

**BAZI YENİ ORGANİK-İNORGANİK POLİMER HİBRİTLERİN
YAPISAL KARAKTERİZASYONU VE OPTİK ÖZELLİKLERİ**

Özlem ALTUNORDU KALAYCI

**Zonguldak Karaelmas Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalında
Doktora Tezi
Olarak Hazırlanmıştır**

ZONGULDAK

2010

KABUL:

Özlem ALTUNORDU KALAYCI tarafından hazırlanan “BAZI YENİ ORGANİK-İNORGANİK POLİMER HİBRİTLERİN YAPISAL KARAKTERİZASYONU VE OPTİK ÖZELLİKLERİ” başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından değerlendirilerek, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Doktora Tezi olarak oy birliğiyle kabul edilmiştir. 09/07/2010

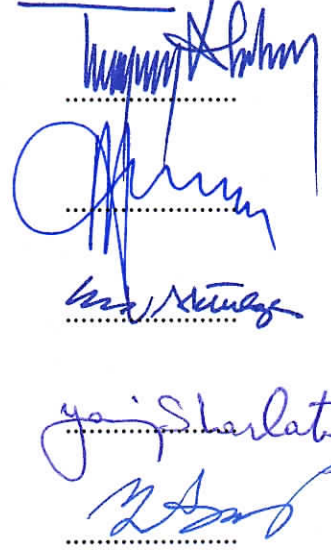
Başkan: Prof. Dr. Turgay ATALAY (ZKÜ)

Üye : Prof. Dr. Baki HAZER (ZKÜ)
(2. Danışman)

Üye : Prof. Dr. Ender AKTULGA (MSÜ)

Üye : Prof. Dr. Yani SKARLATOS (BÜ)

Üye : Doç. Dr. Yüksel AYAZ (ZKÜ)



ONAY:

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım. 14/7/2010



Prof. Dr. Kemal BÜYÜKGÜZEL
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”


Özlem ALTUNÖRDÜ KALAYCI

ÖZET

Doktora Tezi

BAZI YENİ ORGANİK-İNORGANİK POLİMER HİBRİTLERİN YAPISAL KARAKTERİZASYONU VE OPTİK ÖZELLİKLERİ

Özlem ALTUNORDU KALAYCI

Zonguldak Karaelmas Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Tez Danışmanları:

Prof. Dr. Turgay ATALAY

Prof. Dr. Baki HAZER

Temmuz 2010, 85 sayfa

Organik–inorganik hibrit malzemeler farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip bileşenlerden meydana gelmektedir. Özellikle boyutları 1-100 nm arasında değişen hibrit yapılar nanokompozit olarak adlandırılmakta ve bulk malzemeden çok farklı özellikler sergilemektedirler. İnorganik nanoparçacıklar ile organik polimer yapıdan oluşan nanokompozitler (hibrit); nanoparçacıkların polimer içerisindeki dağılım durumu her bir bileşenden bağımsız, bulk veya çözelti halindeki hibrit yapının kendine özgü mekanik, elektrik, optik ve termal özellikler sergilemesine sebep olmaktadır. Hibrit yapının optik özelliklerinin incelenmesinde, nanoparçacıkların ışık ile etkileşimi, bulk malzemeden farklı özellik göstermektedir. Özellikle bir dielektrik ortam içinde bulunan parçacıklar boyut, yapı parçacık cinsi ve çevreleyen ortama göre karakteristik tepkiler vermektedir. Metal nanoparçacık içeren hibrit yapılar, ışık ile etkileştiklerinde; parçacık boyutundan bağımsız sadece yapıya bağlı olarak, iletkenlik elektronlarının titreşimi sebebiyle yüzey plasmon

ÖZET (devam ediyor)

rezonansı gösterirken, yarıiletken nanoparçacıklarda ise parçacık büyüklüğüne ve yapısına bağlı tepkiler gözlenmektedir.

Bu tezde, boyutları 2-100 nm arasında değişen metal veya yarıiletken nanoparçacıkların tarak tipi amfifilik polipropilen-g-polietilen glikol graft kopolimeri içerisine yerleştirilmesiyle oluşturulan hibrit yapının Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM), geçirimli elektron mikroskopisi (TEM), ve X ışını kırınım (XRD) analizleri ile yapı ve boyut karakterizasyonları ve UV-Görünür Bölge, Floresans Spektrumları ile ışık etkileşimleri incelenmiştir. Metal nanoparçacık içeren hibrit yapının yüzey plazmon rezonansı, yarıiletken nanoparçacık içeren hibrit yapının boyut değişimine bağlı optik özellikleri ve altın nanoparçacık içeren farklı polimer zinciri boylarında optik özellikler araştırılmıştır.

Anahtar Sözcükler: Nanoparçacıklar, Kuantum dot, Yüzey plazmon rezonansı, Amfifilik tarak tipi kopolimer.

Bilim Kodu: 404.05.01

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

STRUCTURAL CHARACTERIZATION AND OPTICAL PROPERTIES OF SOME NEW ORGANIC INORGANIC POLYMER HYBRIDS

Özlem ALTUNORDU KALAYCI

Zonguldak Karaelmas University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics

Thesis Advisors:

Prof. Turgay ATALAY

Prof. Baki HAZER

July 2010, 85 pages

Organic-inorganic hybrid materials consist of the components with different physical and chemical characteristics. Particularly the hybrid structures varying in 1-100 nm size range are called “nanocomposites” and have characteristics quite different from those of bulk materials. Nanocomposites (hybrid) consisting of inorganic nanoparticles and organic polymer result in exhibition of unique mechanical, electronic, optical and thermal characteristics by the bulk or solution-form hybrid structure independent from each component. Analysis of the optical characteristics of the hybrid structure shows that interaction between nanoparticles and light result in characteristics that are different from those of bulk materials. Particles, particularly present in a dielectric medium, show characteristic reactions depending on the factors such as size, structure, particle type and the surrounding medium. When interact with light, the hybrid structures (consisted of metal nanoparticles) show surface plasmon resonance behaviour due

ABSTRACT (continued)

to collective release of free electrons (depended only on structure and independent from particle size) while the semi-conductor nanoparticles are observed to show reactions dependent on particle size and structure.

This thesis study uses Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM) and X-Ray Power Diffraction (XRD) analysis to analyze the structure and size characterizations of the hybrid structure formed via placement of metal or semi-conductor nanoparticles (changing in 2-100 nm size range) in the comb-type amphiphilic polypropylene-g-polyethylene glycol graft copolymer and uses UV-Visible Spectrum and Fluorescence Spectrum to analyze light interactions. Surface plasmon resonance of the hybrid structure consisting of metal nanoparticles; optical characteristics of the hybrid structure consisting of semiconductor nanoparticles, which are dependent on the size changes and; optical characteristics on the different polymer chain lengths composed of gold nanoparticles have been analyzed in this scope.

Key Words: Nanoparticles, Semiconductor quantum dot, Surface plasmon resonance, Amphiphilic graft copolymer.

Science Code: 404.05.01

TEŞEKKÜR

Tezde kullanılan organik-inorganik polimer hibrit örneklerinin hazırlanması, analiz ve yorumlama aşamasında bilimsel, teknik ve maddi desteği esirgemeyen, çalışma süresince yapıcı önerileri, gösterdiği ilgi ve hoşgörüsünden dolayı ikinci tez danışmanı, tez izleme komitesi ve jüri üyelerinden çok değerli hocam Prof. Dr. Baki Hazer'e (ZKÜ) teşekkürlerimi sunmayı borç bilirim.

Bu tezde yapılan çalışma boyunca yardımlarını esirgemeyen, gösterdiği yapıcı ve yönlendirici önerilerinden ötürü tez danışmanım çok değerli hocam Prof. Dr. Turgay ATALAY' a (ZKÜ) teşekkürlerimi sunmayı borç bilirim.

Yararlı görüş, eleştiri ve katkılarından dolayı jüri üyelerinden saygı değer hocalarım Prof. Dr. Ender AKTULGA (MSÜ), Prof. Dr. Yani SKARLATOS (BÜ) ve Doç. Dr. Yüksel AYZA 'a (ZKÜ) teşekkür ederim.

Tez çalışmam sırasında gösterdiği yapıcı ve yönlendirici önerileri için Fizik Bölüm Başkanı Prof. Dr. M. Haluk GÜVEN'e (ZKÜ) teşekkür ederim.

Analizler süresince destek veren Rektör Yardımcısı Prof. Dr. İhsan TOROĞLU'na (Z.K.Ü) (Proje No: 2008-70-01-01), Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri'ne (Proje No: 2008-13-03-01), 108T423 no' lu TÜBİTAK Projesine, TÜBİTAK-MAM SEM-TEM Laboratuvarı, Bilkent Üniversitesi Uluslararası Nanoteknoloji Araştırma Merkezi (UNAM) ve ODTÜ Merkez Laboratuvarı'na teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince fikir alış verişleri, sabırları ve destekleri için fizik bölümü araştırma görevlisi arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Tez hazırlanması sırasında bana katlanan, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen anneme, babama ve kardeşlerime saygı, sevgi ve teşekkürlerimi sunuyorum. Son olarak eşim Nihat Şahan'a sevgisi, desteği ve sabrı nedeniyle minnettarlığımı ve sevgilerimi sunuyorum.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xv
ÇİZELGELER DİZİNİ	xix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xxi
KISALTMALAR.....	xxi
 BÖLÜM 1 GİRİŞ.....	 1
 BÖLÜM 2 NANOKOMPOZİT MALZEME İÇERSİNDEKİ YAPILARIN İNCELENMESİ	 7
2.1 GİRİŞ	7
2.2 POLİMER	8
2.2.1 Tarak Tipi Graft Kopolimerler	8
2.2.2 Amfifilik Polimerler.....	10
2.3 NANOPARÇACIKLARIN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ.....	11
2.3.1 Metal Nanoparçacıkların Fiziksel Özellikleri.....	11
2.2.2 Nanokristaller ve Yarıiletken Nanokristallerin Fiziksel Özellikleri	14
2.2.1 Quantum Büyüklük Etkisi	16
2.3 İNORGANİK ORGANİK POLİMER NANOKOMPOZİTLERİN ÖZELLİKLERİ...	17
2.3.1 Metal Nanoparçacık İçeren Tarak Tipi PP -g-PEG Amfifilik Graft Kopolimerinin Yapısı	19
 BÖLÜM 3 METAL NANOPARÇACIKLARIN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK İNCELENMESİ.....	 21
3.1 GİRİŞ	21

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
3.1.1 Mie Teorisinin Yaklaşımları.....	22
3.1.2 Küresel Metal Nanoparçacığın Elektrik Alana Kuazi Statik Tepkisi	22
3.2 MAXWELL DENKLEMLERİ VE ELEKTROMANYETİK DALGA GİRİŞİMİ.....	23
3.2.1 Serbest Elektron Gazının Dielektrik Fonksiyonu	26
3.2.2 Alt Dalgaboyunda Metal Nanoparçacıkların Normal Modları.....	28
 BÖLÜM 4 İNORGANİK ORGANİK POLİMER HİBRİT YAPININ KİMYASAL SENTEZİ 31	
4.1 NANOKOMPOZİT SENTEZİNDE KULLANILAN MADDELER	31
4.2 NANOKOMPOZİT KARAKTERİZASYONUNDA KULLANILAN CİHAZLAR ..	33
4.2.1 UV/ Görünür Bölge Spektrometre	34
4.2.2 Floresans Spektrometre	34
4.2.3 Taramalı Elektron Mikroskop (SEM)	34
4.2.4 Yüksek Çözünürlü Geçirimli Elektron Mikroskop (TEM)	34
4.2.5 XRD	34
4.3 DENEYLERİN YAPILIŞI.....	35
4.3.1 GC-6 PPEG2000 Amfifilik Graft Kopolimerinin Sentezi	35
4.3.2 YSP-1 Amfifilik Graft Kopolimerin Sentezi.....	35
4.3.3 YSP-2 Amfifilik Graft Kopolimerin Sentezi.....	35
4.3.4 YSP-3 Amfifilik Graft Kopolimerin Sentezi.....	36
4.3.5 Farklı Molekül Ağırlıklarına Sahip Tarak Tipi Polipropilen-g-Polietilen Glikol Amfifilik Graft Kopolimerinin Sentezi.....	36
4.3.6 Amfifilik Graft Kopolimerlerin Saflaştırılması	36
4.4 ORGANİK- İNORGANİK NANOKOMPOZİT YAPININ SENTEZİ	37
4.4.1 PP-g-PEG (Mn:2000) içerisine altın ve gümüş nanoparçacık yerleştirilmesi.....	37
4.4.2 NaH kullanılarak sentezlenen GC-6 kodlu PP-g-PEG içerisine altın ve gümüş nanoparçacık yerleştirilmesi	37
4.4.3 NaH kullanılarak sentezlenen GC-6 kodlu PP-g-PEG içerisine değişik tuz nanoparçacıkları içeren hibrit polimer kompozit yapının hazırlanması.....	38
4.4.4 NaH kullanılarak sentezlenen GC-6 kodlu PP-g-PEG içerisinde değişik inorganik nanoparçacıkları içeren hibrit polimer kompozit yapının hazırlanması.....	39

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

Sayfa

4.4.5 PP-g-PEG (Mn:200, 400, 2000, 8000,) içerisinde altın nanoparçacıkları içeren hibrit polimer kompozit yapının hazırlanması.....	39
4.4.6 PP-g-PEG (Mn: 2000) içerisinde SiO ₂ nanoparçacıkları içeren hibrit polimer kompozit yapının hazırlanması.....	40
BÖLÜM 5 NANOPARÇACIK İÇEREN POLİMER HİBRİT YAPININ ANALİZLERİ.....	41
5.1 GİRİŞ	41
5.1 TARAK TIPI PP-g-PEG (Mn:2000) AMFİFİLİK GRAFT KOPOLİMERİNİN KARAKTERİZASYONU	42
5.1.1 Tarak Tipi PP-g-PEG (Mn:2000) Amfifilik Graft Kopolimerin UV- Görünür Bölge ve Floresans Spektrumları	42
5.1.2 Tarak Tipi PP -g-PEG (Mn:2000) Amfifilik Graft Kopolimerin SEM Görüntüleri	42
5.2 ALTIN VE GÜMÜŞ NANOPARÇACIK İÇEREN TARAK TİPİ PP-g-PEG (Mn:2000) AMFİFİLİK GRAFT KOPOLİMERİ	43
5.2.1 Gümüş Nanoparçacık İçeren Tarak Tipi PP-g-PEG (Mn:2000) Amfifilik Graft Kopolimerin UV- Görünür Bölge Spektrumları.....	43
5.2.2 Gümüş Nanoparçacık İçeren Tarak Tipi PP-g-PEG (Mn:2000) Amfifilik Graft Kopolimerin SEM Görüntüleri ve EDS Analizleri.....	45
5.2.3 Altın Nanoparçacık İçeren Tarak Tipi PP -g-PEG (Mn:2000) Amfifilik Graft Kopolimerin UV- Görünür Bölge Spektrumu	46
5.2.4 Altın Nanoparçacık İçeren Tarak Tipi PP-g-PEG (Mn:2000) Amfifilik Graft Kopolimerin SEM Görüntüleri ve EDS Analizleri.....	47
5.2.5 Altın Nanoparçacık İçeren Farklı Zincir Uzunluklarına Sahip Tarak Tipi PP -g-PEG (Mn: 400, 2000, 8000) Amfifilik Graft Kopolimerlerinin UV- Görünür Bölge ve Floresns Spektrumları.....	49
5.2.6 Altın Nanoparçacık İçeren Farklı Zincir uzunluklarına Sahip Tarak Tipi PP -g-PEG (Mn: 400, 2000, 4000, 8000) Amfifilik Graft Kopolimerlerinin TEM Görüntüleri ve EDS Analizleri	50
5.2.6.1 2a-400 kodlu altın içeren PP-g-PEG hibrit yapının TEM fotoğrafı ve EDS Analizi	50

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

Sayfa

5.2.6.2 2a-4000 kodlu altın içeren PP-g-PEG hibrit yapının TEM fotoğrafı ve EDS Analizi	51
5.2.6.3 2a-8000 kodlu altın içeren PP-g-PEG hibrit yapının TEM fotoğrafı ve EDS Analizi	52
5.2.6.4 2a-pp13 kodlu altın içeren PP-g-PEG hibrit yapının TEM fotoğrafı ve EDS Analizi	53
5.3 NiS VE NiCl ₂ İÇEREN TARAK TİPİ PP-g-PEG (Mn: 2000) AMFİFİLİK GRAFT KOPOLİMERLERİNİN KARAKTERİZASYONU	54
5.3.1 Nis Ve NiCl ₂ İçeren Tarak Tipi PP-g-PEG (Mn: 2000) Amfifilik Graft Kopolimerlerinin UV- Görünür bölge ve Floresans Spektrumları	54
5.3.2 37 numune kodlu NiS içeren PP-g-PEG hibrit yapının TEM fotoğrafı ve EDS Analizi	54
5.4 COSO ₄ , COS, CO(SCN) ₂ , COCl ₂ İÇEREN TARAK TİPİ PP-g-PEG (Mn: 2000) AMFİFİLİK GRAFT KOPOLİMERLERİNİN KARAKTERİZASYONU	56
5.4.1 CoSO ₄ , CoS, Co(SCN) ₂ , CoCl ₂ İçeren Tarak Tipi PP-g-PEG (Mn: 2000) Amfifilik Graft Kopolimerlerinin UV- Görünür Bölge ve Floresans Spektrumları.....	56
5.4.2 35 numune kodlu CoS içeren PP-g-PEG hibrit yapının TEM fotoğrafı ve EDS Analizi	56
5.5 CuS, CuSO ₄ , İÇEREN TARAK TİPİ PP-g-PEG (Mn: 2000) AMFİFİLİK GRAFT KOPOLİMERLERİNİN KARAKTERİZASYONU	57
5.5.1 CuS, CuSO ₄ , İçeren Tarak Tipi PP-g-PEG (Mn: 2000) Amfifilik Graft Kopolimerlerinin UV- Görünür Bölge ve Floresans Spektrumları.....	57
5.5.2. 36 numune kodlu CuS içeren PP-g-PEG hibrit yapının SEM fotoğrafı ve EDS Analizi	58
5.5.3 36 numune kodlu CuS içeren PP-g-PEG hibrit yapının TEM fotoğrafı ve EDS Analizi	58
5.6 CdS, CdCl ₂ , Cd(CH ₃ COO) ₂ İÇEREN TARAK TİPİ PP-g-PEG (Mn: 2000) AMFİFİLİK GRAFT KOPOLİMERLERİNİN KARAKTERİZASYONU	59
5.6.1 CdS, CdCl ₂ , Cd(CH ₃ COO) ₂ İçeren Tarak Tipi PP-g-PEG (Mn: 2000) Amfifilik Graft Kopolimerlerinin UV- Görünür Bölge ve Floresans Spektrumları.....	59
5.6.2 CdS, İçeren Tarak Tipi PP-g-PEG (Mn: 2000) Amfifilik Graft Kopolimerlerinin SEM Fotoğrafı ve EDS Analizi	60

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

Sayfa

5.6.3 CdS, İçeren Tarak Tipi PP-g-PEG (Mn: 2000) Amfifilik Graft Kopolimerlerinin SEM Fotoğrafı ve EDS Analizi	61
5.7 SiO ₂ İÇEREN TARAK TİPİ PP-g-PEG (Mn: 2000) AMFİFİLİK GRAFT KOPOLİMERLERİNİN KARAKTERİZASYONU	62
5.7.1 SiO ₂ İçeren Tarak Tipi PP-g-PEG (Mn: 2000) Amfifilik Graft Kopolimerlerinin UV- Görünür Bölge ve Floresans Spektrumları	62
5.7.2 SiO ₂ İçeren Tarak Tipi PP-g-PEG (Mn: 2000) Amfifilik Graft Kopolimerlerinin SEM Fotoğrafı ve EDS Analizi	62
5.8 AS ₂ S ₃ , SB ₂ S ₃ İÇEREN TARAK TİPİ PP-g-PEG (Mn: 2000) AMFİFİLİK GRAFT KOPOLİMERLERİNİN X-IŞINI KIRINIMI (XRD) ANALİZLERİ.....	63
BÖLÜM 6 CuS KUANTUM DOTLARININ BOYUT ANALİZİ	65
6.1 GİRİŞ	65
6.2 TEORİK YAKLAŞIM.....	65
6.3 PP-g-PEG AMFİLİK KOPOLİMERİ İÇERSİNDE BULUNAN CuS KUANTUM DOTLARININ HİPERBOLİK BAND MODELİ YAKLAŞIMI İLE BOYUT HESAPLAMALARI.....	67
BÖLÜM 7 SONUÇ VE ÖNERİLER	71
KAYNAKLAR	75
BİBLİYOGRAFYA.....	83
ÖZGEÇMİŞ	85

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Tarak tipi graft kopolimer.	8
2.2 Blok, star ve graft amfilik blok kopolimerlerin şematik gösterimi	10
2.3 CdSe nanokristalinin TEM görüntüsü.	11
2.4 Farklı yapılara sahip altın ve gümüş nanoparçacık görünür bölgede SPR bandları	13
2.5 a) Değişik boyutlarda (CdSe) kuantum dot'ların floresan emisyon görüntüleri b) Farklı yapı ve büyüklükteki altın nanoparçacıklarının absorbens eğrileri.	13
2.6 Metal ve yarıiletkenlerin bulk, nanokristal ve izole atom durumlarında durum yoğunlukları.....	14
2.7 Yarıiletken nanokristalin band kırıları.	15
2.8 Yarıiletken nanokristallerin a) Floresans emisyon dolaylı geçiş yapısı b) Yarıiletken kristallerin parçacık boyutuna baplı absorbens ve fotoluminesans şiddetleri.	16
2.9 Kopolimer zinciri içersinde nanoparçacıkların bağlanma şekilleri.	18
2.10 Au, Ag nanoparçacıkları içeren PP -g- PEG hibrit yapının sentezi.....	20
3.1 Metal küre üzerinde elektromanyetik ışınım ile uyarılan yüzey plazmonlarının gösterimi.....	21
3.2 Kümelerin ışık ile etkileşimleri, a) kuazi statik yaklaşım b) genel yaklaşım	22
3.3 Bir elektrostatik alan içersinde bulunan homojen küre (Maier 2007).	29
5.1 Farklı nanoparçacık içeren hibrit mumuneler.	41
5.2 PP-g-PEG a) UV-Görünür bölge spektrumları b) Floresans Emisyon Spektrumları.....	42
5.3 PP-g-PEG polimerinin SEM fotoğrafı.	42
5.4 Farklı mol oranlarında sentezlenmiş koloidal Ag nanoparçacıkları içeren PP-g-PEG hibrit yapı.	43
5.5 Koloidal Ag nanoparçacıkları içeren PP-g-PEG hibrit yapının UV-Görünür bölge spektrumları a)Ag11, b) Ag34, c) Ag33, d) Ag35.....	44
5.4 Farklı mol oranlarında sentezlenmiş film halinde hazırlanmış Ag nanoparçacıkları içeren PP-g-PEG hibrit yapı.	45
5.5 Gümüş içeren PP-g-PEG hibrit yapının SEM fotoğrafları a)Ag31 (50 000 büyütme), b) Ag34 (35 000 büyütme).	45
5.6 Ag34 kodlu hibrit numunenin EDS analizleri.....	46
5.7 Farklı mol oranlarında sentezlenmiş koloidal Au nanoparçacıkları içeren PP-g-PEG hibrit yapı.	46
5.8 12Au kodlu koloidal Au nanoparçacıkları içeren PP-g-PEG hibrit yapının UV-Görünür bölge spektrumu.	47

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

No	Sayfa
5.9 Farklı mol oranlarında sentezlenmiş film halinde hazırlanmış Au nanoparçacıkları içeren PP-g-PEG hibrit yapı.	48
5.10 Au12 kodlu altın içeren PP-g-PEG hibrit yapının SEM fotoğrafı.	48
5.11 Au12 kodlu hibrit numunenin EDS analizleri.	49
5.12 Koloidal altın nanoparçacıkları içeren PP-g-PEG hibrit yapının a) UV-Görünür bölge b) Floresans spektrumları.	49
5.13 2a-400 kodlu altın içeren PP-g-PEG hibrit yapının TEM fotoğrafı	50
5.14 2a -400 kodlu hibrit numunenin EDS analizleri.	50
5.15 2a-4000 kodlu altın içeren PP-g-PEG hibrit yapının TEM fotoğrafı.	51
5.16 2a -4000 kodlu hibrit numunenin EDS analizleri.	51
5.17 2a-8000 kodlu altın içeren PP-g-PEG hibrit yapının TEM fotoğrafı.	52
5.18 2a -8000 kodlu hibrit numunenin EDS analizleri.	52
5.19 2a-pp13 kodlu altın içeren PP-g-PEG hibrit yapının TEM fotoğrafı.	53
5.20 2a -pp13 kodlu hibrit numunenin EDS analizleri.	53
5.21 Koloidal NiCl ₂ ve NiS nanoparçacıkları içeren PP-g-PEG hibrit yapının a) UV-Görünür bölge b) Floresans spektrumları.	54
5.22 37 numune kodlu NiS'in TEM fotoğrafları.	54
5.23 37 numune kodlu NiS'in EDS fotoğrafları.	55
5.24 37 numune kodlu NiS'in parçacık boyutunun dağılımı.	55
5.25 Koloidal CoSO ₄ , CoS, Co(SCN) ₂ , CoCl ₂ nanoparçacıkları içeren PP-g-PEG hibrit yapının a) UV-Görünür bölge b) Floresans spektrumları.	56
5.26 35 numune kodlu CoS'ün TEM fotoğrafları.	56
5.27 35 numune kodlu CoS'ün EDS fotoğrafları.	57
5.28 Koloidal CuS, CuSO ₄ nanoparçacıkları içeren PP-g-PEG hibrit yapının a) UV-Görünür bölge b) Floresans spektrumları.	57
5.29 35 numune kodlu CuS'in SEM fotoğrafları.	58
5.30 36 numune kodlu CuS'ün EDS fotoğrafları.	58
5.31 36 numune kodlu CuS'ün TEM fotoğrafları.	58
5.32 36 numune kodlu CuS'ün EDS fotoğrafları.	59
5.33 Koloidal CdS, CdCl ₂ , Cd(CH ₃ COO) ₂ içeren PP-g-PEG hibrit yapının a) UV-Görünür bölge b) Floresans spektrumları.	60
5.34 38 numune kodlu CdS'ün TEM fotoğrafları.	60
5.35 38 numune kodlu CuS'ün EDS fotoğrafları.	61
5.36 38 numune kodlu CdS'ün TEM fotoğrafları.	61
5.37 38 numune kodlu CdS'ün EDS fotoğrafları.	61

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
5.38 SiO ₂ içeren PP-g-PEG hibrit yapının a) UV-Görünür bölge b) Floresans spektrumları..	62
5.39 S1 kodlu SiO ₂ içeren PP-g-PEG hibrit yapının fotoğrafları.	62
5.40 S1 kodlu SiO ₂ içeren PP-g-PEG hibrit yapının fotoğrafları.	63
5.41 GC-6 kodlu PP-g-PEG, 65 kodlu AS ₂ S ₃ içeren, 66 kodlu SB ₂ S ₃ içeren hibrit yapının XRD analizleri.	63
6.1 Boyutlara bağlı olarak enerji ve seviye yoğunluğu.	66
6.2 Farklı büyütmelelerde CuS quantum dot içeren PP-g-PEG amfifilik kopolimerinin TEM görüntüleri a) 20 nm ölçekli b) 5 nm ölçekli.	68
6.3 CuS quantum dot içeren PP-g-PEG amfifilik kopolimerinin UV-Görünür bölge spektrumları.	68

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
4.1 Örnek kodlarına göre PP-g-PEG' ün içerisinde altın, gümüş, titanyum nanoparçacık ekleme miktarları.	38
4.2 Örnek kodlarına göre PP-g-PEG' ün içerisinde ilave edilen farklı inorganik tuzların listesi.	38
4.3 Örnek kodlarına göre PP-g-PEG' ün içerisinde ilave edilen farklı inorganik tuzların listesi	39
4.4 PP-g-PEG (Mn: 2000) içerisinde SiO ₂ nanoparçacıkları içeren hibrit polimer kompozit yapının hazırlanması.	40
5.1 Gümüş nanoparçacıkların polimer içerisindeki % miktarları.	44
5.2 Altın nanoparçacıkların polimer içerisindeki % miktarları.....	47

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

V	: Parçacık hacmi
ϵ_0	: Boşluğun dielektrik sabiti.
ϵ_m	: Ortamın dielektrik sabiti
$\epsilon(\omega)$	: Kürenin dielektrik sabiti
α	: Polarizasyon
E_g	: Band enerji aralığı
R	: Parçacığın yarıçapı
m^*	: Elektron etkin kütlesi

KISALTMALAR

NC	: Nanokristal
NP	: Nanoparçacık
QD	: Quantum dot
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskop
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskop
XRD	: X ışını kırınımı
PP-g-PEG	: Polipropilen graft kopolimer.
SPR	: Yüzey plazmon rezonansı
SP	: Yüzey plazmonları.
LSPR	: Lokalize yüzey Plasmon rezonansı

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Son yıllarda, bilim ve mühendislik alanlarındaki gelişmelere paralel olarak farklı özelliklere sahip; seramik, plastik, metal gibi malzemelerin birarada kullanılmasıyla daha verimli yeni malzemeler üretilmektedir. Bu yapıların oluşturulmasında temel yapı içerisinde farklı bir yapının ilave edilmesiyle oluşturulan “ matris” yapı uygulamaları çok başarılı olmuştur. Temel yapı içerisinde farklı bir yapının eklenmesiyle oluşan bloklar “hibrit” olarak adlandırılan yapıları meydana getirmiştir. Hibrit malzemelerin gelişimi farklı fiziko kimyasal sentezleme metodlarının gelişmesiyle 20. yy sonlarında başlamış ve 21.yy da devam etmektedir. Organik polimer yapı içerisinde inorganik bir yapının ilave edilmesiyle oluşan inorganik organik hibrit kompozit iki farklı yapının harmanlanması şeklinde oluşmaktadır. Eğer oluşan kompozit yapının boyutları 1-100 nm arasında değişiyorsa bu yapıya *nanokompozit* adı verilmektedir. Nanokompozitlerde polimer ve katkı malzemesi arası mesafe oldukça kısadır. Örneğin bir polimer halkasının boyutları 40 nm seviyesindedir diğer yandan bir nanoparçacığın boyutu da aynı seviyededir. Bu durum önemli bir sonucu ortaya çıkarır. Polimer nanoparçacık arası moleküler etkileşim bulk polimerden beklenen fiziksel, kimyasal özelliklerden çok farklı özelliklere sahip polimer nanoparçacık kompozitleri verir (Nabok 2005). Nanometre skalasında nanokompozit yapıların oluşturulmasıyla kaynama sıcaklığı, magnetik özellikler, yük kapasitesi ve renk gibi maddenin temel özellikleri değiştirilebilir. Bu potansiyel önemlidir çünkü yeni ve yüksek performanslı ürün ve teknolojilerin gelişmesini sağlamaktadır. Nanofaz ve nanoyapılı polimer nanokompozitler; magnetik veri depoları, seramikler, katalizler, optik ve elektronik alanlarında uygulama ve yeni nesil aletlerin tasarımlarında kullanılmaktadır (Kickelbick 2007, Kaczmarek and Tomita 2009, Rao et al. 2003).

