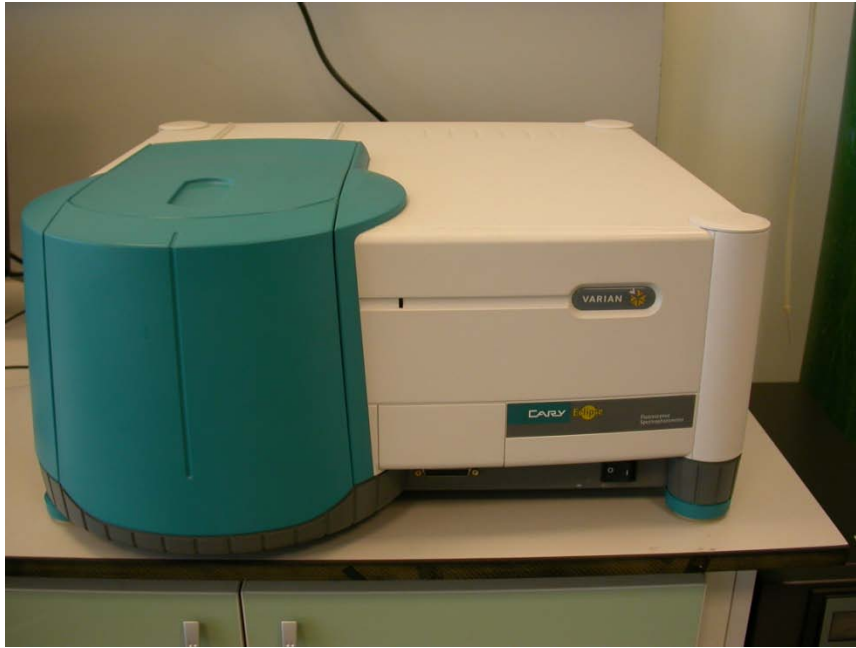
Bilindiği gibi piranin görünür bölgede emisyon veren (floresans özelliğine sahip) bir moleküldür. 3. Bölümde pozitif olarak yükleyerek (katkılandırarak) sentezlediğimiz PAAm ve NIPA jelleri elektriksel olarak iyonlarla yüklendikleri gibi aynı zamanda floresans özellik de göstermektedirler. Bu bölümde bu jellerin floresans spektrumları ele alınarak, piranin molekülünün jele bağlanıp bağlanmadığı tartışılacaktır.

Floresans spektrumları başlangıçta kendi tasarladığımız spektrofotometre ile alınmıştır. Spektrofotometrenin dıştan görünüşünün ve ölçüm ünitesinin fotoğrafı Şekil 4.1’de verilmiştir. Sistemimizde uyarma ışık kaynağı olarak 40W’lık xenon lamba kullanılmakta ve bir kolimatör, mercek ve yarık vasıtasıyla bu kaynaktan çıkan ışık numune üzerine düşürülmektedir. Yarık genişliği ayarlı olup numune üzerine düşen ışık şiddeti miktarı rahatlıkla ayarlanmaktadır. Ölçüm ünitesi sıcaklık kontrollü olarak tasarlanmıştır. Dedektör olarak OceanOptics firması tarafından üretilen 10nm çözünürlüğünde, 180-850nm dalgaboyu aralığında ölçüm yapabilen, 200µm yarık genişliği olan USB2000 model 2048 elemanlı, lineer silikon CCD dedektörü kullanılmıştır. Fiberoptik kablo ile ölçüm ünitesinden veriler bu dedektöre aktarılmaktadır. Floresans ölçümlerini, tasarladığımız sistemde motor kontrollü emisyon kolu sayesinde, gelen ışığa göre 0° ile 90° arasında herhangi bir açıda gerçekleştirilmek mümkündür.

Sonraki çalışmalarda laboratuvarımıza daha sonra temin edilen CaryEclipse marka floresan spektrofotometresi ile ölçümler alınmıştır. Bu aletin fotoğrafı Şekil 4.2 de görülmektedir.



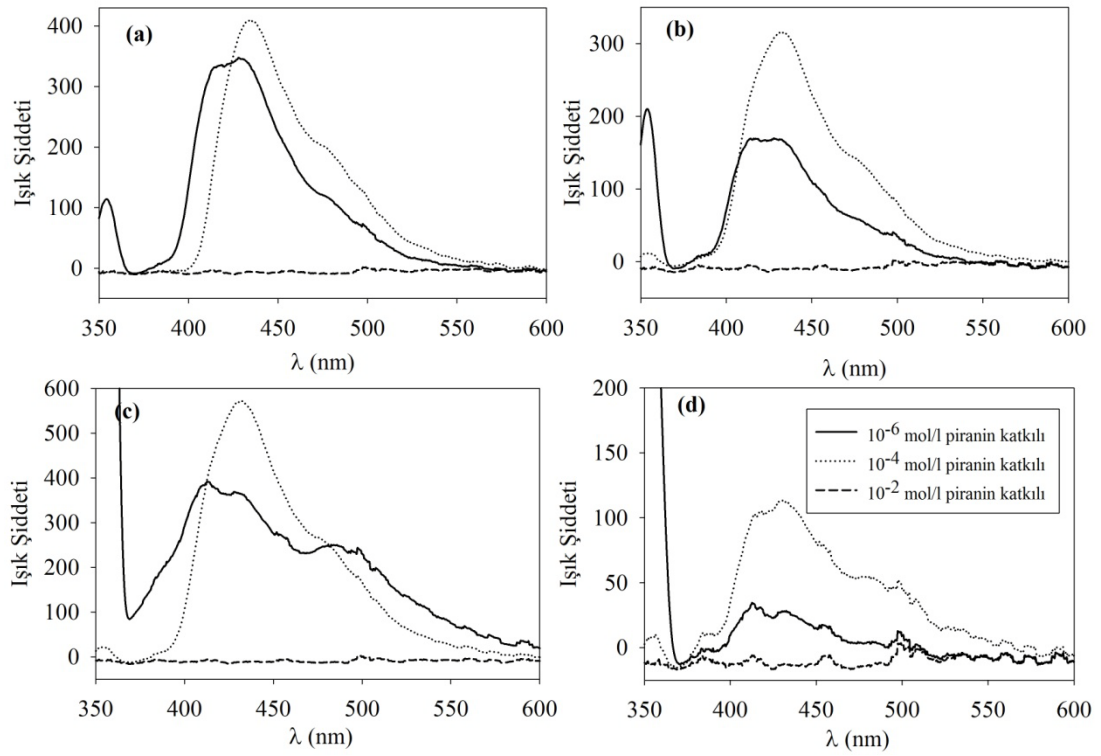
Şekil 4.1: Floresans Spektrofotometresinin (a) dıştan görünümü (b) ölçüm ünitesi.



Şekil 4.2: Cary Eclipse Floresans Spektrofotometresi.

4.1.1 Na⁺ katkılı PAAm jellerinin spektroskopik özellikleri

Bölüm 3.2.2 de (Çizelge 3.2) anlatıldığı gibi hazırlanan farklı AAm ve piranin konsantrasyonlarındaki PAAm jellerinin jelleşme olduktan hemen sonra 350nm dalga boylu ışık ile uyarılarak alınan floresans spektrumları Şekil 4.3 de görülmektedir.

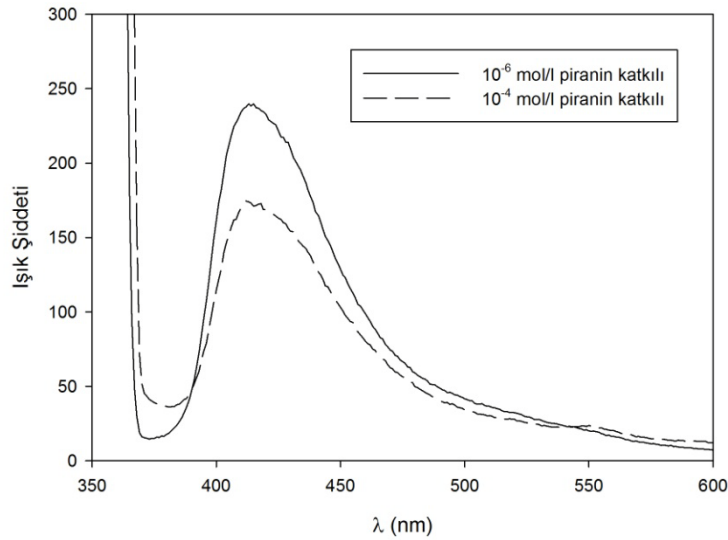


Şekil 4.3: (a) 4 mol/l (b) 2mol/l (c) 1 mol/l (d) 0.5 mol/l AAm konsantrasyonları için çeşitli konsantrasyonlarda piranin katkılı PAAM jellerinin (veya viskoz polimer sıvısının) floresans spektrumları.

Grafiklerde 10^{-2} mol/l piranin katkılı olan PAAM jellerinin spektrumunda hiç pik görülmemektedir. Piraninin yüksek konsantrasyonda (10^{-2} mol/l) olduğu jellerin spektrumunda hiçbir emisyon piki ve hatta uyarma dalga boyundaki ışığın piki bile yoktur. Daha sonraki gözlemlerde de 4mol/l ve 2mol/l AAm, 10^{-2} mol/l piraninli örneklerin jelleştiği fakat 1mol/l ve 0,5mol/l AAm, 10^{-2} mol/l piraninli örneklerin jelleşmedikleri ancak viskoz bir sıvı haline dönüştükleri gözlemlenmiştir. Buradan piraninin yüksek konsantrasyonlarda jelleşmeyi engellediği sonucu çıkmaktadır. Çözeltide piranin miktarının çok olması nedeniyle piraninler yeni oluşmaya başlayan polimer zincirlerinin çevrelerini sararak diğer zincirlerle birleşmelerini engellemiş ve büyük kümenin oluşması mümkün olmamış olabilir. Bu durumda yüksek AAm konsantrasyonlu örneklerin, yüksek piranin konsantrasyonuna rağmen jelleşmesi ise AAm monomerlerinin çözeltide çok fazla bulunmasından ve birbirlerine daha fazla rastlayarak zincir oluşturabilmelerinden kaynaklanmaktadır. 10^{-2} mol/l piraninli örneklerde hem “kendini sönmülendirme” (self-quenching) mekanizmasının oluşması hem de sulu ortamda olması sebebiyle dinamik sönmülendirme nedeni ile 500nm civarlarında görünmesi beklenen serbest piranin yayımlama piki

görülememektedir. Kendini sönmölendirmeye; piranin konsantrasyonu çok yüksek olduğu için yayımlanan ışığın diğler moleküller tarafından absorplanması ve kuantum veriminin son derece küçük değlerere düşmesi şeklinde açıklanabilir. Uyarma dalga boyunun (saçılan ışığın) görölmemesinin nedeni ise malzemenin homojen yapısından kaynaklanmaktadır. 10^{-2} mol/l piraninli jellerde homojenitenin gerçekten daha büyük olduğu yapmış olduğumuz şişme deneyleriyle de gözlenmiştir.[71] Bu jellerin 10^{-2} mol/l piranin ile katkılandırılması durumunda hacminin 1300 katına kadar şişebildikleri laboratuvarımızda yaptığımız deneylerle ilk kez gözlemlenmiştir. Malzemenin iç yapısı diğlerlerine göre (10^{-4} ve 10^{-6} mol/l piranin içeren örnekler ve yüksüz örnek) daha homojen bir yapıya sahiptir ve uyarma ışığımız bu homojen yapıdan geçerken saçılmaya uğramadan geçebilmektedir. Detektörümüz 90° den ışık topladığı için uyarma dalga boyunu görememekteyiz.

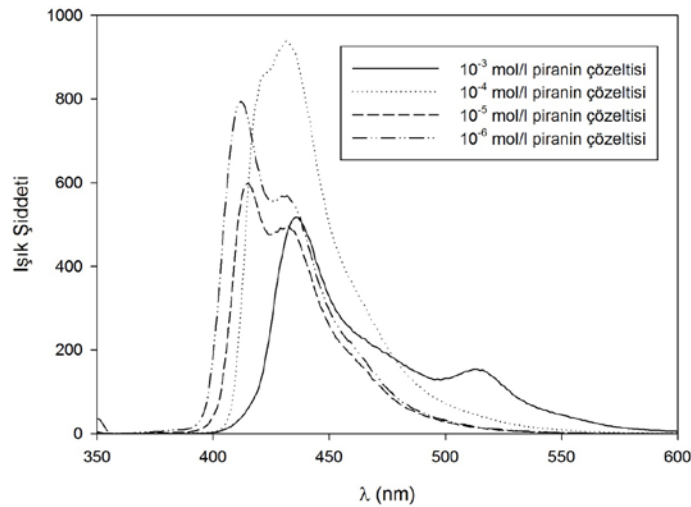
10^{-4} mol/l ve 10^{-6} mol/l piranin katkılı örneklerimizin hepsi jelleşmiştir. Spektrumdan da görölldüğü gibi 430nm dalga boyunda görölün pik jelle bağlanan piraninlere aittir. [67, 70] Bu pikin 500nm ye doğru uzanıyor olmasının nedeni hala jelle bağlanmayan serbest piraninlerin varlığının göstergesidir. Yıkama sonrasında bu serbest piraninler jelin dışına çıkmıştır ve bu nedenle yıkama sonrasında alınan spektrumlarda 500nm dalga boyunun üzerinde görölün pik neredeyse kaybolmuştur (Şekil 4.4).



Şekil 4.4: 4 mol/l AAm konsantrasyonu için çeşitli konsantrasyonlarda piranin katkılı PAAm jellerinin su ile yıkama sonrasında alınan floresans spektrumları.

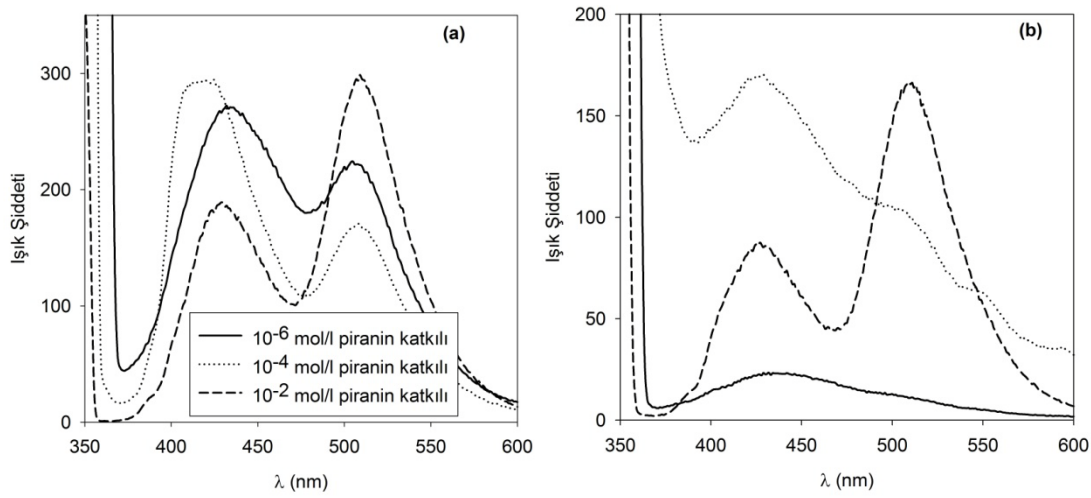
4.1.2 Na⁺ katkı NIPA jellerinin spektroskopik özellikleri

Piranin molekülünün PAAm jeline bağlanma mekanizması literatürde iyi bilinmemekte olmasına rağmen NIPA jeline bağlanma mekanizması pek fazla çalışılmamıştır. Piranin ile katkılandırılarak pozitif yüklediğimiz PAAm jeline benzer şekilde NIPA jeli de piranin ile katkılandırılarak pozitif olarak yüklenmiştir. Piranin molekülünün floresans emisyonu verme özelliğinden yararlanarak NIPA jeli ile etkileşimi bu bölümde incelenmeye çalışılmıştır. İlk önce DMSO ile piranin molekülünün nasıl etkileştiğini anlamak için DMSO ile hazırlanan piranin çözeltilerine ait floresans spektrumları Şekil 4.5 verilmiştir. Suda çözündüğünde 500 nm civarında floresans spektrumu veren piranin molekülü DMSO da çözündüğü zaman spektrumu daha düşük dalga boylarına kaymaktadır. Piraninin DMSO içinde asidik bir ortamdaki (Şekil 4.5) davranışı ile benzer bir davranış sergilemektedir. Yani piraninin OH grubundaki hidrojeni uzun süre bağlı kalmaktadır. DMSO normalde asidik olmamasına rağmen asidik gibi davranmaktadır. Çözeltideki piranin konsantrasyonu arttıkça pik sağa doğru kaymaktadır. Pikin sağa kaymasının nedeni tam olarak bilinmesede piranin molekülünün çevre gruplarının yoğunluk arttıkça birbirini kapatmalarından kaynaklanmaktadır. 10⁻³ mol/l yoğun piranin konsantrasyonlu çözeltideki 520 nm dalga boyu civarındaki pik ise yoğun piranin konsantrasyonu nedeni ile piraninlerin kendi aralarında belli bir düzende kristalleşmiş gibi davranması ile kümelenerek, bazı piranin moleküllerinin DMSO'ca az yoğun bir ortamda belli bir düzende bulunabildikleri için hidrojenlerini atmış gibi davranabildiklerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



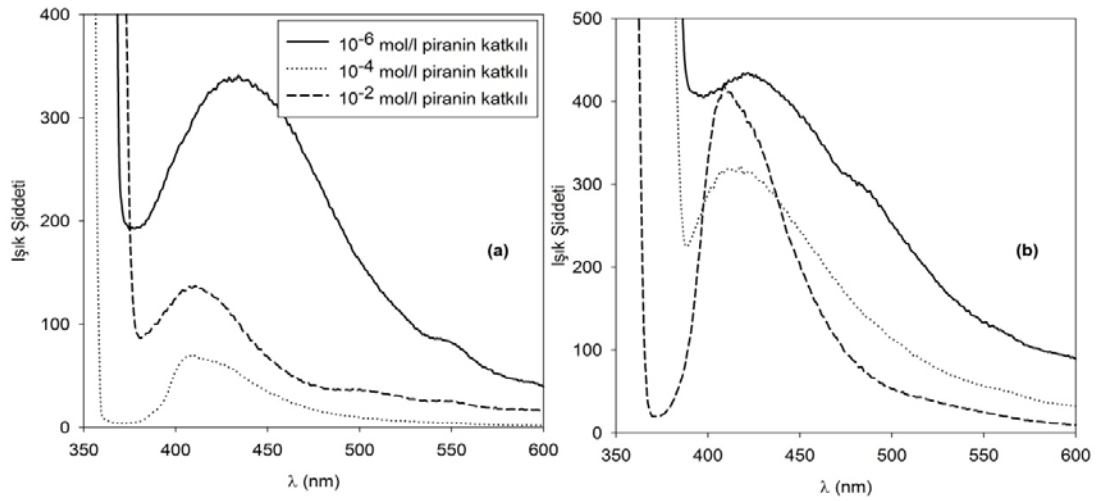
Şekil 4.5: Farklı konsantrasyonlarda DMSO ve piranin çözeltisinin floresans spektrumları.

Jelleşme tamamlandıktan sonra jelden alınan spektrumlar Şekil 4.6’te görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi sistemde 2 pik vardır ve bunlardan biri serbest piranin molekülüne ait iken diğeri bağlı piranin molekülüne karşılık gelmektedir. 530nm dalga boyu civarındaki serbest piraninlere ait olan pik piraninler polimer zincirlerine bağlandıktan sonra 430 nm dalga boyuna kaymaktaydı.[67, 70] Burada da görüldüğü gibi 430 nm civarında pik görmekteyiz. Demek ki piranin molekülü NIPA jelinede PAAm jeline benzer şekilde bağlanmaktadır. Piranin katkısı çok olan jelde serbest piraninlere ait olan 530 nm dalga boyu civarındaki pik daha şiddetli görülmektedir. Bunun sebebi sistemde çok fazla piranin bulunduğu için hepsinin jele bağlanamaması ve dolayısıyla sistemde serbest olarak kalmasıdır.



Şekil 4.6: Piranin katkılı 4 mol/l (a) 2mol/l (b) monomer konsantrasyonlu NIPA jellerinin floresans spektrumları.

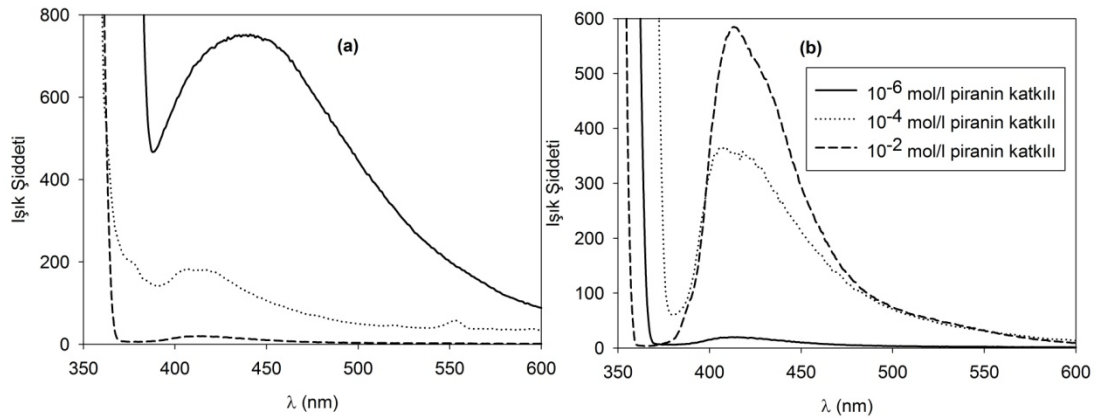
Yukarıda yıkama yapılmadan önce floresans spektrumlarını gördüğümüz jeller üç gruba ayrılarak her grup jel suda, asidik çözeltide (pH=1) ve bazik çözeltide (pH=11) 15 gün süre ile her gün suları değiştirilerek yıkanmış ve yıkamadan sonra jellerden alınan spektrumlar Şekil 4.7, Şekil 4.8 ve Şekil 4.9’de sırasıyla verilmiştir. Yıkama işlemi sırasında jeller içlerine suyu çekerek şişmekte ve içlerinde kalan kirlilikler ve reaksiyona girmemiş moleküller difüzyon yolu ile suya çıkmaktadır. Daha sonra bu su dökülür ve yenilenir. Bu işlem ile her aşamada yıkama suyuna çıkan jeldeki istenmeyen fazlalıklar atılmakta ve jel giderek temizlenmektedir.



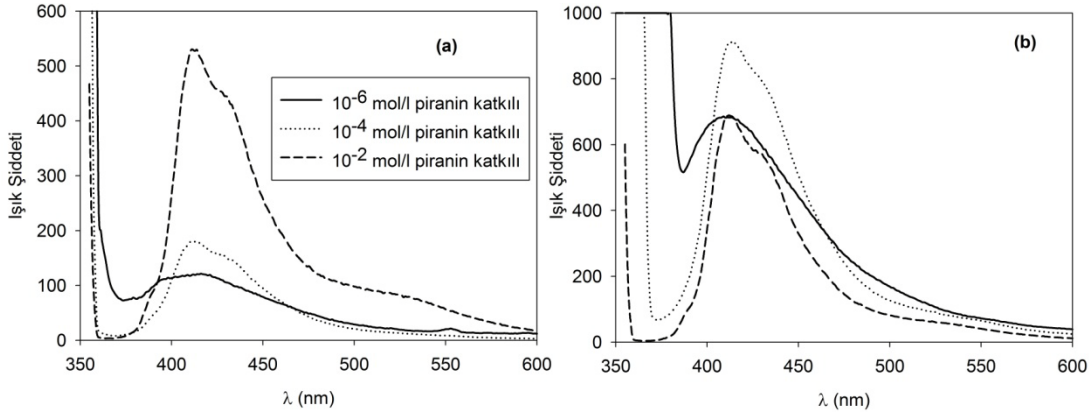
Şekil 4.7: Piranin katkılı 4 mol/l (a) 2mol/l (b) monomer konsantrasyonu içeren NIPA jellerinin su ile yıkama sonrası floresans spektrumları.

Su ile yıkamadan sonra (Şekil 4.7) 530 nm dalga boyu civarındaki pik neredeyse kaybolmuştur. Bu da sistemde serbest kalan piranin moleküllerinin su ile yıkama sonucu dışarı atıldığını göstermektedir. 430nm dalga boyundaki pik ise hala görülmektedir. Bu da bazı piranin moleküllerinin jele bağlandığını ve su ile yıkama sonucu jelden atılmadığını göstermektedir.

Asidik çözelti ile yıkandıktan sonra jellerden alınan floresans spektrumları Şekil 4.8'te görülmektedir. Buradan da görüldüğü gibi bu yıkama da sistemdeki serbest piraninlerin atılmasını sağlamıştır. Hatta su ile yıkama ile asidik çözelti ile yıkama arasında bir kıyaslama yapmak istersek 500nm dalga boyunun üzerindeki dalga boylarında asit ile yıkamada daha düşük şiddet görülmektedir. Bu da bize asidik çözelti ile yıkamanın serbest piraninleri sistemden dışarı daha iyi attığını göstermektedir.



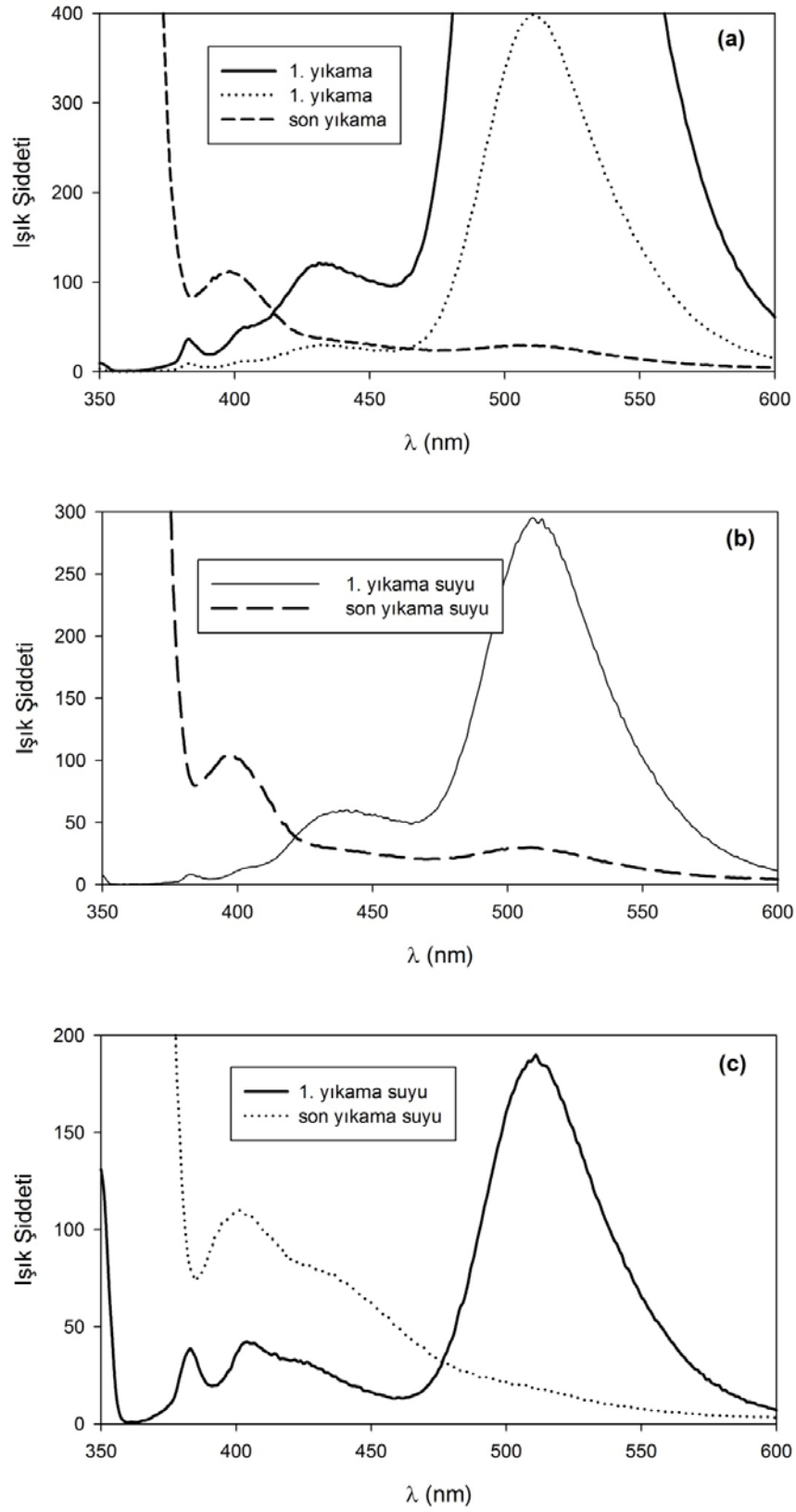
Şekil 4.8: Piranin katkılı 4 mol/l (a) 2mol/l (b) monomer konsantrasyonu içeren NIPA jellerinin asidik çözelti ile yıkama sonrası floresans spektrumları.



Şekil 4.9: Piranin katkılı 4 mol/l (a) 2mol/l (b) monomer konsantrasyonu olan NIPA jellerinin bazik çözelti ile yıkama sonrası floresans spektrumları.

Şekil 4.9 de bazik çözelti ile yıkandıktan sonra jellerden alınan floresans spektrumları görülmektedir. Bazik çözelti ile yıkama sonucunda da, su ile yıkama ve asidik çözelti ile yıkama sonucundakine benzer sonuçlar elde edilmiştir.

Jellerden alınan spektrumlar kadar jelin dışına çıkan kirliliklerin bulunduğu yıkama suyundan gelen floresans spektrumu da yapı ile ilgili bilgi vermektedir. Şekil 4.10'da ilk yıkama ve son yıkama sonrasında yıkama sularından alınan floresans spektrumları görülmektedir. 1. Yıkama sonrasında alınan spektrumdaki düşük şiddetli piklerin daha iyi görülebilmesi için örnek farklı şiddetlerde ışık ile uyarılarak spektrumlar alınmıştır. Bu yüzden grafikte 2 tane 1. yıkama sonrası spektrumu görülmektedir. 350nm dalga boylu ışıkla uyarıldığında, ilk yıkamadan sonra 500nm dalga boyunun üzerindeki dalga boylarında alınan şiddet oldukça yüksektir. Bu da bize jele bağlanmadan sistemde kalan serbest piraninlerin suya çıktığını göstermektedir. Son yıkamalarda ise bu pik oldukça düşmüştür. Sistemimizde serbest piranin neredeyse kalmamıştır diyebiliriz. Ayrıca suya 400nm ve 430 nm dalga boylarında piranin molekülleride çıkmıştır. Bu bize bazı piranin moleküllerinin küçük polimer kümelerine bağlandıklarını fakat bu kısımların jele dahil olmadıklarını ve yıkama sonucu suya atıldıklarını göstermektedir. Çıkan bu sonuçlar ışığında piranin ile NIPA jelinin kimyasal olarak etkileştiğini ve piranin molekülünün NIPA jeline bağlandığını söyleyebiliriz. Bu durumda elimizde piranin molekülünde çevre iyonu olarak bulunan Na^+ iyonları sayesinde pozitif olarak yüklediğimiz NIPA jeli elde edilmiştir. Elektriksel özellikler incelenirken bu katkılandırmanın etkileri incelenmeye çalışılacaktır.



Şekil 4.10: 10^{-2} mol/l Piranin katkılı 4 mol/l NIPA jellerinin ilk ve son yıkama sonrası sularından alınan floresans spektrumları (a) suda yıkama (b) asitte yıkama (c) bazda yıkama.

4.2 Elektriksel Çalışmalar

Elektriksel ölçümler Keithley 6487 model gerilim kaynağı ve ampermetresi ile yapılmıştır. Jeller sentezlendikten sonra 15 gün boyunca suları her gün değiştirilerek yıkanmış ve 40°C dereceli fırında kurutulmuş daha sonra yaklaşık 1mm kalınlığındaki dilimler halinde kesilmiştir. Elektriksel ölçüm için hazır hale gelen örnekler (belli oranlarda şişirilen jeller) platin levhalar arasına koyulmuş ve kurumanın engellenmesi için plastik bir haznenin içerisine yerleştirilerek çevresi yalıtılmıştır.

Katkılandırılmış ve katkılandırılmamış olarak hazırlanan PAAm ve NIPA jellerinin elektriksel özelliklerini belirlerken göz önüne almamız gereken parametreler jellerin şişme dereceleri, monomer konsantrasyonu, katkı konsantrasyonu, iyonik iletkenlik etkin olacağı için zamanın etkisi olarak belirlenmiştir ve elektriksel ölçümler şu deneylerle incelenmiştir.

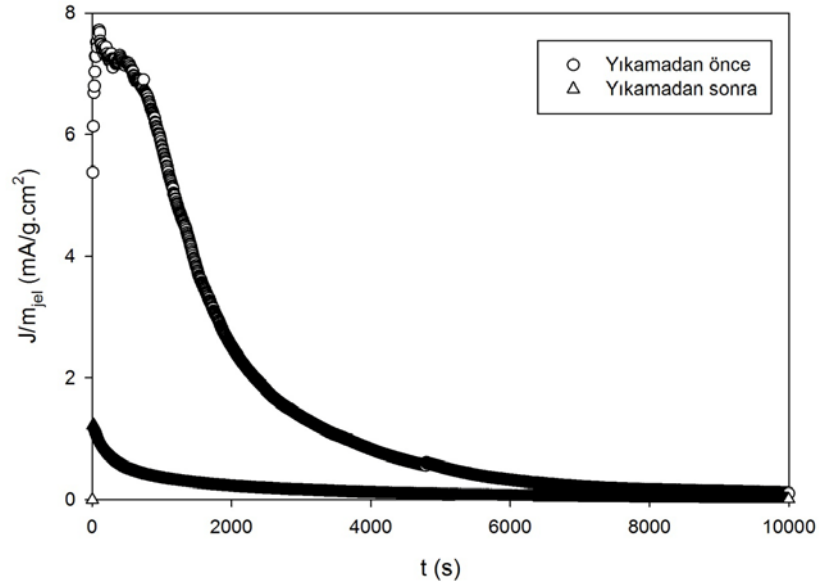
1. Sabit şişme derecesi ve sabit gerilim altında akımın zamana ($I \sim t$) göre değişimi,
2. Sabit şişme derecesinde belirli sürelerde akımın gerilime ($I \sim U$) göre değişimi,
3. Sabit gerilim altında belli sürede akımın şişme derecesine ($I \sim m/m_0$) göre değişimi,
4. Gerilim uygulamadan belli şişme derecelerinde akımın zamana ($I \sim t$) göre değişimi,
5. Farklı pH değerlerinde belirli zaman ve gerilim değerlerinde akımın şişme derecesine ($I \sim m/m_0$) göre değişimi.

4.2.1 Sabit şişme derecesinde ve sabit gerilim altında akımın zamana ($I \sim t$) göre değişimi

4.2.1.1 Na^+ katkılı PAAm jellerinde $J/m_{jel} \sim t$ değişimi

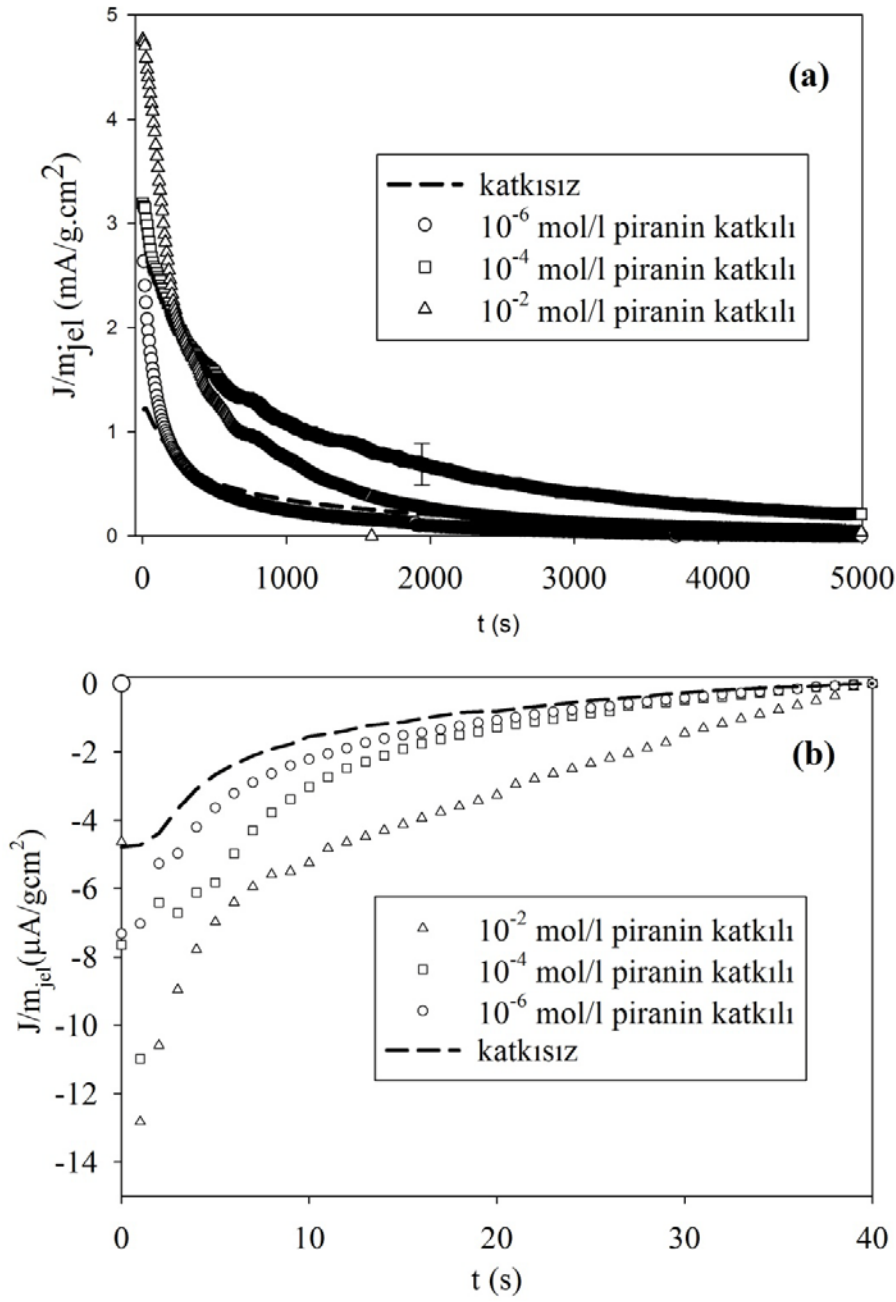
Şekil 4.11 da sabit hacim ve sabit gerilim altında katkılandırılmamış 4 mol/l monomer içeren PAAm jelinin yıkamadan önce ve yıkandıktan sonraki durumlarında üzerinden geçen akım miktarı görülmektedir. Jellerden geçen akımı birbiri ile kıyaslayabilmek için ölçülen değerler birim kütleden geçen akım yoğunluğu, J/m_{jel} , cinsine çevrilerek normalize edilmiştir. Çalışmanın ilerleyen kısımlarında da bu yaklaşım uygulanmıştır. Aynı jelin yıkanmış ve yıkanmamış hallerini karşılaştırdığımızda yıkanmamış jellerde akımın daha yüksek olduğu görülmektedir,

bunun sebebinin jelin içindeki kirliliklerin ve reaksiyona katılmadan jelin içinde kalmış maddelerin iletkenliğe katkıda bulunmasından kaynaklanmaktadır.



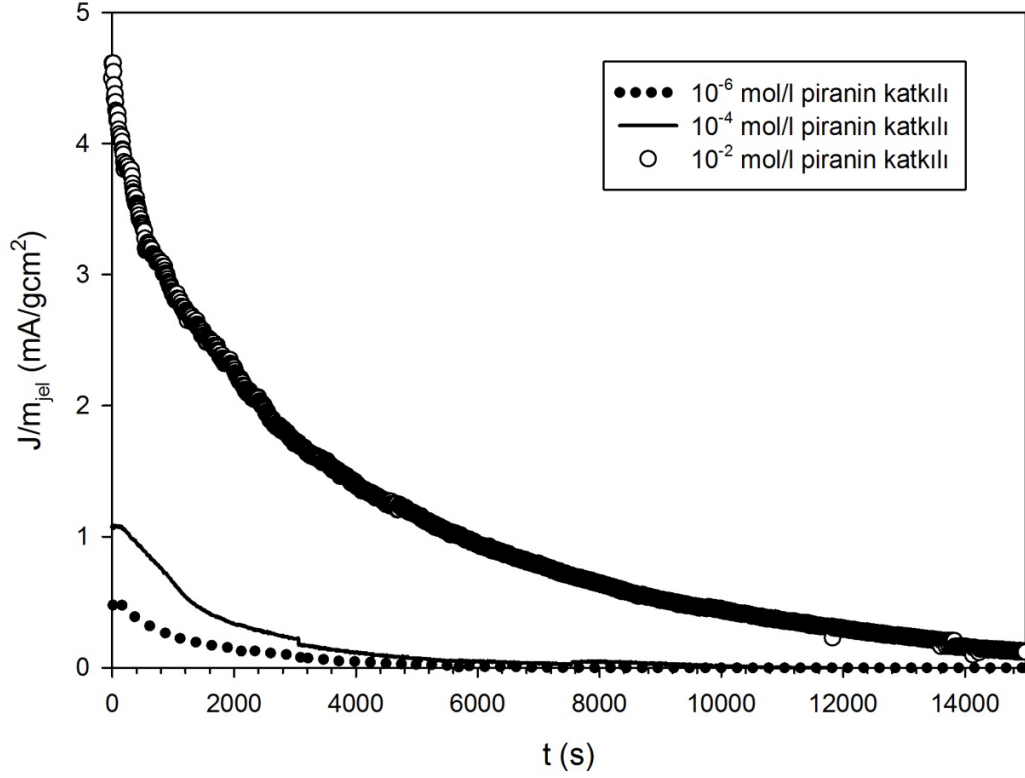
Şekil 4.11: Yıkamış ve yıkamamış 4Mol/l AAm monomeri içeren katkısız PAAm jeli için $m/m_0=1.3$ ve $U=1$ Volt sabit değerleri altında $J/m_{jel} \sim t$ değişimi.

Şekil 4.12.a'da 4 mol/l monomer konsantrasyonu içeren saf PAAm jeli ile çeşitli konsantrasyonlarda pozitif Na^+ iyonları ile yüklediğimiz aynı molaritede monomer içeren jellerin yıkamış durumlarında, $m/m_0=1.28$ şişme derecesi ve $U=5$ Volt gerilim altında üzerlerinden geçen akımın zamana göre değişimi eğrileri görülmektedir. Eğrilerin tümünde akım zamanla sıfıra gitmektedir. Akımın sıfıra gitmesinin nedeni iyonik iletkenlik, yani akımı taşıyan serbest yüklerin miktarının zamanla sıfıra gitmesinden kaynaklanmaktadır. Katkı miktarı arttıkça akımın ilk değerlerinin arttığı görülmektedir. Katkıladığımız iyonların net etkisini buradan anlayabilmekteyiz. Şekil 4.12.b de ise jele belli bir süre gerilim uygulandıktan sonra uçları kısa devre edilmekte ve jelin üzerinden geçen akım ölçülmektedir. Bu durumda jelin üzerinden geçen akım aniden negatif olmakta ve daha sonra zamanla sıfırlanmaktadır. Bu bize jelin içerisinde etkin olan taşıyıcı mekanizmasının iyonlardan kaynaklandığını gösteren bir başka ispattır. Yük taşıyıcıları bir yöne gitmişken üzerlerine uygulanan elektrik alan ortadan aniden kaldırıldığı zaman eski yerlerine geri dönmek istemekte ve bu hareket sonucunda negatif akım oluşmaktadır. Zaman içerisinde sistem dengeye ulaşmakta ve akım akmamaktadır.



Şekil 4.12: Çeşitli molaritelerde Na^+ katkılı ve katkısız 4 mol/l AAm monomeri içeren PAAM jellerinin $V/V_0 \sim 1.28$ şişme derecesinde $U=5$ Volt altında, (a) $J/m_{jel} \sim t$ değişimi (b) kısa devre edildikten sonra $J/m_{jel} \sim t$ değişimi.

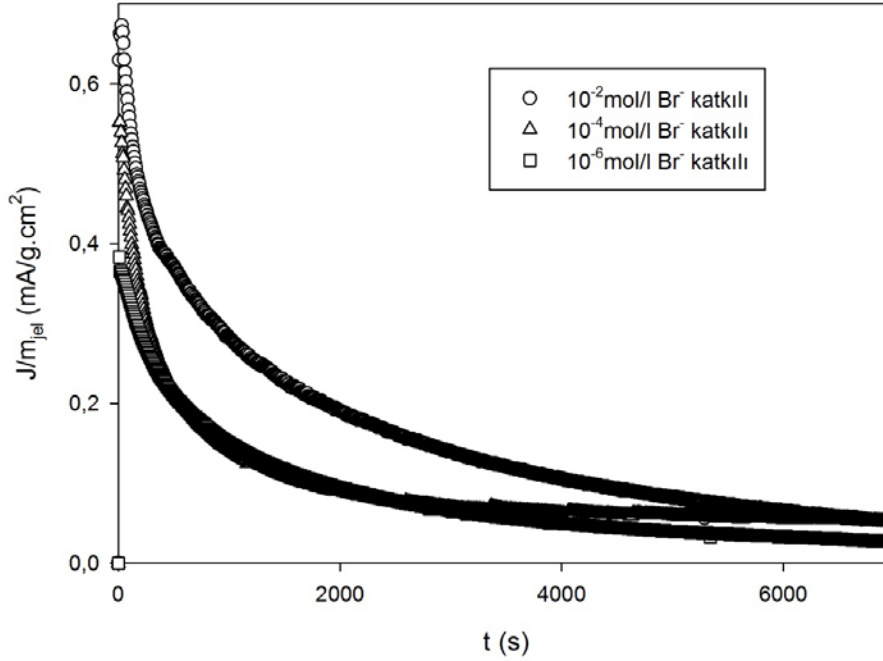
Şekil 4.13 de 2 mol/l monomer konsantrasyonu içeren PAAM jellerinde, katkı miktarı arttıkça akımın zamanla değişimi grafiği görülmektedir. Burada da 4 mol/l monomer konsantrasyonlu jellerdeki gibi katkı miktarı arttıkça akım yoğunluğunun arttığı açıkça görülmektedir.



Şekil 4.13: Çeşitli molaritelerde Na^+ katkılı 2 mol/l AAm monomeri içeren PAAM jellerinin $V/V_0 \sim 1.28$ şişme derecesinde $U=5$ Volt altında $J/m_{\text{jel}} \sim t$ değişimi.

4.2.1.2 Br^- katkılı PAAM jellerinde $J/m_{\text{jel}} \sim t$ değişimi

Negatif Br^- iyonları ile yüklenmiş PAAM jellerinin çeşitli katkılandırma derecelerine ait birim kütle başına düşen akım yoğunluğunun zamana göre değişim grafikleri Şekil 4.14’de verilmiştir. Pozitif katkılandırmada olduğu gibi, negatif iyonla katkılandırmada da katkı konsantrasyonu arttıkça başlangıç akım değerlerinin arttığı görülmektedir. Pozitif yüklü örnekler ile (Şekil 4.12) negatif yüklü bu örneklerin (Şekil 4.14) akım yoğunluğu değerlerinin büyüklüklerini karşılaştırdığımızda pozitif yüklü jellerden daha yüksek akım geçtiği görülmektedir. TAAB molekülünün jelle çapraz bağlayıcı gibi bağlandığı bilinmektedir. Jelleşme esnasında bu molekülde polimer zincirlerini BIS molekülü gibi bağlamıştır ve jel daha sıkı yapıda oluşmuştur. Bu sebeple jelle katkıladığımız karşı iyonların mobilitelerinin azalmış olduğu söylenebilir. Daha düşük akım gözlenmesi bununla ilişkilendirilebilir. Ayrıca piranin molekülünün ve TAAB molekülünün geometrik şekilleri göz önüne alındığında Na^+ iyonlarının daha serbest durumda oldukları görülmektedir. Br^- iyonu TAAB molekülünün ortasında bulunmaktadır, Na^+ iyonları ise piranin molekülünün çevresinde yer alırlar.



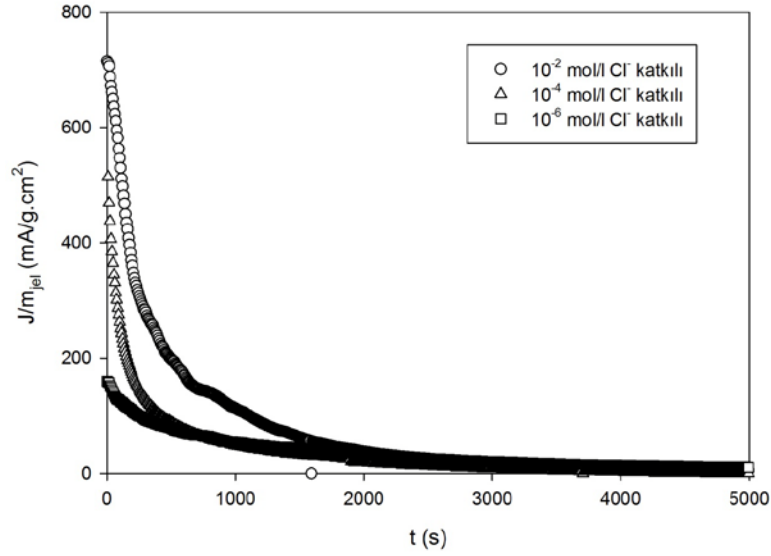
Şekil 4.14: Çeşitli molaritelerde Br^- katkılı 4 mol/l AAm monomeri içeren PAAm jellerinin yıkanmış hallerinin, $V/V_0 \sim 1.25$ şişme derecesinde $U=5$ Volt altında, $J/m_{\text{jel}} \sim t$ değişimi.

4.2.1.3 Cl^- katkılı PAAm jellerinde $J/m_{\text{jel}} \sim t$ değişimi

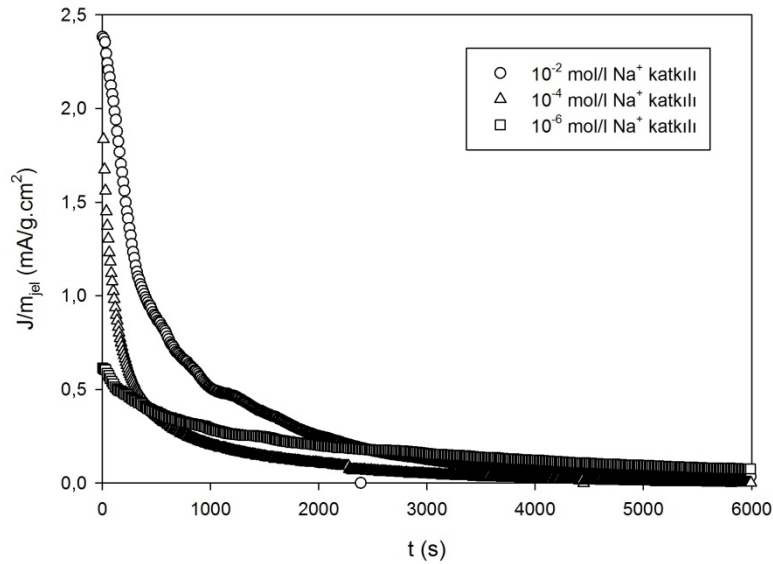
Cl^- katkılı PAAm jellerinin $J/m_{\text{jel}} \sim t$ grafikleri Şekil 4.15’de verilmiştir. Bu grafiklerde yine katkı miktarının artışı ile akımın başlangıç değerlerinde artış gözlenmiştir. En dikkat çekici nokta ise Na^+ ve Br^- iyonları ile katkılı PAAm jellerindeki akım miktarından çok daha fazla akım gözlemlenmesidir. MAPTAC molekülü PAAm jeline katkılандığı zaman yapıyı iyonların hareketi açısından daha rahat bir hale getirmiştir. Ayrıca akımın sıfıra gitme süresi katkı miktarına göre değişmemiş neredeyse her örnekte akım aynı sürede sıfıra ulaşmıştır.

