

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**DEMİR BAZLI FARKLI ALAŞIM NANOYAPILARININ
SENTEZİ VE MARTENSİTİK FAZ GEÇİŞLERİNİN,
TERMAL ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK
FONKSİYONEL TEORİSİ İLE HESAPLANMASI**

**Hazırlayan
Özlem SAVAŞ PEKDUR**

**Danışman
Prof. Dr. Sema ÖZTÜRK YILDIRIM**

Doktora Tezi

**Aralık 2019
KAYSERİ**

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**DEMİR BAZLI FARKLI ALAŞIM NANOYAPILARININ
SENTEZİ VE MARTENSİTİK FAZ GEÇİŞLERİNİN,
TERMAL ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK
FONKSİYONEL TEORİSİ İLE HESAPLANMASI**

(Doktora Tezi)

**Hazırlayan
Özlem SAVAŞ PEKDUR**

**Danışman
Prof. Dr. Sema ÖZTÜRK YILDIRIM**

**Bu çalışma; Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından
2017-FDK-7785 kodlu proje ile desteklenmiştir.**

**Aralık-2019
KAYSERİ**

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.



Özlem SAVAŞ PEKDUR

“Demir Bazlı Farklı Alaşım Nanoyapılarının Sentezi Ve Martensitik Faz Geçişlerinin, Termal Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi İle Hesaplanması” adlı Doktora tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi’ ne uygun olarak hazırlanmıştır.



Hazırlayan

Özlem SAVAŞ PEKDUR



Danışman

Prof. Dr. Sema ÖZTÜRK YILDIRIM



Fizik ABD Başkanı

Prof. Dr. Mustafa GENÇASLAN

Prof. Dr. Sema ÖZTÜRK YILDIRIM danışmanlığında Özlem SAVAŞ PEKDUR tarafından hazırlanan “Demir Bazlı Farklı Alaşım Nanoyapılarının Sentezi ve Martensitik Faz Geçişlerinin, Termal Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ile Hesaplanması” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Fizik** Anabilim Dalında **Doktora** tezi olarak kabul edilmiştir.

23 / 12 / 2019

JÜRİ:

Prof. Dr. Sema ÖZTÜRK YILDIRIM

Doç. Dr. Tuncay KARAASLAN

Doç. Dr. Gökhan KOÇAK

Prof. Dr. Mehmet ŞAHİN

Dr. Öğr. Üyesi Elif YILMAZ

ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 31/12/2019 tarih ve 2019/33-01 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

...31.../12.../2019.

Prof. Dr. Mehmet AKKURT

Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Çalışmamın her aşaması ve daha sonrasında, benden yardımlarını ve desteğini esirgemeyen, tez çalışmamın her aşamasında bana yol gösteren, beni çalışmaya teşvik eden ve destekleyen tez danışmanım ve değerli hocam Prof. Dr. Sema ÖZTÜRK YILDIRIM'a verdiği emekten dolayı en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamın başından itibaren laboratuvarın çeşitli olanaklarını kullanmamı sağlayan Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi Öğretim Üyesi Prof. Dr Mehmet AKKURT hocam'a, tez çalışmamın teorik aşamasında destek ve yardımlarını esirgemeyen Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Prof.Dr. Zeki BÜYÜKMUMCU hocama, Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü Öğretim Üyesi Doç Dr. Tuncay KARAASLAN ve Doç. Dr. Gökhan KOÇAK hocalarıma teşekkür ederim.

Eğitim ve öğretim hayatım boyunca her zaman yanımda olan, beni bu günlere getiren, desteğini ve anlayışını esirgemeyen canım Anneme, her zaman yanımda olan, sabırla ve ilgiyle bana destek veren Eşim'e ve canımdan çok sevdiğim Kızım Alya ve Oğlum Doruk'a ve beni yukardan izlediğine inandığım canım Babam'a yürekten teşekkür ederim.

Özlem SAVAŞ PEKDUR

Aralık 2019 KAYSERİ

DEMİR BAZLI FARKLI ALAŞIM NANOYAPILARININ SENTEZİ VE MARTENSİTİK FAZ GEÇİŞLERİNİN, TERMAL ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ İLE HESAPLANMASI

Özlem SAVAŞ PEKDUR

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Doktora Tezi, Aralık 2019
Danışman: Prof. Dr. Sema ÖZTÜRK YILDIRIM

ÖZET

Bu çalışmada; ilk olarak demir bazlı yapılar (Fe_3O_4 vb.) farklı yapılarla birleştirilerek kullanım alanları genişletilmiş, alaşım nanoyapılarının hidrotermal yöntem ve diğer kimyasal yöntemlerle sentezi yapılmış, manyetik özellikleri incelenmiş ve buradan yola çıkılarak bu sistemler bilgisayar ortamında görüntülenmiştir. Kullanılan program Gaussian 09W programıdır. Sentezini yaptığımız moleküllerin, teorik olarak DFT/6-31G(d,p) ve HF/6-31G(d,p) temel setleri kullanılarak bağ açıları, bağ uzunlukları, dihedral açıları, termodinamik ve elektronik özellikleri, Mulliken atomik yükleri, HOMO-LUMO enerjileri hesaplanmıştır

Çalışmamızın ikinci aşaması ise deneysel olarak devam ettirilmiştir. Oluşturulan demir bazlı nanoyapılardan sentezlenen numunelerin boyutlarını düşürmek, nanoparçacıkların kümeleşmesini önlemek ve elektrostatik güçlerin parçacık üzerinde stabilizetisini sağlamak için sürfaktan adı verilen kaplayıcı yapı (Tartarik asit) kullanılmıştır. Hazırlanan numunelerden elde edilen XRD sonuçlarına göre yapıların örgü parameterleri ve pik boyutları görüntülenmiştir. Manyetik ölçümlere göre, sıcaklık arttıkça, parçacık boyutlarının arttığı ve doyum manyetizasyonunun (M_s 'nin) 72.2 emu/g değerinden 96.6 emu/g değerine kadar yükseldiği görülmüştür. Daha sonra, reaksiyon süreleri, farklı sıcaklıklarda, değiştirilerek, hidrotermal sentez nanoparçacıklar üzerine uygulanmaya devam edilmiştir. Artan reaksiyon süresiyle nanoparçacık boyutlarında ve dolayısıyla doyum manyetizasyonu değerlerinde artış gözlenmiştir. Reaksiyon süresinin, yüksek sıcaklıklarda nanoparçacıkların büyümesinde daha etkili olduğu görülmüştür. Oluşturulan yapıların organik bazlı sürfaktan ile kaplanması ile parçacık boyutlarındaki azalma gözlemlenmiştir. Parçacık boyutlarımız 9-15 nm arasında bulunmuştur. Bu da

göstermiştir ki sürfaktan yani kaplayıcı kullanarak oluşturulan parçacık boyutlarında FESEM ile görüntülemeye ciddi farklar oluşmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Demiroksit, Nanopartikül, Gaussian, Tartarik asit, Sürfaktan



**SYNTHESIS OF MARTENCITIC PHASE TRANSITIONS AND THERMAL
PROPERTIES OF DENSITY FUNCTIONAL THEORY OF IRON BASED
DIFFERENT ALLOY NANO STRUCTURES**

Özlem SAVAŞ PEKDUR

Erciyes University, Graduate school of Natural and Applied Sciences

PhD Thesis, December 2019

Supervisor: Prof. Dr. Sema ÖZTÜRK YILDIRIM

ABSTRACT

In this study; First, iron - based structures (Fe_3O_4 and similar) were combined with different structures - their application areas were expanded, the synthesis of alloy nanostructures by hydrothermal method and other chemical methods were investigated and their magnetic properties were examined and these systems were visualized on computer. The program used was Gaussian 09W package. Theoretically, we are synthesize theoretically bonded angles, bond lengths, dihedral angles, thermodynamic and electronic properties, Mulliken atomic charges, HOMO-LUMO, using basic sets of DFT / 6-31G (d, p) and HF / 6-31G (d, p). energies calculated.

The second stage of our study was continued experimentally. Surface modification was added to the iron-based nanostructures, sürfaktant was added and the coating structure (Tartaric acid) was used to reduce the size of the synthesized samples, to prevent the aggregation of nanoparticles and to ensure the stabilization of the electrostatic forces on the particle. According to XRD results obtained from prepared samples, weave parameters and peak dimensions of the structures were displayed. According to magnetic measurements, as the temperature increases, particle sizes increased and also rised saturation magnetization (M_s) increased from 72.2 emu / g to 96.6 emu / g. Then, the reaction times were changed at different temperatures and applied on hydrothermal synthesis nanoparticles. Increased reaction time was observed in nanoparticle sizes and hence saturation magnetization values increased. The reaction time was found to be more effective in the growth of nanoparticles at high temperatures. Reduction in particle size was observed in the coating of the structures with organic based sürfaktant. Our particle sizes were found between 9-15 nm. This shows that there are significant differences in particle size imaging with FESEM using sürfaktant.

