

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MANYETİK BİFONKSİYONEL NANO KOMPOZİTLERİN
SENTEZLENMESİ, KARAKTERİZASYONU VE UYGULAMALARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Barış Hülisi Karakuş

Fizik Anabilim Dalı

Fizik Mühendisliği Programı

MAYIS 2016

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MANYETİK BİFONKSİYONEL NANO KOMPOZİTLERİN
SENTEZLENMESİ, KARAKTERİZASYONU VE UYGULAMALARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Barış Hulusi Karakuş

509111103

Fizik Anabilim Dalı

Fizik Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Esra ALVEROĞLU DURUCU

MAYIS 2016

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509111103 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Barış Hulusi KARAKUŞ**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**MANYETİK BİFONKSİYONEL NANO KOMPOZİTLERİN SENTEZLENMESİ, KARAKTERİZASYONU VE UYGULAMALARI**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç.Dr. Esra ALVEROĞLU DURUCU**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Doç.Dr. Esra ALVEROĞLU DURUCU**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç.Dr. Sevtap YILDIZ ÖZBEK
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç.Dr. Mustafa OKUTAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **2 Mayıs 2016**

Savunma Tarihi : **7 Haziran 2016**

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans Tez çalışmam boyunca bana yol ve sabır gösteren, desteğini esirgemeyen, her zaman anlayışlı ve yardımcı olan çok değerli hocam Sayın Doç. Dr. Esra ALVEROĞLU DURUCU'ya, çalışma süresince her konuda bilgileri ile yardımcı olup, değerli zamanını ayıran hocam Sayın Dr. Kenan KOÇ'a, tez çalışmam süresince manevi desteğini esirgemeyen eşim Nihal GÖZLÜKLÜOĞLU KARAKUŞ' a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2016

Barış Hülisi KARAKUŞ

Fizik Mühendisliği

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ.....	v
KISALTMALAR	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xiii
SUMMARY	xv
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR BİLGİSİ.....	3
2.1 Manyetizma	4
2.1.1 Nanoboyutlarda Manyetizma	9
2.1.2 Manyetik Ayırma	10
2.1.3 Manyetik Nanoparçacıklarda Yüzey Kaplama.....	11
2.2 Polimerler	11
2.3 Hidro Jeller	12
2.4 N-isopropylacrylamide (NİPA).....	13
2.5 Polimerizasyon	13
2.6 Manyetik Malzeme-Polimer Kompozitler	14
2.7 Manyetik Malzeme-Yarı İletken Malzeme Alaşımlar.....	15
2.8 Protein Adsorpsiyon Çalışmaları	15
2.8.1 Langmuir Modeli.....	15
2.8.2 Freundlich Modeli	16
2.8.3 Langmuir-Freundlich Modeli	16
2.8.4 Langevin Denklemi	17
2.8.5 Lizozim.....	17
3. Fe₃O₄ NANOPARÇACIKLARI-POLİMER KOMPOZİTİ SENTEZİ.....	21
3.1 Fe ₃ O ₄ Parçacıkları Sentezi.....	21
3.2 Nano Jel Sentezi	21
3.3 Fe ₃ O ₄ -Nano Jel Kompoziti Sentezi	22
3.4 Fe ₃ O ₄ -Nano Jel Kompozit Karakterizasyonu.....	22

3.5 Lizozim Adsorpsiyonu	23
4. Fe₃O₄:ZnS BİFONKSİYONEL MALZEME SENTEZİ	25
4.1 Fe ₃ O ₄ Nano Parçacıklarının Silika (SiO ₂) ile Kaplanması	25
4.2 Çinko Sülfid (ZnS) Nano Parçacık Sentezi	25
4.3 Silika (SiO ₂) kaplı Ferrite (Fe ₃ O ₄) ile Çinko Sülfid (ZnS) Birleştirilmesi.....	25
4.4 Silika (SiO ₂) kaplı Ferrite (Fe ₃ O ₄) ile Çinko Sülfid (ZnS) Kompozitinin Karakterizasyonu	26
5. KULLANILAN ÖLÇÜM TEKNİKLERİ.....	27
5.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	27
5.2 X-Işını Kırınımı (XRD)	28
5.3 Titreşimli Örnek Manyetometresi (VSM)	29
5.4 Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)	30
5.5 Floresans Spektroskopisi	31
5.6 Ultraviyole ve Görünür Bölge Spektroskopisi (UV-Vis)	32
6. SONUÇLAR	35
6.1 X-ışını Kırınımı (XRD) ölçümleri	35
6.2 Fourier Dönüşümü Kızıl Ötesi Spektroskopisi (FTIR) Ölçümleri	37
6.3 Fe ₃ O ₄ -Nanodel Kompozitinin Taramalı Elektron Mikroskop Görüntüleri	38
6.4 Titreşimli Örnek Manyetometresi (VSM) Ölçümleri	39
6.5 ZnS nanoparçacıklarının UV-Vis Absorpsiyon Ölçümü.....	40
6.6 Fe ₃ O ₄ -PNİPA nano çubuk-nano jel kompoziti yardımıyla lizozimin floresans ölçümü	41
6.7 Fe ₃ O ₄ :ZnS Kompozitinin SEM ve EDAX ölçümleri	43
7. SONUÇ ve TARTIŞMA.....	47
KAYNAKLAR.....	49
ÖZGEÇMİŞ.....	53

KISALTMALAR

ZnS : Çinko Sülfat
TEOS : Tetraethyl orthosilicate
MPS : Mercaptopropyltrimethoxysilane
NİPA : N-isopropylacrylamide
APS : Amonyum per Sülfat
BİS : N-methylenebisacrylamide

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1(a) : Elektronun kendi eksenini etrafında dönmesi ile oluşan manyetik alan	4
Şekil 2.1(b) : Elektronun yörüngesel hareketi	4
Şekil 2.2 : Diamanyetik bir malzemede manyetik alan altında dipol yönelimleri	5
Şekil 2.3 : Paramanyetik bir malzemede manyetik alan altında dipol yönelimleri	5
Şekil 2.4 : Ferromanyetik bir malzemede manyetik alan altında dipol yönelimleri	6
Şekil 2.5 : Bir histeresis eğrisinin genel görünümü	6
Şekil 2.6 : Histeris Eğrisi Örnekleri	7
Şekil 2.7 : Koersivitenin, parçacık boyutuna göre değişimi	8
Şekil 2.8(a) : Monomer	11
Şekil 2.8(b) : Polimer	11
Şekil 2.9 : Polimer Çeşitleri	12
Şekil 2.10 : Bir hidrojel ağ yapısı	13
Şekil 2.11 : Manyetik alan etkisi altındaki yarı iletken malzemeler	15
Şekil 2.12 : Lizozimin üç boyutlu yapısı	18
Şekil 2.13 : Lizozimin Fe ₃ O ₄ -PAAm jeli tarafından adsorpsiyon kinetiği, kompozit malzemenin M~H grafiği ve SEM görüntüleri	19
Şekil 3.1 : Ferrite-Nanojel kompoziti	22
Şekil 5.1 : SEM cihazı görüntü alma süreci	27
Şekil 5.2 : Çeşitli XRD kırınım desenleri	28
Şekil 5.3 : Seri bağlı manyetik sarmallar	29
Şekil 5.4 : Floresans spektroskopisinde kuvvet pozisyonları	31
Şekil 6.1 : Fe ₃ O ₄ -NİPA nano kompozitinin XRD grafiği	35
Şekil 6.2(a) : MPS kaplı ZnS örneklerinin XRD kırınım desenleri	36
Şekil 6.2(b) : MPS kaplı ZnS: Fe ₃ O ₄ örneklerinin XRD kırınım desenleri	36
Şekil 6.2(c) : MPS kaplı Fe ₃ O ₄ :SiO ₂ örneklerinin XRD kırınım desenleri	36
Şekil 6.2(d) : MPS kaplı Fe ₃ O ₄ örneklerinin XRD kırınım desenleri	36
Şekil 6.3 : Fe ₃ O ₄ -PNİPA kompozitinin FTIR spektrumu	37
Şekil 6.4 : Fe ₃ O ₄ nano parçacıklarının ve Fe ₃ O ₄ :SiO ₂ kompozitinin FTIR ölçümü	38

Şekil 6.5	: Fe_3O_4 -PNİPA nano çubuk (rod) –nano jel (gel) kompozitinin SEM görüntüleri.....	38
Şekil 6.6	: Fe_3O_4 -PNİPA nano çubuk – nano jel kompozitinin M-H eğrisi.....	39
Şekil 6.7	: Fe_3O_4 , SiO_2 kaplı Fe_3O_4 ve $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{:ZnS}$ örneklerinin ölçümleri M-H eğrileri.....	40
Şekil 6.8	: ZnS nanoparçacıklarının UV-Vis absorpsiyon spektrumu.....	41
Şekil 6.9	: Fe_3O_4 -PNİPA kompozitinin çözelti içerisindeki lizozimin zamanla adsorplaması	42
Şekil 6.10	: $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{:ZnS}$ kompozitinin t=0, 6, 12,18 saatlerdeki floresans emisyon spektrumu.....	43
Şekil 6.11	: $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{:ZnS}$ nano kompozitinin SEM görüntüleri.....	44
Şekil 6.12	: $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{:ZnS}$ kompozitinin SEM görüntüsü	44
Şekil 6.13	: $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{:ZnS}$ kompozitinin EDAX ölçümü	45
Şekil 6.14	: $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{:ZnS}$ kompozitinin EDAX ölçümü	45

MANYETİK BİFONKSİYONEL NANO KOMPOZİTLERİN SENTEZLENMESİ, KARAKTERİZASYONU VE UYGULAMALARI

ÖZET

Manyetik demir oksit nanoparçacıkları, boyuta bağlı manyetik ve elektronik özellikleri ve birçok alanda kullanılabilmeleri nedeniyle üzerine oldukça fazla çalışılan bir konu haline gelmişlerdir. Bu parçacıklar nano boyutlara ulaştığında bulk haldeki özelliklerinden oldukça farklı özellikler gösterirler. Bu parçacıklar ferro akışkanlarda, veri depolamada, hücre işaretlemeye ve biyo-ayırıştırma gibi uygulamalarda şu anda kullanılmaktadır. Ferrite nanoparçacıklarının üretimi üzerine yapılan araştırmalar, var olan tekniklerde gelişmeler yaratmış olsa da bu parçacıkların üretimleri sonrasında kimyasal dengede kalamamaları hala bir problemdir. Bu nedenle bazı uygulamalarda kullanılabilmeleri için üzerlerine kaplama yapılması gerekmektedir. Kaplama malzemesi olarak en uygun malzemelerden birinin silika olduğu görülmüştür.

Nanojeller, hidrojel ve nano materyallerin özelliklerini barındıran, nano boyuttaki hidrojel parçacıklarıdır. Yüksek su içeriği, ayarlanabilir kimyasal özellikleri ve fiziksel yapıları sebebiyle biyomedikal alanda yaygın kullanıma sahiptirler. Biyomedikal alanda en çok kullanılan malzemeler ısıya duyarlı hidrojellerdir. Vücut içerisinde de uygulanmaya elverişli olan ısıya duyarlı hidrojellerin başında N-isopropyl acrylamide (NİPA) jeli gelmektedir. Kritik sıcaklığı olan 32°C'nin üzerinde PNİPA jeli büzüşmekte ve bu sıcaklığın altında ise içine çözelti absorblayabilmektedir.

Bu tez kapsamında, çalışmanın ilk kısmında ZnS:Fe₃O₄ bifonksiyonel nanoparçacıkları sentezlenmiştir. Alınan UV-Vis absorpsiyonu, XRD, FTIR, VSM ve SEM ölçümleri sonucunda ZnS ve Fe₃O₄ nanoparçacıklarının boyutları sırasıyla 5 nm ve 12 nm olarak bulunmuş, MPS kaplı ZnS nanoparçacıklarının Fe₃O₄ ile Si-O-Si bağlarının meydana geldiği ayrıca ZnS:Fe₃O₄ nano kompozitinin süper paramanyetik özellik gösterdiği gözlemlenmiştir. Tezin ikinci kısmında ise, üretilen Fe₃O₄:PNİPA kompozit nano malzemesi lizozim adsorpsiyonu için kullanılmıştır. XRD, FTIR, AFM ve SEM ölçümleri nanojel-nanoçubuk kompozitinin başarılı bir şekilde elde edildiğini göstermiştir. VSM ölçümleri, çubuk şeklindeki Fe₃O₄ parçacıklarının süper paramanyetik olduğunu ve SEM ölçümleri ise nano çubukların ortalama boyutlarının 200 nm ile 300 nm arasında olduğunu göstermiştir. Lizozim adsorpsiyonu floresans ölçümleri ile takip edilmiştir. Maksimum adsorpsiyonun 450 sn'de tamamlandığı gözlemlenmiştir.

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND APPLICATIONS OF MAGNETIC BIFUNCTIONAL NANO COMPOSITES

SUMMARY

Magnetic iron oxide nanoparticles have been widely studied due to their size dependent magnetic and electronic properties and their potential applications in many areas. They show unique properties when they reach to nano size. This cause them useful for different areas. Magnetite (Fe_3O_4) is the most studied one among the other ferrites, and Fe_3O_4 nanoparticles have been studied on the application in ferrofluids, data storage, magnetic imaging techniques, labeling of cells, biosensors and also bio-separation processes. In last decades, Fe_3O_4 nanoparticles have been studied in biomedical area. Synthesize techniques of Fe_3O_4 nanoparticles and improvements of them have been studied by many researchers but still there are some challenges in their preparation procedures because of their lack of stability. Therefore, Fe_3O_4 nanoparticles need to be coated to get a surface layer with compatible surface chemistry which helps magnetic nanoparticles to be stabilized and functionalized. Many kinds of materials have been studied for use as a coating layer, such as noble metals, metal oxides and inorganic silica. SiO_2 has high chemical stability, amorphous structure, biocompatibility and a wide bandgap. Hence, SiO_2 is an ideal matrix or shell material for most of nanoparticles and the toxicity of nanoparticles can be reduced by encapsulating them using a SiO_2 shell. Therefore, in many of study, magnetic nanoparticles were produced by coating the SiO_2 . Most of such studies, SiO_2 is produced using tetraethyl orthosilicate (TEOS) by the typical sol-gel method.

Nanogels are nanosized hydrogel particles that combine the properties of both hydrogels and nanomaterials. They show high water content, tunable chemical and physical structures, good mechanical properties and biocompatibility. It is sterically crosslinked hydrophilic materials of high biocompatibility that can absorb considerable amounts of water and at the same time remain insoluble and retain their structural object, appear to be most talented constituents for drug carrying systems. Due to their tunable size, a large surface area for multivalent bio conjugation, and an internal system for the combination of therapeutics. These distinctive properties offer great possibility for the utilization of nanogels/hydrogels in applications for tissue engineering, biomedical transplants, bio nanotechnology, and drug delivery. The most capable materials are thermo responsive hydrogels, first of all N-isopropyl acrylamide (NIPA) based ones. N-isopropylacrylamide (NIPA) is the most widely studied thermosensitive polymer. It has a Lower Critical Solution Temperature of 32°C . It collapses above the Lower Critical Solution Temperature and expands below the Lower Critical Solution Temperature of the polymer. Due to its well defined and reversible lower critical solution temperature poly (N-isopropylacrylamide) (PNIPA) has been widely studied. PNIPA nanogels and microgels have been synthesized by

heterogeneous free radical polymerization methods including inverse microemulsion and, dispersion and miniemulsion. Hydrogel nanocomposites involve the incorporation of nanoparticles with a hydrophilic matrix, which can improve the properties of conventional hydrogel systems.

Lysozyme (N-acetylmuramide glycanhydrolase) is a commercially valuable enzyme for food industry and pharmaceutical applications. It is one of the most important enzymes present in serum and plays a critical role in the enzymatic degradation of biomaterials. Lysozyme is comprised of a single chain of 129 amino acids that, because of hydrophobicity, compacts into an ellipsoidal shape approximately 45Å across. Lysozyme is a protein common to a variety of organisms. The largest concentration of lysozyme is in tears and hen egg albumin is the primary source. Fuertes et al. reported on the immobilization of lysozyme and they showed that lysozyme could be immobilized in core/shell composite containing iron oxide ferrite nanoparticles. Shamim et al. reported on the adsorption of lysozyme, on thermosensitive poly(N-isopropylacrylamide) coated nanomagnetic Fe₃O₄ particles. Haynes and Norde reported that adsorbed lysozyme maintains a relatively high internal cohesion on the adsorption of lysozyme and α -lactalbumin on polystyrene and hematite.

In the first part of this thesis, ZnS:Fe₃O₄ bifunctional nanoparticles prepared via two steps. First, (3-mercaptopropyl) trimethoxysilane (MPS) capped ZnS nanoparticles were synthesized by using solution growth technique. Second, Fe₃O₄ nanoparticles were synthesized by co-precipitation of Fe⁺³ and Fe⁺² as reaction substrates and NaOH as precipitant, then they were covered with silica by hydrolysis of tetraethyl orthosilicate (TEOS) as the silica source. Separately synthesized MPS capped ZnS fluorescent nanoparticles and SiO₂ coated Fe₃O₄ magnetite nanoparticles were characterized by using UV-Vis Absorption Spectroscopy, Fluorescence Spectroscopy, X-ray analysis, Vibrating Sample Magnetometer and Fourier Transform Infrared Spectroscopy methods. The size of ZnS and Fe₃O₄ nanoparticles were found 5 nm and 12 nm, respectively. After synthesis and characterization of these two nanostructures, they mixed and stirred at room temperature for 24 hours. It is confirmed by Fourier Transform Infrared Spectroscopy results that the MPS capped ZnS nanoparticles were attached to the surface of the Fe₃O₄ nanoparticles via Si-O-Si bonds created by the Si-O group of Fe₃O₄ surface and the trimethoxysilane group of MPS during the stirring process. The final product was separated by an external magnet and washed with several times. The fluorescent-magnetic ZnS:Fe₃O₄ bifunctional nanoparticles showed that superparamagnetic behaviour and emission light at 380 nm wavelength.

In the second part, Fe₃O₄:PNIPA composite nano material synthesized, characterized and used for lysozyme adsorption. X-ray analysis, Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Atomic Force Microscopy and Scanning Electron Microscopy measurements show that nanogel-nanorod composite was prepared successfully. Vibrating Sample Magnetometer measurement shows that the Fe₃O₄ particles in rod shape has superparamagnetic behavior. Scanning Electron Microscopy measurements shows the average of thicknesses of the nano rods was found around 150 nm~200 nm and average particle size of the nano gels was found around 200 nm~300 nm. The Scanning Electron Microscopy measurements images also reveal that the surface of the rods is very smooth. The adsorption kinetic of lysozyme by composite material studied via fluorescence method, and the adsorption reaction rate constant is calculated by using Langmuir-Hinshelwood model. The fluorescence

emission spectra were recorded in the range of 310–450 nm upon excitation at 300 nm. Lysozyme molecule emits a broad peak at the maximum emission at 345 nm. This wavelength is selected to follow the changes in the emission intensity, which is decreases in time because of the adsorption of lysozyme molecules by the Fe_3O_4 –nanogel composite material. The experiments performed after every 15 seconds show that maximum adsorption occurred in 450 seconds. Fe_3O_4 :PNIPAA Nanorods-Nanogel composite was found as a fast catalyst for lysozyme like protein immobilization.