4.2.1.4 Na^+ katkılı NIPA jellerinde $J/m_{\text{jel}} \sim t$ değişimi

Pirinin molekülleri ile katkılanarak Na^+ iyonları ile yüklenen NIPA jelinin çeşitli katkı konsantrasyonlardaki birim kütle başına düşen akım yoğunluğunun, sabit şişme derecesi ve sabit gerilim altında, zamana göre değişimi Şekil 4.16’de verilmiştir. Bu grafiklerden de görüldüğü gibi NIPA jellerinde de akım zamanla sıfıra doğru gitmektedir. Burada da PAAm jelindeki gibi iyonik iletkenlik nedeni ile akım giderek azalmaktadır ve katkı miktarı ile akımın başlangıç değerleri artmıştır.



Şekil 4.15: Çeşitli molaritelerde Cl^- katkılı 4 mol/l AAm monomeri içeren PAAM jellerinin yıkanmış hallerinin, $m/m_0 \sim 1.18$ şişme derecesinde $U=5$ Volt altında, $J/m_{jel} \sim t$ değişimi.



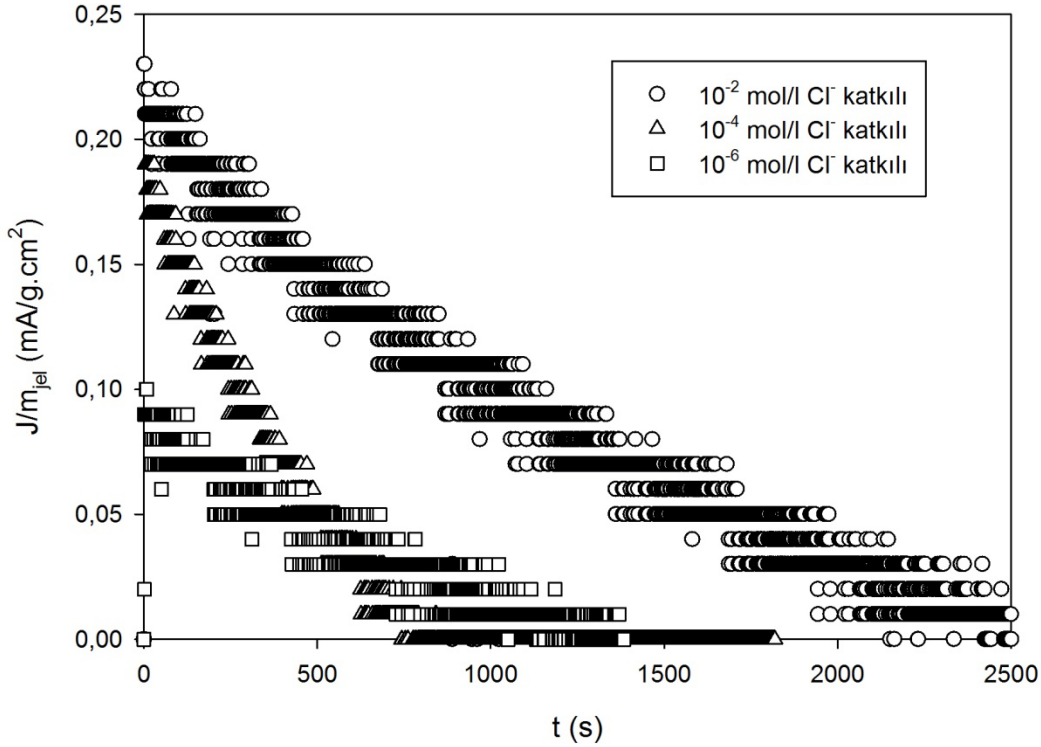
Şekil 4.16: Çeşitli molaritelerde Na^+ katkılı 4 mol/l NIPA monomeri içeren jellerinin yıkanmış hallerinin, $m/m_0 \sim 1.2$ şişme derecesinde $U=5$ Volt altında, $J/m_{jel} \sim t$ değişimi.

4.2.1.5 Cl^- katkılı NIPA jellerinde $J/m_{jel} \sim t$ değişimi

Negatif Cl^- iyonları ile yüklendirilmiş NIPA jellerine ait $J/m_{jel} \sim t$ grafikleri Şekil 4.17’de verilmiştir. Diğer jeller ile kıyaslandığında akım miktarının oldukça düştüğü görülmektedir ve akım diğer örneklerdekinden daha çabuk sıfıra gitmektedir.

Bu deneyler sentezlenen tüm saf, pozitif ve negatif yüklü jellerin yıkanmış ve yıkanmamış durumları için tekrarlanmıştır ve benzer sonuçlar elde edilmiştir. Tekrarlama olmaması amacı ile tüm deney sonuçlarının verilmesi yerine her örnek

setinden birinin sonuçları verilmiştir. PAAm ve NIPA jelleri farklı iyonlarla yüklenerek sentezlendiğinde yüklerin cinsine göre morfolojilerinde değişikliklerin olduğu ve dolayısıyla $J/m_{jel} \sim t$ grafiklerinin bundan etkilendiği deney sonuçlarında görülmüştür.

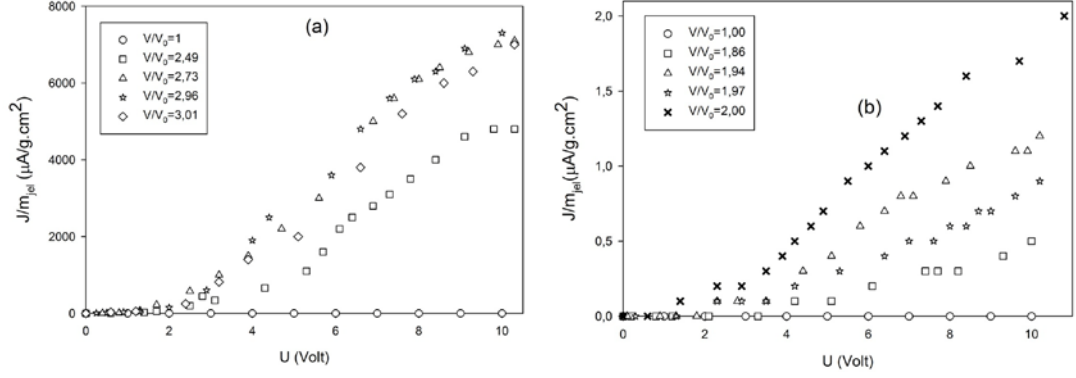


Şekil 4.17: Çeşitli molaritelerde Cl^- katkılı 4 mol/l NIPA monomeri içeren jellerinin yıkanmış hallerinin, $m/m_0 \sim 1.25$ şişme derecesinde $U=5$ Volt altında, $J/m_{jel} \sim t$ değişimi.

4.2.2 Sabit şişme derecesinde belirli sürelerde akım-gerilim değişimi

Bu kısımda jellerin uygulanan bir gerilim altında üzerlerinden geçen akımın nasıl değiştiği incelenmiştir. Farklı şişme derecelerinde aynı gerilimde de olsa akım değişeceği için çeşitli şişme derecelerinde bu deneyler tekrarlanmıştır. Akım zamana göre de değiştiği için deneylerde belli sürede gözlemlenen akım değerleri alınmıştır. Gerilim uygulandıktan 5 saniye sonra gözlenen akım değeri kaydedilmiştir. Şekil 4.18.a da 4 mol/l AAm monomeri konsantrasyonu olan ve 10^{-4} mol/l piranin katkılı jelin suda şişirildiğinde üzerinden geçen akımın gerilime göre nasıl değiştiği görülmektedir. Şişme miktarı arttıkça akımın arttığını görmekteyiz, bunun nedeni jelin içine aldığı suyun iyonlarının akıma katkıda bulunmasından kaynaklanmaktadır. Tüm eğrilerde gerilim arttıkça akımın arttığı fakat bir süre sonra artış hızının yavaşladığı ve doyuma gitme eğiliminde olduğu görülmektedir. Bunun nedeni iyonik

iletkenlikten kaynaklanmaktadır. Sistemdeki serbest iyonlar katkılama ile elde edildiği için belli sayıdadırlar ve bir süre sonra jelin yüzeylerinde toplanarak akıma katkıda bulunamazlar. Böylelikle akım gerilim artsa da artamaz ve hatta belli bir süre sonra azalarak sıfıra gider.

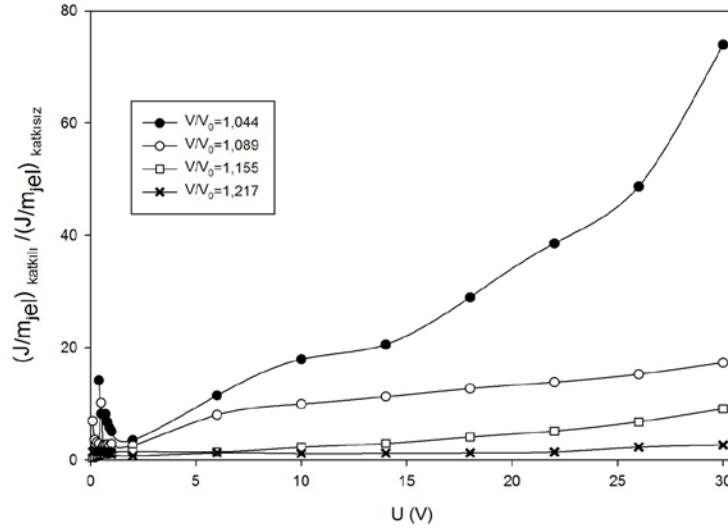


Şekil 4.18: Çeşitli şişme derecelerinde 10^{-4} mol/l katkılı 4 mol/l AAm monomeri içeren PAAM jelinin (a) suda, (b) DMSO’da şişirildiğinde birim kütle başına düşen akım yoğunluğunun gerilime göre değişimi.

Şekil 4.18.b de aynı jelin DMSO da şişirildiği zaman üzerinden geçen akımın gerilime göre değişimi görülmektedir. DMSO polar aprotik bir çözücüdür. Bu tür çözücüler H iyonlarından yoksundur ve yüksek dielektrik sabitine sahiptirler ve yüksek polarlıkları vardır. Sonuçta bu çözücüde H ve OH iyonları bulunmaz. Şekil 4.18.b den görüldüğü gibi iletkenlik artan gerilim ile artmaktadır fakat Şekil 4.18.a ile kıyaslırsak değeri oldukça düşüktür. Sudaki H ve OH iyonlarının akıma ne kadar katkıda bulunduğu buradan görülmektedir. Ayrıca jeller DMSO içerisinde daha az şiştikleri için katkı iyonları daha sıkı bir ağ içerisinde yavaş hareket edebilmekte ve bu sebeplede akım miktarı suda şişen jellere göre daha düşük olmaktadır. Fakat suda ve DMSO’da yakın şişme derecesindeki akım değerleri karşılaştırıldığında bile sudaki akım değerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu da sudaki H ve OH iyonlarının net katkısından kaynaklanmaktadır. DMSO içinde şişen jellerde sadece katkı iyonları ile süren bu iletkenlik daha kontrol edilebilir olsa da akım değerinin çok düşük olması bir dezavantajdır. Ancak bu deney, sudan gelen katkının bertaraf edilmesi ve sadece çevre iyonlarının akıma katkısının net olarak belirlenmesi açısından oldukça önemlidir.

Katkılandırmanın etkisini daha net görebilmek için aynı konformasyondaki yüklü jelin saf jele olan akım oranları Şekil 4.19 de verilmiştir. Buradan görüldüğü gibi şişme derecesi arttıkça yüklü jelin saf jele olan akım geçirme oranı azalmaktadır.

Bunun nedeni şişme miktarı arttıkça yine suyun H ve OH iyonlarının baskın yük taşıyıcıları olduğu ve katkı iyonlarından gelen etkinin H ve OH iyonlarının etkisi karşısında azalmasından dolayıdır.



Şekil 4.19: 10^{-2} mol/l piranın katkılı 2mol/l AAm monomeri içeren PAAm jelinin birim kütle başına düşen akım yoğunluğunun katkısız jelin birim kütle başına düşen akım yoğunluğuna oranının gerilime göre değişimi.

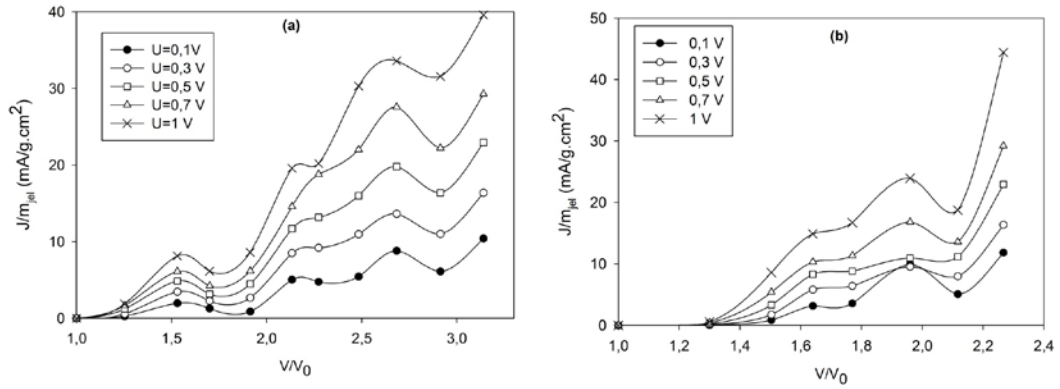
Bu deneyler sonucunda katkılandırma mekanizmamızın düşük şişme derecelerinde etkin olarak çalıştığı söylenebilir.

Hazırlanan tüm örnekler için bu deneyler tekrarlanmıştır ve benzer sonuçlar elde edilmiştir.

4.2.3 Sabit gerilim altında ve belli sürede akımın (I) şişme derecesine (V/V_0) göre değişimi

Sabit gerilim altında şişme oranına göre akımın değişimi Şekil 4.20 da görülmektedir. Grafiklerde görülen tepe ve çukur noktalar jelin yapısındaki heterojenlikten kaynaklanmaktadır.[75] Jelin heterojen bölgelerinde (küçük kümeciklerde) tuzaklanan su molekülleri iyonlaşmış haldedir ve dolayısıyla H ve OH iyonlarınca zengindir. Jelin şişmesi ile genişleyen bu bölgelerdeki iyonlar daha az yoğun bölgelere difüzyonla geçerler. Bu bölgeler arasındaki yük dengesi sağlanana kadar bu geçiş devam eder ve etkin taşıyıcı yoğunluğu sayısı düşmeye başlar. Bu düşüş yeni bir daha yoğun heterojen bölgenin açılmasına kadar devam eder ve daha yoğun olan bölgeler açıldıkça akım yoğunluğu tekrardan artmaya başlar. Bu durum son zamanlarda yayınlanan çalışmalarda ayrıntılı olarak tartışılmıştır.[71, 75]

Şekil 4.20.b’de iyon ile katkılandırılmış PAAm jelinin $J/m_{jel} \sim V/V_0$ değişimi görülmektedir. Şekil 4.20.a ile kıyaslandığında piklerin daha az belirgin olduğunu görülmektedir. Bu yüklü iyonlar ile katkılandırıldığı zaman jellerin daha homojen olmasından kaynaklanmaktadır. [71] Homojen jelde suyun bölgesel olarak yoğun bölgelerde tuzaklanması heterojen jele göre daha az ihtimaldir. En azından $V/V_0 \sim 2$ olana kadar bu öngörü doğru gözükmemektedir. Bu durum homojen jelde heterojenliğe neden olan kümelenmelerin daha büyük olduğu sonucunu doğrulamaktadır. $V/V_0 \sim 2.2$ ’nin üzerinde pikin daha belirgin olmasının nedeni bu olabilir.



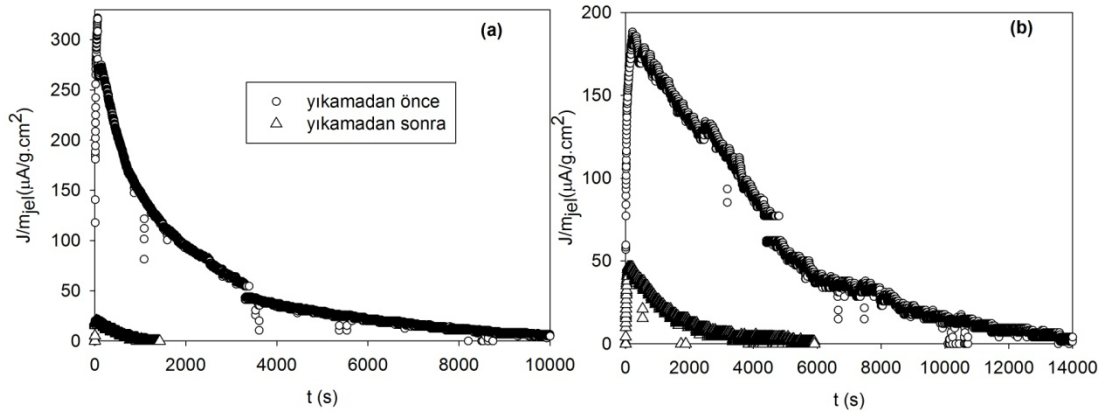
Şekil 4.20: Birim kütle başına düşen akım yoğunluğunun (a) katkısız, (b) 10^{-6} mol/l piranin katkılı 4mol/l AAm monomeri içeren PAAm jelleri için şişme derecesine göre değişimi.

Bu ölçümler nötr, p tipi ve n tipi olarak hazırlanan jellerin tümünde tekrarlanmıştır ve benzer sonuçlara ulaşılmıştır.

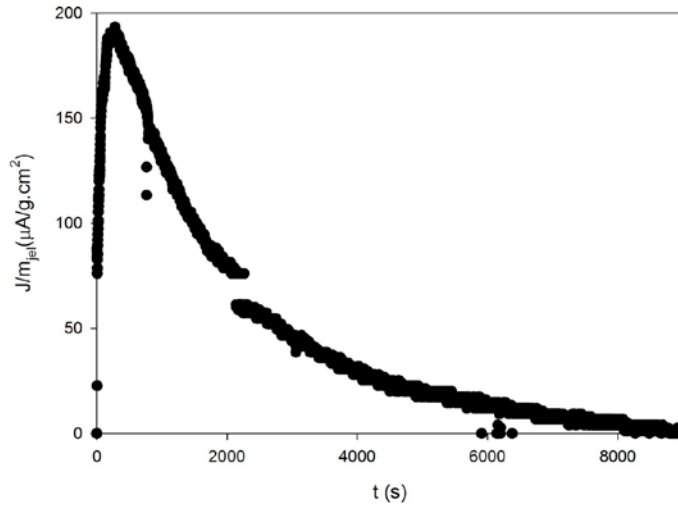
4.2.4 Gerilim uygulamadan belli şişme derecelerinde akımın zamana göre değişimi

Yapılan deneyler esnasında hiç gerilim uygulanmadığı halde bazı jellerden akım geçtiği tespit edilmiş ve bunun sonucunda da sentezlenen bütün jellerin bu özelliği gösterip göstermedikleri çalışılmıştır. Deneysel olarak gözlemlenen bu sonuç önceden öngörülmeyen ve oldukça önemli ve tamamen yeni bir bulgudur. Şekil 4.21 de bu deneylerin bazılarının sonuçları görülebilir. Bu etkinin nereden kaynaklandığı tam olarak anlaşılamasa da jelin yapısındaki heterojeniteden kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Jelin içerisine heterojen olarak dağılmış olan yüklü gruplardan kaynaklanan yük dengesizliği bu akıma sebep olmaktadır.

Ayrıca jelin üzerine uygulanan kuvvet arttıkça bu akım artmaktadır. Bu da yüklerin dış basınç uygulandığında hareket ettiklerini ve akıma neden olduklarını göstermektedir.



Şekil 4.21: 4mol/l AAm monomeri içeren PAAm jelinin gerilim uygulamadan $m/m_0=1.3$ şişme derecesi için üzerinden geçen akım yoğunluğunun zamana göre değişimi (a) katkısız jel (b) 10^{-2} mol/l piranin katkılı jel.



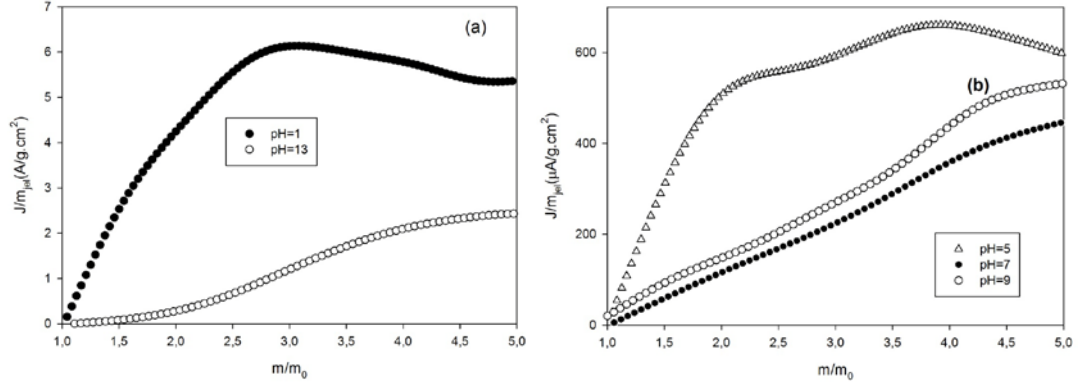
Şekil 4.22: 3×10^{-6} mol/l TAAB katkılı 4mol/l'lik AAm monomeri içeren PAAm jelinin 1k Ω luk direnç üzerinden zaman içinde deşarj olması.

Gerilim uygulamadan jelden geçen bu akım direnç üzerinden de akabilmektedir. 1k Ω luk direnç üzerinden geçen akım Şekil 4.22'de verilmiştir. Bu tip jellerin enerji kaynağı veya enerji deposu olarak kullanılabileceği uygulama alanları olabileceği görülmektedir.

4.2.5 Farklı pH değerlerinde belirli zaman ve gerilim değerlerinde akımın şişme derecesine göre değişimi $I \sim m/m_0$

Serbest iyonların akıma yaptığı katkıyı anlayabilmek için değişik pH larda yapılan çalışmalar Şekil 4.23'de pH=1, pH=5, pH=7, pH=9 ve pH=13 için sırasıyla verilmiştir. Bu grafiklerden görüldüğü gibi iyonların nötral olduğu pH=7 de akım miktarı düşük iken yüksek pH larda akım miktarı oldukça yüksektir. Bu çalışma nötr

1M PAAm jelinde yapılmıştır. Suyun iyonlarından kaynaklanan etki bu grafikler ile net olarak görülmektedir. H iyonlarının olduğu pH=1 ve pH=5 olan eğrilerin, OH iyonlarının olduğu pH=9 ve pH=13 eğrilerinden daha yüksek akım geçirdiği görülmektedir. Bu da jel içerisinde H iyonlarının mobilitenin daha yüksek olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.23: Çeşitli gerilimlerde 1mol/l AAm monomeri içeren katkısız PAAm jelinin (a) pH=1 ve pH=13, (b) pH=5, pH=7 ve pH=9 da şişme derecesine göre akım yoğunluğunun değişimi.

5. AKRİLAMİD JELLERİNİN MORFOLOJİSİNİN SPEKTROSKOPİK ve ELEKTRİKSEL ÖLÇÜMLERLE BELİRLENMESİ

Jellerin içyapısındaki heterojenliğin fiziksel özelliklerini etkiledikleri 1960'lardan beri bilinen ve çeşitli teknikler kullanılarak anlaşılmaya çalışılan bir konudur.[76-77] Çapraz bağlayıcı moleküllerinin dağılımının jelin homojenliğinde etkin rol oynadığı belirlenmiş ve çapraz bağlayıcı moleküllerinin dağılımı homojen olmayan çeşitli jellerde heterojenliğin belirlenmesi için çalışmalar yapılmıştır.[78] Bu çalışmalarda jeldeki heterojen bölgelerin arasındaki sınırların (saydam ve opak bölgelerin sınırları) monomer ve çapraz bağlayıcı konsantrasyonu ile bağlantılı olduğu gösterilmiştir.[79] Farklı fiziksel durumlardaki jellerin içerisinde mikro ölçekteki heterojen bölgeler, nötron saçılması [80], X ışınları ve statik ışık saçılması [81-85] gibi çeşitli tekniklerle incelenmiştir. Ayrıca farklı sıcaklıklarda ve konsantrasyonlarda hazırlanan jeller üzerinde de heterojenlik araştırılmıştır.[86] Jelleşme sıcaklığının polimer ağı yoğunluğunun uzaysal dağılımına etkisi elastik ve quasielastik ışık saçılması tekniklerini kullanarak incelenmiş ve yapısal heterojenliğin 3 nedeni olduğu sonucuna varılmıştır. Bu sonuçlardan ilki, jelleşme öncesi polimer çözeltisindeki dalgalanmaların jelin heterojenliğinde etkili olduğudur.[87-89] İkincisi, eğer polimer çözeltisi faz ayrışma bölgesinde ise iki jel fazının farklı konsantrasyonlarda olduğu görülmüştür. Bu iki fazın küme büyüklükleri jelleşme sürecine bağlıdır.[90] Her iki durumda da faz dengeleri yapının homojenliği üzerinde rol oynamaktadır. Sonuncusu ise, yapıdaki sürekli heterojenliğe ek olarak sıcaklığa bağımlı yoğunluk dalgalanmaları vardır. Bu heterojenlikler ikili akışkanlarda olduğu gibi jeli opaklaştırır. [87-89, 91]

BIS çapraz bağlayıcısı ile hazırlanan PAAm jelinin heterojen yapıya sahip olduğu literatürde bilinen bir konudur. Bu heterojenlik AAm-AAm monomerleri arasındaki etkileşim ile AAm-BIS monomerleri arasındaki etkileşimin farklı olmasından kaynaklanmaktadır. [92-93] AAm-BIS arasındaki reaktivite (etkileşme seçiciliği) AAm-AAm monomerleri arasındaki çekicilikten daha yüksektir. Bu çekicilikler arasındaki farklılıklardan dolayı bazı bölgeler çapraz bağlayıcı konsantrasyonu bakımından daha zengin olurlar ve bu da yapıda yerel yoğunluk farklılıklarına

(heterojenliğe) neden olur. Ayrıca çözücü, sıcaklık ve pH değişiklikleri altında PAAm jellerinin faz geçişi gösterdikleri de bilinmektedir.[94]

Daha önceki çalışmalarda[93, 95-98] deneysel ve teorik olarak gösterildiği gibi AAm tabanlı hidrojel heterojen çapraz bağlayıcı dağılımı göstermektedirler. Jelleşme öncesi hazırlanan çözeltide çapraz bağlayıcıların moleküller arası bağlar yaparak kümelenmeler oluşturdukları görülmüştür. [99] Jelleşme sonucunda ise PAAm jelinin yapısının kümelerden oluştuğu ve bu kümelerin de uzun polimer zincirleri ile birbirine bağlı olduğu söylenebilir. [92] Şişmiş jel içerisinde bu kümelerin ve boşlukların farklı dağılımlarının nedeni jelleşme sırasında meydana gelen heterojenlik olarak bulunmuştur.[99-100] Çapraz bağlayıcı konsantrasyonundaki artış bu bağlantı noktalarının sadece sıklıklarını arttırır, kümeler arasındaki mesafeyi değiştirmez.[99] Bu kümeler az veya çok çapraz bağlayıcı konsantrasyonuna ve çözücünün niteliğine bağlı olarak şişerler. [100-101] PAAm jelleri şiştiği zaman kümeler tekrar düzenlenirler, küçük kümeler büyük kümelere dahil olurlar ve düşük konsantrasyonlu bölgeler oluştururlar.[100]

Bu tür jellerde korelasyon (bağıntı) uzunluğu kümelerin arasındaki boşlukların ortalama büyüklüğü olarak tanımlanabilir. Kümelerin ortalama büyüklüğü sıcaklığa, elektriksel yük içeren katkılara ve çapraz bağlayıcı konsantrasyonuna kuvvetlice bağlıdır.

Şişme deneyleri, elastisite (kesme ve bulk modülü ölçümleri), elektron mikroskopisi ve çeşitli saçılma deneyleri sonucunda PAAm jellerinin doğal olarak heterojen oldukları bulunmuştur.[102-110] Bu kalıcı heterojenlik nonergodisiteden kaynaklanmaktadır ve bu konuda deneysel ve teorik olarak çeşitli çalışmalar yapılmıştır. [90, 111-117]

Son zamanlarda PAAm jellerinin iç yapısı dielektrik spektroskopisi çalışmaları ile incelenmeye çalışılmıştır.[75] PAAm jelinin şişme miktarının değişimine göre yapılan AC iletkenlik ölçümlerinde ilk defa 3 tane pik görülmüştür. Bu pikler farklı yoğunluk ve/veya büyüklükteki jel kümelerine karşılık gelmektedir.

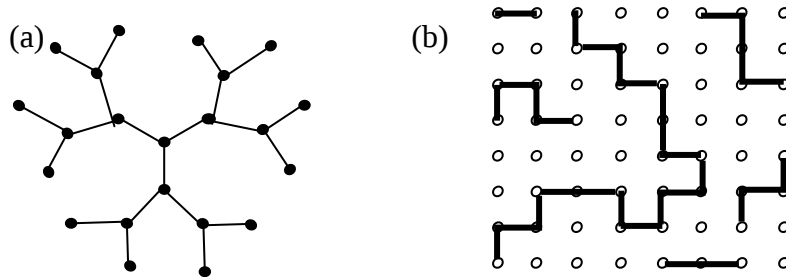
Bu çalışma boyunca da çeşitli deneysel ve teorik yöntemlerle PAAm jellerinin yapısal özellikleri tespit edilmeye çalışılmıştır. Bunun için ilk önce jelleşme süreci incelenmiş, bu süreç boyunca yapıdaki değişiklikler tamamen yeni bir yaklaşımla ilk defa deneysel olarak tespit edilmiştir. Ardından PAAm jeline iyonik katkılandırma

yapmanın yapıyı nasıl etkilediği şişme deneyleri ile test edilmiş ve şişme deneylerine göre yapının homojenliği hakkında bilgi edinilmiştir. Elektriksel iletkenlik ölçüm yöntemleri ile jelleşme sonrasında jelin iç yapısı (konformasyonu) ile ilgili bilgi edinme yönünde yeni bir model oluşturulmuş, bu model deneylerle test edilmiş ve iç yapı ile ilgili tespitler yapılmıştır. Bu çalışmaların ayrıntıları aşağıda anlatılacaktır.

5.1 Fraktal Yapı ve Evrensel Sabitler

5.1.1 Sol-Jel faz geçişinde fraktal yapı ve evrensel sabitler

Jelleşme süreci ilk kez Flory [12] ve Stockmayer [13] tarafından Cayley ağacı modeli (Şekil 5.1.a) ile açıklanmaya çalışılmıştır. Bu model “klasik teori” ya da “ortalama alan teorisi” olarak bilinmektedir. Bu teoride jelleşme kapalı çevrimlerin ihmal edildiği Cayley ağacı veya Bethe latisi olarak bilinen özel bir örgü üzerinde incelenmiştir. Daha sonra daha gerçekçi bir yaklaşım olan Sızma Teorisi adı ile bilinen bir model Stauffer [15] ve de Gennes [14] tarafından ortaya atılmıştır. Bu teoride jelleşme periyodik bir örgü üzerinde incelenmiştir (Şekil 5.1.b). Bu teoride monomerlerin periyodik örgü üzerindeki köşelerde bulundukları ve kimyasal bağların ise monomerlerin bulunduğu köşeleri birbirine bağlayan kenarlar oldukları kabul edilmektedir. Bu kenarlar belli bir p olasılığı ile oluşmaktadır ve bu p olasılığı herhangi bir t anındaki kenar (bağ) sayısının örgüde olabilecek tüm kenar (bağ) sayısına olan oranı olarak tanımlanmaktadır. Eğer p çok küçük ise sistemde çok küçük kümeler oluşmuş demektir. p 1'e yakın ise sistem hemen hemen tamamen polimerleşmiş demektir. p 'nin belli bir değerinde (p_c) bir uçtan diğer uca uzanan büyük kümeler oluşur. Büyük kümelerin oluşmaya başladığı, vizkozitenin ani ve şiddetli artış gösterdiği bu p_c değeri *jel noktası* (sızma eşik değeri) diye adlandırılır.



Şekil 5.1: Klasik jelleşme teorisinin uygulandığı (a) Cayley ağacı ve (b) 2 boyutta sızma teorisinin uygulandığı periyodik örgü.

Sistem p_c değerinin altında *sol* fazında, üstünde ise *jel* fazındadır ve sistemde *sol-jel* faz geçişi olmaktadır. Bu kritik değer civarında oluşan sonsuz küme fraktal

yapıdadır. Sızma teorisine göre yapılan teorik hesaplamalarda 3 boyutlu örgü için kritik nokta civarında fraktal boyut 2.5 olarak belirlenmiştir [16-18].

Faz geçişi sırasında polimerleşme derecesinin ağırlık ortalaması, DP_w , ve jel kesrinin kritik davranışı, G , aşağıdaki denklemler ile verilir. Burada γ ve β üsleri evrensel sabitler olarak tanımlanmaktadır.

$$DP_w \propto (p_c - p)^{-\gamma}, \quad p \rightarrow p_c^- \quad (5.1)$$

$$G \propto (p - p_c)^\beta, \quad p \rightarrow p_c^+ \quad (5.2)$$

Benzetim ve bazı yaklaşımlar ile yapılan hesaplamalarda, klasik teori için $\gamma = \beta = 1$ [38], sızma teorisi için ise $\gamma \cong 1.8$, $\beta \cong 0.42$ [17, 35] olarak bulunmuştur.

Sızma teorisi kullanılarak sol-jel geçişinin olduğu kritik değerde (p_c) sonsuz kümenin fraktal yapıda olduğu ilk kez Mandelbrot tarafından tanımlanmıştır. [118] Bu fraktal kümenin boyutu d_f ile gösterilmekte, sonsuz kümenin kütlesi M ve ölçek uzunluğu L ile ilişkisi aşağıdaki denklem ile verilmektedir.

$$M \propto L^{d_f} \quad (5.3)$$

Yukarıda bahsedildiği gibi sol-jel faz geçişi noktasında d_f 'nin 2,5 olduğu hesaplanmıştır[16-17]. p_c civarında oluşan sonlu küçük kümelerde sonsuz küme ile aynı fraktal boyuta sahiptir. p_c 'nin üstünde hem sonsuz küme hem de küçük kümeler artık fraktal yapıda değildir ve 3 boyutlu nesne formundadır. Sızma teorisine göre p_c 'nin altında üç boyutlu örgüde küçük kümeciklerin fraktal boyutu ise yaklaşık 2 civarındadır.[17]

Fraktal boyut ve kritik noktayı deneysel olarak belirlemek oldukça zordur. Kritik nokta civarında sistemden çok sık veri toplamak ve bu verileri toplarken sisteme müdahale etmemek gerekir. Ayrıca fraktal yapının gözlemlenebilmesi için sistemden farklı ölçeklerde bilgi toplamak gereklidir. Teorik çalışmalarla çeşitli benzetmeler yapılarak fraktal boyut hesaplanıyor olsa da laboratuvar ortamında bu çalışmaya kadar bilindiği kadarıyla bu tür gerçek ölçümler yapılamamıştır. Yaptığımız çalışmalarda laboratuvar ortamında ilk kez fraktal boyut ölçülmüştür. [19]

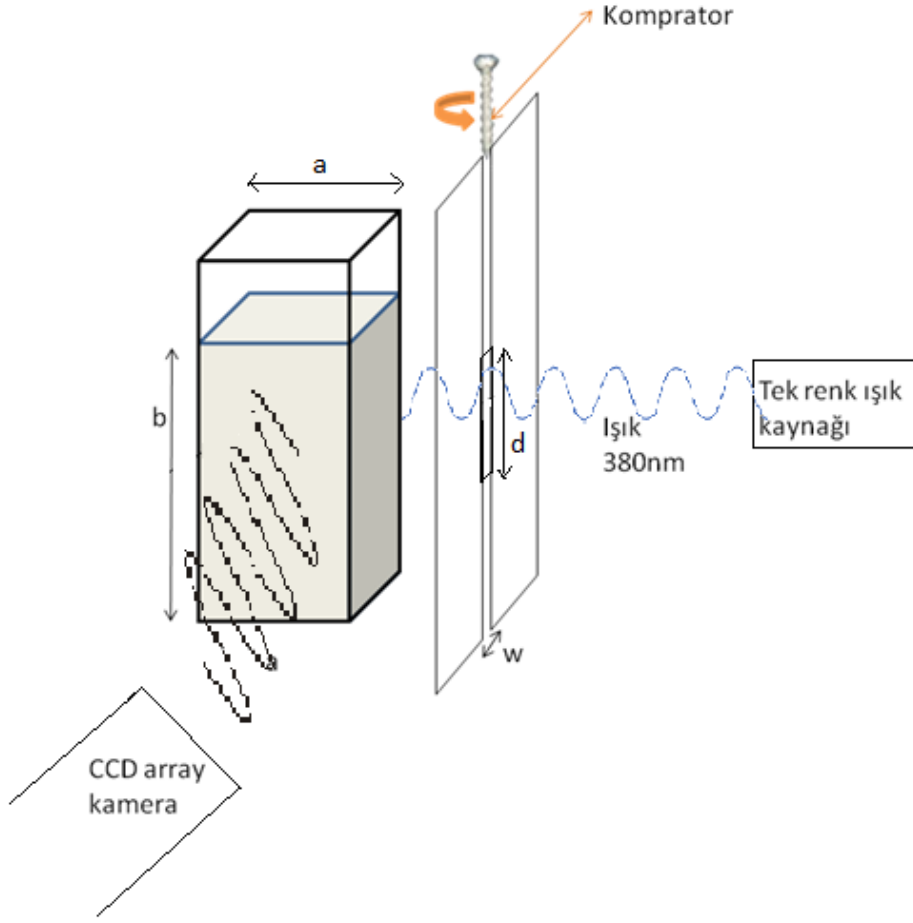
5.1.2 Ölçüm sistemi ve deneysel çalışmalar

Kritik davranışın deneysel olarak gözlemlenmesi üzerine yapılan çalışmalar içerisinde floresans spektroskopisi yöntemi oldukça kullanışlıdır. Kritik davranış sırasında sisteme gerek kimyasal gerekse fiziksel olarak çok fazla müdahale etmez, hızlı cevap verir ve verdiği sinyal ortamda kaybolmayacak kadar şiddetlidir. Bu yöntemle yapılan çalışmalarda kritik üsteller daha önceki deneylerle de tayin edilmiştir [19-29].

Çalışmanın bu bölümünde önceki bölümlerde bahsedilen, piranin molekülünün PAAm jeline bağlanma mekanizmasından yararlanarak kritik nokta civarında fraktal boyut ve evrensel sabitler deneysel olarak hesaplanmıştır. Piranin molekülü serbest halde 512nm dalga boyunda pik verirken jele bağlandığı zaman bu pik 427nm dalga boyuna kayar. Jelleşme süreci boyunca 427nm dalga boyundaki pik farklı ölçekteki gözlem çerçevelerinden (denklem (5.3'teki L değiştirilerek) takip edilerek sol-jel geçişi esnasındaki fraktal boyut hesaplanmıştır.

Çalışma boyunca yapılan deneyler 1 mol/l AAm monomeri ve 4×10^{-4} mol/l'lik piranin içeren PAAm jeli sentezlenirken gerçekleştirilmiştir. 1 mol/l'lik AAm jeli hazırlamak için

Çizelge 3.1 de verilen miktarlarda malzemeler kullanılarak çözelti hazırlanmıştır. Bu çözeltiye 4×10^{-4} mol/l olacak şekilde piranin ilave edilmiş ve bu stok çözelti farklı kaplara konularak 5 parçaya bölünmüştür. Bu özdeş parçalar genişliği ayarlanabilir bir yarıktan geçen ışık ile uyarılıp verdikleri floresans emisyonları jelleşme süreci boyunca farklı yarık genişlikleri için takip edilmiştir. Deneylerin oda sıcaklığında yapımı, polimerleşmenin hızlandırılması için tetramethylethylenediamine (TEMED) kullanılmıştır. Ölçüm sisteminin şematik gösterimi Şekil 5.2'de verilmiştir. 5 örnek için uyarma ışığının geçtiği yarık genişliği 50, 100, 150, 200 ve 250 μ m seçilerek her bir genişlik için deney tekrarlanmıştır. Böylece özdeş sistemler farklı ölçeklerde (yani farklı L 'ler için) takip edilmiştir.



Şekil 5.2: Fraktal boyut için ölçüm sistemi.

5.1.3 Deneysel çıktılar ve tartışmalar

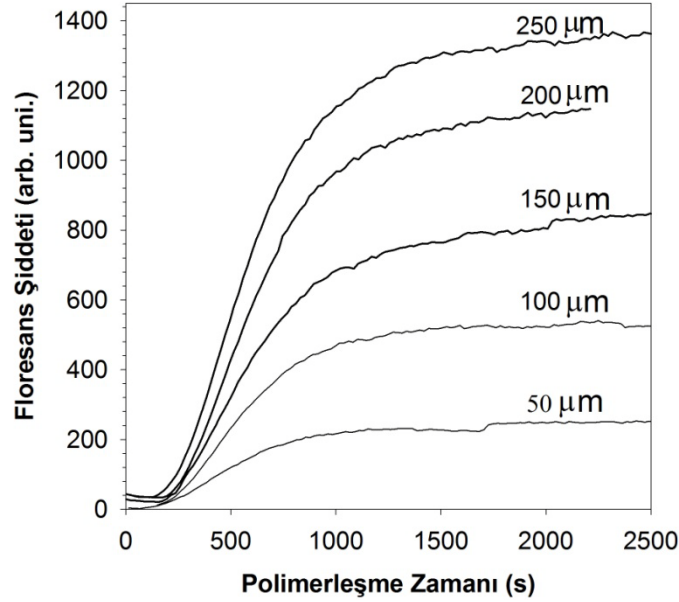
Farklı yarık aralıklarında yapılan deneylerden alınan 427nm dalga boyundaki pikin şiddetinin zamana göre değişimi Şekil 5.3’de verilmiştir. Eğrilerin üstlerinde verilerin hangi yarık genişliğinde alındığı belirtilmiştir. Daha önceden bilindiği gibi ortalama küme boyutu S veya polimerleşme kestirinin ağırlık ortalaması, DP_w , ışık şiddeti ile orantılıdır: [29]

$$I(t) \propto S(t) \quad (5.4)$$

Öyleyse Şekil 5.3’te görülen ışık şiddetleri t anında ortalama küme büyüklüğü ya da kütlesi ile orantılıdır, $I(t) \propto M(t)$. Sistemde aydınlatılan kısım dikdörtgenler prizması şeklindedir ve her ölçekleme sistemi için (farklı yarık aralığı için) bu prizmanın 2 boyutu sabit tutulurken 1 boyutu değişmektedir (w). Mandelbrot tarafından tanımlanan fraktal boyut denklemi (5.3) ışık şiddeti I ve yarık genişliği w cinsinden

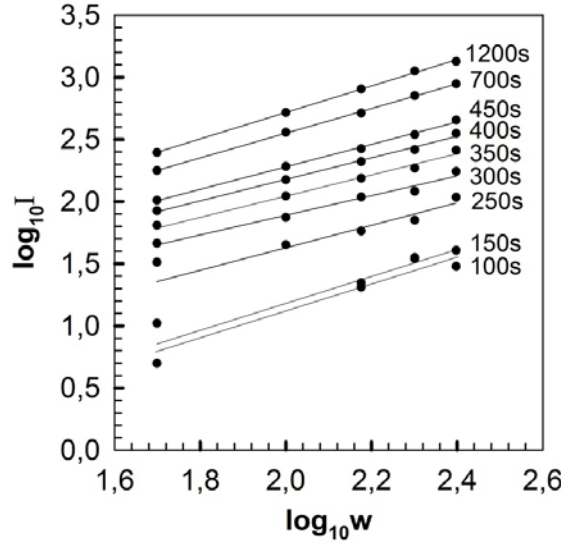
$$I = Aw^{d_f/3} \quad (5.5)$$

şeklinde yazılabilir. Burada A diğer boyutlardan (Şekil 5.2'deki d ve b) gelen sabitleri içermektedir.



Şekil 5.3: Özdeş 5 örnek için jelleşme süreci boyunca 427nm dalga boyundaki emisyon pikinin şiddetinin zamanla değişimi grafikleri. Her örneğe ait uyarma ışığının geçtiği yarı genişliği (w) eğrilerin üzerinde belirtilmiştir.

Denklem (5.5)'in logaritmasını aldığımızda $\log_{10} I = \log_{10}(A) + (d_f / 3) \log_{10}(w)$ ifadesi elde edilir. Şekil 5.3'deki veriler kullanılarak belirli zamanlarda ışık şiddetinin yarı aralığına göre değişimi eğrilerini çizersek bu eğrilerin eğiminden o zamana karşılık gelen kümenin fraktal boyutu hesaplanabilir. Bu şekilde hesaplanan eğimlerin fraktal boyutu vermesi için p 'nin kritik değeri p_c de ya da buna karşılık gelen t_c noktasında hesaplanması gerektiği açıktır. Ancak bu deneyde temel problem t_c 'nin neresi olduğunun belirlenmesi konusundadır. Bu sebeple problemin bu aşamada reaksiyon boyunca seçilen her t anı t_c noktasıymış gibi kabul edilerek d_f hesaplanmıştır. t_c 'nin ve buna karşılık gelen df 'in ne olduğu ise denklem (5.1) ve denklem (5.2) ile tanımlanan β ve γ evrensel sabitleri ölçülerek belirlenmiştir. Şekil 5.3'deki grafiklerden yararlanılarak çıkarılan bu eğriler Şekil 5.4'de verilmiştir.

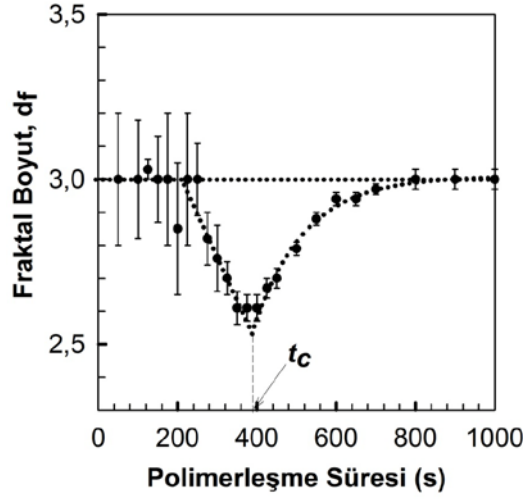


Şekil 5.4: Şekil 5.3’deki veriler kullanılarak, farklı zamanlarda ışık şiddetinin yarık aralığına göre değişiminin logaritmik grafikleri.

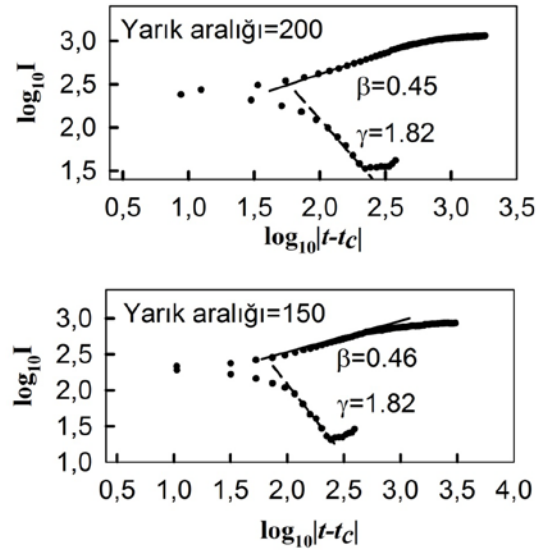
Şekil 5.4’deki her eğrinin eğiminin 1/3 katı o zamandaki “fraktal boyuta” karşılık gelmektedir. Fraktal boyutun jelleşme zamanına göre değişimi Şekil 5.5’te gözükmemektedir. Polimerleşmenin başlangıcında polimer zincirine katılan monomerlerin sayısı ve polimer zincirlerine bağlanan piraninlerin sayısı oldukça azdır. Bu yüzden bağlı piraninlerden alınan ışık şiddeti küçüktür bu sebeple hata miktarı polimerleşmenin ilk zamanlarında büyük gözükmemektedir. Reaksiyon ilerledikçe ışık şiddeti zincirlere bağlanan piraninler arttıkça artmakta ve dolayısıyla da deneysel hata azalmaktadır. Şekil 5.5’ten görüldüğü gibi hata oranı büyükte olsa jelleşmenin başlangıcında fraktal boyut 3 civarında bulunmaktadır ve reaksiyon ilerledikçe bir minimumdan geçerek tekrar 3 e yaklaşmaktadır. Kritik nokta olduğu aşağıda anlatılan yöntemlerle ispat edilen minimum noktada (yani $t=400s$ civarında) fraktal boyut ~ 2.5 olarak hesaplanmaktadır.

Sızma teorisine göre 3 boyutlu örgü için p_c hesaplandığında 0.2488 olması gerektiği bulunmuştur. [16] Şekil 5.3’deki deneysel veriler kullanılarak, kritik noktanın Şekil 5.5’deki minimumdan geçtiği zamana karşılık geldiği kabul edilirse o zamana karşılık gelen t_c değeri hesaplandığında $p_c=0.254\pm 0.003$ olarak hesaplanmaktadır.[29] Bu değer teorik sonuçlarla oldukça uyumludur. [16] Denklem (5.1) ve denklem (5.2) deki evrensel sabitler, γ ve β , Şekil 5.5’teki minimuma karşılık gelen t değerinde (t_c ’de) hesaplandığında $\gamma=1.8$ ve $\beta=0.45$ olarak bulunmaktadır. Bu hesapların sonuçları 2 farklı yarık aralığında yapılan deneyler için

Şekil 5.6’da örnek olarak verilmektedir. Bu sonuçlarda sızma teorisi ile uyum içerisindedir.



Şekil 5.5: Polimerleşme süresi boyunca fraktal boyutun değişimi.



Şekil 5.6: 150µm ve 200µm yarık aralıkları için denklem (5.1) ve denklem (5.2)’den yararlanarak bulunan evrensel sabitler.

Kritik nokta öncesinde fraktal boyutun 2 olması gerektiği teorik olarak [17] bilinmektedir fakat deneysel sonuçlarda 3 civarında olduğu görülmüştür (Şekil 5.5). Bu beklenmeyen sonucun nedeni şu şekilde açıklanabilir: M sonlu polimer kümelerinin ortalama kütlesi, w ışığın geçtiği yarık aralığı ve ζ ise korelasyon uzunluğu olarak tanımlanırsa, kritik noktanın üstünde [16]

$$M \sim w^{d-\beta/\nu} \left(\frac{w}{\xi} \right)^{\beta/\nu} G(w/\xi) \quad (5.6)$$

olarak tanımlanmaktadır. Burada d boyut ν ise korelasyon uzunluğu üstelleridir. Ölçekleme fonksiyonu $G(w/\xi)$ iki limitte şu şekilde verilir;

$$G(w/\xi) \sim \begin{cases} (w/\xi)^{d_f/3}, & (w/\xi) \ll 1, \\ 3, & (w/\xi) \gg 1. \end{cases} \quad (5.7)$$

Kritik noktadan önce ξ sonlu kümelerin karakteristik uzunluğu yarık aralığından oldukça küçük olduğu için, $(w/\xi) \ll 1$, uyguladığımız metot ile küçük kümelerin içine girilememekte ve fraktal boyutu ölçülememektedir. Işığın örnek içerisinde aydınlatıldığı bölgede çok sayıda küçük küme bulunmakta, kullanılan ölçek, w , ortalama küme büyüklüğünden çok büyük olduğu için kümelerin iç yapısı farklı ölçeklerde gözlenememektedir. Bu durumda sistem 3 boyutlu bir nesne şeklinde görülmektedir. Fakat kümeler büyüdükçe ölçekleme sistemi ile kıyaslanabilir boyuta gelmekte ve bu durumda fraktal boyut ölçülebilmeye başlanmaktadır. Küçük bir polimer kümesinin yarıçapı yaklaşık $0.05\mu\text{m}$ dir. [118] Kullanabildiğimiz en küçük yarık aralığı ise $50\mu\text{m}$ boyutundadır. Bu yüzden polimerleşmenin başında küçük kümelerin fraktal boyutunu görmemiz mümkün olmamaktadır.