Keywords: Ironoxide, Nanoparticle, Gaussian, Tartaric acid, Sürfaktant

İÇİNDEKİLER

DEMİR BAZLI FARKLI ALAŞIM NANOYAPILARININ SENTEZİ VE MARTENSİTİK FAZ GEÇİŞLERİNİN, TERMAL ÖZELLİKLERİNİN MOLEKÜLER DİNAMİK SİMÜLASYONU İLE KARAKTERİZASYONU

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK.....	i
YÖNERGEYE UYGUNLUK	i
YÖNERGEYE UYGUNLUK SAYFASI	ii
KABUL VE ONAY	iii
ONAY.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
ÖZET	v
ABSTRACT.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	viii
KISALTMALAR ve SİMGELER.....	xiv
TABLolar LİSTESİ.....	xvi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xvii
GİRİŞ	1

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ÇALIŞMASI

1.1. Problem Durumu.....	4
1.2. Araştırmanın Amacı.....	5
1.3. Araştırmanın Önemi	6

2. BÖLÜM

YÖNTEM VE MATERYAL

2.1. Teorik Modelleme.....	12
2.2. Moleküler Simetri.....	12
2.3. Çok Atomlu Moleküllerde Titreşim	13
2.4. Moleküler Titreşim Türleri	14
2.4.1. Gerilme Titresimi (stretching):	14
2.4.1.1 Düzlem içi bükülme titreşimleri.....	15
2.4.1.2 Düzlem dışı bükülme titreşimleri.....	15
2.4.1.3 Burulma titreşimleri.....	15
2.4.1.4 Açık bükülme titreşimleri (Bending)	16

3. BÖLÜM

BİLGİSAYAR HESAPLAMALI MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİSİ

3.1. Moleküler Mekanik Yöntemler.....	17
3.2. Elektronik Yapı Yöntemleri.....	19
3.2.1. Ab-İnitio Yöntemi.....	19
3.2.2. Yarı Deneysel Yöntem.....	20
3.3. Kuantum Mekaniksel Enerji İfadeleri Ve Yoğunluk Fonksiyon Teorisi....	20
3.3.1. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT).....	21
3.3.2. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyon Teorisi	23
3.3.3. HOMO ve LUMO	24
3.3.4. Mulliken Yük Değeri.....	25
3.4. Moleküler Titreşim Spektroskopisi	25

4. BÖLÜM

SPEKTRAL ANALİZ YÖNTEMLERİ

4.1. X-Işını Spektroskopisi	28
4.2. X-Işını Spektroskopisi Teknikleri	29
4.2.1. X-ışını Soğurma Spektroskopisi	29
4.2.1.1. X-Işını Oluşumu	30
4.2.1.2. X-Işını Tüpü	31
4.2.1.3. X-Işını İçin Filtreler	31
4.2.2. X-Işını Floresans Spektroskopisi	31
4.2.2.1. XFD Çeşitleri	32
4.2.2.2. Dalga Boyu Ayırmalı Cihazlar (WDXs veya WDs)	32
4.2.2.3. Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDX)	33
4.2.2.4. Ayırmaz Cihazlar	34
4.2.3. X-ışını Kırınım Spektroskopisi	34
4.3. İnfrared Spektroskopisi	34
4.3.1. İnfrared Dedektörleri	37
4.3.2. Titreşim ve Dönme Sırasında, Dipol Değişmeleri	39
4.3.3. Titreşim / Dönme Geçişleri	40
4.3.4. Klasik Kuram	41
4.3.5. Kuantum Kuramı	42
4.4 Raman Spektroskopisi	42
4.4.1. Klasik Kuram	44
4.4.2. Kuantum Kuramı	46
4.5. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)	47
4.6. FESEM (Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu)	49

4.6.1. Elektron Optik Sistemi	49
-------------------------------------	----

5. BÖLÜM

NANOTEKNOLOJİ VE TARİHİ

5.1. Malzeme Kavramına Giriş	55
5.1.1. Atomlar Arası Bağlar.....	56
5.1.2. Nano Boyutta Parçacıklar	57
5.2. Demir Oksit Nanopartiküller	58
5.2.1. Manyetizma.....	60
5.2.1.1. Diamagnetizma	61
5.2.1.2. Paramanyetizma	61
5.2.1.3. Ferromanyetizma	62
5.2.1.3.1. Curie Sıcaklığı.....	64
5.2.1.3.2. Hysteresis Eğrisi	64
5.2.1.4. Ferrimanyetizma	65
5.2.1.5. Antiferromanyetizm	67
5.2.1.6. Süperparamanyetizma	67
5.3. Yöntem.....	68
5.3.1. Manyetik Demir Oksit Nano Partiküllerinin Sentezi.....	68
5.3.1.1. Ortak Çöktürme	69
5.3.1.2. Termal Bozulma	69
5.3.1.3. Poliol Yöntemi.....	70
5.3.1.4. Hidrotermal Sentez.....	71
5.3.2. İnorganik Moleküller ile Yapılan Sürfaktan	73
5.3.3. Organik Moleküller ile Yapılan sürfaktan	73
5.3.4. Küçük Moleküller ve Yüzey Aktif Maddeler	74

5.3.5. Demir Oksit Nanoparçacıklarının Yapılandırılması.....	75
---	-----------

6. BÖLÜM

BULGULAR

6.1. Tespitler	77
6.2. Kullanılan Materyaller	83
6.3. Numunelerin Sentezi ve Karakterizasyonu	84
6.4. Tartarik Asit ile Kaplanmış Nanoparçacıkların Karakterizasyonu.....	87
6.4.1. Sıcaklığın Nanoparçacıklar Üzerine Etkisi.....	87
6.4.1.1. Yapısal Analiz.....	88
6.4.1.2. X-ışını Kırınım Analizi.....	88
6.4.1.3. Yüzey Morfolojisi ve Boyut Analizi.....	91
6.4.1.4. FT-IR Analizi.....	92
6.4.1.5. Manyetik Analiz	92
6.5. Reaksiyon Süresinin Parçacık Boyutu Üzerine Etkisi.....	95
6.5.1. X-ışını Kırınım Analizi.....	95
6.5.2. Yüzey Morfolojisi ve Boyut Analizi.....	96
6.6. Artan TA Miktarının Nanoparçacık Boyutu Üzerine Etkisi.....	96
6.6.1. X-ışını Kırınım Analizi.....	97
6.6.2. Yüzey Morfolojisi ve Boyut Analizi.....	97
6.7. Raman Spektroskopisi.....	102

7. BÖLÜM**TARTIŞMA-SONUÇ VE ÖNERİLER**

7.1. Tartışma	104
7.2. Sonuç ve Öneriler	104
KAYNAKÇA	108
ÖZGEÇMİŞ	110



KISALTMALAR VE SİMGELER

2θ :	Kırınım açısı
Ab Inito :	Temel ilkelere dayanan kuantum kimyasal hesaplamalar
B3LYP :	3 parametreleri Becke-Lee-Yang karma metodu
d :	Parçacık boyutu
DFT :	Yoğunluk Fonksiyon Teorisi
Ds :	Süperparamanyetik boyut
D_T :	Tek domain boyutu
E :	Enerji
H :	Manyetik alan
H_c :	Koersivite
HF :	Hartree-Fock metodu
HOMO :	Highest Occupied Molecular Orbital
H_s :	Doyum alanı
k_B :	Boltzman sabiti
K_{eff} :	Anizotropi sabiti
LUMO :	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
M :	Manyetizasyon
MM :	Moleküler Mekanik Metotlar
MO :	Moleculer Orbital
M_r :	Kalıcı manyetizasyon
M_s :	Doyum manyetizasyonu
SEM :	Taramalı Elektron Mikroskobu
FESEM :	Alan Taramalı Elektron Mikroskobu
Sürfaktant :	Yüzey Kaplayıcı
T :	Sıcaklık

TA :	Tartaric Asit
T_c :	Curie sıcaklığı
V :	Hacim
θ :	Açı
λ :	Dalgaboyu
μ :	Dipol momentin indüklenmiş elektrik alanı ifadesi
χ :	Manyetik alınganlık



TABLULAR LİSTESİ

Tablo 3.1. Elektromanyetik spektrum bölgeleri.....	26
Tablo 4.1. İnfrared spektral bölge	36
Tablo 4.2. Raman spektroskopisi ve infrared spektroskopisi	43
Tablo 6.1. Çizilen konormasyonun enerji değerleri.....	78
Tablo 6.2. Bağ uzunluk değerleri.....	79
Tablo 6.3. Konformasyonun bağ açısı değerleri.....	80
Tablo 6.4. Atom koordinatları.....	81
Tablo 6.5. Muliken yük değerleri.....	81
Tablo 6.6. Demir oksidin farklı koşullardaki demir oksit sentezleri.	88
Tablo 6.7. Demir oksidin pik listesi.....	99
Tablo 6.8. Demir oksidin bileşenleri.....	101

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Açık bükülme titreşimleri	16
Şekil 4.1. X-ışını dalga boyları	28
Şekil 4.2. X-ışını hatları	29
Şekil 4.3. X-ışını dedektörü	30
Şekil 4.4. XFD dedektörü	32
Şekil 4.5. Elektromanyetik ışınla molekül etkileşimi	35
Şekil 4.6. IR dedektörlerin şematik gösterimi	37
Şekil 4.7. Raman olayının kuantum mekaniksel gösterimi.....	47
Şekil 4.8 Alan verici tabancası; alan emisyon taramalı elektron mikroskobu elektron kaynağı.....	48
Şekil 4.9. SEM görüntüsü	49
Şekil 4.10. SEM'in WDS ve EDS bölümleri.....	51
Şekil 4.11. FESEM.....	51
Şekil 5.1. Nanoboyuttaki Au parçacıkları	58
Şekil 5.2. Manyetit, magnetit ve hematitin kristal yapıları	60
Şekil 5.3. Manyetitin kristal yapısı	60
Şekil 5.4. Diamanyetik malzeme	61
Şekil 5.5. Paramanyetik maddelerde dış manyetik alana bağlı olarak manyetizasyondaki değişim.....	62
Şekil 5.6. Ferromagnetik malzeme	63
Şekil 5.7. Curie sıcaklığı grafiği	64
Şekil 5.8. Histeresis eğrisi	65
Şekil 5.9. Ferrimanyetik malzeme	66
Şekil 5.10. Parçacık boyutuna bağlı olarak manyetik özelliklerdeki değişim	67
Şekil 5.11. Süperparamanyetik malzemelerde manyetizasyon eğrisi	68
Şekil 5.12. Hidrotermal yöntem ile sentez.....	73

Şekil 5.13. Tartarik asidin açılımı.....	75
Şekil 5.14. Nanoparçacıkların yüzey alanını gösteren basit bir model.....	76
Şekil 6.1. Demir oksit yapısının simülasyonu.....	78
Şekil 6.2. Demir oksidin HOMO-LUMO simülayonları.....	82
Şekil 6.3. Nanoparçacıkların oluşum diagramı.....	84
Şekil 6.4. Standart numune sentezi esnasında kullanılan sistem.	85
Şekil 6.5. (a) 35 ml çelik otaklav (b) otaklav içindeki teflon.....	86
Şekil 6.6. Tartarik asidin molekül yapısı.....	86
Şekil 6.7. Mıknatıs yardımıyla çöktürülmüş ve kurutulmuş nanoparçacıklar.....	87
Şekil 6.8. Tartarik asit ilavesi ve farklı sıcaklıklar ile sentezlenen nanopartiküllerin seçilmiş XRD desenleri.....	89
Şekil 6.9. FESEM bright-field images of nanoparticles S1-100-0 (a), S1-150-0 (b), S1-150-1 (c), S1-150-2 (d), S1-180-1 (e), S1-180-2 (f).	91
Şekil 6.10. FT-IR spektrumları.....	92
Şekil 6.11. Histerisis eğrisi.....	94
Şekil 6.12. ZFC eğrisi.....	94
Şekil 6.13. 150 C de farklı sıcaklıklarda FESEM analizleri.....	96
Şekil 6.14. S2-150-2 nin FESEM analizleri.....	97
Şekil 6.15. Demir oksidin XRD spektrumu.....	98
Şekil 6.16. (a) FESEM görüntüleri numune üzerindeki kümelerdeki nanoparçacık dağılımını göstermektedir (b) partiküllerin büyüklüğü olarak gösterilmiştir.	101
Şekil 6.17. Demir oksidin EDAX analizi.....	101
Şekil 6.18. Demir oksidin Raman spektroskopisi.....	102

GİRİŞ

Bilindiği üzere nano yapılar, boyutları 1 nm ile 100 nm arasında olan malzemelerdir [1]. Bu boyutlardaki nanoparçacıklar diğer yapılarla karşılaştırıldığında farklı fiziksel özelliklere sahiptirler [2]. Buna bağlı olarak parçacık boyutlarındaki değişim parçacıkların manyetik özelliklerini de değiştirmektedir. Bu yapılara bağlı kalarak bakıldığında manyetizasyon değerlerinde ki değişim, yapının süperparamagnetik ya da ferrimagnetik özelliğini belirlediği bilindiğinden yapının uygulama alanlarını genişletmede oldukça önemlidir.