İlk polimer nanokompozitin 1835 yılında üretildiği orjinal yayınlarla tespit edilmiştir. Sulu çözelti halindeki arap sakızının içerisinde altın tuzlarının etanolde çöktürülmesiyle mor katı bir film elde edildiği belirtilmiştir. 1900 yılların başlarında ise içerisinde tek eksenli yönelmiş

inorganik parçacıklar içeren polimer nanokompozitlerin varlığından ve optik özelliklerinden bahsedilmiştir. Daha sonraki otuz yıl içerisinde onyed element (Os, Rh, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Hg, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Br, I) içeren dikroyik polimer kompozitler hazırlanmıştır. Dikroizmin güçlü bir şekilde içindeki elemente sıkı sıkıya bağlı olduğu ve polivinil alkol içerisinde altın gümüş ve cıvanın bulunduğu polimer nanokompozitlerin optiksel spektrumları 1946 yılında incelenmiştir. 1951 yılında elektron mikrofisi ile polivinil alkol film içerisindeki tellür nanoparçacıkların boyutları hakkında bilgiye ulaşılmıştır (Casari 2000).

Nanobilim, nanoteknoloji ve nanobioteknoloji alanları yarıiletken kuantum dotlar (QD) ve metal nanoparçacıkların (NPs) boyutlara bağlı olarak optik özelliklerinin farklılaşması sebebiyle büyük ilgi uyandırmış ve hızlı bir şekilde gelişme göstermiştir (Shipway et al. 2010). Nanodünya ortamında yarıiletken kuantum dotlar ve metal nanoparçacıkların yapısal, optiksel, elektronik ve magnetik özelliklerinin anlaşılmasında sentezlenme, deneysel ve teorik uygulamaların uyumluluğu önem arz etmektedir (Rempel 2007, Denisyuk 2008). Fizik, kimya, biyoloji ve teknoloji araştırmalarında yarıiletken kuantum dotların, metal nanoparçacıkların ve kendine özgü özellikleri olan organik, inorganik ve biyomolekül malzemelerin oluşturdukları yeni yapılar önemli bir yere sahiptir. Bugün bilim ve teknolojinin tüm alanlarında bu hibrit yapıların oluşumlarına rastlamak mümkündür. Nanoskala boyutunda malzemenin yüzey hacim oranı büyümektedir ve elektronik enerji durumları kesikli hale gelmektedir. Bu durumun sonucu olarak nanomalzemelerin kendine özgü elektrik, optik ve mekanik özellikleri ortaya çıkmaktadır. Yarıiletken, metal ve organik malzemelerin nanoskala boyutunda optik ve elektrik özellikleri boyuta ve yapıya bağlı bir hale gelmektedir. Bulk ve atomik/moleküler durumları birbirinden farklı olmaktadır. Yarıiletken kuantum dotlar ve metal nanoparçacıklar için temel prensipler kuantum etkisi ve ışık madde etkileşimleri dikkate alınarak incelenmektedir (Vasudevanpillai et al. 2008).

Polimerler zincir yapılarına göre; doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı yapılar olarak sınıflandırılırlar. Doğrusal polimerler de ana zincirler üzerindeki atomlarda yalnız yan gruplar bulunur. Bu polimerlerin ana zincirleri kovalent bağlarla başka zincirlere bağlı değildir. Doğrusal polimerler uygun çözücülerde çözünürler ve defalarca eritilip yeniden şekillendirilebilirler. Dallanmış polimerler; ana zincirleri kendi kimyasal yapısına özdeş başka zincir yapılarına kovalent bağlarla bağlanmış dal görünümünde yapılardır. Yan dalların boyları birbirinden farklı olabileceği gibi üzerinde başka dallarda bulunabilir. Dallanmış polimerlerin özellikleri genel olarak doğrusal polimerlere yakındır. Dallanmış polimerler, doğrusal

polimerlerini çözen çözücülerde çözünürler. Ancak, çözeltilerinin viskozitesi ve ışık saçma özellikleri doğrusal polimerlerinkinden farklıdır (Saçak 2002, Balcı'dan 2009).

Polimerler monomer çeşitlerine göre, homopolimerler ve kopolimerler olarak iki gruba ayrılırlar. Homopolimerler tek cins monomerin polimerleşmesiyle elde edilirler. Kopolimerler iki ya da daha fazla monomer biriminden oluşmuş polimerlerdir. Kopolimerler zincir boyunca tekrarlayan birimlerin dağılımına göre sınıflandırılırlar. Kopolimerler; gelişigüzel, ardarda, blok ve graft kopolimerler olmak üzere dört kısma ayrılırlar. Polimer zincirleri üzerindeki monomerler zincir boyunca dağılmışlarsa bu tür polimerlere gelişigüzel polimerler denir. Polimer zincirinde eşdeğer miktardaki iki farklı monomer ardı ardına dizilmişlerse bu tür polimerlere ardarda polimerler denir. Blok kopolimer, iki yada daha fazla polimerin (monomer blokların) ucuca bağlanmasıyla oluşan yapılardır. Graft kopolimerler, aynı tür monomer içeren polimer zincirinin bir veya daha fazla yerinden dallanma yaparak polimerleşmesiyle oluşurlar. Graft kopolimerlerde dallanma yapan monomer farklı türden olmalıdır (Balcı 2009).

Blok ve Graft kopolimerler içerdikleri değişik blokların türüne göre amfifilik, elastomer ve/veya biyobozunur özellikler kazanır. Polimerlerin kimyasal modifikasyonu son yıllarda yoğun araştırma konuları arasında yer almaktadır (Hazer 2003, Alı et al. 2006).

Tarak şeklindeki graft kopolimerler ana zincir boyunca asılı yan polimer grupları içerirler bu da çok sıkışık bir yapı ve daha yüksek yoğunluklu segment oluşmasına neden olur (Hirao et al. 2002, Velichkova et al. 1995, Balcı' dan 2009). Polimer zincir yapısındaki bu asılı gruplardan ortaya çıkan sıkışık düzenlenme nedeniyle tarak şeklindeki polimerler doğrusal polimerlere nazaran daha küçük hidrodinamik boyuta (R_H) sahiptirler ve dolayısıyla çözeltide daha düşük viskozite verirler ve iyi çözücüde ana zincir etrafında kümelenmiş solucan şeklinde kalıcı silindirik konformasyon gösterirler (Hirao et al. 2002, Balcı'dan 2009). Bu polimerler endüstriyel ve tıbbi uygulamalar yanında düşük modülüs gösteren üstün yumuşak malzemeler olarak da öne çıkarlar (Pakula et al. 2006).

Amfifilik kopolimerler hidrofobik ve hidrofilik polimerlerden ibaret hem polar hem non-polar fazlara ilgi duyan kopolimerlerdir. Çözücü veya yüzey ortamlarında hidrofilik ve hidrofobik bloklar birbirine yapışarak misel, mikroemülsiyon ve adsorblanmış polimer tabakaları oluştururlar. Amfifilik kopolimerler çok geniş bir bileşim aralığı, morfolojileri ve sahip

oldukları özelliklerinden dolayı literatürde dikkate değer bir ilgi odağı olmaya devam etmektedirler. Özellikle hidrofilik segment olarak polietilen glikol içeren amfifilik kopolimerler, yüksek oranda düzenle kendi içinde büzülen (self-assembly), faz oluşumu eğilimi ve biyo uyumluluklarından dolayı büyük öneme sahiptirler (Velichkova et al. 1995, Wesslen et al. 1989, Balcı'dan 2009). Bir bloğa göre çözücü ortamında diğer blok çökeceğinden kopolimer zincirleri misel yığılımları oluştururlar ve kolloidal dağılım halini alır. Miselin ortasında çökmüş blok, etrafında da çözünen bloklar saçılmış halde bulunurlar (Riess 2003). Amfifilik kopolimerler bunun için özellikle boya endüstrisinde lateks olarak, yüzey örtücü ve yapıştırıcı olarak; biyoteknolojide ilaçları kaplamak ve yüzey aktif madde olarak kullanım alanları bulmaktadır (Wesslen et al. 1992, Balcı'dan 2009).

Tarak şeklinde amfifilik graft kopolimerler genel olarak başlıca ana zincir üzerindeki bir aktif merkezden polimerizasyon gerçekleştirilerek (grafting from) veya büyüyen bir zincir ana zincir üzerine atak yaptırılarak (grafting to) ya da bir makromonomer yanında bir monomerin polimerizasyonu ile elde edilebilirler (Gao et al. 2007, Wesslen et al. 1989, Balcı'dan 2009).

Polistiren-PEG, polietilen-PEG, poliisobutilen-b-polietilen amin, polihidroksietil metakrilat-g-poli(met)akrilat(lar), polistiren-poli-2-vinil pirrolidon ve siklodekstrin, polilaktat içeren amfifilik polimerlerin sentezi ile yüzey gerilim, değme açısı, misel boyutu ölçümleri gibi fizikokimyasal karakterizasyonları yaygın bir şekilde rapor edilmektedir.

Bunun için polietilen glikolün hidroksil uçları bir baz ile oksit anyonu haline getirilerek klorlu polipropilenle reaksiyonuyla tarak tipi polipropilen-g-polietilen glikol amfifilik kopolimer serileri hazırlanmıştır.

Boyutları 1-100 nanometre ölçeğinde olan parçacıklar “nanoparçacıklar” olarak sınıflandırılmaktadır. Bu adlandırma genel bir ifade vermektedir. Nanoparçacıkların kendi içlerinde de boyutlarına ve cinslerine göre sınıflandırmalar yapılmaktadır. Parçacık yapısı düzgün ve kendini tekrarlayan birimlerden oluşuyorsa bu parçacıklara “Nanokristal”, boyutları 10 nm civarında olan yarıiletken nanokristaller de “Kuantum Dot” olarak adlandırılmaktadır. Au ve Ag gibi soy metal nanoparçacıkların ışıkla etkileşimi boyuttan bağımsız yapıya bağlı olmakta iken, yarıiletken kuantum dotların ışıkla etkileşimi tamamen boyutlarına bağlı olmaktadır.

İnorganik nanoparçacıkların sentezlenmesiyle ilgili bulgulara kimya bilimine ait ilk bilgilerde rastlanmaktadır. Örneğin, Paracelcus 1570 li yıllarda sıvı içerisinde dağılmış altın nanoparçacıklarından, 1677 yılında da Valentinus tarafından da buna benzer olarak hazırlanmış gümüş nanoparçacıklardan bahsedilmektedir. 1774 yılında Macquer tarafından aşırı küçük bölünmüş sıvı içerisindeki altın nanoparçacıklardan bahsedilmiştir.

Nanoboyutlu metal parçacıkların dielektrik ortam içerisinde dağılmasıyla Mie plasmon rezonansının uyarılmasıyla metal parçacıklar kendilerine özgü elektronik, lineer ve non-lineer özellik sergilerler (Link and El-Sayed 2006). Metal kolloidin içerisindeki metal atom kümelerinin büyüklüğünün artmasıyla plazmon rezonansı da artmaktadır, bu durum serbest iletkenlik elektronlarının davranışları şeklinde açıklanabilir. Metal kolloidal parçacıkların UV-Görünür bölgesindeki plasmon absorbans spektrumlarında karakteristik özellikler gösterirler. Özellikle altın, gümüş ve bakır gibi metaller Mie teorisi ile açıklanan görünür bölgede keskin absorbans pikleri verirler (Mayer 2001, Lee and El Sayed 2006).

Son on yıldır boyut parametreleri 1-20 nm arasında değişen “nanokristal” nanoparçacık üretimi disiplinlerarası çalışma olarak son derece önemli bir yere sahiptir. Çok küçük boyutlu yarıiletken nanoparçacıklar büyüklükleri azaldıkça bulk hallerinden farklı özellikler sergiler bunun sebebi enerji bandındaki genişliğin artmasıdır. 1-20 nm boyut sınırlarında ayrıca kuantum etkileri de gözlenmeye başlanmaktadır. Yaygın yarıiletken nanokristal veya nanoparçacıklar II/IV veya III/VI yarıiletken birleşimleridir (Trindade et al. 2001).

Nanokompozitler içerisine metal kolloidlerin uygulanması üzerine yüzyıllardır çalışılmaktadır (Grubbs 2005). Cam içerisine metal nanoparçacıkların katkılanmasıyla ışığı absorbe eden fakat kesinlikle saçmayan renkli malzemeler üretilmiştir. 150 yıl önce Faraday kolloidal altının kendi metalik durumundan farklı renkler verdiğini göstermiş bu durumu parçacık büyüklüğüne bağlamıştır. Bu gözlemini de kırmızı renkli altın çözeltilerinden daha hızlı çöktürülmüş mavi renkli altın çözeltileri elde etmiştir bu renk değişiminin sebebini de mavi renkli çözeltideki altın nanoparçacıklarının parçacık boyutlarının daha büyük olduğu şeklinde açıklamıştır. 1904 yılında ise Kirchner tarafından nanokompozitlerin renklerinin parçacıklar arası mesafeye bağlı olduğunu göstermiştir. Aynı zamanlarda Maxwell Garnett renk kaymasını parçacık büyüklüğüne ve ortam işgaline bağlı olarak teorik olarak hesaplamıştır. Aynı dönemlerde; kolloidal çözeltinin absorbans pikleri Lambert Beer yasasına göre ölçülüyordu, 1910’lu yıllarda Mie ve öğrencisi altın nanoparçacıklardan saçılan ve absorbe

olan ışığı ölçtüler buna göre 50 nm boyutu altında geçen ışığın yoğunluk kaybının absorbands tan kaynaklandığını 50 nm üstünde ise saçılmanın daha önemli olduğunu vurguladılar (Gerçekte ilk olarak ışık saçılmasının sadece 50 nm büyüklüğün üstündeki parçacıklar için rapor ettiler) (Casari 2000).

Bu tez çalışması boyutları 1-100 nm arasında değişen metal veya yarıiletken nanoparçacıkların amfifilik graft kopolymer içeresine yerleştirilmesiyle oluşan yeni hibrit yapının TEM, SEM, XRD, UV-Görünür bölge ve Floresans spektroskopisi çalışmaları ile karakterizasyonunu yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar yeni nesil malzemelerin üretiminde referans oluşturacaktır. Bu tez çalışmasının içeriğinde, ikinci bölümde hibrit yapı içerisindeki kısımların fiziksel ve kimyasal özellikleri ayrı ayrı incelenmiştir. Üçüncü bölümde metal nanoparçacıklar için karakteristik özellikler veren yüzeysel plazmon rezonansının ayrıntılı olarak teorik incelemesi yapılmıştır. Dördüncü bölümde farklı inorganik nanoparçacıklarla hibrit yapının kimyasal olarak sentezlenmesi verilmiştir. Beşinci bölümde hibrit yapının UV-görünür bölge, Floresans Spektrometre, SEM, TEM ve XRD analiz sonuçları ele alınmıştır. Altıncı bölümde, CuS kuantum dot bulunduran hibrit yapının hiperbolik yaklaşım ile parçacık boyut hesaplamaları yapılmıştır. Yedinci bölümde, bu analizlerden elde edilen sonuçların karşılaştırılmasıyla genel bir değerlendirme yapılmıştır.

BÖLÜM 2

NANOKOMPOZİT MALZEME İÇERSİNDEKİ YAPILARIN İNCELENMESİ

2.1 GİRİŞ

Hibrit yapının içerisinde bulunan polimer ve nanoparçacıklar farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptirler. Polimerler organik yapıda, iri moleküllerden oluşan, esnek, düşük yoğunluklu malzemelerdir. Polimer zincirleri polimer örgüsü içerisinde düzenli bir şekilde istiflenerek amorf, yarı-kristal, tam kristal yapıda oluşturulabilmektedir. Bu işlem esnasında büyük polimer moleküllerinin tam kristal yapı vermesi beklenmez. Endüstriyel kullanımlarda amorf veya yarı-kristal polimerler kullanılmaktadır. Tam kristal polimer örnekleri yalnız laboratuvarlarda uygun şartlarda hazırlanabilmektedir. Polimerler sentezlendikleri halleriyle genelde şeffaftırlar ve ışık içlerinden çok az değişime uğrayarak geçer (ışık %98 oranında geçer). Polimerlerin opak yada şeffaf olmaları yapılarındaki kristal bölgelerin oranına bağlıdır. Genel olarak polistiren, poli(metal metakrilat), selüloz asetat, polikarbonat gibi amorf yapıdaki polimerler şeffaf; polipropilen, poli(etilen teraftalat), naylon 6, naylon 6-6 gibi yarı-kristalin polimerler yarı-şeffaftır. Kullanıldıkları alana göre polimerlerin ışık geçirgenliği içerisine katkı maddeleri eklenerek ayarlanabilir (Saçak 2002).

Nanoparçacıklar birbiriyle bağlanmış atom ve moleküllerin sayısı (yaklaşık 10^6 atom) ve ortalama büyüklükleri içerdikleri atomlar ile bulk malzemeleri arasında olan yapılardır. Bu yapılar nanometre bölgesinde içerdikleri atomlardan veya makroskopik katılarından farklı özellik gösterirler. Nanometre büyüklüğünde metal nannoparçacıklar çözelti halinde karactersitik renkler verirken; yarıiletken nanoparçacıkların kuantum etkisi sebebiyle büyüklüğe bağlı olarak elektronik yapıları değişime uğrar ve UV- Görünür bölge spektrumlarında kaymalar gözlemlenir.

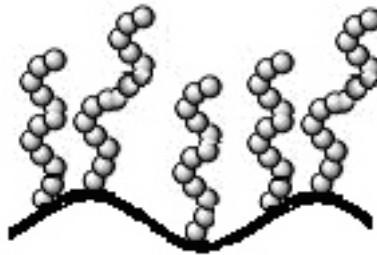
2.2 POLİMER

Polimerler iri molekülü kimyasallardır. Bazı maddelerin moleküllerinin , geleneksel kimyasal maddelerin moleküllerinden çok büyük olabileceğine dair ilk görüş 1920 de Staudinger tarafından ortaya atılmıştır. Bu öneri 1930'da kabul edilmiş ve *polimer* kelimeside 1930 lardan sonra bilimsel anlamda kullanılmaya başlanmıştır. *Monomerler* birbirine kovalent bağlarla bağlanarak büyük molekül oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasal maddelerdir. Polimer ise, çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirine bağlanarak oluşturduğu iri molekülün adıdır. Bir polimer molekülünde onlarca, yüzlerce, binlerce monomerden gelen birim bulunabilir. Monomerlerden oluşan uzun polimer molekülü bir zincire, monomer molekülleri ise zinciri oluşturan halkalara benzetilebilir.

Polimerler içerdiği monomer cinsine göre homopolimerler ve kopolimerler olmak üzere iki grupta incelenir. Homopolimerler; tek bir cins monomerin, kopolimerlerde ise iki veya daha fazla cinsten monomerin beraberce polimerleşmesinden oluşan polimerlerdir. Kopolimerleri tekrarlayan birimlerin zincir boyunca düzenlenişine göre blok kopolimerler, graft kopolimerler, yıldız kopolimerler, miseller, dallanmış polimerler ve tarak tipi kopolimerler olarak sınıflandırılırlar.

2.2.1 Tarak Tipi Graft Kopolimerler

Tarak tipi graft kopolimer (Şekil 2.1); bir yüzeye veya ara yüzeye bir uç ile bağlanan polimer zincirlerinin bir arada bulunmasıdır.



Şekil 2.1 Tarak tipi graft kopolimer.

İyi faz ayrımları sergileyen graft kopolimerler, termoplastik elastomerler, çarpmaya karşı dirençli plastikler, bir arada tutucular ve polimerik emulsifierler gibi çeşitli uygulamalar için kullanılırlar (Balcı 2009).

Dallanmış yapılarından dolayı genellikle proses için avantajlı olan düşük erime viskozitesine sahiptirler. Graft kopolimerler yapısal çeşitliliklerinden dolayı (bileşim, omurga uzunluğu, dal uzunluğu, dal dağılımı, vb.) yeni özelliklerin araştırılmasında büyük potansiyele sahiptir (Shioda et al. 2001, Balcı' dan 2009). Graft kopolimerler daha yüksek graft yoğunluğunda elde edildiklerinde polimer tarak tipi graft kopolimerler olarak adlandırılırlar.

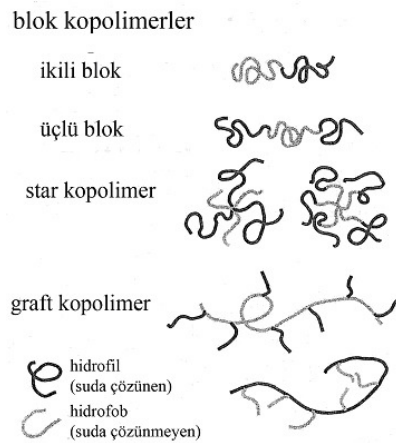
Tarak tipi graft kopolimerler bir yüzey veya ara yüzeye birer birer bağlanan polimer zincirlerinin bir araya gelmesi şeklinde oluşurlar. Tarak tipi graft kopolimerler yapılarının incelenmesiyle ilgili pek çok çalışma bulunmaktadır. Yeni özellikleri ile kolloid kararlılığı ve yüzey modifikasyonları alanındaki geniş uygulamaları nedeniyle son zamanlarda bir hayli dikkat çekmektedir. Tarak tipi graft kopolimerler klasik olarak blok kopolimerlerden veya yüzeyde açıkta kalan fonksiyonel bloklara uçtan graflanmış polimerlerden hazırlanırlar (Balcı 2009).

Son zamanlarda tarak tipi graft kopolimerin sentezi, birçok uygulama alanında kullanılmaktadır. Bu uygulama alanları; İlaç salınımı için ilaç taşıyıcılarda, elastomerik materyallerde yeni sınıflar oluşturmada, doku ve sistem mühendisliğinde, yüzeylerin, modifikasyonlarında (fiksasyon, adezyon, lubrikasyon gibi) ve yüzey kayganlaştırıcılarda, biyomimetik malzemelerde, mikrolitografide, çevreye duyarlı ve akıllı (smart) materyallerde, karbon nanotüplerde, organik ve biyomateryallerin kromatografik ayrımında, mikroelektronik ve optik cihazların fabrikasyonunda, kolloid stabilizasyonunda, aşındırıcı iyon (ion etching) önleyici olarak, mikro ve nano akışkanlarda, elektron-ışın litografi ile roket fırlatmada, multifaz materyallerin üretiminde, katalizör immobilizasyonunda, termal güçlendirmede, optikal ve kimyasal sensörlerde, gözenekli zarlarda, biyomateryal taşıyıcılarda (Boyes et al. 2004, Liu et al. 2004, Santer and Rühe 2004, Granville et al. 2004, Senaratne et al. 2005, Hu et al. 2005, Wang et al. 2005, Balcı' dan 2009). Ayrıca protein kromatografisinde rekombinant proteinlerin saflaştırma işlemlerinde hem hızlı hem de proteinlerin doğal konformasyonunu ve biyolojik aktivitelerinin korunarak ayrılması işlemlerinde tarak tipi polimerler kullanılmaktadırlar (Senaratne et al. 2005, Balcı' dan 2009).

2.2.2 Amfifilik Polimerler

Hidrofilik ve hidrofobik özelliklere sahip polimer blokları içeren polimerlere “*amfifilik polimerler*” denir. Son yıllarda, amfifilik blok kopolimerler oldukça önem kazanmıştır. Bu polimerler, bloklarının farklı çözünme özelliklerinden dolayı özellikle çözelti fazında miseller oluşturabilir veya kümelenme yapabilirler (Yuanli et al. 2004, Balcı’ dan 2009). Aynı zamanda bu polimerler kendiliğinden bir araya gelerek toplanabilme özelliğine de sahiptirler. Tek moleküllu merkez-kabuk yapılar da özellikle misel özellik göstermelerinden dolayı son yıllarda üzerinde fazlaca çalışılan konulardan biri olmuştur (Ranger et al. 2001, Balcı’ dan 2009). Şimdiden büyük bilimsel ilgi çeken ve geniş endüstriyel kullanıma ulaşan amfifilik polimerler, AB, ABA ve BAB tiplerindeki blok kopolimerler ve farklı graft kopolimerlerdir (Şekil 3.1). Bu moleküler yapılar blok, graft ve yıldız kopolimerlerdir.

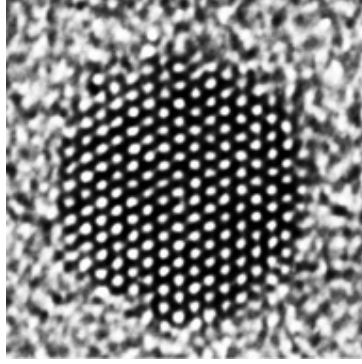
Misel özellik taşıyan bu amfifilik blok kopolimerler endüstride çoğunlukla katalizör, faz transferi ve ilaç iletimi alanlarında kullanılmaktadırlar. Özellikle ilaç sanayinde ilacın etken maddesini taşıyan bir iletici olarak kullanılmaktadırlar. İletici özellik taşıyan blok kopolimerlerin merkez blokları ilacın etken maddesini tutan bir hidrofobik bloktur. Kabuk kısmı ise ilacın hidrofilik ortamda iletimi sağlayan merkezle dış ortam arasında dengeyi sağlayan bir ara yüzey gibi davranan hidrofilik bir bloktur (Allen et al. 1999). Hidrofilik grup olarak genellikle poli(etilen oksit) (PEO) kullanılır. Bunun nedeni, PEO’in zararlı olmayan, suda rahatlıkla çözünebilen, kolay bulunan ve polimerleştirilebilen, ucuz bir polimer olmasıdır (Balcı, 2009).



Şekil 2.2 Blok, star ve graft amfifilik blok kopolimerlerin şematik gösterimi (Alexandridis and Lindman 2000).

2.3 NANOPARÇACIKLARIN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

Boyutları 1-100 nm arasında değişen parçacıklar “nanoparçacık” olarak adlandırılmıştır. Fakat bu isimlendirme genel bir ifade olmakla beraber nanoparçacıklar kendi içlerinde de özelliklerine göre tekrar sınıflandırmalara uğramaktadırlar. Nanoparçacıklar düzenli bir yapıya sahip ise , “ nanokristal ” olarak isimlendirilirken, özellikle 1-10 nm arasında büyüklüğe sahip yarıiletken nanokristaller “ kuantum dot ” olarak adlandırılmaktadır (Şekil 2.3). Bu sınıflandırmanın ışığı altında nanoparçacıkların fiziksel özelliklerini ayrı ayrı incelemek gerekmektedir. Örneğin; bir metal nanoparçacık ışık ile etkileştiğinde boyuttan bağımsız karakteristik bir absorbands verirken, bir yarıiletken nanoparçacığın boyutu değiştikçe verdiği absorbands farklı şekillerde olmaktadır.



Şekil 2.3 CdSe nanokristalinin TEM görüntüsü.