5.1.4 Sonuçlar

Çalışmanın bu kısmında sol-jel faz geçişleri sırasında, geçiş noktasında sonsuz kümenin fraktal yapısı incelenmiştir ve deneysel olarak fraktal yapı ilk kez tayin edilmiştir. [19] Gerçek zamanlı floresans ölçümleri ile PAAM jelinin oluşma süreci piranin molekülünün PAAM jeline bağlanması ile takip edilmiştir. Kritik üstellerin deneysel olarak bulunan değerleri 3 boyutta sızma teorisi ile bulunan değerleri ile örtüşmektedir. Fraktal boyut sol-jel faz geçişi sırasında minimumdan, 2.5, geçmekte ve reaksiyonun sonunda artık fraktal davranış göstermeyip 3 boyutta bir nesne olmaktadır. Deneysel sonuçlarımız klasik ortalama alan teorisinden, sızma teorisinin daha gerçekçi bir teori olduğunu desteklemektedir.

5.2 İyon Katkılandırmanın Jellerin Morfolojine Etkisinin Şişme Deneyleri ile Belirlenmesi

5.2.1 PAAm jellerinin şişme kinetiğinin literatürdeki yeri

Polimerik jeller çapraz bağlayıcı içeren yapıları sayesinde içlerine yüksek miktarlarda çözücü alabilmektedirler.[119-120] Jellerin bu dönüşümlü hacimsel değişimleri teknolojik açıdan çeşitli uygulama alanları bulmuştur. Tanaka [121] tarafından başlatılan PAAm jellerinin şişme kinetiği çalışmaları, başka araştırmacılar tarafından da farklı serbest iyonik gruplar içeren çözücüler içerisinde şişirilerek incelenmiştir. [109-110, 122-128] Bu çalışmalarda çözücünün kompozisyonuna göre PAAm jellerinin en yüksek şişme değerlerinin değiştiği gözlemlenmiştir. Ayrıca iyonik gruplar içeren jellerin şişme sürecinde süreksiz bir geçiş gösterdikleri görülmüştür bu süreksizlik iyonik grupların konsantrasyonuna bağlıdır. PAAm jellerinin iyonik gruplar içeren çözeltiler içindeki şişme mekanizmaları oldukça çok çalışılmış olmasına rağmen, bu jelle iyonik gruplar bağlandığında şişme sürecinin detaylı çalışması hakkında birkaç çalışmada vardır. [110, 123] bu çalışmalarda da iyonik grupların jelin iç yapısını nasıl etkilediği göz önüne alınmamıştır.

Çalışmanın bu kısmında PAAm jellerinin katkısız ve iyon katkılı durumları için şişme deneyleri yapılarak, iyon katkılandırmanın jelin iç yapısına etkisinin nasıl olduğu tartışılmıştır.

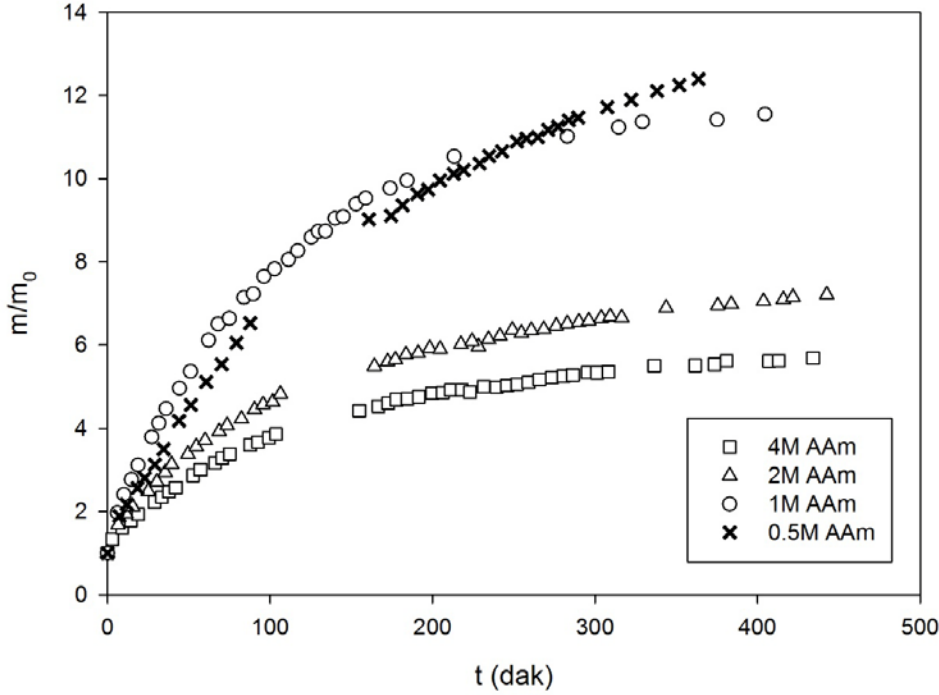
5.2.2 Deneysel çalışmalar ve tartışma

Bu çalışmada kullanılan jellerin sentezi Bölüm 3.2’de anlatılan şekilde yapılmıştır. Monomer konsantrasyonu 0.5, 1, 2 ve 4 mol/l olacak şekilde ve her farklı AAm konsantrasyonundaki jel için katkı konsantrasyonu (piranin) 10^{-6} , 10^{-4} ve 10^{-2} mol/l olacak şekilde örnekler hazırlanmıştır. Jele kimyasal olarak bağlanan iyonik gruplar dışında bir de katkısız jeller ve bu saf jellere difüzyon ile iyonik gruplar katkılandırılan jeller hazırlanmıştır. Yani şişme deneyleri için

1. Saf PAAm jelleri,
2. Difüzyonla katkılandırılmış (kimyasal olarak bağlı olmayan) iyonik gruplar içeren PAAm jelleri,
3. Kimyasal olarak iyonik gruplar bağlanarak katkılandırılmış PAAm jelleri,

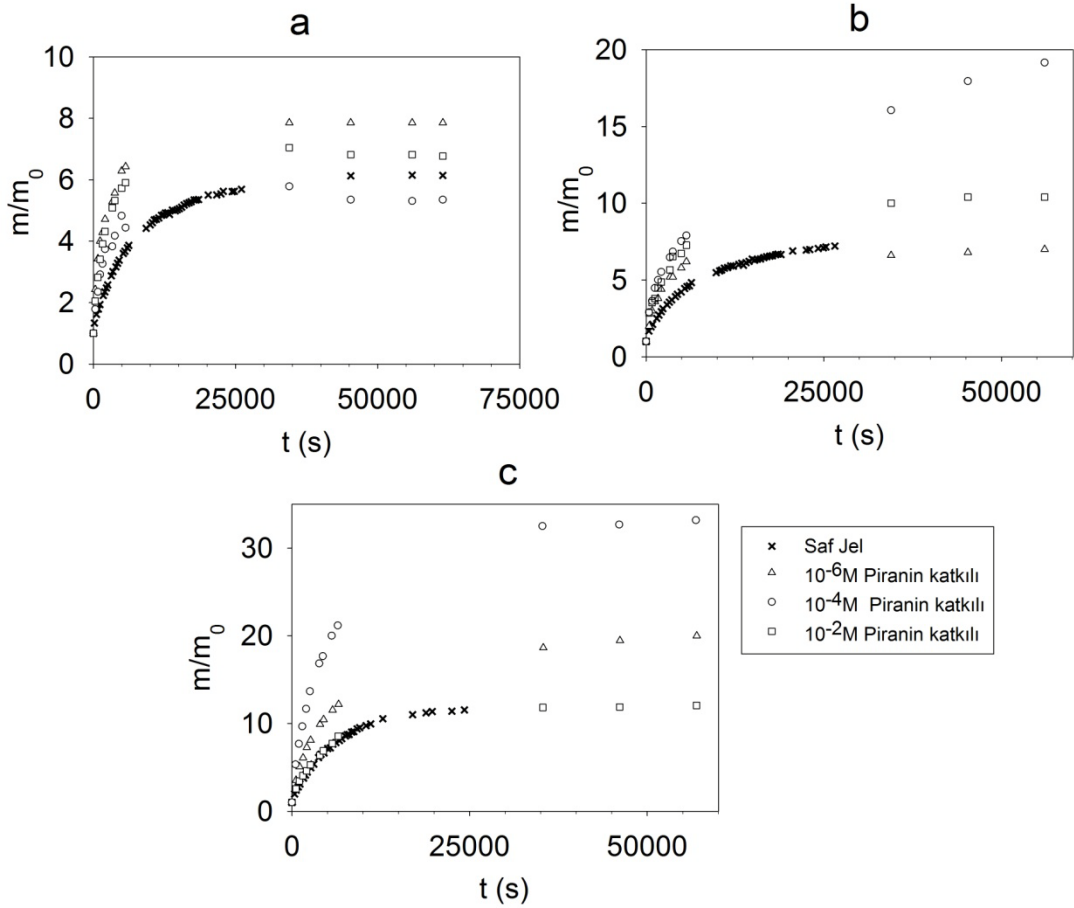
olmak üzere 3 farklı örnek grubu sentezlenmiştir. Örnekler hazırlandıktan sonra 40°C’ye ayarlanmış fırında kurutulmuş ve kuruyan örnekler oda sıcaklığında yeteri kadar suyun içinde bekletilerek zamanla içlerine çektikleri su miktarı ölçülmüştür.

Şekil 5.7’de çeşitli monomer konsantrasyonlarındaki saf jellerin şişme süreci verilmiştir. AAm konsantrasyonu arttıkça jelin içine su çekme hızı düşmektedir. Bu sonuç literatürdeki diğer çalışmalar ile de uyumludur. Jelin elastisitesi monomer konsantrasyonu ile ters orantılı olarak değişmektedir. Artan monomer konsantrasyonu polimer zincirlerinin birbiri ile iç içe geçmelerine sebep olmaktadır ve bu oluşan yapılar şişme kinetiğini etkilemektedir. [110, 123, 129]



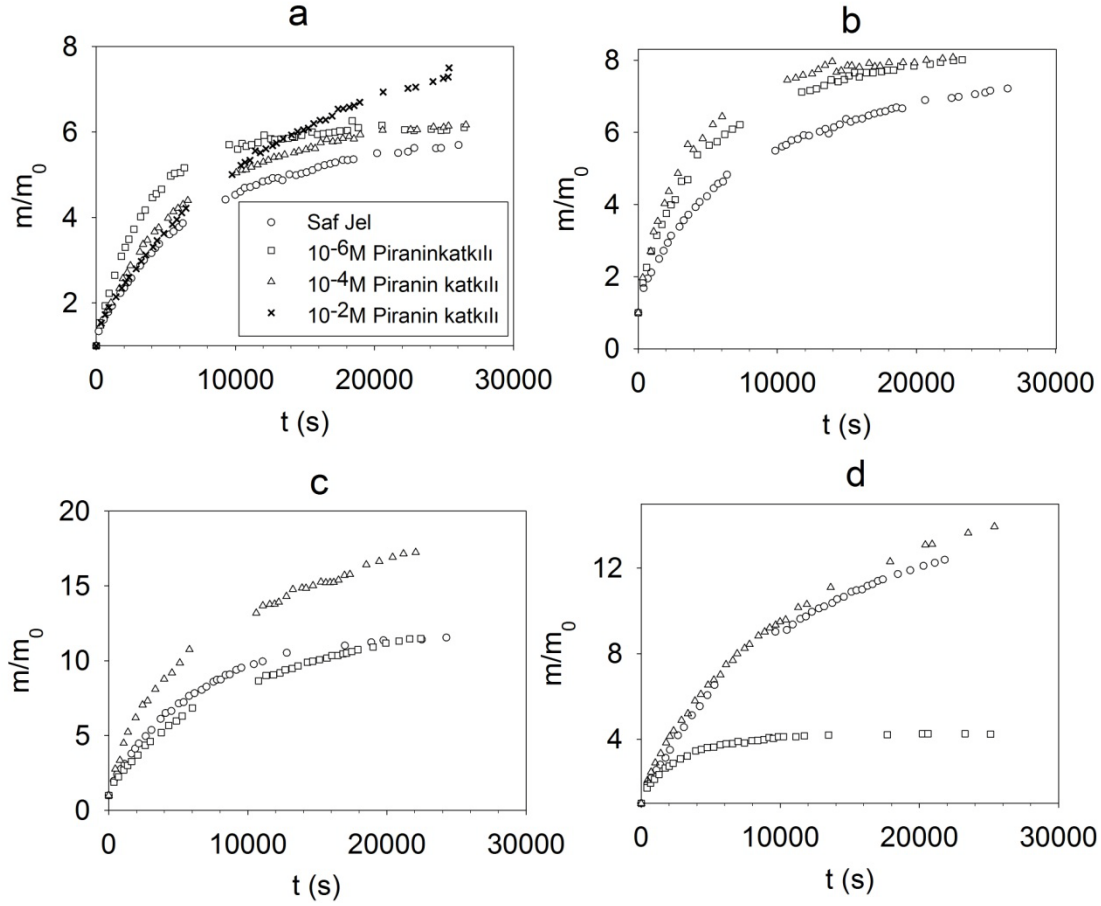
Şekil 5.7: Çeşitli monomer konsantrasyonlarında kütleleşme oranının şişme süresine göre değişimi.

Difüzyonla katkılandırılmış jelleri hazırlamak için, saf olarak hazırlanan PAAm jellerinin kütlelerine göre istenilen konsantrasyonda olmaları için gereken katkı miktarı hesaplanmış ve belirlenen miktarlarda hazırlanan çözeltiler saf jeller tarafından tamamen içine çekmesi beklenerek daha sonra kurutulmuştur. Böylelikle jelin içerisine iyonik grupları olan piranin molekülü difüzyonla yerleştirilmiştir. Bu durumda piranin molekülleri polimer zincirlerine bağlı değildir. Bu durumdaki örnekler tamamen kurutulduktan sonra şişme deneyleri yapılmıştır. Bu deneylerin sonuçları Şekil 5.8’de verilmiştir. Bu grafiklerden de monomer konsantrasyonu arttıkça maksimum şişme miktarının azaldığı gözükmemektedir ve ayrıca şişme oranı ve osmotik basınç farkı difüzyonla iyon katkılandırılmış jellerde saf jeldekine göre daha fazladır. Bu fark jelin içerisine hapsedilmiş olan yüklerden kaynaklanmaktadır.[130-132]



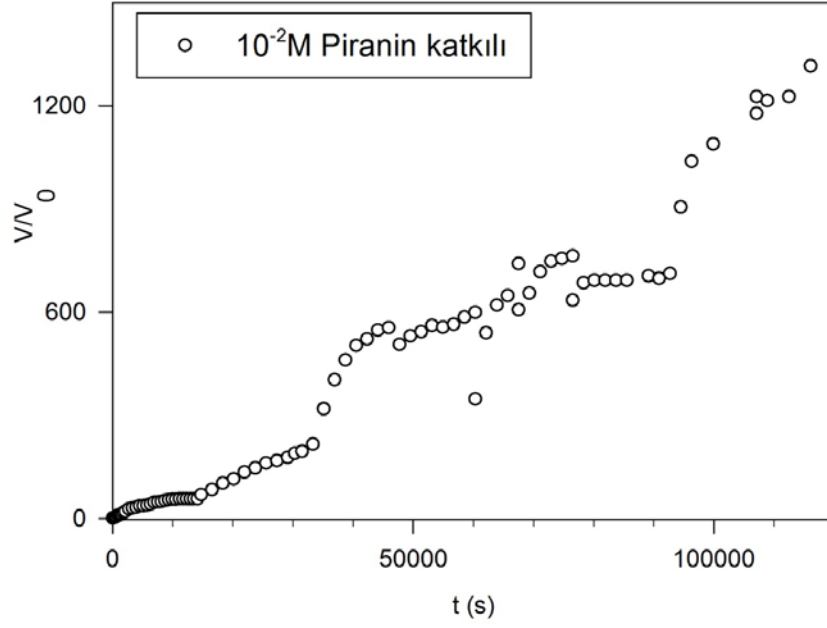
Şekil 5.8: a) 4mol/l, b) 2mol/l ve c) 1mol/l'lik monomer konsantrasyonları için çeşitli konsantrasyonlarda difüzyonla piranin molekülü katkılan jeller için kütleşel şişme oranının şişme süresince değişimi.

Polimer zincirlerine kimyasal olarak bağlanmış iyon katkılandırılarak hazırlanan jeller Bölüm 3.2.2'de anlatıldığı gibi hazırlanmıştır. Piranin moleküllerinin polimer zincirlerine jelleşme boyunca bağlandıkları daha önceki bölümlerde anlatılmıştı. Bu jellere ait kütleşel şişme oranının zamana göre değişimi grafikleri Şekil 5.9'da verilmiştir. 4mol/l'lik monomer konsantrasyonu içeren jellerin şişme eğrileri incelendiğinde (Şekil 5.9.a) katkılandırılmış iyon konsantrasyonu arttıkça jellerin maksimum şişme oranları artmaktadır. Şişme sürecinin başlangıcında katkı iyonu fazla olan jeller daha yavaş şişmektedir. 0.5 mol/l ve 1 mol/l lik monomer konsantrasyonu olan jellerde (Şekil 5.9.c ve Şekil 5.9.d) maksimum şişme oranı ve şişme hızı iyon konsantrasyonu arttıkça artmaktadır. 2 mol/l monomer konsantrasyonu içeren jel içinde aynı sonuçlar gözükmemektedir (Şekil 5.9.b).



Şekil 5.9: a) 4mol/l, b) 2mol/l, c) 1mol/l ve d) 0.5 mol/l'lik monomer konsantrasyonu olan çeşitli konsantrasyonlarda kimyasal olarak iyonlarla katkılandırılmış jeller için kütleli şişme oranının şişme süresince değişimi.

Burada en ilginç gözlem 2 mol/l'lik monomer içeren jellerden 10^{-2} mol/l piranin ile katkılandırılmış olan jelde gözlenmiştir. Bu jel diğerlerinden oldukça fazla şişmiştir. Bu jelle ait kütleli şişme oranının şişme zamanına göre değişimi grafiği Şekil 5.10'da verilmiştir. Maksimum şişme oranı jelin kuru halinin yaklaşık 1300 katıdır. Ayrıca şişme-zaman eğrisinin basamaklı bir yapıya sahip olduğu gözlenmektedir. Şişme eğrisinden bu jelin aslında 1300 kattan daha fazla şişeceği gözükmemektedir fakat bu değerden sonra jel küçük parçalara ayrıldığı için deneyler sürdürülememiştir. Bu jelin kuru ve şişmiş haldeki fotoğrafları Şekil 5.11de görülmektedir.



Şekil 5.10: 2mol/l monomer konsantrasyonu ve 10^{-2} mol/l bağlı piranin içeren jelin hacimsel şişme oranının zamana göre değişimi grafiği.



Şekil 5.11: 2 mol/l AAm, 10^{-2} mol/l piranin katkılı PAAm jellerinin (a) çökmüş ve (b) şişmiş durumdaki fotoğrafları.

Jele kimyasal olarak bağlanan iyonların jeli daha homojen hale getirdikleri daha önceki bir çalışmada [129] da tartışılmıştır. Belli monomer konsantrasyonunda, 2mol/l, ve 10^{-2} mol/l iyon katkılanırılan jel de bu özellik şaşırtıcı bir şekilde ortaya çıkmıştır. Bunun nedeni katkı iyonlarının polimerleşme reaksiyonu boyunca çapraz bağlayıcı monomerlerini çözücü içerisinde elektrostatik etkileşmeler sayesinde daha

homojen dağıtmakta ve çapraz bağlayıcı açısından zengin bölgeler oluşmamaktadır. 1 mol/l ve 0.5mol/l monomer içeren jellerin ise bu katkı miktarında (10^{-2} mol/l) jelleşmemesi de bunun bir kanıtıdır. Düşük konsantrasyondaki monomer içeren çözeltilerde piranin molekülü monomerler ile çapraz bağlayıcıların birbiri ile reaksiyona girmesini engellemektedir ve bu sebeple jelleşme olamamaktadır.

Şekil 5.10'da görülen eğrideki her basamak jelin farklı morfolojideki bölgelerinden gelen katkılardan kaynaklanmaktadır. Bu basamaklar PAAm jelinin mikro yapısında farklı yoğunluktaki polimer bölgelerinin (bu bölgeler “blob” olarak da adlandırılır) jel içindeki dağılımı ile ilgili bilgi vermektedir. İyon yüklü jellerde, yapıdaki heterojenlik, yüklü katkıların içerde oluşturdukları elektrik alanının etkisi ile çapraz bağlayıcı ve monomerleri daha homojen şekilde dağıtmasını sağladıkları için azalmaktadır. Heterojenlik her ne kadar azalsa da bu özel jelde hala birbirinden ayırt edilebilir farklı morfolojide bölgeler bulunmaktadır. Bu bölgelerin yoğunlukları veya boyutları birbirinden farklıdır. Diğer jellerde bu davranışın gözükmemesinin nedeni bu farklı bölgelerin boyutunun sürekli bir dağılım göstermesinden kaynaklanmaktadır. İyon katkılandırma kimyasal olarak yapıldığı zaman bu ilginç özellik görülmektedir. Birbirinden ayırt edilebilir 3 farklı blob daha öncede, katkı iyonlarının jelleşme boyunca kimyasal olarak bağlandıkları zaman oluştukları daha önceki dielektrik spektroskopisi sonuçlarında da gözlemlenmiştir. [75]

Şişme sürecinin başlangıcı için Şekil 5.7, Şekil 5.8, Şekil 5.9 ve Şekil 5.10'daki verileri Li-Tanaka denklemine uygulayarak [121, 130-133] kesme, G, ve ozmotik, M, modüller hesaplanmıştır.

$$\frac{W_t}{W_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} B_n e^{-\frac{t}{\tau_n}} \quad (5.8)$$

W_t t zamanı ile başlangıç anı arasındaki şişme farkıdır. B_n kesme modülü G'yi temsil ederken, osmotik modül M:

$$M = (4/3)G + K \quad (5.9)$$

şeklinde tanımlanmaktadır. [134-135] τ_n bir zaman sabitidir ve zamandan bağımsızdır. Büyük t'ler için veya τ_1 'in t_n 'den çok büyük olduğu durumlar için yüksek mertebeli terimler ihmal edilebilir, bu durumda denklem (5.9)

$$\frac{W_t}{W_\infty} = 1 - B_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} \quad (5.10)$$

şekline dönüşür. Burada B_1

$$B_1 = \frac{2(3-4R)}{\alpha_1^2 - (4R-1)(3-4R)} \quad (5.11)$$

olarak tanımlanır. $R=G/M$ ve α_1 ise R 'nin bir fonksiyonu olarak verilmektedir.

$$R = \frac{1}{4} \left[1 + \frac{\alpha_1 J_0(\alpha_1)}{J_1(\alpha_1)} \right] \quad (5.12)$$

Denklem (5.10) da τ_1 difüzyon katsayısı şu denklemle verilir[133]:

$$\tau_1 = \frac{3a^2}{D_c \alpha_1^2} \quad (5.13)$$

Burada a disk şeklindeki jelin maksimum şişmiş durumundaki yarı kalınlığını ifade etmektedir ve deneysel olarak ölçülür.

Denklem (5.10) jelin ölçülen kütlesi için düzenlenerek yazıldığında,

$$\frac{W}{W_\infty} = \frac{m(t \rightarrow \infty) - m(t)}{V_0 + m(t \rightarrow \infty) - m(0)} = B_1 e^{-t/\tau_1} \quad (5.14)$$

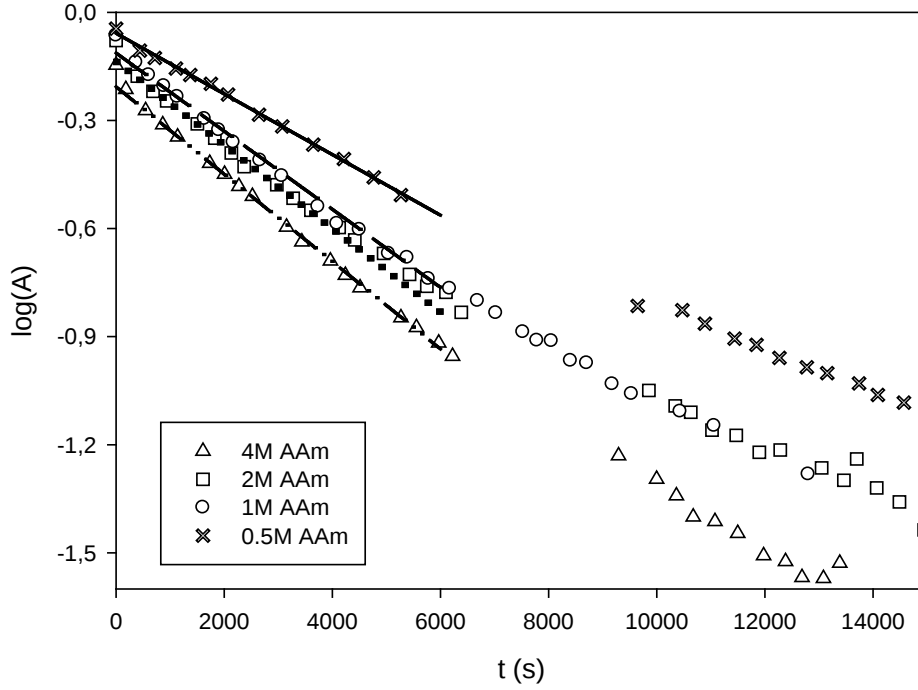
şeklinde ifade edilebilir. Burada V_0 jelin kuru haldeki hacmi, $m(t)$ ve $m(t \rightarrow \infty)$ ise ile jelin t zamanındaki toplam kütlesi ve tam şişmiş durumdaki şişmiş kütlesine karşılık

gelmektedir. $A = \frac{m(t \rightarrow \infty) - m(t)}{V_0 + m(t \rightarrow \infty) - m(0)}$ olarak tanımlanırsa, denklem (5.14)'ün

logaritması alınır;

$$\log(A) = \log B_1 - \frac{t}{\tau_1} \quad (5.15)$$

elde edilir. Saf jeller için $\log A-t$ eğrileri çizildiğinde (Şekil 5.12) bu eğrilerden difüzyon katsayısı hesaplanabilir.



Şekil 5.12: Saf jeller için Şekil 5.7'deki verilerden yararlanarak denklem (5.15) e göre lineer regresyon.

Yapılan tüm deneyler için bütün parametreler hesaplanarak sonuçlar Çizelge 5.1, Çizelge 5.2 ve Çizelge 5.3'te özetlenmiştir. Beklendiği gibi Dc difüzyon katsayısı monomer konsantrasyonu ile ters, katkı konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak değiştiği çizelgelerden görülmektedir. 2mol/l AAm ve 10^{-2} mol/l piranin içeren, aşırı miktarda şişebilen, jelin difüzyon katsayısı sonsuza gitmektedir ve diğer parametreler hesaplanamamaktadır. Bu jelin şişme kinetiği Li-Tanaka modeli ile modellenememektedir.

Çizelge 5.1: Saf Jelleri için ölçülen parametreler.

	4Mol/l AAm	2Mol/l AAm	1Mol/l AAm	0.5Mol/l AAm
Parametereler				
$\tau_1(s)$	8305	8635	10000	11877
B_1	0.8132	0.8712	0.8930	0.9433
α_1	1.6	1.2	1.02	0.5
a (cm)	0.19	0.16	0.15	0.09
$D_c \cdot 10^{-6}$ (cm ² /s)	5.04	6.17	6.48	8.38
m_∞/m_0	6.16	8.23	14.54	15.95

Çizelge 5.2: Difüzyonla iyon katkılandırılan jeller için ölçülen parametreler.

Pyranine Konsan. Paramet.	4MAAm			2M AAm			1M AAm		
	10 ⁻⁶ M	10 ⁻⁴ M	10 ⁻² M	10 ⁻⁶ M	10 ⁻⁴ M	10 ⁻² M	10 ⁻⁶ M	10 ⁻⁴ M	10 ⁻² M
τ_1 (s)	3262	3147	3009	9132	2572	6289	8032	5243	6481
B_l	0.676	0.643	0.660	0.869	0.763	0.680	0.773	0.917	0.806
α_1	1.85	1.95	1.90	1.30	2.00	1.80	1.40	1.00	1.43
a (cm)	0.11	0.12	0.14	0.18	0.21	0.25	0.13	0.12	0.2
$D_c \cdot 10^{-6}$ (cm ² /s)	3.25	3.61	5.41	4.15	12.8	9.20	1.6	8.2	9.05
m_∞/m_0	7.85	5.34	6.81	6.80	22.47	10.46	20.36	33.16	12.22

Çizelge 5.3: Kimyasal bağlanma ile iyon katkılandırılmış jeller için ölçülen parametreler.

Pyranine kons. Paramet.	4M AAm			2M AAm			1M AAm		0.5M AAm	
	10 ⁻⁶ M	10 ⁻⁴ M	10 ⁻² M	10 ⁻⁶ M	10 ⁻⁴ M	10 ⁻² M	10 ⁻⁶ M	10 ⁻⁴ M	10 ⁻⁶ M	10 ⁻⁴ M
τ_1 (s)	3745	6548	14493	5681	4926	NA	11422	8992	3080	17889
B_l	0.83 6	0.824	0.85 4	0.815	0.791	NA	0.904	0.897	0.733	0.935
α_1	1.4	1.4	1.3	1.5	1.6	NA	0.6	0.9	1.7	0.82
a (cm)	0.13 0	0.175	0.24 5	0.152	0.178	0.205	0.130	0.171	0.180	0.240
$D_c \cdot 10^{-6}$ (cm ² /s)	6.90	7.15	7.38	7.219	7.53	$\sim \infty$ *	12.3	12.04	10.91	14.36
m_∞/m_0	6.12	6.47	9.21	8.58	8.47	>1300	14.85	21.28	4.3	22.28

* α sıfıra çok yakın olduğu için çok büyük. NA: denklem uygulanamaz

5.2.3 Sonuçlar

Çalışmanın bu kısmında PAAm jellerinin şişme kinetikleri incelenmiştir. 2Mol/l AAm ve 10⁻² Mol/l bağlı iyon içeren jelin şişme sürecinde ilk kez basamaklı bir davranış gözlemlenmiştir ve bu jel beklenin çok üstünde şişme göstermiştir. Bu jelin şişme kinetiği Li-Tanaka modeline uymamaktadır. Bu durumda Li-Tanaka modelinin sadece tamamen homojen veya tamamen heterojen yapılara uygulanabileceği

söylenbilir. Sistemde birbirinden ayırt edilebilir farklılıkta büyüklük ve/veya yoğunluktaki kümeler varsa bu model uygulanamamaktadır.

Katkı iyonlarının oluşturdukları elektrik alan nedeni ile jelleşme öncesinde çözeltideki molekülleri elektrostatik etkilerle daha homojen dağıttıkları ve bu sayede jelleşmenin daha homojen bir dağılımda gerçekleştiği çalışmanın bu kısmında tespit edilmiştir. Bu iyonları jelleşmeden sonra sisteme katkılanmak aynı etkiyi göstermemektedir. Çünkü sistemde zaten bütün bağlanmalar tamamlanmış ve ağ yapısı artık oluşmuştur. Jelin oluşumundan sonra iyonların sisteme dâhil edilmesi, içeride oluşan kümeleri dağıtamamakta sadece iç ve dış basınç arasında farklılıklar yaratarak şişme sürecini bir miktar etkilemektedir. Sonuç olarak iyonik grupların jelleşme reaksiyonu sürecinde bağlanması ile jeller daha homojen bir ağ yapısı oluşturabilmektedir.[71]

5.3 Elektriksel Ölçümler ile Jellerin İç Yapısının Belirlenmesi

Literatürde jellerin heterojenliği ile ilgili deneysel ve teorik çalışmalar yapılmış olsa da, bu heterojen kümelerin büyüklüğü ve dağılımı ile ilgili yapılan çalışma yoktur. Bu çalışmada DC iletkenlik ölçümleri ile jelin içindeki heterojen bölgeler hakkında bilgi alınabileceği teorik ve deneysel olarak bulunmaya çalışılmıştır.

Bu çalışmada Bölüm 3.2.1 ve Bölüm 3.2.2 de sentezi anlatılan jeller üzerinde deneyler yapılmıştır. Bölüm 4.2.1 de bahsedilen elektriksel ölçümler aşağıda bahsedilen teorik yaklaşıma uygulanmış ve sonuçlar elde edilmiştir.

5.3.1 Jellerdeki heterojenliğin teorik modellenmesi

Bölüm 3'te anlatıldığı gibi hazırlanan jellerin sabit şişme derecesinde ve sabit potansiyel farkı altında üzerlerinden geçen akım yoğunluğunun zamanla azaldığı ve sonunda sıfıra ulaştığı Bölüm 4.2.1 deki sonuçlarla gözlemlenmiştir. Akım yoğunluğunun zamana göre olan bu değişimi $J / m_{gel} = \sum_{i,j} A_{ij} e^{-B_{ij}t}$ şeklindeki eksponansiyel bir serinin açılımı şeklinde olduğu bu bölümde teorik olarak modellenecek ve daha sonra oluşturulan model deneysel sonuçlar ile test edilecektir.

Jelin içinde bulunan farklı iyonik yük taşıyıcılarının kütleleri, yükleri ve mobiliteleri birbirinden farklıdır. Ayrıca aynı yük taşıyıcısının jelin içerisindeki farklı yoğunluktaki bölgelerdeki hareketi de farklı olacaktır. Sıkı bölgelerdeki yük hareketi daha az yoğun bölgelerdeki yük hareketinden daha kısıtlıdır. [75] Sonuçta yük

taşıyıcılarının alacağı ortalama serbest yol, λ , her bölgede farklı olacaktır. Bu durumda taşıyıcıların aldığı ortalama serbest yol, l , polimer zincirlerini birbirine bağlayan çapraz bağlayıcılar arasındaki uzaklık ile orantılı olacaktır, $l \sim \lambda$.

İyonik taşıyıcılar dışarıdan uygulanan bir gerilim altında, U , jelin yüzeyine toplandıkça artık akıma katkıda bulunamazlar ve böylelikle taşıyıcı yoğunluğu, n , gittikçe azalır. Zaman içerisinde bu davranış şu şekilde ifade edilebilir.

$$-\frac{dn(t)}{n(t)} = C_0 dt \quad (5.16)$$

Burada C_0 radyoaktif maddelerdeki bozunma sabiti gibi yük taşıyıcılarının tükenme katsayısıdır ve bu katsayı jelin iç yapısına bağlı olarak değişmektedir. Bu denklemin çözümünden taşıyıcı yoğunluğunun şu şekilde değişeceği çıkarılabilir:

$$n(t) = n_0 e^{-C_0 t} \quad (5.17)$$

Görüldüğü gibi $n(t)$ zamanla ekponansiyel olarak azalan bir fonksiyondur. Burada n_0 'ın küçük olduğu değerler için bu eşitlik doğrudur. Aksi takdirde yüzeylerde toplanan yüklerin artışı ile bir iç elektrik alan oluşacak ve yük taşıyıcıları tamamen yüzeye toplanmadan bu elektrik alan sayesinde akım sıfıra erecektir.

Bu model elektronun metal içinde ilerlerken yaptığı hareketi göz önüne alan Drude modeline benzer şekilde tasarlanmıştır. Fakat sürüklenme hızı burada her farklı iyonik taşıyıcı için farklı olacaktır.

Şimdi metallerdekine benzer şekilde jelin iletkenliğini tanımlayalım;

$$\sigma(t) = \frac{e^2 \lambda n(t)}{mv} = \frac{e^2 \lambda n_0 e^{-C_0(t)}}{mv} \quad (5.18)$$

Burada m taşıyıcıların kütlesi v ise sürüklenme hızıdır. Yukarıdaki eşitlik kullanılarak tek tip taşıyıcısı olan bir sistemde akım şu şekilde değişecektir,

$$I(t) = \frac{U}{R} = \frac{\sigma A U}{D_0} = C_1 \frac{\lambda}{v} e^{-C_0 t} \quad (5.19)$$

Burada $C_1 = \frac{AUn_0e^2}{D_0m}$ şeklinde tanımlanmaktadır. D_0 ve A sırasıyla jelin kalınlığı ve yüzey alanıdır. R ise jelin direncidir. Denklem (5.19)'dan görüldüğü gibi akım, deneylerde olduğu gibi zamanla üstel olarak azalmaktadır.

Eğer jelin içerisinde farklı yük taşıyıcıları var ise C_1 şu formu alacaktır

$$C_1 \rightarrow C_{1i} = \frac{AUn_{0i}q_i^2}{D_0m_i}, (i=1\dots N) \quad (5.20)$$

Burada i farklı yük taşıyıcılarını simgelemektedir. N ise kaç çeşit taşıyıcı varsa onu göstermektedir. Denklem (5.18) deki C_0 da farklı yük taşıyıcıları için $C_0 \rightarrow C_{0i}$ formuna dönüşecektir. Benzer olarak $\lambda \rightarrow \lambda_j$ ve $v \rightarrow v_{ij}$ olarak gösterilmelidir.

C_{0i} 'nin uygulanan bir gerilim altında ortalama polimer yoğunluğuna (veya benzer olarak ortalama serbest yola, λ_{ort}), şişme derecesine, $w=V/V_0$ bağlı olarak şöyle değişir;

$$C_{0i} = C_{2i}U\lambda_{ort}w \quad (5.21)$$

Burada C_{2i} i 'nci çeşit taşıyıcı iyonunun orantı katsayısıdır.

Sonuç olarak ölçülen akım N tane farklı taşıyıcı ve M tane farklı küme jenerasyonu için şu şekilde verilebilir;

$$I = \sum_{i=0}^N \sum_{j=0}^M \frac{C_{1i}\lambda_j}{v_{ij}} e^{-C_{2i}U\lambda_j wt} \quad (5.22)$$

Şu tanımları yaparsak $\frac{J}{m_{jel}} = \frac{I}{m_{jel}A}$, $B_{ij} = C_{2i}Uw\lambda_j$ ve $A_{ij} = \frac{C_{1i}\lambda_j}{v_{ij}m_{jel}A}$, denklem (5.22) aşağıdaki şekilde kısılır;

$$J / m_{jel} = \sum_{i,j} A_{ij} e^{-B_{ij}t} \quad (5.23)$$

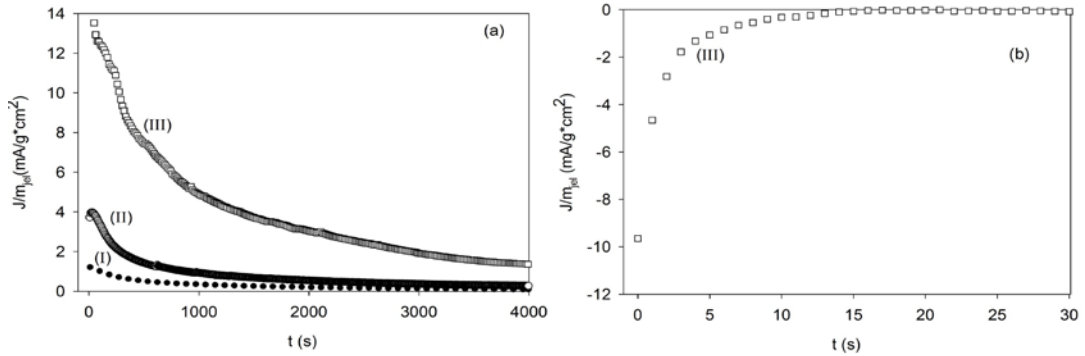
J burada akım yoğunluğuna karşılık gelmektedir. A_{ij} ve B_{ij} jelin içindeki heterojen bölgelerde farklılıklar göstermektedir. Bu serideki terimlerin sayısı jelin içinde ayırt edilebilir kaç farklı bölge olduğunu vermektedir. B_{ij} o bölgeye karşılık gelen kümenin

yoğunluğunun bir ölçüsünü A_{ij} ise karşılık gelen bölgenin jel içerisindeki ağırlığının bir ölçüsünü vermektedir.

Bölüm 4.2.1.1 de anlatılan deney sonuçları denklem (5.23) e uygulanmış ve jellerin içyapıları ile ilgili sonuçlar elde edilmeye çalışılmıştır. Önceki bölümden ve daha önceki dielektrik spektroskopisi[75] çalışmalarından homojen olduğu bilinen jeller için bu denklemin tek terimli, $A_{11}e^{-B_{11}t}$, fonksiyona en iyi şekilde uymuştur. Daha heterojen olduğu düşünülen jellerde ise terim sayısı 2'ye ya da 3'e çıkmaktadır.

5.3.2 Teorik modelin deneysel sonuçlar ile irdelenmesi

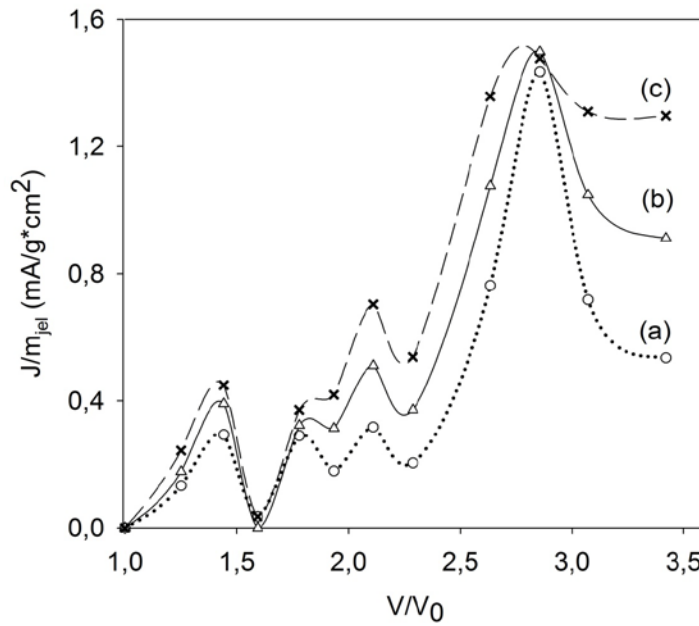
Oluşturduğumuz teorik yaklaşım katkısız ve katkılı jeller için test edilmiştir. Şekil 5.13.a'da 1 Volt sabit gerilim altında akım yoğunluğunun zamana göre nasıl değiştiği görülmektedir. Bütün eğrilerde akım beklendiği gibi zamanla azalmaktadır. Ayrıca akım yoğunluklarının başlangıç değerlerinde katkı miktarı azaldıkça azalma görülmektedir. Şekil 5.13.b'de ise tipik bir kısa devre eğrisini görüyoruz. Bu da bize akımı işleten mekanizmanın iyonik taşıyıcılar olduğunu göstermektedir. Bu ölçümler yapılırken jellerin kurumasından kaynaklanabilecek bir etki olduğu düşünülse de, yapılan deneyden önce ve sonrasında jellerin kütleleri ölçülmüş ve maksimum kütle kaybının %5 olduğu görülmüştür.



Şekil 5.13: (a) (I) katkısız $V/V_0=1.27$ şişme derecesindeki (II) 10^{-4} mol/l piranin katkılı $V/V_0=1.43$ şişme derecesindeki (III) 10^{-2} mol/l piranin katkılı $V/V_0=1.38$ şişme derecesindeki 4mol/l AAm monomeri içeren PAAm jelleri için $J/m_{jel}-t$ değişimi, (b) 10^{-2} mol/l piranin katkılı $V/V_0=1.38$ şişme derecesindeki 4mol/l AAm monomeri içeren PAAm jelleri için kısa devre sonrası akımın zamana göre değişimi.

Daha önce AC iletkenlik ölçümlerinde gözlenen [75] ve jelin içindeki heterojen bölgelerden kaynaklandığı düşünülen pikler, birim kütle başına düşen akım yoğunluğunun şişme miktarına göre değişimi, $J/m_{jel}-V/V_0$, eğrisinde de görülmüştür.

Şekil 5.14 de DC iletkenlik ölçümlerinde bu grafikler görülmektedir. Bu şekilde de 3 tane pik görülmektedir. Bu pikler farklı boyut ve yoğunluktaki kümelerdeki iyonik taşıyıcıların akıma olan katkılarının bir göstergesidir. Düşük şişme oranlarında daha gevşek (az yoğun) bölgelerdeki taşıyıcılar bu bölgeden kurtularak akıma katılmakta daha sonra şişme artsa da bu taşıyıcıların sayısı azaldığı için akım yoğunluğu düşmektedir, fakat şişme devam ettikçe başlangıçta daha sıkı olan bölgelerde bulunan iyonlar artık bulundukları ortamdan kurtulabilmekte ve akım yoğunluğu tekrar artmaya başlamaktadır. Bu durumda 3 pik görüldüğüne göre jelin içi birbirinden farklı yoğunlukta 3 bölgenin dağılımından oluşmaktadır.

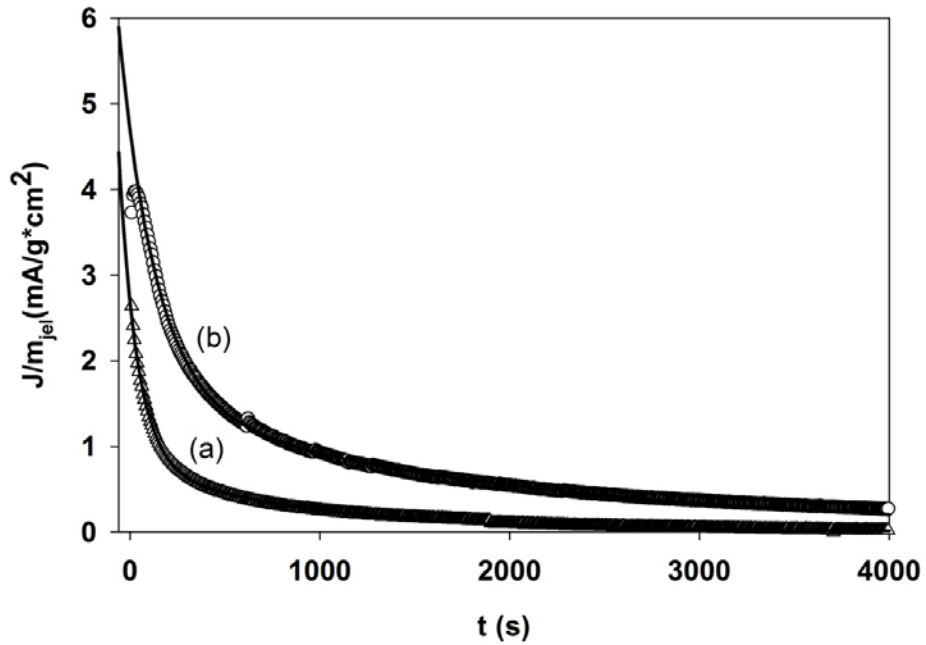


Şekil 5.14: 10^{-6} mol/l piranin katkılı 4 mol/l AAm monomeri içeren PAAm jelinin şişme derecesine göre, V/V_0 akım yoğunluğunun (a) 0.1V, (b) 0.2V ve (c) 0.3V altında değişimleri.

Şekil 5.13.a'da görülen sonuçlar yukarıda anlatılan teorik modeldeki seri açılımının farklı sayıdaki terimlerine uygulanmış ve en iyi uyan terim sayılı serinin sonuçları değerlendirilmiştir. Serinin terimlerinin sayısı jeldeki birbirinden farklı bölgelerin sayısını vermektedir. Çıkan sonuçlar Çizelge 5.4'de özetlenmiştir. Burada A_i ve B_i katsayıları i 'nci terim için verilmektedir ve $i=1...3$ olabilir, A_i i 'nci bölgenin jel içindeki ağırlıklı ortalamasını, B_i ise o bölgenin yoğunluğunun bir ölçüsünü vermektedir. Ayrıca başka bir yaklaşım daha yapılarak deneysel sonuçlar Kohlrausch fonksiyonu [136] ile de test edilmiştir ve bunun sonuçları da aynı çizelgede özetlenmiştir. Burada β Kohlrausch fonksiyonundaki üstür.

Çizelge 5.4'den görüldüğü gibi katkısız jeller için çıkan deneysel sonuçlar Denklem (5.23)'e uygulandığında 3 terimli seriye en iyi uymaktadır. Bu da bu tür jeller içinde 3 tane birbirinden ayırt edilebilir büyüklük ve yoğunlukta kümelerin olduğunu göstermektedir. Katkı konsantrasyonu arttıkça en iyi uyan serideki terim sayısı düşmektedir. Bu da daha önceki gözlem ve sonuçlarda olduğu gibi iyonik katkı miktarı arttıkça jelin daha homojen olduğunu göstermektedir.[71]

Çizelge 5.4'deki sonuçları elde etmek için uygulanan Denklem (5.23)'e ait deneysel (Çizelge 5.4'deki 4 ve 5 numaralı örneklere ait) ve teorik eğriler Şekil 5.15'te görülmektedir. Buradaki teorik eğriler, en iyi uyan serilerin fonksiyonlarıdır. Bu serinin uyarılama işlemi Sigma Plot programı ile yapılmıştır ve A ve B katsayıları bu grafik programı tarafından türetilmiştir.



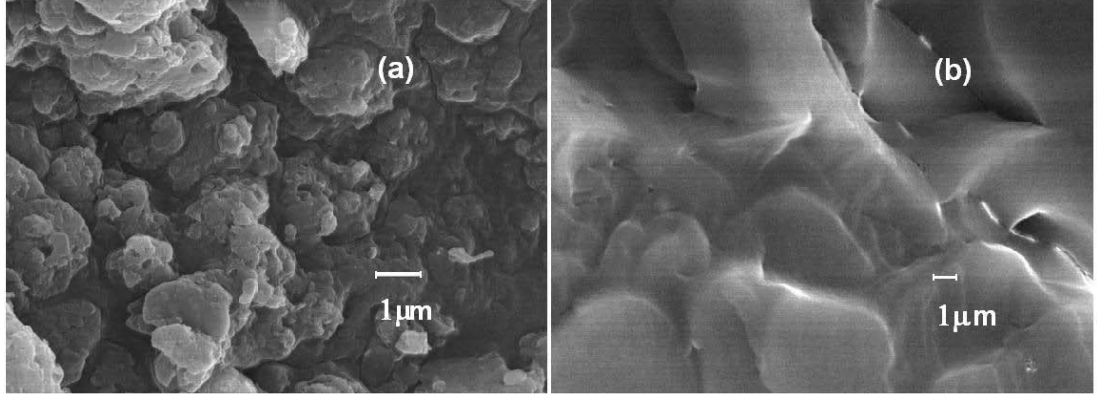
Şekil 5.15: (a) Örnek 4 ve (b) örnek 5 için deneysel verilerin Denklem (5.23) e uygulanması. Düz çizgiler teorik eğrileri göstermektedir.

Şekil 5.14 ile Çizelge 5.4'i karşılaştırsak örnek 4 için $J/m_{jel}-V/V_0$ eğrisinde 2 ana pik gözükmemektedir ve çizelgeden de görüldüğü gibi 2 terimli seriye en iyi şekilde uymuştur.

Çizelge 5.4: Denklem (5.23)'i uyguladığımız deneysel verilerin sonuçları ve bu deneylerin yapıldığı jellerin özellikleri.

Örnek	PAAm	Pirinin	V/V ₀	A ₁ (%)	B ₁	A ₂ (%)	B ₂	A ₃ (%)	B ₃	R ²	β	R _k ²	En iyi uyan serinin terim sayısı
	(mol/l)	(mol/l)			(1/s)x10 ⁻⁵		(1/s)x10 ⁻⁵		(1/s)x10 ⁻⁵				
1	4	-	1,27	33,51	182	34,05	188	32,43	185	0,998	1,01	0,998	3
2	2	-	1,62	27,55	383	36,22	54	36,22	57	0,997	0,83	0,995	3
3	1	-	1,72	32,79	113	28,34	116	38,87	54	0,999	0,85	0,998	3
4	4	10 ⁻⁶	1,29	48,44	4954	51,56	430			0,990	0,63	0,978	2
5	4	10 ⁻⁴	1,43	20,00	2361	80,00	267			0,998	0,85	0,998	2
6	4	10 ⁻²	1,38	10,00	87					0,994	1,02	0,993	1
7	2	10 ⁻⁶	1,65	92,79	74	7,21	24			0,997	0,91	0,996	2
8	2	10 ⁻⁴	1,36	100,00	58					0,997	1,16	0,999	1
9	2	10 ⁻²	1,97	100,00	114					0,998	1,04	0,994	1

Yukarıdaki tartışmaları başka yöntemlerle de desteklemek için katkısız ve 10^{-4} mol/l piranin katkılı jel için alınan SEM fotoğrafları Şekil 5.16’te verilmiştir. Bu fotoğraflar her iki jel için aynı şartlar altında alınmıştır. Katkısız jelde farklı büyüklükteki polimer kümeleri (bloblar) açıkça gözükmekteyken, piranin katkılı jel göreceli olarak daha homojen bir yapıdadır. Bu iki fotoğraf şimdiye kadar elde ettiğimiz deneysel ve teorik sonuçlarımızı desteklemektedir.