1. GİRİŞ

Günümüz teknolojisinde manyetizmanın her çeşidi tüm alanlarda uzun yıllardır oldukça yaygın şekilde kullanılmaktadır. Veri depolaması, uçak sanayi, tıp malzemeleri, elektrik ve elektronik tasarımlar ve bunlar gibi birçok uygulama alanı sayılabilir^[1,2,3,4]. Makro boyutlarda kullanılan manyetik elementler son yıllarda mikro boyutlarda da yeni araştırmalar sayesinde popüler hale gelmiştir ve “Manyetik Nanoparçacıklar” kavramını ortaya çıkarmıştır. Boyutları 1 nm ile 100 nm arasında olan parçacıklara nanoparçacıklar adı verilmektedir. Nano parçacıklar küresel şekilde, boru şeklinde veya rastgele şekillerde olabilirler. Nano boyutlara inildiğinde malzemenin gösterdiği özelliklerde farklılıklar meydana gelmektedir. Bu farklılıklar kuantum boyut etkileri, elektronik yapının boyuta bağımlılığı, yüzey atomlarının karakterleri şeklinde sıralanabilir. Yüzey alanının hacme oranı büyüdükçe malzemelerin özellikleri de yüzey alanına bağlı hale gelir. Nanoparçacıkların üretiminde kullanılan en yaygın yöntemlerden birisi, yapıyı kimyasal reaksiyonlar ile büyütürken parçacık oluşumunu sağlayan sol-jel metodudur. Manyetik nanoparçacıkların üretimi sayesinde manyetik malzemelerin kullanım alanları daha da genişlererek şu anda en çok ilgi duyulan ve üzerine en çok araştırma yapılan alanlardan biri haline gelmiştir. Bu gelişmeler sayesinde ilaç iletiminden, biyosensörlere ve hücre etiketlemeye kadar tıp alanında, özellikle kirli su temizlenmesi konusunda çevre bilimlerinde, veri depolanmasının artırılması çalışmalarında, mRNA’nın ayırma işleminde genetik alanda sıkça kullanılmaktadır.^[5,6,7]

Bu tez kapsamında Fe_3O_4 manyetik nanoparçacıkları ve kompozit yapıların sentezi, karakterizasyonu ve protein adsorpsiyonu uygulamaları üzerine çalışmalar yapılmıştır.

2. LİTERATÜR BİLGİSİ

Maddelerin boyutları, fiziksel özelliklerine de etki etmektedir. Bu durum nano boyutlara inildiğinde daha da fazla farklılıklar göstermekte ve önemi artmaktadır. Nano boyutlardaki parçacıklar ile bulk malzemeler arasındaki farklılıkların kaynağı, yüzey etkileri ve kuantum etkileridir. Yüzey ve kuantum etkileri, malzemenin manyetik, optik, elektrik ve kimyasal aktiflik gibi özelliklerini değiştirmektedir. Nanoparçacıkların yüzey alanları oldukça geniş ve aynı alan içerisindeki parçacık sayıları, bulk parçacıklardan çok daha fazladır^[8,9].

Nanoparçacıkların boyutu 100 nm'den daha küçüktür. Kıyaslayacak olursak, eğer bir tek nanoparçacık A4 kağıdı büyüklüğünde olsaydı, bir bakteri insan boyutunda, bir alyuvar hücresi futbol sahası büyüklüğünde, bir devekuşu ise dünya büyüklüğünde olurdu.

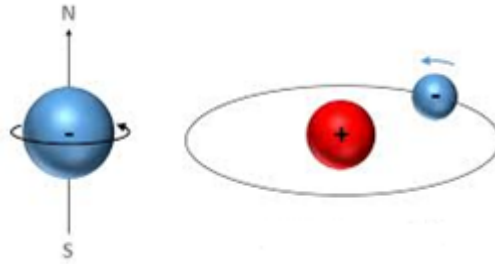
Nano boyutlarda magnetit (Fe_3O_4), büyük boyutlardakinden farklı fiziksel özellikler gösterir. Bulk halde iken, manyetik momenti yüksek ve oda sıcaklığında ferromanyetik iken nano boyutlara inildiğinde manyetizasyonda düşüş meydana gelir yani manyetik özellikleri değişmeye başlar.^[10]

Nanokristal özellikler, nanoyapının boyutuna bağlı olduğundan dolayı, bütün parçacıkların yaklaşık olarak aynı büyüklükte üretilmesi önemlidir. Ferro akışkan özelliklerin kontrol edilebilmesi ve yüksek verim alınabilmesi için fiziksel davranış, parçacık boyutu, kullanılan malzeme gibi etkenlerin özellikleri büyük önem taşımaktadır.

Süperparamagnetik nanoparçacıklar uygun boyutlarda ve özelliklerde üretildiğinde vücut içerisinde de kullanılabilir. Bu uygulamalar doku yenilenmesi, hücre ayırma ve biyolojik sıvıların ayrıştırılması gibi alanlarda kullanılabilir.^[11] Burada bahsedilen uygunluk, boyut olarak 100 nm'den küçük olması ve bütün parçacıkların yaklaşık aynı boyutta olması, yüksek magnetizasyon göstermesidir.

2.1 Manyetizma

Manyetizmanın nedeni, mikroskopik düzeyde ele alırsak elektronların, yörüngelerindeki ve kendi eksenleri etrafındaki dönme hareketlerinden; makroskopik düzeyde ele alırsak, bir tel içerisinde geçen akımdan; genel olarak düşünersek de elektrik yüklerin hareketinden kaynaklanır. Elektrik yüklerin bu hareketleri sonucu yani elektrik akımları sayesinde manyetik alanlar meydana gelir. Kapalı bir yüzeyden geçen I akımının oluşturduğu manyetik alan için, manyetik moment bu alana dik ve manyetik alan yönünde oluşur.^[12]



Şekil 2.1. (a) Elektronun kendi eksenini etrafında dönmesi ile oluşan manyetik alan, **(b)** Elektronun yörüngesel hareketi

Bir manyetik malzeme, dış manyetik alan (H) etkisi altında kaldığında, malzeme içerisindeki manyetik momentlerin verdiği tepki sonucunda manyetik indüksiyon meydana gelir. Bu manyetik indüksiyonun büyüklüğü;

$$B = \mu_0 (H + M) \quad (2.1)$$

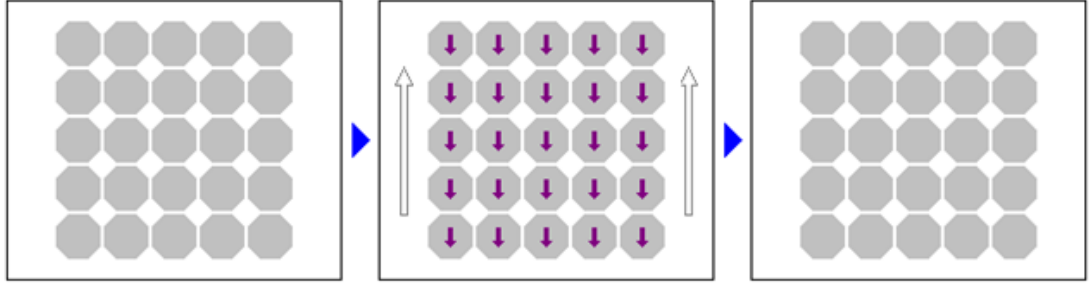
denkleminde verilmektedir. Bu denklemde H dış manyetik alan, μ_0 boş uzayın manyetik geçirgenliği ve M ise manyetizasyondur. Manyetizasyon aynı zaman m/V olarak tanımlanmaktadır, m burada manyetik moment ve V ise hacimdir. Manyetik duygunluk ise şu şekilde ifade edilebilir;

$$M = \chi H \quad (2.2)$$

Yukarıdaki denklemde M manyetizasyon, H dış manyetik alan ve χ ise manyetik duygunluktur.

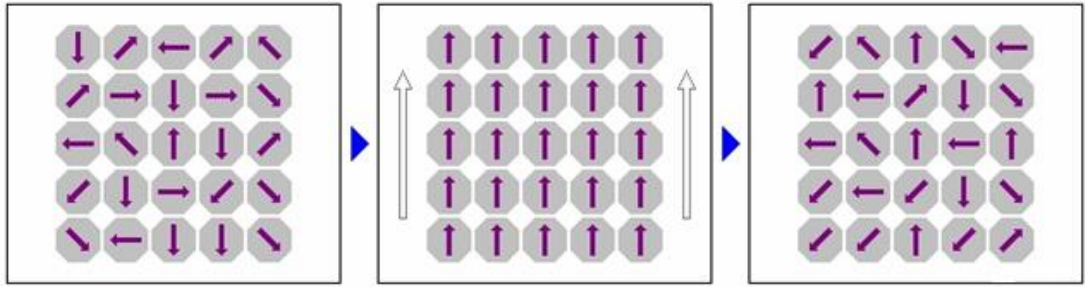
Manyetizmanın dört çeşidi bulunmaktadır. Diamanyetizma, elektron diziliminde kabukları tamamen dolu olan bütün maddelerin ortak özelliğidir. Diamanyetik malzemelerin etkileri oldukça zayıftır ve negatif duygunluğa sahiptirler. Manyetik alana maruz kaldıklarında, dipol momentleri manyetik alan çizgilerine ters yani anti-

paralel şekilde hizalanır. Dış manyetik alanın etkisi ortadan kalktığında, kendi manyetik özellikleri de yok olur.



Şekil 2.2. Diamanyetik bir malzemede manyetik alan altında dipol yönelimleri.

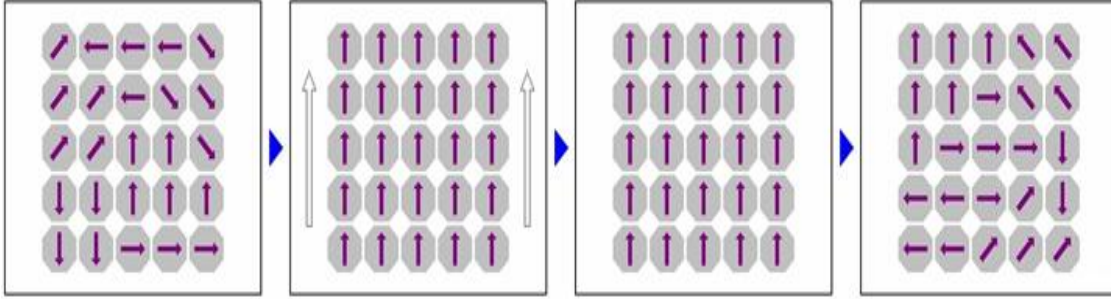
Paramanyetizma, bir veya daha fazla çiftlenmemiş elektrona sahip olan maddelerde görülür. Manyetik alan etkisi altında, çiftlenmemiş olan elektronlar, manyetik dipol momentlerinin etkisiyle bu alan tarafından yönlendirilirler. Paramanyetik malzemeler pozitif duygunluğa sahiptirler. Ancak yine de dış manyetik alan ortadan kalktıktan sonra manyetik etkileri de yok olur.



Şekil 2.3. Paramanyetik bir malzemede manyetik alan altında dipol yönelimleri.

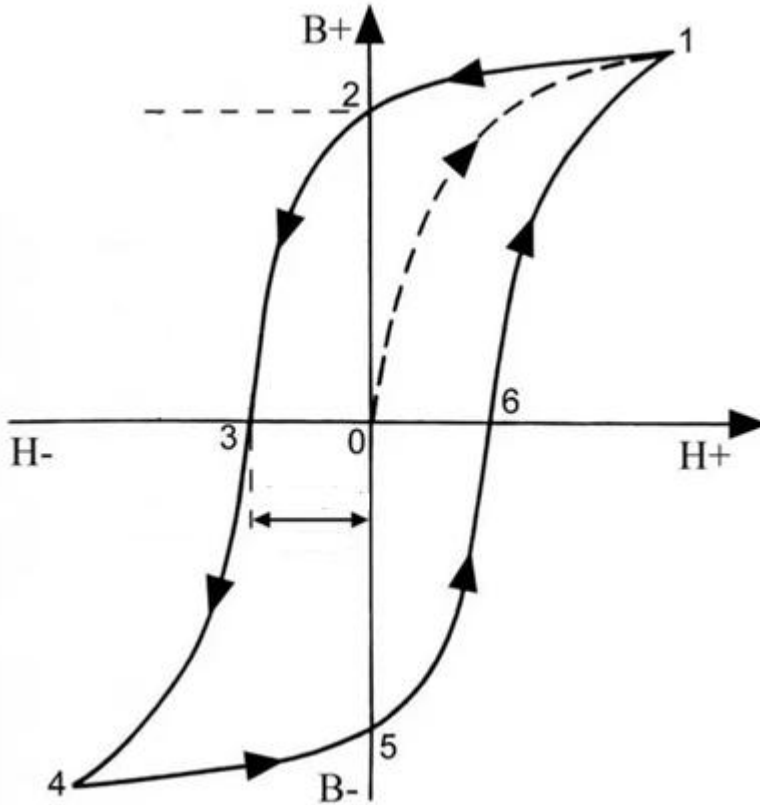
Ferromanyetizma, belli kristal yapılar içerisindeki çiftlenmemiş komşu spinlerin güçlü etkileşimleri nedeniyle oluşur. Bu maddelerin duygunlukları oldukça yüksek ve pozitifdir. Herhangi bir dış manyetik alan etkisi olmasa da manyetik özelliklerini sürdürmeye devam ederler. Ferromanyetizma bazı yönleri ile paramanyetizmaya benzemektedir. Ferromanyetik malzemelerde, dış manyetik alan altındayken manyetik momentler birbirlerine paralel şekilde sıralanırlar. Paramanyetik malzemelerden farkı ise neredeyse tüm elektron spinleri, uygulanan manyetik alan yönünde sıralanmaktadır. Manyetik momentler arasındaki çok güçlü etkileşimler sebebiyle ortaya çıkan bu dizilim, uygulanan manyetik alan ortadan kaldırıldığında da varlığını sürdürmeye devam eder. Herhangi bir ferromanyetik malzeme, manyetik alan içerisine yerleştirildiğinde ulaşabileceği bir maksimum limiti olur ve bu limite doyum noktası denir. Doyum noktasına ulaşıldığında, uygulanan manyetik alan

arttırılsa bile malzemenin manyetikliği daha fazla artış gösteremez. Doyum noktası ferromanyetik malzemeler için 1 Tesla mertebesinde iken, paramanyetik malzemeler için 10 Tesla mertebesinde.



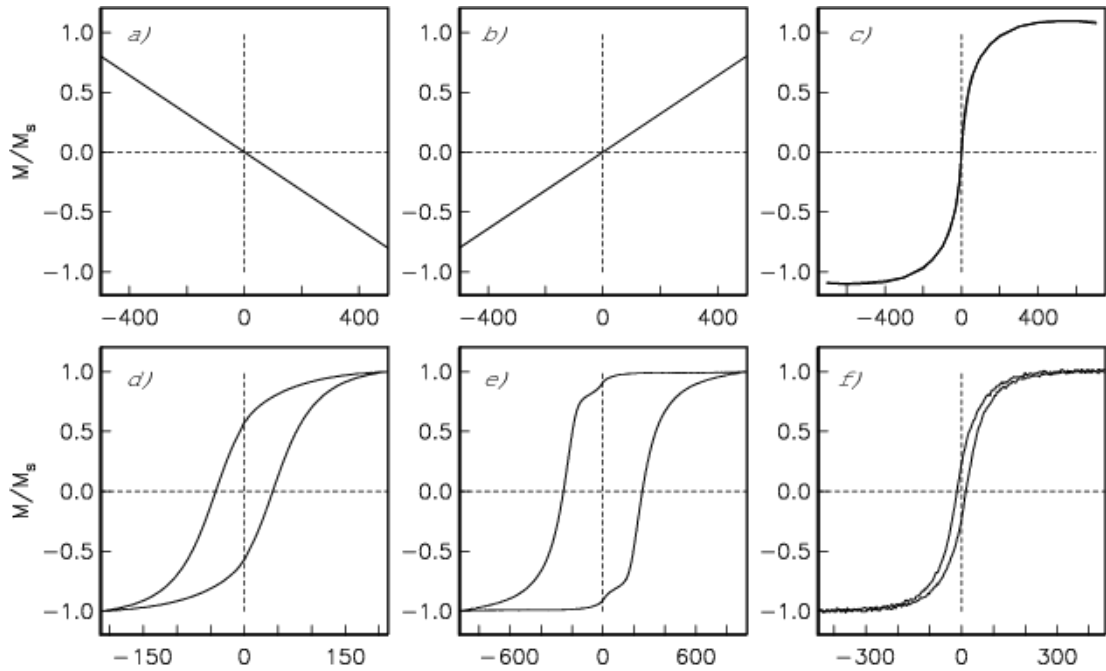
Şekil 2.4. Ferromanyetik bir malzemede manyetik alan altında dipol yönelimleri.

Ferromanyetik malzemeleri paramanyetik malzemelerden ayıran bir başka özellik ise histeresis eğrisidir. Mıknatıslanmanın, manyetik alanla olan ilişkisinin gösterildiği histeresis eğrisi, uygulanan dış manyetik alan ortadan kalktığında ferromanyetik malzemenin manyetik özelliklerini hangi ölçüde devam ettireceğini göstermektedir.



Şekil 2.5. Bir histeresis eğrisinin genel görünümü^[13]

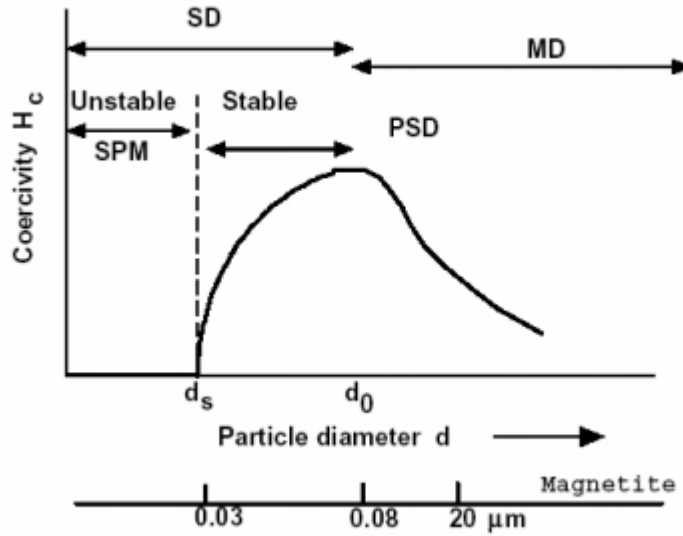
Şekil 2.5'te, bir histeresis eğrisinin genel davranışı görülmektedir. Burada düşey eksen malzemenin manyetizasyonunu, yatay eksen ise uygulanan dış manyetik alanı göstermektedir. Malzeme sıfırdan başlayarak dış manyetik alana maruz bırakıldığında ilk olarak lineer olmayan bir yol izler (0-1 arası). Malzeme doyum noktasına ulaştığında tüm domainler aynı yönde manyetize olurlar (1 noktası). Uygulanan dış manyetik alan sıfır olduğunda, malzemenin hala manyetik etkilerinin sürüp sürmediği görülür (2 noktası). Sürücü dış manyetik alan tersine çevrilerek malzemenin manyetizasyonu sıfıra düşürülür. Bu durumda malzeme içerisindeki domain'ler rastgele sıralanmış olur (3 noktası). Malzeme ters yönde doyuma ulaştığında domain'ler bu sefer aksi yönde manyetize olurlar (4 noktası). 2 ile 3 arasında yer alan bölgeye “remenant” adı verilir. Bunun anlamı, uygulanan dış manyetik alan sıfırlandığında, malzeme içerisinde kalan ve etkisi devam eden manyetik akı yoğunluğudur. 0 ile 3 arasında bulunan bölgeye ise “coercivity” adı verilir. Koersivite, malzeme içerisinde kalan ve etkisi devam eden manyetik akı yoğunluğunun sıfırlanması için gereken manyetik alan şiddetidir.