Nanoboyutta elde edilen demir oksitlerin boyutları oldukça düşüktür. Nanoboyutta olduklarından kendi aralarında topklanıp yüzey enerjilerini azaltırlar. Yapılarına eklenen sürfaktan (yüzey kaplaması ile) aralarındaki manyetik etkileşim önem kazanır. Dış ortam sonucu meydana gelen oksitlenme en aza iner [2]. Kaplama ile parçacıkların farklı ortamlarında dispersiyonları sağlanır ve bu sayede uygulama alanları artış gösterir. Parçacıklar organik (polimer veya yüzey aktif malzemeler) ya da inorganik (altın, gümüş, silika, karbon) bir tabakayla kaplanabilirler [3].

Magnetik nanoyapılar magnetit (Fe_3O_4), maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ve hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) olmak üzere 3 yapıda gözlemlenmektedir. Bu yapılar oldukça geniş kullanım alanına sahiptir. Teknolojik ve biyomedikal uygulamalarında, ilaç tedavisinde, magnetik hücre ayırımında, biyosensör uygulamalarında, toksik özelliği olmaması ve düşük magnetik kristal anizotropisi özelliğinden dolayı tercih edilir.

Günümüzde demiroksit (Fe_3O_4) nanoparçacıkları çok farklı yöntemlerle sentezlenebilirler. Bu yöntemler arasında hidrotermal yöntem, ortak çöktürme, mikroemülsiyon, termal çöktürme, sol-gel yöntemi gibi uygulamalar sayılabilir [5-7]. Nanoyapıların sentezinde yüksek kristallik özelliğinden ve parçacık boyutunun sıcaklığa bağlı değişiminden dolayı hidrotermal yöntem en çok tercih edilen yöntemdir.

Tez çalışmasının ilk aşamasını teorik hesaplamalar oluşturmaktadır. Günümüzde yapılan kimyasal araştırmalarda, bilgisayar kullanılarak yapılan birçok kimyasal hesaplamalar vardır. Teorik hesaplamalarla elde edilen veriler, deneysel yöntemlerle elde edilen verilerle oldukça uyumludur. Bir çok maddenin teorik hesaplama yöntemleri ve amaca uygun yazılmış bilgisayar programları kullanılarak bağ uzunlukları, bağ açıları, IR frekans değerleri, dihedral açıları, Mulliken atomik yükleri, HOMO-LUMO enerjileri, termodinamik özellikleri ve enerjileri gibi çok sayıda özelliği daha kısa sürede ve daha güvenilir bir şekilde elde edilebilmektedir.

Deneylelerimizde kullandığımız Fe_3O_4 'ün elektronik ve denge yapısı yoğunluk fonksiyon teorisi DFT ve B3LYP hibrit yoğunluğu hesaplanarak kübik hücrenin yapısı hesaplanmıştır. Son olarak da deneysel değerlerde sabitlenmiş kafes parametreleriyle, elde edilen bağ uzunluklarının uyum içinde olduğu gözlemlenmiştir. DFT ve B3LYP yoğunluk fonksiyonları Brillouin bölgesinin noktasındaki fononları hesaplamak için kullanılmıştır. Bu kristal yapılar için öngörülen frekanslar, kızılötesi iletkenlikteki frekanslarla karşılaştırılır.

Hesaplamalarımızda, çok sayıda teori ve esas set seçeneğine sahip olan oldukça detaylı Gaussian 09W ve GaussView programları kullanılarak yarı-deneysel, ab-initio ve mekanik yöntemler kullanılmıştır. Programın bünyesinde bulunan Hartree-Fock yöntemi (HF) ve Becke'nin üç parametrelili enerji fonksiyoneli hibrid yaklaşımı ile Lee-Yang ve Parr'ın korelasyon fonksiyoneli ile oluşan B3LYP teorisi kullanılarak 6-31G(d,p) esas seti ile çalışılmıştır. Esas setleri kullanılarak bağ açıları, bağ uzunlukları, dihedral açıları, termodinamik ve elektronik özellikleri, Mulliken atomik yükleri, HOMO-LUMO enerjileri hesaplanmak için DFT/6-31G(d,p) ve HF/6-31G(d,p) programları kullanılmıştır. Oluşturulan yapılar demir bazlı yapılardır. Bu yapılara eklediğimiz sürfaktan adını verdiğimiz yapılarla parçacık boyutları nanoboyutta elde edilmiş ve buna bağlı olarak istenilen özellikler yakalanmaya çalışılmıştır. Bu yapıların detaylı analizleri, en yüksek işgal edilmiş moleküler orbital ve en düşük boş moleküler yörüngesel özdeğerleri ve diğer parametreler titizlikle incelenerek, bu parametrelere bağlı olarak bileşiğin oluşma ihtimali, verimliliği hakkında bilgi alınmıştır.

Çalışmamızın ikinci aşamasında ise deneysel bir yöntem izlenmiştir. Tez çalışmamızda hidrotermal yöntem ile sentezlenmiş süperparamanyetik nanoparçacıkların kristalliklerinin ve boyutlarının kontrollü bir şekilde değiştirilmesi ve manyetik özelliklerindeki değişimler incelenmiştir. Parçacık boyutundaki değişimlerin sürfaktan (yüzey kaplayıcısı), sıcaklığa, süreye ve pH değerine bağlı olan değişimleri gözlemlenmiştir.

Elde edilen demir oksit yapısının XRD, FESEM, ve VSM spektumları kaydedilmiştir. Spektrumlar dikkate alınarak, yapıyla ilgili olası geometrik yapılar karşılaştırılmıştır. Teorik değerlerle elde edilen deneysel veriler titreşim frekansları ile karşılaştırılmıştır. Molekülden elde edilen geometrik analiz sonuçları ile Gaussian'da DFT (Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi) yönteminden alınan sonuçlarla karşılaştırılarak yapıların araştırması yapılmıştır. Hesaplamalarda DFT'nin hibrid fonksiyonu olan B3LYP, basis set olarakta 6,311G (d,p) kullanarak hesaplamalar yapılmıştır.

Sonuçta elde edilen veriler birbiri ile karşılaştırılarak yapıların uygunluğu kontrol edilmiştir.

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER ve LİTERATÜR ÇALIŞMASI

1.1. Problem Durumu

Günümüzde teknoloji her alanda çok ilerlemektedir. Özellikle nanoyapılar dediğimiz, boyutları 1-100 nm arasında değişen yapılar son yüzyılın en çok kullanılan yapıları olmuştur. Bu boyutlardaki nanoyapıların değişen boyutlarına göre çok farklı fiziksel ve manyetik özelliklere sahip olduğu söylenebilir.

Kullandığımız demir oksitler farklı manyetik özellikler gösterirler. Çalışmamız sonunda sentezlediğimiz demir oksitler ferromanyetik özelliklerini kaybederek süperparamanyetik özellik kazanmışlardır. Bunun sebebi boyutlarındaki değişime bağlı olarak meydana gelen manyetik özelliklerindeki değişimdir. Demir oksitler doğada yaygın olarak bulunmakla birlikte laboratuvar ortamında da sentezlenebilirler. Bu tür yapılar günümüzde özellikle savunma sanayi ve medikal alanda çokça kullanılmakta olduğundan uygulama alanları bakımından bu tür yapıların istenilen boyutta sentezi oldukça önemlidir. Uygulama alanlarına örnek olarak savunma sanayinde kullanılan yüksek dirençli maghemit parçacıklar ve radar cihazları, biyosensörler, manyetik rezonans görüntüleme (MRG) ve ilaç sektörü gösterilebilir [8-12]. Bu tür yapılarıdaki uygulamaların genişliği nedeniyle demir oksitlerin sentezi ve kullanılan yöntem oldukça önemlidir. Demir oksit sentezinde kullanılan başlıca sentez teknikleri; Hidrotermal yöntem, solgel yöntemi, termal parçalama ve mikroemülsiyon yöntemi olarak gösterilebilir [13-16]. İstenilen parçacık boyutu ve özelliklerine göre kullanılan sentez değişebilir.

Ayrıca nano boyutlu yapılar; yüzey alanlarının büyük olması nedeniyle yüksek yüzey enerjilerine sahiptirler. Basit, verimli, hızlı ve kolay bağlanabilme özelliklerinden dolayı oldukça avantajlıdırlar. Yüksek yüzey enerjilerinden kaynaklanan topaklanmalar bu

yapılarda sıkça görülür. Bunun yanında her bir parçacığın sahip olduğu manyetik özellikten dolayı her parçacık az da olsa küçük ölçekte birbirleriyle etkileşirler. Bu anlamda yüzey kaplaması denilen sürfaktan oldukça önem kazanır. Hem parçacık boyutunun küçültülmesi hem parçacıklar arası oluşabilecek topaklanma hem de oksitlenmenin önüne geçmek için parçacıklar farklı malzemelerle kaplanabilir. Parçacıklar organik (polimer veya yüzey aktif malzemeler) ya da inorganik (altın, gümüş, silika, karbon) bir tabakayla kaplanabilirler [17].

Özellikle ileri teknoloji adını verdiğimiz bu yapılar göz önüne alındığında özellikle teknolojik alandaki bu değişim yeni araç ve ekipmanların imal edilmesine ve ileri imalat ekipmanlarının üretilmesine de neden olmuştur.