Şekil 5.16: (a) Katkısız, (b) 10^{-4} mol/l piranin katkılı 2mol/l’lik AAm monomeri içeren PAAm jeli için SEM fotoğrafları.

Deneysel olarak elde edilen sonuçlar ayrıca Kohlrausch’un ekponansiyel fonksiyonuna [136], $J / m_{jel} = A_k e^{(-t/B_k)^\beta}$, uygulandığında heterojenliğin bir ölçüsü olarak düşünülen β parametresinin 0 ile 1 arasında değiştiği Çizelge 5.4’den görülmektedir. Katkılanmış jellerde β 1’e daha yakınken, saf jellerde daha düşük çıkmaktadır. Burada şuna dikkat çekmek yerinde olacaktır: Çizelge 5.4 deki örnek 1 için $\beta=1$ olarak gözükmektedir. Yani Kohlrausch fonksiyonu jeli homojenmiş gibi görmektedir. Bu ilk bakışta bizim sonuçlarımızla uyuşmamaktadır. Fakat daha ayrıntılı incelediğimizde örnek 1 için elde ettiğimiz A ve B değerlerinin birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Bu da Kohlrausch fonksiyonunun bu farkı göremediğini ve daha kaba bir yaklaşımda bulunduğunu göstermektedir. A ve B parametrelerini karşılaştırdığımızda 3 farklı yoğunlukta ve/veya büyüklükte kümeleşme olduğu görülmekte fakat kümelerin büyüklüklerinin veya jel içerisindeki ağırlıklarının birbirinden çok farklı olmadığı söylenebilmektedir. Kümelerin birbirine çok yakın değerlerde olması yüksek polimer konsantrasyonu için normaldir ve β ’nın 1 e yakın gözükmesi bu jel için normal karşılanmalıdır. Sonuçta Kohlrausch fonksiyonu sisteme daha kaba bir gözle bakmakta iken yukarıda geliştirilen model iç yapı ile ilgili daha ayrıntılı bilgiler vermektedir.

5.3.3 Oluşturulan teorik modelin sonuçları

Tez çalışmasının bu kısmında jellerin heterojenliğinin belirlenmesi için DC iletkenlik yöntemi ve teorik yaklaşımlar kullanılmıştır. Akım yoğunluğu jelin iç morfolojisine bağlı olarak zamanla azalan ekponansiyel bir seri biçiminde değişmektedir. Bu ekponansiyel azalan serideki A katsayıları o kümenin jel içindeki dağılımının ağırlığına ait bilgi vermekte, B katsayıları ise ait olduğu kümelerin yoğunluğu ile ilgili bilgi vermektedir.

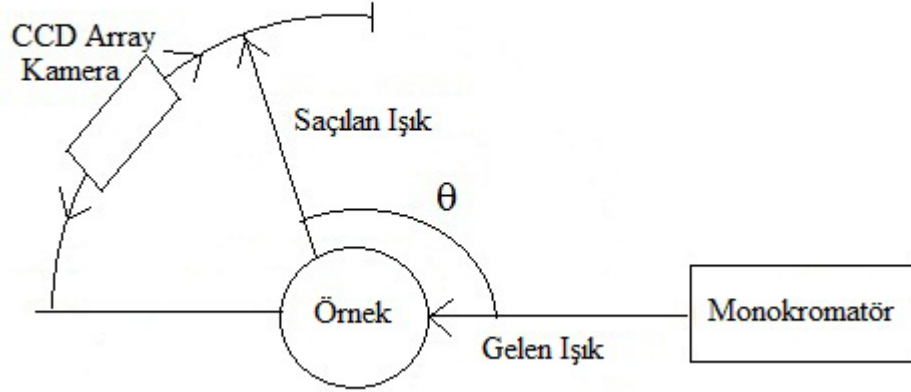
Geliştirdiğimiz teorik model deneysel sonuçlarımıza uygulanmıştır ve daha önceki çalışmalarla [71, 75] birbirini destekleyici olduğu görülmüştür. İlk defa jellerin heterojenliğinin DC iletkenlik ölçümleri yöntemi ile belirlenebileceği teorik bir model ortaya atılmış ve deneysel sonuçlarla sınanmıştır. Bir jeli yüklü iyonik gruplarla katkılandırmanın jeli daha homojen hale getirdiği bu sonuçlarla da görülmektedir.

5.4 İyon Katkılandırmanın Jellerin İç Morfolojine Olan Etkisinin Işık Saçılması Deneyleri ile Belirlenmesi

Bu bölümde katkısız (saf) ve iyon katkılandırılmış jellerdeki iç yapının birbiri ile karşılaştırılması ışık saçılması deneyleri ile yapılmıştır. Bu deneylerin yapılması için saf ve 10^{-4} mol/l konsantrasyonlu piranin molekülü katkılandırılan, 2mol/l'lik AAm monomeri içeren PAAm jelleri hazırlanmıştır. Bu jeller Bölüm 3.2.1 ve Bölüm 3.2.2 de anlatıldığı gibi sentezlenmiştir. Gelen ışığın yüzeyin normalinden gelmesi için sentez işlemi silindirik tüplerde yapılmıştır. Jelleşme tamamlandıktan sonra deneyler gerçekleştirilmiştir.

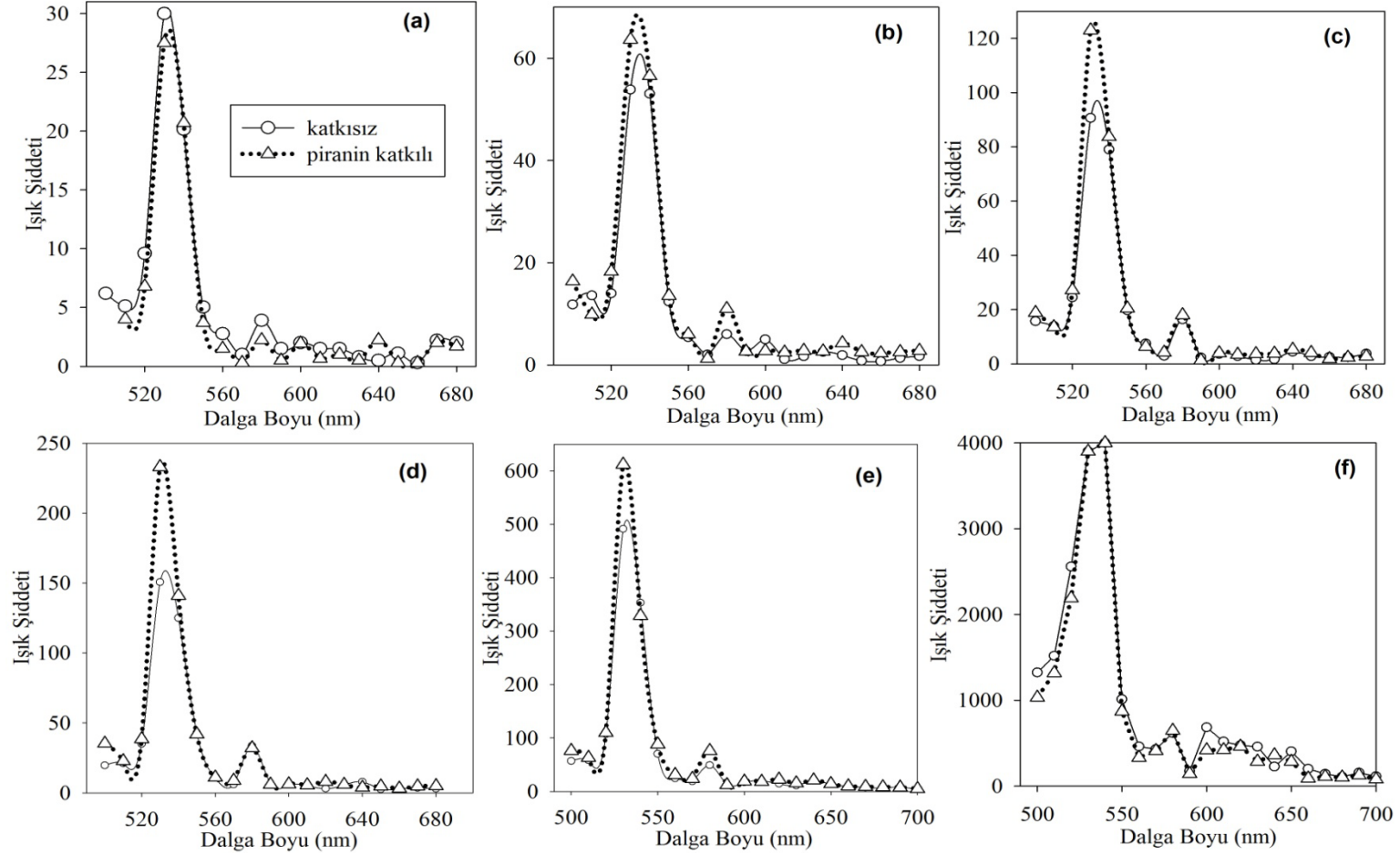
Önceki bölümlerden de bilindiği gibi iyon katkılandırılmış jelin daha homojen olması beklenmektedir. Homojen bir jelde ışığın çok fazla saçılmadan jelin diğer tarafına geçmesi, bu sebeple 90° 'lik açıdan alınacak saçılan ışık şiddetinin heterojen jele göre daha düşük şiddette olması gerekmektedir. Saçılmadan karşı tarafa (180° , yani ışığın geldiği doğrultuda sapmadan geçmesi) direk geçen ışık şiddeti ise homojen jelde daha yüksek olmalıdır.

Işık saçılması deneyleri 500~700nm dalga boyları arasında 6 farklı açıda saçılan ışığın şiddetinin taranması ile gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde kullanılan sistemin şematik gösterimi Şekil 5.17 de görülmektedir.



Şekil 5.17: Işık saçılması deneylerinde kullanılan deney sisteminin şematik gösterimi.

Monokromatörden gelen ışık örneğe çarptıktan sonra her yönde saçılmaya uğrar. Deney sistemimizle 90° ile 180° (yani saçılmadan geçen kısım) arasındaki saçılan ışık taranabilmektedir. Deneyler iki farklı örnek için (saf ve piranin katkılı) 90° , 105° , 120° , 135° , 150° ve 165° lerde yapılmıştır. Bu deneylere ait grafikler Şekil 5.18’de görülmektedir. Grafiklerde $\sim 530\text{nm}$ dalga boyu civarında görülen pik monokromatörün o dalga boyunda daha şiddetli ışık vermesinden kaynaklanmaktadır. Şekil 5.18.a (90° de saçılan ışık) dışındaki diğer grafiklerin hepsinde piranin katkılı jelde ışığın daha çok saçıldığı görülmektedir. 90° açıda gözlemlenen saçılma daha heterojen olan jelde daha çok olmalıdır. Jelin iç yapısı ne kadar heterojen ise saçılmalarda o kadar fazla olacaktır. Daha yüksek açılara gidildikçe piraninli jelden olan saçılma şiddeti büyümüştür. Deneyler boyunca 180° den değer alınamamıştır. Kamera tam gelen ışığın karşısına koyulduğunda her örnekte ışık şiddeti doyuma uğramış ve birbiri ile karşılaştırılamamıştır. Eğer 180° den değerler alınabilseydi bu deneylerde homojen olan jelden geçen ışığın şiddetinin daha yüksek olması beklenirdi. Çünkü sistem ne kadar homojense gelen ışık karşı tarafa hiç saçılmadan daha fazla geçmelidir. Yüksek açı değerlerine gidildikçe saçılan ışık şiddetleri arasındaki farkın açı arttıkça artma eğiliminde olduğu görülmektedir. Bu da bu düşüncemizi doğrulamaktadır. Bu deneylerden piranin katkılı jelin iç morfolojisi ile saf jelin iç morfolojisini karşılaştırıldığında, piranin katkılı jelin daha homojen olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.18: Katkısız ve piranin katkılı jellerden saçılan ışık şiddetinin monokromatörden gelen ışığın dalga boyuna göre (a) 90° (b) 105° (c) 120° (d) 135° (e) 150° ve (f) 165° saçılma açılarında değişimleri.

5.5 Sonuçlar

Bu tez çalışması boyunca kendi yapılarında doğal olarak heterojen dağılıma sahip olan PAAm jellerinin jelleşme reaksiyonu surecinden daha sonraki surelere kadar i yapılarında geçirdikleri değişimler çeşitli yöntemlerle takip edilmiş ve iç yapıları karakterize edilmiştir. Jelleşme surecinde sol-jel faz geçişi esnasında oluşan fraktal yapı ilk defa deneysel olarak gözlemlenmiş, bu esnadaki evrensel sabitler laboratuvar deney sonuçları ile hesaplanmiş ve çıkan sonuçlar sızma teorisi ile uyumlu olarak bulunmuştur. Ayrıca iyon katkılıandırmanın bu jelleri daha homojen hale getirdikleri şişme deneyleri ve elektriksel ölçümlerle tespit edilmiştir. Bu sırada belirli miktarda iyon katkılıandırarak beklenenin çok üstünde bir değere kadar şişebilen ve şişme surecinde basamaklar gözlenen özel bir jel elde edilmiştir. Bu jelin şişme kinetiğinin mevcut modeller ile açıklanması şuan olası gözükmemektedir. Bu durumda tamamen kendine has özel bir davranış gözlenmiştir. Son olarak DC iletkenlik ölçümleri ile jelin iç yapısı hakkında bilgi edinilebilecek bir teorik model geliştirilmiş ve bu model deneysel sonuçlarla doğrulanmiştir. Ayrıca polimer zincirlerine kimyasal olarak bağlanmış iyonik grupların jelleşme reaksiyonu esnasında içerde oluşturdukları elektrik alan sayesinde moleküllerin jel içinde daha homojen dağılmalarına neden olduğu ve bunun jelin son halindeki homojenliği üzerinde etkili olduğu bulunmuştur. Ieride oluşan elektrostatik kuvvetler nedeni ile AAm-BIS arasındaki çekicilik azalmakta ve çapraz bağlayıcı molekülünün yoğun olduğu bölgeler azalarak sistem daha homojen biçimde jelleşebilmektedir. Sonuç olarak PAAm jellerinin i yapılarının heterojen bir dağılıma sahip olduğu, bu heterojenliğin iyon katkılıandırma ile azaltılabileceği ve bu heterojen bölgelerin her birinin şişmeye ve elektriksel iletkenliğe farklı şekilde katkıda bulundukları bulunmuştur.

6. HAFIZALANDIRILMIŞ JELLER

Hayatın belirli düzen içinde sürmesinde ve doğanın kendi içindeki senkronunun programlanmış gibi devam etmesinde etkili olan mekanizma moleküllerin (özellikle proteinlerin) belirli kimyasal ve/veya fiziksel etkilere karşı önceden belirlenmiş (sanki programlanmış gibi) şekillerde tepki verecek duyarlılıkta olmaları sayesinde gerçekleşmektedir. Bu duyarlılık hafızalanma şeklinde adlandırılabilir ve bununla ilgili literatür bilgileri giriş ve sonraki kısımda anlatılmıştır. Çalışmanın bu bölümünde hafızalandırmadan kastedilen şey, iki farklı molekülün bir araya gelmeden önce farklı fiziksel ve/veya sterik etkileşimlerle tanıştırılarak diğerine karşı daha duyarlı olmasının sağlanmasıdır. İki molekülün birbirini tanıması ve başka moleküller arasında iken birbirine karşı daha çekici olması için önceden çeşitli etkileşimler geçirmiş olmaları ve birbirlerine karşı hazırlanmış durumda olmaları önemli bir parametredir. Bu iki molekül ne kadar çok farklı etkileşim (elektrostatik, manyetik, vb.) ile birbirini önceden “tanıyorsa” birbirine karşı olan hafızalanması o kadar kuvvetli olacaktır. Doğada proteinlerin davranışları nasıl sıcaklık, nem, ışık şiddeti gibi olgulara göre değişiyorsa, ilkel düzeyde farklı moleküllerle yapılmaya çalışılan bu hafızalandırma çalışmalarında da molekülleri birbirleri ile ne kadar çok farklı etkileşmeye tabi tutarsak her etkileşme için hafızalandırmanın ince ayarı o kadar iyi yapılabilecektir.

Bu çalışmada NIPA molekülü monomer ünitesi olarak kullanılmıştır ve NIPA jeli seçiciliği sağlayacak olan yapıyı oluşturacaktır. Bu jel sıcaklığa duyarlı bir jeldir belli sıcaklığın üstünde çökmekte, altında ise şişmektedir. Bu kritik sıcaklık değeri yaklaşık 37°C civarındadır. NIPA jeli piranin molekülüne karşı hafızalandırılmış şekilde sentezlenecektir. Yani piranin molekülü hedef molekül olarak kullanılacaktır. NIPA jelinin içinde piranin molekülüne uygun bölgeler oluşacak şekilde sentez işlemi yapılmaya çalışılacak, bu moleküllerin daha sonraki karşılaşmalarında piranin moleküllerinin önceden hazırlanmış bu bölgelere rahatça yerleşebilmeleri sağlanacaktır. Daha önceki bir tez çalışmasında NIPA jeli istenilen şekilde sentezlenmiş ve piranin molekülünün bu jel içerisine difüzyonu spektroskopik

(floresans ve UV) çalışmalarla tespit edilmiş ve hafızalanma parametresi teorik olarak da modellenmiştir. [62]

MAPTAC molekülü NIPA jeli ile polimerleşmeye katılan bir monomerdur. Ayrıca sahip olduğu pozitif N^+ çevre grubuyla piranın molekülünün negatif SO_3^- çevresel grupları ile elektrostatik etkileşmekte ve bu molekülleri bağlayabilmektedir. Piraın molekülü ile MAPTAC molekülleri jelleşme reaksiyonu öncesi birbiri ile çevre gruplarının elektrostatik etkileşmesi sayesinde tanıştırılarak bir kompleks yapı oluşturulacak ve daha sonra jelleşme sırasında MAPTAC molekülleri diğer uçlarından polimer zincirlerine bağlanarak jel içerisinde piranın molekülüne uygun bölgeler kalacak şekilde yapı oluşabilecektir. Jelin içinde oluşan bu bölgeler hem piranın molekülünün geometrisine uygun olacak hem de elektrostatik olarak piranın molekülüne karşı çekici olacaklardır.

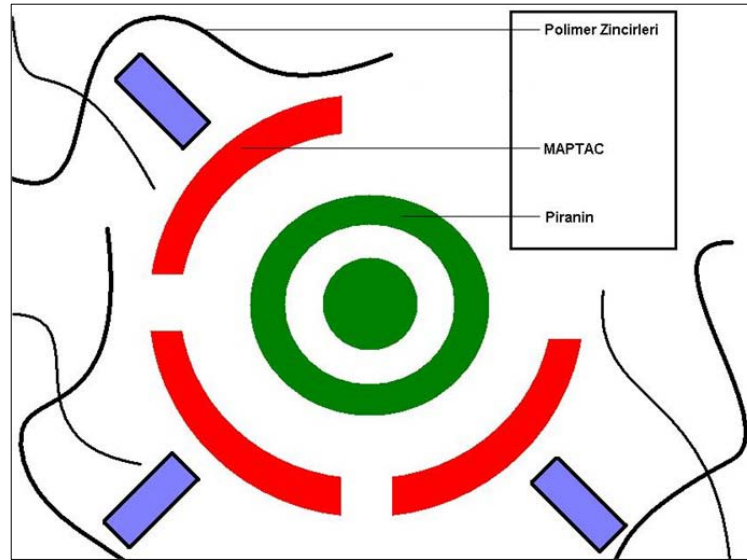
Sentez işlemi tamamlandıktan sonra hafızalandırma işleminin yapıp yapılmadığı spektroskopik ve elektriksel ölçümlerle test edilecektir.

6.1 Hafızalandırılmış Jellerin Sentezi

Katkı moleküllerinin ve hafızalandırma işleminin NIPA jelinin fiziksel özelliklerine etkisinin anlaşılabilmesi için jeller aynı şartlar altında saf, piranın katkılı, MAPTAC katkılı, piranın ve MAPTAC aynı anda rastgele katkılı ve piranın ile MAPTAC daha önceden kompleks haline getirilmiş olarak katkılandırılmış şekilde hazırlanmıştır. Çapraz bağlayıcı konsantrasyonunun hafızalandırmaya etkisinin anlaşılması için ise tüm jeller düşük ve yüksek çapraz bağlayıcılı olmak üzere iki şekilde hazırlanmıştır. Bu jeller hazırlanırken kullanılan madde miktarları ve konsantrasyonları Çizelge 6.1 de verilmiştir. Bu çizelge 1 ml lik DMSO çözeltisi için hazırlanmıştır. Jellerin yapısının bu konsantrasyonlarda olmasına daha önceki çalışmalardan [62, 137] yararlanılarak karar verilmiştir. Hazırlanan jeller şunlardır:

1. Rastgele Jel: NIPA (katkısız/saf),
2. Rastgele Jel: NIPA-piranın katkılı,
3. Rastgele Jel: NIPA-MAPTAC katkılı,
4. Rastgele Jel: NIPA- piranın ve MAPTAC katkılı,
5. Hafızalı Jel: NIPA- piranın+MAPTAC kompleksi katkılı.

Hazırlanan jellerin sentez koşulları şöyledir: 6 mol/l monomer konsantrasyonu olan beş farklı jel iki farklı BIS konsantrasyonu için hazırlanmıştır. Bu jellerden 5 numaralı olanı hafızalandırılmış jeldir. Jelin içerisinde oluşturulması planlanan kalıp Şekil 6.1’de şematik olarak gösterilmiştir. Piranın molekülünün çevre grubu olan SO_3^- iyonları ile MAPTAC molekülünün çevre grubu olan N^+ iyonları kompleks oluşumu esnasında birbirleri ile elektrostatik olarak etkileşir ve 3 tane MAPTAC molekülü piranın molekülünün 3 ucuna elektrostatik çekim ile tutunur. MAPTAC moleküllerinin NIPA jeline kimyasal olarak bağlandıkları daha önceki çalışmalardan bilinmektedir. Jelleşme öncesinde hazırlanan bu kompleks yapı jelleşme çözeltisine eklendiğinde jelleşme sırasında MAPTAC molekülleri polimer zincirlerine kimyasal olarak bağlanacaktır ve ortalarında piranın molekülleri kalacaktır.



Şekil 6.1: Piraşin ve MAPTAC molekülü arasında oluşan kompleksin jel içerisindeki yerleşiminin şematik olarak gösterimi.

Hafızalanmış jeller hazırlanmadan önce Çizelge 6.1’de verilen miktarlarda piraşin ve MAPTAC ayrı bir kaptaki iyice karıştırılıp kompleks oluşumu için beklemeye bırakılmıştır. Bu işlemden sonra gereği kadar NIPA ve BIS, DMSO içinde çözülüp içinden 20 dakika kadar azot gazı geçirilmiştir. Bu çözeltilere daha önce hazırlanan piraşin ve MAPTAC kompleks çözeltisi ile AIBN’de ilave edildikten sonra tüplere konulmuş ve tüpler vakumlanıp teflon kapak ile sıkıca kapatılarak 60°C’de reaksiyon başlatılmıştır. Reaksiyon 24 saat devam ettirilmiştir. Literatürde daha önceden yapılmış çalışmalarda [62, 137] sentez mikro tüpler içinde gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada bu sentez havuzlarından farklı havuzlarda sentez işlemi gerçekleştirilmiştir, hazırlanan çözelti 0.8mm çapında cam tüplere konularak örnekler bu tüplerde

sentezlenmiştir. Bu yöntem elektriksel ölçümlerde düzgün şekilli örnekler kullanmak gerektiği için tercih edilmiştir. Mikro pipetlerde sentezlenen örnekler ile elektriksel ölçümleri yapmak oldukça zordur, geometri farkı etkili olacağı için sonuçlar arasında karşılaştırma yapmak mümkün olmayacaktır. Önceki çalışmalarda daha çok difüzyon süreçleri çalışıldığı için mikro pipetlerde sentezleme işlemi çalışmanın amacına daha uygundur. Bu çalışmada ise difüzyon deneyleri yapılmayacağı için normal tüplerde aynı yöntemle sentezleme işlemini gerçekleştirmek, yapılacak deneylerin amacı için daha uygun bulunmuştur.

Çizelge 6.1: Hafızalandırma etkisini ölçmek için sentezlenen jellerde kullanılan malzemeler ve miktarları.

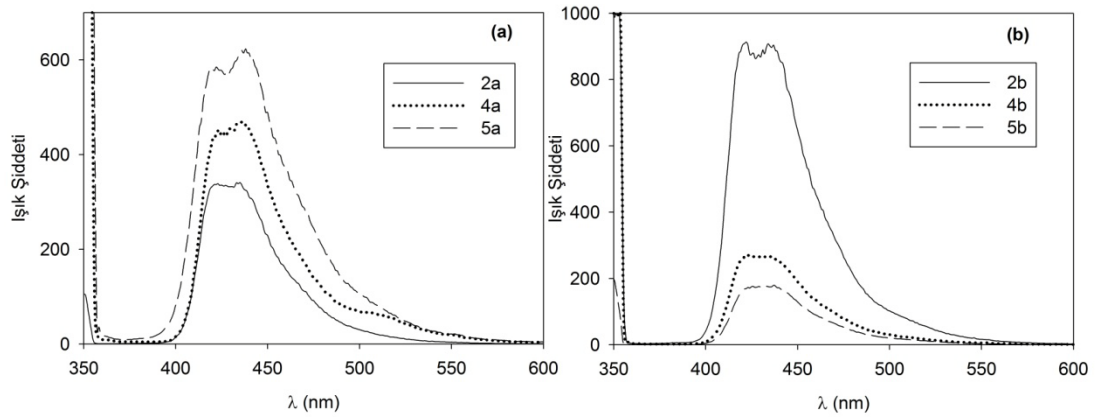
Jel No	Monomer		Pirinin		MAPTAC		BIS		AIBN	
	(mol/l)	mg	(mmol/l)	mg	(mmol/l)	μ l	(mmol/l)	mg	(mmol/l)	mg
1	1a	6	679	-	-	-	20	3.1	10	1.7
	1b	6	679	-	-	-	100	15.5	10	1.7
2	2a	6	679	10	5.2	-	20	3.1	10	1.7
	2b	6	679	10	5.2	-	100	15.5	10	1.7
3	3a	6	679	-	-	30	20	3.1	10	1.7
	3b	6	679	-	-	30	100	15.5	10	1.7
4	4a	6	679	10	5.2	30	20	3.1	10	1.7
	4b	6	679	10	5.2	30	100	15.5	10	1.7
5	5a	6	679	10	5.2	30	20	3.1	10	1.7
	5b	6	679	10	5.2	30	100	15.5	10	1.7

Çizelge 6.1’de verildiği gibi hazırlanan örnekler jelleşme tamamlandıktan sonra bir kısmı yıkanmadan 40°C’lik fırında kurutulmuş ve elektriksel ölçümler için yüzeyleri zımparalanarak pürüzsüz hale getirilmiştir. Diğer kısımları ise üçe ayrılmış ve saf suda, asidik çözeltide (pH=1) ve bazik çözeltide (pH=11) 15 gün süre ile her gün yıkama suları değiştirilerek yıkanmıştır. Bu aşamaların her birinde örneklerin ve yıkama sularının floresans spektrumları alınmıştır. Yıkama işlemi tamamlandıktan sonra bu jellerde diğerleri gibi kurutulmuş ve elektriksel ölçümler için hazırlanmıştır.

İlerleyen bölümlerde bu jellere ait spektroskopik ve elektriksel ölçüm sonuçları verilecektir.

6.2 Hazırlanan Jellerin Spektroskopik Ölçüm Sonuçları ve Tartışmalar

Şekil 6.2 de kimyasal reaksiyon başlatılmadan önce Çizelge 6.1'deki miktarlarla hazırlanan jelleşme öncesi çözeltilerden alınan floresans spektrumları görülmektedir. 1 ve 3 numaralı örneklerde floresans spektrumu veren bir molekül olmadığı için bu örneklerin spektrumları alınmamıştır. Bu örneklerin özellikleri elektriksel ölçümler ile incelenecektir.

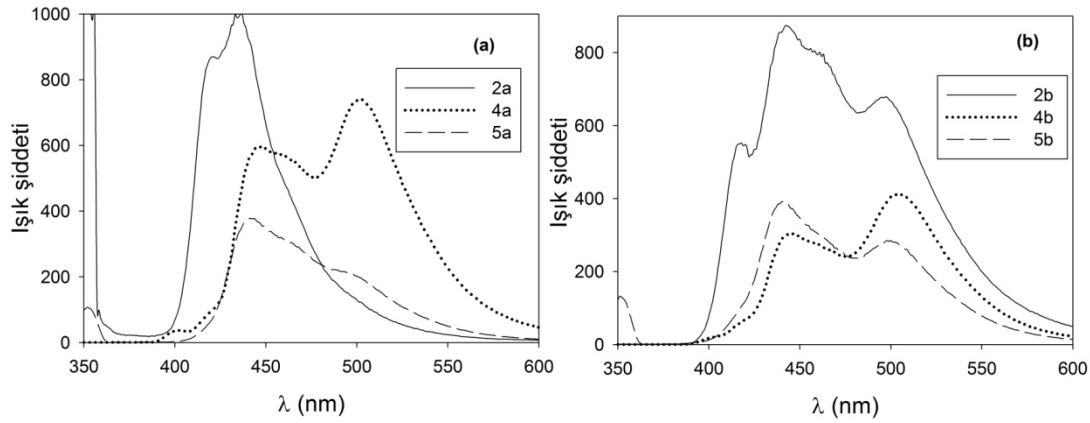


Şekil 6.2: (a) Düşük çapraz bağlayıcı konsantrasyonlu, (b) yüksek çapraz bağlayıcı konsantrasyonlu örnekler için jelleşme öncesi çözeltilerden alınan floresans spektrumları.

Yukarıdaki grafiklerden tümünde Şekil 2.7 deki gibi sadece piraninin DMSO içerisinde çözündüğü zaman verdiği ~420 nm civarındaki piki görülmektedir. Piranin molekülünün DMSO içerisinde asidik ortamdaki gibi davrandığı daha önce tartışılmıştı. Bu çözeltilerde DMSO içinde hazırlandığı için sonuçlar beklendiği gibidir.

Piranin katkılı örneklerden jelleşme sonrası alınan spektrumlar Şekil 6.3'de verilmiştir. Sadece piranin katkılı olan 2 numaralı örnekler baktığımızda, düşük çapraz bağlayıcı konsantrasyonu olan (2a) örnekte jelleşme öncesi (bkz. Şekil 6.2.a) ve sonrasında spektrumda değişiklik gözlenmemektedir. Yüksek çapraz bağlayıcı konsantrasyonu olan (2b) örnekte ise (~425nm dalgaboyu civarındaki pike ek olarak) ~460nm ve ~500nm dalgaboyunda iki pik ortaya çıkmıştır, bunlardan 460nm civarındaki pik eksimer piki ve 500nm civarındaki pik ise serbest piraninlerin pH 3'ün üzerindeki ortamlarda gösterdiği emisyon piki olarak bilinmektedir. Piranin ve

MAPTAC moleküllerinin rastgele olduğu 4 numaralı örneklerin jelleşme öncesi (Şekil 6.2) ve jelleşme sonrası (Şekil 6.3) spektrumları karşılaştırıldığında pikler yüksek dalga boyuna doğru kaymıştır. 500nm dalga boyu civarındaki pik bu iki örnekte de jelleşme öncesi yokken jelleşmeden sonra gözükmeye başlamıştır. Bu durum piranin molekülünün jelleşmeden sonra artık DMSO içinde davrandığı gibi davranmamasından kaynaklanmaktadır. Jel içinde belli bir düzen içine girmiş piranin molekülleri hidrojenlerini atabilmişlerdir ve bu pik görülmeye başlamıştır. Ayrıca spektrumda bu piklere ek olarak eksimer pikleri de gözükmeye başlamıştır. Jelleşme öncesi moleküller daha serbest halde oldukları için eksimer piki gözlenmemektedir. Fakat jelleşme sonrası daha kısıtlı bir ortamda bulundukları için ve ortamdaki piranin konsantrasyonu çok fazla olduğundan dolayı eksimer pikleri görülmeye başlamıştır. 410nm civarındaki pikin 440nm dalga boyuna doğru kayması piranin molekülündeki SO_3^- gruplarının polimer zincirleri ile etkileşiyor olmasından da kaynaklanmaktadır.[70]

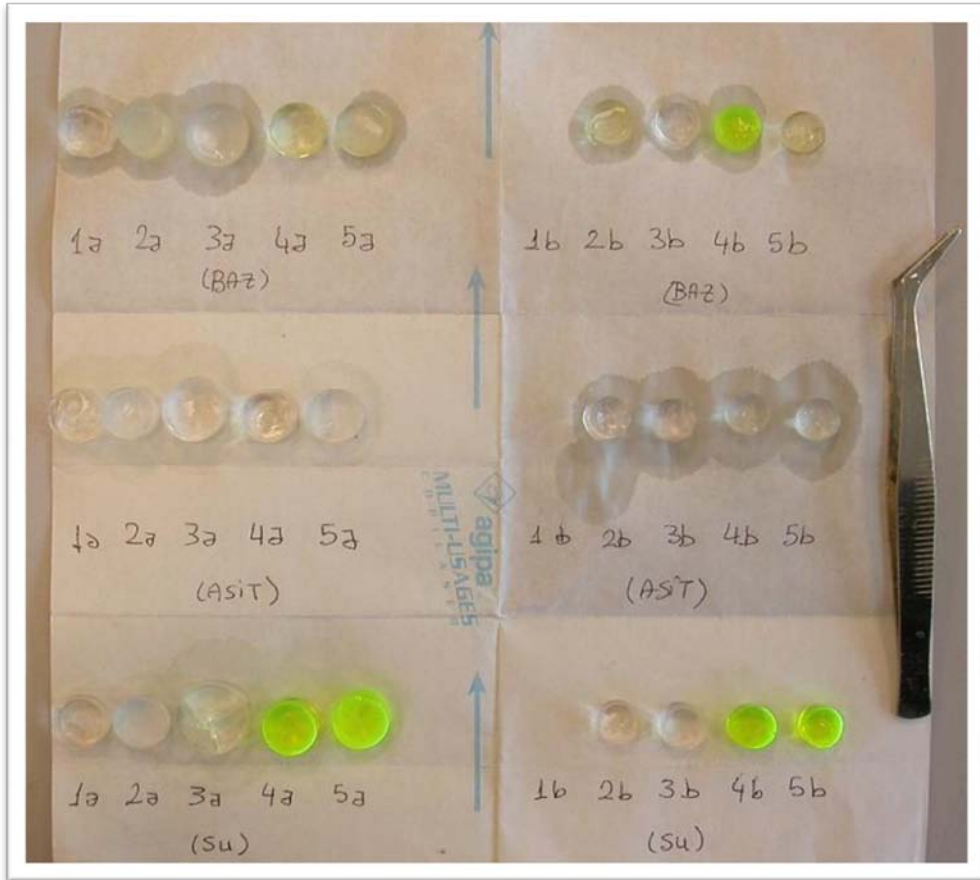


Şekil 6.3: (a) Düşük çapraz bağlayıcı konsantrasyonlu, (b) yüksek çapraz bağlayıcı konsantrasyonlu jeller için jelleşme sonrası örnekten alınan floresans spektrumları.

Piranin ve MAPTAC molekülünün önceden kompleks haline getirilerek daha sonra reaksiyona katılması yolu ile hazırlanan 5 numaralı hafızalandırılmış örneklerde de pikler yüksek dalgaboyuna doğru kayma göstermiştir. Burada ilgi çeken nokta rastgele hazırlanmış (4 numaralı) örnekler ile hafızalandırılmış (5 numaralı) örneklerin piklerini karşılaştırdığımızda, hafızalandırılmış örneklerde yüksek dalgaboyundaki (~520nm) pikin şiddetinin düşük dalgaboyundaki (~445nm) pikin şiddetinden daha küçük olduğu görülmektedir. Demek ki hafızalandırma işlemi sırasında piranin ile MAPTAC molekülleri arasındaki etkileşmeler sonucu daha fazla

sayıda kompleks halindeki piranin molekülü polimer zincirleri ile bağ kurabilmekte ve bu nedenle serbest piranin pikleri daha düşük şiddette olmaktadır.

Bu jellerin yıkandıktan sonraki fotoğrafları Şekil 6.4’de gözükmemektedir. Asidik çözelti ile yıkama sonucunda tüm jellerdeki piraninin verdiği renk tamamen kaybolmuştur, yani asidik çözelti ile yıkama jeldeki piraninlerin çoğunu hafızalandırma etkisini gözetmeksizin jelin dışına çıkarmaktadır. Bazik çözelti ile yıkanan örneklerde hafızalandırma işleminin etkisi daha etkin olarak görülmektedir. Yüksek konsantrasyonlu çapraz bağlayıcı molekülü içeren örneklerde hafızalandırmanın etkisi daha net ortaya çıkmıştır. 4b ve 5b örneklerini karşılaştırdığımızda hafızalı olan 5b örneğinde bazik çözelti ile yıkama sonucunda daha fazla piranin molekülü jelin dışına atılmıştır. Fotoğraflara bakılırsa 4b örneğinin daha sarı renkte olduğu bunu kanıtlamaktadır. Bu etki az da olsa düşük çapraz bağlayıcı konsantrasyonu içeren örneklerde de (4a, 5a) görülmektedir. Örnekler saf su ile yıkandıkları zaman ise fotoğraflardan görüldüğü kadarıyla aralarında bir farklılık gözükmemektedir.



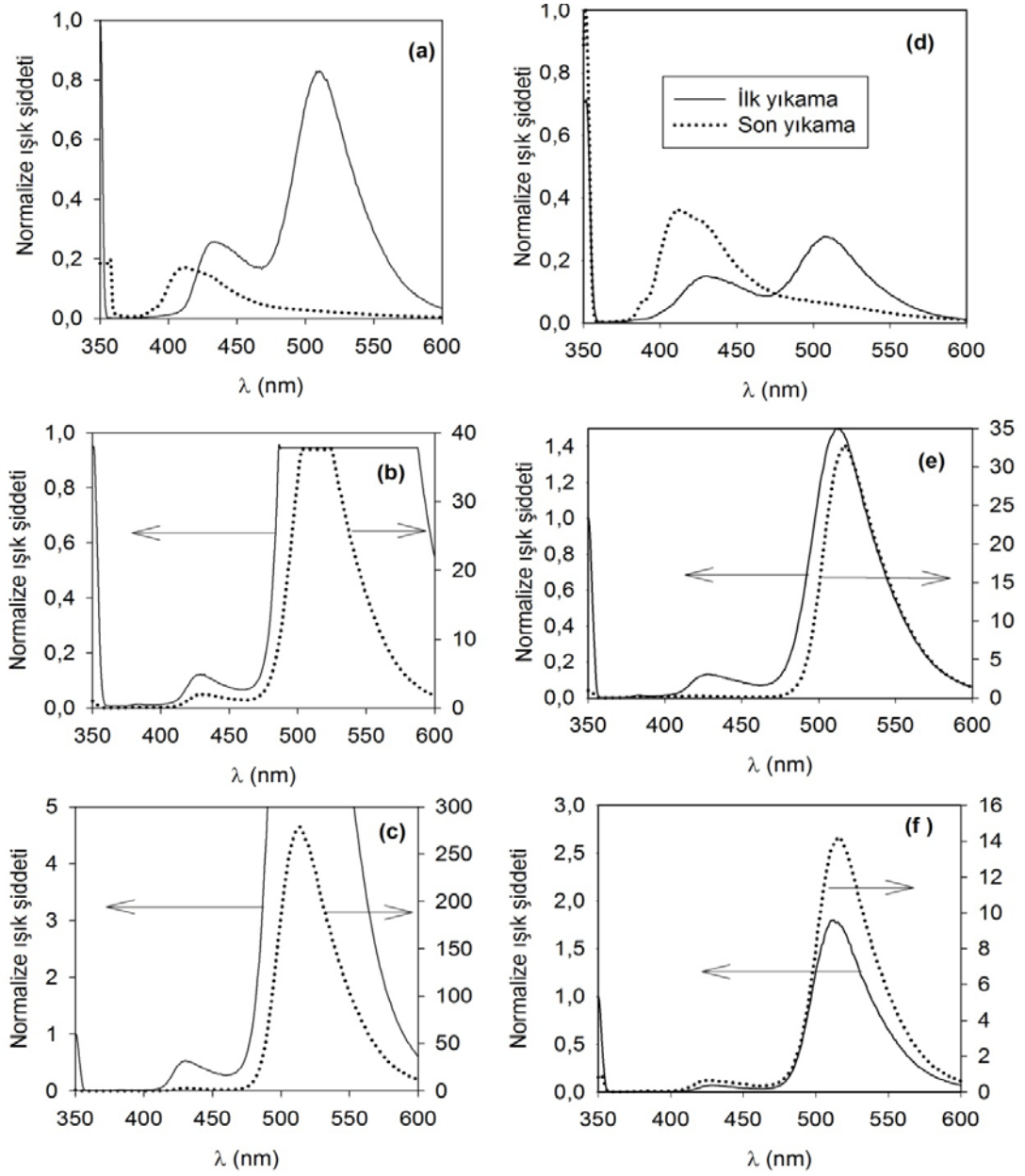
Şekil 6.4: Hafızalı ve hafızasız jellerin, suda, asidik çözeltide ve bazik çözeltide yıkandıktan sonraki fotoğrafları.

Hazırlanan jellerin su ile yıkandıktan sonra alınan floresans spektrumları Şekil 6.5'te verilmiştir. Yıkamanın etkisini açıkça görebilmek için ilk yıkama sonrası ve son yıkama sonrasında alınan spektrumlar aynı grafikte gösterilmiştir. Karşılaştırma yapılabilmesi için bütün spektrumlar gelen ışığın (uyarma ışığı, 350nm dalga boylu ışık) şiddetine göre normalize edilmiştir. Bundan sonraki normalize edilmiş ışık şiddetlerinin verildiği grafiklerde de aynı prosedür uygulanarak spektrumlar gelen ışığın şiddeti birbirine aynı olacak şekilde normalize edilmiştir. Grafiklerdeki oklar o spektruma ait olan y eksenini göstermektedir.

İlk yıkama ve son yıkama sonrasındaki pik şiddetleri kıyaslandığında tüm örneklerde jellerin içindeki serbest piranin piklerinin şiddeti azalmıştır. Fakat jellerin içindeki tüm serbest piraninler son yıkama sonrasında da tam olarak atılmamıştır. Sadece piraninlerin olduğu 2 numaralı örnekte (Şekil 6.5.a ve Şekil 6.5.d) serbest piraninlere ait olduğunu bildiğimiz 500 nm dalga boyunun üstündeki pikler son yıkama sonrasında azalmıştır. Bu jelin içindeki serbest piraninlerin yıkama işlemi ile jelin dışına atıldığını, 410nm deki pikin yıkama sonrası hala gözükmesi ise polimer zincirlerine bağlı piraninlerin jelde kaldığını göstermektedir.

Piranin ve MAPTAC'ın birlikte katıldığı rastgele hazırlanmış jelde de su ile yıkama sonrası tüm serbest piraninler jelden tam olarak atılamamıştır (Şekil 6.5.b ve Şekil 6.5.e). MAPTAC'sız jelde serbest piraninlerin atılmış olmasına rağmen bu jelde atılamıyor olması piranin ve MAPTAC molekülünün aynı anda jelleşme öncesi çözeltide bulunuyor olmasından kaynaklanmaktadır. Bu durumda bazı piranin molekülleri jele kimyasal olarak bağlanmamış olsa da, fiziksel bazı etkiler sayesinde yıkama ile atılamamaktadır. Bu MAPTAC molekülü ile piranin molekülünün çevre gruplarının birbirini elektrostatik olarak çekmesinden kaynaklanmaktadır. Aralarındaki elektrostatik çekim kuvveti oldukça fazla olduğu için, su ile yıkama sonucu serbest piraninle jelin dışına çıkamamıştır.

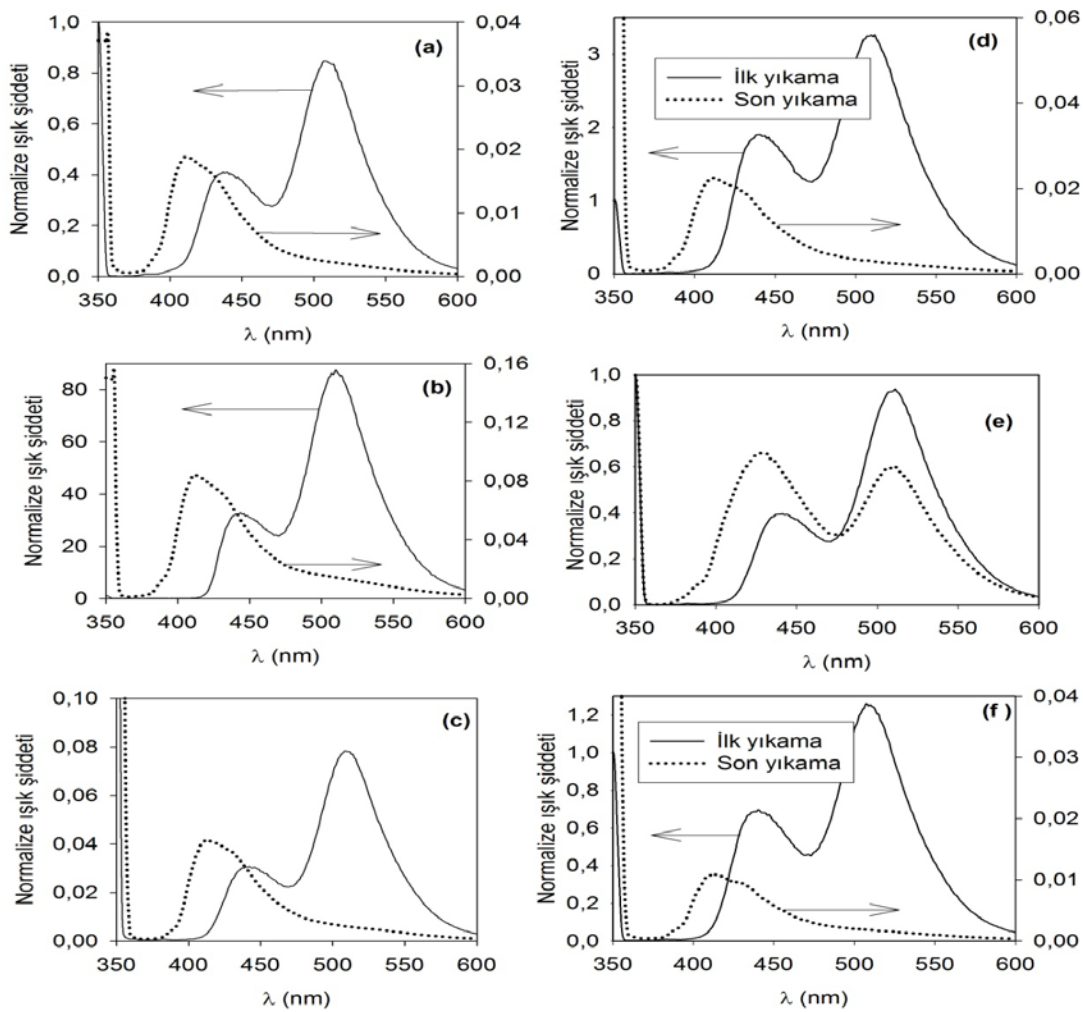
Hafızalandırılmış olarak hazırlanan örneklerde ise (Şekil 6.5.c ve Şekil 6.5.f) rastgele hazırlanmışlar ile aynı sonuçlar gözükmektedir. Bu örneklerde de, 5a ve 5b, serbest piraninlere ait olan 530nm civarındaki pik su ile yıkama sonrasında sistemde yok olmamıştır. Hafızalandırma etkisini spektroskopik olarak ortaya çıkarmak için jelleşmeden sonra örnekleri saf su ile yıkamak etkin bir sonuç vermemektedir. Ayrıca çapraz bağlayıcı konsantrasyonu farklı olan örneklerde de su ile yıkama sonucunda belirgin bir fark ortaya çıkmamıştır.



Şekil 6.5: Saf su ile ilk yıkama ve son yıkama sonrası (a) 2a (b) 4a ve (c) 5a jelleri ve (d) 2b (e) 4b ve (f) 5b jellerinden alınan floresans spektrumları.

Asidik çözelti ile yıkanan örneklerin ilk yıkama ve son yıkama sonrasında tüm jellerde serbest piraninler jelin dışına atılmıştır (Şekil 6.6). Bu sonuç Şekil 6.4’de görünen fotoğraf ile de tutarlıdır. 500nm dalga boyunun üzerindeki pikin son yıkamadan sonra azalıyor olmasının nedeni serbest piraninlerin jelin dışına atılmasından kaynaklanmaktadır. Rastgele jelin yüksek çapraz bağlayıcı konsantrasyonunda, 4b, asit ile yıkama sonunda diğerlerine oranda daha çok serbest piraninin kaldığı görülmektedir (Şekil 6.6.e). Bu piranin ve MAPTAC moleküllerinin daha önce de anlatıldığı gibi birbirleri ile elektrostatik olarak etkileşiyor olmasından ve yapının düşük çapraz bağlayıcı molekül içeren yapıya göre daha sıkı olmasından

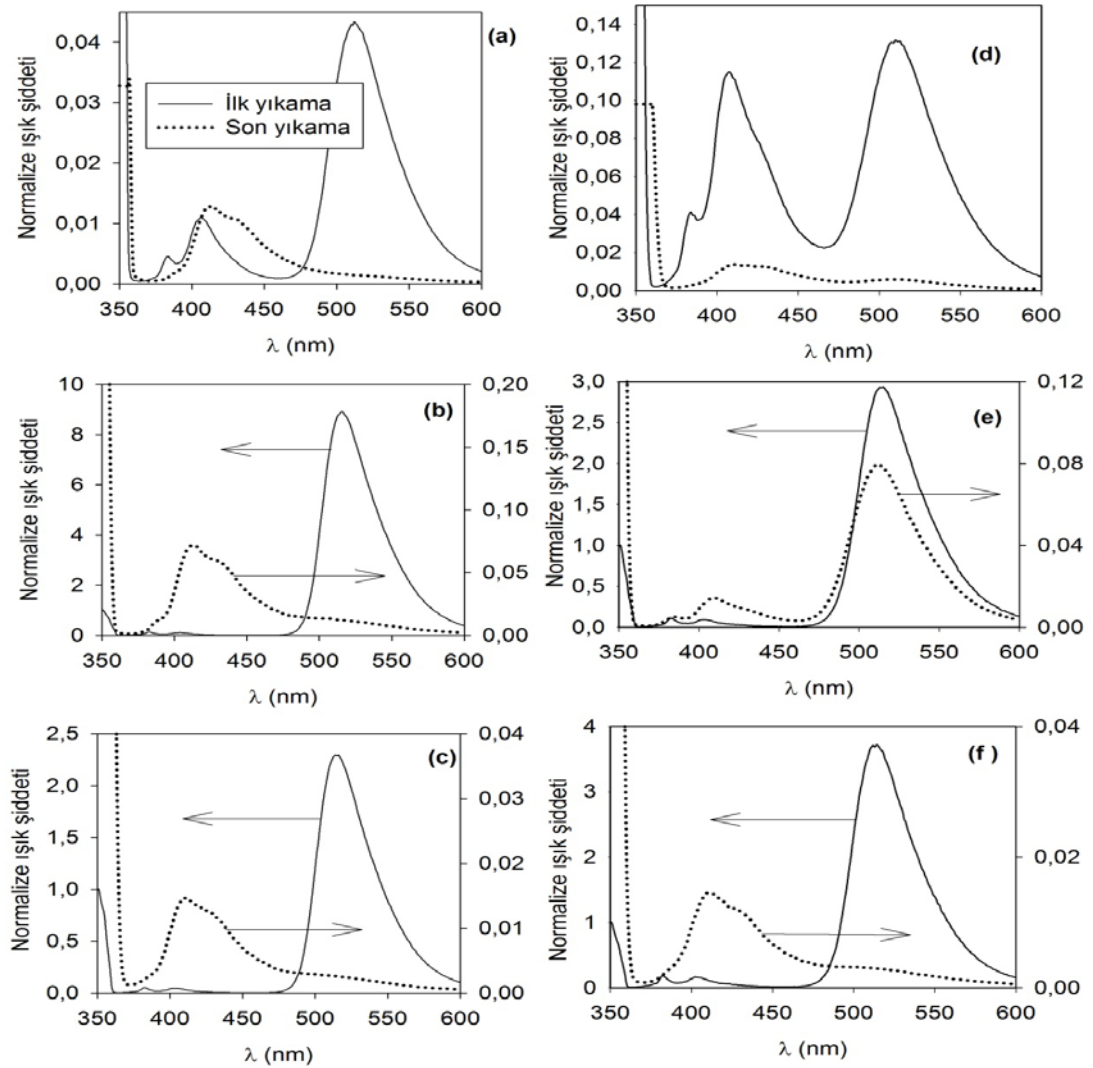
kaynaklanmaktadır. Hafızalı jelde ise, 5a ve 5b, asidik çözelti ile yıkama sonrasında sistemde serbest piranin kalmamıştır (Şekil 6.6.f) hatta bağlı piraninlerin piki bile oldukça fazla azalmıştır. 4b ile 5b yi kıyaslırsak (Şekil 6.6.e ve Şekil 6.6.f) rastgele jelde asidik çözelti ile yıkama sonucunda tüm serbest piraninler atılmazken, hafızalı jelde atılmıştır. Kompleks oluşumu esnasında piranin molekülleri ile MAPTAC molekülleri birbirlerine tutundukları için hafızalandırılmış jelde jelleşme sırasında piranin molekülleri jele diğerinden daha az oranda bağlanabilmiştir. Bu yüzden asidik çözelti ile yıkama sonucunda hafızalı jelde piranin molekülleri jelin dışına daha kolay atılmıştır.