Şekil 2.6. Histeris eğrisi örnekleri: **a)** diamanyetik, **b)** paramanyetik, **c)** süper paramanyetik, **d)** ferromanyetik (single domain), **e)** manyetokristal single domain, **f)** pseudo-single domain.^[14]

Ferrmanyetik malzemelerin özellikleri parçacık boyutu azaldıkça değişiklik göstermektedir. Tanecik boyutu (Grain Size) en büyükten en küçüğe doğru çoklu

domain (MD), pseudo-single domain (PSD), tekli domain (SD) ve süper paramanyetik (SPM) olarak sıralanmaktadır. Büyük tanecikler, çoklu domain sınıfına girmektedir ve farklı manyetizasyon yönelimleri olan bölgeleri birbirinden ayıran domain duvarları vardır. Çoklu domain tanecikleri, yumuşak manyetik malzemelerdir, düşük koersivite ve remanentleri vardır. Tekli domainler ise sert manyetik malzemelerdir, yüksek koersivite ve remanentleri vardır. Malzemelerin çoklu veya tekli domain olması parçacık boyutunun dışında ayrıca doyum noktalarına ve tanecik şekline de bağlıdır. Küçük boyutlardaki çoklu domain tanecikleri hem çoklu hem de tekli domain özelliklerini birarada gösterebilirler ve bu durumda pseudo-single domain ortaya çıkar. Parçacık boyutu, tekli domain içerisinde kritik bir noktanın altına düşerse, süper paramanyetizma meydana gelir. Süper paramanyetik taneciklerin remanent ve koersivite yoktur. Tekli domain ve çoklu domain parçacıklarının aksine, dış manyetik alan içerisinde net manyetik momentleri de yoktur.



Şekil 2.7. Koersivitenin parçacık boyutuna göre değişimi

Genellikle manyetizma çeşitleri yukarıda bahsedildiği gibi üç çeşit olarak kabul edilmekle beraber, ayrıca ferrimanyetizma ve antiferromanyetizma da manyetizmanın çeşitlerine eklenebilir. Antiferromanyetik malzemelerin spinleri antiparalel olarak çiftlenmişlerdir. Antiparalel çiftlenme nedeniyle malzemenin net manyetik momenti sıfırdır veya sıfıra çok yakındır. Kritik sıcaklık olan Neel sıcaklığının üzerinde ferromanyetik malzemeler paramanyetik özellik göstermektedir. Bazı antiferromanyetik malzemeler (hematit gibi), belli sıcaklık

üzerinde açılı (veya yan yatmış) spinlere sahiptirler. Bu sıcaklığın altında ise paralel olarak dizilerek tam antiferromanyetik olurlar. Ferrimanyetik malzemeler ise ferromanyetik malzemeler gibi davranmaktadır ancak manyetik sıralanmaları antiferromanyetik malzemeler gibidir. Ferromanyetik malzemeler gibi kendiliğinden manyetizasyonları, Curie sıcaklıkları, histerisleri ve remenantları vardır. Bunun yanı sıra antiferromanyetik malzemeler gibi spinleri anti paralel olarak çiftlenmişlerdir ancak birbirlerini tamamen sıfırlamazlar. Spinler birbirlerini sıfırlamadıklarından dolayı net manyetik momentleri vardır. Manyetizasyon ve duygunlukları pozitif olmasına rağmen, ferromanyetik malzemelere göre çok düşüktür.

2.1.1 Nano Boyutlarda Manyetizma

Manyetizmanın atomik düzeydeki sebebini inceleyecek olursak; atom içerisindeki elektronların aynı anda hem spin hem de yörüngesel açısal momentumları olabilir. Açısal momentumu olan bir yük manyetik alan yaratacağı için elektronun spin ve açısal momentumları manyetik alan oluşturabilir. Doğada bildiğimiz atomların çoğunda elektronların spin dizilimleri, bu atomların net manyetik alanlarının olmasını sağlar. Ancak buna rağmen oldukça az sayıda manyetik malzeme olmasının sebebi değiş-tokuş çiftlenimi olarak da türkçeye çevirebileceğimiz “Exchange Coupling” olayıdır.^[15] Manyetik malzemelerin büyük çoğunluğunda rastgele ısı değişimleri veya atomlar arasında oluşan belli çiftlenimler (coupling) kendi manyetik momentlerinin, çevrelerindeki atomların manyetik momentleri ile birbirlerini iptal etmesine yol açar. Fakat bazı manyetik malzemelerde değiş-tokuş çiftlenimi, çevrelerindeki atomların manyetik momentlerinin bir arada aynı şekilde hizalanması sayesinde net manyetik alanın iptal olmasına değil, bu sefer daha güçlü hale gelmesine yol açar. Normalde böyle bir durumda malzemenin manyetik momentlerinin kendiliğinden hizalanmasını ve tamamen bir mıknatıs haline gelmesini bekleriz ancak manyetostatik enerji, hizalanan manyetik momentlerin sayısı ile orantılı olduğu için bu durumu genellikle gözlemleyemeyiz. Küçük boyutlarda değiş-tokuş enerjisi, manyetostatik enerjiden çok daha büyüktür. Fakat hizalanan manyetik moment sayısı arttıkça, manyetostatik enerji de, baskın kuvvet olana kadar artmaya devam eder. Aynı yönde hizalanan bu küçük manyetik moment kümelerine domain’ler yani manyetik bölgeler denir. Manyetik bölgeler, etrafındakiler ile aynı yönde olmak zorunda değildir. Manyetik bölgelerin şekillerini ve boyutlarını belirlemede anizotropi enerjileri etkilidir.

Manyetizasyonun değişiminde en önemli rolü manyetik bölge duvarı'nın (Domain Wall) hareketi oynar. Büyük hacimli bir malzeme küçüldükçe, içindeki manyetik bölgeler daha küçük parçalara bölünemediğı için duygunluğu artar. Kritik boyuta kadar inildiğinde ise tek bir manyetik bölge kalır çünkü manyetik bölge duvarı oluşturmaya enerjisi yetmez (Single domain limit). Bu durumda malzemenin duygunluğu ise maksimum değerine ulaşır.^[16] Parçacık boyutu düşmeye devam ettikçe, içerisinde hareket edecek spinler çok azalır ve dönme hareketi için gereken enerji oldukça düşer bu nedenle duygunlukta azalmaya başlar. Boyut azalmaya devam ettikçe, parçacığın manyetik momentinin yönünü değiştirmek için gereken enerji ortamın termal enerjisine eşit olur. Bu durumda ortamdaki termal dalgalanmalar sebebiyle parçacık kendiliğinden ve rastgele manyetizasyon yönelimini değiştirir. Parçacığın bu noktada etkin olan duygunluğu sıfırdır. Buna süperparamanyetizma adı verilir. Oda sıcaklığında süperparamanyetizmaya ulaşılabilmesi için parçacık boyutlarının 10 nm ile 100 nm arasında olması gerekir.

Parçacık boyutu küçüldükçe, şekil anizotropisi, diğer izotropilerin yanında daha etkin rol oynamaya başlar. Bu nedenle nano boyutlara inildiğinde parçacığın şeklinin önemi oldukça fazladır.^[17] Şekil anizotropisinin yanı sıra yüzey anizotropisi de önemlidir çünkü komşu atomlardan ayrı durmalarının sonucu olarak yüzeydeki spinler, elektronik yapılarını değiştirirler ve böylece parçacığın geri kalanıyla aynı bulk manyetik anizotropi terimlerine sahip olmazlar. Bu nedenle manyetik nanoparçacıklarda yüzey anizotropi terimleri ihmal edilememektedir.

Ek olarak, parçacık boyutunun küçülmesi, aynı zamanda yüzey/hacim oranının da artmasına neden olur ve yüzey özellikleri kilit rol oynamaya başlar. Karşılaştırma yapacak olursak, 5 nm boyutundaki parçacıklar birkaç bin atom ya da birim hücreden meydana gelir ve atomlarının yaklaşık yüzde 40'ı yüzeyinde yer almaktadır. Diğer yandan, 100 nm boyutundaki parçacıklar ise yaklaşık 10^7 atom içerir ve bunların sadece yüzde 1'lik kısmı yüzeylerinde yer alır.

2.1.2 Manyetik Ayırma

Manyetik ayırma yöntemi, manyetik parçacıkların veya manyetik özelliklere yatkınlık gösteren parçacıkların dış manyetik alan yardımı ile ayrılması işlemidir. Manyetik ayırma işlemi özellikle biyomedikal alanda kullanılmaktadır ve yine bu alanda oldukça fazla çalışmalar yapılmaktadır.^[18] Manyetik malzemelerin

ayrılmasında herhangi bir kaplama ve benzeri bir işleme gerek kalmadan sadece uygulanacak olan dış manyetik alan sayesinde ayrılma gerçekleştirilebilmektedir. Ancak manyetik özelliklere sahip olmayan bir malzemede manyetik ayırıştırma işlemi yapabilmek için manyetik nanoparçacıklar bir polimer veya benzeri malzeme ile ayırıştırılacak moleküle bağlanır ve dış manyetik alan yardımı ile istenilen molekül böylece ayırıştırılmış olur.

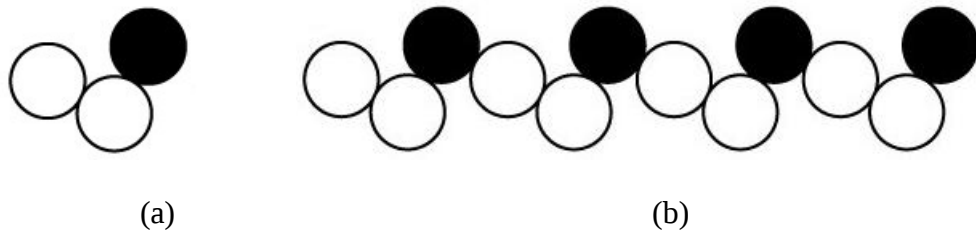
2.1.3 Manyetik Nanoparçacıklarda Yüzey Kaplaması

Nano boyutlarıdaki parçacıklar bir araya toplanma, kümelenme eğilimi gösterirler. Kümelendiklerinde ise yüzey enerjileri ve aktif yüzey alanları azalmaktadır. Fonksiyonel grupları nano parçacıklar ile bağ yaptırabilmek ve manyetik nano parçacıkları kararlı hale getirebilmek için yüzey kaplaması büyük önem taşımaktadır. Yüzey kaplaması, parçacıkların birbirleri ile etkileşime girecek kadar yakınlaşmasını engeller ve bu sayede kararlı hale gelmelerini sağlar. Yüzey kaplaması işleminde genellikle polimerler ve SiO_2 gibi amorf yapılar kullanılır.^[19]

2.2 Polimerler

İlk polimerler Amerikan Yerlileri tarafından doğal kauçuktan elde edilerek 1492 yılında kullanılmış olsa da, polimer bilimi 1920’de Hermann Staudinger’in polimer kavramını formüle etmesiyle başlamıştır.

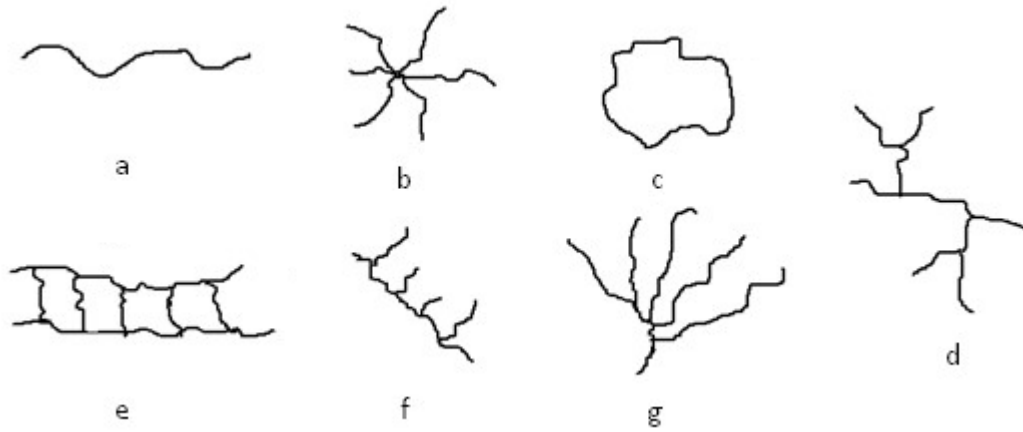
Staudinger’in makromoleküler hipotezine göre polimer, molar kütleleri birkaç bin ile birkaç milyon mertebesine kadar ulaşabilen dev moleküllerdir. Polimerler, monomer adı verilen daha küçük yapı taşlarının kovalent bağ yaparak tekrarlanması ile oluşur. Küçük olan moleküllerin monomer adını alabilmesi için en temel koşul, iki veya daha fazla bağ noktasının olmasıdır. Böylece diğer monomerlere bağlanarak polimer zinciri meydana getirebilirler. Bu bağlantı noktalarının sayısına aynı zamanda fonksiyonellik de denilebilir.



Şekil 2.8. (a) Monomer

(b) Polimer

Aynı tip monomerlerden meydana gelen polimer zincirine homopolimer denir. Mikroyapıları, fonksiyonellikleri ve mimarileri farklı olabilir. Bu mimariler; lineer, halka, yıldız, H, merdiven, tarak, dendrit ve rastgele dallanmalı şeklinde olabilir. Birkaç farklı monomer çeşidini tek bir zincirde birleştirmek, heteropolimer adı verilen ve farklı özelliklere sahip yeni makromolekülleri meydana getirir. Bu özellikler heteropolimer içerisindeki farklı çeşit monomerlerin hangi oranlarda yer aldığına ve zincir içerisindeki dizilimlerine bağlıdır. Yapısında iki adet farklı monomer bulunduran makromoleküllere kopolimer adı verilir. Monomerlerin birbirlerine bağlanma şekline bağlı olarak kopolimerler çeşitleri; rastgele, doku, blok ve alternatif isimleriyle betimlenir. Yapısında üç adet farklı monomer olanlara ise terpolimer adı verilir. Biopolimerlerin çoğu heteropolimerdir ve DNA’da yapısında 4 farklı monomer, doğal proteinler ise yapılarında 20’den fazla monomer barındıran heteropolimerlere en güzel örneklerdir.



Şekil 2.9. Polimer çeşitleri : **(a)** Lineer, **(b)** Yıldız, **(c)** Halka, **(d)** Rastgele, **(e)** Merdiven, **(f)** Tarak, **(g)** Dendrit

2.3 Hidro Jeller

Polimer yapıları düz veya dallanmış şekillerde olabilir. Dallanma gerçekleşirken temel polimer zincirine, farklı uzunluklardaki zincirler kovalent bağ ile bağlanırlar. Literatürde “Çapraz Bağlı Polimer” olarak anılan bu yapılarda, çapraz bağlar arttıkça polimerin yapısı ağ şekline benzemeye başlar. Dallanma, polimerin çözünürlüğünü azaltır ve çapraz bağa sahip olan yapılar çözünemediklerinden dolayı, çözücüyü emerek genişlemeye ve şişmeye başlarlar. Oluşan bu yapılara jel adı verilir.



Şekil 2.10. Bir hidrojinin çapraz bağı ağ yapısı

Hidro jeller ise, bahsedilen çapraz bağı ağ yapısı sayesinde su ve benzeri sıvıları emebilen jel çeşididir. Hidro jel yapısındaki $-OH$, $-CONH$, $-SO_3H$ gibi hidrofilik gruplar, hidro jelin su absorblama kapasitesini belirlemektedir. Hidro jel içerisine absorblanan sıvının karakterizasyonu, oluşan hidro jelin yumuşaklığını, yoğunluğunu ve benzeri özelliklerini belirler.

2.4 N-isopropylacrylamide (NİPA)

N-isopropylacrylamide (NİPA) monomerinden oluşan polimer çeşitli alanlarda yapılan birçok çalışmada en fazla kullanılan ısıya duyarlı polimerdir. Çözelti içerisinde, ısıya duyarlı faz geçişi özelliği gösterir. Sulandırılmış poli-NİPA çözeltisi oda sıcaklığında homojendir ve polimer zincirleri genişlemiş haldedir. Kendine has olan $32\text{ }^{\circ}\text{C}$ düşük kritik sıcaklığın üzerinde büzülme, kritik sıcaklığın altında ise genişleme eğilimi göstermektedir. Poli-NİPA'nın faz ayrımı hidrasyon ve dehidrasyon ile açıklanabilir. Su molekülleri içerisindeki hidrojenler, poli-NİPA içerisindeki amid gruplarla oda sıcaklığında iken bağı yapar ve bu hidrasyon polimer zincirini çözelti içerisinde tutar. Sıcaklık arttıkça moleküllerin rastgele termal hareketlenmeleri nedeniyle hidrojen bağları gevşer ve su, polimerlerden difüze olma eğilimi gösterir böylece polimer zincirinin su katkısı azalır. Bu durum polimer zincirindeki hidrofobik karakterin öne çıkmasına ve polimer zincirinin çökmesine sebep olur. Poli-NİPA'nın düşük kritik sıcaklık değeri hidrojen bağlarından gelen hidrofilik özelliği ile alkil bağlarından gelen hidrofobik özelliklerinin dengesine bağlıdır. Deneyisel olarak hidrofilik ve hidrofobik monomerlerin polimerizasyonu ile düşük kritik sıcaklık değeri ayarlanabilir. Literatürde de akrilamid ve NİPA'nın rastgele kopolimerleri, NİPA'nın homo-polimerinden daha yüksek düşük kritik sıcaklık göstermiştir^[34]. NİPA, kritik sıcaklığın altında ve üzerinde gösterdiği bu özellikler sayesinde biyomedikal alanda manyetik nanoparçacıklar ile beraber önemli bir yere sahiptir. Yapılan bu çalışmaların başında ise biyo-ayırıştırma gelmektedir.^[20] Biyo-ayırıştırma işleminde kısaca manyetik nanoparçacıklar, poli-NİPA ile kaplanırlar.