1.2. Araştırmanın Amacı

Yaptığımız çalışmanın amacı, yapıda öncül madde olarak kullandığımız demir sülfatlı yapılardan hidrotermal yöntem ile sentezlenmiş süperparamanyetik nanoparçacıklar elde etmek ve bu yapıların kristalliklerinin ve boyutlarının kontrollü bir şekilde değiştirilerek manyetik özelliklerindeki değişimlerin incelenmesidir. Ayrıca, nanoparçacıkların boyutlarının küçültülmesi, oksidasyonunun engellenmesi ve özellikle suda çözünmesi sebebiyle değişik sektörlerdeki kullanımının sağlanabilmesi için nanoparçacıkların sürfaktan (Tartarik asit) ile kaplanması amaçlanmıştır. Ayrıca üç boyutlu geometriye sahip olan molekülün konformasyonu Gaussian View paket programı kullanılarak ve molekülünün olası konformasyon durumları bulunarak konformasyonlar içerisinde en kararlı konformasyonun titreşim ve geometrik parametreleri ve frekansları hem kimyasal hem de kuantum yazılımı olan paket programı kullanılarak hesaplanması amaçlanmıştır. Bu sayede oluşturulan yapının değişik boyutlarıyla analizinin yapılması, simülasyonun deneysel çalışmanın öncesinde yapılarak oluşacak durumların önceden görülmesi sonucunda kullanım alanlarının genişletilmesini amaçlıyoruz. Elde edeceğimiz yapının savunma sanayi, biyomedikal alanda ya da tıp alanında kullanılabileceğini düşünüyoruz.

1.3. Araştırmanın Önemi

Daha önce yapılan çalışmalara bakıldığında demir oksit konusunda çok sayıda çalışma olmasına karşın yüzey modifikasyonu (sümfaktan) kullanımı, özellikle de bu yapının Tartarik asit ile ilgili olması sebebiyle, bu alandaki çalışmaların oldukça az olduğu literatür araştırması sonucunda görülmüştür. Bizim yapıya kattığımız teorik çalışma ile de yüzey modifikasyonlu demir oksitlerin simülasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu sayede demir oksit oluşumuna farklı bir bakış açısıyla literatüre katkıda bulunulmuştur.

Daha önce yapılan çalışmalara baktığımızda, ilk olarak spinel ferritlerin hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlendiği görülmüştür. Elde edilen parçacıkların boyut kontrolünün sağlanması amacıyla oluşan yapılar sümfaktan(yüzey aktif madde) varlığında gerçekleştirilmiştir. Yapılan sentezlerle kobalt demir oksit (CoFe_2O_4), nikel demir oksit (NiFe_2O_4), çinko demir oksit (ZnFe_2O_4), bakır demir oksit (CuFe_2O_4) sentezlenmiştir. Bu çalışmada manyetizasyon ölçümleri nikel kobalt ferritlerin davranışlarının süperparamanyetik olduğunu, çinko ferrit yapısının ise zayıf manyetik özellik gösterdiği görülmüştür.

Yapılan bir çalışmada ise çinko oksit (ZnO) çalışılmıştır. ZnO yapısında çinko (Zn) ve oksijen (O) atomlarını bulunduran, bir yarıiletkenidir. Çinko oksitin özellikleri arasında yüksek iletkenliği, yüksek geçirgenliği ve yüksek enerji değerine sahip geniş bant aralığında olmasından dolayı saydam iletken oksit malzemeler arasında en çok ilgi gören malzemelerden biridir [19]. Bunun yanında ZnO yarıiletken bileşiği, yüksek kırılma voltajına ve yüksek ergime sıcaklığına ($1975\text{ }^\circ\text{C}$) sahiptir ve optoelektronik teknolojisinde geniş alanlarda kullanılmaktadır. Bu saydığımız sebeplerden dolayı nano boyutlu ZnO malzemeler, kozmetik endüstrisinde, yüksek güç ve frekansta çalışan sıcaklık kontrol devrelerinde, şeffaf olmaları nedeni ile nano güneş kremlerinin bileşiminde kullanılabilir. Çinko oksit malzemeler ile iletken geçirgen oksit filmler bir araya geldiğinde çok daha geniş alanlarda faaliyetler gözlenebilmektedir. Bunların başında ışık yayıcı ve tetikleyici yarıiletken cihazlar, radyasyon detektörleri, düz panel monitörleri, solar hücreler, akıllı ve ısıtılmış pencereler ve antistatik kaplamalar gelmektedir [20-21]. ZnO bir seyreltik manyetik yarıiletken (SMY) olarak tanımlanır ve spintronik teknolojisinde yaygın olarak kullanılması amaçlanır [22]. Çinko borat,

sodyum borat dekahidrat ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ve çinkonun sülfat, klorid, karbonat ve nitrat gibi çeşitli tuzlarıyla gerçekleştirilecek reaksiyonları sonucunda üretilebilmektedir. Boraks ve sodyum tuzlarından çinko borat senteziyle ilgili Tian, Y. ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada, $\text{Zn}_2\text{B}_6\text{O}_{13}\text{H}_2\text{O}$ bileşimine sahip çinko borat, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ' ın sulu çözeltileriyle elde edilmiştir.

Diğer bir çalışmada ZnO-Mn, ZnO-Cu ve ZnO-Co nano örneklerinin sentezlenmesinde değişik yüzdelerle CoCl_2 , MnCl_2 ve CuCl_2 karışımları eklenerek yeni bileşikler oluşturulmuş ve bu parçacıklar analiz edilmiştir. Sentez yöntemine bağlı olarak elde edilen bulgulardan en önemlisi, değişik yöntemlerle sentezlenen örneklerin manyetik, spektroskopik, yapısal özelliklerinin sentez yöntemine sıkı bağımlılık gösterdiği sonucuna ulaşılmasıdır. Elde edilen deneysel bulgular, büyük oranda seçilen sentez yöntemine bağlılık göstermektedir. Bu çalışmada bulunan sonuçlar daha önceki yapılan çalışmalarla uyum içindedir [23-25].

Yapılan başka bir çalışmada hidrotermal yöntem kullanılarak spinel ferritler sentezlenmiştir. Sentezlenen parçacıkların boyut kontrolünün sağlanması amacıyla sentez yüzey aktif madde varlığında gerçekleştirilmiştir. Yapılan sentezlerle kobalt demir oksit (CoFe_2O_4), nikel demir oksit (NiFe_2O_4), çinko demir oksit (ZnFe_2O_4), bakır demir oksit (CuFe_2O_4) sentezlenmiştir. Bu çalışmada manyetizasyon ölçümleri nikel kobalt ferritlerin süperparamanyetik davrandığı, çinko ferrit yapısının ise zayıf manyetik özellik gösterdiği görülmüştür.

Yapılan başka bir çalışmada ise kobalt ferrit nanoparçacıkları, CoFe_2O_4 oluşumunu önemli derecede hızlandırdığı bilinen hidrotermal sentez tekniği kullanılarak başarıyla elde edilmiştir. Hidrotermal sentez yöntemi, yüksek sıcaklıklarda metal tuzlarının hidrolizi ve dehidrasyon hızındaki artış nedeniyle ince parçacıklar vermiştir. SEM ve XRD sonuçları, elde edilen nanoparçacıkların düzgün parçacık boyutu dağılımı ve kübik kristalografi ile küresel bir şekle sahip olduğunu göstermiştir. Dahası, infrared spektroskopi kobalt ferrit parçacıklarının oluşumunu doğrulamıştır. Bir VSM kullanılarak elde edilen örneklerin analizleri, kobalt ferrit nanoparçacıklarının süper paramanyetik davranışını doğrulamıştır [26].

Kobalt ile yapılan diğer çalışmada sentezlenen kobalt demir nanoparçacıkları ile CoFe_2O_4 nanoparçacıkları hidrotermal metotla oluşturulmuştur. Burada diğer çalışmalardan farklı olarak çöktürücü olarak NaOH yerine $\text{Na}_3\text{CA}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kullanılmıştır. Yapılan çalışmada, ortalama kobalt ferrit nanopartiküllerinin boyutları 7.6 ± 0.3 nm olarak hesaplanmıştır. Ayrıca sıcaklığın 380°K 'nin üzerine çıkması durumunda yapının süperparamanyetik olduğu gözlemlenmiştir [27].

Başka bir çalışmada farklı sıcaklık ve nanoparçacık boyutu üzerindeki reaksiyon süresi çalışılmıştır[28]. XRD ve TEM yapısal analizi nanopartiküllerin büyüme periyodunun yüksek sıcaklıkla kısaldığını göstermiştir. Parçacıkların arasında oluşan termal enerji nedeniyle nanopartiküllerin manyetit faza yaklaştığı görülmüştür. Bu da görülebilir manyetik verilerden doygunluk manyetitin toplu doyum mıknatıslanmasına ulaştığı, nanopartikül boyutu arttıkça manyetizasyon değerlerinin arttığı gözlemlenmiştir. Histerezis VSM tarafından yapılan döngüler, nanoparçacıkların ferrimanyetik ve doygunluk manyetizasyonun arttığını, 74 ila 93 emu / g arasında olduğunu göstermiş ve nanoboyutta Fe_2O_3 nanoparçacıkları elde edilmiştir [28].

Atatürk Üniversitesinde gerçekleştirilen bir çalışmada ise hidrotermal yöntemle sentezlenen NiFe_2O_4 nanopartiküllerinin sentezinde kullanılan pH değeri, sıcaklık ve sürenin etkisi ölçülmüştür. X-ışını kırınımları incelendiğinde Hidrotermal yöntemle NiFe_2O_4 nanopartiküllerin eldesinde uygulanan faktörler arasında yer alan deney sıcaklığı, pH değeri ve reaksiyon süresinin uygun olduğu, ancak alkolün son aşamadaki örnekleri yıkamada iyi sonuç vermediği sonucuna varılmıştır. Bu şartlarda elde edilen katı maddenin yanında var olan ve yıkamayla uzaklaştırılamayan organik maddenin yakılarak uzaklaştırılabileceği görülmüştür. Yakma sıcaklığının iyi ayarlanması gerekir. Çok yüksek sıcaklıklar partiküllerin kümeleme (aglomera) yapmasına veya eriyikler oluşmasına sebep olabilmektedir. Sonuçta son yıkamanın iyi yapıldığı ve iyi kontrol edildiği takdirde, bu metodun NiFe_2O_4 nanopartiküllerin sentezinde oldukça etkili bir yöntem olduğu görülmüştür [29].