Şekil 6.6: Asidik çözelti ile yıkanan (a) 2a (b) 4a ve (c) 5a örnekleri ve (d) 2b (e) 4b ve (f) 5b örneklerinden alınan ilk yıkama ve son yıkama sonrası için floresans spektrumları.

Rastgele hazırlanmış yüksek çapraz bağlayıcı konsantrasyonu olan, 4b, örneği dışında bazik çözelti ile yıkanan tüm örneklerde serbest piraninler yıkama işlemi sonrasında jelin dışına çıkmıştır (Şekil 6.7). Rastgele hazırlanmış yüksek çapraz

bağlayıcı konsantrasyonu olan, 4b, örnekte ise serbest piraninler yıkama sonrasında jelden atılamamıştır (Şekil 6.7.e). Şekil 6.4 deki fotoğraf ve asidik çözelti ile yıkama sonuçları da göz önüne alındığında bu beklenen bir sonuçtur. Yüksek çapraz bağlayıcı konsantrasyonu içeren örnekte bu sonuç daha açık görüldüğü için, hafızalandırma işleminin yüksek çapraz bağlayıcı konsantrasyonunda daha etkili çalıştığı söylenebilir. Düşük çapraz bağlayıcı içeren örnek daha serbest yapıya sahiptir ve jelleşme esnasında daha önceden oluşturulan kompleks bileşik bozulup sistemde aynı şekilde yer alamaz, yüksek çapraz bağlayıcı içeren örnekte ise sistem daha sıkıdır ve daha önce oluşan kompleks bileşik daha zor bozulur ve sisteme istenilen şekilde dahil olma olasılığı daha yüksektir. Hafızalandırma işlemi yüksek çapraz bağlayıcı konsantrasyonu içeren örneklerde daha etkin çalışmaktadır.



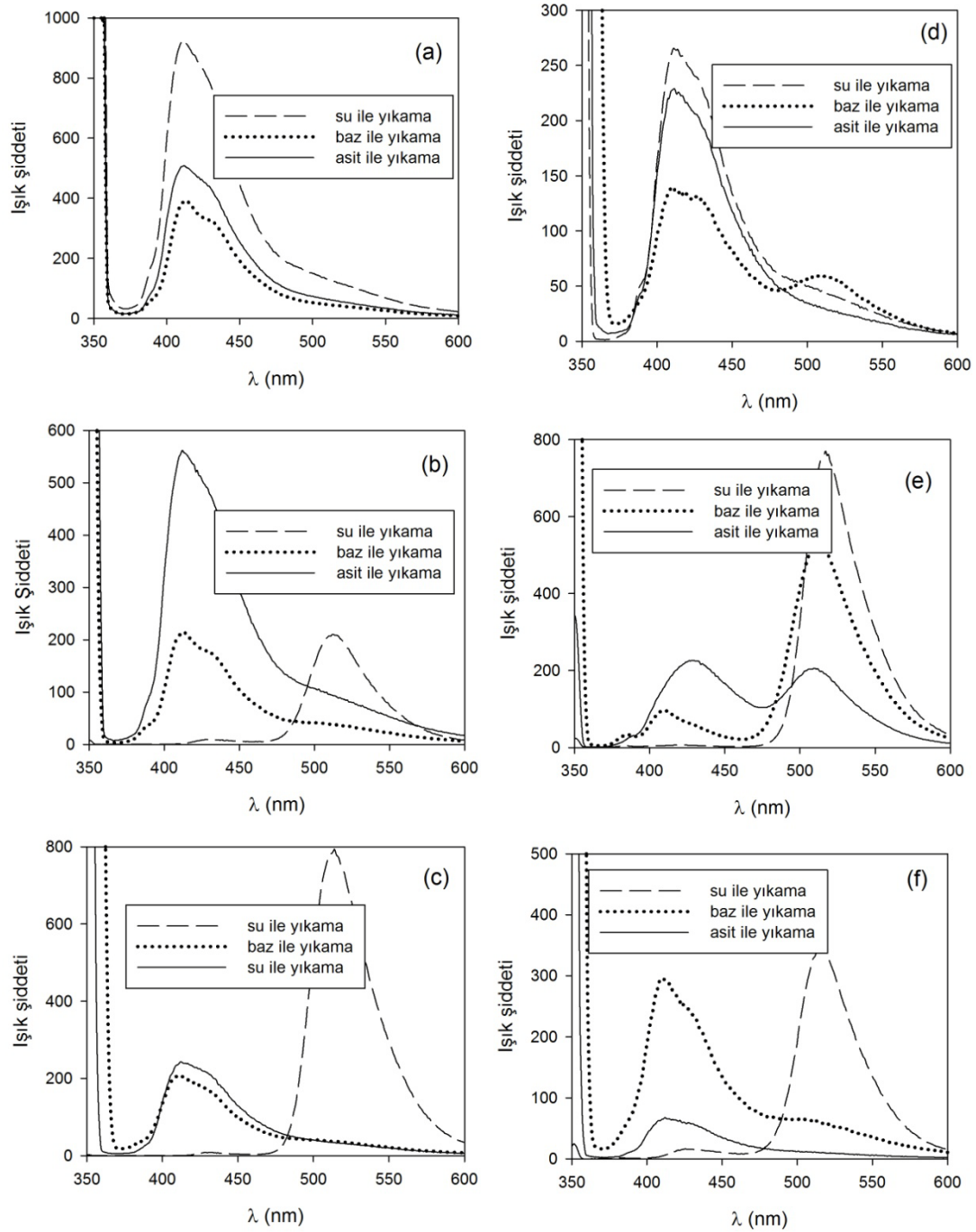
Şekil 6.7: Bazik çözelti ile yıkanan (a) 2a (b) 4a ve (c) 5a örnekleri ve (d) 2b (e) 4b ve (f) 5b örneklerinden alınan ilk yıkama ve son yıkama sonrası için floresans spektrumları.

Saf su, asidik çözelti ve bazik çözelti ile yıkamanın etkilerini daha net karşılaştırabilmek için tüm örneklerin son yıkamadan sonraki floresans spektrumları Şekil 6.8’de bir arada verilmiştir. Sadece piraninle hazırlanan örneklerde (Şekil 6.8.a ve Şekil 6.8.d) tüm yıkamalarda serbest piraninler jelin dışına çıkmaktadır. Sadece yüksek çapraz bağlayıcı konsantrasyonu olan örnekte, bazik çözelti ile yapılan yıkama sonucunda (Şekil 6.8.d) sistemde hala bir miktar serbest piraninin kaldığı görülmektedir.

Rastgele hazırlanmış yüksek çapraz bağlayıcı konsantrasyonlu jelde ise tüm yıkamaların sonucunda sistemde serbest piraninler hala atılamamıştır (Şekil 6.8.e). Düşük çapraz bağlayıcı konsantrasyonu içeren jelde ise (Şekil 6.8.b) asidik çözelti ve bazik çözelti ile yıkamada serbest piraninler jelden atılmış olmasına rağmen su ile yıkanan örnekte jelin içinde hala serbest piraninler kalmıştır (~520nm dalga boyu civarındaki pik bunu göstermektedir).

Hafızalandırılarak hazırlanan yüksek konsantrasyonlu jellerde ise (Şekil 6.8.f) asidik çözelti ve bazik çözelti ile yıkamada serbest piraninler jelin dışına atılmıştır. Bazik çözelti ile yıkanan 4b (Şekil 6.8.e) ve 5b (Şekil 6.8.f) örneklerinin spektrumları karşılaştırıldığında hafızalandırma işleminin etkin olarak çalıştığı görülmektedir. Rastgele hazırlanmış yüksek çapraz bağlayıcı içeren jelde (4b, Şekil 6.8.e) su, asidik çözelti ve bazik çözelti ile yapılan yıkamaların hepsinde örnekte hala serbest piraninler kalırken, hafızalandırılarak hazırlanan yüksek çapraz bağlayıcı içeren jelde (5b, Şekil 6.8.f) asidik çözelti ile ve bazik çözelti ile yıkanan örnekte serbest piraninler örneğin dışına atılmıştır.

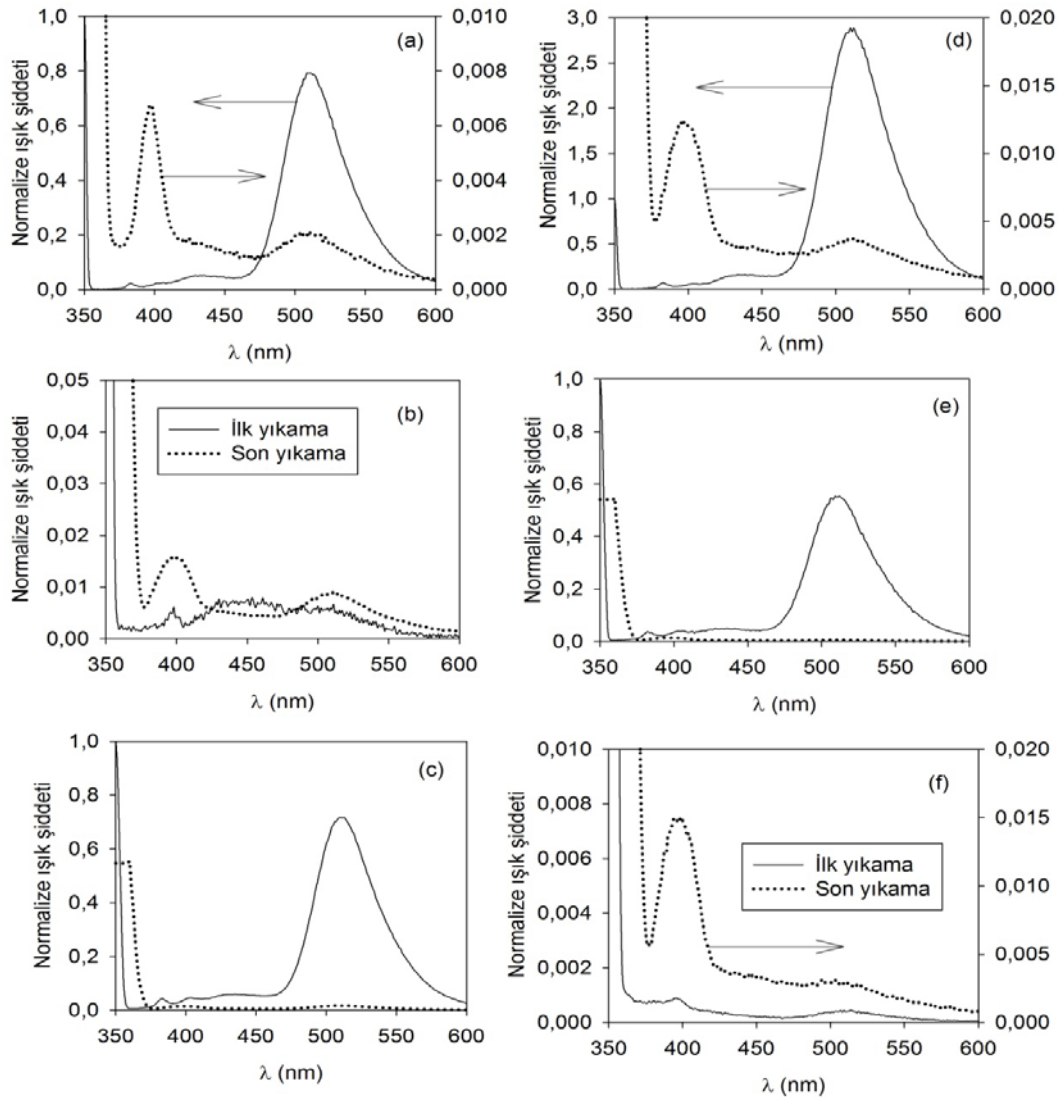
Düşük konsantrasyonlu çapraz bağlayıcı molekülü içeren örneklerin spektrumları karşılaştırıldığında (Şekil 6.8.b ve Şekil 6.8.c) kayda değer bir farklılık görülmemektedir. Bu da jelleşme öncesi oluşan kompleksin düşük konsantrasyonlu çapraz bağlayıcı molekül içeren örneklerde yaşayamadığını ve moleküllerin sanki rastgele hazırlanmış jeldeki gibi sisteme katıldıklarını göstermektedir. Jelleşme öncesinde hazırlanan kompleks bileşik yüksek çapraz bağlayıcı konsantrasyonu içeren jel daha sıkı bir yapıya sahip olduğu için birbirinden ayrılarak bozunmamış olabilir. Bu da bu tip jellerde hafızalandırma işlemi yapmak için yüksek çapraz bağlayıcı konsantrasyonunun jelleşme öncesi hazırlanan kompleksin bozunmaması için daha uygun olduğunu göstermektedir.



Şekil 6.8: Son yıkama sonrası (a) 2a, (b) 4a, (c) 5a, (d) 2b, (e) 4b ve (f) 5b jelleri için floresans spektrumları.

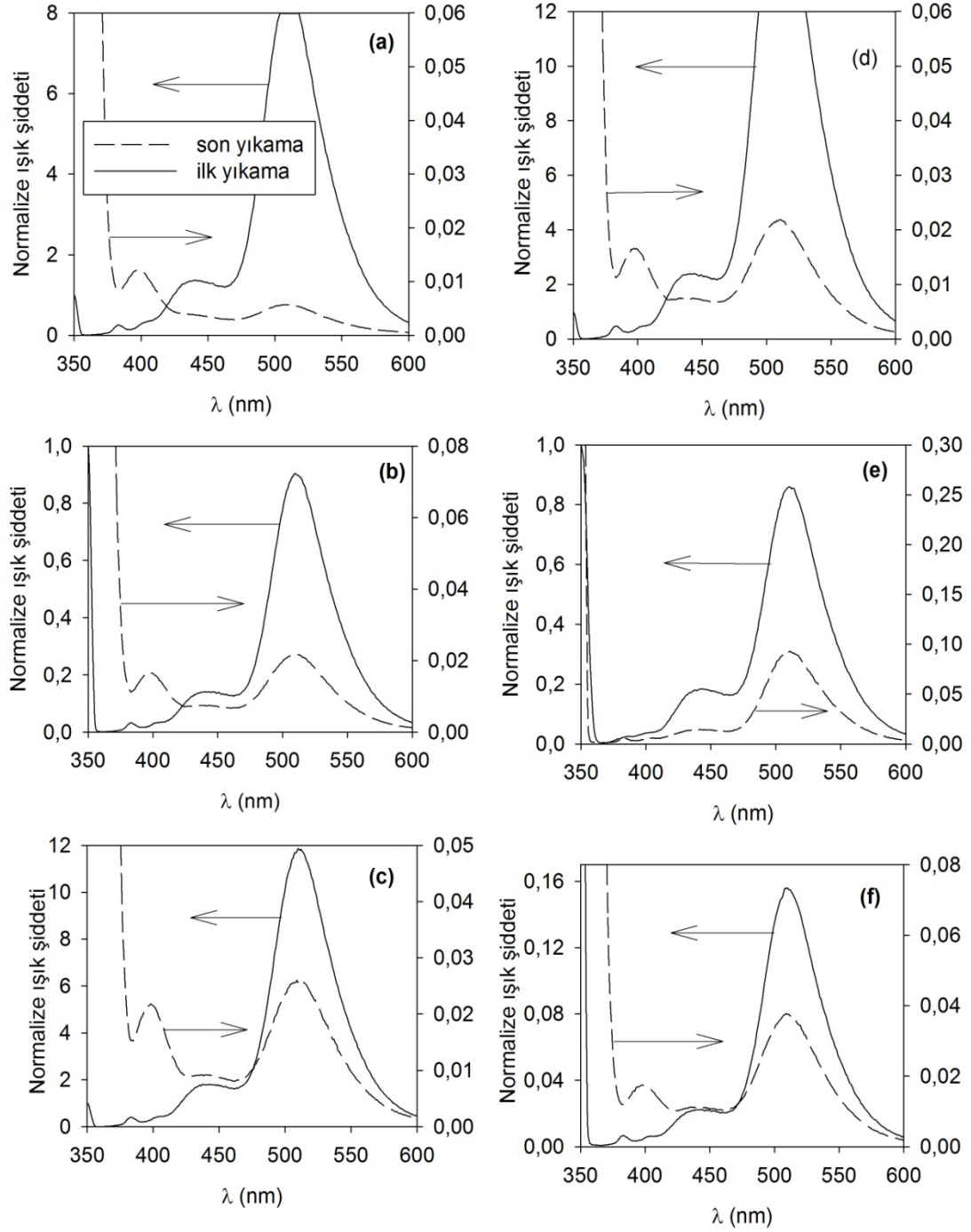
Jellerden alınan floresans spektrumu dışında, yıkama süreçleri boyunca jellerin dışına atılan moleküller hakkında bilgi sahibi olmak için yıkama sularının da floresans spektrumları da alınmıştır. Saf su ile yapılan yıkama sonucunda sudan alınan spektrumlar Şekil 6.9’da görülmektedir. İlk yıkamada sadece piranin katkılılandırılarak hazırlanan örneklerde yıkama suyuna serbest piraninlerin fazlaca çıktığı ve son yıkamada daha fazla serbest piraninin çıkmadığı görülmektedir (Şekil

6.9.a, Şekil 6.9.d). Diğer örneklerde de benzer sonuçlar gözükmemektedir. Burada dikkati çeken nokta yüksek konsantrasyonda çapraz bağlayıcı içeren rastgele hazırlanmış jel (Şekil 6.9.e) ile hafızalandırılmış jelin (Şekil 6.9.f) yıkama sularının spektrumları karşılaştırıldığında rastgele hazırlanan jelde başlangıçta serbest piraninler fazlaca çıkarken hafızalandırılmış jelde daha az çıkmaktadır. Jellerden alınan spektrumlar hatırlanırsa (Şekil 6.5) son yıkamadan sonra bile serbest piraninlere ait pik her iki jelde de sistemde hala kalmakta idi. Yıkama sularında da son yıkama sonrasında serbest piraninlere ait bu pikin gözükmemesi saf su ile yıkamanın örneklerin içinde kalan serbest piraninlerin daha fazla jel dışına atılamadığını göstermektedir.



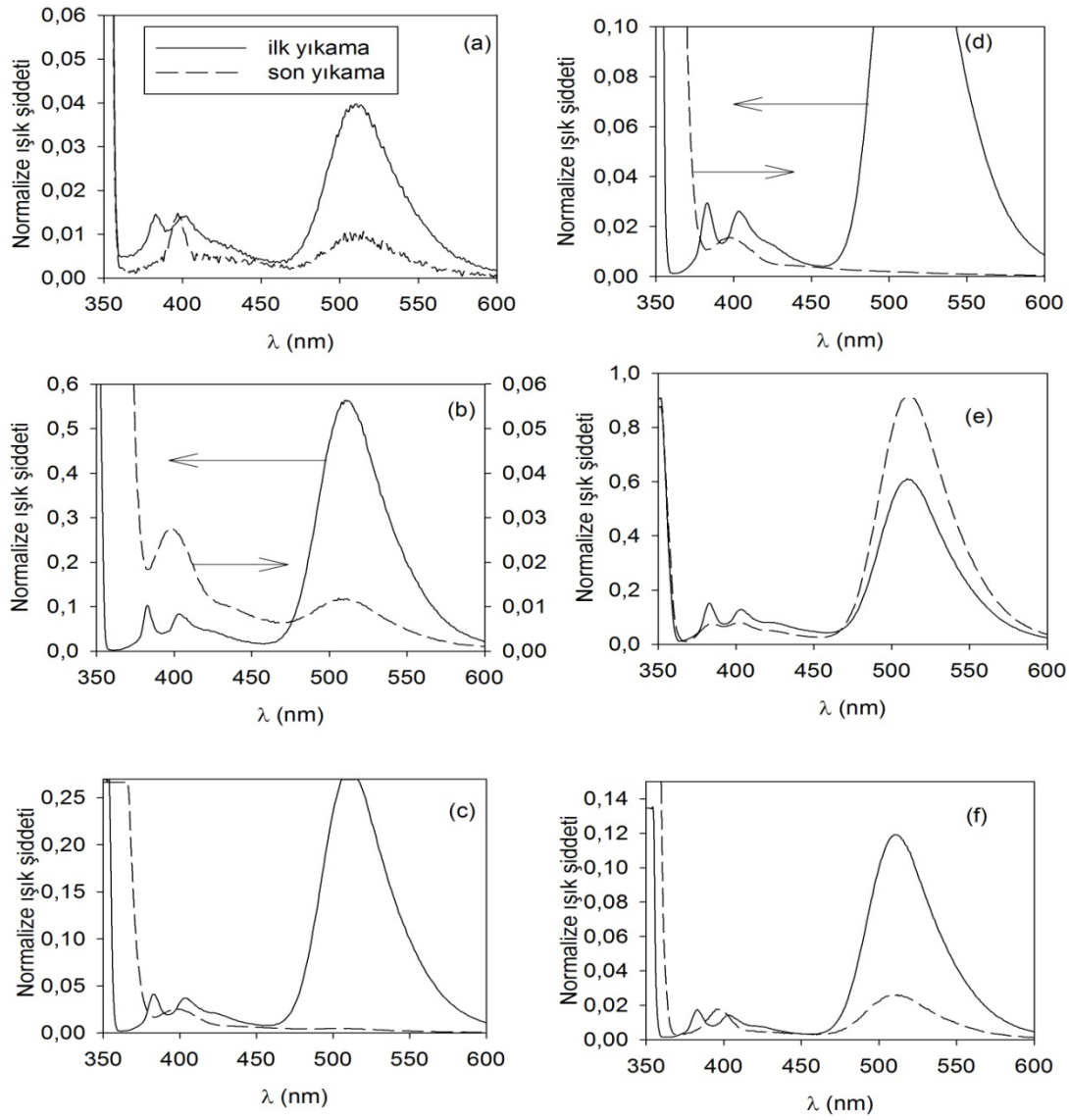
Şekil 6.9: Saf su ile ilk yıkama ve son yıkama sonrası (a) 2a, (b) 4a, (c) 5a, (d) 2b, (e) 4b ve (f) 5b jelleri için yıkama sularından alınan floresans spektrumları.

Asidik çözelti ile yıkama sonucu yıkama sularından alınan floresans spektrumları Şekil 6.10'da verilmiştir. Bu spektrumlardan da görüldüğü gibi asit ile yıkama sonucu tüm örneklerin yıkama suyuna oldukça fazla serbest piranin çıkmıştır. Bu sonuç önceki değerlendirmeler ile de uyumludur. 440nm dalga boyu civarında görülen pik piranin molekülünün asidik ortamda iken verdiği piktir (bkz. Şekil 2.8).



Şekil 6.10: Asidik çözelti ile ilk yıkama ve son yıkama sonrası (a) 2a, (b) 4a, (c) 5a, (d) 2b, (e) 4b ve (f) 5b jelleri için yıkama sularından alınan floresans spektrumları.

Bazik çözelti ile yıkamadan sonra yıkama sularından alınan floresanas spektrumları Şekil 6.11’de verilmiştir. Yüksek konsantrasyonda çapraz bağlayıcı molekülü içeren rastgele hazırlanmış jel, 4b, haricinde (Şekil 6.11.e) tüm örneklerde serbest piraninlere ait olan pikler son yıkamada yok oldu denilebilecek düzeyde azalmıştır. O örnekte ise son yıkamada hala yıkama suyuna serbest piraninler çıkmaktadır. Bu sonuç önceki tartışmalarla da uyumludur. Rastgele hazırlanmış bu örnek ile hafızalandırılmış örneğin spektrumları karşılaştırıldığında (Şekil 6.11.e ve Şekil 6.11.f) hafızalandırılmış jelde bazik çözelti ile yıkamanın piraninleri daha kolay jel dışına çıkardığı diğerinde ise bu sürecin uzadığı görülmektedir. Bunun nedeni daha önceden yorumlandığı gibi hafızalandırma etkisinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 6.11: Bazik çözelti ile ilk yıkama ve son yıkama sonrası (a) 2a, (b) 4a, (c) 5a, (d) 2b, (e) 4b ve (f) 5b jelleri için yıkama sularından alınan floresans spektrumları.

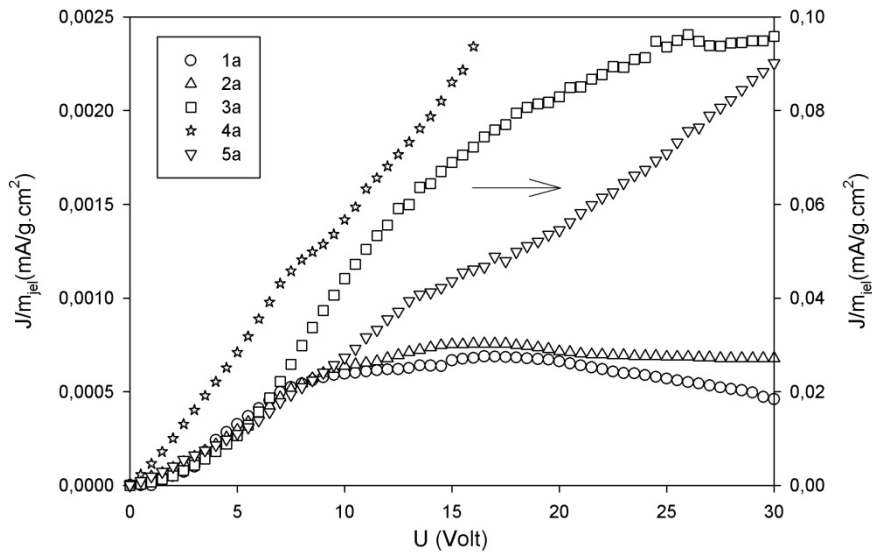
Genel olarak tüm spektroskopik ölçüm sonuçları özetlenirse özellikle 4b ve 5b örnekleri karşılaştırıldığında hafızalandırma işleminin olumlu sonuçlandığı ve özellikle bazik çözelti ile yıkamanın iki jel arasındaki farkı açık şekilde ortaya koyduğu görülmektedir. Bazik çözelti yıkama yapıldığında, piraninler rastgele hazırlanan jelden çıkmazken, hafızalandırılmış jelden kolayca çıkmaktadır.

6.3 Hafızalandırılmış Jellerin Elektriksel Ölçüm Sonuçları ve Tartışmalar

Bu bölümde Bölüm 6.1’de sentez koşulları anlatılan jeller üzerinde elektriksel ölçüm deneyleri yapılmıştır. Örnekler farklı miktarlarda şişirilerek, her şişme derecesinde üzerinden geçen akımın uygulanan gerilime göre nasıl değiştiği, şişme miktarına göre sabit gerilim altında akım yoğunluğunun değişimi ve sabit gerilim altında ve sabit şişme derecesinde akım yoğunluğunun zamana göre değişimi incelenmiştir. Bu verilerin tümü her jel için ayrı ayrı değerlendirilmiş ve ayrıca hafızalandırma işleminin etkisini görebilmek için yaklaşık aynı şişme derecelerinde gösterdikleri davranışlar aynı grafik üzerinde incelenmeye çalışılmıştır. Su ile yıkanan jellere ait birim kütle başına düşen akım yoğunluğunun, J/m_{jel} , gerilime karşı değişim grafikleri yaklaşık aynı şişme değeri için, $m/m_0=1.2$, Şekil 6.12’de görülmektedir. Karşılaştırılma yaparken düşük şişme derecelerine sahip olan veriler değerlendirilmiştir. Bu tercihin yapılmasındaki amaç daha önce yapılan elektrik ölçüm çalışmalarındaki sonuçlar göz önüne alındığında katkı iyonlarının etkisinin düşük şişme oranlarında net olarak ortaya çıkmasından kaynaklanmaktadır. Yüksek şişme derecelerinde sudan kaynaklanan hidrojen ve hidroksit iyonları sistemde daha etkin rol oynamakta ve katkı iyonlarının etkisi hidrojen ve hidroksit iyonları tarafından perdelenmektedir. Bu sebepten dolayı ancak düşük şişme dereceli deneyleri birbiri ile karşılaştırmak daha doğru olacaktır.

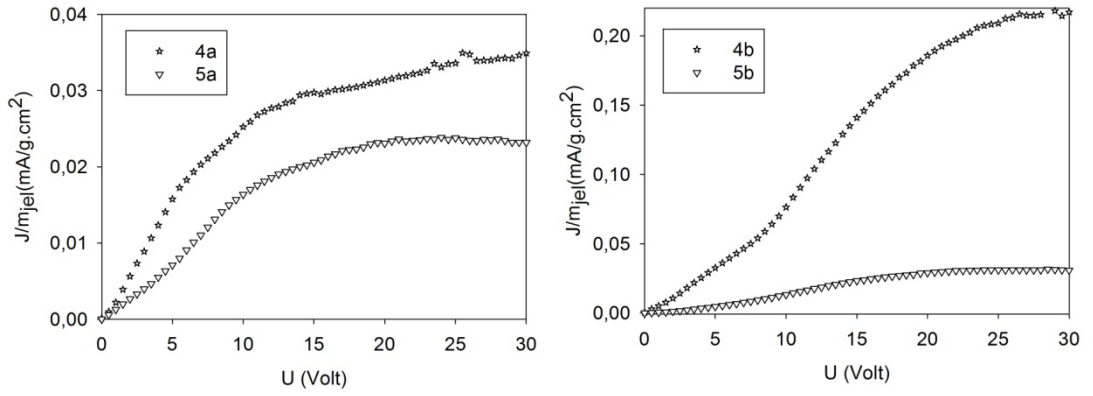
Şekil 6.12’ye bakıldığında katkı iyonunun bulunmadığı düşük çapraz bağlayıcı konsantrasyonlu örneklerde (1a) akım yoğunluğu diğerlerinden daha düşük değerlerdedir. Diğer örneklerde ise katkı iyonlarının etkisi ile akım yoğunluğu artmıştır. Sadece piranin molekülü ile katkılanırılmış 2a örneğinde akım yoğunluğu diğer katkılı örneklerden daha düşüktür, sadece MAPTAC molekülü katkılı olan 3a örneğinin akım yoğunluğu ise tüm örneklerden daha yüksektir. Bunun nedeni jel MAPTAC molekülü ile katkılanırıldığı zaman yük taşıyıcılarının hareketi için daha uygun bir yapı oluşmasından kaynaklanmaktadır. Piranin molekülünün geometrik

yapısı ile MAPTAC molekülünün geometrik yapısı karşılaştırıldığında MAPTAC molekülü daha zincirimsi yapıdadır. Piranin molekülü ise daha dairesel yapıya sahiptir ve uçlarındaki karşı iyonlar diğer polimer zincirleri ile elektrostatik olarak etkileştiği için sistemin daha kuvvetli bir biçimde bir arada olmasını sağlayabilmektedir. MAPTAC molekülünün karşı iyonları ise daha açık bölgelerde bulunur ve bulundukları yerden daha kolay kurtularak akıma katkıda bulunabilir. NIPA jeli MAPTAC molekülü ile katkılandırıldığında polimer zincirleri daha aralıklı yerleşmekte, piranin molekülü ile katkılandırıldığında ise daha sıkı yerleşmektedir. Bu da MAPTAC molekülünün akım yoğunluğunun daha yüksek olmasına sebep olmaktadır. MAPTAC ve piranin moleküllerinin rastgele katkılı olduğu 4a grubu jellerde de akım yoğunluğu 1a ve 2a grubu örneklerden daha fazladır. Fakat piranin molekülü ile MAPTAC molekülü beraber katkılanınca akım yoğunluğunun sadece MAPTAC katkılı moleküle göre daha düşüktür. Sisteme piranin molekülü de dahil olduğunda sadece MAPTAC molekülü ile katkılandırıldığı zaman oluşan serbest yapı bir miktar değişmiş ve sistemdeki zincirler daha sıkı hale gelmiştir. Hafızalandırılmış örneklerle, 5a, ait akım yoğunluğu değerleri ise rastgele örneklerden, 4a, daha düşük çıkmıştır. Kompleks oluşturma işlemi sırasında çevre iyonları birbirini kapatmıştır ve bu iyonlar akıma katkıda bulunamamaktadır. Hafızalandırma işlemi sonucunda sistemin iç yapısında bir değişiklik olduğu ve bunun sonucunda da akım şiddetinde azalma olduğu açıkça görülmektedir.



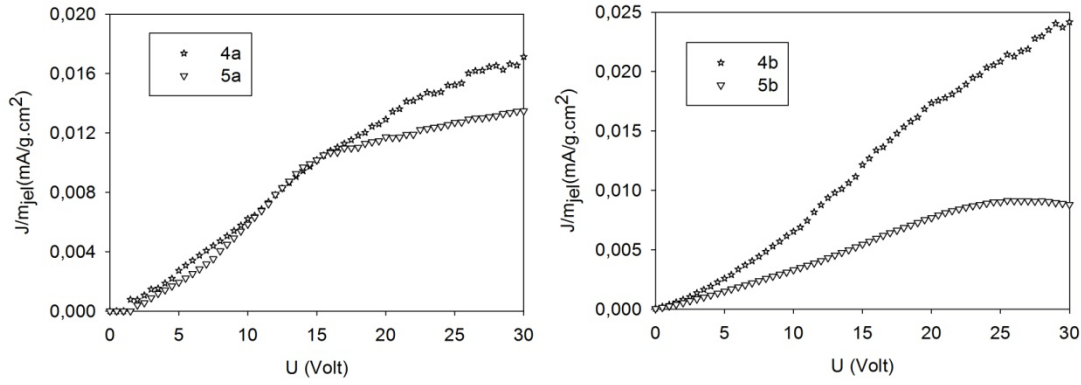
Şekil 6.12: Su ile yıkanmış jellerin aynı şişme dercesinde gerilime, U, göre birim kütleye düşen akım yoğunluğunun, J/m_{jel} , değişimi.

Asidik çözelti ile yıkanmış jellerin, sabit şişme derecesinde, akım yoğunluğunun gerilime göre değişimine ait sonuçlar Şekil 6.13'te görülmektedir. Bu jellerde de hafızalı örneklerin akım yoğunluğu değerlerine göre yine daha düşük çıkmıştır. Yüksek konsantrasyonlu çapraz bağlayıcı molekülü içeren örneklerde ki akım yoğunlukları arasındaki fark ile (Şekil 6.13.b) düşük konsantrasyonlu çapraz bağlayıcı molekül içeren örneklerin (Şekil 6.13.a) akım yoğunlukları arasındaki fark karşılaştırılırsa, farkın yüksek konsantrasyonlu çapraz bağlayıcı içeren örneklerde daha fazla olduğu görülmektedir. Bu sonuç hafızalandırma işleminin yüksek konsantrasyonlu çapraz bağlayıcı içeren örneklerde daha etkin işlemesinden kaynaklanmaktadır. Diğer örneklerle ait sonuçlarda su ile yıkanan örneklerdekine benzer şekilde çıkmıştır. Tekrar olmasından kaçınıldığı için bu deneylerin sonuçları verilmemiştir.



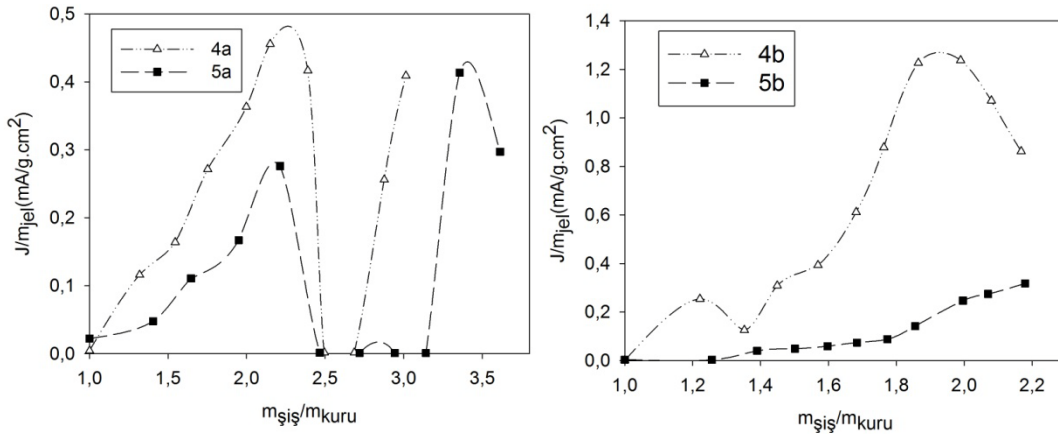
Şekil 6.13: Asidik çözelti ile yıkanmış jellerin aynı şişme derecesinde gerilime, U , göre birim kütleye düşen akım yoğunluğunun, J/m_{jel} , değişimi.

Bazık çözelti ile yıkanmış örneklerle ait elektriksel ölçüm sonuçları Şekil 6.14'de görülmektedir. Yüksek çapraz bağlayıcı konsantrasyonu içeren jellerde (Şekil 6.14.a) belli bir gerilim değerine ($U=15\text{Volt}$) kadar akım yoğunluğu değerlerinde bir farklılık gözükmezken bu değerden sonra rastgele hazırlanmış jelde akım yoğunluğu değeri artmıştır. Bu ayrılma değeri yüksek çapraz bağlayıcı içeren örneklerde daha düşük gerilimlerde gözükmeğe başlamıştır. Bu ölçümlerde de hafızalandırılmış jellerin akım yoğunluğu rastgele jellerden daha düşüktür ve yüksek çapraz bağlayıcı olan örneklerde (Şekil 6.14.b) hafızalandırma etkisi daha yüksek çıkmaktadır. Hatta bu fark asidik çözelti ile yıkanmış örneklerdekinden daha fazladır. Bu da spektroskopik ölçüm sonuçları ile uyumludur.

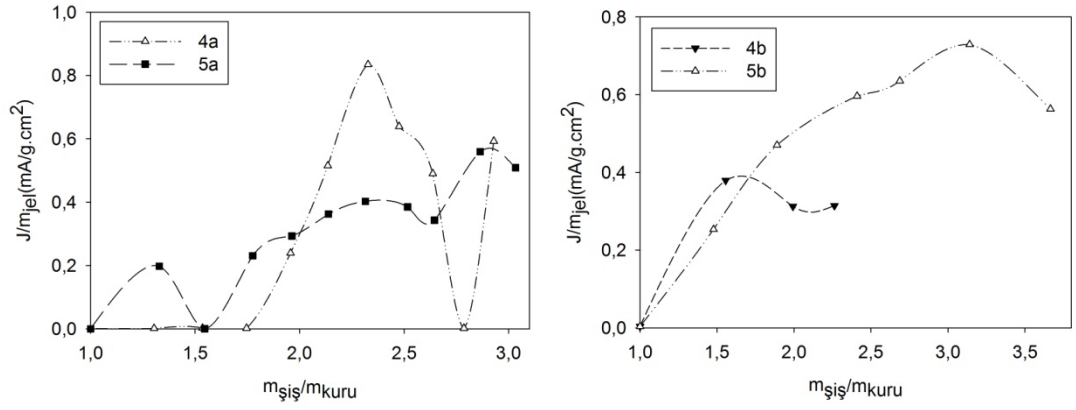


Şekil 6.14: Bazık çözelti ile yıkanmış jellerin aynı şişme dercesinde gerilime, U , göre birim kütleye düşen akım yoğunluğunun, J/m_{jel} , değişimi.

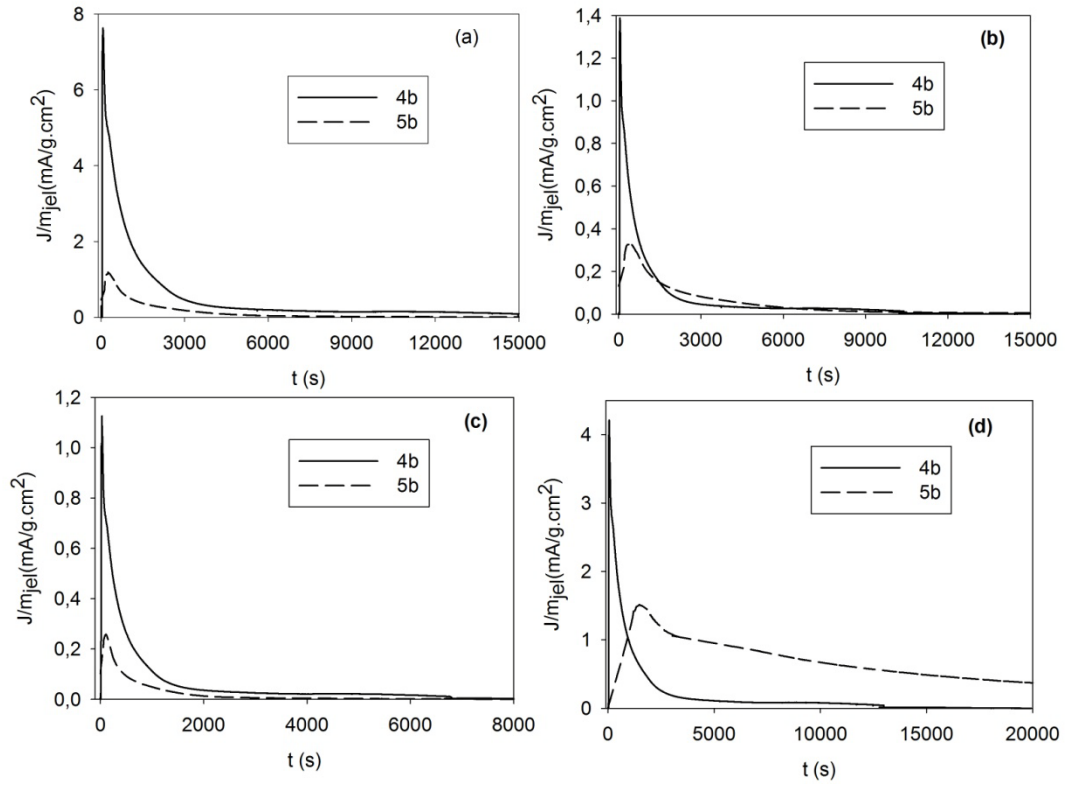
Bu jellerin üzerlerinden geçen akım yoğunluğunun şişme oranına göre değişimi su ve bazık çözelti ile yıkanan jeller için sırası ile Şekil 6.15 ve Şekil 6.16’de verilmiştir. Bu grafiklerde rastgele hazırlanmış jellerin eğrileri hafızalı jellerin eğrilerine göre daha çok salınım göstermektedir. Bu da hafızalı jellerin yapısının daha homojen olduğunu göstermektedir. Bu zaten beklenen bir sonuçtur. Çünkü kompleks oluşumu ve bu kompleksin jel içinde yerleşimi sayesinde jel daha belirli bir yapıda oluşur, rastgele hazırlanan örneklerde ise moleküllerin dağılımı sürecinde bir kısıt yoktur ve bu heterojenliğe neden olur. Burada hafızalandırma işlemi ile yapılan süreç ayrıca jelin daha homojen olmasına da neden olmaktadır.



Şekil 6.15: Su ile yıkanmış a) düşük ve b) yüksek konsantrasyonda çapraz bağlayıcı konsantrasyonları için, sabit gerilim altında akımın şişme derecesine göre değişimi.



Şekil 6.16: Bazık çözelti ile yıkanmış a) düşük ve b) yüksek konsantrasyonda çapraz bağlayıcı durumları için, sabit gerilim altında akımın şişme derecesine göre değişimi.



Şekil 6.17: Sabit gerilim altında, $U=1$ Volt ve sabit şişme derecesinde (a) yıkanmamış, (b) su ile yıkanmış, (c) asidik çözelti ile yıkanmış ve (d) bazık çözelti ile yıkanmış jeller için akım yoğunluğunun zamana göre değişim grafikleri.

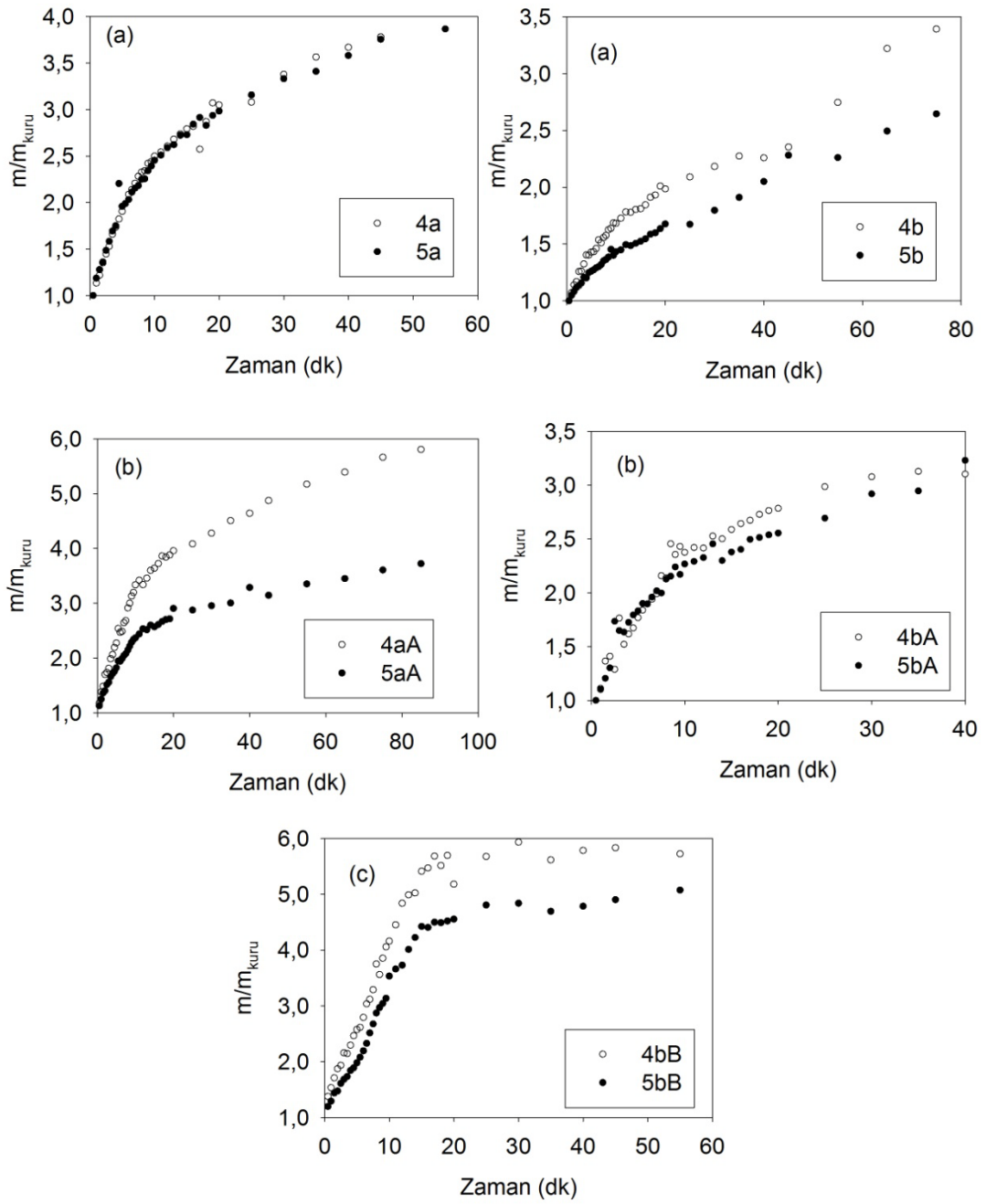
Sabit gerilim, 5V, altında ve sabit şişme derecesinde, $m/m_0=1.3$, rastgele hazırlanmış ve hafızalandırılmış jellerin üzerinden geçen akım yoğunluğunun zamana göre değişimleri Şekil 6.17’de verilmiştir. Tüm örneklerde hafızalandırılmış jellerin akım yoğunluğu daha düşüktür. Bazık çözelti ile (Şekil 6.17.d) ve su ile yıkanmış (Şekil

6.17.b) örneklerde akımın sıfıra gitme hızı daha yavaştır. Bu farklılık yapıdaki farklılıktan kaynaklanmaktadır. Hafızalandırılmış jellerde yük taşıyıcıları daha seçici bir ortamda ilerledikleri için akım yoğunluğu daha düşüktür ve daha yavaş sıfıra gitmiştir. Rastgele jelde ise iyonlar mobilitelerini etkileyecek yerel elektrik alanlarla karşılaşmadıkları için daha rahat hareket ederler ve bu sebeple akım yoğunluğu daha geç sürede sıfıra gider. Bu deneyler ile de hafızalandırma işleminin etkisi net olarak ortaya koyulmuştur.

6.4 Hafızalandırılmış Jellerin Şişme Kinetiği

Çizelge 6.1'deki rastgele hazırlanmış, 4a ve 4b, ve hafızalı olarak hazırlanmış, 5a ve 5b, örneklerinin yıkama sonrası şişme kinetikleri Şekil 6.18'de verilmiştir. Bu deneyler oda sıcaklığında jeller yeterince saf su içinde bekletilerek zamanla kütleleri ölçülmesi ile yapılmıştır. Saf su ile yıkanan örneklerde rastgele jeller ile hafızalandırılmış jellerin şişme kinetikleri arasında fark gözükmemektedir (Şekil 6.18.a ve Şekil 6.18. b). Asidik çözelti ile yıkanan ve bazik çözelti ile yıkanan örneklerde ise hafızalandırılmış jeller daha az ve daha yavaş şişmektedir. Bu sonuçlardan hafızalandırma işleminin jelin elastisitesini azalttığı ortaya çıkmaktadır. Elektriksel ölçüm sonuçlarında da hafızalandırılmış jellerde akım yoğunluğu hep daha düşük çıktığı gözlenmiştir. Yüklü iyonların daha kısıtlı bir bölgede hareket ettikleri ve bu yüzden mobiliteleri hafızalı jelde daha az olduğu için akım yoğunluğunun daha düşük çıktığı önceki bölümde görülmüştü. Şişme deneyleri sonucunda da hafızalı jellerin elastisitesinin daha düşük olduğu gözlemi elektriksel ölçüm sonuçları ile bu yönden uyumlu gözükmemektedir.

Bazik çözelti ile yıkanan düşük çapraz bağlayıcı içeren jeller yıkama süresi boyunca çok şişmiş ve yıpranmışlardır. Bu örneklerle şişme deneyleri yapılmaya çalışıldığında ise jeller parçalanmış ve deneyler yapılamamıştır. O yüzden bazik çözelti ile yıkanan düşük çapraz bağlayıcı örneklerle ait şişme deneyleri grafikleri verilememiştir. Şimdiye kadar yapılan tartışmalarda hafızalandırma işleminin yüksek çapraz bağlayıcı içeren jellerin bazik çözelti ile yıkanmaları sonucunda etkin olarak ortaya çıktığı görülmüştü. Fakat belli bir çapraz bağlayıcı konsantrasyonunun altındaki jellerde de bazik çözelti ile yıkamanın jelle zarar veren bir işlem olduğu da bu sonuçlarla söylenebilir.



Şekil 6.18: Hafızalandırılmış ve rastgele jellerin şişme oranının zamana göre değişimi (a) saf su ile yıkanmış, (b) asidik çözelti ile yıkanmış, (c) bazik çözelti ile yıkanmış örnekler.