2.3.1 Metal Nanoparçacıkların Fiziksel Özellikleri

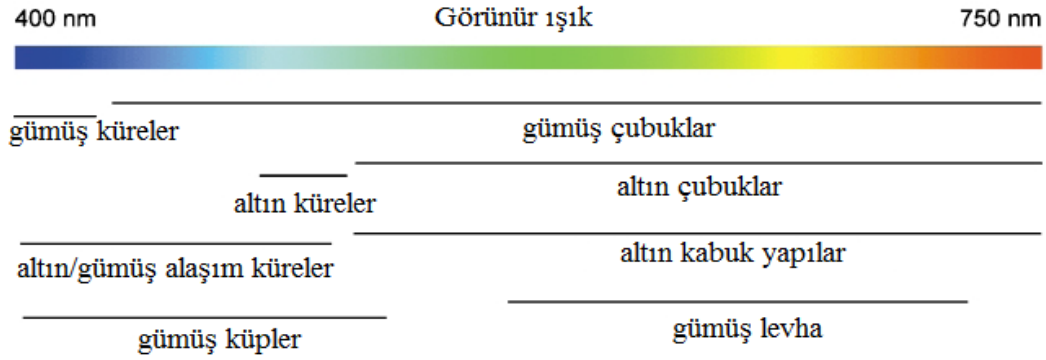
Bir metaldeki serbest elektronlar (örneğin altın ve gümüş için d elektronları), metal içerisinde serbestçe hareket ederler. Elektronlar arası ortalama mesafe parçacık boyutundan büyük ise bulk’tan saçılma beklenmez bu durumun sonucu olarak tüm etkileşimler yüzeyde gerçekleşir (Barnes et al. 2003). Eğer parçacıklar üzerine gelen ışığın dalgaboyu, parçacıkların büyüklüğünden çok çok yüksek ise rezonans şartları sağlanmış olur. Metaldeki serbest elektronların titreşimi yüzey plazmon titreşimine sebep olur (Daniel 2004, Bai et al. 2004) ve ışığın geçtiği doğrultuda elektron yoğunluğu parçacık üzerinde polarizasyona uğrar. (Eustis and El-Sayed 2005, Hutter and Fendler 2004, Maiee et al 2001) Rezonas şartları absorbands ve saçılma spektroskopisi yöntemleriyle; yapı, büyüklük ve yüzey geometrisinin değiştirilmesi sonucu ortaya çıkan yüzey üzerindeki elektron yoğunluğunun kayması durumları incelenmektedir (Link et al. 1999, Mulvaney 1996).

SPR olgusu ilk olarak 1908 yılında Gustav Mie tarafından ortaya atılmıştır (Horvath 2009). Gelen ışığın dalgaboyundan daha küçük bir büyüklüğe sahip olan küresel bir parçacığın uyarılan serbest elektronlarının ortaklaşa titreşimiyle ortaya çıkan yüzey plazmon titreşimi α polarizasyon terimi olmak üzere dipolar modda,

$$\alpha = 3\epsilon_0 V \left(\frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \right) \quad (2.1)$$

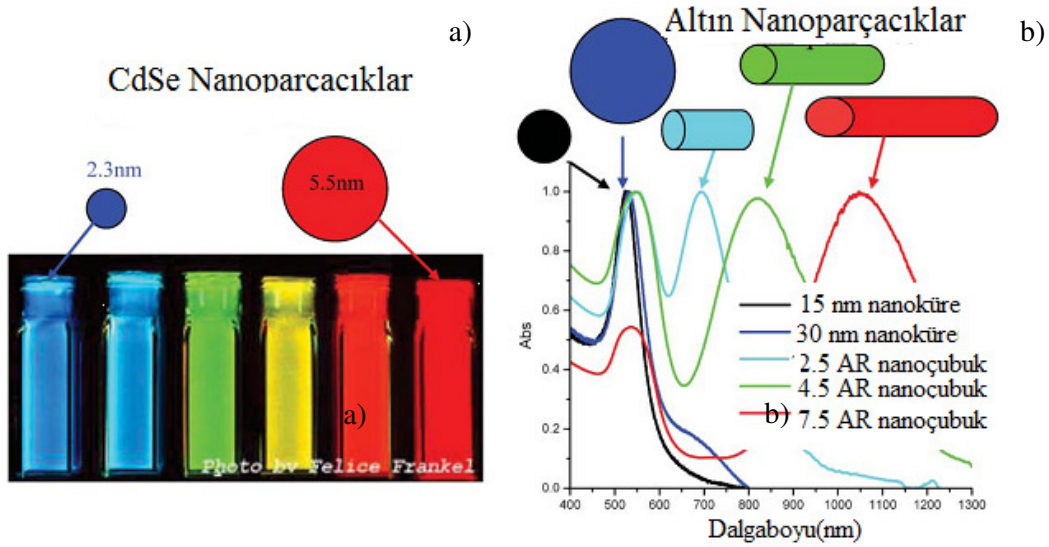
şeklinde tanımlanmaktadır. Burada V ; parçacık hacmi, ϵ_0 ; boşluğun dielektri sabiti, $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$; metalin frekansa bağımlı kompleks dielektrik fonksiyonu olarak verilmektedir ve ϵ_m ; parçacığı çevreleyen ortamın dielektrik sabitidir. $\epsilon_1 = -2\epsilon_m$ olduğu durumda ω elektromanyetik frekansında çok güçlü bir rezonans gözlemlenir (Montgomery et al. 2008). Bu ω frekansı SPR frekansı olarak adlandırılmaktadır (Schasfoort and Tudos, 2008). Özellikle altın (Au), gümüş (Ag) ve bakır (Cu) görünür bölgede rezonans şartları çok güçlü olan metallerdir (Sardar 2009, Daniel and Astruc 2004). Bu sebeple bu metaller optik uygulamalar için çokca tercih edilmektedir. SPR frekansı; metalin cinsine, yapısına, boyutuna ve parçacığı çevreleyen ortamın dielektrik özelliklerine, parçacıklar arası mesafeye (parçacık çiftlenimleri) sıkı sıkıya bağlıdır (Link et al. 1999). Şekil 2.5b’de altın nanoparçacıkların absorbans eğrileri (bu eğrinin maksimumu SPR dalgaboyunu verir.) verilmiştir, burada nanoparçacıkların boyutları değiştiğinde önemsenmeyecek miktarda optik özelliklerin değiştiği gözlenmektedir. Ancak, nanoparçacığa anisotropi eklendiğinde kesin bir şekilde nanoparçacığın optik özelliğinin değiştiği gözlenmektedir (El Sayed 2004, Kelly et al 2003). Nanoparçacıkların yapısı değiştiğinde yüzey geometrisi değiştiği için yüzey üzerindeki elektrik alanda kayma oluşur. Bu durum elektronların titreşim frekansını değiştirir sonuç olarak farklı absorbans ve saçılma spektrumu oluşur.(Eustis S. and El-Sayed 2005, Murray et al 2004, Jain 2007).

Metal nanoparçacıkların yapılarına bağlı olarak değişen SPR dalgaboyları Şekil 2.4’de verilmiştir. Örneğin gümüş nanoparçacıklar küresel bir geometriye sahip iken dalga boyu maksimumu mavi bölgede oluşurken (420 nm civarında), gümüş çubuklar için yeşile kayma gözlenmiştir (Sun and Xia 2003).



Şekil 2.4 Farklı yapılara sahip altın ve gümüş nanoparçacık görünür bölgede SPR bandları (Sun and Xia 2003).

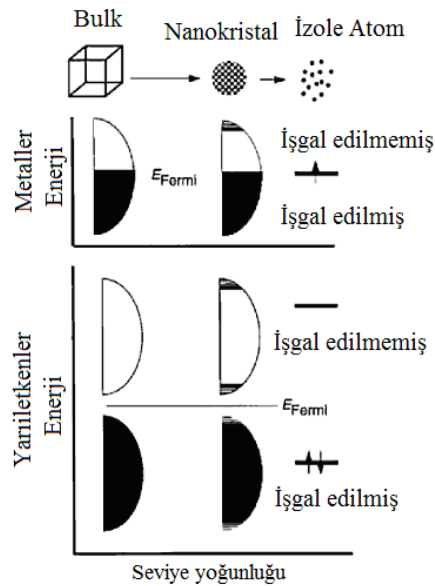
SPR pikleri altın nanoparçacıklar içinde aynı durumu göstermektedir. 30 nm büyüklüğe sahip altın bir nanoparçacığın SPR dalgaboyu ile 15 nm büyüklüğe sahip bir nanoparçacığın SPR dalgaboyu arasında hemen hemen bir fark yoktur. Fakat yapı değişikliğine gidildiğinde SPR' de değişmektedir Şekil 2.5 (Burada et al. 2005). Metal nanoparçacıkların teknolojik uygulamalarına, optik filtreler, plasmonik frekans ayarlayıcılar, sensor uygulamalarında genişçe kullanılmaktadır.



Şekil 2.5 a) Değişik boyutlarda (CdSe) kuantum dot'ların floresans emisyon görüntüleri (J. Phys. Chem. B, 1997, 101, 9463–94752, Euistis and El- Sayed' den 2005). b) Farklı yapı ve büyüklükteki altın nanoparçacıklarının absorbans eğrileri.

2.2.2 Nanokristaller ve Yarıiletken Nanokristallerin Fiziksel Özellikleri

Kristal bir katının boyutları 20 nm'nin altına indiğinde karakteristik özellikler ortaya çıkmaktadır (Alivisatos 1996, Trindade et al. 2001). Son yıllarda özellikle bu boyutlardaki yarıiletken nanokristaller (QD) teknoloji açısından önemli bir yere sahiptir. Nanokristaller düzenli bir şekilde yönelmiş düzgün yapılardır ve genellikle kolloidal olarak elde edilmektedirler (Kumbhakar et al. 2008, Liu et al. 2003, Wu et al. 2008). Nanokristal özelliklerindeki bu değişikliklerin altında iki sebep yatmaktadır. Birincisi, bir nanokristalde yüzey atomlarının sayısı kristaldeki toplam atom sayısının büyük bir kısmını oluşturmaktadır. İkincisi, nanokristalin iç kısmında oluşan kuantum etkileridir (Alivisatos 1996, Zhao et al. 2009).

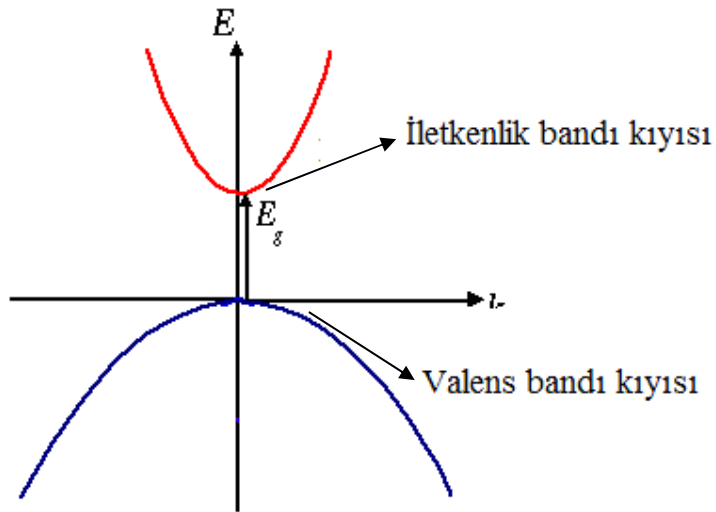


Şekil 2.6 Metal ve yarıiletkenlerin bulk, nanokristal ve izole atom durumlarında durum yoğunlukları.

Yarıiletken kristaller ise yüzeydeki atom sayısının büyüklüğünden bağımsız olarak kristal içerisindeki güçlü bağlar sebebiyle boyutlarına bağlı olarak farklı optik ve elektrik özellik sergilerler (Tomczak et al. 2009, Biju et al. 2008). Şekil 2.6'da görüldüğü gibi bir nanokristalin elektronik seviye yoğunluğu atomik ve moleküler seviyeler arasında uzanır. Bir metalde, Fermi seviyesi bir bandın merkezinde uzanmaktadır, enerji seviyeleri arasındaki mesafeler birkaç Kelvin sıcaklıklarda dahi oldukça küçüktür. Yarıiletkenlerde ise; Fermi

seviyesi iki bandın arasında uzanır bu sebeple bandların sınırlarında düşük enerjili optiksel ve elektriksel davranışlar gözlenir.

Kristal bir yapı içerisinde elektronlar, elektron yörüngelerinin bulunmadığı enerji bölgeleriyle ayrılmış enerji bandları içerisinde yer alırlar (Kittel 1986). Enerji aralıkları veya bant aralıkları denilen bu yasak bölgeler iletkenlik elektron dalgalarının kristal iyonlarıyla etkileşmesi sonucu oluşur. Bu seviyelerin doluluk durumlarına göre yalıtkan, iletken ve yarıiletken olarak adlandırılırlar. Bant aralığı iletkenlik bandının en düşük enerjisi ile valens bandının en yüksek enerjisi arasındaki enerjisidir (Şekil 2.7).

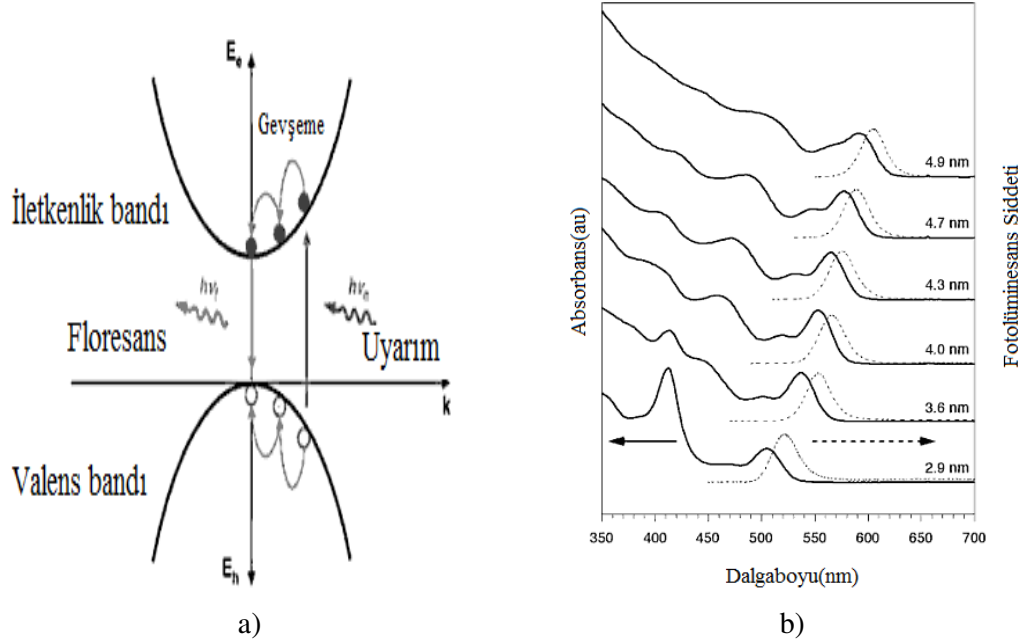


Şekil 2.7 Yarıiletken nanokristalin band kıyıları.

Bu band aralığı nanokristalin boyutuyla yakından ilgilidir. Nanokristalin boyutu arttıkça bant aralığı büyür. Bir yarıiletken kristale bant aralığı enerjisini aşan bir uyarım yapılması durumunda elektron bir üst seviyeye geçer valens bandında bulunan bir boşluk ile tekrar birleştiğinde bir emisyon verir (Rogach 2008, Talapin 2010). İletkenlik ve valens bandındaki elektronların doğrudan bileşmesine *band sınırı* birleşmesi adı verilirken, Kristal yapı içerisinde veya yüzeyindeki kusurlar sebebiyle ara seviyelerden birleşme gerçekleştirirse bu duruma dolaylı geçiş adı verilir ki emisyon spektrumunda kaymalar gözlemlenir (Şekil 2.8).

Floresans uyarımı , bir yarıiletken nanokristal enerji boşluğunu aşan bir foton ile uyarıldığında bir üst seviyeye geçen elektron yük gevşemesini sağladıktan sonra yüksek dalga boyuna sahip

düşük enerjili bir ışınım yaparak daha düşük seviyeli duruma iner. Bu şekilde gerçekleşen ışımaya floresans ışınması adı verilmektedir (Rogach 2008, Wang 2009, Chestnoy et al, 1985). Eğer yayılan ışınımın enerjisi band boşluğuna karşılık geliyorsa ve parçacık büyüklüğünde değişimler oluyorsa dalga boyunda kaymalar gerçekleşir (Şekil 2.8b).



Şekil 2.8 Yarıiletken nanokristallerin a) Floresans emisyon dolaylı geçiş yapısı b) Yarıiletken kristallerin parçacık boyutuna bağlı absorbans ve fotolüminesans şiddetleri.

2.2.1 Quantum Büyüklük Etkisi

Bir kuantum dot'ın optik özellikleri; absorbans, fotolüminesans, elektrolüminesans, ve Raman saçılması ile ölçülebilmektedir. Kuantum dot'ın büyüklüğü azaldıkça elektronik durumları kesikli olur ve band boşluğu genişler, titreşim şiddeti artar. Seviyelerin tekrar birleşme süreleri nanosaniyeden pikosaniye mertebesine düşer. Bu özellikler “kuantum büyüklük etkisi (QSE)” olarak tanımlanır. QSE'nin sonucu band boşluğunun artmasıdır. Kristalin büyüklüğüne bağlı olarak; Bohr yarıçapından parçacığın yarıçapının büyük veya küçük olmasına göre QSE etkisi zayıf veya güçlü ortaya çıkmaktadır. Band boşluğu (E_g) en iyi değerleri optiksel absorbans spektrumundan gözlenmektedir. QSE'nin sonucu olarak optik absorbans spektrumlarının maksimumunda mayive kayma gözlenmektedir. Bir bulk örnek için, band boşluğu $(\alpha h\nu)^2$ dan hesaplanır. Burada α ; absorpsiyon katsayısı, $h\nu$ foton enerjisidir. Fakat nanokristaller için band boşluğu absorbans eğrisinin maksimumundan tanımlanmaktadır. Parçacık büyüklüğüne bağlı olarak band boşluğu iki farklı yaklaşım ile

hesaplanmaktadır; i) Etkin kütle yaklaşımı, ii) hiperbolik band modeli. Elektronlar ve boşluklar iletkenlik ve valens bandında bulunarak uzaysal olarak ayrılmışlardır. Bu durumun bir sonucu olarak optik geçişlerin en düşük enerjisinde etkin band boşluğu genişliği artmaktadır.

i) Etkin kütle yaklaşımına göre band aralığı;

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1.8e^2}{\epsilon R} - \frac{0.12e^4}{\hbar^2 \epsilon^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right)^{-1} \dots\dots\dots (2.1)$$

şeklinde tanımlanmaktadır. Burada R ; yarıçap, m_e^* ; elektron etkin kütlesi, m_h^* ; boşluğun etkin kütlesi ve ϵ dielektrik sabittir (Brush 1986, Pesika et al. 2003).

ii) Hiperbolik band modeline göre enerji bandındaki değişimler parçacığın yarıçapının bir fonksiyonu olarak;

$$\Delta E = \left(E_g^2 + \frac{2\hbar\pi^2}{R^2} E_g \left(\frac{1}{m^*} \right) \right)^{1/2} \dots\dots\dots (2.2)$$

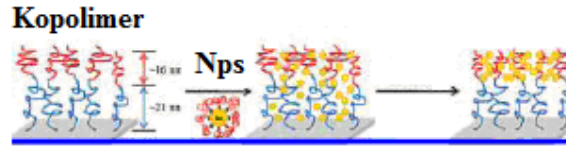
olarak verilmektedir. Burada E_g ; bulk yarıiletkenin band boşluğu, R ; yarıçap, m^* ; elektron etkin kütlesidir.

2.3 İNORGANİK ORGANİK POLİMER NANOKOMPOZİTLERİN ÖZELLİKLERİ

Polimer- inorganik nanoparçacık kompozit malzemeler farklı bileşenlerden üretildiklerinden hibrit özellikleri araştırmacıların büyük ilgi odağı olmuştur (Farmer and Patent 2001). Tekli kristal yapıları içerisinde birbirinden farklı doğaya sahip iki potansiyeli barındırmaları önemlidir (Mitzi 2001, Pomogailo 2000). Bulk veya çözelti halinde olsun hibrit yapılarda; nanoparçacıkların fiziksel özelliklerinin indirgenmesi, nanoparçacıklarla polimerlerin etkileşimi ve dağılım durumu sebebiyle kendine özgü mekanik, elektrik, optik ve termal özellikler sergilemektedir (Nicolais and Carotenuto 2005). Nanoparçacıkların bir polimer matrisi içerisine katılması mekanik zorluk, iletkenlik, dielektrik özellik, katalitik aktivite,

optik ve manyetik özellikler üzerinde önemli etkilere sahiptir. Bu özelliklerin tümü parçacıkların polimer matris içerisinde nasıl dağıldığına sıkı sıkıya bağlıdır (Chiu et al. 2005, Heilmann 2003).

Polimer zincirleri ile parçacıkların karşılıklı etkileşimi önemlidir. Çünkü polimer içerisinde parçağın düzeni, zincir içerisinde yerleşimi değiştirir. Polimer zincirleri içerisinde nanoparçacıkların bulunduğu konumlar çeşitli şekillerde olabilmektedir. Grafting yoğunluğunun artırılmasıyla parçacıklar zincir içerisinde hareket etmektedirler Şekil 2.9. Ayrıca parçacıklar hidrofilik zincirlerin kullanılması durumunda boyut değişikliğine de uğramaktadır (Oren et al. 2009, Kim 2006).



Şekil 2.9 Kopolimer zinciri içerisinde nanoparçacıkların bağlanma şekilleri (Oren et al. 2009, Kim 2006).

Amfifilik polimerler yapılarından kaynaklanan avantajlar sebebiyle büyük ilgi uyandırmaktadırlar. Hidrofobik bileşenlerinin karşılıklı ve moleküller arası etkileşimleri sebebiyle kümeler formunda olabilirler, hidrofilik bileşenleri polar ortamda veya suda çözülebilirler. Metal kolloidlerin yüzeyi ile hidrofobik bileşeninin etkileşimleri metal kolloidler için dengeleyici bir durum oluşturur (Longenberg and Mills 1994, Förster and Antonietti 1998, Allı 2006).

Gümüş ve altın nanoparçacık içeren hibrit yapılar ile kendine has özellikleri olan CdS yarıiletken nanoparçacıklar birçok alanda kullanılmaktadır. Gümüş ve altın nanoparçacık içeren hibrit yapıların antimikrobiyal etkisi (Kalaycı vd. 2010, Kumar et al. 2008), kataliz özellikleri, elektrik ve optik özellikleri üzerine yapılan çalışmaların sonuçları teknolojik uygulamalara geçirilmiştir (Lee et al. 2008, Daniel and Astruc 2004, Raveendran 2003).

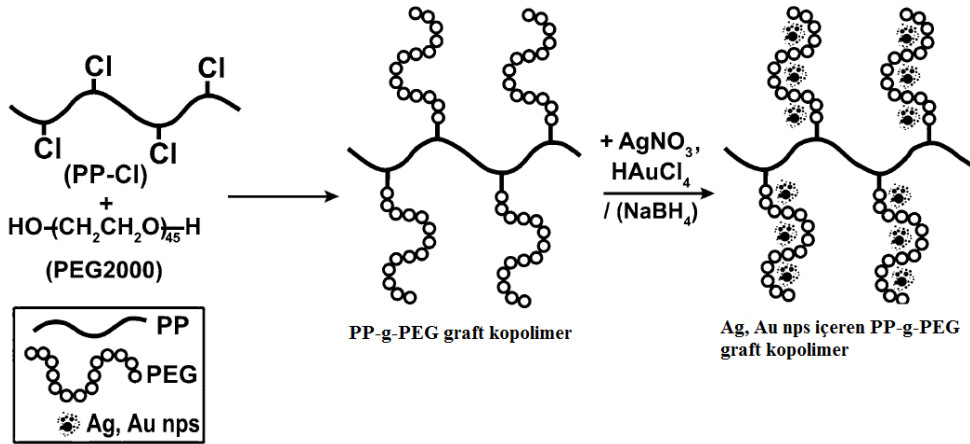
Kolloidal olarak üretilen quantum dotlar ise, organik ligandlara benzer özellik gösterirler. İnorganik nanoparçacıkların organik yüzeyleri kararlı ve dengelidir. Polimer ortamı ile karşılıklı etkileşime girebilmektedir. Organik tabakalar ile parçacık yüzeylerinin etkileşimi

fotoluminesans tepkiler vermektedir (Wang and Moffit 2004, Wei and Hou 2007, Wang et al 2002).

Hibrit nanokompozitlerin sentezlenmesinde genel olarak iki yaklaşım tanımlanabilir. Bunlar in-situ ve ex-situ yöntemleridir. İn-situ yönteminde sentezleme iki aşamada gerçekleşmektedir. İlk olarak polimer monomer çözelti de polimerize olur. Polimerizasyondan önce veya sonra metal iyonları bu polimer matrisinin içine girer. Metal iyonları kimyasal, termal, UV-ışınıyla indirgenir. Ex-situ yönteminde metal parçacıklar kimyasal olarak sentezlenir, Daha sonra monomerden polimerizasyona uğrayan polimer içerisinde nanoparçacıklar dağılır.

2.3.1 Metal Nanoparçacık İçeren Tarak Tipi PP -g-PEG Amfifilik Graft Kopolimerinin Yapısı

PP-g-PEG hidrofilik ve hidrofobik iki yapıyı içinde barındırmaktadır. Tarak tipi bir yapıya sahip olan polimer de bir ana zincir ve bu ana zincire C-H bağlarıyla bağlanmış yan zincirler vardır. Ana zincir Polipropilen klörür'den oluşurken, Polietilen glikol yan zincirler ana zincire bağlanmıştır. Oluşan polimer yapı içerisinde nanoparçacıklar PEG zincirleri arasında yerleşmiştir.



Şekil 2.10 Au, Ag nanoparçacıkları içeren PP -g- PEG hibrit yapının sentezi.

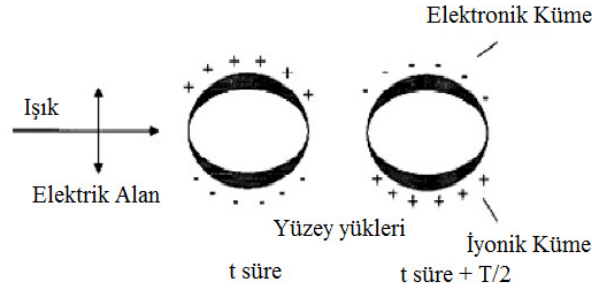
Bugüne kadar amfifilik polimerler PEG ve hidrofilik özelliklere sahip polietilen, polistren kısımlardan üretilmiştir. Bu tezde kullandığımız PP-g-PEG tarakk tipi amfifilik graft kopolimeri yeni bir tür olarak ilk kez üretilmiştir (Balcı et al. 2010). PP-g-PEG içerisine kolloidal olarak nanoparçacıkların katkısıyla oluşan hibrit yapının sentezi Şekil 2.10’ da açık bir şekilde verilmiştir (Kalaycı et al. 2010). PEG’ in dengeleyici özelliğe (Qui et al. 2001, Kingshott et al. 2003) sahip olması polimer içerisinde nanoparçacıkların PEG zincirlerinin aralarında yerleşmelerine sebep olmuştur. Bu yapı açık olarak SEM analizleri ile de tespit edilmiştir.

BÖLÜM 3

METAL NANOPARÇACIKLARIN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK İNCELENMESİ

3.1 GİRİŞ

Metal nanoparçacıklar içeren nanoyapılar, nanoyapılı metal filmler ve daha kompleks yapıların yüzey plazmonları (SPs) optiksel olarak uyarılabilmektedir (Maier and Atwater 2005). Bir metal küre üzerine gönderilen ışığın elektrik alanı kürenin iletkenlik elektronlarıyla uyarılır ve polarizasyona uğrar (Şekil 3.1).



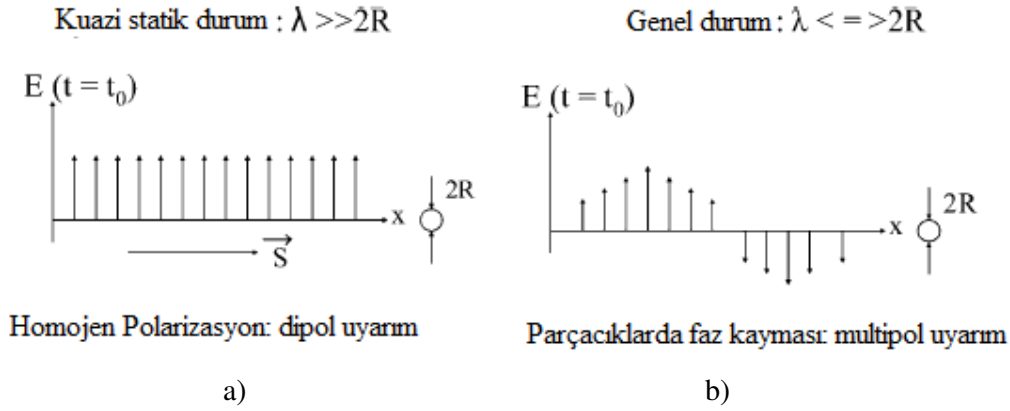
Şekil 3.1 Metal küre üzerinde elektromanyetik ışınlama ile uyarılan yüzey plazmonlarının gösterimi.

Parçacıktaki pozitif yükler durağan iken, negatif yükler (iletkenlik elektronları) dış alanın etkisiyle hareket ederler. Bunun sonucu olarak bir elektrik alan altında kalan parçacığın üzerinde negatif yükten pozitif yüke doğru sürekli bir değişim gözlenir ve parçacık sınırlarında net yük sürekli farklılaşır. Bu bir zaman periyodunda incelenirse, “yüzey plazmon titreşimi” gerçekleşir. Yüzey plazmon rezonansı iletkenlik bandındaki tüm serbest elektronların ortaklaşa uyarımlarıdır (Zhang and Noguez 2008, Montgomery et al. 2008). Elektronların kollektif salınımları yüzey üzerinde gözlenen plazmon uyarımlarından ise dipol parçacık plazmon rezonansı olarak adlandırılmaktadır. Çok küçük kümelere, yüzey ve bulk plazmonları çiftlenimlidir ve parçacıkların her yerinde yük yoğunluğu değişmektedir. Yüzey plazmon rezonansının gözlenmesinde bir metalin polarizasyon sınır şartları, yüzeye bağlı

olarak değişebilmektedir bu durumun sonucu olarak optik frekanslarda kaymalar gözlenebilmektedir (Ghosh and Pal 2007).