Kritik sıcaklığın üzerine çıkıldığında adsorpsiyon gerçekleşir ve hedef protein tutulur. Sonrasında ise manyetik alan yardımı ile ve kritik sıcaklığın altına düşürme işlemi ile hedef protein serbest bırakılır.

Isıya duyarlı manyetik nanoparçacıkların ayrıştırmada tercih edilmesi, proteinlerin doğal yapılarında daha az bozulmaya neden olmaktadır. Ayrıca manyetik nanoparçacıklar sayesinde taşıma yapılabilir ve uygulanan işleme hızlı yanıt vermektedirler. Kullanılan malzemeler, her duruma göre çeşitlilik ve seçicilik sağlayabilmektedir. Son olarak, düşük manyetik alanlarda bile manyetik ayrıştırma işlemi yapılabilir.

2.5 Polimerizasyon

Monomer moleküllerini, polimere çevirme işlemine polimerizasyon denir ve en çok kullanılan iki yol ekleme (addition) ve basamak polimerizasyonudur (step-growth).

Basamak polimerizasyonu yöntemi^[21], -OH, -COOH, -COCl vb. fonksiyonel gruplara sahip olan monomerlerde kullanılmaktadır. Basamak polimerizasyonu ile elde edilen polimerlerin çoğunluğu orijinal monomerlerden biraz farklıdır çünkü işlem sırasında küçük bir molekül yok edilir.

Ekleme yönteminde^[22] ise, çift bağların açılması serbest radikaller veya iyonik başlatıcılar ile hızlandırılır ve meydana gelen zincir reaksiyonlar sayesinde monomerler, polimerlere dönüştürülür. Bu yöntemde herhangi bir küçük molekül yok edilmesi söz konusu değildir. Moleküler zincirin uzunluğu, reaksiyon koşullarına bağlıdır ve molekül kütlelerinin hesaplanması ile bulunabilir.

2.6 Manyetik Malzeme – Polimer Kompozitler

Kompozit malzemeler, kendilerine has özelliklere sahip en az iki maddenin birleştirilmesi ile meydana gelir. Bunlardan bir tanesine matris –yani bütünleştiren malzeme- diğerine ise matrisin arasındaki boşlukları dolduran madde -kısaca katkı maddesi- denir. Katkı malzemesi taşıyıcı görevini görürken, etrafında bulunan matris ise onu tutma görevini yerine getirir. Bu iki faz, kompozit malzemelerde birbirlerine karışmazlar ve ara yüzey ile ayrılırlar.

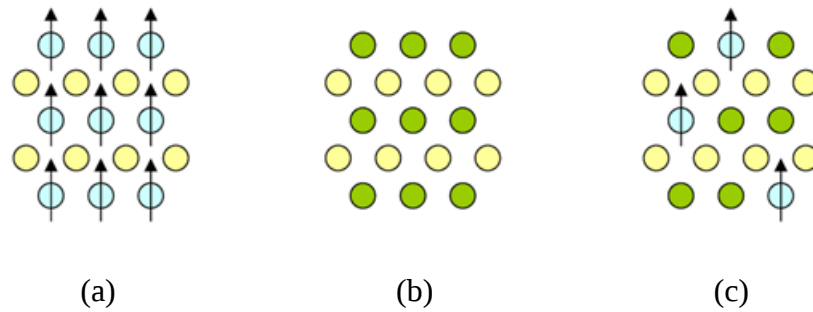
Katkı maddesinin spesifik dağılımına göre karakterize olan manyetik polimer malzemeler, numunenin etkin yüzeyi (cross-section) boyunca görülen manyetik özelliklerinde yavaşça meydana gelen değişikliklere olanak sağlar. Manyetik

malzemelerin kendi aralarındaki ve matris yapısı ile olan etkileşimleri nedeniyle kompozitin yapısının düzenlenmesi aşaması önemlidir.

Nanoboyutlara inildiğinde, yüzey alanının hacime oranındaki değişiklik nedeniyle yüzey enerjisinde de değişiklikler meydana gelir. Yüzey alanının hacime oranı arttıkça, nano parçacıkların yüzey enerjisi de artar. Kompozitler içerisinde dağılan manyetik nanoparçacıklar bu enerji azalması sebebiyle kümelenme eğilimi gösterirler. Hem kümelenmenin önlenmesi hem de kimyasal kararlılığın sağlanabilmesi için, çıplak olan manyetik nanoparçacıklar polimer gibi organik türler veya silika gibi inorganik katmanlarla kaplanır.

2.7 Manyetik Malzeme – Yarı İletken Malzeme Alaşımları

Manyetik yarı iletken kompozitler hem yarı iletkenlerin özelliklerini hem de manyetik parçacıkların özelliklerini bünyesinde barındırmaktadırlar. Manyetik iyonlar, örgü içerisindeki pozitif yüklerin bir kısmının yerini alırlar ve örgü içerisindeki taşıyıcılar ile etkileşime girerek malzemeye ferromanyetik özellik kazandırır.



Şekil 2.11. Manyetik alan etkisi altındaki yarı iletken malzemeler: **(a)** manyetik yarı iletken, **(b)** manyetik olmayan yarı iletken, **(c)** seyreltilmiş manyetik yarı iletken

2.8 Protein Adsorpsiyon Çalışmaları

2.8.1 Langmuir Modeli

Langmuir modeli, adsorpsiyon işleminin, belli sayıda ve aynı enerjiye sahip adsorpsiyon bölgelerinden meydana gelen yüzeylerde oluştuğunu belirtmektedir. Bu işlem sırasında her bir adsorpsiyon bölgesi başına tek bir molekül adsorplanmaktadır ve yüzeyde tek katman elde edilene kadar işlem devam etmektedir. ^[23]

Langmuir eşitliği,

$$Q = \frac{Q_m C}{K_d + C} \quad (2.3)$$

şeklinde verilmektedir. Bu eşitlikte C adsorplanan maddenin sıvı faz denge konsantrasyonu, Q adsorplanan maddenin yüzey konsantrasyonu, Q_m ise maksimum adsorpsiyon kapasitesini ve K_d ayrışma sabitini göstermektedir. Ayrışma sabiti adsorplanan madde ve adsorplayan madde arasındaki benzerliği temsil eder. Bu model, makro moleküller ve küçük moleküllerin arayüzeyde etkileşimleri hakkında yapılan tahminlere pek uyum sağlamamıştır. Tutarsızlıklar proteinlerde çoklu bölge bağlanması, birçok katı yüzeyin heterojen yapısı ve bunun gibi etkileşimlerden meydana geliyordu.^[24] Bu tutarsızlıkları gidermek için Langmuir eşitliği üzerinde yapılan çeşitli dönüşümler ve Scatchard ^[25] denkleminin de göz önüne alınması ile yeni eşitlik,

$$\frac{Q}{C} = \frac{Q_m}{K_d} - \frac{Q}{K_d} \quad (2.4)$$

olarak düzenlenmiştir. Adsorplayan maddenin yüzeyi çok nadiren homojendir. Literatürde, sürekli enerji dağılımına sahip heterojen yüzeyler için klasik izoterm modelleri bulunmaktadır. Bu modellerden bazıları aşağıdaki gibidir.

2.8.2 Freundlich Modeli

Freundlich Modeli, sürekli enerji dağılımına sahip heterojen yüzeyler için klasik izoterm modellerinden biridir. Freundlich, adsorplayan maddenin kütlesi ile adsorplanan maddenin kütlelerinin oranları arasında bir bağlantı bulmuştur. Bu bağlantı,

$$Q = KC^n \quad (2.5)$$

şeklinde verilmektedir. Bu eşitlikte K denge sabiti, C adsorplanan maddenin sıvı faz denge konsantrasyonu ve n ise izoterm kuvvet terimidir.^[26]

2.8.3 Langmuir – Freundlich Modeli

Langmuir – Freundlich Modeli, enerji dağılım fonksiyonunun kuasi-gaussyen fonksiyona karşı geldiğini göstermektedir. Langmuir – Freundlich modeli, düşük basınçta Freundlich modeline sadeleşmektedir ve yüksek basınçlarda ise Langmuir modeline sadeleşmektedir.^[27] Langmuir – Freundlich modelinin eşitliği ;

$$Q = \frac{Q_{mLF}C^n}{K_d^* + C^n} \quad (2.6)$$

şeklinde verilmektedir. Eşitlikteki K_d^* ayrışma sabitini göstermektedir ancak bu ayrışma sabitine ligandın monomer ve proteinlere bağlanma etkilerini de kapsamaktadır. C adsorplanan maddenin sıvı faz denge konsantrasyonu, Q adsorplanan maddenin yüzey konsantrasyonu ve Q_m ise maksimum adsorpsiyon kapasitesini göstermektedir.

2.8.4 Langevin Denklemi

Manyetik moment dinamiklerinin ve kimyasal reaksiyonların stokastik modellemesi için yaygın şekilde kullanılan modellemelerdendir. Langevin fonksiyonu, uygulanan manyetik alan içerisindeki parçacık topluluğunun denge dinamiklerini açıklamaktadır.^[28] Langevin denklemi ;

$$M = M_s \left(\coth \beta - \frac{1}{\beta} \right) = M_s L(\beta) \quad (2.7)$$

şeklinde verilmektedir. Burada $M_s = Nm_0$ ve doyum manyetizasyonunu göstermektedir.

Denklemde β ;

$$\beta = \frac{\mu_0 m_0 H_a}{k_B T} \quad (2.8)$$

şeklinde verilir. k_B , Boltzmann sabitini, T sıcaklığı, H uygulanan dış manyetik alanın büyüklüğünü, m_0 manyetik momentini göstermektedir.

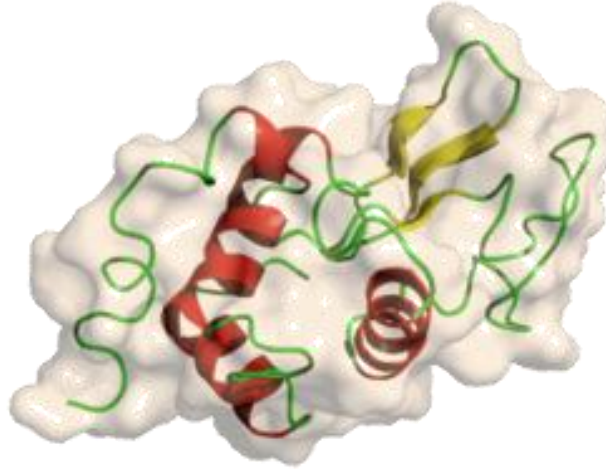
2.8.5 Lizozim

Lizozim (N-acetylmuramide glycanhydrolase), gıda endüstrisinde et, balık, süt ürünleri, meyve, sebze gibi oldukça fazla tüketilen ürünlerde koruyucu olarak, ilaç sanayinde kanser ilaçlarında, kemoterapide ve bazı hastalıkların tedavisinde kullanılmaktadır. Gerek biyoloji alanındaki gerekse biyomedikal alandaki uygulamalarda önemli bir yere sahiptir. Lizozim, yumurta akında, gözyaşında ve sütte bulunan, 129 aminoasit rezidüsünden meydana gelen bir proteindir.^[29]

Biomedikal alanda, malzeme alanında, kimya ve benzeri alanlarda lizozim ile yapılan birçok çalışmalar bulunmaktadır. Medikal alandan özellikle lizozimin ferrit ve polimerler yardımı ile taşınması, hapsedilmesi, emilmesi gibi çalışmalar

bulunmaktadır. Fuertas, lizozimin çekirdek/kabuk kompozitleri içerisine ferrit oksit yardımı ile yerleştirilebileceğini göstermiştir.^[30] Shamim, lizozimin termal duyarlı, N-isopropylacrylamide kaplı Fe₃O₄ nanomanyetik parçacıkları tarafından adsorbe edildiğini göstermiştir.^[31] Maksimum adsorpsiyonun, polimerin düşük kritik solüsyon sıcaklığında ve lizozimin de izoelektrik noktasında meydana geldiğini gözlemlemişlerdir. Haynes ve Norde, lizozim ve α -lactalbumin'in birlikte polistren ve hematit üzerine adsorpsiyonunda daha sıkı tutunduklarını göstermiştir.^[32]

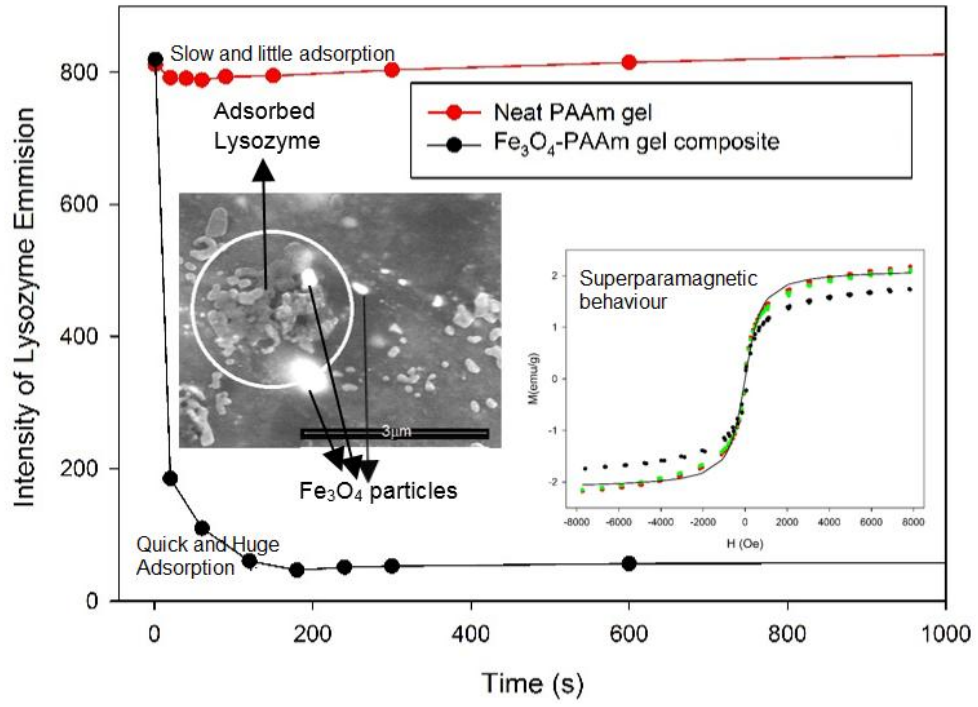
Lizozimin üç boyutlu yapısı Şekil 11' de gösterilmektedir.



Şekil 2.12. Lizozimin üç boyutlu yapısı

Lizozimin, manyetik nanoparçacıklar tarafından adsorpsiyonu ile ilgili yapılan birçok çalışmalar literatürde mevcuttur^[33,34,35]. Şekil 12'de, lizozimin manyetik nanoparçacıklar tarafından adsorpsiyonunu gösteren SEM resimleri ve manyetik nanoparçacıklı ve manyetik nanoparçacıksız jellerin lizozim adsorpsiyon kinetikleri görülmektedir.

Şekil 12'de görülen grafiklerde, lizozimin manyetik nanoparçacıklar olmadan jel içerisine nüfuz etmesi oldukça yavaş ve az miktarda olmaktadır. Manyetik nanoparçacıklar kullanıldığında ise, lizozim hızlı bir şekilde ve çok miktarda jele adsorplanmaktadır.



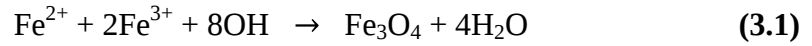
Şekil 2.13. Lizozimin Fe₃O₄-PAAm jeli tarafından adsorpsiyon kinetiği, kompozit malzemenin M~H grafiği ve SEM görüntüleri ^[36]

3. Fe₃O₄ NANOPARÇACIKLAR – POLİMER KOMPOZİTİ SENTEZİ

Sentezde kullanılacak olan N-isopropylacrylamide (NİPA) N, N-methylenebis acrylamide (BIS, çapraz bağlayıcı) amonyum perSülfıt (APS, reaksiyon başlatıcı), demir (II) ve demir (III) klorit tetrahidrat Sigma-Aldrich’den alındı. Kimyasallar üzerinde herhangi bir ek işlem yapılmadan kullanıldı.

3.1 Fe₃O₄ Parçacıkları Sentezi

30 ml saf su içerisinde 1.491 gr FeCl₂.4H₂O ve 4.05 gr FeCl₃.6H₂O karıştırılarak çözüldü. Daha sonra, 50 ml saf su içerisinde 0.4 gr NaOH çözüldü. Hazırlanan ikinci çözelti pipet ile 30 ml saf su içerisindeki çözeltiye damla damla eklendi. Solüsyon ilk olarak 30 dakika, sonrasında ise 60 dk olarak iki kere santrifüj işlemine tutuldu ve sonrasında kurutulmak üzere 40 °C’de fırına koyuldu. Ferrite oluşum reaksiyonu aşağıdaki gibidir ;

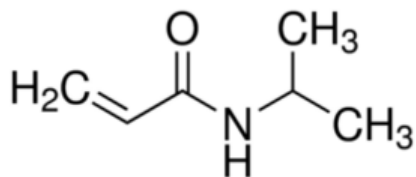


3.2 Nanojel Sentezi

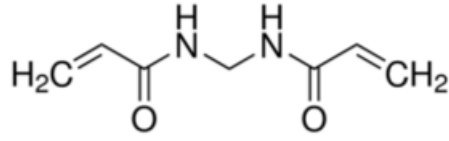
0.450 gr N-isopropylacrylamide (NİPA) ve 0.050 gr N-methylenebisacrylamide (BIS) 22.50 ml saf su içerisinde oda sıcaklığında çözüldü. Burada NİPA monomer olarak kullanılırken, BIS ise cross-linker olarak kullanıldı. Çözelti hazırlandıktan sonra 5 dakika boyunca azot gazı geçirildi. Son aşamada ise 2 ml saf su içerisindeki 0.20 gr amonyum per sülfat (APS) ilk çözeltiye reaksiyon başlatıcı olarak eklenerek dakikada 120 devir ile karıştırıldı ve 30 dakikada sıcaklık oda sıcaklığından 72 °C’ye çıkana kadar işlem devam etti.

Kullanılan kimyasalların moleküler yapıları aşağıda verilmiştir.

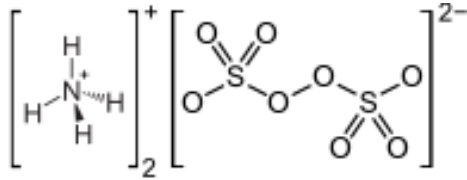
N-isopropylacrylamide (NİPAM) ;



N-methylenebisacrylamide (BIS) ;



Amonyum perSülfıt (APS);



3.3 Fe₃O₄ - Nanojel Kompoziti Sentezi

FeCl₂.4H₂O ve FeCl₃.6H₂O kullanılarak hazırlanan çözelti, NİPA, BIS ve APS kullanılarak hazırlanan ikinci çözeltiye eklendi. Meydana gelen solüsyon dakikada 120 devir ile karıştırıldı ve 30 dakikada sıcaklık oda sıcaklığından 72 °C'ye çıkana kadar işlem devam etti ve NİPA nanojellerinin oluşumu sağlandı. Oluşan nanojel çözeltisinin farklı aşamalarda çekilmiş fotoğrafları Şekil 3.1 de görülmektedir. Hazırlanan bu çözeltiye NaOH çözeltisi damla damla eklendi ve nanojellerin arasında Fe₃O₄ parçacıklarının oluşması sağlandı. Son aşamada çözelti satrifüjden geçirildi ve saf su ile yıkandı.