Bir diğer çalışmada yüksek safiyette bakır nitrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$), nikel nitrat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$), indiyum sülfat ($\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$) ve indiyum nitrat ($\text{In}(\text{NO}_3)_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$) tuzları

ile saf su kullanılmıştır. Bu çalışmada parçacıkların boyutları 300-570 nm olarak bulunmuştur.

CuNi üretiminde 0,1 M başlangıç konsantrasyonuna sahip çözeltinin 700°C'den 900°C'ye çıkarılan sıcaklığı sonucu partiküllerin ortalama boyutunun 299 nm ile 364 nm, 0,3 M başlangıç konsantrasyonuna sahip çözeltiden elde edilen partiküllerin ortalama boyutunun 332 nm ile 482 nm arasında ardından 0,5 M başlangıç konsantrasyonuna sahip çözeltiden ise partiküllerin ortalama boyutunun 511 nm ile 570 nm arasında değiştiği saptanmıştır. Buna karşın CuNiIn üretiminde 0,1 M başlangıç konsantrasyonuna sahip çözeltiden elde edilen partiküllerin 320 nm ile 353 nm arasında değişen boyutlara sahip olduğu belirlenmiştir [30].

Başka bir deneyde $\text{CoIn}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0,0, 0,15$) parçacığı üretmek için Co, Fe, In belirli oranda karıştırılmıştır. Belirli bir süre bekletildikten sonra parçacıklar oluşmuştur (Magnetic and electrical properties of In doped cobalt ferrite nanoparticles). Yine yapılan bir çalışmada $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 30 dk karıştırılmıştır. Son olarak AlZnO parçacıkları elde edilmiştir. Çinko asetat çözeltisi ve alüminyum çözeltisine GO eklenmiştir. Oluşan çözelti fırında tutulmuştur. Oluşan ürünler oda sıcaklığında soğutulmuştur. Oluşan ürünler saf su ve etanol ile yıkanmıştır. Al/ZnO-GO nanokompozitleri oluşmuştur [31].

Başka bir çalışmada ise ZnO nano yapıları PEG yüzey kaplayıcı-sürfaktan- olarak kullanılarak hidrotermal yöntemiyle sentezlenmiştir. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ saf suda çözülmüştür. Karışım manyetik karıştırıcı ile karıştırılıp ardından bazik yapı çözeltisi bu karışıma eklenmiştir. pH'ın 7,5 olması sağlanmıştır. Ardından PEG bu karışıma eklenmiş ve oda sıcaklığında karıştırılıp son karışım teflon otoklav içine yerleştirilerek belli bir süre bekletilmiş ve oluşan ürün analiz edilmiştir. Oluşan ürün saf su ile yıkanmış ve kurutulmuştur [32].

Bir çalışmada nano boyutlu SnO_2 elektroseramik tozların hidrotermal yöntemle üretimi kapsamında, tozların oluşum mekanizmasını anlamak üzere başlangıç derişimi ve işlem süresinin bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Diğer çalışmalardan farklı olarak bu çalışmada sıcaklık yüksek tutulmuş (200 °C) ve katyonik bileşen derişimi yüksek tutulmuştur. Bunun sonucunda parçacık boyutu büyümüştür [33].

Yapılan başka bir çalışmada ise demir oksit nanoparçacıklar demir oleatın termal parçalanmasıyla sentezlenmiştir. Bu çalışmada yapılan termal parçalama 2 aşamadan oluşmaktadır. 1-demir oleat sentezi, 2-Fe₃O₄ (manyetit) sentezi [34].

Diğer bir çalışmada ise belli bir miktar ZnCl₂ ve 13,5 ml etilen glikol 20 dk boyunca 250 rpm dönüş hızında 60 °C de karıştırılmıştır. Yine yapılan çözeltiliye ek olarak NaOH ve etilen glikol ve su belli oranlarda karıştırılmış ve çözeltiliye eklenmiş ve karışım sıcaklığı 95 °C ye kadar yükseltilmiştir. Bu çalışmada ZnO seyreltik manyetik yarıiletken ve bu malzemeler geçiş metalleri ile katkıldığında ilgi çekici manyetik özellikler göstermektedir. Yapıda neden ZnO kullanılmıştır diye bakıldığında çinko oksit metal oksit yapı olarak tanımlanır ve kristal yapısında çinko ve oksijen atomları bulunduran kristal bir yapıdadır. Ayrıca geniş band aralığına ve çok büyük eksiton enerjisine sahiptir. ZnO, hem yarıiletken hem de piezoelektrik özellik gösteren tek yarıiletken. ZnO-Mn, ZnO-Cu ve ZnO-Co nano örneklerinin sentezlenmesinde değişik yüzdelerde CoCl₂, MnCl ve CuCl karışımları eklenerek yeni bileşikler oluşturulmuş ve bu parçacıkları analiz edilmiştir [35].

Yapılan diğer bir çalışmada esas madde olarak FeCl₃.6H₂O kullanılmış ve bu yapı suda çözülmüştür. Yapının üstüne azar azar Na₂CO₃ ilave edilmiştir. Yapı 180 rpm de 10 dk karıştırıldıktan sonra çözeltiliye askorbik asit eklenmiş ve 15 dakika daha karıştırıldıktan sonra basınçlı kaba alınarak 160 °C sıcaklıkta 3 saat bekletilmiştir. Elde edilen parçacıklar ortalama 5.2 nm boyutlarındadır. Yapıdaki askorbik asit miktarı değiştirilerek oluşan parçacıklar incelenmiştir. Yapıya eklenen askorbik asit ile yüzeyde oluşan oksitlenme büyük ölçüde azaltılmıştır [36].

Yapılan başka bir çalışmada ise hidrotermal yöntemle sentezlenen NiFe₂O₄ nanopartiküllerinin sentezinde kullanılan pH değeri, sıcaklık ve sürenin etkisi ölçülmüştür [37].

Diğer bir çalışmada ise düşük sıcaklıkta demir kobalt nanoparçacığı elde edilmiştir. 20 ml sıvı çözeltiliye kobalt nitrat ve 2 M demir sülfat hazırlanmış ve 60 °C de tutulmuştur [38].

İspanya'da 2012'de yapılan bir çalışmada ise $NixFe_{2-x}O_4$ parçacıkları hidrotermal metoduyla analiz edilmiştir. $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ ve $Ni(AcO)_2 \cdot 4H_2O$ ve NH_4OH çözeltisi karıştırılmış ve yapılan analizler sonucunda, nanoparçacıklar elde edilmiş Scherer formülü ile kristal boyutu hesaplanmıştır [39].

Teorik çalışma alanında ise yapılan bir çalışmaya baktığımızda çalışmada Acacetin molekülünün titreşimleri ve moleküler yapısı incelenmiştir. Bu molekülün teorik ve deneysel bütün spektrumları incelenmiş, farklılıkları ve benzerlikleri gözler önüne serilmiştir. Yapılan çalışmada en kararlı konformasyon belirlenerek bu konformasyonun titreşim frekansları ve geometrik parametreleri hem kuantum hem de kimyasal yazılım olan Gaussian 03 kullanılarak hesaplanmıştır [40].

2. BÖLÜM

YÖNTEM VE MATERYAL

2.1. Teorik Modelleme

Teorik bir model veya yöntem, belirli bir yaklaşım kümesi kullanarak bir sistemi modellemenin bir yoludur. Bu yaklaşımlar bir hesaplama algoritması ile birleştirilir ve moleküler orbitalleri ve enerjiyi hesaplamak için baz seti ile tanımlanan atomik orbitallere uygulanır.

Teorik modellemede kullanılan Gaussian metod modelleme yöntemidir. Gaussian, birçok kuantum kimyasal teorik hesaplama programlarından biridir. Tez çalışmasında mevcut kullanılmış olan Gaussian 09W birden fazla molekül modelleme ve temel seti bir arada içerebilen kapsamlı bir programdır.

2.2. Moleküler Simetri

Simetrinin molekül içindeki yeri, bir grup atomu ya da yapıyı oluşturan atomların evrendeki geometrik dizilişidir. Molekülün bir nokta, düzleme veya eksene göre izdüşümü olarak da tanımlanabilir. Diğer bir deyişle sistemin tamamen beraber ortamda yer almasıdır ve hepsi bir bütünü oluşturur. Simetri işlemlerinin uygulanmasıyla molekülün simetri elemanlarının kesiştiği nokta veya kütle merkezi sabit olarak kaldığından bu gruplara “nokta grubu” denir.

Moleküller simetri özelliğine göre gruplandırılabilirler. Grup ya da gruplar teorisi kullanılarak, molekülde varolan titreşimlerin değişmez gösterimlerinden simetri türünün ne olduğu ve neye kaynak oluşturduğu bulunabilir. Buna ek olarak simetrisi bilinen bir molekülün $3N-6$ titreşimlerinden nelerin Raman titreşim aralığında veya infrared titreşim aralığında olduğu bulunabilir.

Grup teorisi adı verilen yapıyla çok atomlu moleküllerin temel titreşimleri sırasında geçiş momentinin sıfırdan farklı olup olmadığı belirlenebilir.

Bir titreşimin infrared titreşim aralığında olması demek dipol momentin x, y ve z bileşenlerinden en az birisine ait simetri ile normal modların simetrilerinin aynı düzlemde olması demektir [26]. Benzer şekilde Raman titreşim aralığında bulunan moleküllerin titreşimlerin hareket içinde olması içinse α kutuplanma yatkınlığının α_{xx} , α_{yy} , α_{zz} , α_{xy} , α_{xz} ve α_{yz} bileşenlerinden biri ile normal modların simetrileri aynı türden olması gereklidir.

Raman ve İnfrared aktiflik şartları birbiri ile uyumlu olmadığına, molekülün simetrisine bağlı olarak Raman spektroskopisinde gözlemlenen titreşim frekansı infrared spektroskopisinde gözlenemeyenilir. Bu ifadenin zıttı da geçerlidir. Özel olarak, yapının molekülün simetri merkezi varsa hem Raman hem de infrared spektroskopisinde gözlenemez. Bu “karşılıklı dışlama kuralı” olarak adlandırılır.