3.1.1 Mie Teorisinin Yaklaşımları

Mie teorisinde, bir ortam içerisinde bulunan parçacıklar için ortam ve parçacık ikilisi homojen ve bulk optiksel dielektrik fonksiyonu tanımlanabilen sistemler olarak kabul edilmiştir (Horvath 2009, Mischchenko 2009). Bir R yarıçaplı metal parçacığın dipol plazmon rezonansı ile dielektrik fonksiyonu arasındaki ilişkiyi ışığın dalgaboyundan çok çok küçük ($2R \ll \lambda$) olan parçacığın ışıkla etkileşimden yola çıkarak açıklayabiliriz. Bu durum, elektrostatikte kuazi statik yaklaşım olarak kabul edilmektedir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 Kümelerin ışık ile etkileşimleri, a) kuazi statik yaklaşım b) genel yaklaşım (Ghosh and Pol 2007).

3.1.2 Küresel Metal Nanoparçacığın Elektrik Alana Kuazi Statik Tepkisi

Metal nanoparçacık üzerine gelen ışığın elektromanyetik dalga vektörü E_0 olmak üzere, parçacık içerisindeki elektrik alan E_i ,

$$\vec{E}_i = E_0 \frac{3\epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \quad (3.1)$$

şeklinde tanımlanır. Burada ϵ_m ortamın dielektrik sabitidir. Bu elektrik alan bağıntısına elektrostatik' in temel denklemlerinden Laplace denkleminin çözümlenmesinden ulaşılmaktadır. Laplace denklemi $\nabla^2 \varphi = 0$ formuna sahiptir. Burada φ ; elektriksel potansiyeldir. Elektriksel potansiyel ve elektrik alan vektörü E_0 arasındaki ilişki sınır

şartlarının uygulanmasıyla $\vec{E}_0 = -\nabla\phi$ olarak yazılır. (Sınır şartları; i) ϕ ; küre yüzeyinde süreklidir. ii) $D = \epsilon_m \vec{E}_0$ şeklinde D, elektriksel yer değiştime olmak üzere normal bileşeni süreklidir.)

Bir küresel metal nanoparçacık yüzeyi üzerine elektromanyetik alanın etkisi parçacık serbest iletkenlik elektronlarının yüklerinin polarizasyonuna sebep olur. Bir kürenin statik polarizasyonu α , Laplace denkleminde sınır şartlarının uygulanmasıyla,

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_m}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_m} \quad (3.2)$$

olarak verilmektedir. Burada $\epsilon(\omega)$; kürenin, $\epsilon_m(\omega)$ dış ortamın dielektrik sabitidir. Parçacıkların dielektrik sabiti $\epsilon(\omega)$ gerçek ve kompleks olarak iki kısımdan

$$\epsilon = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) = (n + i\kappa)^2$$

oluşmaktadır. Burada n; ışığın kırılma indisi ve κ ; ışığın absorbnansı ile ilgilidir. ϵ_m genellikle pozitifdir ve rezonans frekansını bulamayı sağlar. $\text{Re}[\epsilon_m(\omega)] = -2\epsilon_m$ durumunda lokalize yüzey plazmon rezonansları maksimum olmaktadır (Ghosh and Pal 2006, Mulvaney 1996).

3.2 MAXWELL DENKLEMLERİ VE ELEKTROMANYETİK DALGA GİRİŞİMİ

Metallerin elektromanyetik alanla etkileşimi Maxwell denklemlerine dayanır. Maxwell'in makroskopik elektromanyetizma başlangıç noktası (Jackson 1999'dan Maier 2007).

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho_{ext} \quad (3.2a)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (3.2b)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (3.2c)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \vec{J}_{ext} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (3.2d)$$

şeklindedir. Bu denklemler **D**; dielektrik yerdeğiştirme, **E**; elektrik alan, **H**; magnetik alan ve **B**; magnetik akı yoğunluğu ile ρ_{ext} ; dış yük ve $\vec{J}_{ext}$ akım yoğunluğuna bağlıdır. Bu dört makroskopik alan **P**; polarizasyon ve **M**; Magnetizasyon ,

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (3.3a)$$

$$\mathbf{H} = \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B} - \mathbf{M} \quad (3.3b)$$

(3.3a) ve (3.2a) denklemleri ile ilişkilendirilir. Burada ϵ_0 , μ_0 boş uzayın elektriksel duygunluğu ve magnetik duygunluğu olarak adlandırılır. **P**; malzeme içerisinde elektrik alan ile mikroskopik dipollerin etkileşimiyle oluşan birim hacim başına elektrik dipol momenttir. İçerideki yük yoğunluğu $\nabla \cdot \mathbf{P} = -\rho$ ve yük korunumu $\nabla \cdot \mathbf{J} = -\frac{\partial \rho}{\partial t}$ bağıntıları arasında ilişkilendirme yapılırsa akım yoğunluğu,

$$\mathbf{J} = \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} \quad (3.4)$$

şeklinde yazılır. Makroskopik alanda tüm polarizasyon etkilerini içermesi sebebiyle bu bağıntı çok önemlidir ve büyük bir avantaj sağlar. Buradan yola çıkarak, dışarıdaki $(\rho_{ext}, \vec{J}_{ext})$ ve içerideki $(\rho, \vec{J})$ yük ve akım yoğunlukları olmak üzere toplam $\rho_{tot} = \rho_{ext} + \rho$ ve $\vec{J} = \vec{J}_{ext} + \vec{J}$ şeklinde yazılırsa içeride (Maier 2007), dışarıda tüm etkilere bağlı olarak elektrik alan için (3.3a) denklemi ile (3.3b) denklemini birleştirerek ,

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{\rho_{tot}}{\epsilon_0} \quad (3.5)$$

bağıntısına ulaşılır. Lineer, isotropik ve magnetik olmayan bir ortam için;

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon \mathbf{E} \quad (3.6a)$$

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mu \mathbf{H} \quad (3.6b)$$

şeklinde yazılabilir. Burada ε ; dielektrik sabiti veya bağıl geçirgenlik, $\mu=1$ magnetik olmayan ortamın görel permabilitisedir. $\mathbf{D}$ ve $\mathbf{E}$ arasındaki lineer ilişki dielektrik duygunluğu kullanarak $\mathbf{P}$ ve $\mathbf{E}$ arasında da

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi \mathbf{E} \quad (3.7)$$

şeklinde yazabiliriz. (3.3a) ve (3.7) denklemleri (3.6a)' da yazılırsa $\varepsilon = 1 + \chi$ olark ifade edilir. Son önemli lineer ilişki de akım yoğunluğu $\mathbf{J}$ ve $\mathbf{E}$ elektrik alan arasında σ iletkenlik katsayısı olmak üzere,

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (3.8)$$

olarak yazılabilir.

Metallerin optiksel tepkileri frekansa (dalga vektörüne) açık bir şekilde bağlıdır. Uzay ve zamanda yerel olmayan ilişki,

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \varepsilon_0 \int dt' d\vec{r}' \varepsilon(\vec{r} - \vec{r}', t - t') E(\vec{r}', t') \quad (3.9a)$$

$$\vec{J}(\vec{r}, t) = \int dt' d\vec{r}' \sigma(\vec{r} - \vec{r}', t - t') E(\vec{r}', t') \quad (3.9b)$$

olmaktadır. (3.9) denklemlerinden sırasıyla $\varepsilon_0 \varepsilon$ ve σ etki tepki ilişkilerini tanımlar. (3.9a) ve (3.9b) denklemlerine $\int dt d\vec{r} e^{i(\vec{K} \cdot \vec{r} - \omega t)}$ ile Fourier dönüşümü uygulanırsa vektörü $\mathbf{K}$ ve açısal frekans ω düzlem dalga bileşenleri cinsinden (Maier 2007),

$$\vec{D}(\vec{K}, \omega) = \varepsilon_0 \varepsilon(\vec{K}, \omega) \vec{E}(\vec{K}, \omega) \quad (3.10)$$

$$\vec{J}(\vec{K}, \omega) = \sigma(\vec{K}, \omega) \vec{E}(\vec{K}, \omega) \quad (3.11)$$

lineer ilişkisi yazılır. (3.3a), (3.7) ve (3.10), (3.11) denklemlerinde Fourier etkisini $\frac{\partial}{\partial t} \rightarrow -i\omega$ şeklinde sınırlandırarak dielektrik fonksiyonu ve iletkenlik arasındaki ilişkiyi

$$\varepsilon(\vec{K}, \omega) = 1 + \frac{i\sigma(\vec{K}, \omega)}{\varepsilon_0 \omega} \quad (3.12)$$

bağıntısı ile gösterilebilir. Metal nanoparçacıkların boyutları sebebiyle ultraviyole bölgesinde çalışılacağından dielektrik tepki fonksiyonunda $\varepsilon(\vec{K} = 0, \omega) = \varepsilon(\omega)$ limitini kullanabiliriz (Maier 2007).

3.2.1 Serbest Elektron Gazının Dielektrik Fonksiyonu

Geniş frekans aralığında metallerin optik özellikleri *plasma modeli* ile açıklanır. Plasma modelinde n sayıda hareketli serbest elektron gazına karşılık sabit arka planda pozitif iyon çekirdeğinden bahsedilir. Alkali metaller için, bu aralık ultraviyoleye çıkarken soylu metaller için görünür bölge frekans aralığından bahsedilir. Plasmon modelinde örgü potansiyeli ve elektron-elektron etkileşimleri hesaba katılmaz sadece band yapısındaki her bir elektronun optiksel etkin kütlesi m hesaba katılır. Elektromanyetik alana tepki olarak titreşen elektronların birbirleriyle çarpışmaları sonucu uygulanan elektromanyetik alana karşılık elektronlar titreşir ve çarpışma frekansı $\gamma = 1/\tau$ oranında hareketleri sönmeye uğrar. τ ; serbest elektron gazının gevşeme zamanı olarak adlandırılır oda sıcaklığında 10^{-14} s seviyelerindedir ki $\gamma=100$ THz seviyesine karşılık gelir (Maier 2007).

Plasma denizi içereisindeki bir elektron için hareket denklemi dış elektrik alana bağlı olarak,

$$m \ddot{\vec{x}} + m\gamma \dot{\vec{x}} = -e\vec{E} \quad (3.14)$$

sürücü alan eğer $\vec{E}(t) = (\vec{E}_0 e^{-i\omega t})$ şeklinde harmonik zamana bağlı ise, (3.17) denkleminin özel çözümlemesi elektron titreşimini $\vec{x}(t) = \vec{x}_0 e^{-i\omega t}$ şeklinde tanımlanır. Burada kompleks genlik x_0 sürücü alanı ile tepki arasındaki faz kaymasını katar.

$$\vec{x}(t) = \frac{e}{m(\omega^2 + i\gamma\omega)} \vec{E}(t) \quad (3.15)$$

Makroskopik polarizasyon $\vec{P} = ne\vec{x}$ 'e yerdeğiştiren elektronların katkısı

$$\vec{P} = -\frac{ne^2}{m(\omega^2 + i\gamma\omega)} \vec{E} \quad (3.16)$$

şeklinde verilir. (3.3a) denklemi (3.16) denklemi içerisinde yerleştirilirse

$$\vec{D} = \epsilon_0 \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}\right) \vec{E} \quad (3.17)$$

bağıntısına ulaşılrki burada $\omega_p^2 = \frac{ne^2}{\epsilon_0 m}$ serbest elektron gazının plazma frekansı olmak üzere serbest elektron gazının dielektrik fonksiyonu,

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (3.18)$$

olarak yazılır. Kompleks dielektrik fonksiyonu $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ şeklinde reel ve imajiner iki kısımdan oluşmaktadır ki, bunlar

$$\epsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (3.19)$$

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{\omega_p^2 \tau^2}{\omega(1 + \omega^2 \tau^2)} \quad (3.20)$$

$\gamma = 1/\tau$ kullanılarak bağıntıları ile gösterilir. $\omega < \omega_p$ frekansı limitinde metaller kendi karaktersitiklerini gösterirken ω_p 'ye yakın büyük frekans değerlerinde $\omega\tau \gg 1$ olur ve sönüm ihmal edilir. Bu durumda sönümsüz serbest elektron gazının dielektrik fonksiyonu reel kısma bağlı olarak

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (3.21)$$

şeklinde yazılır (Maier 2007).

3.2.2 Alt Dalgaboyunda Metal Nanoparçacıkların Normal Modları

d boyutunda parçacıkların elektromanyetik alanla etkileşimi basit kendini çevreleyen ortamdaki parçacığın boyutunun $d \ll \lambda$ olması şartı ile kuazi statistik yaklaşım ile hesaplanır.

Homojen, izotropik, merkezde yerleşmiş a yarıçaplı bir küre için statik elektrik alan

$$\vec{E} = E_o \hat{z} \quad (3.22)$$

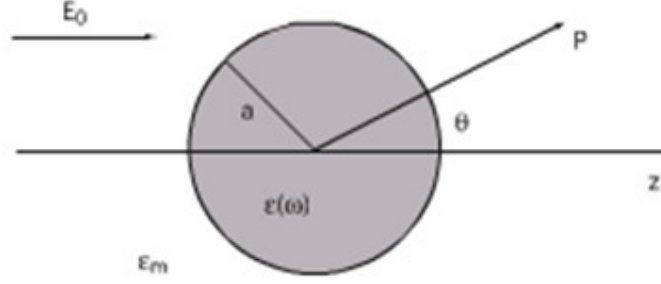
ile tanımlanır. Çevreleyen ortam, izotropik, dielektrik sabiti ε_m ile absorbe olmayan ve alan çizgileri z yönünde ve küreden etkin mesafededir. Kürenin dielektrik fonksiyonu $\varepsilon(\omega)$ ile tanımlansın. Elektrostatik yaklaşımda $\nabla^2 \Phi = 0$ Laplace denkleminin potansiyel için problemin azimutal çözümünün genel formu

$$\Phi(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} [A_l r^l + B_l r^{-(l+1)}] P_l(\cos \theta) \quad (3.23)$$

şeklindedir. Burada $P_l(\cos \theta)$; l . Dereceden Legendre polinomları ve θ ; z-ekseninde P. noktasında $\mathbf{r}$ vektörü arasında kalan açıdır. Kürenin içindeki ve dışındaki potansiyeller için

$$\Phi_{in}(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} A_l r^l P_l(\cos \theta) \quad (3.24)$$

$$\Phi_{out}(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} [B_l r^l + C_l r^{-(l+1)}] P_l(\cos \theta) \quad (3.25)$$



Şekil 3.3 Bir elektrostatik alan içerisinde bulunan homojen küre (Maier 2007).

olarak yazılır. A_l, B_l ve C_l katsayıları $r \rightarrow \infty$ ve küre yüzeyinde $r = a$ sınır şartlarından tanımlanır (Maier 2007). Elektrik alanın açısal bileşenleri

$$-\frac{1}{a} \frac{\partial \Phi_{in}}{\partial \theta} \Big|_{r=a} = -\frac{1}{a} \frac{\partial \Phi_{out}}{\partial \theta} \Big|_{r=a} \quad (3.26)$$

ve yerdeğiştirme alanının normal bileşenleri

$$-\epsilon_0 \epsilon \frac{\partial \Phi_{in}}{\partial r} \Big|_{r=a} = -\epsilon_0 \epsilon_m \frac{\partial \Phi_{out}}{\partial r} \Big|_{r=a} \quad (3.27)$$

şeklinde yazılır. $l \neq 1$ için $A_l = C_l = 0$ sınır şartı uygulanır ve katsayılar hesaplanırsa potansiyel denklemi (Jackson 1999),

$$\Phi_{in} = -\frac{3\epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} E_0 r \cos \theta \quad (3.28)$$

$$\Phi_{out} = -E_0 r \cos \theta + \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + \epsilon_m} E_0 a^3 \frac{\cos \theta}{r^2} \quad (3.29)$$

(3.29) denklemi fiziksel olarak önemlidir çünkü, uygulanan alan ile parçacık merkezinde dipol bölgenin süperpozisyonunu tanımlar. (3.29) denklemini dipol moment $\mathbf{p}$ cinsinden yazılırsa,

$$\vec{p} = 4\pi\epsilon_0\epsilon_m a^3 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \vec{E}_0 \quad (3.34)$$

$\mathbf{p} = \epsilon_0\epsilon_m\alpha\vec{E}_0$ şeklinde tanımlarsak denklem (3.34)

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \quad (3.35)$$

olarak yazılır ki alt dalga boyu büyüklüğüne sahip bir kürenin elektrostatikte polarizasyon bağıntısı olarak verilmektedir. Burada $\epsilon(\omega)$; kürenin, $\epsilon(\omega)$ dış ortamın dielektrik sabitidir. Parçacıkların dielektrik sabiti $\epsilon(\omega)$ gerçek ve kompleks olarak iki kısımdan

$$\epsilon = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) = (n + i\kappa)^2$$

oluşmaktadır. Burada n ; ışığın kırılma indisi ve κ ; ışığın absorbanansı ile ilgilidir. ϵ_m genellikle pozitifdir ve rezonans frekansını bulamayı sağlar. $\text{Re}[\epsilon(\omega)] = -2\epsilon_m$ durumunda lokalize yüzey plazmon rezonansları maksimum olmaktadır (Maier 2007).

BÖLÜM 4

İNORGANİK ORGANİK POLİMER HİBRİT YAPININ KİMYASAL SENTEZİ

4.1 NANOKOMPOZİT SENTEZİNDE KULLANILAN MADDELER

1-Klorlanmış Polipropilen: ALDRICH firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

2-Polietilen glikol metil eteri (mPEG): 2000 moleül ağırlıklı polietilen glikol metil eteri kullanılmıştır. ALDRICH firmasından alınmıştır ve alındığı gibi kullanılmıştır.

3-Polietilen Glikol (PEG): 2000 moleül ağırlıklı PEG kullanılmıştır. ALDRICH firmasından alınmıştır.

4-Tetrahidrofuran (THF): Destilleme işleminde orta fraksiyonu ayrılıp kullanılmıştır. ALDRICH firmasından alınmıştır.

5-Kloroform (CHCl_3): Destilleme işleminde orta fraksiyonu ayrılıp kullanılmıştır. ALDRICH firmasından alınmıştır.

6-Petrol Eteri: ALDRICH firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

7-Methanol (MeOH): Çöktürme işleminde kullanılmıştır. FLUKA firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

8-Hidroklorikasit (HCl): ALDRICH firmasından alınmıştır. %5 lik çözelti hazırlanıp kullanılmıştır.

9-Sodyum Hidrür (NaH): ALDRICH firmasından %60 lık yağ karışımı şeklinde alınmış olup ırmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

10- Sodyum Hidroksit (NaOH): MERCK firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

9-Sodyum Metali (Na): MERCK firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

10-Kadmiyum klorür (CdCl₂): ALDRICH firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

11-Kobalt Sülfat (CoSO₄): ALDRICH firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

12-Bakır Sülfat (CuSO₄): ALDRICH firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

13-Nikel Klorür (NiCl₂): ALDRICH firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

14-Tetrakloroauric Acid (HauCl₄): ALDRICH firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

15-Gümüş Nitrat (AgNO₃): ALDRICH firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

16-Sodyum Bor Hidrür (NaBH₄): ALDRICH firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

17-Sodyum Silikat (NaSiO₃): ALDRICH firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

18-Titanyum (IV) isoproksit ($C_{12}H_{28}O_4Ti$): ALDRICH firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

19-Antimon trisülfür (Sb_2S_3): ALDRICH firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

20-Arsenik trisülfür (As_2S_3): ALDRICH firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

21-Amonyak (NH_3): ALDRICH firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

22-Nitrik Asit (HNO_3):ALDRICH firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

23-Amonyum Molibdat ($(NH_4)_2MoO_4$): ALDRICH firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

24-Magnezyum Sülfat ($MgSO_4$): ALDRICH firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

25-Çinko Sülfat ($ZnSO_4$): ALDRICH firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

26-Potasyum Fosfat (K_3PO_4): ALDRICH firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

4.2 NANOKOMPOZİT KARAKTERİZASYONUNDA KULLANILAN CİHAZLAR

Bu çalışmada elde edilen maddelerin karakterizasyonları TUBİTAK Ankara Test Analiz Laboratuvarı, TUBİTAK Marmara Araştırma Merkezi, Bilkent Üniversitesi UNAM Araştırma Merkezi, Ortadoğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı ve Üniversitemiz Kimya bölümünde bulunan cihazlarla yapılmıştır. Ölçümlerin yapıldığı bu cihazlar aşağıda belirtilmiştir.

4.2.1 UV/ Görünür Bölge Spektrometre

UV-Görünür bölge spektrum ölçümleri Bilkent Üniversitesi Nanoteknoloji Araştırma Merkezi UNAM’ da bulunan Cary 100 model UV-Visible Spektrometre cihazı oda sıcaklığında incelenmiştir.

4.2.2 Floresans Spektrometre

Floresans Emisyon Spektrum ölçümleri Bilkent Üniversitesi Nanoteknoloji Araştırma Merkezi UNAM’ da bulunan Cary Eclipse model Floresans Spektrometre cihazı ile oda sıcaklığında incelenmiştir.

4.2.3 Taramalı Elektron Mikroskop (SEM)

Taramalı elektron mikroskop görüntüleri TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezinde bulunan JEOL marka JXA-6335 FS model taramalı elektron mikroskopu ile alınmıştır. Numuneler sıvı nitrojen ile kırılmış, paladyum veya altın ile kaplanarak 15 kV’ ta ölçüm yapılmıştır. Elementel analizler için yarı kuantitatif Inca marka X ışını spektroskopisi kullanılmıştır.

4.2.4 Yüksek Çözünürlü Geçirimli Elektron Mikroskop (TEM)

Yüksek çözünürlüklü geçirimli electron mikroskopi ölçümleri JEOL marka JEM-2100 HRTEM model mikroskop ile 200 kV (LaB₆ filaman)’ ta ve Elementel analizler (EDS) Qxford Enstruman marka 6498 model EDS sistemi ile alınmıştır. Görüntüler Gatan marka 694 model yavaş taramalı CCD kamera ile kaydedilmiştir. Numune çözeltileri karbon film üzerine bakır kaplanmış TEM gridlerine çok az damlatılmıştır.

4.2.5 XRD

XRD ölçümleri ODTÜ Merkezi Laboratuvar'da bulunan Rigaku Ultima IV marka X-Işını Difraktometresi cihazı ile yapılmıştır. Ölçümler 2 θ aralığında grazing 2 olacak şekilde yapılmıştır.

4.3 DENEYLERİN YAPILIŞI

4.3.1 GC-6 PPEG2000 Amfifilik Graft Kopolimerinin Sentezi

4.5 g (30 mmol) klorlanmış polipropilen 40 ml THF içinde oda sıcaklığında çözüldükten sonra 1 dk kadar argon gazından geçirildi. 0.6 mg (25 mmol) NaH çözünmüş olduğu yağından alınması için öncelikle THF ile iki defa yıkandıktan sonra üzerine 4.5 g (2.25 mmol) PEG2000 40 mL THF içinde oda sıcaklığında çözüldükten sonra ilave edildi. Oda sıcaklığında iki saat kadar karıştırılan çözelti daha önceden çözünmüş olan klorlanmış polipropilen üzerine ilave edilerek gece boyunca karıştırıldı. Ertesi gün çöktürme işlemi için 200 mL su içine %1'lik HCl asit çözeltisinden ilave edilerek çöktürme çözeltisi hazırlandı. Gece boyunca karışan çözelti çöktürme çözeltisinde çöktürüldü. Elde edilen polimer tekrar kloroformda çözüldü ve üzerine metanol ilave edilerek tekrar çöktürüldü. Bu şekilde saflaştırılan polimer bir gün etüvde kurutulduktan sonra tartıldı (Ataman 2010).

4.3.2 YSP-1 Amfifilik Graft Kopolimerin Sentezi

10.0 g (68.02 mmol) klorlanmış polipropilen ve 4.0 g (2 mmol) polietilen glikol ayrı ayrı THF' de çözüldü. Başlatıcı olarak kullanılan NaOH'ten 5 g alınarak 2 ml saf suda çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan NaOH çözeltisi tamamen çözünen polietilen glikol içine ilave edildi. Polipropilen klorüre polietilen glikolün karıştırılması işlemi tuzlu buz banyosunda gerçekleştirildi. Daha sonra oda koşullarında bir hafta karıştırılarak bekletildi. Bu süre sonunda derişik HCl asit çözeltisi ile asidik bir ortama dönüştürüldü ve bu karışım ayırma hunisine konulup saf suyla birkaç defa yıkama işlemi yapıldı. THF çözücüsünden ayrılan karışım kuruması için bırakıldı. Kuruyan polimer vakumlu etüve konularak sabit tartıma getirildi (Balcı 2009).

4.3.3 YSP-2 Amfifilik Graft Kopolimerin Sentezi

10.0 g (68.02 mmol) polipropilen klorür ve 10.0 g (5 mmol) polietilen glikol ayrı ayrı THF'de çözüldü. Başlatıcı olarak kullanılan NaOH'ten 5.0 g alınarak 2 ml saf suda çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan NaOH çözeltisi tamamen çözünen polietilen glikol içine ilave edildi. Polipropilen klorüre polietilen glikolün karıştırılması işlemi tuzlu buz banyosunda

gerçekleştirildi. Daha sonra oda koşullarında bir hafta karıştırılarak bekletildi. Bu süre sonunda derişik HCl asit çözeltisi ile asidik bir ortama dönüştürüldü ve bu karışım ayırma hunisine konulup saf suyla birkaç defa yıkama işlemi yapıldı. THF çözücüsünden ayrılan karışım kuruması için bırakıldı. Kuruyan polimer vakumlu etüve konularak sabit tartıma getirildi (Balcı 2009).

4.3.4 YSP-3 Amfifilik Graft Kopolimerin Sentezi

10.0 g (68.02 mmol) polipropilen klorür ve 20.0 g (10 mmol) polietilen glikol ayrı ayrı THF içerisinde çözüldü. Başlatıcı olarak kullanılan NaOH'ten 5.0 g alınarak 2 ml saf suda çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan NaOH çözeltisi tamamen çözünen polietilen glikol içine ilave edildi. Polipropilen klorüre polietilen glikolün karıştırılması işlemi tuzlu buz banyosunda gerçekleştirildi. Daha sonra oda koşullarında bir hafta karıştırılarak bekletildi. Bu süre sonunda derişik HCl asit çözeltisi ile asidik bir ortama dönüştürüldü ve bu karışım ayırma hunisine konulup saf suyla birkaç defa yıkama işlemi yapıldı. THF çözücüsünden ayrılan karışım kuruması için bırakıldı. Kuruyan polimer vakumlu etüve konularak sabit tartıma getirildi (Balcı 2009).

4.3.5 Farklı Molekül Ağırlıklarına Sahip Tarak Tipi Polipropilen-g-Polietilen Glikol Amfifilik Graft Kopolimerinin Sentezi

2000 molekül ağırlıklı tarak tipi polipropilen-g-polietilen glikol amfifilik graft kopolimerinin sentezi aşamasında yapılan işlemler 200, 400, 2000, 8000 molekül ağırlıklı ağırlıklı tarak tipi polipropilen-g-polietilen glikol amfifilik graft kopolimerlerinin sentezlenmesi 4.4.1' deki adımlar takip edilerek gerçekleştirilmiştir.

4.3.6 Amfifilik Graft Kopolimerlerin Saflaştırılması

Polimerizasyon karışımında saf graft kopolimer yanında ilgili safsızlıklarda bulunabilir. Saf graft kopolimerler fraksiyonlu çöktürme yöntemi ile ilgili safsızlıklardan ayrılabilir. Fraksiyonlu çöktürme; polimer örneklerini uygun bir çözücüde çözüp, uygun bir çöktürücüde çöktürme yöntemidir. Bu amaçla, polimer belirli bir hacimdeki kloroformda çözüldü ve metanol bu çözeltiye damla damla ve karıştırılarak polimer çökene kadar eklendi(Balcı 2009).

4.4 ORGANİK- İNORGANİK NANOKOMPOZİT YAPININ SENTEZİ

4.4.1 PP-g-PEG (Mn:2000) içerisine altın ve gümüş nanoparçacık yerleştirilmesi

- i. 0.1M AgNO_3 , 0.1M HAuCl_4 inorganik metal tuzları 0.1M NaBH_4 ile indirgenerek sulu çözeltileri hazırlandı
- ii. 0.2g PP-g-PEG graft kopolimeri 20 mL THF’ de çözüldü.
- iii. Hazırlanan polimer çözeltisine 0.01 mL AgNO_3 ve 0.01 mL HAuCl_4 sulu çözeltileri ilave edilerek 10 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu karışıma 0.01 mL NaBH_4 ilave edilerek koloidal çözeltiler elde edildi (0.01-0.1 mL arasında değişen oranlarda metal tuz çözeltileri içeren hibrit polimerler hazırlanmıştır).