6.5 Sonuçlar

Çalışmanın bu kısmında hafızalandırılmış jeller sentezlenmiş ve hafızalandırma etkisi spektroskopik ve elektriksel ve hacim ölçümleriyle belirlenmiştir. Yüksek çapraz bağlayıcı konsantrasyonu ile sentezlenen örneklerde hafızalandırma işleminin daha etkin ortaya çıktığı gözlemlenmiştir. Jelleri asidik çözelti ile yıkamak piranın

moleküllerinin çoğunun jelin dışına atılmasına sebep olurken, bazik çözelti ile yıkama hafızalandırılmış jeller ile rastgele hazırlanmış jelleri farklı şekilde etkilemiştir. Hafızalandırılmış jellerin üzerlerinden geçen akım yoğunluğu aynı şartlar altındaki rastgele hazırlanmış jeller ile kıyaslandığında daha küçük çıkmaktadır. Kompleks oluşumu sırasında moleküllerin birbirleri ile etkileştikleri ve jel içerisinde akıma katkıda bulunurken farklı şekilde davrandıkları bu gözlemler ile ortaya çıkmaktadır. İyonların jel içerisindeki hareketini düşünürsek elektriksel ölçümler ile hafızalandırılmış jel ve rastgele jelde, jelin iç yapısının birbirinden farklı olduğu söylenebilir. Sabit gerilim altında şişme derecesine göre akım yoğunluğunun değişimi incelendiğinde hafızalandırma işleminin jeli daha homojen hale getirdiği görülmektedir. Aynı şartlar altında jellerin üzerinden geçen akımın zamanla değişimi incelendiğinde akımın hafızalandırılmış jellerde daha yavaş sıfıra gittiği gözlenmiştir. Bu da hafızalandırma sonucunda jelin içindeki yük taşıyıcılarının gelişigüzel hareket edemediklerini ve belli kısıtlar altında akıma katkıda bulunduklarını göstermektedir. Bu sonuçlar floresans ölçümleri ve şişme deneyleri ile de desteklenmektedir.

Tez çalışmasının bu bölümünde literatürdekinden farklı olarak, jelleri mikropipetler içerisinde hazırlamak yerine daha büyük halde hafızalandırılmış jeller sentezlenmiştir ve bu yöntem ile hazırlanan örneklerin hafızalandırılıp hafızalandırılmadıkları spektroskopik, elektriksel ve hacim ölçümleriyle deneysel olarak kanıtlanmıştır.

7. POLİMERİK JELLERDEN OLUŞAN *pn* EKLEMLERİ

Yarıiletkenlerin keşfi ile gelişen elektronik sektörü her ne kadar inorganik materyaller kullanılarak gelişmiş olsa da, daha sonra organik tabanlı elektronik ekipmanların gelişimi de hızlı bir şekilde artmıştır.[138] Konjuge polimerlerin elektriği iletebildiği [1, 139-141] keşfedildikten sonra onlarla da metaller ve yarıiletkenlerle yapıldığı gibi çeşitli elektronik araçlar yapılmaya başlanmıştır. Hatta günümüzde iletken polimer tabanlı nanoelektronik devreler de yapılabilir. Bu tür malzemelerde elektriksel iletkenlik elektronik iletim ile sağlanabildiği gibi iyonik iletkenlikle de sağlanabilmektedir.

Organik malzemelerle yapılan elektronik araçların diğerlerine göre avantajları şunlardır: daha kolay üretilirler, daha kolay ölçeklenebilirler, daha ucuzdurlar ve daha basittirler. Dahası bu organik elektronik aletler insan ve hayvan dokuları ile daha uyumludurlar dolayısıyla canlı dokularda da kullanılabilirler. Özellikle ilaçların taşınması ve belli bir dokuda salınması ve sinir hücrelerinin tedavisi gibi alanlarda sıkça kullanılmaktadırlar.

Elektronik devrelerde iyonik iletkenlik mekanizması ile çalışan organik *pn* eklemlerinin getirdikleri yenilikler sayesinde aletlerin performansı giderek arttırılabilmektedir. Polimerik yarıiletkenlerin hareketli çevre iyonları ile yük yoğunluklarının değiştirilebiliyor olmaları büyük avantaj sağlamaktadır. Ayrıca bu malzemelerde iyonik iletkenlik etkin olduğu için üzerlerinden geçen akım miktarı zamana bağımlı olarak değişmektedir ve bu da kullanım yerine göre avantajlar sağlayabilmektedir. [142] Literatürde hareketsiz anyon ve çevre iyonu olarak hareketli katyonları olan iletken polimerler ile yapılan elektronik aletlere ait pek çok çalışma da vardır. [142-157] Bu cihazlar elektrokimyasal biriktirme ve hapsetme yöntemi [148] ile yapılabilirdiği gibi radikal polimerleşme ile çevre iyonları kullanılarak da [152] üretilirler ve belli sayıda kullanım için çalışabildikleri gibi [153, 158] sürekli çalışabilenleri de [156, 159] vardır. Bazı çalışmalardaki *pn* eklemleri bir zarın iki tarafındaki [160] redoks reaksiyonlar ile çalışır veya iki elektrodun ara yüzeyindeki kimyasal tepkimeler ile [161-162] oluşur. Bu aletler bu

yüzden elektrolit diyot olarak da bilinir. [8-10] Bu diyotlarda homojen bir jel veya iyonlar için geçirgen olan bir film asidik ve bazik olan 2 ortamı birbirinden ayırmaktadır.

Bu iki kutuplu hücre veya elektrolit diyotlar su dolu bir ortamdan oluştukları için kullanışlı değildir. Dahası elektrolitin gradyenti ve pH değeri bu aletlerin çalışmasını etkileyen faktörlerdir, bir süre sonra bu cihazlar akımı düzeltmemeye başlarlar. Fakat bu cihazlarda biyolojik sistemler gibi yerlerde özel kullanım alanları bulmuşlardır.

Bu tez çalışmasında zıt yüklü karşı iyonları olan moleküller ile katkılandırılmış (karşıt yüklenmiş) jeller kullanılarak hazırlanan *pn* eklemleri tasarlanmıştır. Bu eklemden moleküllerin karşı iyonlarından kaynaklanan iyonik iletkenlik rol oynamaktadır. Literatürde yapılmış önceki çalışmalardan [147-148, 152, 154-155, 163-164] farklı üç tasarım ile üretilen *pn* eklemleri bu çalışmada geliştirilmiştir.

Önceki bölümlerde anlatılan iyonik taşıyıcılardan (piranin molekülünün karşı iyonu Na^+ , MAPTAC molekülünün karşı iyonu Cl^- ve TAAB molekülünün karşı iyonu Br^-) yararlanarak *p* ve *n* tipi olarak sentezlenebilen [68] jeller kullanılarak yapılan *pn* eklemlerinin özellikleri bu bölümde anlatılacaktır.

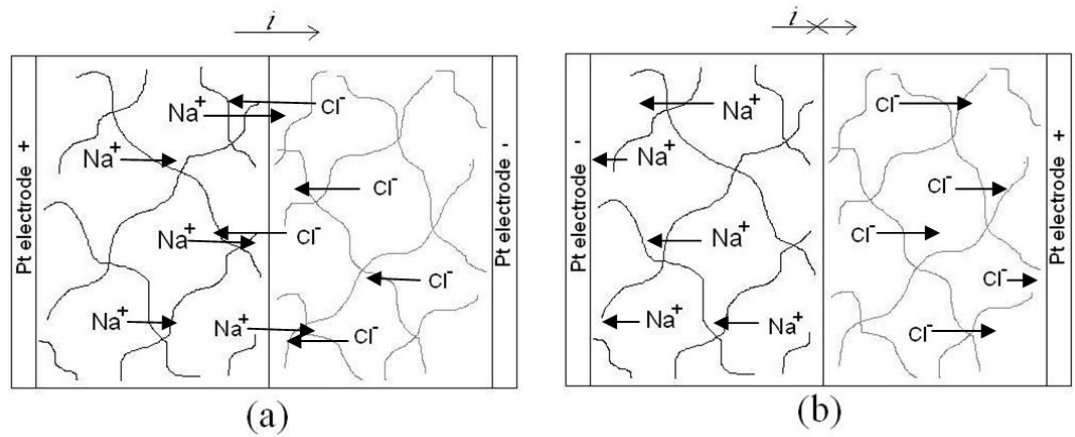
Çalışma boyunca *pn* eklemi geliştirilmek için uygulanan yöntemler şunlardır:

1. Pozitif tarafı, PAAm ve NIPA jelleri Na^+ ile katkılandırılarak, negatif tarafı ise yine PAAm ve NIPA jelleri Cl^- veya Br^- iyonları ile katkılandırılarak sentezlenen jeller üst üste konularak oluşturulan *pn* eklemleri,
2. Önce pozitif taraf kalın bir tabaka şeklinde sentezlendikten sonra negatif tarafın jelleşme öncesi çözeltisi bu tabakanın üstüne dökülerek negatif tarafın pozitif tarafın üzerinde sentezlenmesi. Böylelikle iki tarafın üst üste kimyasal olarak bağlanarak eklemin yapışık halde oluşması,
3. Zıt yüklü karşı iyonlara sahip iki katkı molekülünün aynı anda jelleşme çözeltisine katılması ve sentez işleminin elektrik alan altında gerçekleştirilmesi ile zıt yüklerin jelin farklı yüzeylerinde toplanması sonucu aynı örnek içinde oluşan *pn* eklemleridir.

7.1 İyon Katkılı Polimerik Jellerden Oluşan *pn* Eklemi Modeli

Şekil 7.1 de zıt yüklü iyonlarla katkılanan *p* ve *n* tipi olarak sentezlenmiş jellerden oluşturulmuş polimerik *pn* ekleminin ileri ve geri beslemelerdeki çalışma mekanizması şematik olarak anlatılmaktadır. Doğru gerilim uygulandığında jellerin ara yüzeyinden akım geçecektir. Na^+ karşı iyonları piranine, Cl^- karşı iyonları ise

MAPTAC molekülüne zayıf bağlıdır ve jel yeterince şişmiş ise uygulanan bir potansiyel farkı altında hareket edebilirler. Bu durumda jellerin ara yüzeyinden yük taşıyıcıları geçer ve karşı elektroda ulaşır. Bu durumda sistemden akım geçecektir. Piranin ve MAPTAC molekülleri jele bağlı olduğu için hareket edemez, sadece karşı iyonları hareket edebilir. Diğer yandan ters yönde gerilim uygulanırsa Na^+ ve Cl^- iyonları yine hareket edebilir fakat kendilerine yakın olan elektroda doğru çekilirler. Bu durumda iki jelin ara yüzeyinden yük taşıyıcısı geçişi olmaz ve sistemden akım geçmez. Katkı moleküllerinin karşı iyonları jel kuru durumda iken hareket edemezler. Çünkü jel çökmüş haldedir ve sıkı bir yapıya sahiptir. Jel yeterince şiştikten sonra karşı iyonlar uygulanan bir kuvvet altında hareket edebilir. Bu yüzden bu tür jeldeki iletkenliğin sağlanması için jelin şişmesi gereklidir. Şişme saf su ile gerçekleştirildiğinde suyun iyonları da iletkenliğe katkıda bulunur fakat bu iyonlar her iki tarafta da bulundukları için jelin ara yüzeyinden her durumda karşı tarafa iyon geçişi olacaktır. Klasik yarıiletken diyotlarda negatif yönde besleme yapıldığı zaman azınlık taşıyıcılarının (p tipi tarafta elektronlar, n tipi tarafta boşluklar) eklemine diğer tarafına geçmesi ile çok küçük bir akım ters yönde geçmektedir. Bu akıma sızıntı akımı denir. Burada anlatılan sistemde de hidrojen ve hidroksit iyonlarının karşı tarafa geçişi ile bir miktar sızıntı akımı mutlaka oluşacaktır. Jeller çok fazla şişirildiklerinde hidrojen ve hidroksit iyonları katkı iyonlarından çok fazla olmaları için akım her yönde geçecek ve akımı düzeltme etkisi yüksek şişme derecelerinde kaybolacaktır.

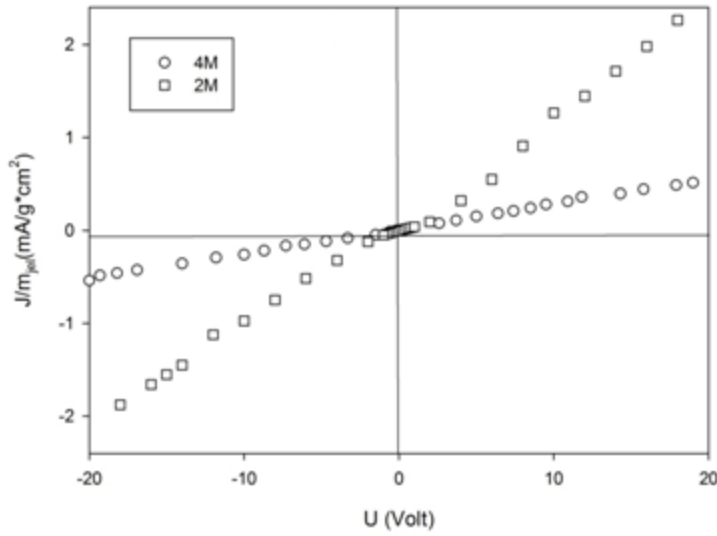


Şekil 7.1: (a) ileri (b) geri besleme durumlarında polimerik pn eklemine çalışma mekanizmasının şematik olarak gösterimi.

7.2 Fiziksel Kontak ile Üretilen Polimerik *pn* Eklemleri

Bölüm 3'te anlatıldığı gibi hazırlanan *p* tipi ve *n* tipi olarak katkılandırılmış jeller yıkama ve kurutma işlemlerinden sonra belirli miktarlarda şişirilmiş ve daha sonra üst üste konularak eklem oluşturulmuştur ve bu eklem $J/m_{jel} \sim U$ değişimleri farklı şişme derecelerinde ileri ve geri besleme durumlarında ölçülmüştür. Burada jellerin arasında herhangi bir kimyasal bağlanma bulunmamakta, iki jel sadece fiziksel olarak birbiriyle temas halinde durmaktadır ve ölçümler sonrasında birbirlerinden ayrılabilir. Bu şekilde oluşturulan *pn* eklemının her iki tarafı aynı monomerden oluşan jellerden yapılabildiği gibi farklı monomerlerden oluşan jellerden de yapılabilmektedir.

Şekil 7.2'de katkısız PAAM ve NIPA jellerinden oluşturulan *pn* ekleminden geçen akım değişimi grafiği görülmektedir. Bu grafiklerden görüldüğü gibi akım her yönde aynı şekilde geçmektedir, herhangi bir akım düzeltmesi söz konusu değildir. Bu eklemi oluşturan jellerin farkı şişme derecelerinde yapılan deneylerde de aynı sonuçlar gözlenmiştir. Jeller katkılandırılmadığı zaman sistem sıradan bir direnç gibi davranmakta ve akımı her yönde geçirmektedir.

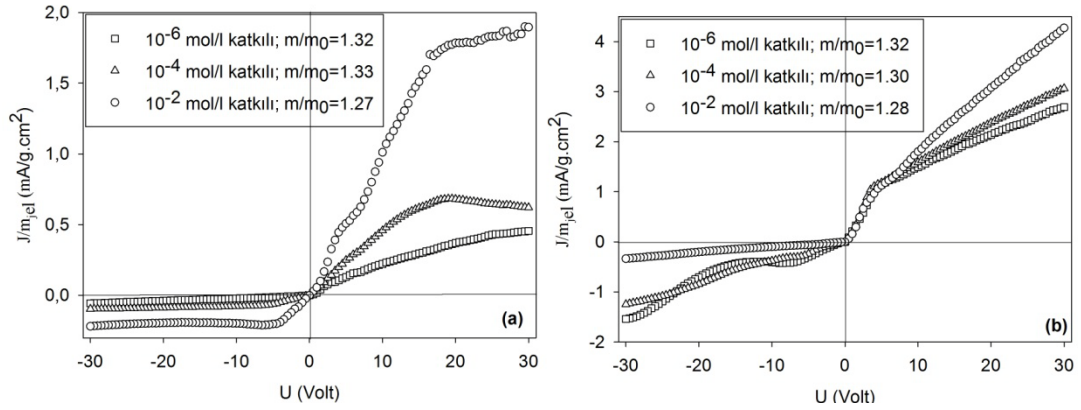


Şekil 7.2: Katkısız farklı monomer konsantrasyonu içeren jellerden oluşturulmuş *pn* eklemindeki $J/m_{jel} \sim U$ değişimi.

7.2.1 Tek tip monomer ile hazırlanan jellerden oluşan *pn* eklemi

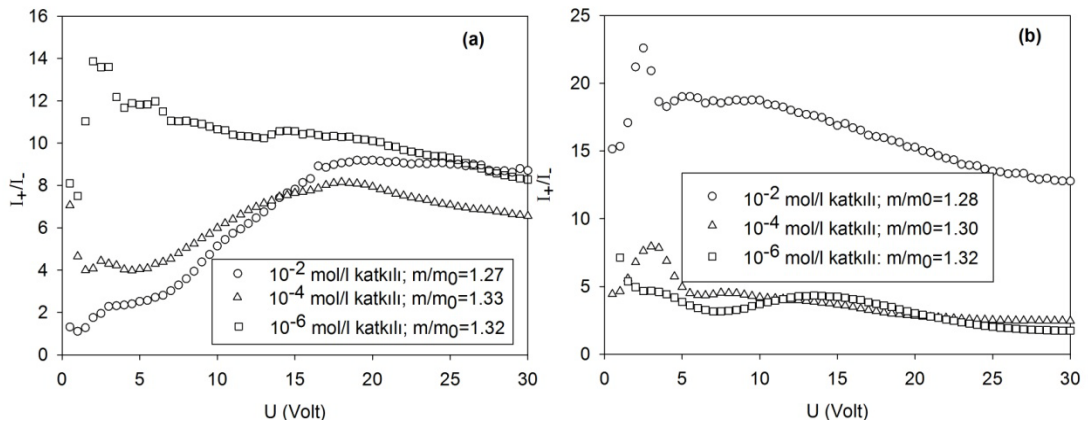
Daha önceki bölümlerde anlatıldığı gibi PAAM jeli hem *p* tipi hem de *n* tipi olarak sentezlenebilmektedir. Çalışmanın bu kısmında monomer ünitesi olarak AAm kullanılmıştır. Oluşturulan *pn* eklemi PAAM jelini Na^+ karşı iyonları katkılandırarak

p tipi ve Br^- karşı iyonları ile katkılandırılarak da n tipi olarak sentezledikten sonra üst üste konulmaları ile üretilmiştir. Şekil 7.3.a'da 4 mol/l monomer konsantrasyonu Şekil 7.3.b'de ise 2 mol/l monomer konsantrasyonu içeren, p tarafı piranin molekülü n tarafı ise TAAB molekülü ile değişen konsantrasyonlarda katkılandırılmış pn eklemine ait $J/m_{jel} \sim U$ değişimleri görülmektedir. Tüm jellerin şişme dereceleri yaklaşık olarak aynı miktarda iken ölçümler yapılmaya çalışılmıştır ve en yüksek düzeltme oranının en yüksek katkı konsantrasyonu olan jellerden oluşan ekleme olduğu görülmektedir.



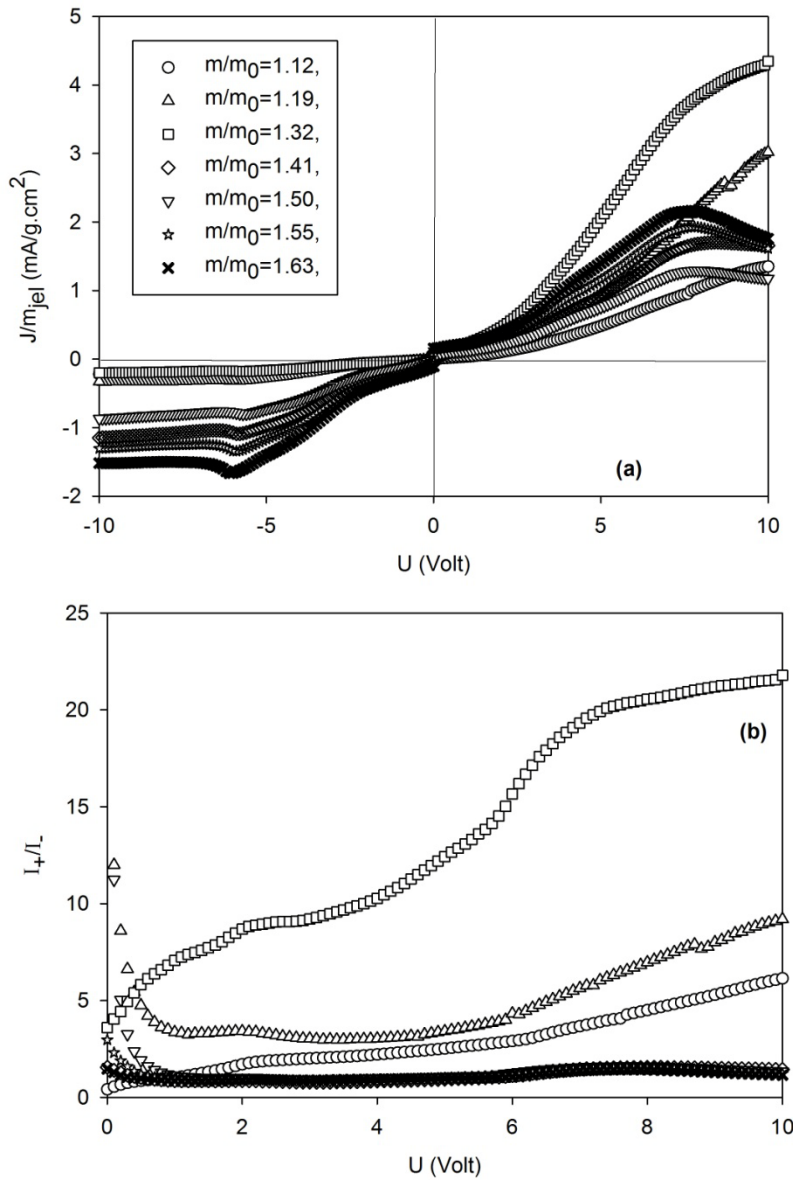
Şekil 7.3: (a) 4 mol/l ve (b) 2 mol/l monomer konsantrasyonu içeren PAAm jelinin çeşitli konsantrasyonlarda katkılandırılmış hallerinden oluşan pn eklemlerinin $J/m_{jel} \sim U$ değişimi.

Yukarıdaki pn eklemlerinin akımı doğrultma miktarları Şekil 7.4'de görülmektedir. Bu eğriler pozitif gerilim uygulandığında geçen akım miktarının aynı değerde negatif gerilim uygulandığında geçen akım miktarına bölünmesiyle elde edilmiştir. En iyi doğrultma oranı 2 mol/l AAm monomeri içeren 10^{-2} mol/l katkılı jellerden oluşan pn ekleminde 20 kattır. Kullanım amacına göre bu oranın değiştirilebilecektir.



Şekil 7.4: Şekil 7.3'daki verilerden hesaplanan akım doğrultma miktarının gerilime göre değişimi.

Yukarıdaki ölçümler ile en iyi akım düzeltme oranının bulunduğu 2 mol/l monomer konsantrasyonu içeren 10^{-2} mol/l katkılı jellerden oluşan *pn* eklemine çeşitli şişme durumları için $J/m_{jel} \sim U$ değişimleri Şekil 7.5.a'da verilmiştir. Bu şişme miktarlarına ait düzeltme oranlarının değişimleri ise Şekil 7.5.b'de verilmiştir. Şişme miktarı arttıkça düzeltme oranı belli bir değere kadar artmış ve $m/m_0=1.32$ de en yüksek değerine ulaşmıştır, daha sonra giderek azalmış ve sonunda neredeyse sabit kalmıştır. Bunun nedeni, bölümün başındaki model kısmında anlatıldığı gibi suyun iyonlarının akıma yoğun olarak katkıda bulunmasından kaynaklanmaktadır.

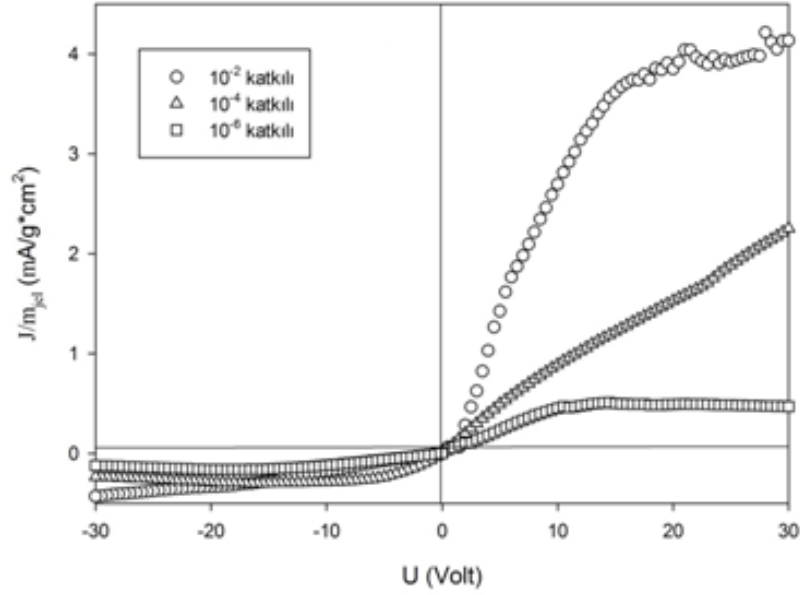


Şekil 7.5: 2 mol/l monomer içeren ve 10^{-2} mol/l katkılı PAAm jellerinden oluşan *pn* eklemine çeşitli şişme derecelerinde (a) $U \sim J/m_{jel}$ değişimleri (b) akım doğrultma oranları.

7.2.2 Farklı monomerler ile hazırlanan jellerden oluşan *pn* eklemi

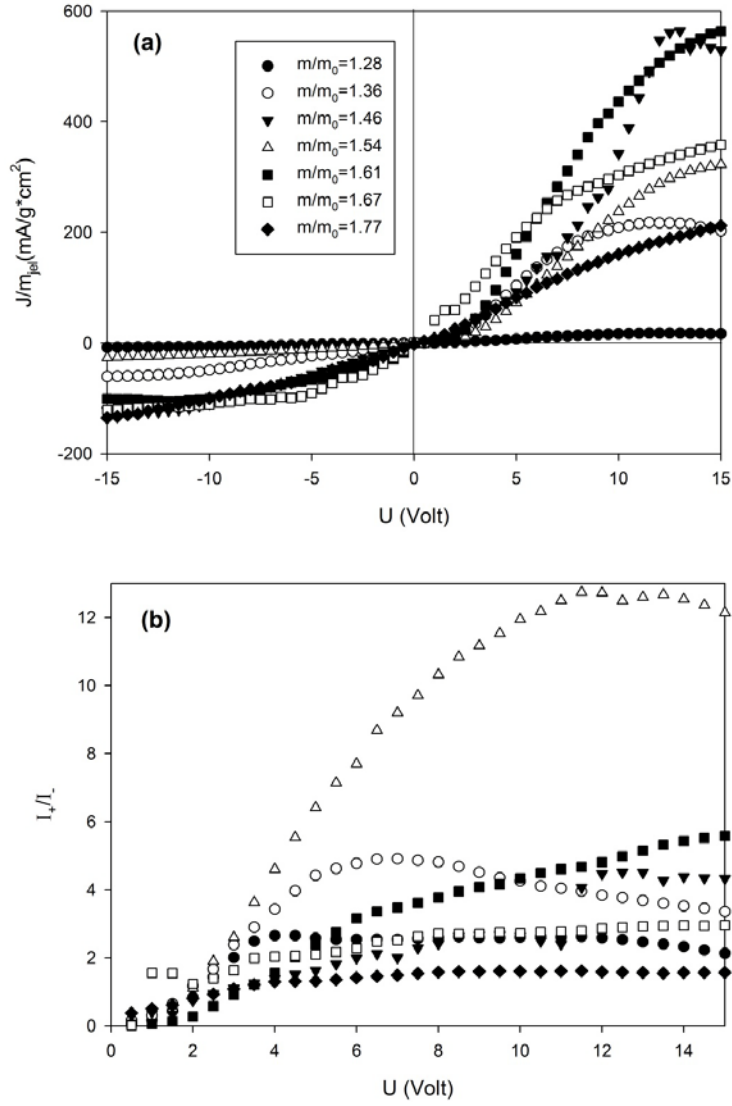
7.2.2.1 *p* tipi tarafı PAAm jeli *n* tipi tarafını NIPA jeli ile oluşturulan eklem

Şekil 7.6’da katkılanırılmış jellerden oluşturulan *pn* eklemindeki akım değışimi görölmektedir. Bu eklemin PAAm jelinden oluşan tarafı *p* tipi olarak katkılanırılmış, NIPA jelinden oluşan tarafı ise *n* tipi olarak katkılanırılmıştır. Artan katkı konsantrasyonu ile akımın düzelme etkisi gittikçe artmaktadır.



Şekil 7.6: Farklı katkı konsantrasyonlarında 2 mol/l monomer içeren jellerden oluşan *pn* eklemindeki J/m_{jel} - U değışimi.

Oluşturulan *pn* ekleminin akımı geçirme mekanizmasının jellerin şişme oranlarına göre değışimi Şekil 7.7.a’da çeşitli şişme değeri için verilmiştir. Burada üzerinde çalışılan eklem 10^{-2} mol/l piranın katkı 4 mol/l’lik PAAm jeli ve 3×10^{-2} mol/l MAPTAC ile katkılanırılan 4 mol/l’lik NIPA jelinden oluşturulmuştur. Şekil 7.7.b de akımın zıt yönlerdeki oranının gerilime göre değışimi verilmiştir. Bu veriler Şekil 7.7.a’da ki verilerden üretilmiştir. Düzelme oranının ilk başta belli bir şişme seviyesine kadar arttığı fakat belli bir süre sonra sudan kaynaklanan iyonlar nedeni ile azaldığı bu şekilde açıkça gözlenmektedir.

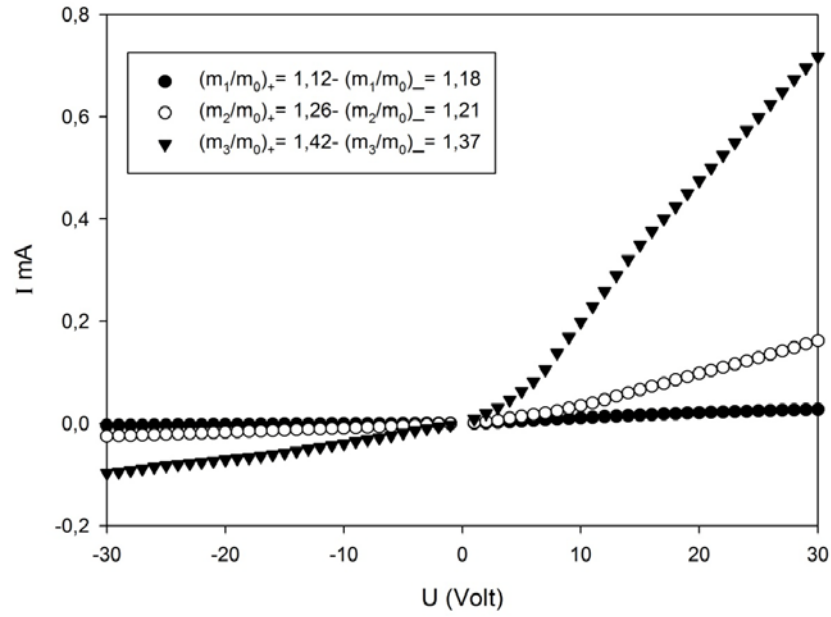


Şekil 7.7: 10^{-2} mol/l piranin ve 3×10^{-2} mol/l MAPTAC ile katkılandırılmış PAAm ve NIPA jellerinden oluşturulan *pn* ekleminden (a) çeşitli şişme dereceleri için geçen akım yoğunluğunun değişimi, (b) Düzeltme oranının değişimi.

Şekil 7.7 den görüldüğü gibi fiziksel kontak ile oluşturulan *pn* eklemine özellikleri katkılama miktarına ve jellerin şişme derecesine göre ayarlanabilmektedir.

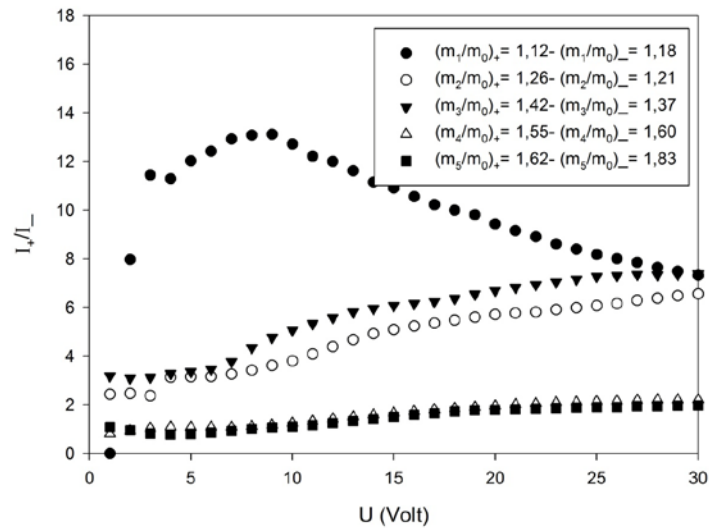
7.2.2.2 *p* tipi tarafı NIPA jeli *n* tipi tarafını PAAm jeli ile oluşturulan eklem

Yukarıda oluşturulan eklem tersi katkılama (PAAm jelinin oluşturduğu taraf *n* tipi, NIPA jelinin oluşturduğu taraf ise *p* tipi) yapılarak oluşturulan eklemlerde de yapılan deneysel çalışmaların sonuçları diğerlerine benzemektedir. 10^{-2} mol/l iyon katkılı 4 mol/l monomer konsantrasyonu içeren *pn* eklemine çeşitli şişme derecesindeki grafikleri Şekil 7.8’de verilmiştir. Bu konformasyonda en iyi düzeltme oranı en yüksek katkılı jellerde ve düşük şişme derecelerinde görülmektedir.



Şekil 7.8: 10^{-2} mol/l katkılı jellerden oluşturulan *pn* eklemine (PAAm jeli negatif iyon katkılı, NIPA jeli pozitif iyon katkılı) ileri ve geri besleme durumlarında $U \sim J/m_{jel}$ değişimi.

Yukarıdaki eklem için yapılan tüm deneylerdeki veriler değerlendirilerek, düzeltme oranının gerilime göre değişim eğrileri Şekil 7.9'de verilmiştir. Bu eğrilerden görüldüğü gibi en iyi düzeltme oranı 14 kat olup, $(m/m_0)_+ = 1.12$, $(m/m_0)_- = 1.18$ şişme değerinde ve yaklaşık 8-10Volt civarında görülmektedir. Burada $(m/m_0)_+$ *p* tipi olarak hazırlanmış jelin şişme oranı, $(m/m_0)_-$ ise *n* tipi olarak hazırlanmış jelin şişme oranına karşılık gelmektedir.



Şekil 7.9: 10^{-2} mol/l katkılı jellerden oluşturulan *pn* ekleminde, çeşitli şişme derecelerinde akım düzeltme miktarının gerilime göre değişimi grafikleri (Bu grafikler Şekil 7.8'deki veriler kullanılarak çıkarılmıştır).

7.3 Kimyasal Kontak ile Oluşturulan *pn* Eklemleri

Önceki bölümde *p* ve *n* tipi olarak ayrı ayrı sentezlenen jeller fiziksel olarak temas ettirilerek *pn* eklemi (jel diyot) oluşturulmuştu. Ayrı ayrı sentezlenen bu jeller çalışmanın bu kısmında tek üniteye bir araya getirilerek fiziksel kontağın meydana getirebileceği olumsuzluklardan kurtulmaya çalışılmıştır.

7.3.1 Kimyasal kontak ile oluşturulan *pn* eklemi sentezi

p veya *n* tipi olarak katkılanırılan PAAM jellerinin biri tabaka halinde sentezlendikten sonra, diğerinin jelleşme öncesi çözeltisi jelleşmesi henüz tamamlananın üstüne dökülerek sentezlenmesi sonucu arayüzeyde jeller birbirlerine bağlanır ve kimyasal olarak bağlı bir bölge oluşur. *pn* eklemi bu bölgede kendiliğinden oluşmuştur. Böylelikle oluşturulan eklem daha sağlam ve sanki tek jel halinde bulunmaktadır.

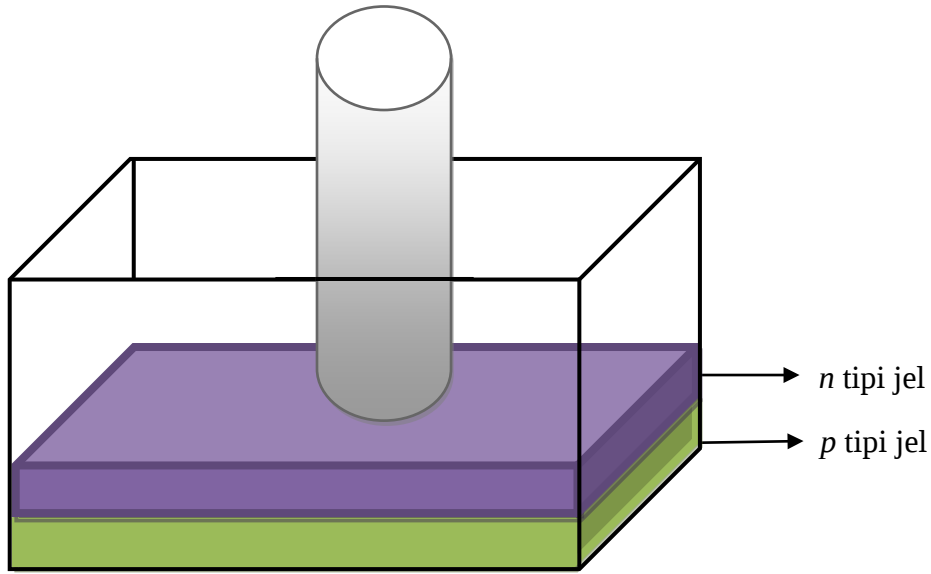
Çizelge 7.1 de gösterilen *p* tipi jel için verilen miktarlarda malzemeler ile hazırlanan çözelti 2mm kalınlığında olacak şekilde havuza dökülmüş ve önceki bölümlerde anlatıldığı gibi serbest radikal polimerizasyonu ile 60°C de kalın bir film tabaka şeklinde sentezlenmiştir. Çizelge 7.1 deki miktarlar 1 ml'lik sulu çözelti için verilmiştir. Sentez işlemi tamamlanır tamamlanmaz *n* tipi olarak hazırlanacak kısmın çözeltisi önceden jelleşmiş bu tabakanın üzerine dökülmüş ve *n* tipi jel *p* tipi jelin üzerinde aynı şekilde sentezlenmiştir (Şekil 7.10). *n* tipi kısım jelleşirken *p* tipi olan tabakaya da bağlanmalar olmuş ve bu iki kısım birbirine kimyasal olarak yapışmıştır.

Çizelge 7.1: Kimyasal Kontak ile Oluşturulan *pn* eklemi için kullanılan madde miktarları.

Örnek no	p tipi				n tipi			
	AAM (mol/l)	BIS (mg)	APS (mg)	Katkı Molekülü (Pyranine) (mol/l)	AAM (mol/l)	BIS (mg)	APS (mg)	Katkı Molekülü (TAAB) (mol/l)
1	4	0.056	0.040	10^{-3}	4	0.056	0.040	$3 \cdot 10^{-3}$
2	4	0.056	0.040	10^{-4}	4	0.056	0.040	$3 \cdot 10^{-4}$
3	4	0.056	0.040	10^{-5}	4	0.056	0.040	$3 \cdot 10^{-5}$
4	4	0.056	0.040	10^{-6}	4	0.056	0.040	$3 \cdot 10^{-6}$

Üst üste sentezlenmiş bu jeller ara bölgede birbirlerine bağlanmışlardır. Ara bölgede üstteki jel alttaki jelin boşluklu kısımlarına girerek sentezlenmiştir ve bu bölgede hem pozitif hem de negatif iyonların bulunmaktadır.

Bu tasarım aslında p tipi ve n tipi yarıiletkenlerin üst üste sentezlenerek oluşturulan eklem tarzına benzemektedir. Yarıiletken diyotlarda da eklem bölgesi ne p tipinin ne de n tipinin özelliğini gösterir ve tüm olaylar bu bölgede gelişir. Eklem bölgesinin kalınlığı da elektriksel özellikler üzerinde etkilidir. Bu çalışmada ki tasarımda alttaki jel ve üstteki jelin jelleşme süreleri kontrol altında tutularak farklı kalınlıklarda eklem bölgeleri hazırlamaya açıktır.



Şekil 7.10: Kimyasal kontak ile oluşturulan pn eklemine sentezinin şematik olarak gösterimi.

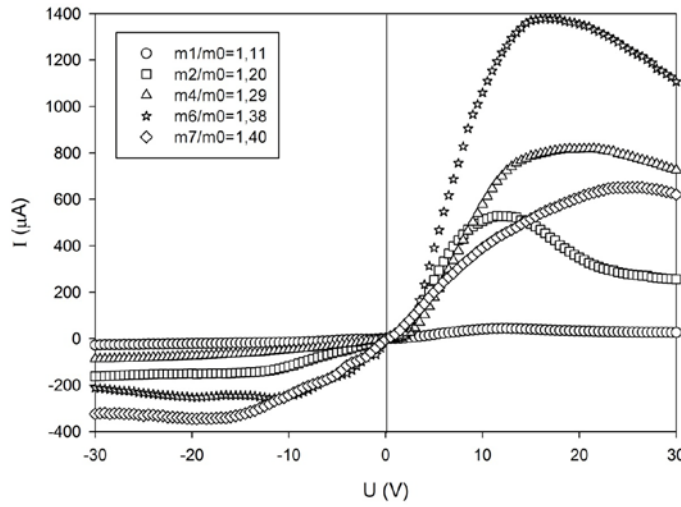
Üst üste tabaka halinde sentezlenen p tipi ve n tipi jeller sentezlenme işlemi bittikten sonra silindirik kalıplarla kesilmiştir (Şekil 7.10). Örneklerden bir kısmı 15 gün süre ile yıkama suları her gün değiştirilerek yıkanmıştır. Yıkama etkisinin belirlenmesi için elektriksel ölçümler yıkanmış ve yıkanmamış örnekler için aynı şartlar altında tekrarlanmıştır. Bu örneklerin kurutulduktan sonra mor ışık altındaki ve mikroskop altındaki fotoğrafları Şekil 7.11’de verilmiştir. Fotoğraflardan iki taraf arasındaki fark açıkça görülmektedir ve bu farklı iki jel ara bölgede birbirine bağlıdır.



Şekil 7.11: Kimyasal kontak ile oluşturulan jel diyot örneğinin mor ışık ve mikroskop altındaki fotoğrafları.

7.3.2 Kimyasal kontak ile oluşturulan *pn* eklemının elektriksel ölçümleri

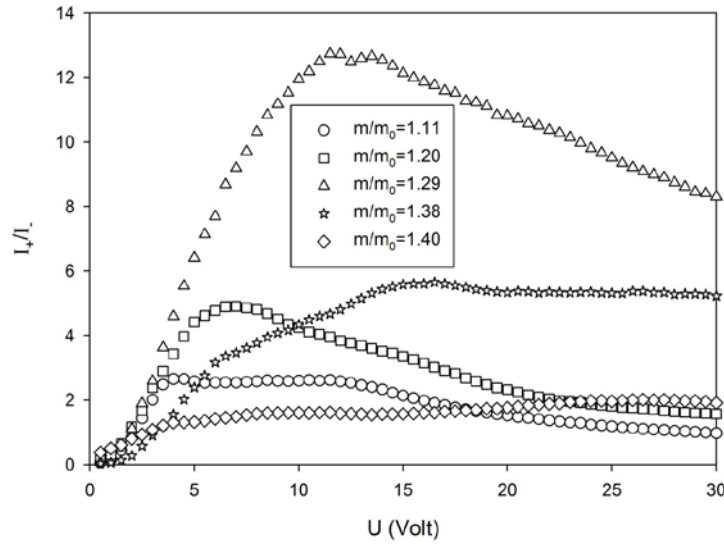
4 farklı katkı konsantrasyonunda hazırlanan bu jel diyotun yüzeyleri zımparalanarak düzeltilmiş ve elektriksel ölçüm için hazır hale getirilmiştir. Katkı konsantrasyonu en yüksek olan Çizelge 7.1’deki 1 numaralı örneğin çeşitli şişme derecelerinde yapılan $I \sim U$ grafikleri Şekil 7.12 da görülmektedir. Bu grafiklerden görüldüğü gibi pozitif besleme yönündeki akım değerleri ile negatif durumdaki akım değerleri lineerlik göstermemektedir. Bazı şişme durumları için diyot etkisi oldukça net görülmektedir.



Şekil 7.12: Çizelge 7.1’deki 1 numaralı örneğin yıkanmamış durumu için çeşitli şişme derecelerinde akım-gerilim ($I-U$) grafikleri.

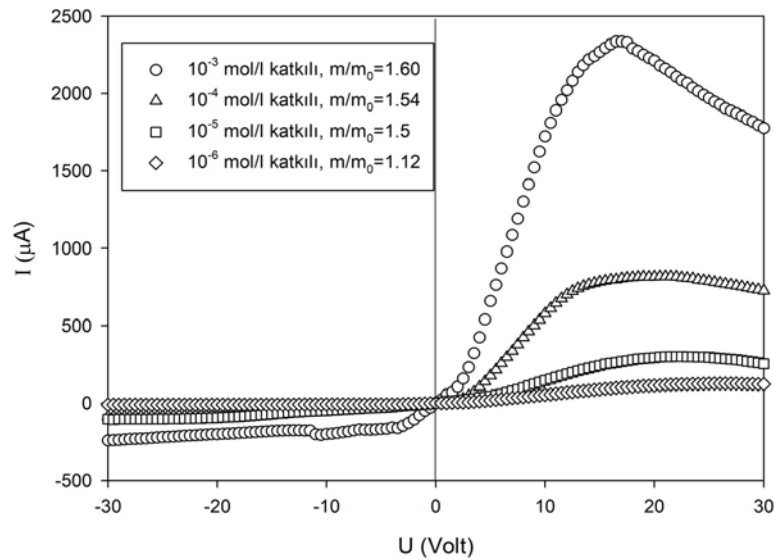
Bu ölçümlerin tümü diğer örnekler içinde tekrarlanmıştır ve diyot etkisi her örnek için farklı şişme derecelerinde görülmüştür. Akımı düzeltme etkisinin daha iyi görülebilmesi için pozitif ve negatif beslemelerde geçen akım oranları Şekil 7.13’de verilmiştir. Şişme miktarı arttıkça belli bir değere kadar düzeltme miktarı artmakta fakat daha sonra azalmaktadır. Bunun nedeni daha önceki bölümlerde de tartışıldığı gibi suyun iyonlarının şişme oranı arttıkça sistemde daha baskın olmalarından

kaynaklanmaktadır. Bu örnek için diyotun çalışma aralığı $m/m_0=1.29$ şişme oranında ve 10-15 Volt arasında olduğu gözükmektedir.



Şekil 7.13: Çizelge 7.1'deki 1 numaralı örneğin yıkanmamış durumu için çeşitli şişme derecelerinde akım düzeltme etkisinin gerilime göre değişimi.

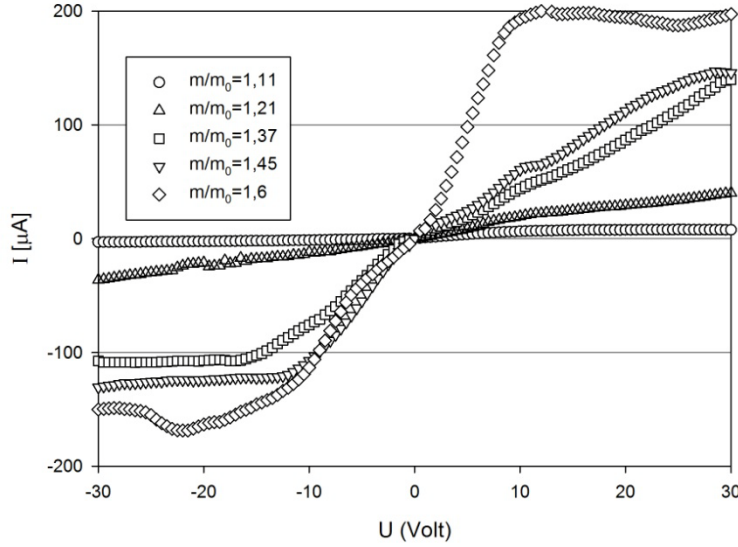
Farklı örnekler için gözlemlenen en iyi düzeltme etkisinin olduğu diyot karakteristiği eğrileri Şekil 7.14'de verilmiştir. Bu eğrilerden katkı konsantrasyonu yükseldikçe diyot etkisinin daha iyi ortaya çıktığı görülmektedir.



Şekil 7.14: Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan kimyasal kontak ile oluşturulan jel diyotun $I \sim U$ grafikleri.

Yıkanmamış örneklerde akım düzeltme etkisi gözlemlenirken aynı şartlarda yapılan deneylerde yıkanmış örneklerde bu etki ortadan kalkmıştır (Şekil 7.15). Yıkama süresinde farklı iyonlarla katkılandırılmış bölgelerdeki karşı iyonlar birbirini

elektrostatik olarak çekmiş ve daha sonra birbirlerinden ayrılmamıştır. Böylece zıt yüklerle yüklenmiş iki taraf ortadan kalkmıştır. Bu da akımın düzelme etkisinin yok olmasına neden olmuştur.



Şekil 7.15: Çizelge 7.1’deki 1 numaralı örneğin yıkanmış durumu için çeşitli şişme derecelerinde akım-gerilim (I-U) grafikleri.

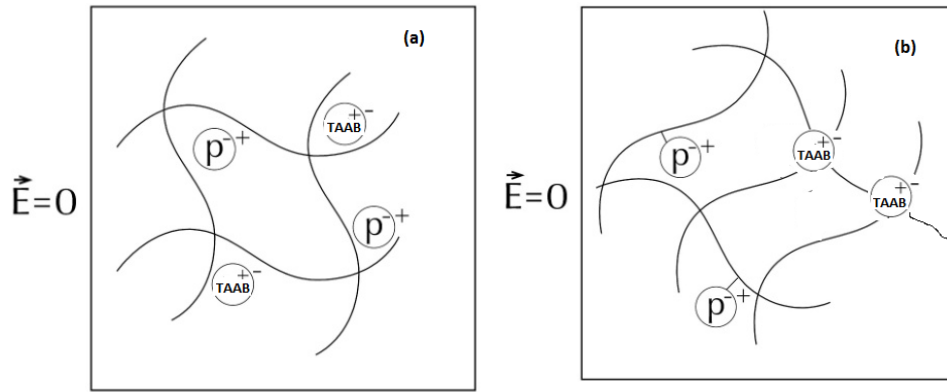
7.4 Elektrik Alan Uygulaması ile Oluşturulan *pn* Eklemi

Çalışmanın bu kısmında tek üniteye diyot gibi çalışabilen bir jel sentezlenmiştir. Sentez işlemi pozitif ve negatif yüklü iyonların jelleşme öncesi çözeltiye diğer bileşenlerle birlikte aynı anda eklenerek jelleşme reaksiyonunun uygulanan bir dış elektrik alan altında sürdürülmesi ile yapılmıştır. Çalışma boyunca uygulanan farklı elektrik alan altında farklı molaritelere sahip piranin ve TAAB içeren jeller sentezlenmiş ve bu jellerin farklı şişme derecelerindeki akım-gerilim grafikleri incelenmiştir. Bu iki molekül farklı çevre iyonlarına sahiptir ve uygulanan dış elektrik alan altında farklı yükler farklı yüzeylerde toplanarak jelleşme oluşur. Bu da kendiliğinden tek üniteye *pn* eklemi elde etmeye sebep olmaktadır.