2.3. Çok Atomlu Moleküllerde Titreşim

Her bir atomun atom içindeki yerinin x,y,z koordinatları ile belirlendiği N atomlu bir molekülde genelde daha fazla atomu olan moleküllerin yapmış olduğu titreşim hareketleri tek atomlu moleküller oranla karışıktır. Normal mod denilen yapı, yani temel titreşim kipi, bütün atomların aynı fazda olduğu ve aynı frakansta hareket ettiği yapıyı tanımlar. Örnek olarak N atomlu bir molekülün 3 N atomlu modu vardır. Bununla birlikte Lineer olmayan bir molekül için serbestlik derecesinden çıkarılan, 3 doğrultuda dönme ve öteleme titresimleri, $3N-6$ tane (molekül lineer ise $3N-5$) temel titresim elde eder [41]. (Kapalı halka oluşturmeyen N atomlu bir molekülün N-1 bağ gerilmesi, $2N-5$ açı bükülme (lineer ise $2N-4$) titresimi vardır.) $3N-6$ temel titresimlerinin üst üste binmesi, fazla atomlu bir molekülün rastgele seçilen bandına karşılık gelen titreşimi olarak açıklanabilir.

Moleküller Boltzmann dağılımında, moleküller genel olarak optimum sıcaklıkta en alt titreşimi enerji düzeyinde bulunmakla birlikte, bir kısmı da uyarılmış titreşim enerji düzeyinde bulunabilir. Bu yüzden molekülün gözlenen şiddetli bandları infrared spektrumunda esas titreşim düzeyinde oluşan ($v=0 \rightarrow 1$) geçişlerinde gözlenir. Bu

titreşim frekanslarına “temel titreşim frekansı” denir. Bunun yanında, üst ton adı verilen yapı birleşim ve fark bandları ortaya çıkarır. İki veya fazla temel titreşim frekansının toplamı veya farkı olarak ortaya çıkan frekanslarda da fark bandları ile birleşebilir. Esas titreşim frekansının üst tonlarında iki veya daha fazla (2ν , 3ν) geçişler gözlenir. Titreşim bandlarına göre daha zayıf olan bu bandların şiddet olayının adına “Rezonans” adı verilir. Burada birleşim frekansının etkileşmesi aynı simetri türü ve bir üst düzey titreşimi arasında olunca gerçekleşen bir durumdur. Spektrumda bu durumda gerçekleşen şiddetli bir esas titreşim bandı ile zayıf bir üst ton veya birleşim bandı izlenebilecekken, esas titreşim bandı civarında gerçek değerinden daha büyük bir band aralığında şiddetli bir rezonans gözlemlenir. Bu yapıya da “Fermi rezonansı” adı verilir [42].

2.4. Moleküler Titreşim Türleri

Bilgisayar hesaplamalı teorik bir yöntemde öncelikli olarak moleküle ait istenilen kuantum kimyasal parametrelerin elde edilmesi için molekülün uzaydaki dizilimi gerekir. Bu yöntemle moleküler yapıyı, kimyasal reaksiyonları, molekülün uzaydaki dizilimi, orbital şekilleri, bağ uzunlukları, spektrum değerleri, dipol moment, atomik yükler ve spektroskopik büyüklükleri hesaplanır. Molekül yapısı çizildikten sonra “Molekül Modelleme” denilen hesaplama durumuna geçilir. Moleküllerin elektronik yapı yöntemleri ise hesaplanırken, moleküler mekanik yöntem, ab-initio, yarı deneysel ve yoğunluk fonksiyonu yöntemi olarak dört ana yönteme göre hesaplanır.

Bir molekülün herhangi bir frekansta yapabildiği hareketlerin tümüne titreşim adı verilir. Titreşim hareketi temel titreşimlere ayrılarak ifade edilir. Bu yapının belirlenmesi çok karmaşık yada çok basit olabilir. Titreşim hareketleri, esas titreşimlere ayrılarak bakılabilir [43]. Bir molekülde olabilecek esas titreşim hareketleri şunlardır:

2.4.1. Gerilme Titresimi (stretching):

Bu hareket yayların hareketine benzer bir davranış gösterir. Esas eksenini doğrultusunda periyodik olarak tüm bağların boyların değişmesi hareketine simetrik gerilme, bağların

bazılarının uzarken bazılarının kısılma hareketine de asimetrik gerilme titreşimi denir. Titreşim v ile ifade edilir.

2.4.1.1. Düzlem İçi Bükülme Titreşimleri

İki yay arasındaki açının düzenli olarak farklılık hareketine benzeyen bir titreşim hareketidir. δ ile ifade edilir ve $4'$ e ayrılır.

Sallanma

Açı bükülmesinin en özel bir halidir. Atomların arasındaki açı değişmeden bir grup atomun bağ ya da bağlarla yapılan açının bükülmesidir. ρr ile ifade edilir.

Makaslama

Sayfa düzleminde yer değiştirme vektörlerinin birbirine doğru olan hareketleridir. Açı bükülmesinin bir başka şeklidir, δs ile ifade edilir.

Dalgalanma

Bir yapıda yer alan bağlar arasındaki açının hareket etmesi olayıdır. Molekülün düzlemde ve tüm atomları uyum içinde iken bir atomun bu yapıya dik hareket etmesidir, w ile ifade edilir.

Kıvrma

Bir bağ ile düzlem arasındaki açı değişimidir. Bu olayda bağ doğrultusu yer değiştirme vektörlerine diktir ve t ile ifade edilir.

2.4.1.2. Düzlem Dışı Bükülme Titreşimleri

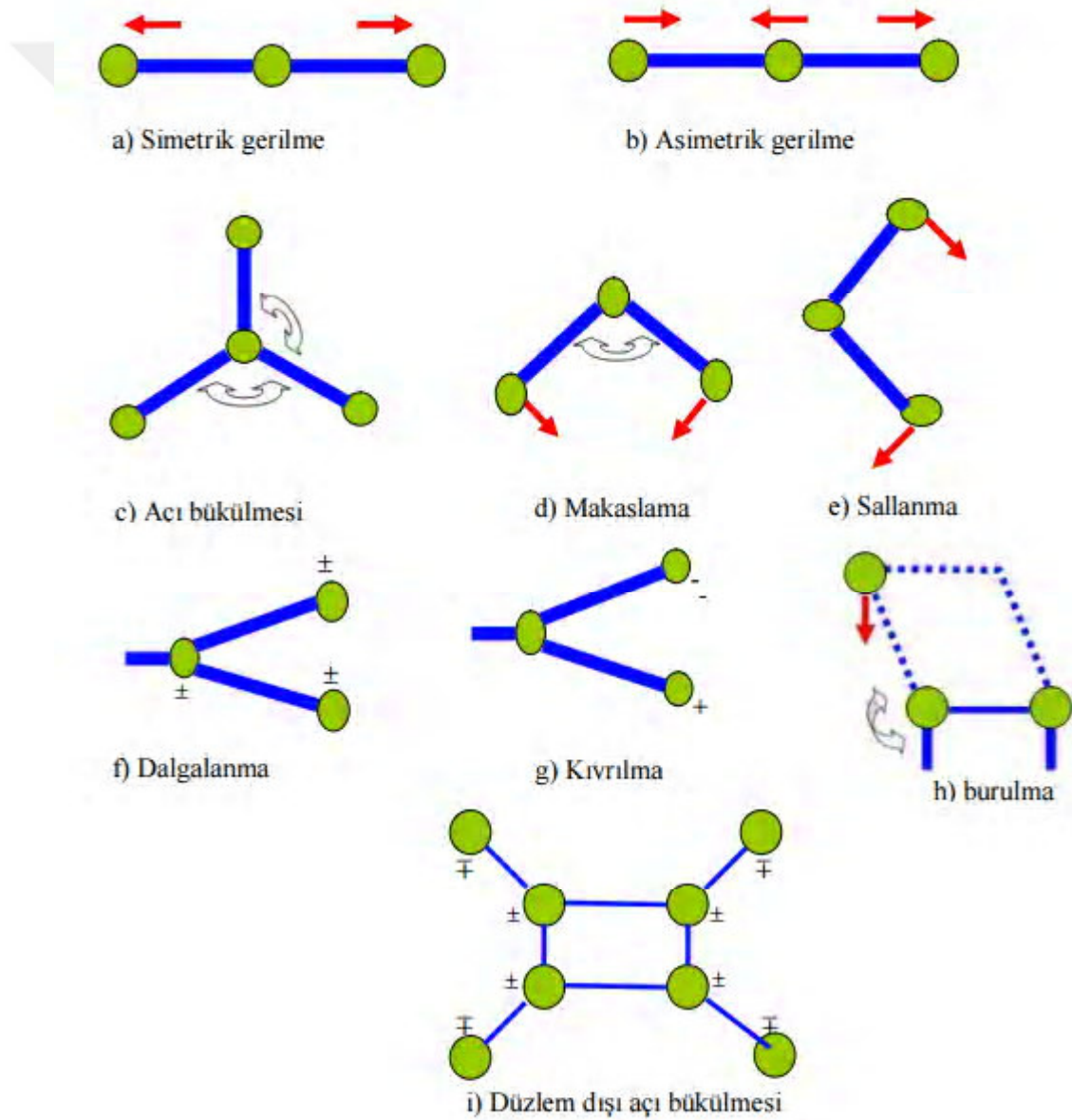
Açı değişiminin en üst seviyede simetriye sahip bir düzlemdeki dik doğrultusudur. Düzlem dışı açı bükülmesi γ ile ifade edilir.

2.4.1.3. Burulma Titreşimleri

İki düzlem arasındaki bir açığı veya bağı bozarak düzenli olarak değişmesi hareketidir. Düzlem dışı olan burulma hareketi τ ile ifade edilir.

2.4.1.4 Açık Bükülme Titreşimleri (Bending)

Bağlar arasındaki açının düzenli olarak farklılık gösterme durumudur. Atomların yer değiştirmesi sonucunda konumu belirten vektörlerin bağ eksenine dik olarak bir düzlemi yok etmesi olarak tanımlanabilir ve τ ile ifade edilmiştir.



Şekil 2.1. Açık bükülme titreşimleri[108]

3. BÖLÜM

BİLGİSAYAR HESAPLAMALI MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİSİ

Moleküler spektroskopinin bilgisayarlı hesaplanmasında, öncelikle molekül yapısını, spektroskopik büyüklükleri ve kimyasal reaksiyonların hesaplanmasında kullanılır. Bu amaçla kullanılan yöntemler Moleküler Mekanik Yöntemler ve Elektronik Yapı Yöntemleri olmak üzere iki grupta toplanır. Her ikisinde de birbirine yakın hesaplamalar yapılır. Buna, geometrik optimizasyonu, titreşim frekanslarının hesaplanması ve moleküler yapının enerjisinin hesaplanması adı verilir.