4.4.2 NaH kullanılarak sentezlenen GC-6 kodlu PP-g-PEG içerisine altın ve gümüş nanoparçacık yerleştirilmesi

- i. Herbir deney için daha önceden sentezlenen 100 mg GC-6 (PP-g-PEG) amfifilik polimer THF’de çözüldü
- ii. 17 mg HAuCl_4 tartılıp üzerine 10 mL THF çözeltisi ilave edilerek 5 mM’ lık HAuCl_4 çözeltisi hazırlandı.
- iii. 23 mg NaBH_4 üzerine 10 mL metanol ilave edilerek 50 mM’lik NaBH_4 çözeltisi hazırlandı.
- iv. 11 mg AgNO_3 tartılıp üzerine 10 mL H_2O ilave edilerek 10 mM’lik AgNO_3 çözeltisi hazırlandı.
- v. Hazırlanan polimer çözeltileri içerisine Çizelge 4.1’ de belirlenen tuz çözeltilerinden ilave edildi.

Yarım saat karıştırıldıktan sonra deney numarasında belirtilen miktarlara uygun olarak indirgen NaBH_4 çözeltisinden ilave edildi. Çözücü uçuruldu. Oluşan kompozit film metanolle yıkandı ve kurutuldu.

Çizelge 4.1 Örnek kodlarına göre PP-g-PEG' ün içerisine altın, gümüş, titanyum nanoparçacık ekleme miktarları.

Örnek #	HAuCl ₄ 5mM(mL)	AgNO ₃ 10mM (mL)	NaBH ₄ 50 mM(mL)	NaSiO ₃ (mL)	Titanat (Sıvı)(g)
21	0.12	-	0.18	-	-
22	0.04	-	0.08	-	-
23	0.24	-	0.36	-	-
24	-	0.08	0.12	-	-
25	-	0.04	0.08	-	-
26	-	-	-	-	0.04
27	-	-	-	0.04	-

4.4.3 NaH kullanılarak sentezlenen GC-6 kodlu PP-g-PEG içerisine değişik tuz nanoparçacıkları içeren hibrit polimer kompozit yapının hazırlanması

- Herbir deney için daha önceden sentezlenen 100 mg GC-6 (PP-g-PEG) amfifilik polimer THF'de çözüldü.
- Hazırlanan polimer çözeltileri içerisine Çizelge 4.2' de belirtilen tuz çözeltileri 8 mg/ 0.3 mL H₂O çözeltisi halinde ilave edildi.

Çizelge 4.2 Örnek kodlarına göre PP-g-PEG' ün içerisine ilave edilen farklı inorganik tuzların listesi.

Örnek #	Tuz	Örnek #	Tuz	Örnek #	Tuz
29	CdCl ₂	35	CoS	52	MgSO ₄ **
30	CoSO ₄	36	CuS	53	Cd(CH ₃ COO) ₂
31	CuSO ₄	37	NiS	54	ZnSO ₄ ***
32	NiCl ₂ *	38	CdS	55	(NH) ₄ MoO ₄ ****
33	CdCl ₂	39	Sb ₂ O ₃		
34	NiCl ₂	40	As ₂ O ₃		

(* 8 mg Dimetil gloksin ilave edildi,** 0.04 mL derişik NH₃ çözeltisi ve 8-hidroksikinolin ilave edildi. *** 4 mg Ditizon ilave edildi.**** 0.04 mL derişik HNO₃ ve K₃PO₄ ilave edildi.)

4.4.4 NaH kullanılarak sentezlenen GC-6 kodlu PP-g-PEG içerisinde değişik inorganik nanoparçacıkları içeren hibrit polimer kompozit yapının hazırlanması

Herbir deney için daha önceden sentezlenen 100 mg GC-6 (PP-g-PEG) amfifilik polimeri THF’de çözüldü. Hazırlanan polimer çözeltileri içerisinde Çizelge 4.3’ te verilen inorganik kısımlar,

- i. 8mg/10 mL THF’de $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ve 10mg/10 mL THF’de hazırlanan ZnSO_4 ilave edildi.
 - ii. 61 numaralı örnek ile 7 mg/ 0.04 mL H_2O çözeltisindeki Na_2S ilave edilerek CdS.ZnS elde edildi.
 - iii. 7 mg MnCl_2 ilave edildi.
 - iv. 63 numaralı örnek ile 7 mg Na_2S ilave edilerek MnS elde edildi.
 - v. 7 mg, 0.3 mL H_2O çözeltisindeki As_2O_3 üzerine 0.3 mL H_2O ’lık HCl ve Na_2S ilave edilerek As_2S_3 elde edildi.
 - vi. Sb_2O_3 üzerine 4 damla derişik HCl ilave edilerek Sb_2S_3 elde edildi.
 - vii. FeCl_3
 - viii. 67 numaralı örnek üzerine 7 mg KSCN ve H_2O ilave edilerek $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ elde edildi.
 - ix. CoCl_2 üzerine 7 mg KSCN ve H_2O ilave edilerek $\text{Co}(\text{SCN})_2$ elde edildi.
 - x. CoCl_2 ilave edilmiştir.
- şeklinde ilave edilerek elde edilmiştir.

Çizelge 4.3 Örnek kodlarına göre PP-g-PEG’ ün içerisinde ilave edilen farklı inorganik tuzların listesi

Örnek #	Tuz	Örnek #	Tuz	Örnek #	Tuz
61	$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{ZnSO}_4^{\text{i}}$	65	$\text{As}_2\text{O}_3^{\text{v}}$	69	$\text{CoCl}_2^{\text{ix}}$
62	61 numaralı örnek ⁱⁱ	66	$\text{Sb}_2\text{O}_3^{\text{vi}}$	70	CoCl_2^{x}
63	$\text{MnCl}_2^{\text{iii}}$	67	$\text{FeCl}_3^{\text{vii}}$		
64	63 numaralı örnek ^{iv}	68	67 numaralı örnek ^{viii}		

4.4.5 PP-g-PEG (Mn:200, 400, 2000, 8000,) içerisinde altın nanoparçacıkları içeren hibrit polimer kompozit yapının hazırlanması

Farklı molekül ağırlıklarına sahip altın nanoparçacık içeren hibrit yapının oluşturulmasında 4.4.1’de yapılan sentezleme işlemleri tekrarlanmıştır.

4.4.6 PP-g-PEG (Mn: 2000) içerisinde SiO₂ nanoparçacıkları içeren hibrit polimer kompozit yapının hazırlanması

Deney için daha önceden sentezlenen 20 mg PP-g-PEG amfifilik polimeri 20 mL THF’ de çözülmüştür.

Çizelge 4.4 PP-g-PEG (Mn: 2000) içerisinde SiO₂ nanoparçacıkları içeren hibrit polimer kompozit yapının hazırlanması.

Örnek #	Na ₂ SiO ₃ (mmol)	HAuCl ₄ (mmol)	NaBH ₄ (mmol)
S1	0.032	0.016	0.016

Hazırlanan polimer çözeltisi içerisine Çizelge 4.4’de verilen miktarlarda ilaveler yapılarak hibrit yapı elde edilmiştir.

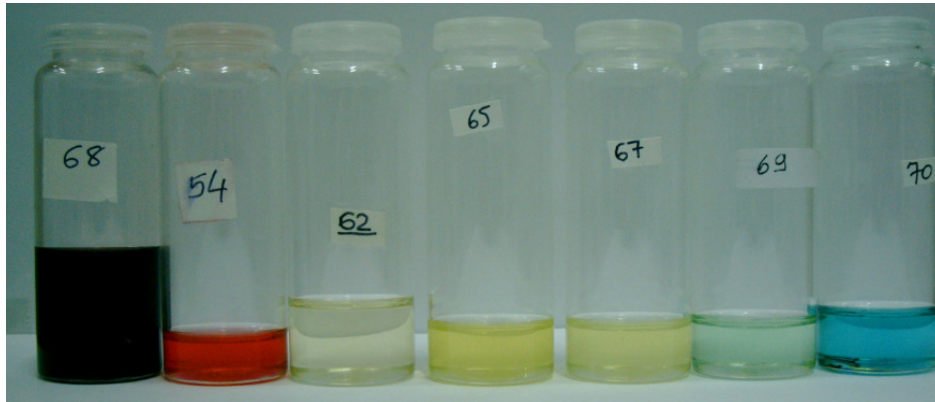
BÖLÜM 5

NANOPARÇACIK İÇEREN POLİMER HİBRİT YAPININ ANALİZLERİ

5.1 GİRİŞ

Bu bölümde organik-inorganik nanoparçacık içeren hibrit yapıların UV-Görünür , Floresans spektrometre, SEM, TEM, XRD boyut ve yapı karakteristikleri yapılmıştır. Altın, gümüş nanoparçacık içeren hibrit yapılar, farklı tuzlar ile hazırlanmış hibrit yapılar ve altın nanoparçacık içeren farklı zincir uzunluklarına sahip hibrit yapıların karaktersitikleri ayrı ayrı ele alınmıştır.

Karakterizasyon analizleri yapılırken bir sıralama yapılmıştır. PP-g-PEG içerisine eklenen inorganik numuneler kolloidal bir çözelti halinde elde edildikten sonra öncelikle toluen çözeltisi içinde UV- görünür bölge absorbans spektrumları ve Floresans emisyon spektrum analizleri yapılmıştır. Ardından kolloidal numuneler (seçilmiş numunelerin fotoğrafları Şekil 5.1’de verilmiştir.) petri kapları içerisinde vakum ortamında film haline gelmeleri sağlanmıştır. Film haline gelen numunelerin SEM, TEM, XRD analizleri yapılarak yapı ve boyut karakterizasyonları yapılmıştır.

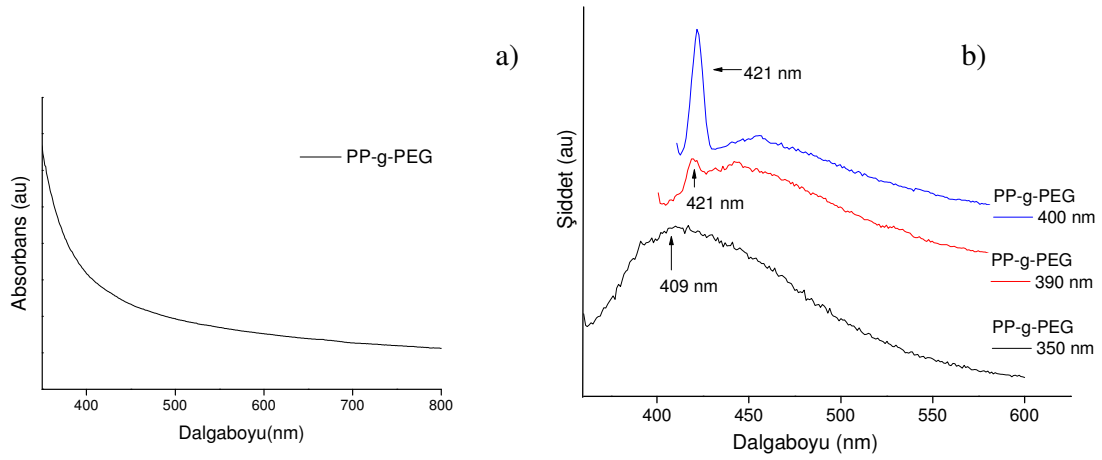


Şekil 5.1 Farklı nanoparçacık içeren hibrit mumuneler.

5.1 TARAK TIPI PP-g-PEG (Mn:2000) AMFİLİK GRAFT KOPOLİMERİNİN KARAKTERİZASYONU

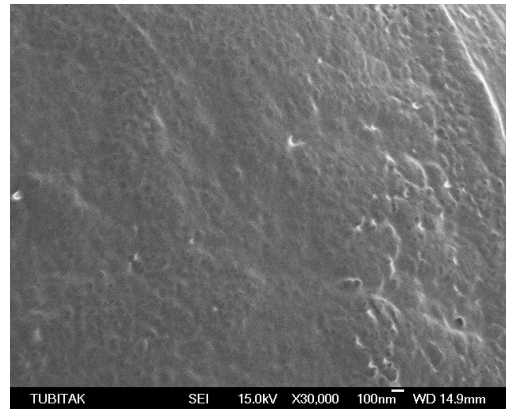
5.1.1 Tarak Tipi PP-g-PEG (Mn:2000) Amfifilik Graft Kopolimerin UV- Görünür Bölge ve Floresans Spektrumları

Şekil 5.2a'dan saf PP-g-PEG polimerinin UV-Visible absorbans spektrumu vermediği görülmüştür. Şekil 5.2b'de ise saf PP-g-PEG' ün 390 ve 400 nm uyarımlarda pik verdiği gözlenmiştir.



Şekil 5.2 PP-g-PEG a) UV-Görünür bölge spektrumları b) Floresans Emisyon Spektrumları.

5.1.2 Tarak Tipi PP -g-PEG (Mn:2000) Amfifilik Graft Kopolimerin SEM Görüntüleri



Şekil 5.3 PP-g-PEG polimerinin SEM fotoğrafı.

Saf PP-g-PEG' ün 30 000 büyütmede SEM fotoğrafında saf polimer yapısı Şekil 5.3'de açıkça görülmektedir.

5.2 ALTIN VE GÜMÜŞ NANOPARÇACIK İÇEREN TARAK TİPİ PP-g-PEG (Mn:2000) AMFİFİLİK GRAFT KOPOLİMERİ

Altın ve gümüş nanoparçacıkların koloidal olarak optiksel tepkimeler verdikleri daha önceki bölümlerde literatüre uygun olarak tanımlanmıştır. Bu malzemelerin en önemli özellikleri bulk malzeme hallerinden farklı olan karakteristik renkler vermeleridir. UV- Görünür bölge absorbans analizlerinde karakteristik renkler ve SPR frekanslarının gözlenmesi her numune için ayrı ayrı incelenmiştir.

5.2.1 Gümüş Nanoparçacık İçeren Tarak Tipi PP-g-PEG (Mn:2000) Amfilik Graft Kopolimerin UV- Görünür Bölge Spektrumları

Şekil 5.4' de gümüş nanoparçacıkları içeren PP-g-PEG hibrit yapının sarı renkli koloidal görüntüleri verilmiştir. Renklerin farklı mol oranlarında sarıdan kahverengiye doğru sıralandığı gözlenmiştir.



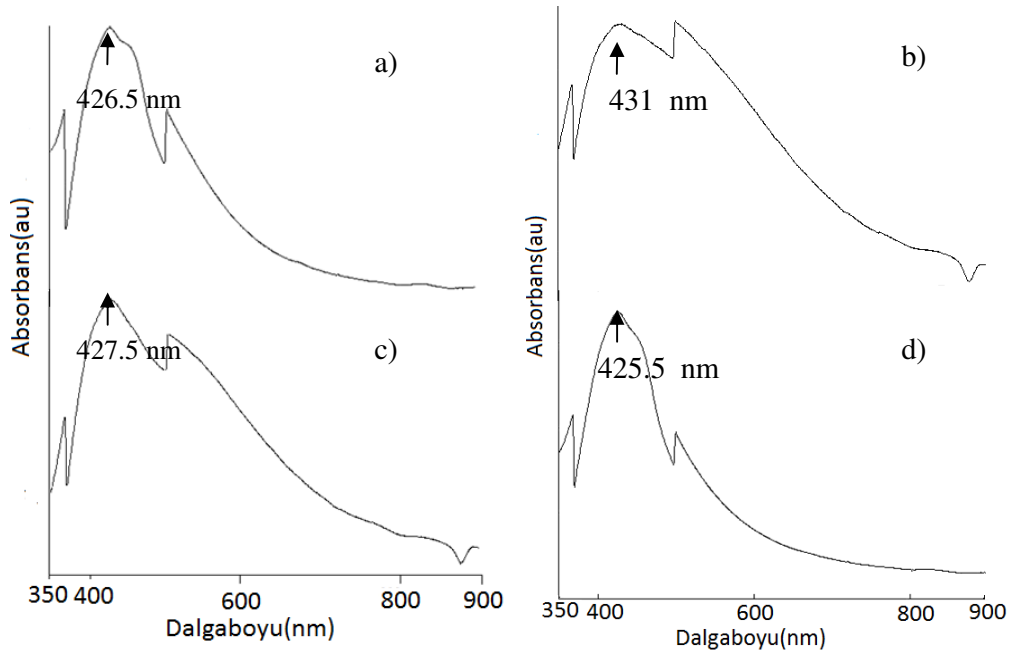
Şekil 5.4 Farklı mol oranlarında sentezlenmiş koloidal Ag nanoparçacıkları içeren PP-g-PEG hibrit yapı.

Polimer içerisindeki nanoparçacık miktarı arttıkça renklerin kaydığı gözlenmiştir. Bu durum atomik absorpsiyon sonuçları ile de doğrulanmıştır (Çizelge 5.1).

Çizelge 5.1 Gümüş nanoparçacıkların polimer içerisindeki % miktarları.

Örnek #	PP-g-PEG içerisinde PEG oranı (% wt)	PP-g-PEG içerisinde Ag Np (% wt)
Ag11	10	0.046
Ag21	14	0.076
Ag31	17	0.104
Ag33	17	0.226
Ag34	17	0.264
Ag35	17	0.170

Hibrit yapının UV-Görünür bölge spektrumlarından hibrit yapının absorbans eğrileri elde edilmiştir.

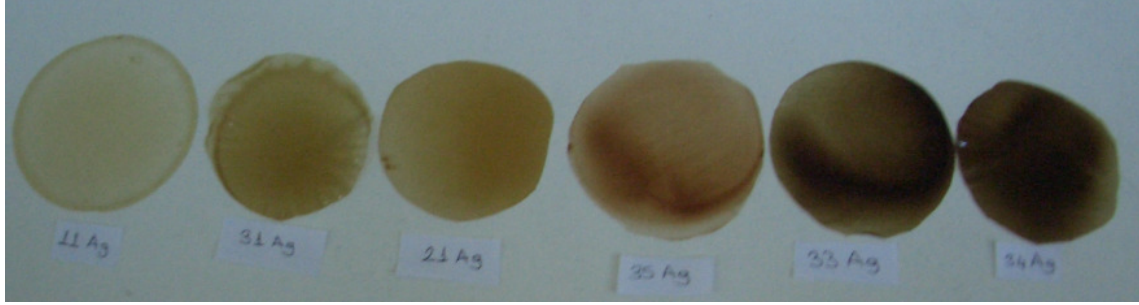


Şekil 5.5 Kolloidal Ag nanoparçacıkları içeren PP-g-PEG hibrit yapının UV-Görünür bölge spektrumları a)Ag11, b) Ag34, c) Ag33, d) Ag35.

Şekli 5.5’de görüldüğü gibi hibrit yapı içerisindeki nanoparçacıklar için karakteristik SPR dalgaboyu 425 nm- 431 nm arasında gözlenmiştir. Absorbans eğrilerinden nanoparçacık miktarına göre dalgaboyunda çok az kaymalar olduğu gözlenmiştir.

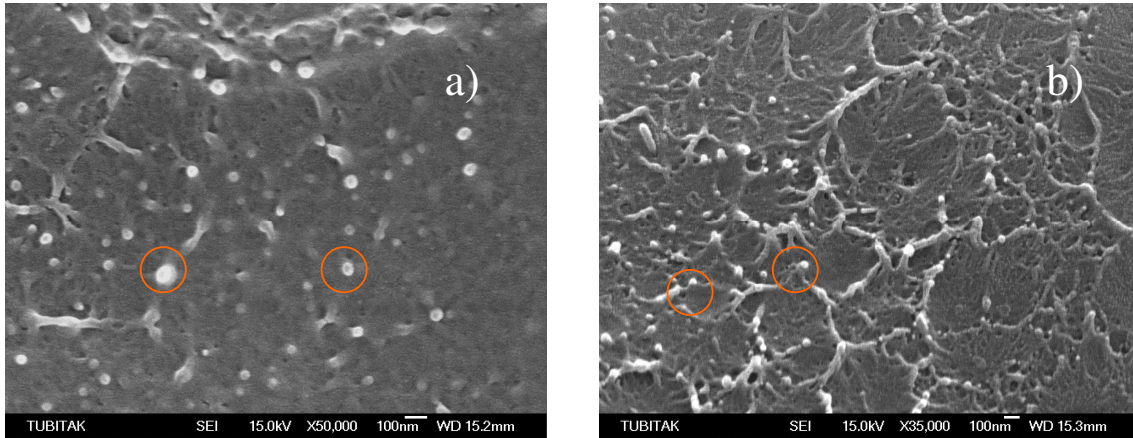
5.2.2 Gümüş Nanoparçacık İçeren Tarak Tipi PP-g-PEG (Mn:2000) Amfifilik Graft Kopolimerin SEM Görüntüleri ve EDS Analizleri

Kolloidal durumundan film haline getirilen hibrit yapının fotoğrafları Şekil 5.4’ de verilmiştir. Bu numuneler yapılarının incelenmesi için SEM analizine alınmıştır.



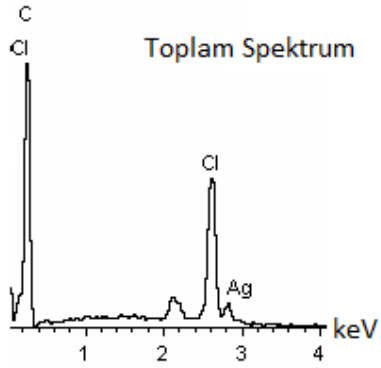
Şekil 5.4 Farklı mol oranlarında sentezlenmiş film halinde hazırlanmış Ag nanoparçacıkları içeren PP-g-PEG hibrit yapı.

Taramalı elektron mikrokopisinde hibrit yapıların incelenmesi işleminden önce numunelerin sıvı nitrojen içerisinde kesitleri alınmıştır. Daha sonra numuneler gridler üzerine alınarak farklı büyütmelerde 15 kV’ da fotoğraflanmıştır.



Şekil 5.5 Gümüş içeren PP-g-PEG hibrit yapının SEM fotoğrafları a) Ag31 (50 000 büyütme), b) Ag34 (35 000 büyütme).

Polimer içerisindeki gümüş nanoparçacıkların boyutlarının 50 nm civarında olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca bu noktaların gümüş nanoparçacıklar oldukları EDS analizi ile de doğrulanmıştır. Burada vurgulanması gereken önemli nokta, tarak tipi polimer yapı içerisindeki nanoparçacıkların, dalların uçlarında yerleşmiş olmalarıdır.



Element	Ağırlık%	Atomik %
C K	83.96	94.08
Cl K	15.38	5.84
Ag L	0.65	0.08
Toplam	100	

Şekil 5.6 Ag34 kodlu hibrit numunenin EDS analizleri.

5.2.3 Altın Nanoparçacık İçeren Tarak Tipi PP -g-PEG (Mn:2000) Amfifilik Graft Kopolimerin UV- Görünür Bölge Spektrumu

Şekil 5.7’de altın nanoparçacıkları içeren PP-g-PEG hibrit yapının renkli koloidal görüntüleri verilmiştir. Renklerin farklı mol oranlarında koyulaştığı gözlenmiştir.

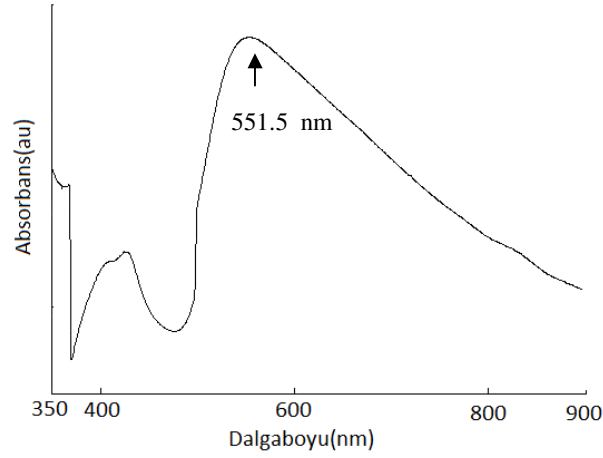


Şekil 5.7 Farklı mol oranlarında sentezlenmiş koloidal Au nanoparçacıkları içeren PP-g-PEG hibrit yapı.

Polimer içerisindeki nanoparçacık miktarı arttıkça renklerin koyulaştığı gözlenmiştir. Bu durum atomik absorpsiyon sonuçları ile de doğrulanmıştır (Şekil 5.7).

Çizelge 5.2 Altın nanoparçacıkların polimer içerisindeki % miktarları.

Örnek #	PP-g-PEG içerisinde PEG oranı (% wt)	PP-g-PEG içerisinde AuNp (%wt)
Au12	10	1.64
Au22	14	0.48
Au32	17	0.95
Au36	17	0.67

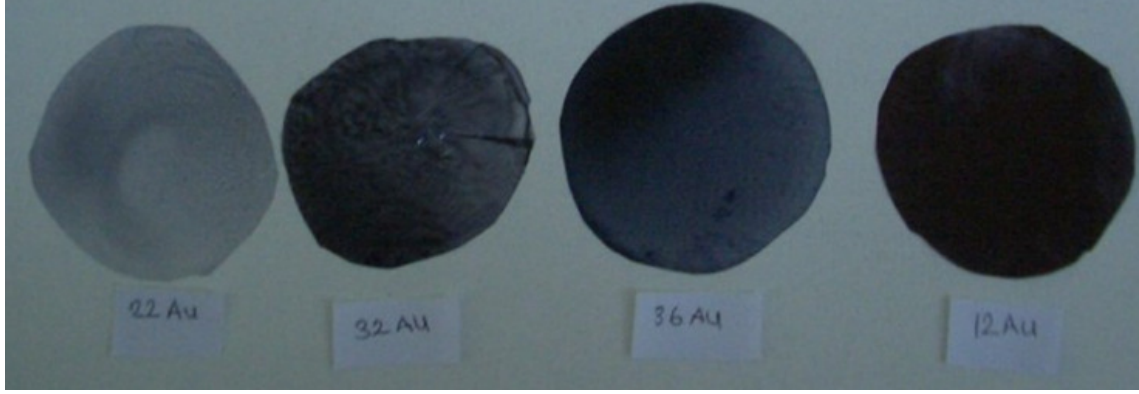


Şekil 5.8 12Au kodlu koloidal Au nanoparçacıkları içeren PP-g-PEG hibrit yapının UV-Görünür bölge spektrumu.

Şekil 5.8’de görüldüğü gibi hibrit yapı içerisindeki nanoparçacıklar için 551.5 nm’de karakteristik SPR dalga boyu gözlenmiştir.

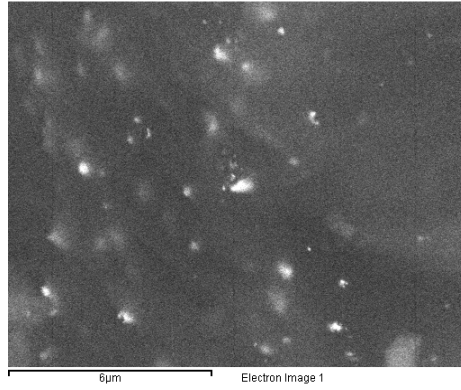
5.2.4 Altın Nanoparçacık İçeren Tarak Tipi PP-g-PEG (Mn:2000) Amfifilik Graft Kopolimerin SEM Görüntüleri ve EDS Analizleri

Koloidal durumundan film haline getirilen hibrit yapının fotoğrafları Şekil 5.9’da verilmiştir. Bu numuneler yapılarının incelenmesi için SEM analizine alınmıştır.



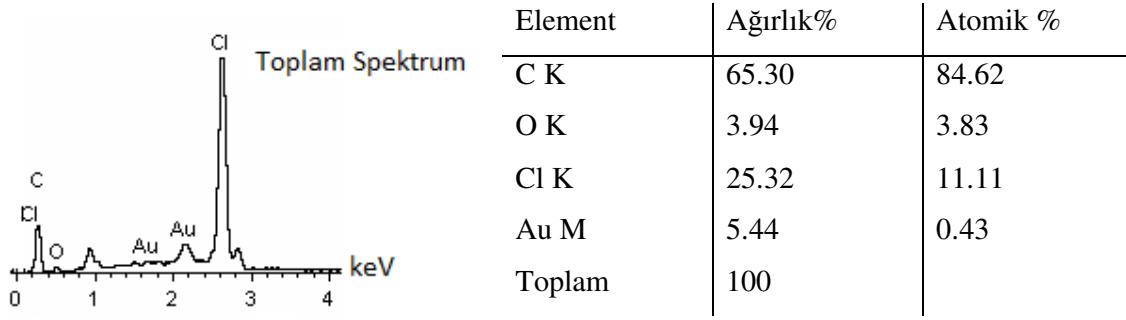
Şekil 5.9 Farklı mol oranlarında sentezlenmiş film halinde hazırlanmış Au nanoparçacıkları içeren PP-g-PEG hibrit yapı.

Taramalı elektron mikrokopisinde yapıları incelenmesi işleminden önce numunelerin yüzey analizleri alınmıştır. Daha sonra numuneler gridler üzerine alınarak farklı büyütmelerde 15 kV 'da fotoğraflanmıştır.



Şekil 5.10 Au12 kodlu altın içeren PP-g-PEG hibrit yapının SEM fotoğrafı.