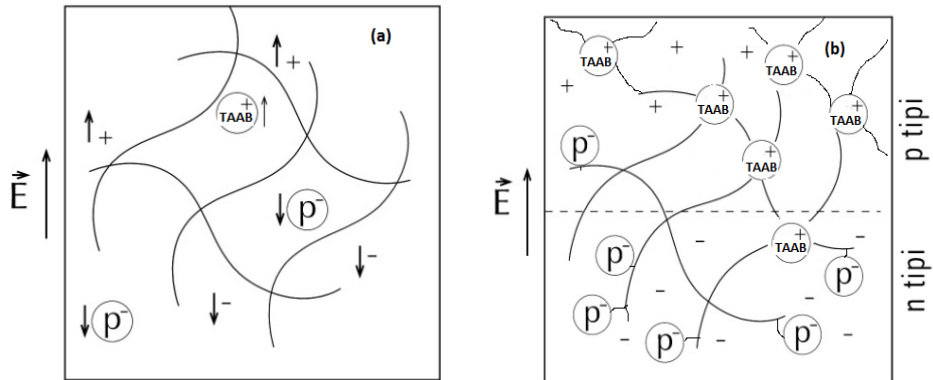
7.4.1 Elektrik alan uygulaması ile oluşturulan *pn* eklemi modeli

Önceki bölümlerde iki farklı yöntem ile oluşturulan *pn* kavşaklarının yapımı ve elektriksel özellikleri anlatılmıştı. Bu iki yöntemde de *p* ve *n* tipi için ayrı ayrı çözeltiler hazırlanmakta ve daha sonra bunlar bir araya getirilmekte idi. Çalışmanın bu kısmında zıt yüklü karşı iyon içeren katkı molekülleri jelleşme öncesi çözeltiye aynı anda katılmış ve elektrik alan altında sentez sürdürülmüştür.

Şekil 7.16 ve Şekil 7.17’de elektrik alan uygulanmadan ve elektrik alan uygulanarak hazırlanan jellerin iç yapısının temsili gösterimi vardır. Elektrik alan uygulanmadan sentezlenen jelde TAAB ve piranin molekülleri jel içersine rastgele dağılmışlardır ve yükler karışık olarak jel içersine dağılarak sentez tamamlanmıştır. Elektrik alan uygulandığında, uygulanan elektrik alanın yönüne göre çözelti içindeki moleküller ve çevre iyonları hareket edebilmekte ve belirli taraflarda birikerek jelleşmeye katılabilmektedir. Şekil 7.17’de uygulanan elektrik alanın yönüne göre negatif çevre iyonları ve negatif yüklü katkı molekülleri alt tarafta kalırken, pozitif yüklü çevre iyonları ve pozitif moleküllerin çoğunluğu üst tarafta kalmıştır. Bu durumda tabaka halinde hazırlanan bu jelin altı ve üstü farklı şekilde yüklenmiştir.



Şekil 7.16: Piranin ve TAAB moleküllerinin aynı anda jele katıldıklarında (a) jelleşme öncesi ve (b) jelleşme sonrasında oluşabilecek yapının şematik olarak gösterimi.



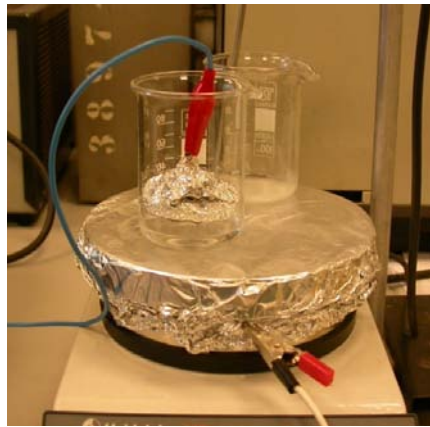
Şekil 7.17: Piranin ve TAAB moleküllerinin aynı anda jele katıldıklarında ve elektrik alan altında jelleşme olduğunda, (a) jelleşme öncesi ve (b) jelleşme sonrasında oluşabilecek yapının şematik olarak gösterimi.

7.4.2 Elektrik alan uygulaması ile oluşturulan *pn* eklemi sentezi

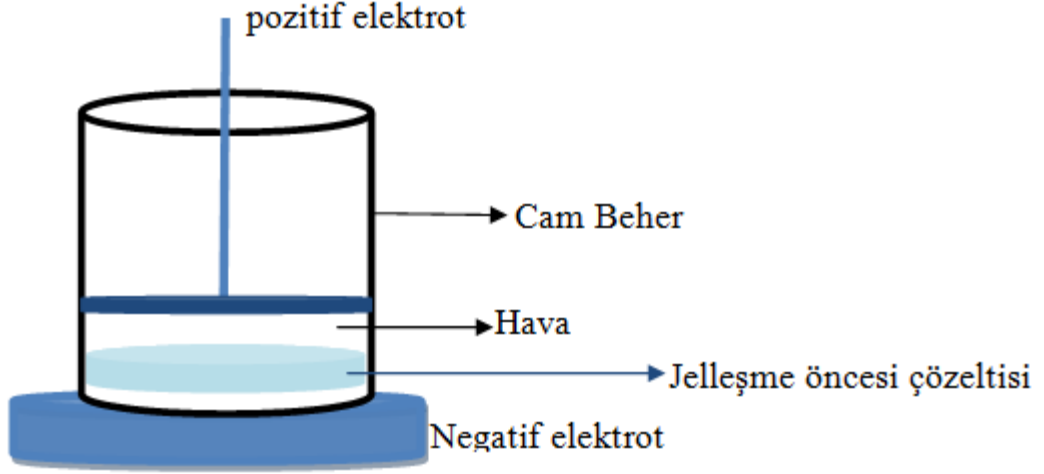
Jellerin sentezinde önceki bölümlerde anlatıldığı gibi serbest radikal polimerizasyonu ile yapılmıştır. Çizelge 7.2 miktarlarda AAm, Piranin, TAAB ve BIS molekülleri su içerisinde karıştırılarak çözelti oluşturulmuştur. Tablodaki miktarlar 1ml'lik çözelti için verilmiştir. Daha sonra azot gazından geçirilmiş ve sonra başlatıcı olarak görev yapan APS molekülü çözeltiye eklenmiştir. Şekil 7.18'deki düzenek kullanılarak 60°C derecede, elektrik alan altında jelleşmeye bırakılmıştır. Kullanılan düzeneğin daha net anlaşılması için şematik olarak gösterimi Şekil 7.19 da verilmiştir. Farklı elektrik alan ve farklı konsantrasyonlar için jel yapımı tekrarlanmıştır. Jelleşme 2 saat kadar sürmüştür. Hazırlanan jeller daha sonra dairesel kalıplarla kesilmiş ve bir kısmı 15 gün süre boyunca her gün suları değiştirilerek yıkama işlemine tabi tutulmuşlardır. Yıkama ve kurutma işlemi bittikten sonra jeller zımparalanarak yüzeyleri düzeltilmiş ve elektriksel ölçümler için hazır hale getirilmiştir.

Çizelge 7.2: Elektrik alan uygulaması ile oluşturulan jel diyot sentezinde kullanılan malzeme miktarları.

Jel No	Uygulanan U (V)	AAm		Piranin		TAAB		BIS		APS	
		mol/lt	mg	mol/lt	mg	mol/lt	mg	mol/lt	mg	mol/lt	mg
1	0	4	284	10^{-2}	5,6	3×10^{-2}	8	0,06	9,3	0,029	6,6
2	5	4	284	10^{-2}	5,6	3×10^{-2}	8	0,06	9,3	0,029	6,6
3	10	4	284	10^{-2}	5,6	3×10^{-2}	8	0,06	9,3	0,029	6,6
4	15	4	284	10^{-2}	5,6	3×10^{-2}	8	0,06	9,3	0,029	6,6
5	20	4	284	10^{-2}	5,6	3×10^{-2}	8	0,06	9,3	0,029	6,6
6	5	2	142	10^{-3}	$5,6 \times 10^{-1}$	3×10^{-3}	8×10^{-1}	0,03	4,6	0,014	3,3
7	5	2	142	10^{-4}	$5,6 \times 10^{-2}$	3×10^{-4}	8×10^{-2}	0,03	4,6	0,014	3,3
8	5	2	142	10^{-5}	$5,6 \times 10^{-3}$	3×10^{-5}	8×10^{-3}	0,03	4,6	0,014	3,3



Şekil 7.18: Elektrik alan uygulaması ile oluşturulan jel diyot sentezinde kullanılan düzeneğin fotoğrafı.



Şekil 7.19: Elektrik alan uygulaması ile oluşturulan jel diyot sentezinde kullanılan düzeneğin şematik gösterimi.

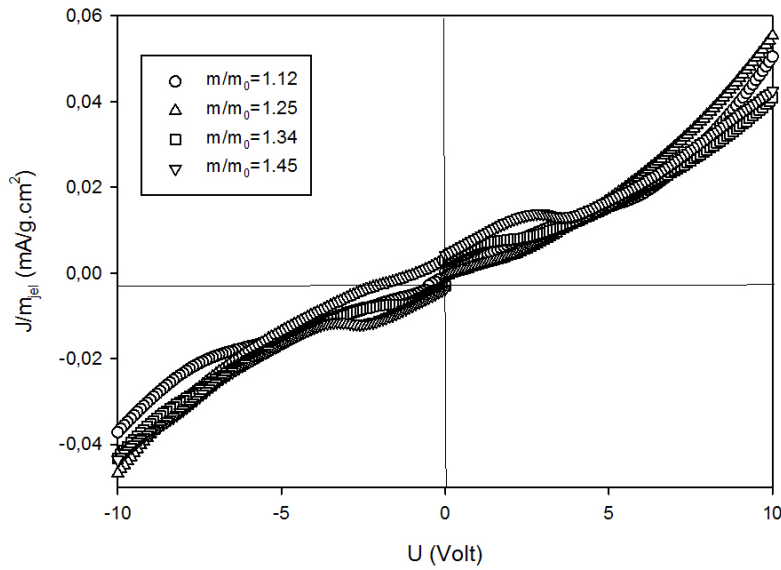
Yukarıdaki şekilden de görüldüğü gibi cam beher içine koyulmuş jelleşme öncesi sıvının üzerine pozitif uçlu elektrot yukarıdan sarkıtılmıştır. Yani pozitif yüklü elektrot ile jelleşme öncesi sıvısının arasında hava vardır. Çözeltinin içinde bulunduğu beher negatif yüklü elektrodun üzerine yerleştirilmiştir. Bu negatif yüklü elektrot aynı zamanda çözeltinin ısıtılmasını da sağlamaktadır. Sonuç olarak negatif elektrot ile çözelti arasında da cam beherin tabanı bulunmaktadır. Elektrik alan oluşması için uygulanan potansiyel farkı bu iki elektroda uygulanmaktadır. Arada hava ve cam gibi ortamların bulunması nedeni ile hazırlanan jellerde uygulanan elektrik alanın değeri tam olarak ölçülememektedir. Elektrik alanın değerini tam olarak belirlemek amacı ile Şekil 7.20’de görülen düzenek tasarlanmış ve jelleşme direk metal levha üzerinde gerçekleştirilmeye çalışılmıştır. Fotoğraftan da görüldüğü gibi alimünyum bir plaka plastik bir hazne içerisine yerleştirilmiştir ve jelleşme öncesi çözelti direk bu alimünyum tabakanın üzerine dökülmüştür. Bu alimünyum plaka jelleşme boyunca pozitif elektrot olarak kullanılmıştır. Aynı şekilde başka bir alimünyum plaka ise şekilde görülen plastik haznenin üstüne geçirilmiş ve negatif plaka olarak kullanılmıştır. Fakat fotoğraftan da görüldüğü gibi düzgün bir jelleşme gerçekleşmemiş, topaklanmalar ve çökmeler oluşmuştur. Uygulanan potansiyel fark altında oluşan kuvvet nedeni ile polimer zincirleri uzun zincirler haline gelemeden agregasyon (kümeleşme) oluşmuştur. Bu yöntem ile düzgün jeller elde edilememiştir. O yüzden bu yöntem kullanılamamış, ilk anlatılan yöntem de (Şekil 7.18) elektrik alanın değeri tam olarak belirlenemese de jeller sentezlenmiştir.



Şekil 7.20: Metal üzerinde elektrik alan altında sentezlenen jelin ve deney setinin fotoğrafı.

7.4.3 Elektrik alan uygulaması ile oluşturulan *pn* eklemlerinin elektriksel ölçüm sonuçları

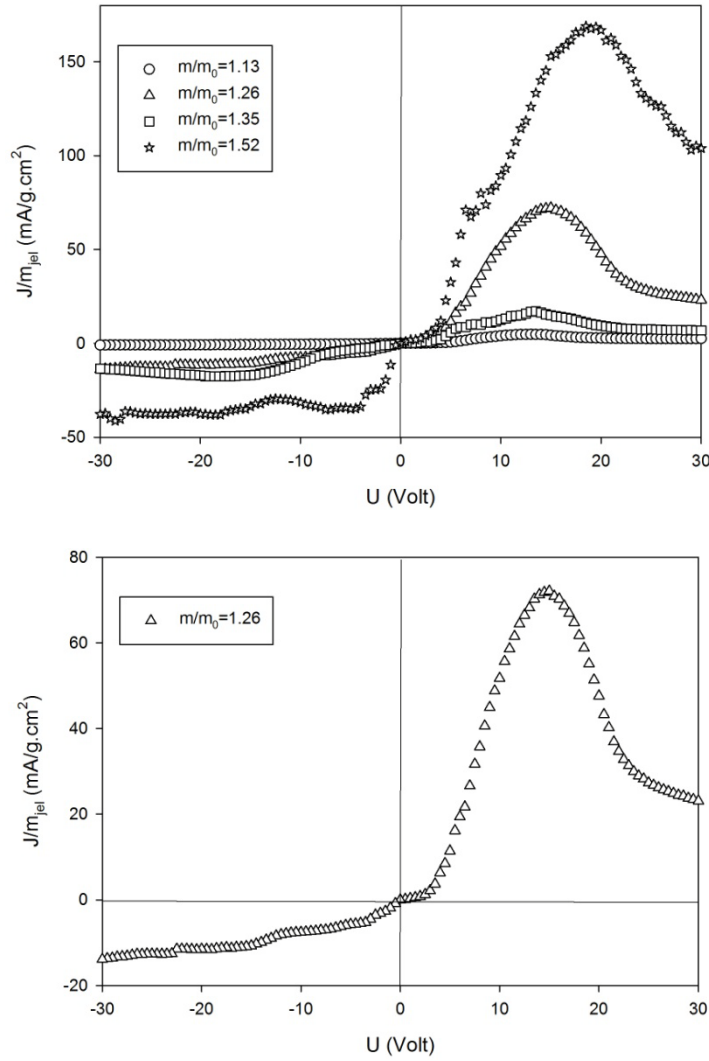
Yukarıda anlatıldığı gibi elektrik alan altında sentezlenen jeller çeşitli şişme oranlarında pozitif ve negatif yönde beslendiklerinde geçirdikleri akım değişimleri incelenmiştir. Çizelge 7.2'deki 1 numaralı örnek herhangi bir elektrik alan uygulanmadan hazırlanmıştır ve bu örneğe ait grafikler Şekil 7.21'de verilmiştir. Beklendiği gibi bu jelde herhangi bir akım doğrultma etkisi gözlenmemektedir. Akım ileri ve geri yönlerde aynı miktarlarda geçmektedir.



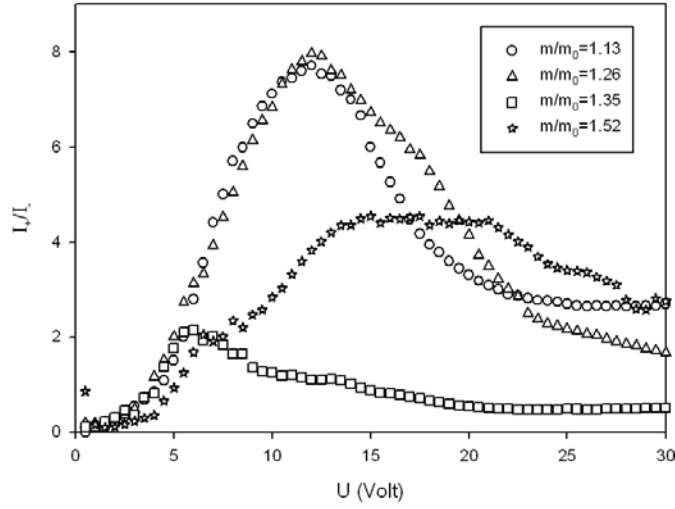
Şekil 7.21: Pozitif ve negatif yüklü çevre iyonları olan moleküllerle katkılandırılmış, elektriksel alan uygulanmadan sentezlenen jelin çeşitli şişme derecelerinde $J/m_{jel} \sim U$ grafiği.

Çizelge 7.2'deki 2. örneğin yıkanmamış durumu için yapılan deney sonuçları Şekil 7.22'da verilmiştir. Akımın düzeltilme etkisi açık bir şekilde görülmektedir. Çeşitli şişme derecelerinde yapılan deneylerin sonuçları karşılaştırıldığında en iyi

düzeltilmenin $m/m_o = 1.26$ da olduğu tespit edilmiştir. Alttaki grafik bunun daha iyi görülebilmesi için verilmiştir. Bu örnek için yapılan tüm deneylerdeki veriler değerlendirilerek düzeltme oranının gerilime göre değişim eğrileri Şekil 7.23’de verilmiştir. Bu eğrilerden görüldüğü gibi en iyi düzeltme oranı $m/m_o = 1.26$ ile $m/m_o = 1.13$ şişme değerlerinde ve yaklaşık 10Volt civarında görülmektedir. Belli şişme derecesindeki, $m/m_o = 1.26$, akım değerlerimiz daha yüksek olduğu için kullanım açısından daha iyi olabileceği düşünülebilir. Daha yüksek gerilimlere gidildiğinde tüm eğrilerde düzeltme etkisinin azaldığı gözükmemektedir. Aynı şekilde şişme derecesi arttıkça da düzeltme etkisi azalmaktadır. Bunun nedeni yüksek şişme derecelerinde katkı iyonlarının sistemdeki etkinliği, suyun hidrojen ve hidroksit iyonlarının etkisi ile perdelenmesinden kaynaklanmaktadır.

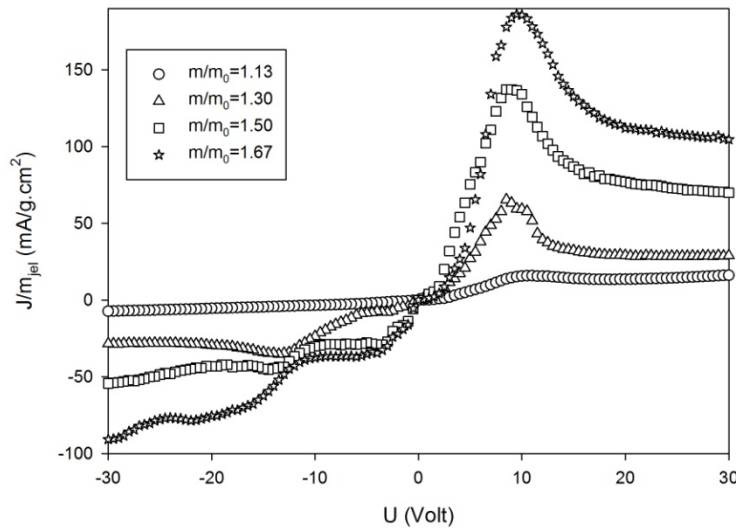


Şekil 7.22: Çizelge 7.2’deki 2 numaralı jel için yıkanmamış durumunda çeşitli şişme oranlarında J/m_{jel} - U değişimleri.

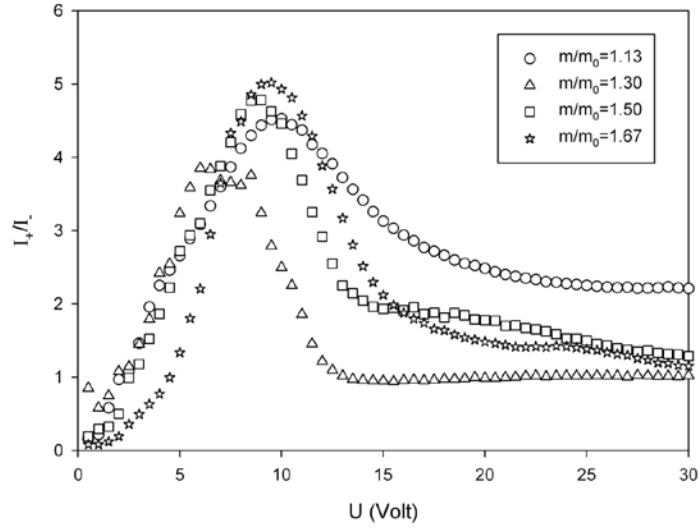


Şekil 7.23: Çizelge 7.2'deki 2 numaralı jel için yıkanmamış durumunda $I_+/I_- \sim U$ grafiği.

Çizelge 7.2'deki 3 numaralı örneğin yıkanmamış durumu için yapılan deney sonuçları Şekil 7.24'de verilmiştir. Akım düzeltme etkisi buradaki şekilde de gözlenmektedir. Farklı şişme derecelerinde yapılan deney sonuçlarına bakıldığında en iyi düzeltmenin $m/m_0 = 1.13$ te olduğu görülmektedir. Şekil 7.25'de bu örnek için yapılan tüm deneylerin verileri değerlendirilerek düzeltme oranının gerilime göre değişim eğrileri verilmiştir. Grafikteki eğrilerde görüldüğü gibi en iyi düzeltme oranı $m/m_0 = 1.50$ ve $m/m_0 = 1.67$ şişme değerlerinde ve yaklaşık 10Volt civarında görülmektedir. Daha yüksek gerilimlerde ise düzeltme etkisinin bütün eğrilerde azaldığı görülmektedir.



Şekil 7.24: Çizelge 7.2'deki 3 numaralı jel için yıkanmamış durumunda $J/m_{jel} \sim U$ grafikleri.

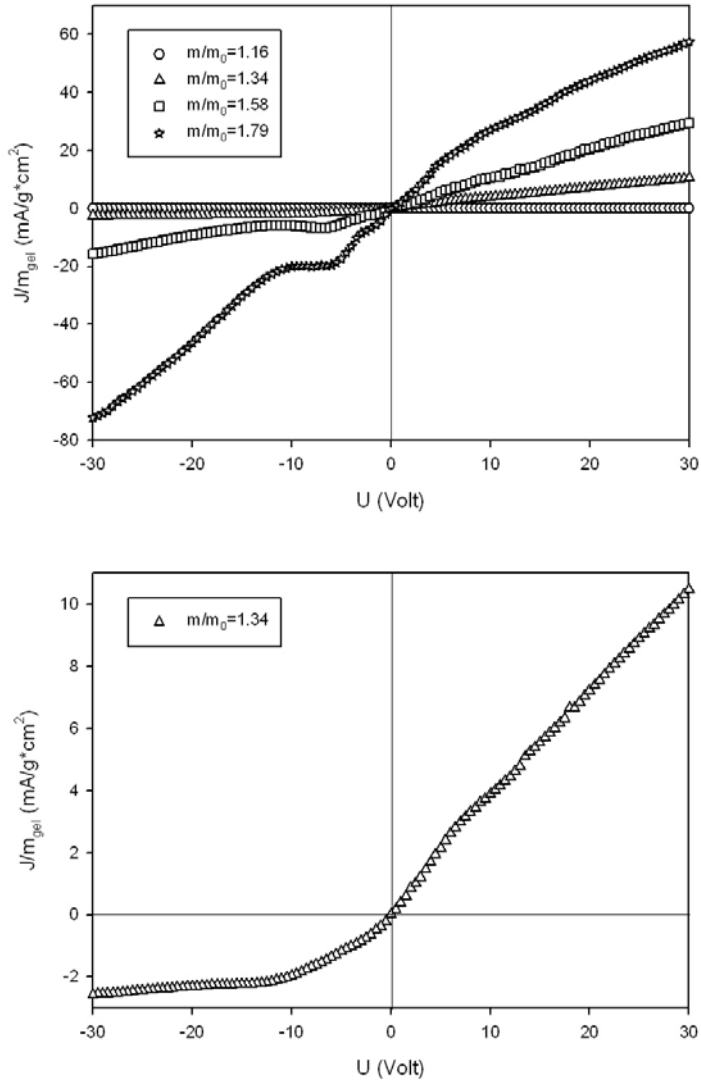


Şekil 7.25: Çizelge 7.2’deki 3 numaralı jel için yıkanmamış durumunda $I_+/I_- \sim U$ grafiği.

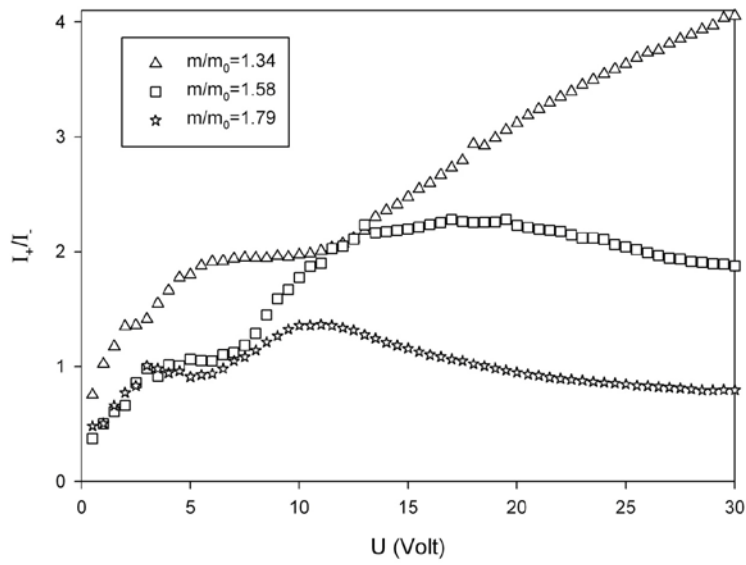
Çizelge 7.2’deki diğer örneklerle ait deneysel çalışmalar yapılmış ve tüm örneklerde değişik şişme derecelerinde akımın düzeltilme etkisi gözlenmiştir. Bu deneylerin sonuçları tekrarlardan kaçınmak için burada verilmemiştir.

Yıkama sonucunda bu jellerdeki elektriksel özelliklerin nasıl değiştiğinin görülmesi için aynı deneylerin tümü yıkanmış örnekler içinde tekrarlanmıştır. Çizelge 7.2’de ki 2 numaralı örneğin yıkanmış durumu için yapılan deney sonuçları Şekil 7.26’de verilmiştir. Yine aynı şekilde farklı şişme derecelerinde yapılan deneylerin sonuçlarını karşılaştırılmıştır ve en iyi düzeltmenin $m/m_0 = 1.34$ te olduğu görülmüştür. Bu eğrilerden görüldüğü gibi en iyi düzeltme oranı $m/m_0 = 1.34$ şişme derecesinde ve yüksek gerilimlerde olduğu görülmektedir. Bu deneyde de şişme derecesi arttıkça düzeltme etkisinin azaldığı görülmektedir. Bu örneğin yıkanmamış hali ile yapılan deneylerle karşılaştırdığımızda yıkanmış durumda düzeltme etkisinin azaldığı görülmektedir. Yıkanmamış hallerinde hem jelden geçen akımın miktarı yüksek hem de düzeltme etkisi yüksektir. Bu durumda yıkamanın jelin gösterdiği diyot karakteristiğine pozitif bir etki yarattığı söylenemez.

Aynı deneyler Çizelge 7.2’de ki diğer örneklerin yıkanmış durumları içinde tekrarlanmıştır ve sonuçlar benzer şekilde çıkmıştır.



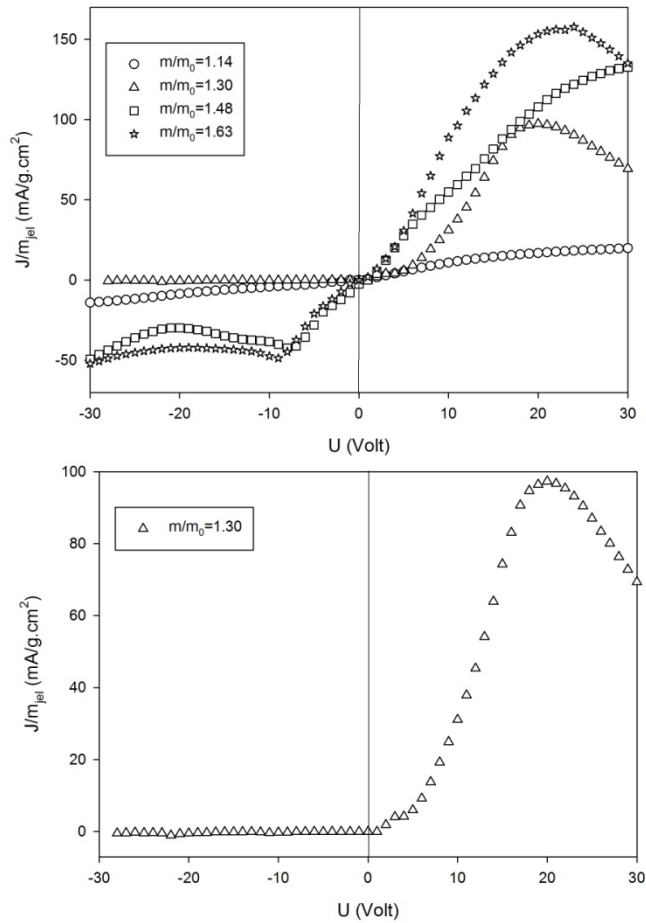
Şekil 7.26: Çizelge 7.2’de ki 2 numaralı jel için yıkanmış durumunda J/m_{gel} - U grafiği.



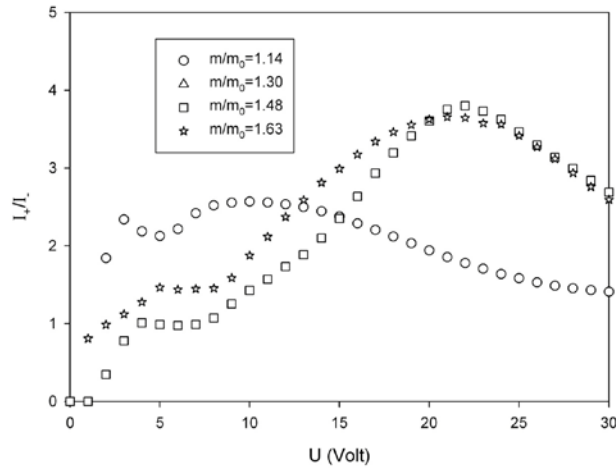
Şekil 7.27: Çizelge 7.2’deki 2 numaralı jel için yıkanmış durumunda I_+/I_- - U grafiği.

Deney sonuçlarının bu bölüme kadar olan kısımlarında, farklı elektrik alan altında sentezlenen aynı morfolojiye sahip jellerin elektriksel özellikleri incelenmiştir. Bu aşamadan sonraki kısımlar da ise elektrik alanın sabit tutularak farklı katkı molaritelerinde sentezlenen jellerin elektriksel özellikleri incelenecektir.

Çizelge 7.2’de ki 8. örneğin yıkanmamış durumu için yapılan deney sonuçları Şekil 7.28’da verilmiştir. Akım düzeltme etkisi net olarak görülmektedir. Farklı şişme derecelerinde yapılan deneylerin sonuçları karşılaştırıldığında en iyi düzeltmenin $m/m_0 = 1.30$ da olduğu gözlenmektedir. Bu etkinin daha iyi görülebilmesi için alttaki grafik verilmiştir. Elde edilen eğriler Şekil 7.29’da verilmiştir. Bu eğrilerden görüldüğü gibi en iyi düzeltme oranı $m/m_0 = 1.48$ ile $m/m_0 = 1.63$ şişme değerlerinde ve yaklaşık 20Volt civarında görülmektedir. $m/m_0 = 1.63$ civarındaki akım değerlerimiz daha yüksek olduğu için kullanım açısından daha iyi olabileceği düşünülebilir. Daha yüksek gerilimlerde tüm eğrilerde düzeltme etkisinin azalmıştır.

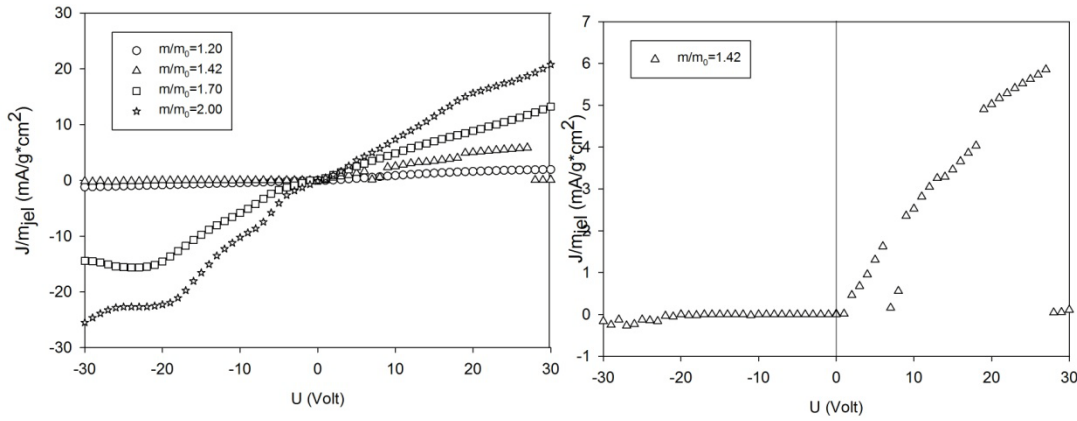


Şekil 7.28: Çizelge 7.2’de ki 8 numaralı jel için yıkanmamış durumunda J/m_{jel} - U grafiği.



Şekil 7.29: Çizelge 7.2’de ki 8 numaralı jel için yıkanmamış durumda $I_+/I_- \sim U$ grafiği.

Çizelge 7.2’de 8 numaralı örneğin yıkanmış durumu için yapılan deney sonuçları Şekil 7.30’de verilmiştir. Akım düzeltme etkisi sadece şişme derecesi $m/m_0=1.42$ de görülmektedir. Bu etkinin daha iyi görülebilmesi için alttaki grafik verilmiştir. Aynı örnek yıkanmış hali ile yapılan deneylerinde düzeltme etkisinin, yıkanmamış haline göre daha düşük olduğu görülmektedir. Yıkanmamış hallerinde hem jelden geçen akımın miktarı yüksek hem de düzeltme etkisi önceki örneklerde olduğu gibi daha yüksektir.



Şekil 7.30: Çizelge 7.2’de ki 8 numaralı jel için yıkanmış durumda $J/m_{jel} \sim U$ grafiği.

7.4.4 Elektrik alan uygulaması ile oluşturulan pn eklemlerinin değerlendirilmeleri

Katkılandırılmış jellerden diyot elde etme amacı ile yapılan bu çalışmada tek üniteye diyot gibi çalışabilen bir jel sentezlenmiştir. Daha önceki çalışmalarda bu tip aygıtlar ayrı ayrı p tipi ve n tipi olarak sentezlenen jellerin üst üste konması veya üst üste ayrı

ayrı sentezlenmesi ile oluşturulmuştur. Bu çalışmada diğerlerinden farklı olarak pozitif ve negatif çevre iyonu olan moleküller aynı anda jel öncesi çözeltiye eklenmiş ve bu çözelti farklı büyüklükteki elektrik alanlar altında sentezlenmeye bırakılmıştır. Sentez işleminin sonunda farklı yüklü iyonlar tabaka halinde sentezlenen jelin farklı yüzeylerinde birikmiş ve kendiliğinden bir *pn* eklemi oluşmuştur.

Sentezlenen jeller iki kısımdan oluşmaktadır. İlk kısımda uygulanan elektrik alanın değişimi ile oluşan *pn* ekleminin karakteristiğinin nasıl değişeceği incelenmiştir. Bunun içinde hazırlanan jelleşme öncesi çözeltinin içeriği her jelde aynı tutulmuş, sadece jelleşme reaksiyonu sırasında çözeltiye uygulanan elektrik alanın büyüklüğü değiştirilmiştir. İkinci kısımda ise ilk kısımda en iyi diyot etkisi gözüken elektrik alan büyüklüğü altında farklı konsantrasyonlarda katkı miktarı değiştirilerek sentez işlemi yapılmıştır.

Elektriksel ölçümler jellerin yıkanmış ve yıkanmamış durumları için ayrı ayrı tekrar edilmiştir ve her jel için çeşitli şişme derecelerinde I~V karakteristiği belirlenmiştir.

Yıkanmamış ilk set jel için en iyi akım düzeltme etkisi yaklaşık 8 kat olarak bulunmuştur. Bu değer düşük elektrik alan altında hazırlanan jelde 10-15V't'a gözükmekte iken daha yüksek elektrik alanlar altında hazırlanan jellerde gerilim arttıkça düzeltme etkisinin arttığı görülmektedir. Hazırlanan bütün jellerde akım düzeltme etkisinin düşük şişme derecelerinde gerçekleştiği söylenebilir. Bunun nedeni daha önceden de tartışıldığı gibi şişme derecesi arttıkça jelin içine aldığı su miktarı arttığı için suyun iyonlarının katkı iyonlarının etkisini bertaraf etmesinden kaynaklanmaktadır.

İlk sette hazırlanan jellerin yıkanmış durumlarını incelediğimizde akım miktarının ve akımın düzeltilme etkisinin her jelde azaldığını görmekteyiz. Yıkama etkisi hem akım miktarında hem de düzeltme etkisinde olumlu bir sonuç yaratmamıştır. Jelin içerisinde akıma katkıda bulunan taşıyıcılar yıkama ile dışarı atıldığı için akım miktarında düşme olduğu söylenebilir ya da serbest hareket edebilen çevre iyonları bazı kimyasal reaksiyonlar sonucu tekrar tuz haline geliyor olabilir veya gaz formunda jeli terk etmiş olabilir. Yıkanmış jellerde en iyi düzeltme oranı 7 kat düzeltme ile 15V'luk potansiyel fark altında hazırlanan jelde 8V gerilim altında ve 1,25 şişme derecesinde görülmektedir.

Katkı miktarının diyot etkisini nasıl değiştirdiğini görmek için yapılan ikinci set deneylerde diyot etkisi ilk setteki kadar iyi ıkınamıştır. Katkı konsantrasyonu azaldıkça düzeltme etkisi azalmıştır. Bu jellerin yıkanmışlarında da diyot karakteristiği gözlemlenmemektedir. Sadece en düşük katkı konsantrasyonu ile hazırlanan (10^{-5} mol/l) jelde 1.30 şişme derecesinde gerilim arttıa düzeltme etkisinin gözlemlendiği görülmektedir. Bu jelin yıkanmış durumunda ise 15-20Volt gerilim altında 1.20 şişme derecesinde yine iyi bir diyot etkisi görülmektedir. İleriki çalışmalarda bu nokta daha hassas çalışılmalıdır.

Bu çalışmada elektrik alan altında farklı yüklerle katkılanarak sentezlenmiş PAAm jellerinin diyot özelliği gösterdiği bulunmuştur. Fakat uygulanan elektrik alanın değeri tam olarak belirlenemediği için nicel bir elektrik alan değeri verilememektedir. İleriki çalışmalarda daha farklı sentez yöntemleri ile uygulanan elektrik alanın değeri belirlenerek hazırlanacak jeller üzerinde daha ayrıntılı çalışmalar yapmak mümkün gzlmektedir.

7.5 Jellerden oluşan *pn* Eklemlerinin Kullanım Miktarlarına Göre Elektriksel İletkenliklerindeki Değişim

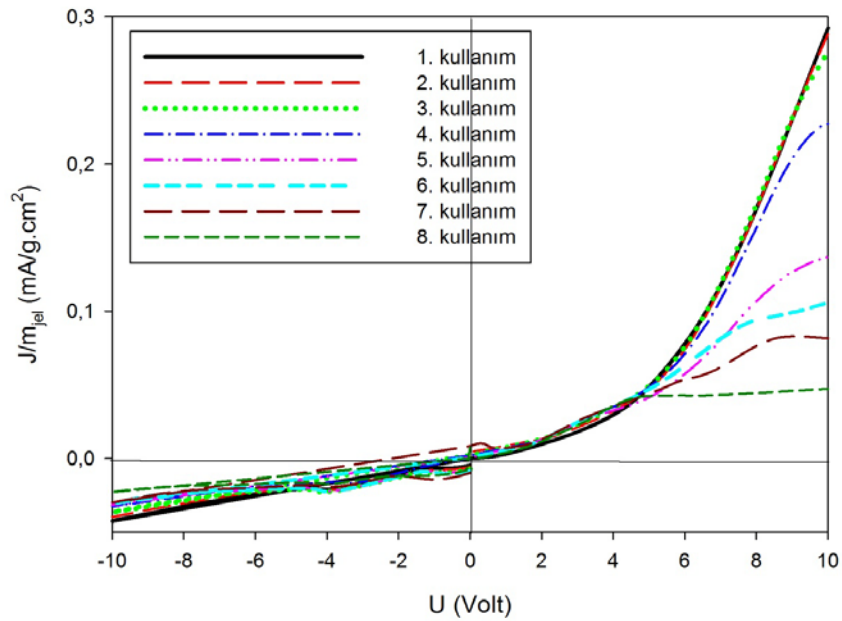
Çalışmanın bu kısmında, önceki bölümlerde oluşturulan *pn* eklemlerinin elektriksel özelliklerinin kullanım miktarına göre nasıl değiştiği incelenmiştir. Çalışma boyunca iyon katkılandırma yöntemi ile iletken hale getirilen jeller üzerinde çalışıldığı için, bu jellerdeki iletkenliği sağlayan hareketli iyonlar, eklem kullanıldıa jelin içindeki belli bölgelerde sıkışıp kalabilmekte, yüzeylerde toplanabilmekte veya jelin içindeki diğer zıt yüklü iyonlarla bir araya gelerek ntrlenebilmektedir. Bu yüzden de taşıyıcı sayısı zamanla azalmakta ve jelin iletkenliği buna bağlı olarak düşmektedir. Jelin iletkenliğinin bu etkiler ile nasıl değiştiğini belirleyebilmek için fiziksel olarak kontak yapılarak hazırlanan jeller üzerinde elektriksel ölçümler ard arda tekrarlanmış ve akım- gerilim karakteristiklerinin nasıl değiştiği gözlemlenmiştir. Bu deneyler yapılırken kullanılan *pn* eklemlerinin özellikleri izelge 7.3’de verilmektedir.

Çizelge 7.3’deki gibi hazırlanan eklemeler belli bir şişme derecesine, $m/m_0 \sim 1.3$, kadar şişirildikten sonra kurumalarını engelleyecek şekilde tamamen yalıtılmış bir ortamda elektriksel ölçümler ard arda tekrarlanmıştır. Böylece kullanımdan kaynaklanan etki ile akım gerilim eğrilerinin nasıl değiştiği incelenmiştir. şekil 7.31’da izelge 7.3’deki 1 numaralı ekleme ait deney sonuçları gzlmektedir. Bu grafiklerden de

görüldüğü gibi ilk kullanımlarda akım yoğunluğu değerleri neredeyse değişmezken, sonraki kullanımlarda yavaş yavaş azalmaktadır ve en sonunda akımı düzeltme etkisi ortadan kalkmaktadır. Bu da bu şekilde hazırlanan eklemlerin kullanıldıkça akımı düzeltme özelliklerini kaybettiklerini göstermektedir.

Çizelge 7.3: *pn* eklemlerinin kullanım miktarları belirlenirken sentezlenen jellerin özellikleri.

Eklem no	p tipi				n tipi			
	AAm (mol/l)	BIS (mg)	APS (mg)	Katkı Molekülü (Pyranine) (mol/l)	AAm (mol/l)	BIS (mg)	APS (mg)	Katkı Molekülü (TAAB) (mol/l)
1	2	0.028	0.020	10^{-3}	2	0.028	0.020	$3 \cdot 10^{-3}$
2	2	0.028	0.020	10^{-4}	2	0.028	0.020	$3 \cdot 10^{-4}$
3	2	0.028	0.020	10^{-5}	2	0.028	0.020	$3 \cdot 10^{-5}$
4	2	0.028	0.020	10^{-6}	2	0.028	0.020	$3 \cdot 10^{-6}$



Şekil 7.31: Çizelge 7.3'deki 1 numaralı eklemin her kullanımda $J/m_{jel} \sim U$ grafikleri.

Çizelge 7.3'deki diğer eklemlerde de aynı çalışmalar yapılmış ve akım yoğunluğunun % azalma miktarları Çizelge 7.4'de özetlenmiştir. Bu çizelgeden görüldüğü gibi her eklemden kullanım arttıkça akım yoğunluğunun azaldığı görülmektedir.

Çizelge 7.4: Çizelge 7.3’deki *pn* eklemlerinin kullanım miktarına göre iletkenliklerindeki % azalma.

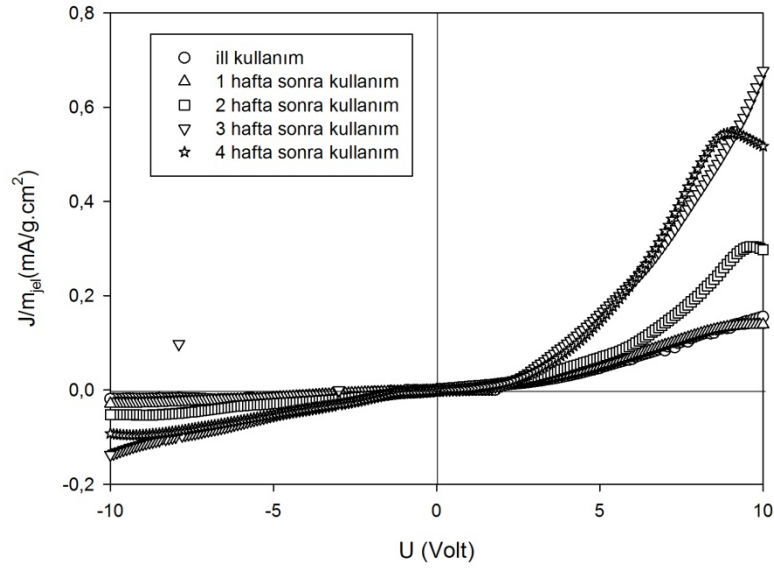
Eklemler No Kullanım miktarı	1	2	3	4
	İletkenlikte % azalma			
1	0	0	0	0
2	1,36	1,05	1,15	1,22
3	5,60	4,43	3,84	3,21
4	22,21	12,23	10,34	9,32
5	53,19	25,48	22,42	20,64
6	63,88	33,54	29,95	29,45
7	72,10	42,34	37,89	35,33
8	83,63	55,08	50,20	46,05
9	87,29	60,54	57,23	53,24
10	89,00	65,35	62,36	61,95
11	89,87	72,34	69,43	68,45
12	90,18	81,09	74,37	71,39

Çizelge 7.4’den görüldüğü gibi kullanım miktarı arttıkça 30Volt’ta alınan akım değerleri giderek azalmıştır. Bu iyonik iletkenliğin bir sonucu olarak zaten beklenmektedir. İletkenliği sağlayan iyonlar yüzeylerde toplanır ve daha sonraki ölçümlerde iletkenliğe katkıda bulunamaz ve akım değerinde düşme gözlemlenir. Çizelgeden görüldüğü gibi iletkenlikte ki % azalma miktarı katkı konsantrasyonu azaldıkça azalmaktadır. Bu da en çok katkı içeren jelde ölçüm sonrasında yüzeylerde olan birikmenin en çok olduğunu göstermektedir.

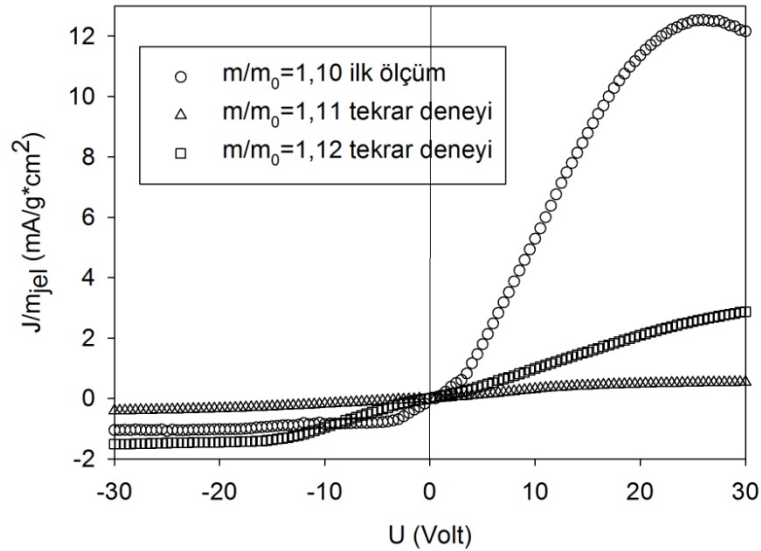
7.6 Oluşturulan *pn* Eklemlerinin Akım Düzeltmelerinin Zamana Göre Değişimi

Jellerde zaman içerisinde “yaşlanma” olarak adlandırılan bazı değişimler olmaktadır. Bazı serbest radikaller zaman içinde ölebilir veya polimer zincirlerinde çeşitli değişiklikler oluşabilir. Yani bir jel zaman içinde yapısal olarak farklılıklar gösterir. Bu değişiklikler fiziksel özellikleri etkilemektedir. Ayrıca önceki bölümlerde anlatılan katkılama ile hazırlanan jellerde ki iyonik gruplar zamanla başka iyonlarla etkileşerek nötrlenebilir. Bu olayların hepsi jelin elektriksel özelliklerini değiştirmektedir. Dolayısıyla bu jellerden oluşturulan *pn* eklemlerinin elektriksel özellikleride zamanla değişecektir. Bu değişimin etkisini gözlemlemek için Çizelge 7.3’deki 2 numaralı eklem üzerinde zaman geçtikçe aynı şartlar altında elektriksel ölçümler tekrarlanmıştır. Bu tekrarlar ait grafikler Şekil 7.32’de verilmiştir. Bu şekilden de görüldüğü gibi ilk ölçümden 1 hafta sonra iletkenlikte pek değişme

olmazken takip eden haftalarda akım yoğunluğu değeri gittikçe artmıştır. Kullanım alanları belirlenirken bu tarz etkilerde göz önüne alınmalıdır.



Şekil 7.32: 2Mol/l AAm monomeri içeren 10^{-3} Mol/l katkılı jel diyotun elektriksel özelliklerinin zamanla değişimi.



Şekil 7.33: Kimyasal kontak ile oluşan *pn* eklemine $J/m_{jel} \sim U$ eğrilerinin zamanla değişimi.

Bölüm 7.3'de anlatılan kimyasal kontak ile hazırlanan *pn* eklemine iletkenliğinin zamanla değişimi Şekil 7.33'de görülmektedir. Her deney bir ay aralıklarla yapılmıştır. Fiziksel kontak ile hazırlanan *pn* eklemine aksine bu jelde zaman geçtikçe akım değerinin azaldığı gözükmemektedir. Bu eklem *p* ve *n* tipi iki ayrı jelin üst üste sentezi şeklinde oluşturulmuş ve aralarında kimyasal kontak yapılmıştır. Zaman geçtikçe bu jelin iki ayrı tarafındaki zıt yüklü iyonlar (Na^+ ve Br^-) birbirini

çekmiş ve nötrlenerek ortamdaki taşıyıcıların azalmasına neden olmuştur. Ayrıca grafikteki eğrilerden görüldüğü gibi akımın düzelme etkisi de zaman geçtikçe kaybolmuştur. Bu da zıt yüklerin farklı taraflardaki toplanmasının ortadan kalktığını göstermektedir.

7.7 Sonuçlar

Bu bölümde önceki bölümlerde sentezi ve elektriksel özellikleri anlatılan p tipi ve n tipi olarak sentezlenen jeller ile oluşturulan pn eklemlerinin elektriksel özellikleri incelenmiştir. Bu tip pn eklemleri üç farklı şekilde oluşturulmuş ve bu eklemlerin her birinde akımı düzeltme etkisi gözlemlenmiştir. Jellerin iletkenliği sabit gerilim altında ve sabit şişme derecesinde zamanla değiştiği için oluşturulan pn eklemlerinkinde de değişmektedir. Bu sebeple polimerik jellerden oluşan pn eklemleri değişken akım yoğunluklarına sahiptir ve kullanım alanları ona göre belirlenmelidir. Bu şekilde yük taşıyıcıları iyonlar olan jeller ile oluşturulan pn eklemlerinin de klasik yarıiletken diyotlar gibi çalışabilecekleri ayrıca ihtiyaca göre özelliklerinin kolayca değiştirilebileceği bu çalışma ile ortaya çıkmıştır.

8. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER

PAAm ve NIPA jelleri kuru haldeyken elektriksel olarak yalıtkan olan malzemelerdir. Bu jeller sentezleme esnasında iyonik karşı gruplara sahip moleküller tarafından katkılандırıldıklarında ve çözelti içinde yeterince şişirildiklerinde katkılanan iyonların yapı içerisinde serbestçe hareket edebilmeleri sayesinde jel elektriksel olarak iletken hale gelir. Bu tür iletkenlik iyonik iletkenlik olarak bilinmektedir fakat sulu çözelti içinde hareket ederek sağlanan iyonik iletkenlikten farklı olarak bu tür iletkenlikte iyonlar daha kısıtlı bir ortamda (polimer ağının içinde) hareket etmektedir ve bu şekilde oluşan iletkenlik farklı bir çeşit iyonik iletkenlik olarak işlemektedir.