3.1. Moleküler Mekanik Yöntemler

Bu yöntemde molekülü yaylarla bağlanmış kütleler gibi düşünürsek ve bu kütleleri elektronların çevresini saran atom çekirdeklerini; yaylar ise iki veya daha fazla atom arası kimyasal bağ olarak varsaydığımızda atomlar arası tepkimeler 2 gruba ayrılır [44];

1. Kimyasal bağlarla bağlanmış atomlar arası etkileşimler
 - a. Gerilme
 - b. Açık bükülme
 - c. Burulma
 - d. Düzlem dışı açık bükülme
2. Birbirine kimyasal bağlarla bağlanmamış atomlar arası etkileşimler
 - a. Van der Waals etkileşimleri
 - b. Elektrostatik etkileşimler

Gerilme etkileşimleri,

$$E_{\text{Gerilme}} = \frac{1}{2} k (r - r_0)^2 \quad (3.1)$$

ifade edilir. Burada; k: kuvvet sabiti, r_0 : denge durumundaki bağ uzunluğu ve r: esas bağ uzunluğudur.

Açı bükülme etkileşimleri,

$$E_{\text{Bükülme}} = \frac{1}{2} k_0 (\theta - \theta_0)^2 \quad (3.2)$$

şeklinde ifade edilmiştir. Burada; k_0 açı bükülme kuvvet sabiti, θ_0 : denge durumundaki açı değeri, θ : açının esas değeridir.

Burulma etkileşimleri,

$$E_{\text{Burulma}} = \frac{1}{2} k_\eta (1 + \cos(n\eta - \eta_0)) \quad (3.3)$$

şeklinde verilmektedir. k_η : kuvvet sabitini, n: periyodikliği, η : burulma açısını, η_0 denge burulma açısını ifade eder.

Van der Waals etkileşimleri,

$$E_{\text{vdw}} = \frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (3.4)$$

şeklinde verilmektedir. Burada; A_{ij} : itici terim, B_{ij} : çekici terim ve r_{ij} : i. ve j. Atomlar arasındaki uzaklıktır.

Elektrostatik etkileşme,

$$E_{\text{Elek.}} = \frac{1}{\epsilon} \frac{Q_1 Q_2}{r} \quad (3.5)$$

şeklinde verilmektedir. Burada; ϵ : dielektrik sabit, Q_1 ve Q_2 etkileşen atomların yükleri ve r: atomlar arasındaki uzaklıktır.

Molekölün yapısındaki açılar ve bağlar birbiri ile bütün olarak düşünölmelidir. Sonuçta oluşan bir gerilme, bükölme veya burulma hareketleri bütün etkileşmeyi etkiler. Genelde saf etkileşimlerin enerjisine göre daha küçük olan birleşme ile oluşan etkileşimlerin enerjisinde oluşan hareketler; burulma-bükölme, gerilme-bükölme gibi etkileşimler diyebiliriz.

Atomlar arasında gerçekleşen hareketlerin enerjisi potansiyel enerji kavramı ile verilir. Yapıda oluşan toplam enerji, sistemin potansiyel enerjileri toplamıdır.

$$E_{\text{top}} = E_{\text{ger}} + E_{\text{bur}} + E_{\text{bük}} + E_{\text{van d. Waals}} + E_{\text{elk}} \quad (3.6)$$

3.2. Elektronik Yapı Yöntemleri

Bu bölümde, kuantum mekanik yasaları klâsik fizik yasaları yerine kullanılmıştır. Kuantum mekaniksel olarak bir molekülün enerjisi ve buna bağlı olarak diğör enerji türleri,

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3.7)$$

Schrödinger dalga denklemi ile ifade edilir. Bu ifade hidrojen atomundaki belirli durumları tanımlar ve buna uygun olarak çözüme kavuşturur. Buna bağlı olarak birden fazla atomlu sistemler de farklı metotlar kullanılabilir. Bunlardan biri elektronik yapı metotlarıdır. Yarı deneysel metotlar ve ab-initio metotlar olmak üzere ikiye ayrılan gruplar istatistiksel olarak karakterize edilmişlerdir.

3.2.1. Ab-İnitio Yöntemi

Ab-initio, kuantum fiziğinden faydalanır ve ışığın hızı ($c = 2.998 \times 10^8$ m/s) ya da Planck sabiti ($h = 6.626 \times 10^{-34}$ J.s) gibi kesin matematiksel ifadelerle hesaplama yapar. Bu durumda molekül hakkında en ayrıntılı sonuçları elde etmek mümkündür. Fakat çok sayıda matematiksel sabit kullanılması kesinliği artırsada hesaplamayı güçleştirir ve daha güçlü bilgisayarlara hatta süper bilgisayarlara gereksinim doğar. Küçük moleküllerde, elektronik geçişler için doğruya yaklaşık sonuç verse de büyük moleküllerde kullanımını mümkün değildir. Moleküler mekanik yöntemin tersine hesaplamalarda Planck sabiti, ışık hızı gibi kuantum mekanik sabitleri kullanılır. Bu

yapıda deneysel yöntemler kullanılmaz.

3.2.2. Yarı Deneysel Yöntem

Yarı deneysel molekül modelleme en çok tercih edilen hesaplama türüdür. Tıpkı ab-initio gibi kuantum kimyasal parametreleri kullanır ama farklı olarak deneysel parametrelili ve yaklaşımları tercih eder. Matematiksel ayrıntıya girmemesi doğruluğu düşürse de hesaplama sürelerini kısaltır ve dolayısıyla maliyeti düşürür. Yarı deneysel yöntemle elektronik geçişler, uyarılmış haller ve geçiş halleri hesaplanabilir. Orta büyüklükteki sistemler için idealdir. Moleküler mekanikte klasik fizik ve deneysel parametrelerden faydalanır. Hesaplama herhangi bir ayrıntı olmaması hesaplamayı kolaylaştırır ve çok basit bilgisayarlarla bile hesaplama yapmak mümkün olur. Her ne kadar hesaplamalar kolay olsa da doğruluk payları çok düşüktür ve elektronik özellikleri hesaplamazlar. Büyük moleküllerin hesaplanmasında tercih edilir.

Semiempirical yöntemler hesaplama boyunca belirli sayıda deneysel veri kullanır. Örneğin, belirli bir tipteki bağ uzunlukları sistemden bağımsız olarak sabit bir değere sahip olacaktır (C = C bağ her zaman örneğin 134 pm olarak alınacaktır). Bu, hesaplama süresini önemli ölçüde hızlandırır, ancak genel olarak çok doğru değildir. Genellikle yarı deneysel yöntemler çok büyük sistemler için kullanılır, çünkü büyük miktarda hesaplama yapabilirler.

3.3. Kuantum Mekaniksel Enerji İfadeleri ve Yoğunluk Fonksiyon Teorisi

Yapı içerisindeki moleküllerin hareketine bakıldığında, elektronların hareketi ve yapı çekirdeğinin hareketi olmak üzere ikiye ayrılır. Elektronun kütesininin çekirdeğinin kütesinden küçük olması nedeniyle bu iki hareket birbirinden farklı olarak değerlendirilir. Bu ifadenin tanımı Born-Oppenheimer tanımı olarak geçer [45]. Kuantum mekaniksel şekilde ifade edilen molekülün elektronik enerjisi,

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (3.8)$$

diye yazılır. Burada;

E^T elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerji, E^J elektron-elektron itme ifadesi elektron yoğunluğunun Coulumb etkileşimi, E^V çekirdek-elektron çekimi veya çekirdek çiftleri arasındaki itme potansiyel enerjisi olarak da tanımlanır, $E^{XC}=E^X+E^C$ ise değiş-tokus enerjisi (E^X) ve korelasyon enerjisi (E^C) terimlerine karşılık gelir. Bu durum elektron-elektron etkileşmelerinin hemen hemen bütün kalan kısmını içine alır. Spinli elektronlar arasındaki etkileşim enerjisi değiş-tokuş enerjisi olarak adlandırılır. Bunun nedeni kuantum mekaniksel dalga fonksiyon yapısının anti simetrikliğidir. Bu ifadenin zıttı olan farklı spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisi Korelasyon enerjisi olarak tanımlanır. Neon atomunun enerjileri bahsi geçen enerjilerin büyüklükleri hakkında bize bilgi verir. Atomun hesaplanmış enerjisi

$E_e = -129,4$, $E^T = 129$, $E^V = -312$, $E^J = 66$, $E^C = -0,4$, $E^X = -12$ atomik birim Hartree'dir (1 Hartree $H = 27,192$ eV dir) [45].

Hartree-Fock (HF) modelinde enerji moleküler dalga fonksiyonu Ψ 'ye bağımlıdır. Ayrıca bu modelde korelasyon enerjileri dikkate alınmaz.

3.3.1. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) yöntemleri günümüzde oldukça yaygın kullanılmaktadır. Çünkü elde edilen sonuçlar ab-initio yöntemleri kullanılarak elde edilenlerle karşılaştırılabilmektedir. DFT, Hartree-Fock (HF) hesaplamalarına dayanan yöntemlerden, dalga fonksiyonu yerine enerjiyi hesaplamak için kullanılan elektron yoğunluğudur.

Bir DFT hesaplamasında ise Hartree-Fock hesaplamasının her ana aşamasına ek bir adım ekler. Bu adım, işlevselliğin (veya işlevselliğin çeşitli türevlerinin) sayısal bir bütünleşmesidir. Bu yüzden Hartree-Fock hesaplamalarında sayısal hata kaynaklarına ek olarak, DFT hesaplamalarının doğruluğu da sayısal entegrasyonda kullanılan noktaların sayısına bağlıdır.

Hartree-Fock teorisinde, enerji şu şekildedir:

$$E_{HF} = V + \frac{1}{2}(\rho(r))^{-1/2} \quad (3.9)$$

V : Nükleer itme enerjisidir. $\rho(r)$: Herhangi bir noktadaki elektronun yoğunluğudur. $1/2$ elektronların klasik coulomb itmesidir. $-1/2$ elektronların kuantum (fermantasyon) yapısından kaynaklanan değişim enerjisidir.