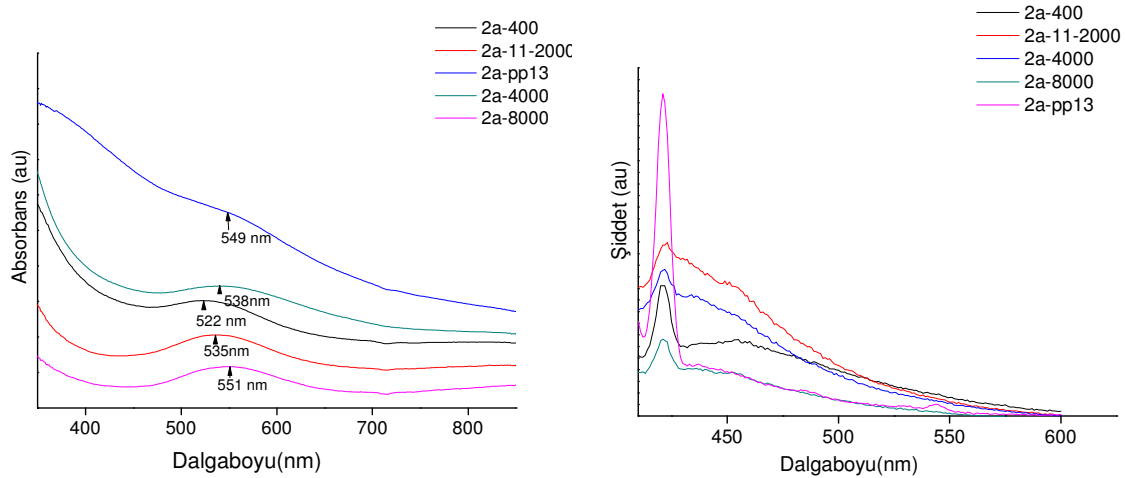
Polimer içerisindeki gümüş nanoparçacıkların boyutlarının 50 nm civarında olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca bu noktaların gümüş nanoparçacıklar oldukları EDS analizi ile de doğrulanmıştır. Burada altın nanoparçacıkların yüzeye yakın yerlerde bulunduğu tespit edilmiştir.



Şekil 5.11 Au12 kodlu hibrit numunenin EDS analizleri.

5.2.5 Altın Nanoparçacık İçeren Farklı Zincir Uzunluklarına Sahip Tarak Tipi PP -g- PEG (Mn: 400, 2000, 8000) Amfifilik Graft Kopolimerlerinin UV- Görünür Bölge ve Floresns Spektrumları

Farklı zincir uzunluklarına sahip kolloidal hibrit numuneleri UV-görünür bölge ve Floresans spektrumlarında analiz edilmiştir. Bu analizler esnasında çözücü olarak toluen kullanılmıştır.



Şekil 5.12 Kolloidal altın nanoparçacıkları içeren PP-g-PEG hibrit yapının a) UV-Görünür bölge b) Floresans spektrumları.

UV-Visible görünür bölge spektrum analizlerinde altın nanoparçacıkların SPR dalgaboyunun 522 nm ile 551 nm arasında değiştiği gözlenmiştir. Floresans spektrum analizlerinde ise, 400 nm ile uyarım gerçekleştirilmiştir. Burada iki farklı karakterli maksimum gözlenmiştir. PP-g-

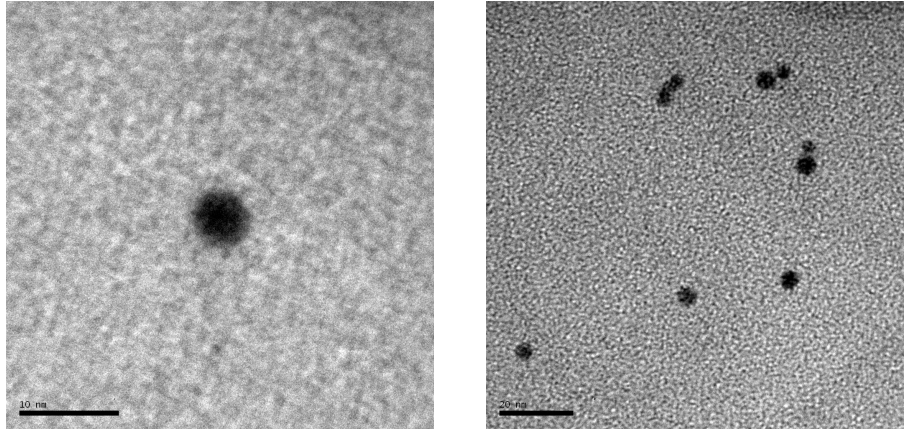
PEG amfifilk graft kopolimerinin floresans spektrumlarında da aynı maksimuma 421 nm’de rastlanmıştır. Bu katkının polimer yapıdan olduğuna karar verilmiştir.

5.2.6 Altın Nanoparçacık İçeren Farklı Zincir uzunluklarına Sahip Tarak Tipi PP -g- PEG (Mn: 400, 2000, 4000, 8000) Amfifilik Graft Kopolimerlerinin TEM Görüntüleri ve EDS Analizleri

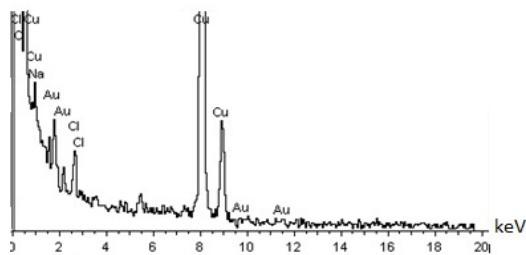
Analizler de koloidal durumdaki hibrit yapının bakır gridler üzerine alınarak incelemesi yapılmıştır. Tüm numunelerde parçacık boyutları 10 nm’nin altında tespit edilmiştir. Numunelerin görüntü alma sırasında EDS analizleri de gerçekleştirilmiştir.

5.2.6.1 2a-400 kodlu altın içeren PP-g-PEG hibrit yapının TEM fotoğrafı ve EDS Analizi

TEM görüntülerinden de açıkça görüldüğü gibi tüm parçacıkların yapısı küresel ve boyutları 5 nm’dir. EDS Analizlerinin sonuçları Şekil 5.13’de verilmiştir.



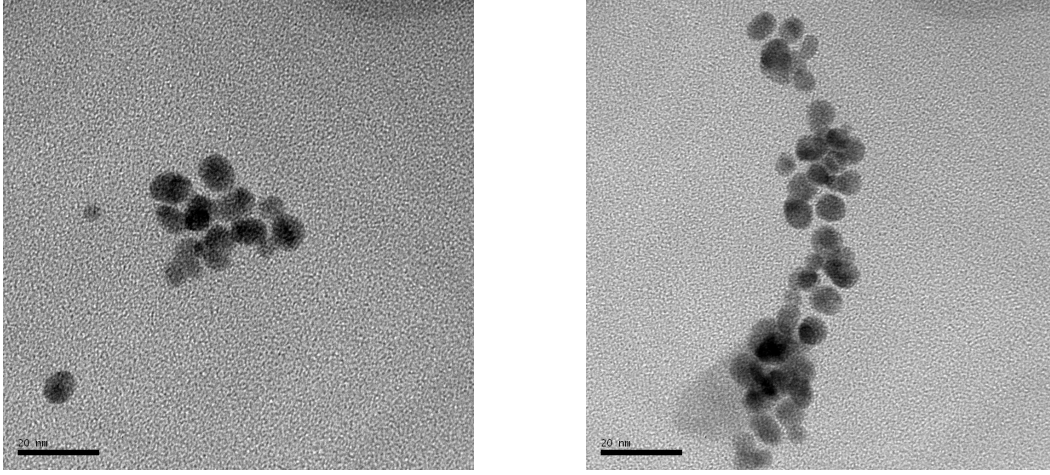
Şekil 5.13 2a-400 kodlu altın içeren PP-g-PEG hibrit yapının TEM fotoğrafı .



Element	Ağırlık%	Atomik %
Na K	11.54	24.08
Cl K	49.01	66.31
Au L	39.45	9.61
Toplam	100	

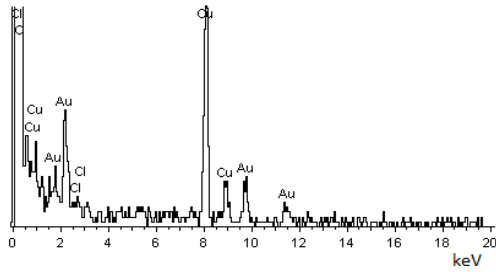
Şekil 5.14 2a -400 kodlu hibrit numunenin EDS analizleri.

5.2.6.2 2a-4000 kodlu altın içeren PP-g-PEG hibrit yapının TEM fotoğrafı ve EDS Analizi



Şekil 5.15 2a-4000 kodlu altın içeren PP-g-PEG hibrit yapının TEM fotoğrafı.

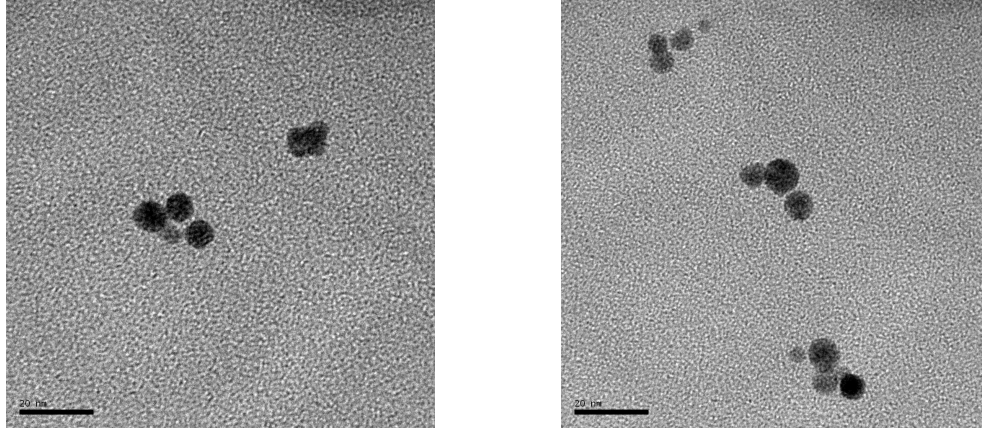
TEM görüntülerinden parçacıkların yapısının küresel ve boyutları 6 nm'dir. Bu numunede parçacıkların birarada kümeler şeklinde olduğu tespit edilmiştir. EDS analizlerinin sonuçları Şekil 5.16'da verilmiştir.



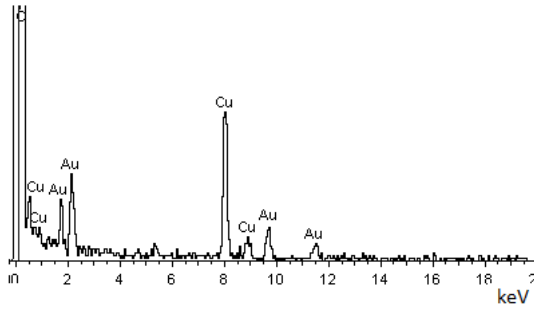
Element	Ağırlık%	Atomik %
Cl K	1.23	6.49
Au L	98.77	93.51
Toplam	100	

Şekil 5.16 2a -4000 kodlu hibrit numunenin EDS analizleri.

5.2.6.3 2a-8000 kodlu altın içeren PP-g-PEG hibrit yapının TEM fotoğrafı ve EDS Analizi



Şekil 5.17 2a-8000 kodlu altın içeren PP-g-PEG hibrit yapının TEM fotoğrafı.

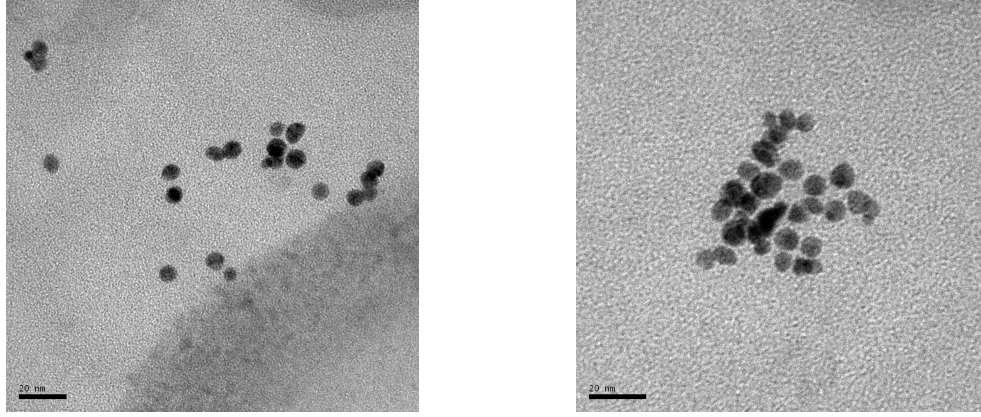


Element	Ağırlık%	Atomik %
Au L	100	100
Toplam	100	

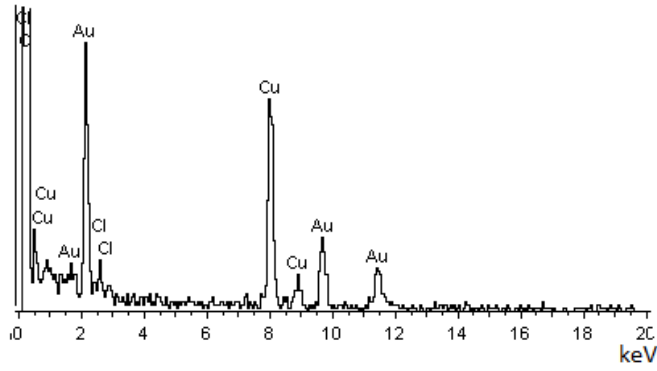
Şekil 5.18 2a -8000 kodlu hibrit numunenin EDS analizleri.

TEM görüntülerinden parçacıkların yapısının küresel ve boyutlarının 3 ve 5 nm arasında olduğu gözlenmiştir. Burada büyük daha büyük bir nanoparçacık yanında daha küçük nanoparçacıkların bulunduğu üçlü kümeler gözlenmiştir. EDS analizlerinin sonuçları Şekil 5.18’de verilmiştir.

5.2.6.4 2a-pp13 kodlu altın içeren PP-g-PEG hibrit yapının TEM fotoğrafı ve EDS Analizi



Şekil 5.19 2a-pp13 kodlu altın içeren PP-g-PEG hibrit yapının TEM fotoğrafı.



Element	Ağırlık%	Atomik %
Cl K	5.97	26.09
Au L	94.03	73.91
Toplam	100	

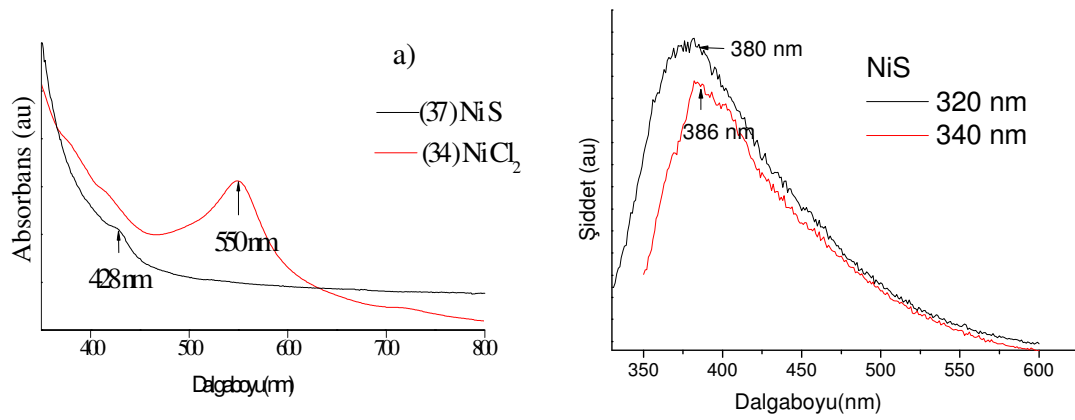
Şekil 5.20 2a –pp13 kodlu hibrit numunenin EDS analizleri.

TEM görüntülerinden parçacıkların yapısının küresel ve boyutlarının 8 nm arasında olduğu gözlenmiştir. EDS analizlerinin sonuçları Şekil 5.20’de verilmiştir.

5.3 NiS VE NiCl₂ İÇEREN TARAK TİPİ PP-g-PEG (Mn: 2000) AMFİFİLİK GRAFT KOPOLİMERLERİNİN KARAKTERİZASYONU

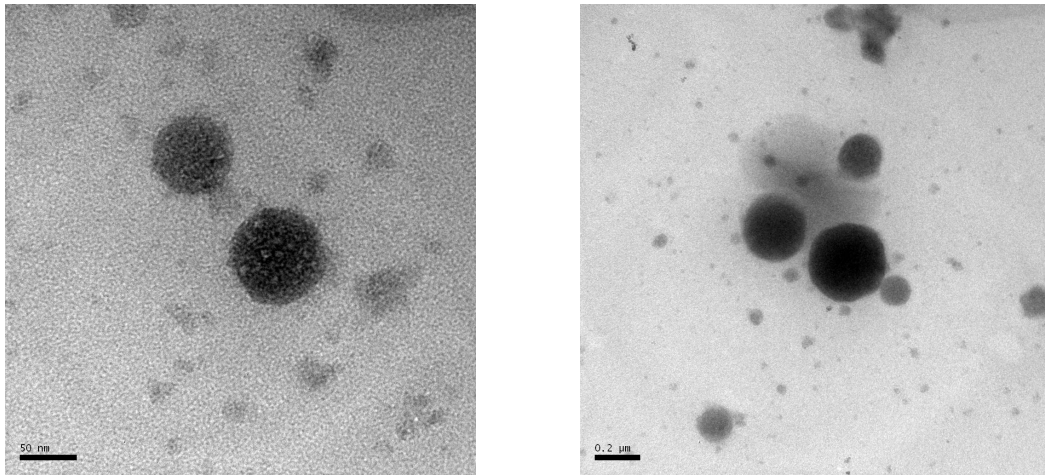
5.3.1 Nis Ve NiCl₂ İçeren Tarak Tipi PP-g-PEG (Mn: 2000) Amfifilik Graft Kopolimerlerinin UV- Görünür bölge ve Floresans Spektrumları

NiS ve NiCl₂ yerleştirilmiş hibrit yapının çözücü olarak toluenin kullanıldığı UV-Görünür spektrumları şekilde verilmiştir. Floresans emisyon spektrumu NiS için iki farklı uyarım seviyesinde gerçekleştirilmiştir.

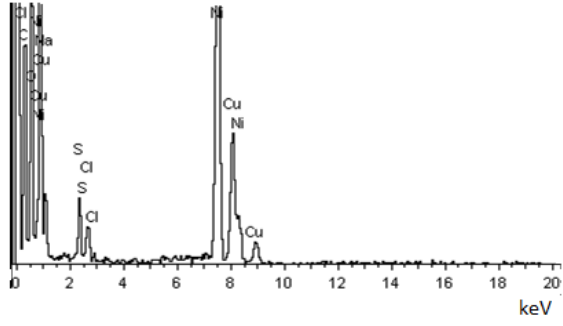


Şekil 5.21 Kolloidal NiCl₂ ve NiS nanoparçacıkları içeren PP-g-PEG hibrit yapının a) UV-Görünür bölge b) Floresans spektrumları.

5.3.2 37 numune kodlu NiS içeren PP-g-PEG hibrit yapının TEM fotoğrafı ve EDS Analizi



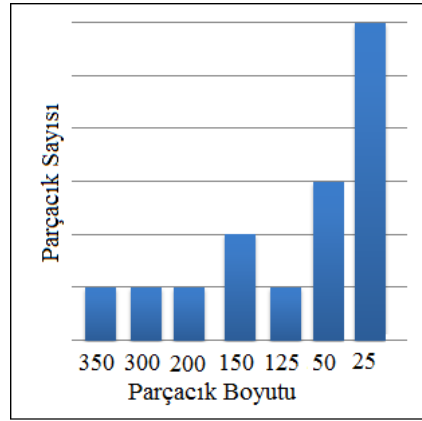
Şekil 5.22 37 numune kodlu NiS'in TEM fotoğrafları.



Element	Ağırlık%	Atomik %
O K	27.68	53.75
Na K	5.73	7.74
S K	5.18	5.02
Cl K	2.87	2.51
Ni K	58.55	30.98
Toplam	100	

Şekil 5.23 37 numune kodlu NiS'in EDS fotoğrafları.

Şekil 5.24'de görüldüğü gibi NiS'ün parçacık boyut dağılımının en fazla 25 nm boyutlu parçacıklardan oluştuğu görülmektedir. Bu durum NiS'ün UV-Görünür bölge absorbands spektrumundaki maviye kaymayı açıklamaktadır. 25 nm altındaki parçacıkların kuantum etkisi sebebiyle böyle bir kayma gerçekleşmiştir.

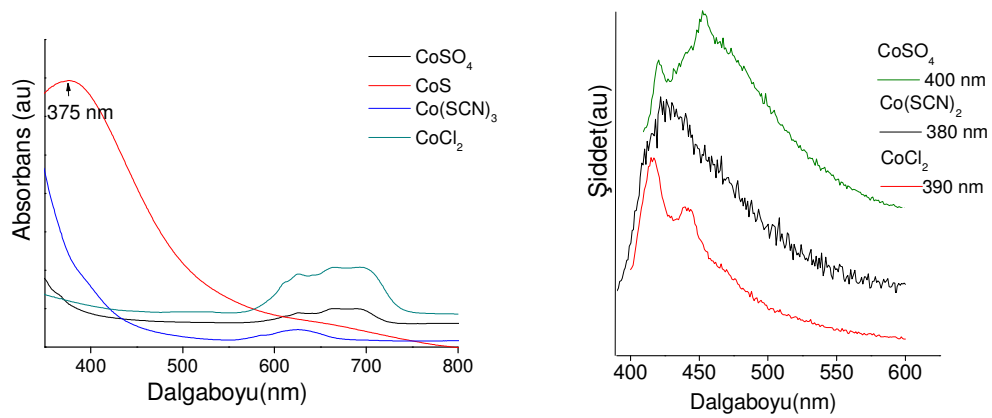


Şekil 5.24 37 numune kodlu NiS'in parçacık boyutunun dağılımı.

5.4 CoSO_4 , CoS , $\text{Co}(\text{SCN})_2$, CoCl_2 İÇEREN TARAK TİPİ PP-g-PEG (Mn: 2000) AMFİFİLİK GRAFT KOPOLİMERLERİNİN KARAKTERİZASYONU

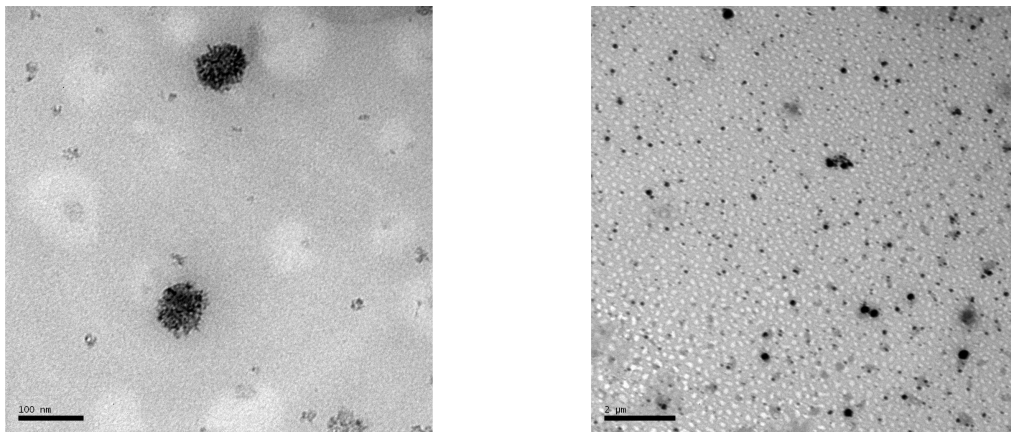
5.4.1 CoSO_4 , CoS , $\text{Co}(\text{SCN})_2$, CoCl_2 İçeren Tarak Tipi PP-g-PEG (Mn: 2000) Amfifilik Graft Kopolimerlerinin UV- Görünür Bölge ve Floresans Spektrumları

CoSO_4 , CoS , $\text{Co}(\text{SCN})_2$, CoCl_2 yerleştirilmiş hibrit yapının çözücü olarak toluenin kullanıldığı UV-Görünür spektrumları şekilde verilmiştir. Floresans emisyon spektrumu NiS için iki farklı uyarım seviyesinde gerçekleştirilmiştir.

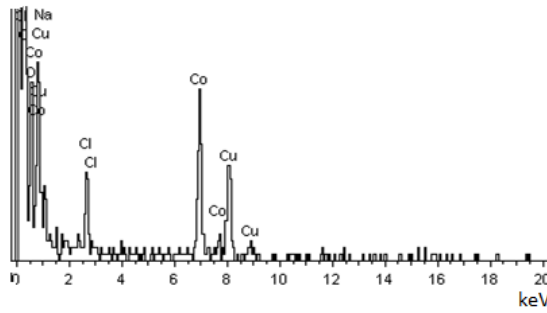


Şekil 5.25 Koloidal CoSO_4 , CoS , $\text{Co}(\text{SCN})_2$, CoCl_2 nanoparçacıkları içeren PP-g-PEG hibrit yapının a) UV-Görünür bölge b) Floresans spektrumları.

5.4.2 35 numune kodlu CoS içeren PP-g-PEG hibrit yapının TEM fotoğrafı ve EDS Analizi



Şekil 5.26 35 numune kodlu CoS 'ün TEM fotoğrafları.



Element	Ağırlık%	Atomik %
Na K	11.19	21.53
Cl K	23.71	29.59
Co K	65.10	48.88
Toplam	100	

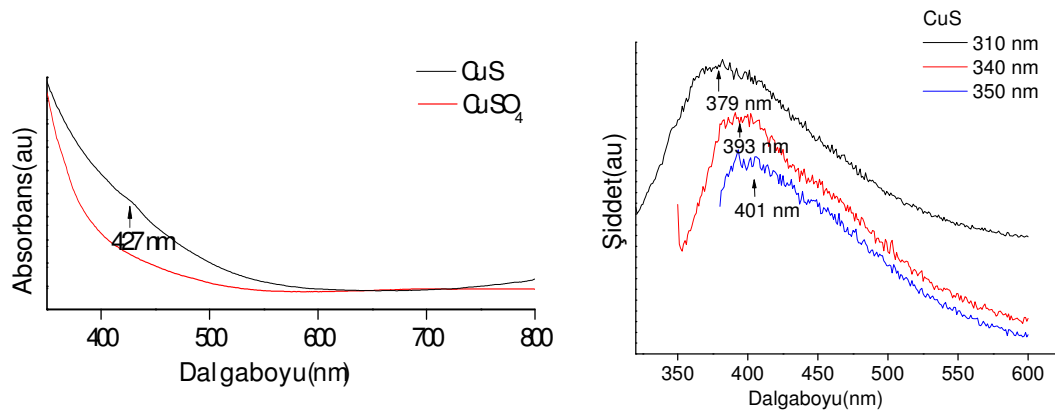
Şekil 5.27 35 numune kodlu CoS'ün EDS fotoğrafları.

Şekil 5.27'de görüldüğü gibi CoS'ün parçacık boyut dağılımının 50 nm'nin altında olduğu görülmektedir. Bu durum CoS'ün UV-Görünür bölge absorptans spektrumundaki maviye kaymayı (375 nm) açıklamaktadır. 50 nm altındaki parçacıkların kuantum etkisi sebebiyle böyle bir kayma gerçekleşmiştir.

5.5 CuS, CuSO₄ İÇEREN TARAK TİPİ PP-g-PEG (Mn: 2000) AMFİFİLİK GRAFT KOPOLİMERLERİNİN KARAKTERİZASYONU

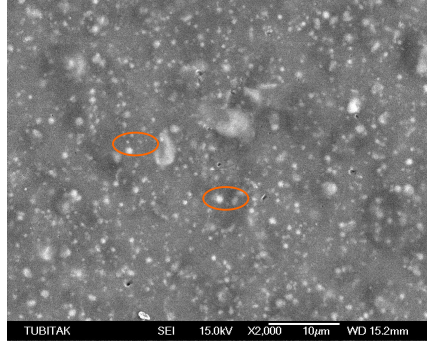
5.5.1 CuS, CuSO₄ İçeren Tarak Tipi PP-g-PEG (Mn: 2000) Amfifilik Graft Kopolimerlerinin UV- Görünür Bölge ve Floresans Spektrumları

CuS, CuSO₄ yerleştirilmiş hibrit yapının çözücü olarak toluenin kullanıldığı UV-Görünür spektrumları şekilde verilmiştir. UV-Visible maviye spektrumunda kayma olmuştur. Floresans emisyon spektrumu CuS için üç farklı uyarım seviyesinde gerçekleştirilmiştir.

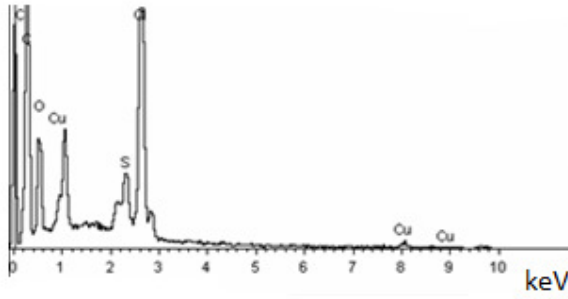


Şekil 5.28 Koloidal CuS, CuSO₄ nanoparçacıkları içeren PP-g-PEG hibrit yapının a) UV-Görünür bölge b) Floresans spektrumları.