Şekil 3.1. Ferrite-Nanojel kompoziti

3.4 Fe₃O₄ – Nanojel Kompozit Karakterizasyonu

Kompozit malzemenin karakterizasyonu için X ışınları difraksiyonu (XRD, RIGAKU), Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM, FEI Nova NanoSEM 450), Titreşen Örnek Magnetometresi (VSM), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi

Spektroskopisi (ATR-FTIR, Spectrum One FT-IR, Perkin Elmer) , Floresans Spektrometresi (Varian Cary Eclipse) cihazları kullanılmıştır.

3.5 Lizozim Adsorbsiyonu

Hidrojellerin içerisine veya üzerine proteinlerin adsorpsiyonu ve/veya absorpsiyonu, hidrojin yapısal özelliklerine bağlıdır. Adsorpsiyon süreci hidrojin içine çekebileceği su miktarına, yüzey yüklerine, yüzey sertliğine, adsorbe edilecek proteinin büyüklüğüne ve yüküne bağlıdır. Hidrojel içerisindeki su miktarının fazlalığı, hidrojel yapısındaki matrislerin daha açık hale gelmesini sağlayarak, protein-yüzey etkileşmesini en aza indirir ve absorpsiyonu kolaylaştırır. Proteinin boyutlarının, hidrojel gözeneklerine göre büyük veya küçük olması da absorpsiyonu etkileyen nedenlerden biridir. Lizozimin küçük ve eliptik yapısı, hidrojel ile yapılan protein çalışmalarında kullanımını arttırmıştır. Proteinlerin yapay ortamlar içerisine yerleştirilmesindeki önemli adımlardan biri de moleküller arası etkileşimleri minimuma indirerek proteinin, yapı ile birleşmesini engellemektir. Moleküller arası etkileşimleri engellemek için çözeltiler içerisine proteini kaplayacak etkin maddeler eklenir. Bu etkin maddelerin en yaygın ve popüler olanı ise ısıya duyarlı polimer olan poli-NİPA'dır.

Oda sıcaklığında, 10^{-3} M Lizozim çözeltisi saf su kullanılarak hazırlandı ve üzerine kurutulmuş Fe_3O_4 -PNİPA kompoziti eklendi. Lizozim çözeltisinin 345 nm.'deki piki referans alınarak, her 15 saniyede bir emisyon şiddetindeki değişiklikler floresans spektrometresi ile ölçüldü. Ölçümler esnasında kuartz küvet kullanıldı.

4. Fe₃O₄:ZnS BİFONKSİYONEL MALZEME SENTEZİ

4.1 Fe₃O₄'lerin Silika (SiO₂) ile Kaplanması

Daha önce Bölüm 3.1 deki anlatıldığı şekilde hazırlanan Fe₃O₄ nanoparçacıkları kurutuldu ve bunlardan 0.045 gr alınarak 16 ml saf su içerisinde çözöldü. Sonikatör ile 15 dakika boyunca ayrışmaları sağlandı. Ayrışma işlemi tamamlandıktan sonra 2 ml amonyak (%25) solüsyona eklendi. Son olarak 80 ml ethanol çözeltiye eklenerek son elde edilen solüsyon karıştırılarak reaksiyonun başlaması sağlandı. Karıştırma tamamlandıktan sonra 0.8 ml TEOS pipet ile damla damla eklendi ve 24 saat boyunca karıştırılarak reaksiyonun ilerlemesine bırakıldı.

4.2 Çinko Sülfid (ZnS) Sentezi

Çinko Sülfid hazırlama işleminde üç ayrı çözelti hazırlandı. İlk çözelti 0.0475 gr Zn(NO₃)₂ çinko nitrat heksahidrat, 4 ml saf su içerisinde çözölerek hazırlandı. İkinci çözelti, 0.00642 gr Na₂SO₄ sodyum sülfat, 4 ml saf su içerisinde çözölerek hazırlandı. Son olarak üçüncü çözelti, 10 µl MPS (3-mercaptopropyltrimethoxysilane), 41 ml saf su içerisinde çözölerek hazırlandı. 2 ml birinci çözelti ile üçüncü çözelti birleştirilerek 10 dakika boyunca karıştırıldı. pH seviyesinin 4'ten 12'ye çıkarılması için renk değişimi gözlenene kadar tetrapropylammonium hydroxide eklenerek 10 dakika daha karıştırılmaya devam edildi. Karışım süresi tamamlandıktan sonra ikinci çözeltinin tamamı bu çözeltiye eklendi ve birinci çözeltinin kalan 2 ml'si de pipet ile damla damla son olarak eklenerek 5 dakika daha karıştırılmaya devam edildi. Karışım sonucunda çinko sülfid (ZnS) elde edilmiş oldu.

4.3 Silika (SiO₂) kaplı Fe₃O₄ ile Çinko Sülfid (ZnS) Birleştirilmesi

Hazırlanan silika kaplı ferrite çözeltisinden 1 ml alınarak üzerine 9 ml saf su eklendi. İkinci aşamada ise bu çözelti üzerine 10 ml ZnS çözeltisi eklenerek toplamda 20 ml çözelti oluşturuldu. En son elde edilen çözelti 35 °C'de 6 saat boyunca karıştırıldı.

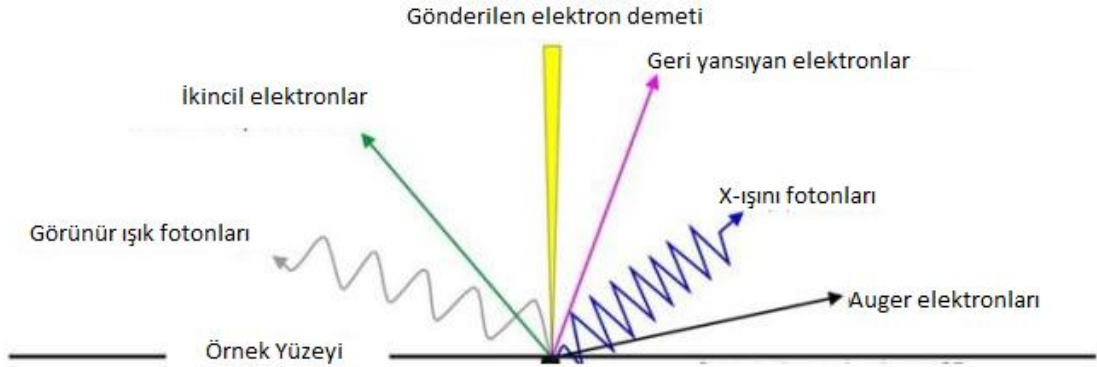
4.4 Silika (SiO₂) kaplı Fe₃O₄ ile Çinko Sülfür (ZnS) Kompozitinin Karakterizasyonu

Fe₃O₄-ZnS kompozitinin karakterizasyonu için UV-Vis Absorpsiyon Spektroskopisi (Perkin Elmer) X-ışınları difraksiyonu (XRD, RIGAKU), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM, FEI Nova NanoSEM 450), Titreşen Örnek Magnetometresi (VSM), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (ATR-FTIR, Spectrum One FT-IR, Perkin Elmer), Floresans Spektrometresi (Varian Cary Eclipse) yöntemleri kullanıldı

5. KULLANILAN ÖLÇÜM TEKNİKLERİ

5.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskopisinde görüntü almak için ışık yerine elektronlar kullanılır. Bu nedenle SEM görüntülerindeki çözünürlükler, elektronların dalga boyları ile sınırlıdır. Taramalı elektron mikroskopisinde elektron kaynağı, görüntüsü alınabilecek düzgün bir noktaya odaklanır. Gönderilen elektronlar görüntü alınabilmesi için malzemenin yüzeyine çarptığında birkaç etkileşim meydana gelir. SEM görüntülerinin elde edilmesinde genellikle ikincil elektronlardan faydalanılır. Gelen elektron demeti tarafından malzeme yüzeyinden koparılan elektronlara ikincil elektronlar adı verilir. Koparılan ikincil elektronlar dedektör tarafından görüntü üretmek için kullanılır. SEM görüntülerindeki parlaklık, detektöre ulaşan ikincil elektronların sayısına bağlıdır. Bu nedenle SEM görüntüleri belirgin, üç boyutlu görüntüler meydana getirebilir ve aynı sebepten dolayı elde edilen görüntülerdeki baze belirgin uçlar örneğin kalanına göre çok daha aydınlık olabilir.

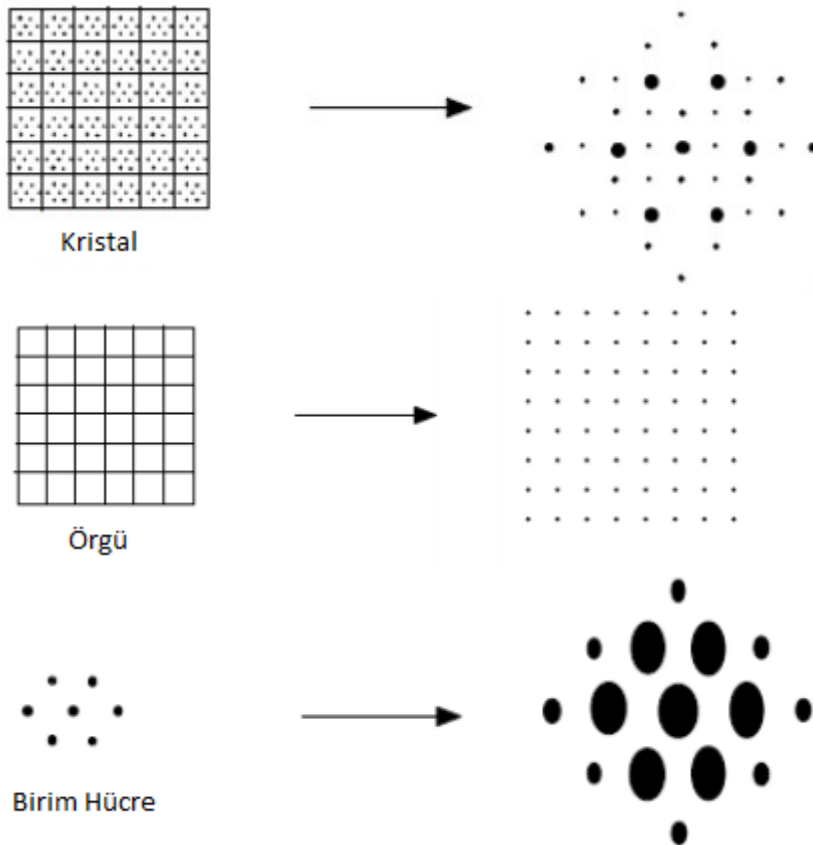


Şekil 5.1. SEM cihazı görüntü alma süreci

Yapılan deneylerde elde edilen parçacıkların boyutlarının hesaplanması ve nanoparçacıkların boyutlarının dağılımının gözlemlenebilmesi için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanıldı. SEM görüntüleri alınmadan önce, örneğin bir damlası, cam üzerine damlatılarak 24 saat boyunca oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı.

5.2 X-ışını Kırınımı (XRD)

X-ışını kırınımı yöntemi, X-ışınlarının saçılmasını temel alan ve bu sayede kristal yapıların analizlerinin yapılmasını ve kimyasal yapılarının belirlenmesini sağlayan bir yöntemdir. X-ışını kırınımı metodu sayesinde atomların pozisyonları, bağ uzunlukları, bağ açıları ve bağ yapmamış olan atomların ortam içindeki yakınlıkları bulunabilir. İçerisindeki atomlar belli bir şekilde hizalanmış olan her malzeme, kırınım desenlerini gösterir. Elde edilen kırınım desenleri atomların o anki durumuna, yerlerine ve termal hareketlerine bağlıdır. X-ışını toz kırınımı metodu ise, mikro kristal toz halde olan malzemelerin analizinde kullanılmaktadır. Toz haldeki malzemeden alınan kırınım desenleri, koni şeklinde kırınım yoğunluğunu ve her bir düzleme karşı gelen Bragg 2θ açılarını gösterir. XRD çalışma prensibinde, malzeme üzerine x-ışınları demeti gönderilir. Kırınıma uğrayan ışınlar belli yönlerde çok fazla yoğun olur ve bu yoğun kırınım, kristal yapı içerisindeki belli düzlemlerden kaynaklıdır.



Şekil 5.2. Çeşitli XRD kırınım desenleri^[37]

Toz haldeki Fe_3O_4 maddesinin hem yapısal hem de kristal özelliklerini belirleyebilmek için X-ışınları kırınımı (XRD) kullanıldı. Monokromatize edilmiş x-ışını örneğin üzerine gönderilerek ölçümler alındı. X-ışını desenlerinin değişimi, şiddet - 2θ grafiği üzerinde gösterilmiştir. Üretilen malzeme içerisindeki kristallerin ortalama boyutları ise Scherrer formülü ile hesaplanmıştır.

Scherrer formülü, X-ışınımı kırınımında ve kristalografide nano parçacıkların ve kristalitlerin boyutlarının hesaplanmasında kullanılmaktadır. Boyut hesabında, X-ışını desenlerinin değişim grafiğinden faydalanılarak parçacık boyutu bulunmaktadır. Parçacıkların hesaplaması yapılacak olan malzemenin toz halde olması gerekmektedir.

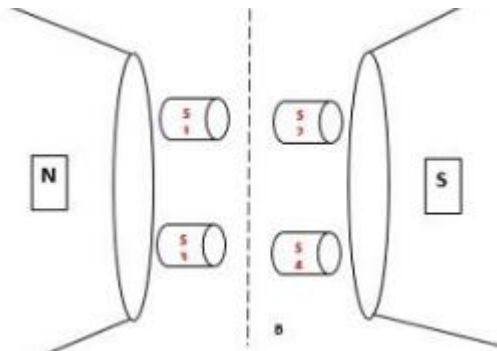
Scherrer formülü ;

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (5.1)$$

şeklinde verilmektedir. Denklemden D ile gösterilen simge kristal yüzeyin dikey yöndeki ortalama kalınlığı, K ile gösterilen simge Scherrer katsayısını, λ ise X-ışınının dalga boyunu, β simgesi ise örneğin kırınım pikinin yarı yükseklik genişliğini ve son olarak θ ise kırınım açısını göstermektedir.

5.3 Titreşen Örnek Manyetometresi (VSM)

Titreşen örnek manyetometresinde, ölçümü alınacak örnek, şekil 5.3'teki gibi sabit düzgün manyetik alan içerisinde konularak manyetizasyonu artırılır. Manyetize olan örnek, uygulanan dış manyetik alan içerisinde titretildikçe, pertürbasyon yaratır.



Şekil 5.3. Seri bağlı manyetik sarmallar

Örnek tarafından yaratılan bu pertürbasyonlar, manyetik alan sensörleri veya sarmalları tarafından ölçülür. Titreşim yapan örnek, manyetik sarmallar üzerinde elektromotor kuvvet yaratır. Meydana gelen bu elektromotor kuvvet titreşimin genliğine ve frekansına, dış manyetik alanın büyüklüğüne ve örneğin manyetizasyonuna bağlıdır.

Titreşen Örnek Manyetometre (VSM) cihazı, elde edilen örneklerin manyetik karakterizasyonlarının belirlenmesinde kullanıldı. Üretilen malzeme öncelikle fırında kurumaya bırakıldı. Kuruma işlemi tamamlandıktan sonra toz haldeki örnek VSM cihazının örnek tutucu ucuna yerleştirilerek ölçümler oda sıcaklığında alındı. Ölçüm sırasında kullanılan manyetik alanın büyüklüğü -8 000 Oe ile +8 000 arasında ayarlandı. Alınan ölçümlerin histeresiz eğrisi çizildi.

5.4 Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi, moleküller arası bağların yapısını belirlemekte kullanılır. Katı, sıvı, gaz haldeki malzemelerin karakterizasyonun da kullanılan Fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopisi özellikle polimer malzemelerin karakterizasyonunda oldukça kullanışlıdır. Organik kompozit içerisindeki fonksiyonel gruplar, bağların durumu, bağların yapıları, bağlanma noktaları, kompozit yapısının karakterizasyonu fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi yardımı ile belirlenmektedir. Bu işlem sırasında örnek tarafından absorplanan farklı dalga boylarındaki kızılötesi ışınlar, örneğin yapısı ve bileşenleri hakkında bilgi verir. Işığın enerjisi, dalga boyu ile doğru orantılıdır.

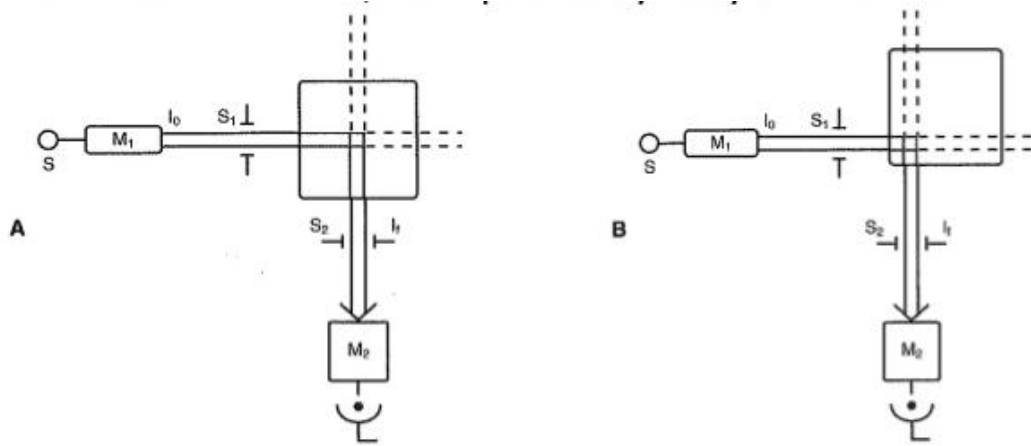
$$E = hc\omega$$

Burada E ve ω sırasıyla, enerji ve dalga boyuna karşılık gelmektedir. h ise Planck sabiti, C ise ışık hızıdır. Mutlak sıfır sıcaklığı üzerindeki her madde kızılötesi ışınlar yayınlar. Ancak moleküller kızılötesi ışın ile uyarıldığında absorblama gerçekleşebilir ve bu nedenle meydana gelen enerji atomik bağlar arasında titreşime sebep olur. Belli atomik gruplar, belli dalga boylarında molekül içerisindeki diğer kimyasal bağları harekete geçirmeden kızılötesi ışınları absorplarlar. Bu sayede molekülün yapısı belirlenebilmektedir.