Pirinin molekülü Na^+ karşı iyonuna, MAPTAC molekülü Cl^- karşı iyonuna ve TAAB molekülü ise Br^- karşı iyonuna sahiptir. Bu moleküller jelleşme öncesi çözeltiye eklendiklerinde, jelleşme reaksiyonu boyunca reaksiyona girer ve polimer zincirlerine bağlanır. Pirinin molekülü jelleşme reaksiyonuna başlatıcı olarak katılabilirken bir polimer zincirinin sonuna da eklenebilir. Polimer zincirlerine yapısındaki oksijen üzerinden bağlanan bir pirinin molekülünün floresans spektrumunda ~430nm dalga boyu civarında emisyon piki bulunmaktadır. Bu pik takip edilerek pirinin moleküllerinin polimer zincirlerine bağlanıp bağlanmadığı anlaşılabilir. Çalışma boyunca pirinin molekülünün floresans spektrumu her aşamada takip edilmiştir. PAAm jellerine pirinin katkılандığı zaman bağlı pirininlere ait olan pikten başka serbest pirinin pikleri de görülmüştür (~530nm dalga boyunda). Yıkama işlemleri sonucunda polimer ağlarına bağlanmadan yapının içinde kalan bu serbest pirinin pikleri azalmış hatta bazı örneklerde tamamen kaybolmuştur. Bu da yıkama işlemi sonucunda jel içinde reaksiyona girmeden kalan pirinin moleküllerin atıldığını göstermektedir. Pirinin molekülünün PAAm jeline bağlanma mekanizması literatürde çalışılmış olsa da NIPA jeline bağlanması ile ilgili çok fazla çalışma bulunmamaktadır. Bu çalışmada pirinin katkılандırılarak hazırlanan NIPA jellerinin spektroskopik özellikleri ayrıntılı olarak incelenmiştir. Jelleşme reaksiyonu öncesi çözeltilerden alınan spektrumlarda, pirinin molekülünün asidik ortamda davrandığı gibi davrandığı tespit edilmiştir. Jelleşme sonrasında

PAAm jelinde de olduğu gibi ~430nm dalga boyu civarında bağlı piraninlere ait pik vardır. Bu pik piranin konsantrasyonu yükseldikçe düşük dalga boyuna doğru kayma göstermektedir. Ayrıca serbest piraninlere ait olan ~530nm dalga boyunda da bir pik görülmektedir ve yıkama işlemi sonucunda ~430nm dalga boyundaki pikte değişme olmazken bu pik ortadan kalkmıştır. Bu da PAAm jellerinde de olduğu gibi piranin molekülünün NIPA jeline bağlandığını göstermektedir.

Piranin molekülünün karşı iyonu olan pozitif yüklü Na^+ jelin şişmesi ile hareket edilebilecek yer bulabilmekte ve ufak bir kuvvet altında polimer zincirleri arasında serbestçe hareket edebilmektedir. Böylece piranin molekülü ile katılan PAAm ve NIPA jelleri Na^+ karşı iyonu sayesinde pozitif (p tipi) olarak sentezlenebilmektedir ve Na^+ karşı iyonları yapıdaki elektriksel iletkenliğe neden olmaktadır. TAAB molekülü jelleşme reaksiyonuna çapraz bağlayıcı molekül gibi katılmakta iken MAPTAC molekülü ise polimer zincirlerine eklenebilmektedir. Piranin molekülündeki Na^+ karşı iyonu gibi TAAB ve MAPTAC moleküllerindeki sırası ile Br^- ve Cl^- karşı iyonları sayesinde de jeller negatif (n tipi) olarak sentezlenebilmekte ve bu iyonlar sayesinde elektriksel iletkenlik sağlanmaktadır. Çalışma boyunca p tipi ve n tipi olarak çeşitli monomer ve katkı konsantrasyonlarında saf ve katkılılandırılmış PAAm ve NIPA jelleri sentezlenmiştir ve katkılama ile jellerin yapısında oluşan fiziksel değişiklikler spektroskopik ve elektriksel yöntemlerle incelenmiştir. Bu tip jellerin elektriksel olarak iletken olabilmesi için şişmeleri gerekmektedir, jelleri şişirmek için çalışma boyunca saf su ve DMSO kullanılmıştır. DMSO ile şişirilen jellerde şişme oranı çok küçük olduğu ve dolayısıyla da jelin iletkenliği çok az olduğu için jelleri saf suda şişirmek tercih edilmiştir. Saf suda şişirilen jellerde elektriksel iletkenliğe suyun iyonlarından da (H ve OH) katkı gelmektedir. Yani jel ne kadar çok şişerse iletkenlik o kadar çok artmaktadır. Fakat yüksek şişme derecelerinde suyun iyonları çok fazla olduğu için katkı iyonlarından kaynaklanan iletkenlik perdelenmektedir. Bu durumda katkı iyonlarının iletkenliğe etkisi hakkında yorum yapılamamaktadır. Bu sebeple katkı konsantrasyonunun elektriksel iletkenliğe etkisi incelenirken jellerin yaklaşık aynı oranlarda az şişmiş hallerindeki iletkenlikleri birbiri ile kıyaslanmıştır. Bu durumda yapılan karşılaştırmalarda katkı konsantrasyonu arttıkça jelin iletkenliğinin arttığı görülmüştür. Bu da iyonik gruplar katkılılandırılarak yapılan sentez sonucunda p tipi veya n tipi olarak jel hazırlanabildiğini göstermektedir. Sabit şişme derecesinde ve sabit gerilim altında

yapılan deneylerde jelin üzerinden geçen akımın zamanla azaldığı görülmüştür. Bunun nedeni iyonik iletkenlikten kaynaklanmaktadır. İyonlar jelin gerilim uygulanan yüzeylerinde toplanmakta ve zamanla ortamdaki iyon sayısı azaldığı için akım miktarı düşmektedir. Bu jelleri belli bir süre sabit gerilim altında tuttuktan sonra uçları kısa devre yapılarak akım ölçüldüğünde ters yönde akım geçtiği gözlenmektedir. Bu da sistemde iyonik iletkenliğin etkin olarak rol oynadığını ispatlamaktadır.

Sabit gerilim altında ve belirli sürelerde akımın şişme derecesine göre değişimi incelendiğinde eğrilerde maksimum ve minimum noktalar görülmektedir. Bu pikler jelin heterojenliğinden kaynaklanmaktadır. PAAm jelleri doğal olarak heterojendir. Yapının içinde çeşitli büyüklük ve yoğunlukta kümeler vardır. Bir iyonun elektriksel iletkenliğe katkısı bu kümelerden kurtulma olasılığına bağlı olarak değişmektedir. Az yoğun bir ortamdaki iyon kolayca kurtulup iletkenliğe katkıda bulunabilirken daha yoğun bir ortamdaki iyon daha zor kurtulur ve iletkenliğe katkıda bulunur. Şişmenin ilk zamanlarında az yoğun kümeler açılmaktadır ve bu kümelerdeki iyonlar akıma katkıda bulunur. Bu kümelerdeki iyon sayısı zamanla azalır ve daha yoğun ortamlarda hala açılmamışsa buradaki iyonlar akıma katkıda bulunamayacağı için iletkenlikte düşüş gözlenir. Jel biraz daha şişirildiğinde daha yoğun ortamdaki iyonlarda artık hareket edebilir hale gelir ve böylece iletkenlik tekrar artmaya başlar. Bu tür eğrideki piklerin sayısı jelin içindeki heterojen kümelerin yoğunluk farklılıkları ile ilgili kabaca da olsa bilgi vermektedir. Katkılandırılmış jeller ile saf jellerin şişme oranına karşı iletkenliklerindeki değişim eğrileri karşılaştırıldığında saf jellerde daha çok pik görüldüğü ortaya çıkmıştır. Bu da katkılandırma ile jelin daha homojen hale geldiğini göstermektedir. Katkılandırarak yapılan sentez esnasında iyonik grupların çevrelerinde yarattıkları elektrostatik kuvvet sayesinde diğer moleküller ortamda daha homojen dağılmakta ve dolayısıyla jel daha homojen bir şekilde sentezlenmektedir.

Yapılarındaki heterojenlik gereği PAAm jelleri içerisindeki yük dağılımı da homojen değildir. Şişirildiklerinde bu yük dağılımını homojen olarak dağıtıp, minimum enerjili durumda dengede durabilecek duruma gelmek istemelerinden dolayı ortamda iyon hareketi oluşmaktadır. Bu iyon hareketi sonucunda da gerilim uygulamaksızın jelin iki ucu arasına ampermetre takılıp uçlar birleştirildiğinde sistemden akım geçmektedir. Jel sıkıştırıldığı zaman bu akım artmaktadır. Bu da dış basınç ile jelin

üzerinden geçen akımın değiştiğini göstermektedir ve bu tip jeller ağırlık sensörü veya küçük akımlarla çalışabilecek aletlerde kullanılabilecektir.

PAAm jellerinin yapısal özellikleri çalışma boyunca çeşitli yöntemlerle tespit edilmiştir. Sol-jel faz geçişi sırasında geçiş noktasında sonsuz kümenin fraktal yapısı incelenmiş ve deneysel olarak fraktal yapı tayini ilk kez yapılmıştır ve evrensel sabitler hesaplanmıştır. Çıkan sonuçlar sızma teorisi ile uyushmaktadır. Ayrıca jelleşmeden sonra şişme deneyleri yapılmış ve jellerin şişme kinetikleri incelenmiştir. Bu deneylerde katkı konsantrasyonu arttıkça jellerin daha homojen oldukları bulunmuştur. Ayrıca belli bir monomer ve katkı konsantrasyonunda (2mol/l AAm ve 10^{-2} mol/l piranin) ilk hacminin 1300 katı kadar şişebilen bir örnek sentezlenmiştir. Bu jelin zamana göre şişme eğrisinde basamaklı bir süreç geçmektedir. Bu da jelin içinde birbirinden ayırt edilebilir yoğunluk ve/veya büyüklükte kümelerin olduğunu göstermektedir. Diğer jellerde bu kümelerin dağılımı süreklilik gösterirken bu jel de katkı iyonları yüzünden ayırt edilebilir hale gelmiş, sistem daha homojen olarak jelleşmiştir. Ayrıca DC iletkenlik ölçümleri ile yapıdaki heterojenliğin ölçüsünün belirlenebileceği teorik bir model oluşturulmuş ve deneysel sonuçlarla test edilmiştir. Jelin üzerinden sabit bir şişme derecesinde ve sabit gerilim altında geçen akım yoğunluğu zamanla ekponansiyel olarak azalan bir seri fonksiyonu şeklinde değişmektedir. Bu serideki terim sayısı jeldeki ayırt edilebilir yoğunluktaki kümelerin sayısına karşılık gelmektedir. Örneğin bu seri üç terimden oluşuyorsa jelin içinde üç farklı yoğunluğa sahip kümeler bulunmaktadır. Bu teorik model deneysel verilere uygulandığında, diğer deney sonuçları ile de uyumlu olarak saf jeller daha heterojen, iyon katkılanırılmış jeller ise daha homojen çıkmaktadır.

Çalışmanın diğer bir bölümünde hafızalandırılmış jeller sentezlenmiş ve hafızalandırma etkisi spektroskopik ve elektriksel ölçümlerle belirlenmiştir. Hafızalandırma bir molekülün daha önceden çeşitli fiziksel etkilerle tanıştırıldığı başka bir molekülü tanıması ve diğer moleküller arasından seçmesi olarak tanımlanabilir. Bu çalışmada önceki çalışmalardan farklı bir sentez yöntemi uygulanmış ve ilk defa elektriksel ölçümlerle hafızalandırma işlemi karakterize edilmeye çalışılmıştır. Yüksek konsantrasyonda çapraz bağlayıcı kullanıldığı zaman hafızalandırma işleminin daha iyi sonuçlandığı görülmüştür. Ayrıca jelleri bazik çözelti ile yıkamak hafızalandırma işleminin daha net şekilde görülmesine neden olmuştur.

Çalışmanın son kısmında p tipi ve n tipi olarak sentezlenen jeller ile oluşturulan pn eklemlerinin elektriksel özellikleri incelenmiştir. Üç farklı şekilde pn eklemi oluşturulmuş ve bu eklemlerin her birinde akımı düzeltme etkisi gözlemlenmiştir. Fakat bu eklemler zamanla değişen akım yoğunluklarına sahiptir ve kullanım alanları ona göre belirlenmelidir. Bu şekilde yük taşıyıcıları iyonlar olan jeller ile oluşturulan pn eklemlerinin de klasik yarıiletken diyotlar gibi çalışabilecekleri ayrıca ihtiyaca göre özelliklerinin kolayca değiştirilebileceği bu çalışma ile ortaya çıkmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Shirakawa, H., Louis, E. J., Macdiarmid, A. G., Chiang, C. K., and Heeger, A. J., 1977. Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers - Halogen Derivatives of Polyacetylene, (Ch)X, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*, pp. 578-580.
- [2] Ito, T., Shirakawa, H., and Ikeda, S., 1974. Simultaneous Polymerization and Formation of Polyacetylene Film on Surface of Concentrated Soluble Ziegler-Type Catalyst Solution, *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, vol. 12, pp. 11-20.
- [3] Chiang, C. K., Fincher, C. R., Park, Y. W., Heeger, A. J., Shirakawa, H., Louis, E. J., Gau, S. C., and Macdiarmid, A. G., 1977. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene, *Physical Review Letters*, vol. 39, pp. 1098-1101.
- [4] Chiang, C. K., Gau, S. C., Fincher, C. R., Park, Y. W., Macdiarmid, A. G., and Heeger, A. J., 1978. Polyacetylene, (Ch)X - N-Type and P-Type Doping and Compensation, *Applied Physics Letters*, vol. 33, pp. 18-20.
- [5] Feast, W. J., Tsibouklis, J., Pouwer, K. L., Groenendaal, L., and Meijer, E. W., 1996. Synthesis, Processing and Material Properties of Conjugated Polymers, *Polymer*, vol. 37, pp. 5017-5047.
- [6] Kanatzidis, M. G., 1990. Conductive Polymers, *Chemical & Engineering News*, vol. 68, pp. 36-54.
- [7] Roth, S., 1995. *One-Dimensional Metals*, VCH, Weinheim.
- [8] Hegedus, L., Kirschner, N., Wittmann, M., Simon, P., Noszticzius, Z., Amemiya, T., Ohmori, T., and Yamaguchi, T., 1999. Nonlinear Effects of Electrolyte Diodes and Transistors in a Polymer Gel Medium, *Chaos*, vol. 9, pp. 283-297.
- [9] Lindner, J., Snita, D., and Marek, M., 2002. Modelling of Ionic Systems with a Narrow Acid Base Boundary, *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 4, pp. 1348-1354.
- [10] Ivan, K., Wittmann, M., Simon, P. L., Noszticzius, Z., and Vollmer, J., 2004. Electrolyte Diodes and Hydrogels: Determination of Concentration and Pk Value of Fixed Acidic Groups in a Weakly Charged Hydrogel, *Physical Review E*, vol. 70.
- [11] Saçak, M., 2008. *Polimer Kimyası*, Gazi Kitabevi, Ankara.
- [12] Flory, P. J., 1941. Molecular Size Distribution in Three Dimensional Polymers., *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 63, pp. 3083-3100.

- [13] **Stockmayer, W.**, 1943. Theory of Molecular Size Distribution and Gel Formation in Branched-Chain Polymers, *J. Chem. Phys.*, vol. **11**, p. 45.
- [14] **de Gennes, P. G.**, 1976. On a Relation between Percolation Theory and the Elasticity of Gels, *J. Phys. Lett.*, vol. **37**, pp. 1-2.
- [15] **Stauffer, D.**, 1976. Gelation in Concentrated Critically Branched Polymer Solutions. Percolation Scaling Theory of Intramolecular Bond Cycles, *J. Chem. Soc.*, vol. **72**, pp. 1354-1364.
- [16] **Bunde, A. and Havlin, S.**, 1991. *Fractals and Disordered Systems*, Springer-Verlag, Berlin.
- [17] **Stauffer, D. and Aharony, A.**, 1994. *Introduction to Percolation Theory*, Taylor & Francis, London.
- [18] **Aharony, A.**, 1980. Universal Critical Amplitude Ratios for Percolation, *Phys. Rev. B* vol. **22**, pp. 400-414.
- [19] **Yilmaz, Y., Gelir, A., Alveroglu, E., and Uysal, N.**, 2008. Testing Percolation Theory in the Laboratory: Measuring the Critical Exponents and Fractal Dimension During Gelation, *Physical Review E*, vol. **77**, pp. 051121.1-051121.4.
- [20] **Winnik, M. A.**, 1986. *Photophysical and Photochemical Tools in Polymer Science*, Dordrecht.
- [21] **Pekcan, Ö. and Yilmaz, Y.**, 1999. *Fluorescence Method for Monitoring Gelation and Gel Swelling in Real Time*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- [22] **Pekcan, O., Yilmaz, Y., and Okay, O.**, 1996. In Situ Fluorescence Experiments to Test the Reliability of Random Bond and Site Bond Percolation Models During Sol-Gel Transition in Free-Radical Crosslinking Copolymerization, *Polymer*, vol. **37**, pp. 2049-2053.
- [23] **Serrano, B., Levenfeld, B., Bravo, J., and Baselga, J.**, 1996. Studies of Polymerization of Acrylic Monomers Using Luminescence Probes and Differential Scanning Calorimetry, *Polymer Engineering and Science*, vol. **36**, pp. 175-181.
- [24] **Okay, O., Yilmaz, Y., Kaya, D., Keskinel, M., and Pekcan, O.**, 1999. Heterogeneities During the Formation of Poly(Sodium Acrylate) Hydrogels, *Polymer Bulletin*, vol. **43**, pp. 425-431.
- [25] **Pekcan, O. and Yilmaz, Y.**, 1997. Modeling of Swelling by Fluorescence Technique in Poly(Methyl Methacrylate) Gels, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. **63**, pp. 1777-1784.
- [26] **Pekcan, O., Yilmaz, Y., and Ugur, S.**, 1997. In Situ Fluorescence Study of Slow Release and Swelling Processes in Gels Formed by Solution Free Radical Copolymerization, *Polymer International*, vol. **44**, pp. 474-480.
- [27] **Yilmaz, Y., Erzan, A., and Pekcan, O.**, 1998. Critical Exponents and Fractal Dimension at the Sol-Gel Phase Transition Via in Situ Fluorescence Experiments, *Physical Review E*, vol. **58**, pp. 7487-7491.

- [28] **Yilmaz, Y.**, 2002. Fluorescence Study on the Phase Transition of Hydrogen-Bonding Gels, *Physical Review E*, vol. **66**, pp. 052801.1-052801.4.
- [29] **Kaya, D., Pekcan, O., and Yilmaz, Y.**, 2004. Direct Test of the Critical Exponents at the Sol-Gel Transition, *Physical Review E*, vol. **69**, pp. 016117.1-016117.10.
- [30] **Polyakov, M. V.**, 1940. Adsorption Properties and Structure of Silica Gel, *Zhurnal Fizieskoj Khimii/Akademiya SSSR*, vol. **2**, pp. 799-805.
- [31] **Wulff, G.**, 2002. Enzyme-Like Catalysis by Molecularly Imprinted Polymers, *Chemical Reviews*, vol. **102**, pp. 1-27.
- [32] **Haupt, K. and Mosbach, K.**, 2000. Molecularly Imprinted Polymers and Their Use in Biomimetic Sensors, *Chemical Reviews*, vol. **100**, pp. 2495-2504.
- [33] **Whitcombe, M. J. and Vulfson, E. N.**, 2001. Imprinted Polymers, *Advanced Materials*, vol. **13**, pp. 467-478.
- [34] **Lakowicz, J. R.**, 1983. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Plenum Press, New York.
- [35] **Alexander, C., Andersson, H. S., Andersson, L. I., Ansell, R. J., Kirsch, N., Nicholls, I. A., O'Mahony, J., and Whitcombe, M. J.**, 2006. Molecular Imprinting Science and Technology: A Survey of the Literature for the Years up to and Including 2003, *Journal of Molecular Recognition*, vol. **19**, pp. 106-180.
- [36] **Lehn, J.-M., Atwood, J. L., Davies, J. E. D., and MacNicol, D. D.**, 1996. *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Pergamon, Oxford.
- [37] **Oya, T., Enoki, T., Grosberg, A. Y., Masamune, S., Sakiyama, T., Takeoka, Y., Tanaka, K., Wang, G. Q., Yilmaz, Y., Feld, M. S., Dasari, R., and Tanaka, T.**, 1999. Reversible Molecular Adsorption Based on Multiple-Point Interaction by Shrinkable Gels, *Science*, vol. **286**, pp. 1543-1545.
- [38] **Guney, O., Yilmaz, Y., and Pekcan, O.**, 2002. Metal Ion Templated Chemosensor for Metal Ions Based on Fluorescence Quenching, *Sensors and Actuators B-Chemical*, vol. **85**, pp. 86-89.
- [39] **Peppas, N. A. and Huang, Y.**, 2002. Polymers and Gels as Molecular Recognition Agents, *Pharmaceutical Research*, vol. **19**, pp. 578-587.
- [40] **Peppas, N. A., Keys, K. B., Torres-Lugo, M., and Lowman, A. M.**, 1999. Poly(Ethylene Glycol)-Containing Hydrogels in Drug Delivery, *Journal of Controlled Release*, vol. **62**, pp. 81-87.
- [41] **Bures, P., Huang, Y. B., Oral, E., and Peppas, N. A.**, 2001. Surface Modifications and Molecular Imprinting of Polymers in Medical and Pharmaceutical Applications, *Journal of Controlled Release*, vol. **72**, pp. 25-33.

- [42] **Alvarez-Lorenzo, C., Guney, O., Oya, T., Sakai, Y., Kobayashi, M., Enoki, T., Takeoka, Y., Ishibashi, T., Kuroda, K., Tanaka, K., Wang, G. Q., Grosberg, A. Y., Masamune, S., and Tanaka, T., 2001.** Reversible Adsorption of Calcium Ions by Imprinted Temperature Sensitive Gels, *Journal of Chemical Physics*, vol. **114**, pp. 2812-2816.
- [43] **Ito, K., Chuang, J., Alvarez-Lorenzo, C., Watanabe, T., Ando, N., and Grosberg, A. Y., 2004.** Multiple-Contact Adsorption of Target Molecules by Heteropolymer Gels, *Macromolecular Symposia*, vol. **207**, pp. 1-16.
- [44] **Ito, K., Chuang, J., Alvarez-Lorenzo, C., Watanabe, T., Ando, N., and Grosberg, A. Y., 2003.** Multiple Point Adsorption in a Heteropolymer Gel and the Tanaka Approach to Imprinting: Experiment and Theory, *Progress in Polymer Science*, vol. **28**, pp. 1489-1515.
- [45] **Hiratani, H., Alvarez-Lorenzo, C., Chuang, J., Guney, O., Grosberg, A. Y., and Tanaka, T., 2001.** Effect of Reversible Cross-Linker, N,N'-Bis(Acryloyl)Cystamine, on Calcium Ion Adsorption by Imprinted Gels, *Langmuir*, vol. **17**, pp. 4431-4436.
- [46] **Lye, G. J. and Woodley, J. M., 1999.** Application of in Situ Product-Removal Techniques to Biocatalytic Processes, *Trends in Biotechnology*, vol. **17**, pp. 395-402.
- [47] **Ramstrom, O., Ye, L., Krook, M., and Mosbach, K., 1998.** Applications of Molecularly Imprinted Materials as Selective Adsorbents: Emphasis on Enzymatic Equilibrium Shifting and Library Screening, *Chromatographia*, vol. **47**, pp. 465-469.
- [48] **Dela Cruz, E. O., Muguruma, H., Jose, W. I., and Pedersen, H., 1999.** Molecular Imprinting of Methyl Pyrazines, *Analytical Letters*, vol. **32**, pp. 841-854.
- [49] **Shea, K. J., 1994.** Molecular Imprinting of Synthetic Network Polymers - the De-Novo Synthesis of Macromolecular Binding and Catalytic Sites, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, vol. **208**, pp. 467-471.
- [50] **Kriz, D., Ramstrom, O., Svensson, A., and Mosbach, K., 1995.** Introducing Biomimetic Sensors Based on Molecularly Imprinted Polymers as Recognition Elements, *Analytical Chemistry*, vol. **67**, pp. 2142-2144.
- [51] **Guney, O., 2003.** Multiple-Point Adsorption of Terbium Ions by Lead Ion Templated Thermosensitive Gel: Elucidating Recognition of Conformation in Gel by Terbium Probe, *Journal of Molecular Recognition*, vol. **16**, pp. 67-71.
- [52] **Rachkov, A. and Minoura, N., 2001.** Towards Molecularly Imprinted Polymers Selective to Peptides and Proteins. The Epitope Approach, *Biochimica Et Biophysica Acta-Protein Structure and Molecular Enzymology*, vol. **1544**, pp. 255-266.
- [53] **Shi, H. Q., Tsai, W. B., Garrison, M. D., Ferrari, S., and Ratner, B. D., 1999.** Template-Imprinted Nanostructured Surfaces for Protein Recognition, *Nature*, vol. **398**, pp. 593-597.

- [54] **Baird, C. L. and Myszka, D. G.,** 2001. Current and Emerging Commercial Optical Biosensors, *Journal of Molecular Recognition*, vol. **14**, pp. 261-268.
- [55] **Homola, J.,** 2003. Present and Future of Surface Plasmon Resonance Biosensors, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. **377**, pp. 528-539.
- [56] **Warsinke, A., Benkert, A., and Scheller, F. W.,** 2000. Electrochemical Immunoassays, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, vol. **366**, pp. 622-634.
- [57] **Altschuh, D., Oncul, S., and Demchenko, A. P.,** 2006. Fluorescence Sensing of Intermolecular Interactions and Development of Direct Molecular Biosensors, *Journal of Molecular Recognition*, vol. **19**, pp. 459-477.
- [58] **Valeur, B.,** 2002. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim.
- [59] **Flint, N. J., Gardebrecht, S., and Swanson, L.,** 1998. Fluorescence Investigations Of "Smart" Microgel Systems, *Journal of Fluorescence*, vol. **8**, pp. 343-353.
- [60] **Marchesi, J. R.,** 2003. A Microplate Fluorimetric Assay for Measuring Dehalogenase Activity, *Journal of Microbiological Methods*, vol. **55**, pp. 325-329.
- [61] **Nielsen, K., Lin, M., Gall, D., and Jolley, M.,** 2000. Fluorescence Polarization Immunoassay: Detection of Antibody to Brucella Abortus, *Methods-a Companion to Methods in Enzymology*, vol. **22**, pp. 71-76.
- [62] **Gelir, A.,** 2009. *Seçilmiş Hedef Moleküllere Duyarlı Polimerik Jel Sentezi Ve Fiziksel Parametrelerin Seçicilik Üzerine Etkisi*, Doktora Tezi, Fizik Mühendisliği, Istanbul Technical University, Istanbul,
- [63] **Tanrısever, T.** Available: http://taner.balikesir.edu.tr/dersler/polimer_kimyasi/polimerizasyon/radikal_zincir_polimerizasyon.html
- [64] **Badugu, R., Lakowicz, J. R., and Geddes, C. D.,** 2004. A Wavelength-Ratiometric Ph Sensitive Probe Based on the Boronic Acid Moiety and Suppressed Sugar Response, *Dyes and Pigments*, vol. **61**, pp. 227-234.
- [65] **Dusek, K. and Patterson, D.,** 1968. Transition in Swollen Polymer Networks Induced by Intramolecular Condensation, *J. Polym. Sci.*, vol. **6**, pp. 1209-1216.
- [66] **Tanaka, T.,** 1978. Collapse of Gels and Critical Endpoint, *Phys. Rev. Lett.*, vol. **40**, pp. 820-823.
- [67] **Yilmaz, Y., Uysal, N., Gelir, A., Guney, O., Aktas, D. K., Gogebakan, S., and Oner, A.,** 2009. Elucidation of Multiple-Point Interactions of Pyranine Fluoroprobe During the Gelation, *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. **72**, pp. 332-338.
- [68] **Alveroglu, E. and yilmaz, Y.,** 2010. Synthesis of P and N-Type Gels Doped with Ionic Charge Carriers, *Nanoscale Res. Lett.*

- [69] **Gelir, A., Yilmaz, I., and Yilmaz, Y.,** 2007. In Situ Monitoring of the Synthesis of a Pyranine-Substituted Phthalonitrile Derivative Via the Steady-State Fluorescence Technique, *Journal of Physical Chemistry B*, vol. **111**, pp. 478-484.
- [70] **Kizildereli, N., Gelir, A., Guney, O., and Yilmaz, Y.,** 2010. Theoretical Confirmation of in Situ Monitoring of Monomer Conversion During Acrylamide Polymerization Via Pyranine Fluorophore, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. **115**, pp. 2455-2459.
- [71] **Alveroglu, E., Gelir, A., and Yilmaz, Y.,** 2008. Swelling Behavior of Chemically Ion-Doped Hydrogels, *48th Micorsymposium on Polymer Colloids - From Design to Biomedical and Industrial Applications*, vol. **281**, pp. 174-180.
- [72] **Yilmaz, Y.,** 2007. Transition between Collapsed State Phases and the Critical Swelling of a Hydrogen Bonding Gel: Poly(Methacrylic Acid-Co-Dimethyl Acrylamide), *Journal of Chemical Physics*, vol. **126**, pp. 224501.1-224501.5.
- [73] **Senkal, B. F., Erkal, D., and Yavuz, E.,** 2006. Removal of Dyes from Water by Poly(Vinyl Pyrrolidone) Hydrogel, *Polymers for Advanced Technologies*, vol. **17**, pp. 924-927.
- [74] **Aktas, D. K. and Pekcan, O.,** 2006. Study on Critical Behaviour in N-Isopropyl Acrylamide Gels by Using Fluorescence Technique, *Phase Transitions*, vol. **79**, pp. 921-933.
- [75] **Yilmaz, Y., Gelir, A., Salehli, F., Nigmatullin, R. R., and Arbuzov, A. A.,** 2006. Dielectric Study of Neutral and Charged Hydrogels During the Swelling Process, *Journal of Chemical Physics*, vol. **125**, pp. 234705.1-234705.12.
- [76] **Dusek K., P. W.,** 1969. Structure and Elasticity of Non-Crystalline Polymer Networks, *Adv. Polym. Sci.*, vol. **6**, pp. 1-102.
- [77] **Silberberg, A.,** 1988. Molecular-Weight Dependence of the Viscosity of a Homogeneous Polymer Melt, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, vol. **195**, p. 296.
- [78] **Funke, W.,** 1983. *Plast. Rubber Process. Appl.*, vol. **3**, p. 243.
- [79] **Bansil, R. and Gupta, M. K.,** 1980. Effect of Varying Crosslinking Density on Polyacrylamide Gels, *Ferroelectrics*, vol. **30**, pp. 63-71.
- [80] **Candau, S. J., Bastide, J., and Delsanti, M.,** 1982. Structural, Elastic and Dynamics Properties of Swollen Polymer Networks, *Adv. Polym. Sci.*, vol. **44**, p. 27.
- [81] **Stein, R. S.,** 1969. *J. Polym. Sci., Part B*, vol. **7**, p. 657.
- [82] **Wun, K. L. and Prins, W.,** 1974. *J. Polym. Sci.*, vol. **12**, p. 533.
- [83] **Candau, S. J., Young, C. Y., and Tanaka, T.,** 1979. Intensity of Light Scattered from Polymeric Gels - Influence of the Structure of the Networks, *Journal of Chemical Physics*, vol. **70**, pp. 4694-4700.

- [84] **Hecht, A. M., Duplessix, R., and Geissler, E.,** 1985. Structural Inhomogeneities in the Range 2.5-2500 Å in Polyacrylamide Gels, *Macromolecules*, vol. **18**, pp. 2167-2173.
- [85] **Candau, S. J., Ilmain, F., Schosseler, F., and Bastide, J.,** 1990. *Structural-Properties of Covalently Cross-Linked Gels as Probed by Scattering Techniques*, in *Macromolecular Liquids*. vol. 177, Eds. Safinya, C. R., Safran, S. A., and Pincus, P. A., ed, pp. 3-14.
- [86] **Suzuki, Y., Nozaki, K., Yamamoto, T., Itoh, K., and Nishio, I.,** 1992. Quasielastic Light Scattering Study of the Formation of Inhomogeneities in Gels, *J. Chem. Phys.*, vol. **97**, p. 3808.
- [87] **Tanaka, T.,** 1978. *Phys. Rev. A*, vol. **17**, p. 763
- [88] **Tanaka, T., Ishiwata, S., and Ishimoto, C.,** 1977. *Phys. Rev. Lett.*, vol. **38**, p. 771
- [89] **Hockberg, A. and Tanaka, T.,** 1979. *Phys. Rev. Lett.*, vol. **43**, p. 217
- [90] **Dusek, K. and Newman, A. J.,** 1971. In *Polymer Networks* Plenum, New York.
- [91] **Munch, J. P. and all, e.,** 1976. *Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, vol. **14**, p. 1097.
- [92] **Naghash, H. J. and Okay, O.,** 1996. Formation and Structure of Polyacrylamide Gels, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. **60**, pp. 971-979.
- [93] **Tobita, H. and Hamielec, A. E.,** 1990. Cross-Linking Kinetics in Polyacrylamide Networks, *Polymer*, vol. **31**, pp. 1546-1552.
- [94] **T. Tanaka and Li, Y.,** 1989. *J. Chem. Phys.*, vol. **90**, p. 5161.
- [95] **Weiss, N., Vliet, T. v., and Silberberg, A.,** 1974. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, vol. **17**, p. 2229.
- [96] **Weiss, N. and Silberberg, A.,** 1975. *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.*, vol. **16**, p. 289.
- [97] **Janas, V. F., Rodriguez, F., and Cohen, C.,** 1980. Aging and Thermodynamics of Polyacrylamide Gels, *Macromolecules*, vol. **13**, pp. 977-983.
- [98] **Matsuo, E. S., Orkisz, M., Sun, S. T., Li, Y., and Tanaka, T.,** 1994. Origin of Structural Inhomogeneities in Polymer Gels, *Macromolecules*, vol. **27**, pp. 6791-6796.
- [99] **Pekcan, O., Catalgil-Giz, H., and Caliskan, M.,** 1998. In Situ Photon Transmission Technique for Studying Ageing in Acrylamide Gels Due to Multiple Swelling, *Polymer*, vol. **39**, pp. 4453-4456.
- [100] **Pekcan, O. and Kara, S.,** 2003. Swelling of Acrylamide Gels Made at Various Onset Temperatures: An Optical Transmission Study, *Polymer International*, vol. **52**, pp. 676-684.
- [101] **Mohomeda, K., Gerasimova, T. G., Moussyb, F., and Harmona, J. P.,** 2005. A Broad Spectrum Analysis of the Dielectric Properties of Poly(2-Hydroxyethyl Methacrylate), *Polymer*, vol. **46**, pp. 3847-3855.

- [102] **Geissler, E. and Hecht, A. M.**, 1981. The Poisson Ration in Polymer Gels .2, *Macromolecules*, vol. **14**, pp. 185-188.
- [103] **Baselga, J., Hernandezfuentes, I., Pierola, I. F., and Llorente, M. A.**, 1987. Elastic Properties of Highly Cross-Linked Polyacrylamide Gels, *Macromolecules*, vol. **20**, pp. 3060-3065.
- [104] **Patel, S. K., Rodriguez, F., and Cohen, C.**, 1989. Mechanical and Swelling Properties of Polyacrylamide-Gel Spheres, *Polymer*, vol. **30**, pp. 2198-2203.
- [105] **Baker, J. P., Hong, L. H., Blanch, H. W., and Prausnitz, J. M.**, 1994. *Macromolecules*, vol. **27**, p. 1446
- [106] **Hu, Z., Li, C., and Li, Y.**, 1993. *J. Chem. Phys.*, vol. **99**, p. 7108.
- [107] **Richards, E. G. and Temple, C. J.**, 1971. *Nature (Phys. Sci.)*, vol. **22**, p. 92.
- [108] **Hsu, T. P. and Cohen, C.**, 1983. *Polymer*, vol. **25**, p. 1419
- [109] **Baselga, J., Hernindez-Fuentes, I., Masegosa, R. M., and Llorente, M. A.**, 1989. *Polymer J.*, vol. **21**, p. 467
- [110] **Hooper, H. H., Baker, J. P., Blanch, H. W., and Prausnitz, J. M.**, 1990. *Macromolecules*, vol. **23**, p. 1096.
- [111] **Geissler, E. and Brown, W.**, Eds., 1993, *In Dynamic Light Scattering*, p.^pp. Pages, Oxford University Press, Oxford, U.K.
- [112] **Goldbart, P. and Goldfeld, N.**, 1987. *Phys. Rew. Lett.*, vol. **58**, p. 2676.
- [113] **Pusey, P. N. and Megen, W. v.**, 1989. *Physica A*, vol. **157**, p. 705.
- [114] **Chu, B.**, 1991. *Laser Light Scattering* Academic Press, London.
- [115] **Joosten, J. G., McCarthy, J. L., and Pusey, P. N.**, 1991. *Macromolecules*, vol. **24**, p. 6690.
- [116] **Fang, L. and Brown, W.**, 1992. *Macromolecules*, vol. **215**, p. 6897.
- [117] **Skouri, R., Munch, J. P., Schosseler, F., and Candau, S. J.**, 1993. *Europhys. Lett.*, vol. **23**, p. 635.
- [118] **M. Rubinstein and Colby, R. H.**, 2005. *Polymer Physics*, Oxford University Press, New York.
- [119] **Y. Osaka**, 2002. *Polymer Gels and Networks*, Marcel Dekker, New York.
- [120] **Addad, J. P. C.**, 1996. *Physical Properties of Polymer Gels*, John Wiley and Sons, Chichester.
- [121] **T. Tanaka and Filmore, D.**, 1979. *Chem. Phys.*, vol. **70**, p. 1214.
- [122] **A. Peters and Candau, S.**, 1986. *Macromolecules*, vol. **19**, p. 1952.
- [123] **P.Y. Benjar and Wu, Y. S.**, 1997. *Polymer*, vol. **38(10)**, p. 2557.
- [124] **N. Kayaman, O. Okay, and Baysal, B. M.**, 1997. *Polym. Gels*, vol. **5**, p. 339.
- [125] **N. Kayaman, O. Okay, and Baysal, B. M.**, 1998. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, vol. **36**, p. 1313.
- [126] **E. Fernandez, D. Lopez, E. Lopez-Cabarcos, and Mijangos, C.**, 2005. *Polymer*, vol. **46**, p. 2211.

- [127] **A. Suzuki, N. Okabe, and Suzuki, H.**, 2005. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, vol. **43**, p. 1696.
- [128] **P. Roger, S. Gerard, V. Burckbuchler, L. Renaudie, and Judeinstein, P.**, 2007. *Polymer*, vol. **48**, p. 7539.
- [129] **Y. Yilmaz, A. Erzan, and Pekcan, O.**, 2002. *Eur. Phys. J. E*, vol. **9**, pp. 135-141.
- [130] **Yb. Zhao, Wy. Chen, Yj. Yajiang, and all, e.**, 2007. *Colloid Polym. Sci.*, vol. **285**, pp. 1395-1400.
- [131] **T. Caykara, U. Bozkaya, and O. Kantoglu**, 2003. *J. Polym. Sci. Part B-Polym. Phys.*, vol. **41**, pp. 1656-1664.
- [132] **O. Okay, Sb. Sariisik, and Zor, S.**, 1998. *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. **70**, pp. 567-575.
- [133] **Y. Li and Tanaka, T.**, 1990. *J. Chem. Phys.*, , vol. **92**, p. 1365.
- [134] **E. Geisser and Hecht, A. M.**, 1980. *Macromolecules*, vol. **13**, p. 1276.
- [135] **M. Zrinyi and Horkay, F.**, 1982. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, vol. **20**, p. 815.
- [136] **Anderssen, R. S., Husain, S. A., and Loy, R. J.**, 2004. The Kohlrausch Function: Properties and Applications, *ANZIAM J.*, vol. **45**, pp. 800-816.
- [137] **Ito, K., Chuang, J., Alvarez-Lorenzo, C., Watanabe, T., Ando, N., and Grosberg, A. Y.**, 2003. Multiple Point Adsorption in a Heteropolymer Gel and the Tanaka Approach to Imprinting: Experiment and Theory, *Prog. Polym. Sci.*, vol. **28**, pp. 1489-1515.
- [138] **Sze, S. M.**, 1981. *Physics of Semiconductor Devices*, Willey, New York.
- [139] **McNeill R., Weiss D. E., Wardlaw J.H., and R., S.**, 1963. Electronic Conduction in Polymers. I. The Chemical Structure of Polypyrrole, *Australian Journal of Chemistr*, vol. **16**, pp. 1056 - 1075
- [140] **McGinnes.J, Corry, P., and Proctor, P.**, 1974. Amorphous-Semiconductor Switching in Melanins, *Science*, vol. **183**, pp. 853-855.
- [141] **MacDiarmid A. C. and J., H. A.**, 1977. *Molecular Metals*, Plenum, New York.
- [142] **Pillai, R. G., Zhao, J. H., Freund, M. S., and Thomson, D. J.**, 2008. Field-Induced Carrier Generation in Conjugated Polymer Semiconductors for Dynamic, Asymmetric Junctions, *Advanced Materials*, vol. **20**, p. 49.
- [143] **Faid, K., Leclerc, M., Nguyen, M., and Diaz, A.**, 1995. Localization Effects in Asymmetrically Substituted Polythiophenes - Controlled Generation of Polarons, Dimerized Polarons, and Bipolarons, *Macromolecules*, vol. **28**, pp. 284-287.
- [144] **Macinnes, D., Druy, M. A., Nigrey, P. J., Nairns, D. P., Macdiarmid, A. G., and Heeger, A. J.**, 1981. Organic Batteries - Reversible N-Type and P-Type Electrochemical Doping of Polyacetylene, (Ch)X, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*, pp. 317-319.

- [145] **Angelopoulos, M.**, 2001. Conducting Polymers in Microelectronics, *Ibm Journal of Research and Development*, vol. **45**, pp. 57-75.
- [146] **Burroughes, J. H., Jones, C. A., and Friend, R. H.**, 1988. New Semiconductor-Device Physics in Polymer Diodes and Transistors, *Nature*, vol. **335**, pp. 137-141.
- [147] **Cheng, C. H. W., Boettcher, S. W., Johnston, D. H., and Lonergan, M. C.**, 2004. Unidirectional Current in a Polyacetylene Hetero-Ionic Junction, *Journal of the American Chemical Society*, vol. **126**, pp. 8666-8667.
- [148] **Cheng, C. H. W. and Lonergan, M. C.**, 2004. A Conjugated Polymer Pn Junction, *Journal of the American Chemical Society*, vol. **126**, pp. 10536-10537.
- [149] **Gurunathan, K., Murugan, A. V., Marimuthu, R., Mulik, U. P., and Amalnerkar, D. P.**, 1999. Electrochemically Synthesised Conducting Polymeric Materials for Applications Towards Technology in Electronics, Optoelectronics and Energy Storage Devices, *Materials Chemistry and Physics*, vol. **61**, pp. 173-191.
- [150] **Patil, A. O., Ikenoue, Y., Wudl, F., and Heeger, A. J.**, 1987. Water-Soluble Conducting Polymers, *Journal of the American Chemical Society*, vol. **109**, pp. 1858-1859.
- [151] **Bidan, G., Ehui, B., and Lapkowski, M.**, 1988. Conductive Polymers with Immobilized Dopants - Ionomer Composites and Auto-Doped Polymers - a Review and Recent Advances, *Journal of Physics D-Applied Physics*, vol. **21**, pp. 1043-1054.
- [152] **Leger, J. M., Rodovsky, D. B., and Bartholomew, G. R.**, 2006. Self-Assembled, Chemically Fixed Homojunctions in Semiconducting Polymers, *Advanced Materials*, vol. **18**, p. 3130.
- [153] **Pei, Q., Yu, G., Zhang, C., Yang, Y., and Heeger, A. J.**, 1995. Light-Emitting Electrochemical-Cells - Reply, *Science*, vol. **270**, pp. 719-719.
- [154] **Lovrecek B., Despic A., and O'M., B.**, 1959. Electrolytic Junctions with Rectifying Properties, *J. Phys. Chem.*, vol. **63**, pp. 750-751.
- [155] **Cayre, O. J., Chang, S. T., and Velez, O. D.**, 2007. Polyelectrolyte Diode: Nonlinear Current Response of a Junction between Aqueous Ionic Gels, *Journal of the American Chemical Society*, vol. **129**, pp. 10801-10806.
- [156] **Yu, G., Cao, Y., Andersson, M., Gao, J., and Heeger, A. J.**, 1998. Polymer Light-Emitting Electrochemical Cells with Frozen P-I-N Junction at Room Temperature, *Advanced Materials*, vol. **10**, pp. 385-388.
- [157] **Shao, Y., Bazan, G. C., and Heeger, A. J.**, 2007. Long-Lifetime Polymer Light-Emitting Electrochemical Cells, *Advanced Materials*, vol. **19**, p. 365.

- [158] **Pei Q., Yang Y., Yu G., Zhang C., and J., H. A.,** 1996. Polymer Light-Emitting Electrochemical Cells: In Situ Formation of a Light-Emitting P–N Junction, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. **118**, pp. 3922–3929.
- [159] **Yang, C. H., Sun, Q. J., Qiao, J., and Li, Y. F.,** 2003. Ionic Liquid Doped Polymer Light-Emitting Electrochemical Cells, *Journal of Physical Chemistry B*, vol. **107**, pp. 12981-12988.
- [160] **Buck R. P., Surridge N. A., and W., M. R.,** 1992. Liquid/Solid Polyelectrolyte Diodes and Semiconductor Analogs, *J. Electrochem. Soc.*, vol. **139**, pp. 136-144.
- [161] **Pickup, P. G., Kutner, W., Leidner, C. R., and Murray, R. W.,** 1984. Redox Conduction in Single and Bilayer Films of Redox Polymer, *Journal of the American Chemical Society*, vol. **106**, pp. 1991-1998.
- [162] **Leventis, N., Schloh, M. O., Natan, M. J., Hickman, J. J., and Wrighton, M. S.,** 1990. Characterization of a Solid-State Microelectrochemical Diode Employing a Poly(Vinyl Alcohol) Phosphoric-Acid Solid-State Electrolyte - Rectification at Junctions between Wo_3 and Polyaniline, *Chemistry of Materials*, vol. **2**, pp. 568-576.
- [163] **Bernards, D. A., Flores-Torres, S., Abruna, H. D., and Malliaras, G. G.,** 2006. Observation of Electroluminescence and Photovoltaic Response in Ionic Junctions, *Science*, vol. **313**, pp. 1416-1419.
- [164] **Leger, J. M., Patel, D. G., Rodovsky, D. B., and Bartholomew, G. P.,** 2008. Polymer Photovoltaic Devices Employing a Chemically Fixed P-I-N Junction, *Advanced Functional Materials*, vol. **18**, pp. 1212-1219.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad : Esra ALVEROĞLU DURUCU
Doğum Yeri ve Tarihi : Eskişehir, 1976
Adres : İ.T.Ü. Fizik Müh. Böl., MASLAK
Yüksek Lisans Üniversite : İ.T.Ü., Fizik Müh. Bölümü
Lisans Üniversite : Anadolu Üni., Fizik Bölümü



YAYINLAR

Uluslararası Hakemli Dergilerde Yayımlanan Makaleler:

1. “Synthesis of p and n-type Gels Doped with Ionic Charge Carriers”
E. Alveroglu, Y. Yilmaz, *Nanoscale Research Letters*, **5**, 559-565, (2010).
2. “Controlling the Size and The Stability of Magnetic Clusters Formed in Polyacrylamide Hydrogels Via Cobalt-Anionic Fluoroprobe Interactions”
A. Gelir, **E. Alveroglu**, M. Tulun, Y. Yilmaz, H. Sozeri, *Polymer Engineering & Science*, **50**, 4, 843-850, (2010).
3. “Magnetic and Fluorescence Properties of Cobalt Implanted Hydrogels”
H. Sozeri, A. Gelir, **E. Alveroglu**, M. Tulun, Y. Yilmaz, *Journal of Physics: Conference Series*, **153**, 012067, (2009).
4. “Swelling Behavior of Chemically Ion-Doped Hydrogels”
E. Alveroglu, A. Gelir, Y. Yilmaz, *Macromolecular Symposia*, **281**, 1, 174-180, (2009).
5. “Testing percolation theory in the laboratory: Measuring the critical exponents and fractal dimension during gelation”
Y. Yilmaz, A. Gelir, **E. Alveroglu**, N. Uysal, *Physical Review E*, **77**, 051121, (2008).

6. “Superconductivity in the Heusler alloy Pd₂ YbPb”
Y. Oner, O. Kamer, **E. Alveroglu**, M. Acet and T. Krenke, *Journal of Alloys and Compounds*, **429**, 1-2, 64-71, (2007).
7. “Low-field magnetic-properties of ErCo₂ intermetallic compound”
Y. Oner, **E. Alveroglu** and O. Kamer, *Journal of Alloys and Compounds*, **424**, 1-2, 60-66, (2006).

Hakemli Konferans/Sempozyumların Bildiri Kitaplarında Yer Alan Yayınlar

1. “Organic *pn* Junction for Current Rectifying by Using Ion Doped Hydrogels”
E. Alveroglu Durucu, Y. Yilmaz, International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies-EM-NANO 2010 (Poster), Toyama, Japan, June 22-25, 2010
2. “Synthesis of p and n-type Gel Doped with Ionic Charge Carriers”
E. Alveroglu Durucu, Y. Yilmaz, 14th Canadian Semiconductor Technology Conference (Poster), Hamilton, Ontario, Canada, August 10-14, 2009
3. “Polimerik-Karbonnanotüp Kompozit Malzemeler”
Y.Yilmaz, A. Gelir, **E. Alveroğlu Durucu**, N. Kızıldereli, İTÜ Nano-Bilim ve Nano-Teknoloji Çalıştayı, İstanbul, 12-13 Şubat 2009
4. “Magnetic and fluorescence properties of cobalt implanted hydrogels”
H. Sozeri, A. Gelir, **E. Alveroglu**, M. Tulun, Y. Yılmaz, International Conference On Superconductivity and Magnetism (ICSM2008), Side, Antalya, TURKEY, 25-29 August 2008
5. “Swelling Behavior of Chemically Ion Doped-Hydrogels”
E. Alveroglu, A. Gelir, Y. Yilmaz, Polymer Colloids: From Design to Biomedical and Industrial Applications (Poster), Prague, Czech Republic, 20-24 July 2008
6. “Variation of the Magnetization via Co-Pyranine Clusters Formed in Polyacrylamide Hydrogel”
E. Alveroğlu, A. Gelir, H. Sözeri, Y. Yılmaz, 4. Ulusal Nanobilim ve Nanoteknoloji Konferansı (Poster), İstanbul, Türkiye, Haziran 2008.

7. “Measuring The Fractal Dimension of Linear Polymers and Gels Via In Situ Fluorescence Experiments”
E. Alveroglu, A. Gelir, F. Taş, M. Erdoğan, F. R. Özemre, A. Subaşlar and Y. Yılmaz, XXVIII European Congress on Molecular Spectroscopy (Poster), Istanbul – Turkey, 03-08 September 2006.
8. “Coexistence of Magnetism and Superconductivity in Pd₂YbPb Heusler Alloy”
Y. Öner, O.Kamer, **E.Alveroğlu**, M.Acet, International Conference on Nanoscale Magnetism (Poster), Gebze / Turkey, 3-7 July 2005.
9. “Transport Measurements of Heusler Pd₂YbPb Intermetallic Compound”
E. Alveroglu, O. Kamer, Y. Oner, M. Acet, İstanbul Teknik Üniversitesi 11. İstatistik Fizik Günleri (Sözlü Sunum), İstanbul, Türkiye, 24-26 Haziran 2004.
10. “Magnetic and structural phase transition in ErCo₂ and ErCoV intermetallic compounds”
E. Alveroglu, O. Kamer and Y. Oner, Nanostructured Magnetic Materials and Their Applications (ARW NMMA-2003) (Poster), Gebze, Türkiye 1-4 July 2003.