5.5.2. 36 numune kodlu CuS içeren PP-g-PEG hibrit yapının SEM fotoğrafı ve EDS Analizi



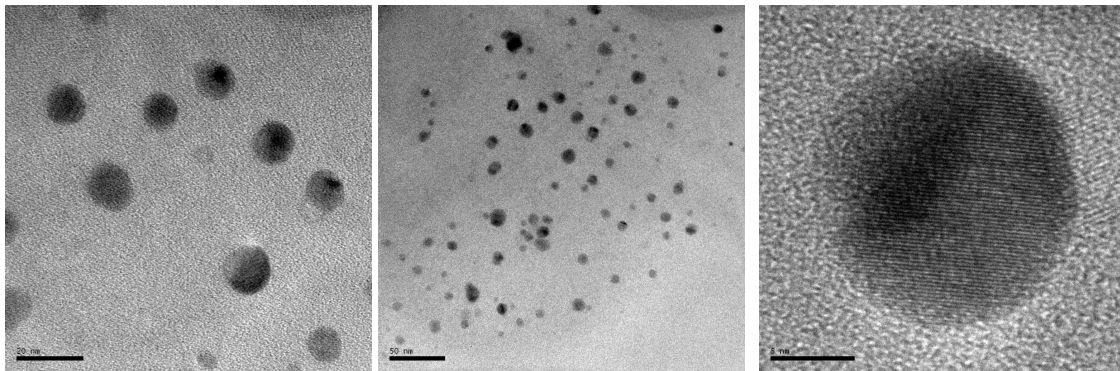
Şekil 5.29 35 numune kodlu CuS'in SEM fotoğrafları.



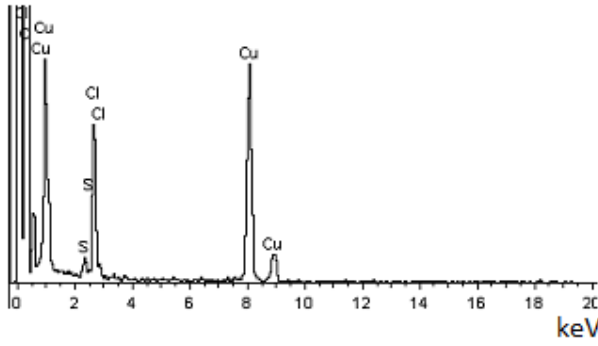
Element	Ağırlık%	Atomik %
C K	64.22	77.29
OK	17.24	15.58
S K	2.00	0.90
Cl K	13.71	5.59
Cu K	2.83	0.64
Toplam	100	

Şekil 5.30 36 numune kodlu CuS'ün EDS fotoğrafları.

5.5.3 36 numune kodlu CuS içeren PP-g-PEG hibrit yapının TEM fotoğrafı ve EDS Analizi



Şekil 5.31 36 numune kodlu CuS'ün TEM fotoğrafları.



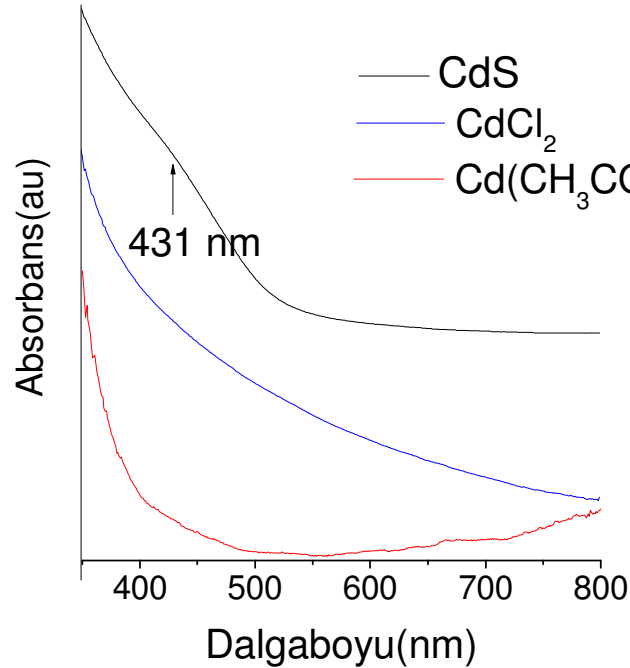
Element	Ağırlık%	Atomik %
S K	2.09	3.39
Cl K	25.33	37.17
Cu K	72.58	59.44
Toplam	100	

Şekil 5.32 36 numune kodlu CuS'ün EDS fotoğrafları.

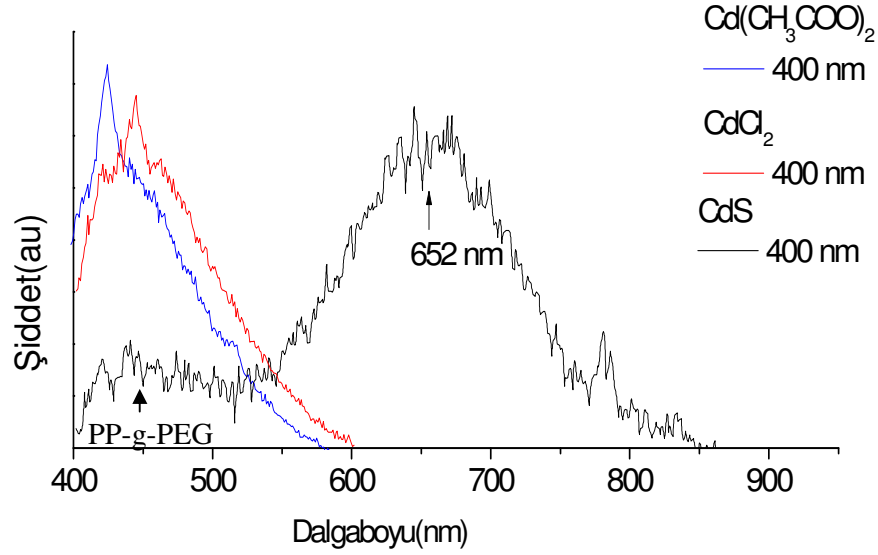
Şekil 5.32'de görüldüğü gibi CuS'ün parçacık boyut dağılımının 20 nm'nin altında olduğu görülmektedir. Bu durum CuS'ün UV-Görünür bölge absorptans spektrumundaki maviye kaymayı (375 nm) açıklamaktadır. 20 nm altındaki parçacıkların kuantum etkisi sebebiyle böyle bir kayma gerçekleşmiştir.

5.6 CdS, CdCl₂, Cd(CH₃COO)₂ İÇEREN TARAK TİPİ PP-g-PEG (Mn: 2000) AMFİLİK GRAFT KOPOLİMERLERİNİN KARAKTERİZASYONU

5.6.1 CdS, CdCl₂, Cd(CH₃COO)₂ İçeren Tarak Tipi PP-g-PEG (Mn: 2000) Amfifilik Graft Kopolimerlerinin UV- Görünür Bölge ve Floresans Spektrumları



(a)

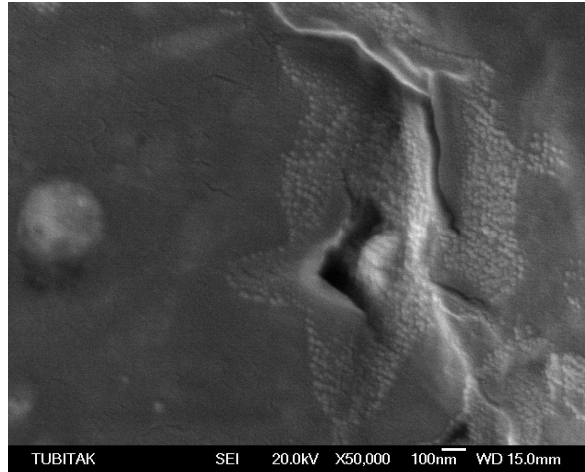


(b)

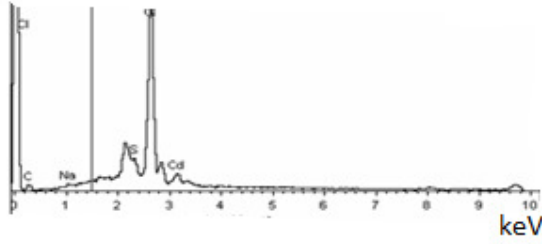
Şekil 5.33 Kolloidal CdS, CdCl₂, Cd(CH₃COO)₂ içeren PP-g-PEG hibrit yapının a) UV-Görünür bölge b) Floresans spektrumları.

Burada CdS içeren yapının UV-görünür bölge absorbanans spektrumu incelendiğinde 431 nm ile maviye kayma görülmektedir. Ayrıca Floresans spektrumunda da oluşan kırmızıya kayma açıkça görülmektedir. Ayrıca PP-g-PEG'ün uyarımı da dikkatten kaçmamalıdır.

5.6.2 CdS, İçeren Tarak Tipi PP-g-PEG (Mn: 2000) Amfifilik Graft Kopolimerlerinin SEM Fotoğrafı ve EDS Analizi



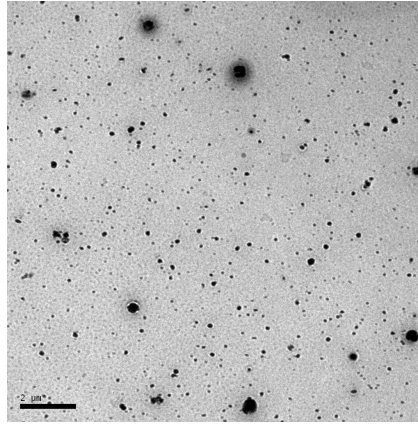
Şekil 5.34 38 numune kodlu CdS'ün TEM fotoğrafları.



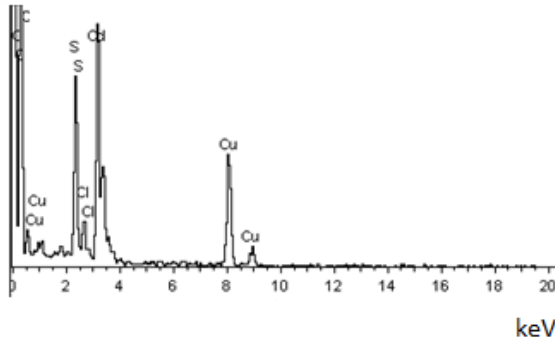
Element	Ağırlık%	Atomik %
C K	41.79	70.25
Na K	0.75	0.66
S K	1.48	0.93
Cl K	46.42	26.44
Cd L	9.56	1.72
Toplam	100	

Şekil 5.35 38 numune kodlu CuS'ün EDS fotoğrafları.

5.6.3 CdS, İçeren Tarak Tipi PP-g-PEG (Mn: 2000) Amfifilik Graft Kopolimerlerinin SEM Fotoğrafı ve EDS Analizi



Şekil 5.36 38 numune kodlu CdS'ün TEM fotoğrafları.



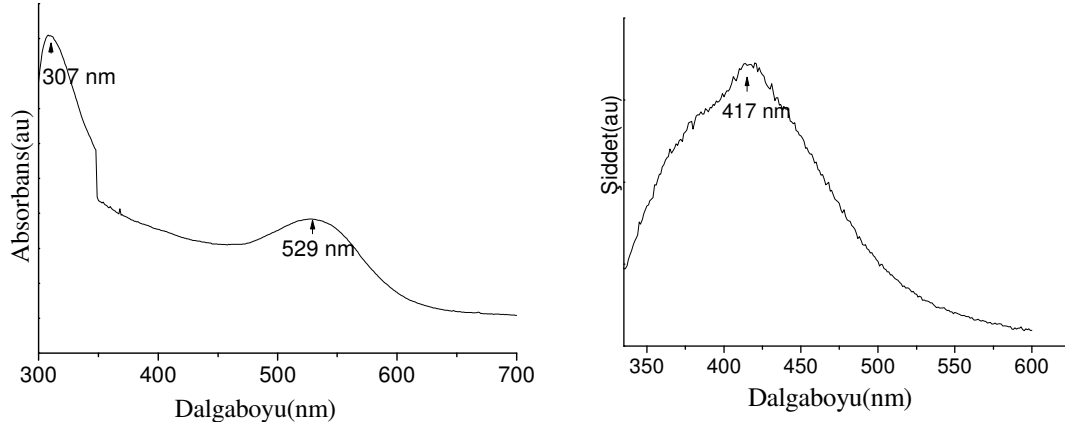
Element	Ağırlık%	Atomik %
S K	18.93	42.14
Cl K	4.63	9.31
Cd L	76.44	48.55
Toplam	100	

Şekil 5.37 38 numune kodlu CdS'ün EDS fotoğrafları.

Şekil 5.33'de parçacık dağılımının en fazla 38 nm altında olduğu belirlenmiştir.

5.7 SiO₂ İÇEREN TARAK TİPİ PP-g-PEG (Mn: 2000) AMFİFİLİK GRAFT KOPOLİMERLERİNİN KARAKTERİZASYONU

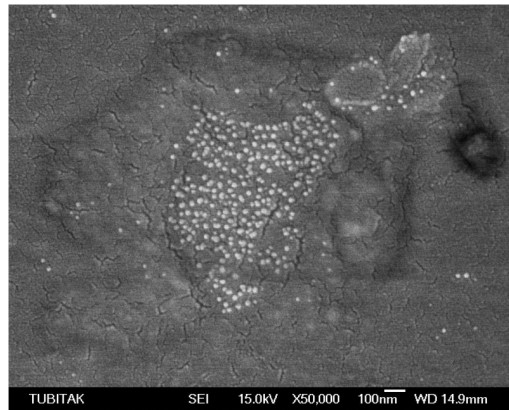
5.7.1 SiO₂ İÇEREN Tarak Tipi PP-g-PEG (Mn: 2000) Amfifilik Graft Kopolimerlerinin UV- Görünür Bölge ve Floresans Spektrumları



Şekil 5.38 SiO₂ içeren PP-g-PEG hibrit yapının a) UV-Görünür bölge b) Floresans spektrumları.

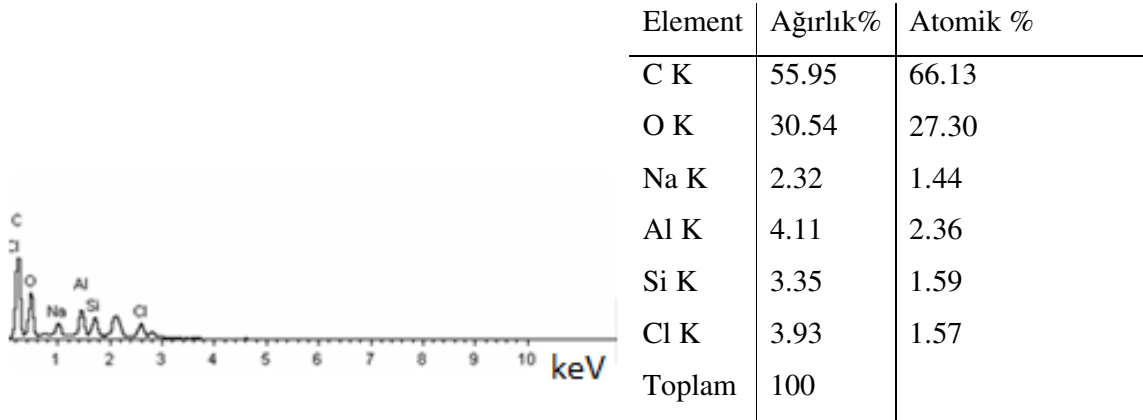
Hibrit yapının içerisindeki SiO₂ nanoparçacıkların maksimum absorbanşı 307 nm’ de görülmüştür. Floresans dalga boyu 315 nm uyarım ile 407 nm’de tespit edilmiştir.

5.7.2 SiO₂ İÇEREN Tarak Tipi PP-g-PEG (Mn: 2000) Amfifilik Graft Kopolimerlerinin SEM Fotoğrafı ve EDS Analizi



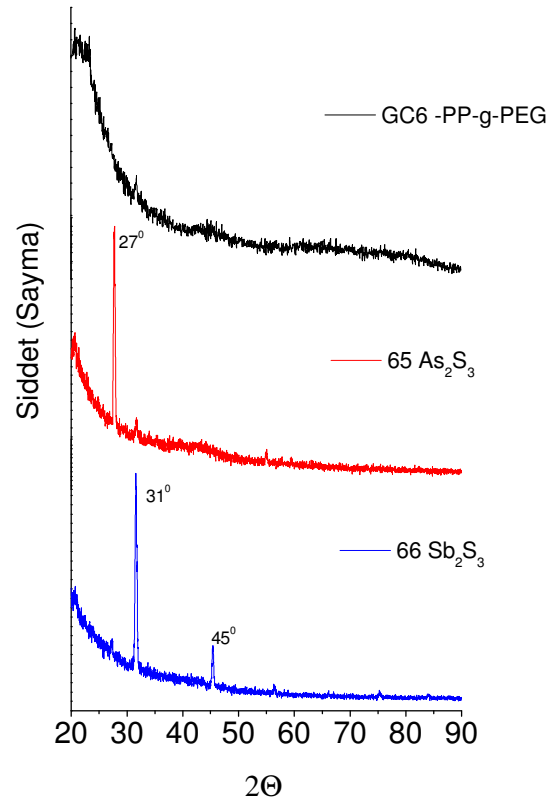
Şekil 5.39 S1 kodlu SiO₂ içeren PP-g-PEG hibrit yapının fotoğrafları.

Parçacık boyutları SEM fotoğraflarından 50 000 büyütmede 20 nm olarak tespit edilmiştir.



Şekil 5.40 S1 kodlu SiO₂ içeren PP-g-PEG hibrit yapının fotoğrafları.

5.8 AS₂S₃, SB₂S₃ İÇEREN TARAK TiPi PP-g-PEG (Mn: 2000) AMFİFİLİK GRAFT KOPOLİMERLERİNİN X-IŞINI KIRINIMI (XRD) ANALİZLERİ



Şekil 5.41 GC-6 kodlu PP-g-PEG, 65 kodlu AS₂S₃ içeren, 66 kodlu SB₂S₃ içeren hibrit yapının XRD analizleri.

XRD analizle 2 grazing taramasında yapılmıştır. Saf polimer yapısında oluşmayan pikler nanoparçacık içeren örneklerde açıkca gözlenmiştir.

BÖLÜM 6

CuS KUANTUM DOTLARININ BOYUT ANALİZİ

6.1 GİRİŞ

Bir katı parçacığın fiziksel boyutları karakteristik uzunluk skalasından azaldığında, eksiton çapı veya ortalama serbest elektron mesafesi gibi özellikleri bulk malzeme halinden farklılık gösterir. Karakteristik boyutu nanometre mertebesinde 10 nm den daha küçük seviyelerde olan parçacık; büyüklüğüne bağlı optik, elektrik ve magnetik özellikler sergiler. Örneğin bir yarıiletken parçacığın boyutu küçüldüğünde kuantum etkisi oluşur ve absorpsiyon spektrumunda maviye kayma gözlemlenir. Yarıiletken parçacığın band boşluğu kuantum etkisi ile açıklanmaktadır. Bir yarıiletken için absorpsiyon spektrumunun yapısı iletkenlik bandı ve valens bandı sınırlarındaki geçişlerle açıklanmaktadır.

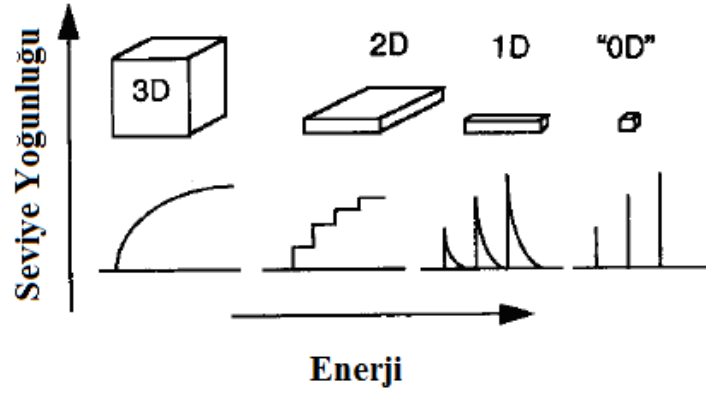
6.2 TEORİK YAKLAŞIM

Düşük boyutlu yarıiletken sistemler üç sınıfta incelenebilmektedir, İki boyutlu (2D) ince filmler, tabakalı yapılar, kuantum kuyuları; bir boyutlu (1D) yarıiletken teller; sıfır boyutlu (0D) kümeler, kuantum dotlar ve kolloidler.

Elektronik durum yoğunluğu $\rho(E)$ ile enerji arasındaki ilişki,

$$\rho(E) \propto E^{d/2-1}, \quad d=1,2,3 \quad (6.1)$$

yapısındadır. Burada d boyut parametresidir. Üç boyutlu bir sistem için durum yoğunluğu enerjinin karekökü ile değişmektedir. Bir ve iki boyutlu sistemler için kuantum etkisi sebebiyle kesikli enerjiler gözlenmektedir (Şekil 6.1). Nanokritallerin sınırlı boyutları sebebiyle bulk kristalin sürekli durumları kesikli durumlara dönüşmektedir.



Şekil 6.1 Boyutlara bağlı olarak enerji ve seviye yoğunluğu.

$$E_{sınırlı} = E_{bulk} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2} \left(\frac{1}{w_x^2} + \frac{1}{w_y^2} + \frac{1}{w_z^2} \right) \left(\frac{1}{m_c^*} + \frac{1}{m_v^*} \right) \quad (6.2)$$

İletkenlik bandındaki elektronların ve valens bandındaki hollerin etkisiyle iletkenlik bandından valens bandına en düşük optik geçiş enerjisinin artmasıyla band boşluğu artmaktadır. Bu band boşluğu için en basit yaklaşım etkin kütle yaklaşımı ile şeklinde tanımlanmaktadır. Burada m_c^* , m_v^* sırasıyla iletkenlik ve valens bandının efektif kütleleridir. Diğer parametreler üç boyutlu (3D) kutunun w_x, w_y, w_z boyut parametreleridir. Eğer, $w_x \ll w_y$ ve w_z ise enerji seviyeleri sadece w_x 'e bağlı olacaktır bir boyutta sınırlandırılmış, $w_x \sim w_y \ll w_z$ ise iki boyutta sınırlandırılmış ve $w_x \sim w_y \sim w_z$ ise nanokristaller için üç boyutta sınırlandırma olacaktır (Sahu and Nanda 2001).

Kristalin yapı ve büyüklüğüne bağlı olarak sınırlandırmalar değişmektedir. Kristalin yarıçapı $R < 2$ eksiton Bohr yarıçapı ise elektron ve boşlukları birbirleriyle Coulomb etkileşimiyle etkileşen iki ayrı parçacık olarak düşünebiliriz. Eğer $R < 4$ eksiton Bohr yarıçapı ise elektron ve boşlukları temel uyarım durumunda kuazi parçacık olarak davranırlar. Bu iki limit durumunda elektron ve hollerin sınırları onların Coulomb etkileşimleri dikkate alınmalıdır. Eksitonun Bohr yarıçapı

$$a_B = \frac{\hbar^2}{e^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (6.3)$$

olarak yazılmaktadır (Sahu and Nanda 2001). Burada ϵ yarıiletken malzemenin dielektrik sabiti ve m_e^* , m_h^* etkin elektron ve boşluk kütleleridir.

Parçacık boyutu ve elektronik band boşluğu arasındaki ilişki yarıiletken kristaller için Luis Brush tarafından geliştirilmiştir. Bu yaklaşıma göre kuantum sınırlandırılması olan bir sistem için birinci uyarılmış elektronik durumda endüştük özdeğer,

$$E^* \approx E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1.8e^2}{\epsilon R} + \text{küçük terimler} \quad (6.4)$$

şeklinde tanımlanır. Bu denklem açıkça göstermektedir ki; (R^2) azaldıkça band boşluğu artmaktadır.

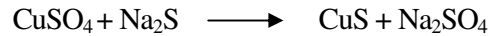
Brush'un denkleminde ayrı olarak yarıçap hesaplamaları için Hiperbolik band modeli geliştirilmiş ve enerji bandındaki değişimler parçacığın yarıçapının bir fonksiyonu olarak;

$$\Delta E = \left(E_g^2 + \frac{2\hbar \pi^2}{R^2} E_g \left(\frac{1}{m^*} \right) \right)^{1/2} \quad (6.5)$$

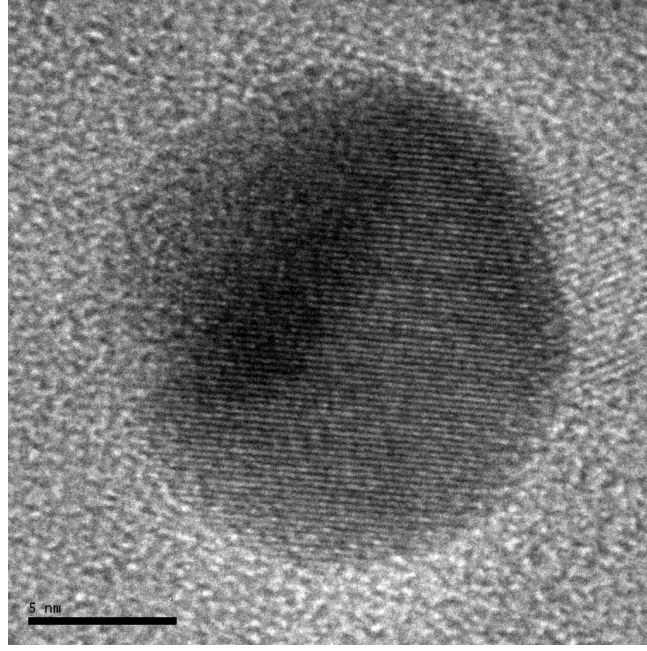
olarak verilmiştir. Burada E_g ; bulk yarıiletkenin band boşluğu, R ; yarıçap, m^* ; elektron etkin kütlesidir.

6.3 PP-g-PEG AMFİLİK KOPOLİMERİ İÇERSİNDE BULUNAN CuS KUANTUM DOTLARININ HİPERBOLİK BAND MODELİ YAKLAŞIMI İLE BOYUT HESAPLAMALARI

Cu_xS 36 numune kodlu CuS içeren PP-g-PEG amfilik kopolimeri hibrit yapısının içerisindeki CuS kuantum dotları TEM ve EDS analizleri 10 nm'den küçük boyutlarda tespit edilmiştir. Bu durum kolloidal CuS hazırlama sırasındaki başarıyı açıkça göstermektedir. Kolloidal CuS;

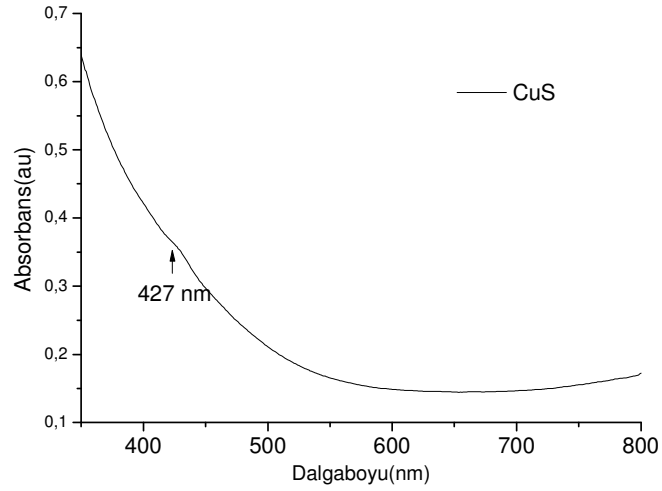


şeklinde üretilerek yarıiletken kuantum dot elde edilmiştir.



Şekil 6.2 Farklı büyütmelerde CuS quantum dot içeren PP-g-PEG amfifilik kopolimerinin 5 nm ölçekli TEM görüntüleri.

Polimer yapı içerisinde bulunan kuantum dotların karakteristik özelliklerini korudukları gözlenerek bu parçacıklar için hiperbolik band modeline göre boyut hesaplanması yapılmıştır.



Şekil 6.3 CuS quantum dot içeren PP-g-PEG amfifilik kopolimerinin UV-Görünür bölge spektrumları.

Hiperbolik band modelini veren denklem (6.5)'i kuantum dot'ın yarıçapını verecek şekilde yeniden düzenlersek,

$$R = \sqrt{\frac{2\pi^2 h^2 E_{gbulk}}{m^* (E_g^2 - E_{gbulk}^2)}} \quad (6.6)$$

olarak yeniden yazılabilir. Burada E_{gbulk} ; bulk yarıiletkenin band boşluğu, E_g ; UV-görünür bölge spektrumundan elde edilen değer, R ; kuantum dot yarıçapı, m^* ; elektron etkin kütlesi, h ; plank sabiti' dir. CuS kuantum dot için karakteristik değerler $E_{gbulk} = 1.04$ eV, $m^* = 0.06 m_0$ ($m_0 = 9.1 \cdot 10^{-31}$ kg) olarak verilmiştir (Klimov et al. 1995). $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s' dir. Grafik 1' den E_g 2.9 eV olarak tespit edilmiştir. Bu çok önemli bir bulgudur çünkü küçük boyutlu parçacıkların varlığının bir kanıtıdır. Bu değerler denklem (6.6)' da yerien yazılarak

$$R = \sqrt{\frac{2(9,86)(4,38 \cdot 10^{-67})(1,66 \cdot 10^{-19})}{0,546 \cdot 10^{-31} (2,16 \cdot 10^{-37} - 2,72 \cdot 10^{-38})}} \quad (6.7)$$

bağıntısı halini alır. Bu hesaplama sonucunda parçacığın yarıçapı $R = 10$ nm olarak parçacığın $2R = 20$ nm olarak hesaplanır. Şekil 6.2'den quantum dot çapı 17 nm olarak tespit edilmiştir.

BÖLÜM 7

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında yeni bir amfifilik polimer olan polipropilen graft kopolimeri içerisine farklı nanoparçacıkların ilave edilmesiyle oluşturulmuş nanokompozit yapıların yapısal ve optiksel özellikleri incelenmiştir. İncelenen özellikler nanoparçacıkların ve kuantum dotların nanokompozit içerisindeki davranışları ve polimer nanokompozit ikilisinin karşılıklı etkileşimi hakkında önemli bilgiler vermektedir. Özellikle metal nanoparçacıkların karakteristik özelliklerindeki, yarıiletken nanoparçacıkların kuantum boyut etkisi altında oluşan tepkilerindeki değişikliklerin polimer yapı içerisinde incelenmesi ve mevcut deneysel sonuçlarla karşılaştırılması yapılmıştır.