Genel olarak, 4000 ile 1500 cm^{-1} frekans arasındaki absorpsiyon bantları $-\text{OH}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{N}-\text{H}$ gibi fonksiyonel grupları göstermektedir. 1500 ile 400 cm^{-1} arasındaki absorpsiyon bantları her maddenin kendine has olan özelliklerdir ve bu bölgeye parmak izi bölgesi de denilmektedir. Bu bölgede absorplanan dalgalıboylarına göre kompozit içerisindeki bileşenler kolaylıkla tespit edilebilmektedir.

5.5 Floresans Spektroskopisi

Floresans spektroskopisinde, örnek malzeme içerisindeki moleküller yüksek enerjili ışık ile uyarılır ve moleküllerin yaydığı floresans ışınımı spektroskopik olarak kaydedilir. Floresans spektroskopisinde örnek içerisinde moleküller, bağ yapılarına göre elektronik geçişlere uğrar. Molekül içerisindeki bazı bağ çeşitlerinin floresans ışıması yapma şansı çok daha yüksektir. Aromatik bileşenler yapılarındaki yerleşmemiş π bağları sebebiyle floresans ışıması yapmaya yatkındırlar. Sigma (σ) bağları ise yerleşik oldukları için floresans ışıması yapmazlar. En düşük uyarılmış singlet durumdan, taban durumuna geçerken moleküller görülür veya ultraviyole floresans ışıması yapabilirler. Ölçüm sırasında floresansı etkileyebilecek sıcaklık, pH, filtreleme etkisi gibi faktörler olabilir. Birincil ve ikincil filtreleme etkisi, uyarıcı ışığın merkezdeki ölçüm alınan yerden önce, örneğin içinden geçmesi sonucunu meydana gelmektedir. İkincil filtreleme etkisi ise, uyarılmadan sonra yayımlanan ışının yeniden absorplanması sonucu oluşur. Ayrıca floresans ölçümlerinin alınabilmesi için örneğin seyreltik yapıya sahip olması gerekmektedir.



Şekil 5.4. Floresans spektroskopisinde kuvet pozisyonları. **A)** 90° standart düzenek, **B)** Birincil filtreleme etkisini minimuma indirmek için ayarlanan düzenek

Floresans özelliği gösteren moleküller, absorpladıkları belli dalga boyundaki ışığı, daha uzun dalga boyunda geri saçarak Floresansa sebep olan dalgaboyuna bağlı yoğunluğun dağılıma uyarılma spektrumu adı verilir. Salınan enerjinin dalgaboyuna bağlı yoğunluğuna ise emisyon spektrumu adı verilir.

5.6 Ultraviyole ve Görünür Bölge Spektroskopisi (UV-Vis)

Kızılötesi ışınlar moleküllerin titreşimsel geçişlerine sebep olduğu gibi, daha kısa dalgaboyu ve yüksek enerjili ışınlar da birçok organik molekülün elektronik geçişler yapmasına sebep olur. Bir molekül tarafından görünür bölge (400-700 nm) veya ultraviyole (200-400 nm) ışıktan gelen enerji absorplandığında, elektronlarından biri düşük enerji seviyesinden daha yüksek enerji seviyesine geçiş yapar. Ultraviyole spektrofotometrelerin bu geçişleri gözlemleyebilmesi için, dalga boylarının 220 nm ile 700 nm arasında olması gerekmektedir. Enerji aralığı düşük olan seviyelerin geçişlerinde absorplanan dalga boyu daha yüksek olacağı için, ultraviyole spektrofotometreler açısından uygun olan geçişler $\pi - \pi^*$ geçişleridir. Ultraviyole spektrofotometrelerde ölçüm alınırken, örnek üzerine belli aralıktaki dalga boyları gönderilir ve hangi dalga boylarının absorplandığı kayıt edilir. Başka bir deyişle, örnek içerisinden geçen ışığın şiddeti ölçülür ve bu değer örneğin içinden geçmeden önceki ile kıyaslanır.

Absorbans katsayısı;

$$A = -\log \frac{\%T}{\%100}$$

olarak verilir. Denklemden A absorbansı, $T = \frac{I}{I_0}$ geçiş oranını, I örnekten geçen ışığın şiddetini ve I_0 ise ışığın örnek içerisinden geçmeden önceki şiddetini ifade eder.

Farklı bileşenler, birbirinden çok farklı absorpsiyon maksimumuna ve absorbansa sahip olabilirler. Bu nedenle örnek alınırken önceliğinde referans olarak distile su, etanol vb. sıvılar kullanılır. Bir örneğin absorbansı, molar konsantrasyonu ile orantılı olduğundan dolayı, farklı bileşenlerin spektrumlarına bakılırken molar absorpsiyon kullanılır.

Molar absorpsiyon;

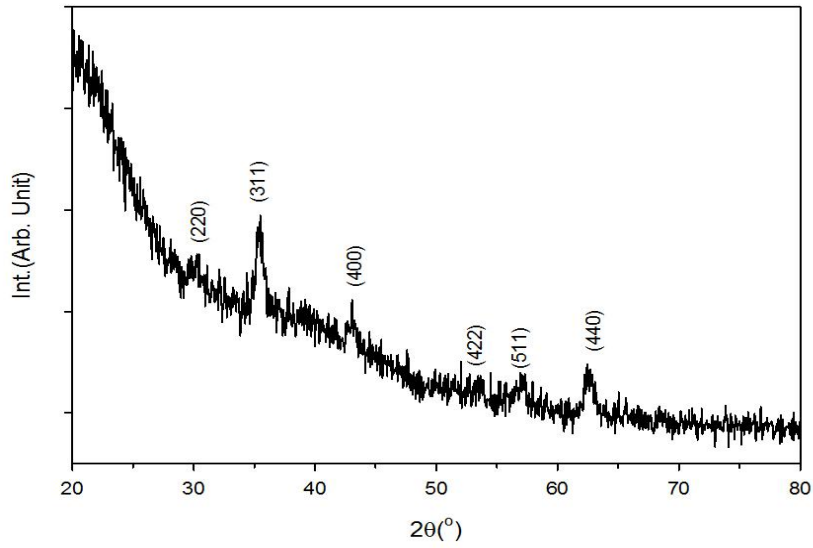
$$\epsilon = \frac{A}{cl}$$

denklemi ile verilir. Denklemde ε molar absorbans, A absorbans, c örneğin konantrasyonunu ve l ise ışığın küvet içerisinde aldığı yolu göstermektedir.

6. SONUÇLAR

6.1 X-ışını Kırınımı (XRD) Sonuçları

Şekil 6.1'deki Fe_3O_4 -NİPA nano kompozitine ait XRD grafiği verilmiştir. XRD ölçüm grafiğinde kırınım pikleri 30.25° , 35.80° , 44° , 53° , 57° ve 63° derecelerde görülmüştür. Bu kırınımalar sırasıyla (220), (311), (400), (422), (511) ve (440) kristal yüzeylerinden gelmektedir. Yüzey merkezli kübik yapıya karşılık gelen bütün kırınım pikleri yapıda görülmektedir ve herhangi bir safsızlık fazına rastlanmamıştır. Grafikte görülen 20° - 30° arasındaki gürültü polimerik yapıdan kaynaklanmaktadır.



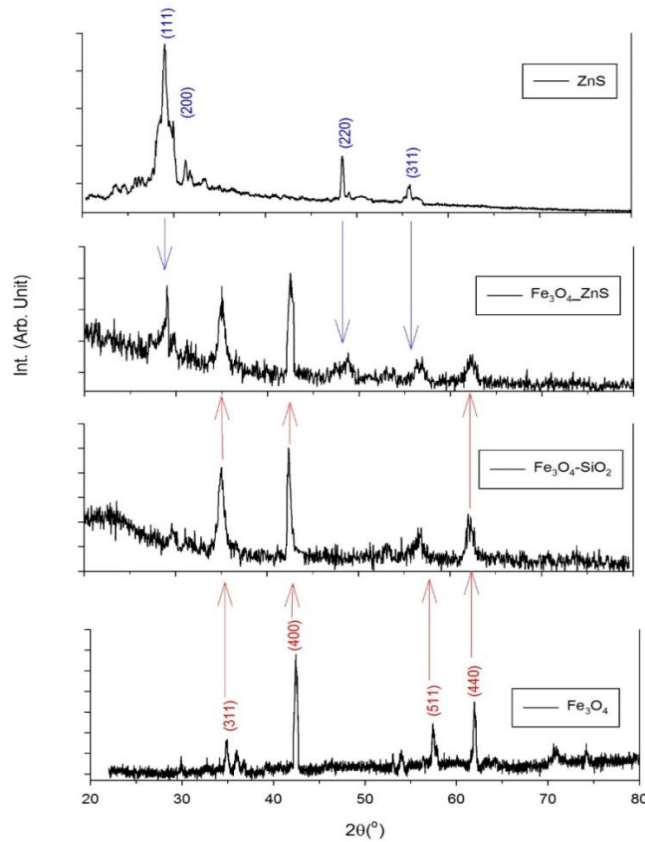
Şekil 6.1. Fe_3O_4 -NİPA nano kompozitinin XRD grafiği

Şekil 6.2(a)'da MPS kaplı ZnS nano kristallerinin XRD grafiği verilmiştir. Kırınımaların (111), (200), (220) ve (311) düzlemlerinden geldiği görülmektedir. Bu kırınımalar bize ZnS nano kristallerinin sphalerite kübik yapıya ve $5.41 \text{ \AA}$ örgü parametresine sahip olduğunu göstermektedir. Scherer formülü kullanılarak, ortalama parçacık boyutu 5 nm olarak bulunmuştur.

Şekil 6.2(d)'de Fe_3O_4 nano kristallerinin XRD grafiği verilmiştir. Kırınımın (311), (400), (511) ve (440) düzlemlerinden geldiği görülmektedir. Bu kırınım Fe_3O_4 nano kristallerinin kübik inverse spinel yapıya ve 8.375 Å örgü parametresine sahip olduğunu göstermektedir. Scherer formülü kullanılarak, ortalama parçacık boyutu 12 nm olarak bulunmuştur.

Şekil 6.2(c)'de, SiO_2 kaplı Fe_3O_4 nano parçacıklarının XRD grafiği verilmiştir. Şekil 6.2 (d)'de yer alan bütün kırınım desenleri aynı zamanda şekil 6.2 (c)'de de yer almaktadır. Bu durum Fe_3O_4 parçacıklarının, SiO_2 ile kaplandıktan sonra da başlangıçtaki yapılarını koruduklarını göstermektedir. 20° - 30° arasında görünen gürültü, SiO_2 kaplamasının oluştuğunu göstermektedir.

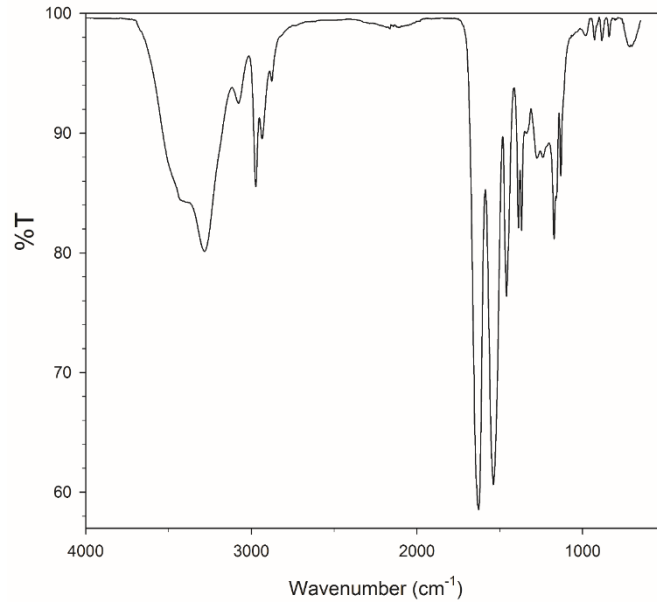
Şekil 6.2 (b)'de MPS kaplı ZnS ve SiO_2 kaplı Fe_3O_4 kompozit malzemenin XRD grafiği verilmiştir. Şekil 6.2(b)'de ZnS ve Fe_3O_4 nano parçacıklarından gelen kırınım pikleri görülmektedir. Bu sonuçlar kompozit malzemede ZnS ve Fe_3O_4 parçacıklarının bulunduğunu ve kompozit hale geldikten sonra da bileşenlerin kendi özelliklerini koruduklarını göstermektedir.



Şekil 6.2. MPS kaplı ZnS (a), ZnS: Fe_3O_4 (b), Fe_3O_4 : SiO_2 (c), Fe_3O_4 (d) örneklerinin XRD kırınım desenleri

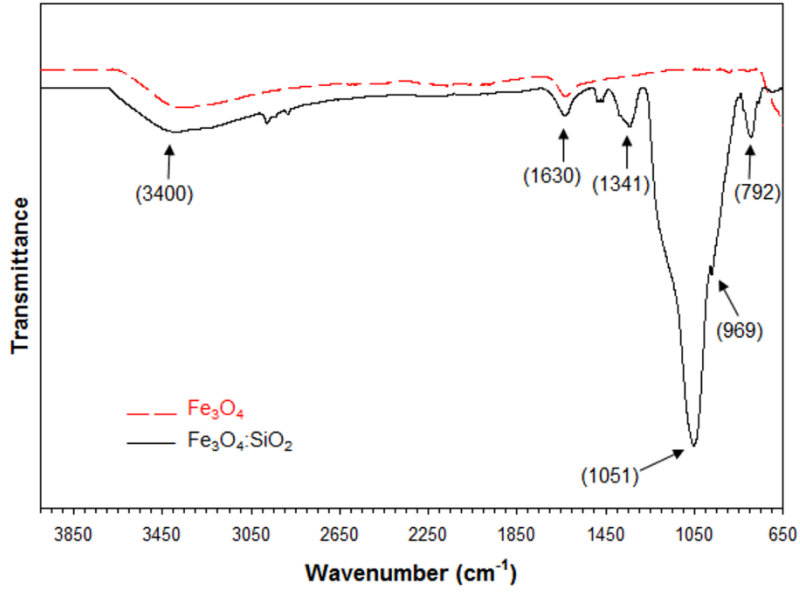
6.2 Fourier Dönüşümü Kızıl Ötesi Spektroskopisi (FTIR) sonuçları

Şekil 6.3'te Fe_3O_4 -PNİPA kompozitinin FTIR spektrumu görülmektedir. 700 cm^{-1} ile 900 cm^{-1} arasındaki bölgede görünen 842 cm^{-1} piki Fe-O gerilme frekansını göstermektedir. 1215 cm^{-1} , 1365 cm^{-1} ve 1735 cm^{-1} pikleri, sırasıyla polimer zincileri ile -OH grupları arasındaki C-O-C, C-OH ve C=O bağlarına karşılık gelmektedir. Suyun O-H gerilme frekansına karşı gelen 3465 cm^{-1} 'deki pikin sebebi kompozit malzeme tarafından atmosferden absorplanan sudan kaynaklanmaktadır.



Şekil 6.3. Fe_3O_4 -PNİPA kompozitinin FTIR spektrumu^[38]

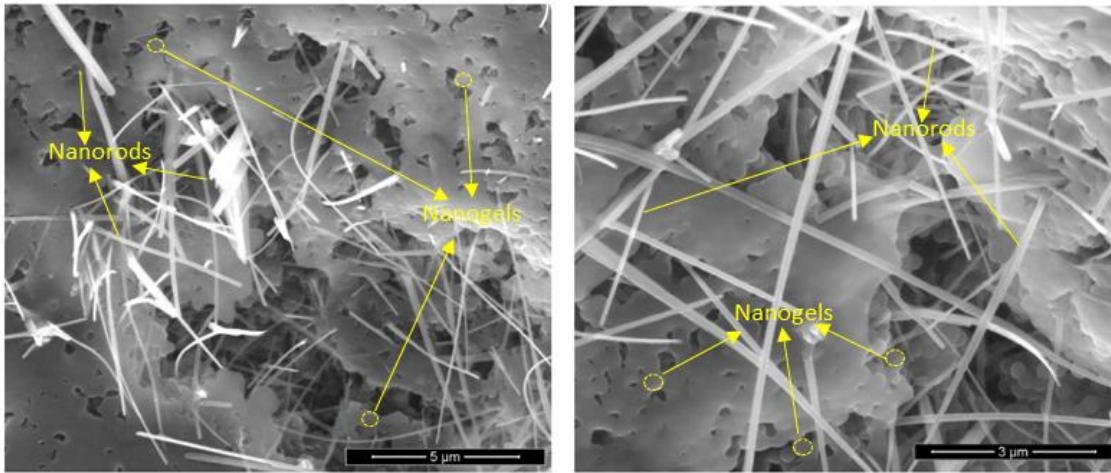
Şekil 6.4'te Fe_3O_4 nano parçacıklarının ve $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{SiO}_2$ kompozitinin FTIR ölçümü görülmektedir. Kaplı olmayan Fe_3O_4 nano parçacıkları 700 cm^{-1} 'den daha düşük bölgede güçlü absorpsiyon yatkınlığı göstermektedir. SiO_2 kaplı olan Fe_3O_4 nano parçacıkları ise 792 , 969 ve 1051 cm^{-1} bölgesinde pikler göstermiştir. Bu pikler sırasıyla Si-O, Si-O-H ve Si-O-Si bağlarına karşılık gelmektedir. 1341 cm^{-1} bölgesinde görünen pik ise C-OH bağından kaynaklanmaktadır.



Şekil 6.4. Fe₃O₄ nano parçacıklarının ve Fe₃O₄:SiO₂ kompozitinin FTIR ölçümü

6.3 Fe₃O₄-NİPA kompozitinin Taramalı Elektron Mikroskobu görüntüleri

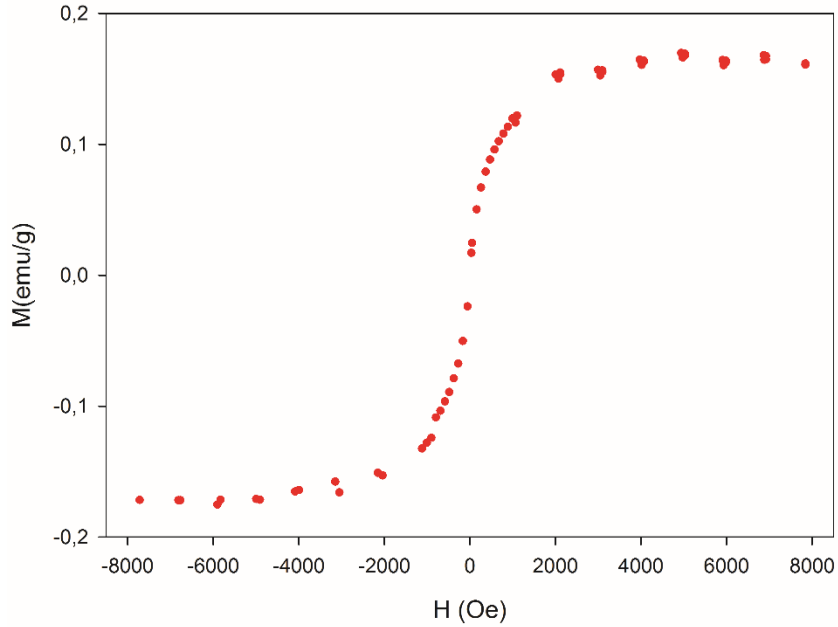
Şekil 6.5'te Fe₃O₄ parçacıkları, nano jeller arasında çubuk şeklinde sentezlendiği görülmektedir. Fe₃O₄ nano çubuklarının genel morfolojisi, jel ortamı içerisinde homojen şekilde dağılmaktadırlar. Imagej yazılımı ile nano çubukların kalınlıkları ve nano jellerin yarıçapları ölçüldüğünde, nano çubukların ortalama kalınlıkları 150 nm~200 nm arasında ve nano jellerin ortalama boyutları ise 200 nm~300 nm arasında bulunmuştur. SEM görüntüleri aynı zamanda nano çubuklarının yüzeylerinin pürüzsüz olduğunu göstermektedir.