Tez çalışmasının beşinci bölümünde nanokompozit yapının; kolloidal olarak UV-Görünür bölge spektrumları, Floresans emisyon spektrumları, film haline getirildikten sonra yapı karakterizasyonları SEM, TEM analizleri açıkça verilmiştir.

Bir polimer içerisinde UV-Görünür bölge absorbansı olması, aromatik kromoforlar, zincirlerdeki çift bağlar, ışığın saçılması, polarizasyon etkileri, yan gruplar, ve hidrojen bağları arası etkileşimlere bağlıdır. Saf polimer yapısı PP-g-PEG'ün absorbans spektrum incelenmesinden herhangi bir değer alınmamıştır. Bu sonuç polimer yapı içerisinde belirttiğimiz etkileşimlerin olmadığını göstermektedir. Saf polimer yapının Floresans emisyon spektrumu 350 nm, 390 nm ve 400 nm uyarımlarda alınmıştır. 390 ve 400 nm uyarımlarında 421 nm değerinde bir emisyon gözlenmiştir. Polimer içerisindeki moleküler etkileşimler ve ana zincir üzerindeki hidrofobik kısımların kısılması sebebiyle bu uyarım gözlenmiştir. Polimer yapının SEM analizleri temiz bir polimer yapısı göstermiştir.

Polimer içerisine gümüş nanoparçacıkların ilave edilmesiyle oluşturulan Ag11, Ag21, Ag33, Ag34 ve Ag35 kodlu hibrit yapılarının, UV-Görünür bölge spektrumlarında 425.5 nm- 431 nm aralığında metal nanoparçacıklar için karakteristik bir özellik olan yüzey plazmon

rezonans değerleri elde edilmiştir. 425.5 nm- 431 nm değerleri ayrıca bize nanoparçacıkların yapısı hakkında bilgi vermiştir. Mevcut deneysel verilerle karşılaştırma yapıldığında parçacıkların küresel yapıda olduğu SEM analizleri yapılmadan belirlenmiştir. Hibrit yapıların SEM analizlerinden parçacıkların boyutlarının 50 nm civarında ve küresel yapıda oldukları tespit edilmiştir. Bu sonuç UV- Görünür bölge absorbands sonuçlarını da doğrulamıştır. SEM analizlerinde parçacıkların dalların uçlarında bulundukları tespit edilmiştir.

Polimer içerisine altın nanoparçacıklar iki farklı şekilde ilave edilmiştir. Birinci kısımda 2000 molekül ağırlığına sahip PP-g-PEG içerisine altın nanoparçacıkları ilave edilerek Au12, Au22, Au33, Au36 kodlu hibrit numuneleri sentezlenmiştir. Bu numunelerin UV-Görünür bölge spektrumlarında 551.5 nm değerinde metal nanoparçacıklar için karakteristik bir özellik olan yüzey plazmon rezonans değeri elde edilmiştir. 551.5 nm değeri mevcut deneysel verilerle karşılaştırma yapıldığında parçacıkların küresel yapıda olduğu SEM analizleri yapılmadan belirlenmiştir. Hibrit yapıların SEM analizlerinden parçacıkların yüzeye yakın yerlerde bulunduğu boyutlarının 50 nm civarında ve küresel yapıda oldukları tespit edilmiştir. Grafting yoğunlunun artmasıyla parçacıklar yüzeye yakın yerlerde bağlanmışlardır. İkinci kısımda ise farklı molekül ağırlıklarına sahip (Mn: 400, 800, 2000, 8000) PP-g-PEG amfifilik polimerleri sentezlenerek altın nanoparçacıklar ilave edilmiştir. UV-Görünür bölge analizlerinin hepsinde yüzey plazmon rezonans değeri gözlenmiştir. Ancak, 2a-400, 2a-4000, 2a-8000 kodlu hibrit numunelerin TEM görüntüleri ile UV-Görünür bölge analizleri karşılaştırıldıklarında Maxwell Garnet etkisi gözlenmiştir. 2a-400 numaralı numune yüzey plazmon rezonansı 522 nm'dir. Fakat 2a-4000, 2a-8000 numune kodlu hibrit yapıların sonuçları sırasıyla 549 nm ve 551 nm'dir. 2a-400 numaralı numunenin TEM sonuçları incelendiğinde parçacıklar arası mesafenin parçacık boyutunun beş katından fazla olduğu görölmektedir. Bu durum parçacıklararası çiftlenimlerin olmadığını gösterir. 2a-4000, 2a-8000 numaralı numunelerde ise parçacıklar arası etkileşimler çok fazladır, çiftlenimler oluşmaktadır. Etkileşimler sonucu Maxwell Garnett'ın teorisine uygun olarak SPR'de kaymalar olmuştur. Aynı numunelerin 400 nm uyarımında PP-g-PEG' ün emisyon pikleri açıkça görölmüştür. TEM analizlerin de ise, parçacıkların küresel geometriye sahip ve 5 nm'den küçük parçacıklar oldukları tespit edilmiştir.

Polimer içerisine NiS ve NiCl₂ ilave edilmesiyle oluşturulan 37 ve 32 kodlu hibrit yapılarının, UV-Görünür bölge spektrumlarında NiS için, 428nm, NiCl₂ için 550nm'dir. NiS

metal yarıiletken geçişi gösteren bir yapıdır. Absorbans spektrumu incelendiğinde NiS' ün 428 nm' de maviye kaydığı gözlenmiştir. Bu durum quatum dot özelliğı taşıyan NiS'e işaret eder. Özellikle Bulk band enerjisi 0.1-0.3 nm arasında değışen NiS için bu değeri küçük boyutlu nanoparçacıkları gösterir ki dalagaboyu maviye kayarak enerji artmıştır. TEM analizleri sonucunda polimer içerisindeki NiS' ün en fazla 25 nm büyüklüklü parçacıklardan oluştuğı gözlenmiştir. Floresans spektrumlarında ise, 340 ve 320 nm uyarımlarda farklı şiddet ve kırmızıya kayma gözlenmiştir. Çünkü uyarılan ışmanın değeri değıştırilince parçacıkların uyarım enerjileride değışmektedir. Dolaylı geçişler sonucu yayınlanan ışma da kırmızıya kayma gözlenmektedir.

Polimer içerisine CoSO_4 , CoS , $\text{Co}(\text{SCN})_2$, CoCl_2 ilave edilmesiyle oluşturulan 30, 35, 69 kodlu hibrit yapılarının, UV-Görünür bölge spektrumları CoS için, 375nm mavi bölge de diğeri numuneler için kırmızı bölgededir. Bu durum quatum dot özelliğı taşıyan CoS 'e işaret eder. TEM analizleri sonucunda polimer içerisindeki CoS ' ün en fazla 50 nm'den küçük oluştuğı gözlenmiştir. Burda önemli nokta çok çok küçük parçacıkların boyutlarının ölçülemediğidir. Fakat görüntülerde açıkça gözlenmektedir.

Polimer içerisine CuSO_4 , CuS , ilave edilmesiyle oluşturulan 31, 36 kodlu hibrit yapıların UV-Görünür bölge spektrumları CuS için, 427 nm' dir. . Bu durum quatum dot özelliğı taşıyan CuS 'ün TEM analizleri sonucunda polimer içerisindeki parçacıkların boyutları 20 nm' nim altında tespit edilmiştir. Farklı uyarımlar karşılığında Floresans emsiyon spektrumundaki kırmızıya kaymalar açıkça gözlenmiştir.

Polimer içerisine CdS , $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ve CdCl_2 ilave edilmesiyle oluşturulan 38, 53, 33 kodlu hibrit yapıların UV-Görünür bölge spektrumları CdS için, 431 nm' dir. CdS quantum dot sentezinde en çok kullanılan yapıdır. CdS in TEM analiznde 38 nm boyutunun altında farklı büyüklükte parçacıklar tespit edilmiştir. Fakat SEM analizlerinde 10 nm büyüklüğünde parçacıklar açıkça gözlenmiştir. 400 nm uyarım karşılığında Floresans emisyon spektrumundaki kırmızıya kaymalar açıkça gözlenmiştir. Ayrıca PP-g-PEG katkısı floresans emisyon spektrumundan gözlenmektedir.

Polimer içerisine yapının içerisindeki SiO_2 nanoparçacıkların maksimum absorbansı 307 nm' de görülmüştür. Floresans dalga boyu 315 nm uyarım ile 407 nm'de tespit edilmiştir. Nanoparçacıkların SEM görüntülerinden boyutlarının 20 nm olduğu tespit edilmiştir.

As₂S₃, ve Sb₂S₃ içerisinde bulunduran hibrit yapının saf polimer yapısı ile karşılaştırılan XRD pikleri açıkça gözlenmiştir.

Tez çalışmasının altıncı bölümünde CuS kuantum dotları için hiperbolik band modeline göre boyut hesaplaması yapılmıştır. Bu hesaplama çok önemlidir çünkü literatürde CuS kuantum dotları ile ilgili yaygın bir bulgu bulunmamaktadır. Çünkü CuS kristal yapısına göre yarıiletken ve metalik özellik gösteren bir malzemedir. Band enerji aralığı ve elektron etkin kütlesi çok düşüktür. ($E_g = 1.04$ eV, $m^* 0.06m_0$). Hiperbolik band modeline göre, UV-Görünür bölge absorbans eğrisindeki enerji değeri ve bulk band enerji değerinden parçacık boyutu hesaplanabilmektedir. Bu hesaplama göre parçacık boyutu 20 nm olarak test edilmiştir. TEM görüntülerinden ise, parçacık boyutu 17 nm olarak bulunmuştur. Bu aradaki fark hiperbolik band modelinde ikici ve üçüncü seviyeden değerlerin ihmal edilmesindendir.

Metal ve yarıiletken parçacıklar içeren hibrit yapılar günümüzde nanoteknolojinin ilerlemesiyle her alanda kullanılmaya başlanmıştır. Daha önceki çalışmalarımızda gümüş nanoparçacık içeren PP-g-PEG' ün antibakteriyel etkisi ortaya konmuştur. (Kalaycı et al 2010). PP-g-PEG yapılan analizler boyunca kaliteli film özelliklerini korumuştur. Nanoparçacıkların içerisinde uygun şartlarda dağılmasını ve bağlanmasını ve sonuçta nanoparçacıkların karakteristik özellikler göstermesini sağlamıştır. Üretilen numunenin teknolojik uygulamalara uyarlanabileceği ortaya konmuştur.

KAYNAKLAR

- Alivisatos A.P** (1996) Perspective on the physical chemsitry of semiconductor nanocrystals. *J. Phys. Chem.* 100:13226-13239.
- Alivisatos A.P** (1996) Semiconductor clusters, nanocrystals and quantum dots. *Science*, 271: 933-937.
- Allı A, Hazer B, Menceloğlu Y and Süzer Ş** (2006) synthesis characterization and surface properies of amphiphilic polystrene- b- polypropylene glycol block copolymers. *European Polyner Journal*. 42: 740-750
- Ataman S** (2010) İnorganik organik nanoparçacıklar içeren polimer kompozitlerin hazırlanması ve ince yapı karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, ZKÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Zonguldak, 63 s.
- Balcı M, Allı A, Hazer B, Güven O, Cavicci K, Çakmak M** (2010) Synthesis and characterization of novel comb-type amphiphilic graft copolymers containing polypropylene and polyethylene glycol. *Polym. Bull.* 64: 691-705.
- Balcı M** (2009) Tarak tipi polipropilen-g-polietilen glikol amfifilik graft kopolimerlerin sentezi ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, ZKÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Zonguldak, 113 s.
- Bai M, Guerrero C, Ionid S, Paz E, Sanz M and Garcia N** (2004) Measuring the speed of a surface plasmon. *Physical Review B.* 69: 115416.
- Barnex W L, Dereux A, Ebbesen T W** (2003) Surface plasmon subwavelength optics. *Nature* 24: 824-830
- Biju V, Itoh T, Anas A, Sujith A, Ishikawa** (2008) Semiconductor quantum dots and metal nanoparticles: syntheses, optical properties and biological applications. *Anal Bioanal Chem.* 391: 2469-2495.
- Brush L** (1986) Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory. *J. Phys. Chem.* 90: 2555-2560

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Burada C, Chen X, Narayanan R and El-Sayed M A** (2005) Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes. *Chem. Rev.* 105: 1025-1102.
- Caseri W** (2000) Nanocomposites of polymers and metal sor semiconductors: Historical background and optical properties. *Macromol. Rapid Commun.* 21: 705-722
- Chestnoy N, Harris T D, Hull R, Brush L E** (1985) Luminescence and photophysics of CdS semiconductor clusters: The nature of the emitting electronic state . *J. Phys. Chem.* 90: 3393-3399
- Chiu J J, Kim B J, Kramer E J and Pine D** (2005) Control of nanoparticle location in block copolymers. *J. Am. Chem. Soc.* 127: 5036-5037
- Daniel M C, Astruc D** (2004) Gold nanoparticles: Assembly, supramolecular chemistry, Quantum sized related properties, and applications toward biology, catalysis and nanotechnology. *Chem. Rev.* 104: 293-346.
- Denisyuk I Y, Williams T R and Burunkova J E** (2008) Hybrid optical material with nanoparticles at high concentrations in uv-curable polymers- technology and properties. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 497: 142-153.
- El-Sayed M A** (2004) Small is different: shape, size and composition- dependent properties of some colloidal semiconductor nanocrystals. *Acc. Chem. Res.* (37): 326-333.
- Eustis S, El- Sayed M A** (2005) Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes. *Chem. Soc. Rev.* 35: 209-217.
- Farmer S C, Patent T E** (2001) Photoluminescent polymer/quantum dot composite nanoparticles. *Chem. Mater.* 13:3920-3926.
- Förster S, Antonietti M** (1998) Amphiphilic blok copolymers in structure controlled nanomaterial hybrids. *Adv. Mater.* 10(3): 195-217.
- Ghosh S K, Pal T** (2007) Interparticle coupling effect on the surface plasmon resonance of gold nanoparticles: from theory to applications. *Chem. Rev.* 107: 4797-4862

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Grubbs R.B.** (2005) Hybrid metal polymer composites from functional block copolymers. *Polymer Chemistry* 43: 4323-4336.
- Heilmann A** (2003) Polmer films with embedded metal nanoparticles. Springer.
- Hutter E, Fendler J H** (2004) Exploitation of localized surface plasmon resonance *Advanced Materials*. 16: 1686-1706
- Horvath H** (2009) Gustav Mie and scattering and absorption of light by particles: historic developments and basics. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* 110:787-799.
- Jain P K, Huang X, El-Sayed I H and El-Sayed M** (2007) Review of some interesting surface plasmon resonance- enhanced properties of noble metal nanoparticles and their applications to biosystems. *Plasmonics* 2: 107-118
- Jackson J D** (1999) Classical Electrodynamics. Hamilton Printing Company. 775p.
- Kalaycı Ö A, Cömert F B, Hazer B, Atalay T, Cavicchi K A, Çakmak M.** (2010) Synthesis, characterization and antibacterial activity of metal nanoparticles embedded into amphiphilic comb type graft copolymers. *Polly. Bull.* 65: 215-226.
- Kalaycı Ö A, Hazer B, Atalay T** (2010) “*Synthesis and characterization of the amphiphilic polymer composites containing SiO₂ nanoparticles.*” *Proceedings of the 6th International Nanotechnology conference*” p. 297.
- Kalaycı Ö A, Hazer B, Atalay T** (2010) “*Synthesis, characterization of Nanodots embedded into PP-g-PEG amphiphilic graft copolymer* ” *Proceedings of the 6th International Nanotechnology conference*” p. 296.
- Kaczmarec M, Tomita Y** (2009) Optics of nanocomposite materials. *Pure Appl.Opt.* 11:020201
- Kelly K L, Coronado E, Zhao L L and Schatz G. C** (2003) The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape and dielectric enviroment. *J. Phys. Chem. B.* 107: 668-677.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Kickkelbick G** (2007) Hybrid materials. Wiley-VCH. 48 p.
- Kim B J, Bang J, Hawker C J and Kramer E J** (2006) Effect of areal chain density on the localization of polymer modified gold nanoparticles in a block copolymer template. *Macromolecules*. 39: 4108-4114.
- Kingshott P, Wei J, Bagge-Ravn D, Gadegaar N and Gram L** (2003) Covalent attachment of Poly(ethylene glycol) to surfaces, critical for reducing bacterial adhesion. *Langmuir*. 19: 6912-6921.
- Klimov V, Bolivar P H, Kurz H, Karavanskii V, Krasovskii V and Korkishko Y** (1995) Linear and nonlinear transmission of Cu_xS quantum dots. *Appl. Phys. Lett.* 67(5): 653-655.
- Kittel C** (1986) Introduction to Solid State Physics, Wiley, SIXTH EDITION, 646p.
- Kumar A, Vemula P K, Ajayan P M and John G** (2008) Silver nanoparticle embedded antimicrobial paints based on vegetable oil. *Nature Materials*. 236-241
- Kumbhakar P, Singh D, Tiwary C S and Mitra A K** (2008) Chemical synthesis and visible photoluminescence emission from monodispersed ZnO nanoparticles. *Chalcogenide Letters*. 5: 387-394.
- Lee K S, El- Sayed M** (2006) Gold and silver nanoparticles in sensing and imaging: sensitivity of plasmon to size, shape and metal composition. *J. Phys. Chem. B*. 110:19220-19225.
- Lee K J, Park T J, Goh J H, Kim J H** (2008) Synthesis of amphiphilic graft copolymer brush and its use as template film for the preparation of silver nanoparticles. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. 46: 3911-3918.
- Link S, El-Sayed** (1999) Size and temperature dependence of the plasmon absorption of colloidal gold nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*. 103: 4212-4217.
- Link S, Wang Z L and El- Sayed M A** (1999) Alloy formation of gold –silver nanoparticles and the dependence of the plasmon absorption on their composition. *J. Phys. Chem. B*. 103, 3529-3553

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Liu S. H, Qian X F, Yin J, Ma X D, Yuan J Y, Zhu Z K** (2003) Preparation and characterization of polymer-capped CdS nanocrystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 64: 455-458.
- Longenberger L, Mills G** (1994) Formation of metal particles in aqueous solutions by reactions of metal complexes with polymers. *The Journal of Physical Chemistry*. 99: 475-478
- Pesika N S, Stebe K J and Searson P C** (2003) Determination of the particle size distribution of quantum nanocrystals from absorbance spectra. *Adv. Matter*. 15: 1289-1291
- Maier A S** (2007) Plasmonic Fundamentals and Applications. Springer . 216 s.
- Maier S A, Atwater H. A** (2005) Plasmonics: Localization and guiding of electromagnetic energy in metal/ dielectric structures. *Journal of Applied Physics* 98: 011101
- Maier S A, Brongersma M L, Kik P G, Meltzer S, Requicha A A G and Atwater H A.** (2001) Plasmonics A route to nanoscale optical devices. *Adv. Mater*. 13:1501-1505.
- Mayer A B R** (2001) Colloidal metal nanoparticles dispersed in amphiphilic polymers. *Polym. Adv. Technol*. 12: 96-106.
- Mayer A, Antonietti M** (1998) Investigation of polymer- protected noble metal nanoparticles by transmission electron microscopy. *Colloid Polym. Sci*. 276: 769-779.
- Mischchenko M I** (2009) Electromagnetic scattering by nonspherical particles: a tutorial review. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* 110: 808-832.
- Mitzi D** (2001) Thin film deposition of organic- inorganic hybrid materials. *Chem. Mater*. 13: 3283-3298
- Mulvaney P** (1996) Surface plasmon spectroscopy of nanosized metal particles. *Langmuir*. 12: 788-800.
- Murray W A, S Astilen and Barnes W L** (2004) Transition from localized surface plasmon resonance to extend surface plasmon polariton as metallic nanoparticles merge to form a periodik hole array. *Physical Review B* 69: 165407

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Montgomery J M, Lee T W and Gray S K** (2008) Theory and modelling of light interactions with metallic nanostructures. *J. Phys.: Condens. Matter.* 20: 323201 11 p.
- Nabok A** (2005) Organic inorganic nanostructures. Artech House, INC. 263 s.
- Nicolais L, Carotenuto G** (2005) Metal polymer nanocomposites. John Wiley. 287 s.
- Oren R, Liang Z, Barnard S J, Warren S C, Wiesner U and Huck W T S** (2009) Organization of nanoparticles in polymer brushes. *J. Am. Chem. Soc.* 131: 1670-1671.
- Pomogailo A D** (2000) Hybrid polymer inorganic nanocomposites. *Russian Chemical Reviews.* 69: 53-80
- Rao C N R, Kulkarni G U, Thomas P J, Agrawal V V and Saravanan P** (2003) Films of metal nanocrystals formed at aqueous- organic interfaces. *J.Phys. Chem. B.* 107: 7391-7395.
- Raveendran P, Fu J and Wallen S L** (2003) Completely “ Green” synthesis and stabilization of metal nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* 125: 13940-13941.
- Rempel A A** (2007) Nanotechnologies. Properties and applications of nanostructured materials. *Russian Chemical Reviews.* 76: 435-461
- Qi L, Colfen H, Antonietti M** (2001) Synthesis and characterization of CdS nanoparticles stabilized by double- hydrophilic block copolymers. *Nanoletters* 1(2): 61-65
- Saçak M** (2002) Polimer Kimyası, *Gazi Kitabevi*, Ankara, 168-299.
- Sardar R, Funston A M, Mulvaney P, Murray R W** (2009) Gold nanoparticles: Past, present and future. *Langmuir.* Perspective.
- Sahu S N, Nanda K K** (2001) Nanostructure semiconductors physics and applications, *Pinsa* 67A (1) 103-130
- Schasfoort R.B.M, Tudos A.J** (2008) Handbook of surface plasmon resonance. The Royal Society of Chemistry. 395 s.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Shipway A. N, Katz E and Willner I** (2000) Nanoparticle arrays on surface for electronic optical, and sensor applications. *Chemphyschem.* 1: 18-52.
- Sun Y, Xia Y** (2003) Gold and silver nanoparticles a class of chromophores with colors tunable in the range from 400-750 nm. *Analyst*, 128: 686-691.
- Talapin D V, Lee J S, Kovalenko M V and Shevchenko E V** (2010) Prospect of colloidal nanocrystals for electronic and optoelectronic applications, *Chem. Rev.* 10: 389-458.
- Tomczak N, Janczewski D, Han M and Vansco G. J** (2009) Designer polymer- quantum dot architectures. *Progress in Polymer Science* (34): 393-430.
- Trindade T, O'Brien P and Pickett N. L** (2001) Nanocrystalline semiconductors: synthesis, properties and perspectives. *Chem Mater.* 13: 3843-3858
- Wang J, Blau W** (2009) Inorganic and hybrid nanostructures for optical limiting *Pure Appl. Opt.* 11:024001.
- Wang C V, Moffitt** (2004) Surface tunable photoluminescence from block copolymer stabilized cadmium sulfide quantum dots. *Langmuir.* 20: 11784-11796.
- Wang W, Germanenko I and El- Shall M S** (2002) Room temperature synthesis and characterization of nanocrystalline CdS, ZnS and $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$. *Chem Mater.* 14: 3028-3033.
- Wei C M, Hou S S** (2007) Preparation and optical properties of blue emitting colloidal CdS nanocrystallines by the solvothermal process using poly (ethylene oxides) as the stabilizer. *Colloid Polym. Sci.* 285: 1343-1349.
- Wu Y, Wadia C, Ma W, Sadtler B and Alivisatos A P** (2008) Synthesis and photovoltaic application of copper (I) sulphide nanocrystals. *Nano Letters.* 2008. 8: 2551-2555
- Youk J H, Park M K, Locklin J, Advincula R, Yang J and Mays J** (2002) Preparation of aggregation stable gold nanoparticles using star block copolymers. *Langmuir.* 18: 2455-2458.
- Zhang J Z, Noguez C** (2008) Plasmonics optical properties and applications of metal nanostructures. *Plasmonics.* 3: 127-150.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

Zhao Y, Pan H, Lou Y, Qui X, Zhu J and Burada C (2009) Plasmonics Cu_{2-x} Nanocrystals: optical and structural properties of Copper- Deficient Copper (I) Sulfides. *J. Am. Chem. Soc.* 131: 4253-4261.

Zhu Q A, Gong M, Zhang C, Yong G and Xiang S (2009) Preparation of Sb_2S_3 nanomaterials with different morphologies via a refluxing approach. *Journal of Crystal Growth.* 311:3651-3655.

BİBLİYOGRAFYA

- Hirao A, Kawano H, Ryu S W** (2002) Synthesis of branched polymers by means of living anionic polymerization -Part 6. Synthesis of well-defined comb-like branched polystyrenes and graft copolymers with highly branched architecture. *Polym. Adv. Tech.* Vol. 13, pp. 275.
- Velichkova R S, Christova D C** (1995) Amphiphilic Polymers from Macromonomers and Telechelics. *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 20, pp. 819-887.
- Pakula T, Zhang Y, Matyjaszewski K, Lee H, Boerner H, Qin S, Berry G C** (2006) Molecular brushes as super-soft elastomers. *Polymer* Vol. 47, pp. 7198.
- Wesslen B, Wesslen K B** (1989) Preparation and properties of some water-soluble, comb-shaped, amphiphilic polymers. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* Vol.27, pp. 3915-3926.
- Riess G** (2003) Micellization of block copolymers. *Prog. Polym. Sci.* Vol. 28, pp. 1107.
- Wesslen K B, Wesslen B, Bo G** (1992) Synthesis of Poly(strene-graft-ethylene oxide) by Ethoxylation of Amide Group Containing Strene Copolymers. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* Vol. 30, pp. 1799-1808.
- Gao H, Matyjaszewski K** (2007) Synthesis of Molecular Brushes by “Grafting onto” Method: Combination of ATRP and Click Reactions. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 129, pp. 6633-6639.
- Boyes S G, Granville A M, Baum M, Akgün B, Mirous B K and Brittain W J** (2004) Polymer brushes-surface immobilized polymers, *Surface Science*, Vol. 570, pp. 1.
- Liu Y, Klep V, Zydrko B and Luzinov I** (2004) Polymer grafting via ATRP initiated from macroinitiator synthesized on surface, *Langmuir*, Vol. 20, pp. 6710- 6718.
- Santer W and Rühle J** (2004) Motion of nano-objects on polymer brushes, *Polymer*, Vol. 45, pp. 8279-8297.

BİBLİYOGRAFYA (devam ediyor)

- Granville A M, Boyes G S, Akgün B, Foster D M and Brittain J W** (2004) Synthesis and characterization of stimuli-responsive semifluorinated polymer brushes prepared by Atom transfer radical polymerization, *Macromolecules*, Vol. 37, pp. 2790-2796.
- Senaratne W, Andruzzi L and Ober K C** (2005) Reviews, Self-assembled monolayers and polymer brushes in biotechnology: Current application and future perspectives, *Bio macromolecules*, Vol. 6, pp. 2427-2448.
- Hu Z, Chen L, Betts D E, Pandya A, Hillmyer M A, DeSimone J M** (2008) J. Am. Chem. Soc. Vol. 130, pp. 14244-52.
- Wang Y P, Pei X W, He X Y and Lei Z Q** (2005) Synthesis and characterization of surface-initiated polymer brush prepared by revers atom transfer radical polymerization, *European Polymer Journal*, Vol: 41, pp. 737-741.
- Yuanli C and Armes S P, A Zwitterionic** (2004) ABC Triblock Copolymer That Forms a "Trinity" of Micellar Aggregates in Aqueous Solution, *Macromolecules*, Vol. 37 pp. 7116-7122.
- Yuanli C, Tang Y and Armes S P** (2004) Direct Synthesis and Stimulus-Responsive Micellization of Y-Shaped Hydrophilic Block Copolymers, *Macromolecules*, Vol. 37 pp. 9728-9737.
- Ranger M, Jones M C, Yessine M and Leroux J C** (2001) From Well-Defined Diblock Copolymers Prepared by a Versatile ATRP Method to Supramolecular Assemblies, *J. Polym. Sci, Part A: Polym. Chem.*, Vol. 39 pp. 3861-3874.
- Allen C, Maysinger D and Eisenberg A** (1999) Nano-Engineering Block Copolymer Aggregates for Drug Delivery, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, Vol. 16 pp. 3-27.

ÖZGEÇMİŞ

Özlem ALTUNORDU KALAYCI 1980’da İstanbul’da doğdu. İlk ve orta öğrenimini aynı şehirde tamamladı. İstanbul Şişli Kurtuluş Lisesi’ nden mezun olduktan sonra 1997 yılında Zonguldak Karaelmas Üniversitesi (ZKÜ) Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümüne girdi. 2001 yılında lisans eğitimini tamamladıktan sonra 2002 yılında ZKÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında yüksek lisans öğrenimine başladı. 2005 yılında “Yarıiletken süperörgülerde ortaklaşa uyarımlar” başlıklı yüksek lisans çalışmasını tamamladı. Aynı yıl ZKÜ Fizik Bölümü Katıhal Fiziği Anabilim Dalında Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. 2006 yılında girdiği ZKÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda doktora programını sürdürmektedir.

ADRES BİLGİLERİ

Adres : Zonguldak Karaelmas Üniversitesi
Fizik Bölümü
67100 ZONGULDAK

Tel : 0546 617 89 17

E-posta : ozlem_altunordu@yahoo.com.tr

Özlem ALTUNORDU KALAYCI