Şekil 6.5. Fe₃O₄-PNİPA nano çubuk (rod) – nano jel (gel) kompozitinin SEM görüntüleri^[38]

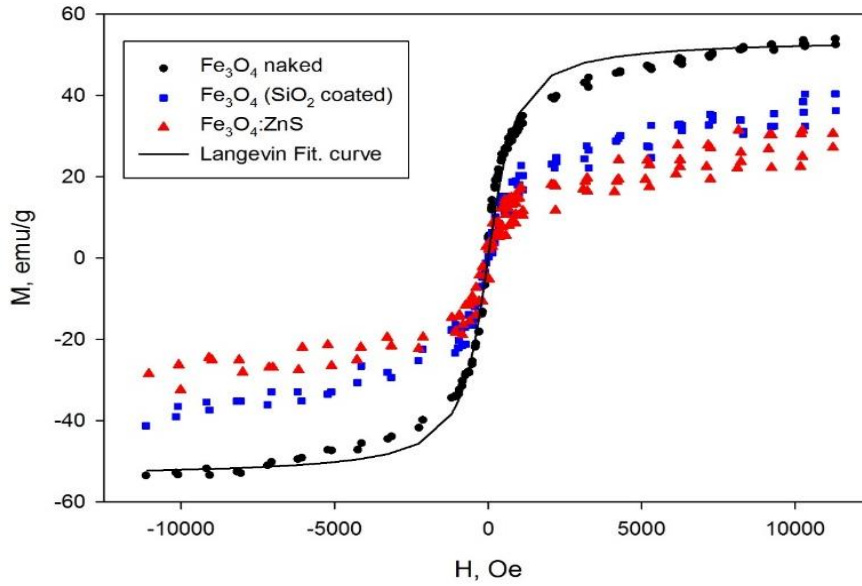
6.4 Titreşen Örnek Magnetometresi (VSM) Sonuçları

Fe_3O_4 -PNİPA kompozitinin manyetik ölçümleri VSM cihazı ile oda sıcaklığında ± 8 kOe'lik dış manyetik alan altında alındı. Toz halinde ölçümü alınan kompozit malzemenin M-H eğrisi, Şekil 6.6'da verilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi kompozit süper paramanyetik özellik göstermektedir. Tekli domain limitine sahip olan süper paramanyetik nano parçacıkların genel özelliği M-H eğrisinde koersivite ve remanant olmamasıdır. Tek domainli parçacıkların histeris göstermemesinin sebebi, nano çubukların küçük anizotropi alanına sahip olmalarıdır. Satürasyon manyetizasyonunun çok düşük olmasının sebebi ise kompozit içeriğindeki polimerik yapıdan kaynaklanmaktadır.



Şekil 6.6. Fe_3O_4 -PNİPA nano çubuk – nano jel kompozitinin M-H eğrisi^[38]

Şekil 6.7'de Fe_3O_4 , SiO_2 kaplı Fe_3O_4 ve $\text{Fe}_3\text{O}_4\cdot\text{ZnS}$ örneklerinin VSM ölçümleri görülmektedir. Fe_3O_4 tek başına iken M-H eğrisi siyah renkle gösterilmiştir. Manyetik özelliğe sahip olmayan SiO_2 ile kaplama yapıldığında, manyetizasyonda düşüş meydana geldiği gözlenmiştir. Fe_3O_4 ve ZnS parçacıklarını SiO_2 matrisinde bir arada tutmak için daha fazla SiO_2 ile kaplama yapıldığında, manyetizasyonda daha fazla düşme meydana gelmiştir. Kaplanmamış Fe_3O_4 nano parçacıklarının büyüklükleri Langevin Fonksiyonuna fitting ile hesaplanmış ve diğer sonuçlarla uyumlu olarak 12 nm bulunmuştur.



Şekil 6.7. Fe₃O₄, SiO₂ kaplı Fe₃O₄ ve Fe₃O₄:ZnS örneklerinin ölçümleri M-H eğrileri

6.5 ZnS nanoparçacıklarının UV-Vis absorpsiyon sonuçları

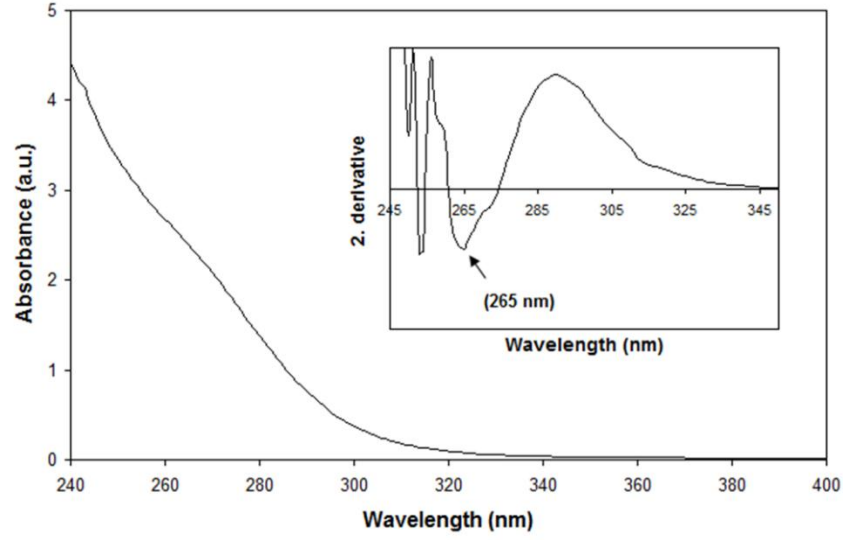
Şekil 6.8’de MPS kaplı ZnS nano kristallerinin absorpsiyon spektrumu görülmektedir. Absorpsiyon spektrumunun ikinci türevinin ilk minimum değeri alınarak, ilk uyarım pikinin değeri (E_{1s1s1}) 4.68 eV olarak bulunmuştur. Bu değer ZnS’in bulk halde iken bilinen bant aralığı değeri ile karşılaştırıldığında maviye kaymış olduğu görüldüğü için, nanoparçacıklarının ortalama boyutlarının oldukça küçük olduğunu bulunmuştur.

Küresel kutu modeline göre, ilk uyarım piki,

$$E_{1s1s} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2r^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1.786e^2}{\epsilon r} - 0.248 \frac{e^4}{2\epsilon^2 \hbar^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right)^{-1} \quad (6.1)$$

denklemini ile verilmektedir. E_g , bulk haldeki çinko sülfürün bant aralığı enerjisini (3.6 eV), m_e^* ve m_h^* ise sırasıyla elektronların ve deşiklerin etkin kütlelerini, r nanoparçacığın yarıçap uzunluğunu, ϵ ise çinko sülfürün dielektrik sabiti olan 8.76 değerini belirtmektedir. E_{1s1s1} değerini bu formülde yerine koyularak, ZnS parçacıklarının ortalama yarıçap uzunlukları 2.4 nm olarak bulunmuştur. Bu sonuç bize, ZnS nanoparçacıklarının ortalama yarıçap uzunluklarının, bulk haldeki çinko sülfürün Bohr eksiton yarıçap uzunluğundan (2.5 nm) düşük olduğunu ve dolayısıyla

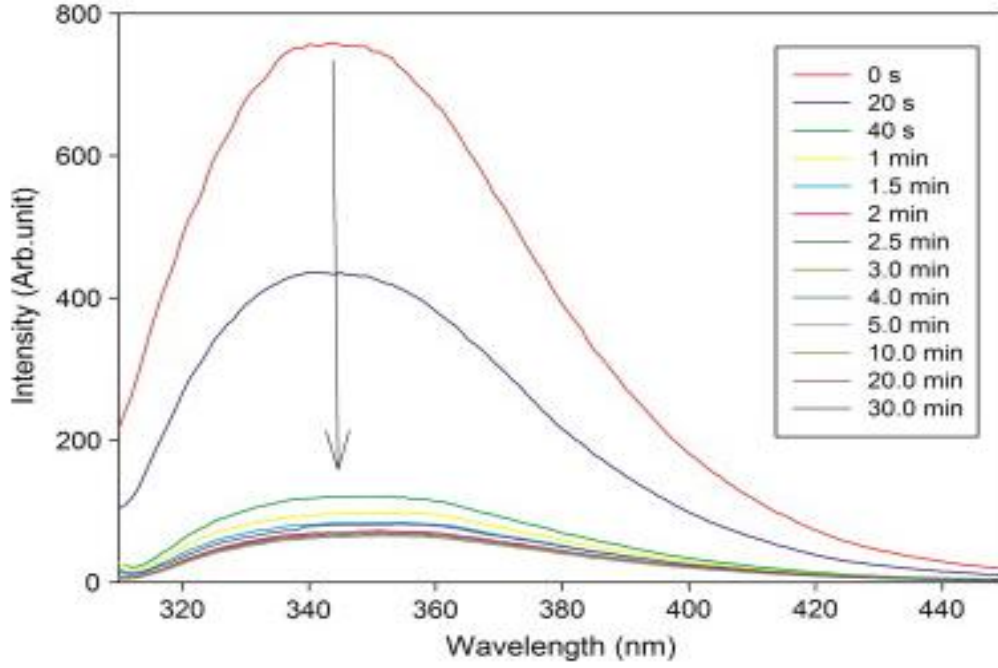
elektronlar ve deşikler için ZnS nanoparçacıklarının güçlü bir şekilde kaplandığını göstermiştir.



Şekil 6.8. ZnS nanoparçacıklarının UV-Vis absorpsiyon spektrumu

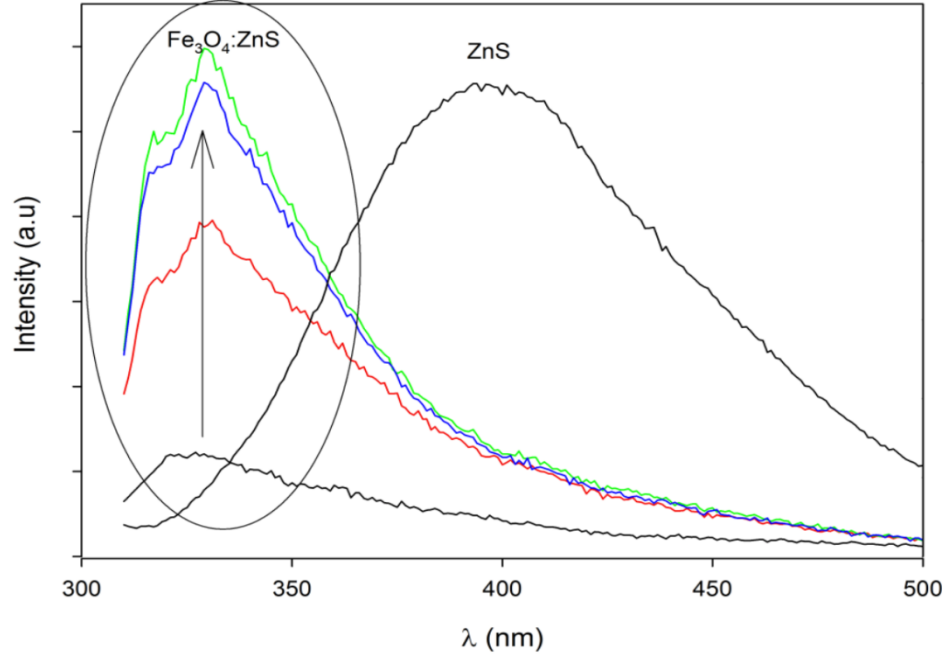
6.6 Fe₃O₄-PNİPA nano çubuk-nano jel kompozitinin lizozim adsorpsiyonu sonuçları

Daha önceki bölümlerde anlatıldığı gibi lizozim 300 nm dalga boyu ile uyarıldığında 345 nm de en yüksek emüsyon şiddetini vermektedir. Bu sebeple Fe₃O₄-PNİPA kompozitinin lizozim moleküllerini adsorpsiyonu, içerisine kompozit malzeme yerleştirilmiş lizozim çözeltisinin 300 nm dalga boyu ile uyarılması ile, 310 nm ile 450 nm arasındaki emüsyon spektrumunun alınması ile takip edilmiştir. Bu dalga boyu aralığı her 15 saniyede taranış ve emüsyon şiddetindeki değişim takip edilmiştir. Şekil 6.9'da görüldüğü gibi, Fe₃O₄ –PNİPA kompoziti tarafından lizozim molekülleri adsorplandığı için, emüsyon şiddetinde düşme meydana gelmektedir. Her 15 saniyede bir alınan ölçümler, adsorbsiyonun en fazla 450. saniyede gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 6.9. Fe_3O_4 -PNİPA kompozitinin çözelti içerisindeki lizozimin zamanla adsorplaması

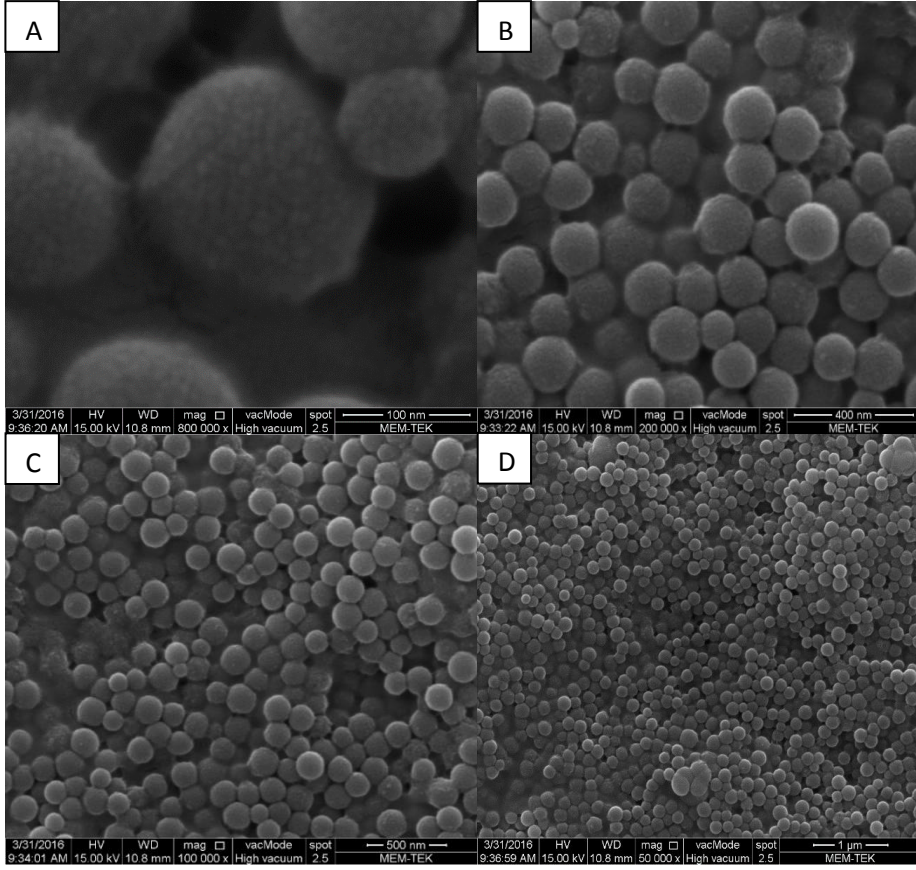
Şekil 6.10’da $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{:ZnS}$ kompozitine ait floresans spektrumu 0, 6, 12,18 saat zaman aralıkları için verilmiştir. ZnS nanoparçacıklarının 400 nm dalga boyunda gösterdikleri maksimum emüsyon, bu parçacıklar Fe_3O_4 parçacıkları ile biraraya geldiği zaman kısa dalga boyuna kaymıştır. Meydana gelen kaymanın sebebi manyetik nanoparçacıkların, yarı iletken malzemenin optik özellikleri üzerindeki etkisinden kaynaklanmaktadır.



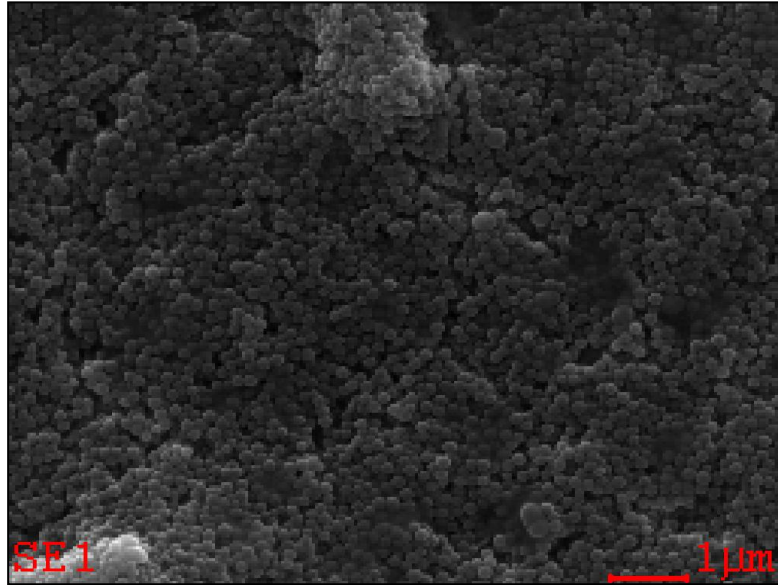
Şekil 6.10. Fe₃O₄:ZnS kompozitinin t=0, 6, 12,18 saatlerdeki floresans emisyon spektrumu

6.7 Fe₃O₄:ZnS kompozitinin SEM ve EDAX ölçümleri

Şekil 6.11 ve 6.12’de Fe₃O₄:ZnS nano kompozitinin farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri verilmektedir. Şekil 6.10.A’da 800000 büyütmede çekilen görüntü, Şekil 6.10.B’de 200000 büyütmede çekilen görüntü, Şekil 6.10.C’de 100000 büyütmede çekilen görüntü ve Şekil 6.10.D’de 50000 büyütmede çekilen görüntüler verilmiştir. Çekilen görüntülerde, elde edilen Fe₃O₄:ZnS nano parçacıklarının küresel yapıya sahip oldukları ve ortalama parçacık boyutunun homojen dağıldığı görülmektedir.

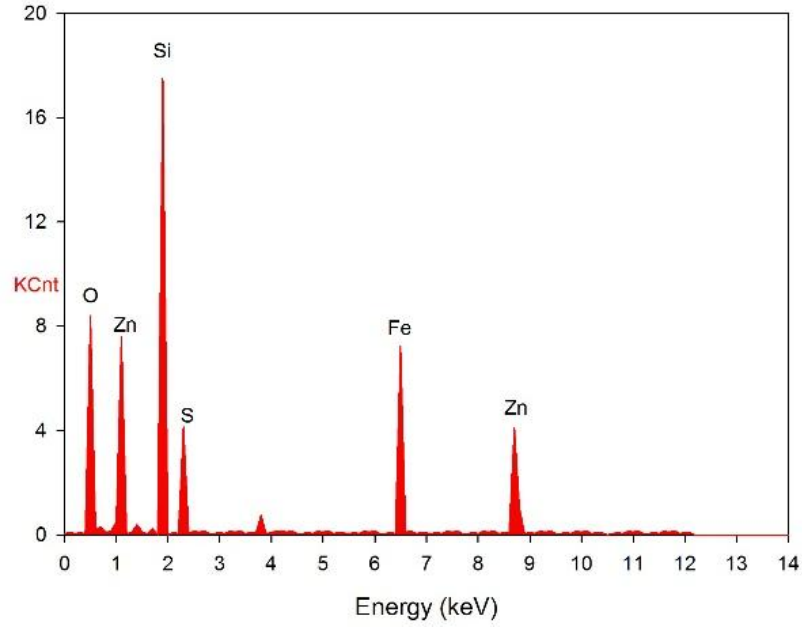


Şekil 6.11. $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{ZnS}$ nano kompozitinin SEM görüntüleri



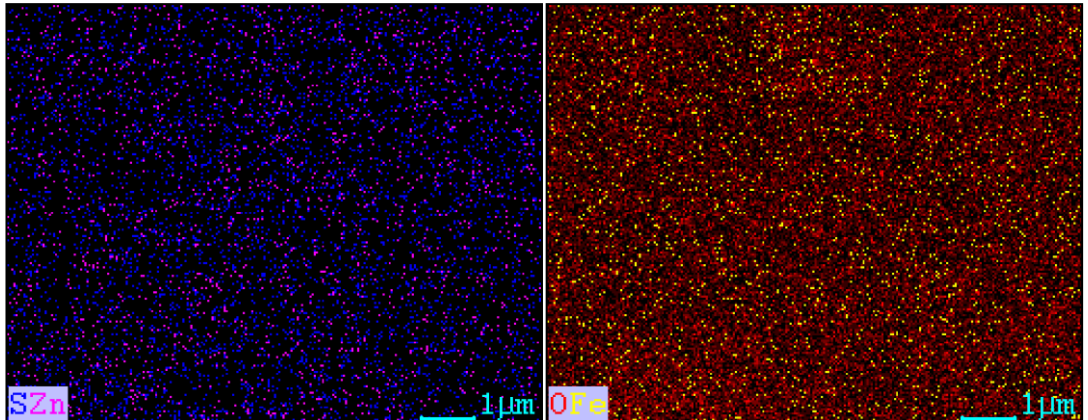
Şekil 6.12. $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{ZnS}$ kompozitinin SEM görüntüsü

Şekil 6.13’de, $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{ZnS}$ kompozitinin EDAX ölçüm sonuçları yer almaktadır. Alınan EDAX ölçümleri, $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{ZnS}$ kompoziti içerisinde yüksek miktarda silika bulunduğunu göstermektedir.



Şekil 6.13. $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{ZnS}$ kompozitinin EDAX ölçümü

Şekil 6.14’te, alınan EDAX ölçümleri, elde edilen $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{ZnS}$ kompozitinin içerisinde yer alan Zn, S, O, Fe moleküllerinin ortamda düzgün bir dağılım sergilediğini göstermektedir. Kompozit içerisinde bu moleküller homojen şekilde dağılım göstermektedirler.



Şekil 6.14. $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{ZnS}$ kompozitinin EDAX ölçümü

7. SONUÇ ve TARTIŞMA

Bu tez kapsamında yapılan çalışmaların ilk kısmında Fe_3O_4 nanoparçacıkları sentezlenerek Fe_3O_4 -PNİPA kompoziti elde edilmiş ve bu elde edilen Fe_3O_4 -PNİPA kompoziti üzerinde lizozim adsorbsiyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Tez çalışmasının ikinci kısmında ise Fe_3O_4 nano parçacıkları SiO_2 ile kaplanmış ve ZnS nanoparçacıkları ile kompozit bir yapı oluşturulmuştur.

Alınan XRD ölçümleri Fe_3O_4 nano kristallerinin kübik spinel yapıya ve 8.375 Å örgü parametresine sahip olduğunu göstermiştir. Scherer formülü kullanılarak, ortalama parçacık boyutu 12 nm olarak bulunmuştur. Sıcaklığa duyarlı nanometre boyutlu jel üretiminde NİPAM ana monomer olarak kullanılırken, BIS cross-linker olarak ve APS ise reaksiyon başlatıcı olarak kullanılmıştır. Üretimi yapılan Fe_3O_4 nanoparçacıkları ile ısıya duyarlı jeller biraraya getirilerek Fe_3O_4 -PNİPA kompoziti elde edilmiştir. Elde edilen Fe_3O_4 -PNİPA kompozitinin FTIR ölçümlerinde 700 cm^{-1} ile 900 cm^{-1} arasındaki bölgede Fe-O gerilme frekansın piki tespit edilmiştir. Fe_3O_4 -PNİPA kompozitinin SEM görüntüleri ile nano çubukların kalınlıkları ve nano jellerin yarıçapları ölçülmüş ve nano çubukların ortalama kalınlıkları 150 nm~200 nm arasında ve nano jellerin ortalama boyutları ise 200 nm~300 nm arasında olduğu bulunmuştur. Fe_3O_4 -PNİPA kompozitinin manyetik özellikleri VSM cihazı ile oda sıcaklığında $\pm 8\text{ kOe}$ 'lik dış manyetik alan altında alınmış kompozitin süper paramanyetik özellik taşıdığını görülmüştür. Fe_3O_4 -PNİPA kompoziti ile lizozim adsorpsiyon çalışması yapılmış, 10^{-3} M lizozim çözeltisinin 15 saniyelik aralıklar ile alınan ölçümleri sonucunda emisyon şiddetinde düşme meydana geldiği gözlemlenmiştir. Emisyon şiddetindeki bu düşüşün, Fe_3O_4 -PNİPA kompoziti tarafından lizozimin adsorplanması nedeniyle olduğu görülmüştür ve 450. saniyede adsorpsiyonun tamamlandığı gözlemlenmiştir.

Tez çalışmasının ikinci kısmında ise sol-jel metoduyla tetraethyl orthosilicate (TEOS) kullanılarak Fe_3O_4 nanoparçacıkları SiO_2 ile kaplanmıştır. Belirli saat aralıkları ile alınan örnekler sonucunda, farklı kalınlıklarda SiO_2 tabakaları elde

edilmiş ve XRD ölçümleri alınmıştır. Fe_3O_4 parçacıklarının, SiO_2 ile kaplandıktan sonra da başlangıçtaki yapılarını korudukları görülmüştür. Sentezlenen ZnS nano kristallerinin kübik yapıya ve 5.41 Å örgü parametresine sahip olduğunu XRD ölçümleri ile belirlenmiş ortalama parçacık boyutu 5 nm olarak bulunmuştur. UV-Vis ölçümü, ZnS nano parçacıklarının ortalama boyutlarının oldukça küçük olduğunu göstermiştir.

Son olarak elde edilen SiO_2 kaplı Fe_3O_4 ile ZnS bir araya getirilmiş ve elde edilen kompozitteki bileşenlerin başlangıçtaki özelliklerini korudukları görülmüştür. EDAX ölçümleri elde edilen $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{:ZnS}$ kompozitinin içerisinde yer alan Zn, S, O, Fe moleküllerinin ortamda düzgün bir dağılım sergilediğini göstermiştir. $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{:SiO}_2$ kompozitinin FTIR ölçümünde gözlemlenen pikler, Fe_3O_4 nano parçacıklarının başarıyla SiO_2 ile kaplandığını göstermiştir. $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{:ZnS}$ kompozitinin floresans ölçümleri sonucunda, Fe_3O_4 ve ZnS nano parçacıklarının SiO_2 matrisi içerisinde birleştirilmesinin, ZnS'nin maksimum şiddetli dalgaboyunda kayma meydana getirdiğini göstermiştir.

Bu tez çalışmasının sonucunda iki farklı bi-fonksiyonel nano yapı başarı ile sentezlenmiş, karakterize edilmiş ve protein adsorpsiyonu için kullanılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] - **T.-H. Shin, Y. Choi, S. Kim, J. Cheon**, Chem. Soc. Rev., 44 (2015), pp. 4501–4516
- [2] - **Reiss, G., Hutten, A., 2005**, Magnetic nanoparticles: Applications beyond data storage, Nature Materials 4(10):725-6
- [3] - **Habib, Ashfaque Hussian, 2011**, Magnetic Nanoparticle based Solder Composites for Electronic Packaging Applications Carnegie Mellon University, 2011, 137 pages; 3515763
- [4] - **Ashton Acton Q., 2012**, Advances in Nanotechnology Research and Application: 2012 Edition, ch 94, 5680 pages
- [5] - **Arnau, J., Lauritzen, C., et al.**, Current strategies for the use of affinity tags and tag removal for the purification of recombinant proteins, Protein Expression and Purification, 2006, 48, 1-13.6 - **Babes, L., Denizot, B., et al.**, Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles Used as MRI Contrast Agents: A Parametric Study, Journal of Colloid and Interface Science, 1999, 212, 474-482.
- [6] - **Parekh, Asha, 2013**, Use of magnetic nanoparticles for wastewater treatment, Massachusetts Institute of Technology
- [7] - **Yongfeng, S., Tang, J., Nie, Z. H., Liang, Z., 2009**, Preparation and Application of Magnetic Fe₃O₄ Nanoparticles for Wastewater Purification, Separation and Purification Technology 68(3):312-319
- [8] - **Hewakuruppu, Y. L.; Dombrovsky, L. A.; Chen, C.; Timchenko, V.; Jiang, X.; Baek, S.; Taylor, R. A. (2013)**. "Plasmonic "pump–probe" method to study semi-transparent nanofluids", Applied Optics 52 (24): 6041–6050. doi:10.1364/AO.52.006041. PMID 24085009

- [9] - **Taylor, Robert A; Phelan, Patrick E; Otanicar, Todd P; Adrian, Ronald; Prasher, Ravi (2011).** "Nanofluid optical property characterization: Towards efficient direct absorption solar collectors". *Nanoscale Research Letters* 6 (1): 225.
- [10] - **Kralj, Slavko; Makovec, Darko; Čampelj, Stanislav; Drofenik, Miha (July 2010).** "Producing ultra-thin silica coatings on iron-oxide nanoparticles to improve their surface reactivity". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 322 (13): 1847–1853.
- [11] - **A. K. Gupta, M. Gupta (June 2005).** "Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications". *Biomaterials* 26 (18): 3995–4021
- [12] - **Griffiths, David J. (1998).** *Introduction to Electrodynamics* (3rd ed.). Prentice Hall. ISBN 0-13-805326-X.
- [13] - <http://www.itacanet.org/>
- [14] - <http://magician.ucsd.edu/essentials/WebBookse50.html>
- [15] - **Kronmüller, Helmut. (2007).** *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*, 5 Volume Set. John Wiley & Sons. ISBN 978-0-470-02217-7
- [16] - **B.M. Tanygin,** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Volume 323, Issue 14 (2011) Pages 1899-1902
- [17] - **Bashar Issa , Ihab M. Obaidat , Borhan A. Albiss, Yousef Haik,** *Magnetic Nanoparticles: Surface Effects and Properties Related to Biomedicine Applications*, *Int. J. Mol. Sci.* 2013, 14, 21266-21305
- [18] - **Gupta, A. and Gupta, M.,** *Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications*, *Biomaterials*, 2005, 26, 3995-4021
- [19] - **H. L. Ding, Y. X. Zhang, S. Wang, J. M. Xu, S. C. Xu, and G. H. Li, 2012,** *Fe₃O₄@SiO₂ Core/Shell Nanoparticles: The Silica Coating Regulations with a Single Core for Different Core Sizes and Shell Thicknesses*, *Chem. Mater.*, 2012, 24 (23), pp 4572–4580

- [20] - **Koc, K., Alveroglu, E., 2015**, Tuning the gel size and LCST of N-isopropylacrylamide nanogels by anionic fluoroprobe, *Colloid and Polymer Science* 294(2)
- [21] - **Rogers, M. E.; Long, T. E. Turners, S. R.**, Synthetic methods in step-growth polymers. Wiley-Interscience.
- [22] - **H. Stephen Stoker (1 January 2012)**. Organic and Biological Chemistry. Cengage Learning. p. 65. ISBN 978-1-133-10395-0
- [23] - **Adamson, A.W.**, Physical Chemistry of Surfaces, fifth edition, John Wiley and Sons, Inc., New York (1990)
- [24] - **Luo, Q. and Andrade, J.D., 1998**, Cooperative Adsorption of Proteins onto Hydroxyapatite, *Journal of Colloid Interface Science*, 200, 104-113 (1998)
- [25] - **Voet, Donald**, Biochemistry, 3rd Ed. John Wiley & Sons, Inc. ISBN 0-471-39223-5, 1995
- [26] - **Freundlich HMF., 1906**, Über die Adsorption in Lösungen. *Z Phys Chem*. 1906;57(A):385–470
- [27] - **MD LeVan, 1981**, Binary Langmuir and Freundlich isotherms for ideal adsorbed solutions - The Journal of Physical Chemistry, 1981 - ACS Publications
- [28] - **José Luis García-Palacios, Francisco J. Lázaro, 1998**, Langevin-dynamics study of the dynamical properties of small magnetic particles, *Phys. Rev. B* 58, 14937
- [29] - **Erol, K.**, Synthesis and characterization of specific adsorbents via surface imprinting approach and their chromatographic applications, 2014
- [30] - **Fuertas, A., Teresa, V., Sevilla, M., 2008**, Fabrication of Monodisperse Mesoporous Carbon Capsules Decorated with Ferrite Nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry C* 112:3648
- [31] - **Shamim, N., L. Hong, K. Hidajat and M. S. Uddin**, Thermosensitive-polymer-coated magnetic nanoparticles: adsorption and desorption of Bovine Serum Albumin. *Journal Of Colloid And Interface Science*, 304: pp.1-8, 2006
- [32] - **Haynes, C. A. and W. Norde**, Structures and Stabilities of Adsorbed Proteins. *Journal of Colloid and Interface Science*, 169: pp.313-328, 1995

- [33] - **D. Benoit, V. Chaplinski, R. Braslau, C. J. Hawker**, J. Am. Chem. Soc. , 1999 , 121, 3904
- [34] - **Carlos A. Bonilla**, Adsorption of lysozyme to polyacrylamide gel (Bio-Gel P-2), [Journal of Chromatography A](#), Vol 47, Pages 499-501, 1970
- [35] - **C. F. Narambuena, G. S. Longo, I. Szleifer**, Lysozyme Adsorption in pH-responsive Hydrogel Thin-Films: The non-trivial Role of Acid-Base Equilibrium, *Soft Matter* 11(33):6669-6679, 2015
- [36] - **K. Koc, E. Alveroglu**, Adsorption and Desorption Studies of Lysozyme by Fe₃O₄-Polymer Nanocomposite via Fluorescence Spectroscopy, *Journal of Molecular Structure*, No. 1089, 02/2015, s. 66-72
- [37] - **R. K. Lewus, F. H. Altan, G. Carta**, Protein Adsorption and Desorption on Gel-Filled Rigid Particles for Ion Exchange, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37 (3), pp 1079–1087, 1998
- [38] - **K. Koc, E. Alveroglu**, One pot synthesis and characterization of Fe₃O₄ Nanorod-PNIPAA Nanogel Composite for protein adsorption, *Materials Science and Engineering: C*, Volume 68, 1 November 2016, Pages 59–64

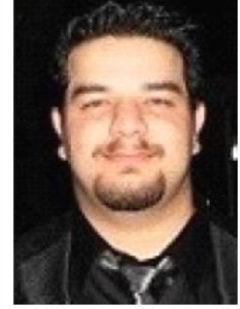
ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad : Barış Hulusi Karakuş

Doğum Yeri ve Tarihi : İstanbul, 1985

Yükseklisans Üniversite : İ.T.Ü, Fizik Müh. Bölümü

Lisans Üniversite : Kocaeli Üni., Fizik Bölümü



YAYINLAR

1. “One Pot Synthesis and Characterization of Fe₃O₄ Nanorods-PNİPA Nanogels Composite for Protein Adsorption”, **K. Rajar, B. Karakus, K. Koc, E. Alveroglu**, Materials Science and Engineering: C, Volume 68, Pages 59-64, 1 November 2016.

SUNUMLAR

1. Properties of Fe₃O₄:ZnS Magnetic-Fluorescent Bifunctional Nano Spheres, **B. Karakus, K. Rajar, K. Koc, E. Alveroglu**, NanoTR12, Turkey, 2016.

2. One Pot Synthesis and Characterization of Fe₃O₄ Nanorods PNİPA Nanogels Composite for Protein Adsorption, **K. Rajar, B. Karakus, K. Koc, E. Alveroglu**, NanoTR, 2016

3. Synthesis and Characterization of Fluorescent Magnetic Bifunctional Nanostructure, , **B. Karakus, K. Rajar, K. Koc, E. Alveroglu**, Nanoscience and Nanotechnology for Next Generation International Conference NanoNG15, Turkey, 2015

4. Insitu Synthesis and Characterization of Fe₃O₄ Magnetite Nanoparticles in Temperature Sensitive Nanogel for Biomedical Application, **K. Rajar, B. Karakus, K. Koc, E. Alveroglu**, Nanoscience and Nanotechnology for Next Generation International Conference NanoNG15, Turkey, 2015

5. Diffusion Coefficients on The Alternative Solutions on Kerataconus Treatment, **Gizem Turan, B. Karakus, N.Ceren Dağyar, G.Akın Evingür, F. Gülay Acar**, NanoTR-9, Turkey, 2013

6. pH and Temperature Exchange for Alternative Solutions on Corneal Crosslinking, **B. Karakus, Gizem Turan, N.Ceren Dağyar, G.Akın Evingür, F. Gülay Acar**, NanoTR-9, Turkey, 2013
7. Temperature Exchange for Alternative Solutions for Keratoconus Treatment, **B. Karakus, Gizem Turan, G.Akın Evingür, F. Gülay Acar**, 10th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies NN13, Greece, 2013
8. Temperature Behaviour During Collagen Cross-Linking Process on Cornea, **Gizem Turan, B. Karakus, G.Akın Evingür, F. Gülay Acar**, 10th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies NN13, Greece, 2013