Yoğunluk fonksiyonel teorisinin Kohn-Sham formülasyonunda, tek bir determinant için tam değişim (HF) daha genel bir ifade ile değiştirilir, hem değişim hem de elektron için hesaplama terimlerini içerebilen değişim-korelasyon işlevselliği korelasyon enerjileri, ikincisi Hartree-Fock teorisinde mevcut değildir:

$$E_{Ks} = V + 1/2 + E^X[\rho] + E^C[\rho] \quad (3.10)$$

$E^X[\rho]$ değiş tokuş işlevselliği ve $E^C[\rho]$ korelasyon işlevselliğidir.

Kohn-Sham formülasyonu içinde, Hartree-Fock teorisini, $-1/2$ ve $E^C = 0$ değiş tokuşu değişimi tarafından verilen $E^X[\rho]$ ile özel bir yoğunluk fonksiyonel teorisi olarak kabul edilebilir. Yoğunluk fonksiyonel teorisinde normal olarak kullanılan işlevler, yoğunluk ve olas yoğunluk gradyanının bir fonksiyonunun integralleridir:

$$E^X[\rho] = \int f(\rho(r), \rho\beta(r), \nabla\rho\alpha(r), \nabla\rho\beta(r)) dr \quad (3.11)$$

Dalga fonksiyonu Ψ 'ye bağımlı olan ve esasın da dalga mekaniğine dayanan Hartree-Fock (HF) modelinde enerjinin en basit ifadesi yukarıda verilmiştir. HF teorisini değiş tokuş enerjisi için iyi sonuç vermez ancak kinetik enerji ifadesi için uygun bir ifade verebilir ama bu modelde korelasyon enerjileri ihmal edilebilir. DFT modelleri ise, kinetik enerji ifadesi için iyi sonuç vermese de değiş tokuş ve korelasyon enerjilerinde daha iyi sonuç verir. Bunun sonucu olarak bu iki model birleştirilerek melez modeller üretilmiştir. Bu modeller iyonizasyon enerjileri, toplam enerji, bağlar arası açılar gibi büyüklükleri daha iyi hesaplamaktadır [46-51]. Standardize edilebilen bir yapıdır.

V hacimli bir küp içinde oluşan elektron dağılımını ifade eden DFT modellerinde, enerji ifadeleri, elektron yoğunluğunun $\rho = n/V$ ile verildiği sistemde n , $V \rightarrow \infty$ olduğu varsayımına dayanır. Burada ρ değişmez bir ifade olarak tanımlanır.

3.3.2. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyon Teorisi

Yukarıda bahsedilen modeller baz alınarak yeni bir enerji ifadesi elde edilebilir. Becke, değiş tokuş fonksiyonu ve korelasyon enerjisi E_{XC} için aşağıdaki karma modeli önermiştir

$$E_{XC \text{ karma}} = C_{HF} E_{HF} + C_{dft} E_{DFT} \quad (3.12)$$

Burada C_{HF} ve C_{dft} 'ler değişmez ifadelerdir. BLYP ve B3LYP karma yoğunluk fonksiyonları bu modeller arasında en iyi sonuç veren fonksiyonlardır. Toplam elektronik enerji B3LYP modelinde ifade edilmek istendiğinde;

$$E_{B3LYP} = E^T + E^V + E^J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (3.13)$$

olarak elde edilmiştir [45].

Bu yapılar bakıldığında, korelasyon ve değiş-tokuş enerji ifadeleri için ilgili değerlerin daha iyi sonuçlar vermesine karşılık yapılan çalışmalarda istenilen sonuçlara ulaşmak mümkün olamamıştır. Bu konuda ki araştırmalar günümüzde yaygın olarak devam etmektedir [45, 52-56].

Meydana gelen molekülün reaksiyon yeteneği, molekülün hardness (sertlik) ve softness (yumuşaklık) durumu, sınır molekül orbitallerine (MO), LUMO (lowest unoccupied molecular orbital), HOMO (highest occupied molecular orbital) gibi faktörleri ile yakından ilişkilidir. Organik bileşiklerin bazılarının molekül orbital (MO) enerji seviyeleri ile korozyon inhibisyon verimliliğini açıklamak için Kuantum kimyasal hesaplamalar amidler, amino asitler ve hidroksi karboksilli asitler, piridin-pirazol bileşikleri, sülfonamidler başarıyla uygulanmaktadır. Moleküllerin büyüklükleri ve istenilen parametreler göz önüne alındığında molekül modellemede yarı deneysel yöntem, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) ve B3LYP/6,311G basit seti tercih edilmiştir.

3.3.3. HOMO ve LUMO

HOMO ve LUMO kısaltmalarının açılımları en basit haliyle, Lowest Unoccupied Molecular Orbital ve Highest Occupied Molecular Orbital şeklindedir. Moleküllerdeki kimyasal reaksiyonlardan bahsetmek için yararlanılır. Atom orbitallerinin oluşturduğu moleküler Orbitallerin yapısında kovalent bağlı bileşiklerdeki elektronların olduğu varsayılmaktadır. Kimyasal tepkimelerin çoğu elektron alışverişiyle olduğuna göre, molekülün kimyasal davranışlarını sınır orbitallerler belirler. Molekülde elektronun kalabilmesi ya da elektronun alınması kolay olduğu yer olan en düşük enerjili boş molekül orbitali (LUMO)'nin enerjisinin az olması ile ilgilidir. Bu orbitallerin de her biri farklı enerji değerlerine sahiptir. Bu orbitallerin bazıları dolu bazıları boştur. Benzer şekilde, dolu olan en yüksek enerjili orbitale HOMO, boş olan en düşük enerjili molekülerin yer aldığı moleküler orbitallere de, LUMO denmektedir. Dışarıdan gelen elektron ilk olarak LUMO'yu doldurur. HOMO elektronları daha çok en yüksek enerjili elektronlar yani tepkimelerde işin içinde olduğundan oldukça sık kullanılırlar [57].

Aynı şekilde en yüksek enerjideki dolu molekül orbitali (HOMO)'nden verilecek olan elektron da verilirken bu orbitalin enerjisi olabildiğince fazla ise elektron verme isteği de o kadar fazladır. HOMO ve LUMO sırasıyla bir elektron verme ve alma olarak tanımlanır. Elektron geçiş absorpsiyonu ise temel durumundan ilk uyarılmış duruma geçişten tanımlanır. Kısaca bu geçişler HOMO'dan LUMO'ya olarak tanımlanabilir. Gaussian yardımıyla bazı metotlar kullanılarak moleküllerin en düşük enerjili durumları ve elektron dağılımları tahmin edilebilmektedir. İyonlaşma enerjisi ve elektron ilgisinde elektron dağılımından yararlanılmaktadır. Yani koparılacak elektronun orbitallerin hangisinden geleceği, bu orbitalin enerjisi ve hangi atomlar üzerinde olduğu gibi bilgilere ulaşılır. İyonlaşma sırasında ilk olarak kopacak olan elektronlar HOMO daki elektronlardır. Sonsuz konumundaki elektronun enerjisi sıfır ve orbital düzeyinde iyonlaşmadan sonra çok fazla değişiklik olmadığı da varsayılırsa, iyonlaşma enerjisi = -HOMO ve elektron ilgisi = -LUMO olacaktır. İyonlaşma enerjisi ya da elektron ilgisiyle ilgili herhangi bir deneysel veri olamayacağından önemli bilgiler elde edilmektedir.

3.3.4. Mulliken Yük Değeri

Gaussian 03 programında programın kendiliğinden hesapladığı Mulliken yük değerleri metodun bazı eksikliklerine rağmen çok fazla kullanılmaktadır. Mulliken yük dağılımı metodu, orbitallerin çakışmasının olası olduğu yerlere eşit olarak dağıtılmasının dalga fonksiyonlarının atomlara dağılım yapması esasına dayanır. Bu dağılım elementlerin elektronegativitesini tam olarak göstermez. Mulliken atomik yükleri deneysel verileri sadece kantitatif analiz yapmaz aynı zamanda kalitatif analizler yapmada da kullanılır.

3.4. Moleküler Titreşim Spektroskopisi

Bir molekülde; bağlar arası açılar molekülün geometrisini belirlemekle kalmayıp çevresindeki atomların merkez atom etrafında farklı yerleşme düzenini de (şeklini, yapısını) belirler. Molekülün fiziksel ve kimyasal özelliklerini molekül geometrisi belirler.

Genel olarak Moleküler Titreşim Spektroskopisi, madde ile elektromagnetik dalgaların etkileşimini inceler [58]. Bunun sonucunda moleküller hakkında çok fazla bilgi edinilebilir. Bunlar arasında bağ uzunluğu, molekül içindeki ve arasındaki açılar, bağ açısı ve molekül simetrisidir. Buna ek olarak Raman spektroskopisi ve infrared metodları kullanılarak moleküllerin bütün özelliklerine dahil olan molekül içi ile arasındaki kuvvetler, bağ kuvvetleri ve elektronik dağılım ile ilgili ifadeler elde edilebilir [44]. Elektromagnetik dalga molekül üzerine gönderildiğinde, elektromagnetik dalga ile molekül etkileşir ve molekülün enerji düzeyleri arasında geçişler meydana gelir.

$$\Delta E = E'' - E' = h\nu \quad (3.14)$$

ΔE : Seviyeler arasındaki enerji farkı

E'' : Yukarı seviyedeki titreşim seviyesinin enerjisi

E' : Aşağı seviyedeki titreşim seviyesinin enerjisi

Molekölün değişik enerji düzeyleri arasında geçişler elektromagnetik dalğanın, moleküllerle etkileşmesi sonucu meydana gelir. Oluşan enerji düzeylerindeki geçişler elektromagnetik dalğanın enerjisine bağlı olarak spektrum bölgelerine ayrılır [52].

Tablo 3.1. Elektromanyetik spektrum bölgeleri[40]

Bölge	Dalga Boyu	Spektroskopi Türü
Radyodalgaları	10m-1m	NMR ve NQR
Mikrodalga ESR	1cm-100 μ m	Moleküler dönme
Infrared	100 μ -1 μ m	Moleküler dönme ve titreşim
Görünür ve Morötesi	1 μ m-10nm	Elektronik geçişler
X-ışınları	10nm-100pm	Elektronik geçişler
γ -ışınları	100pm-	Nükleer geçişler

Radyo dalgaları Bölgesi: Buradaki Enerji değişimleri çekirdekte ya da elektron içinde yer alan spinin işaret değiştirmesinden kaynaklanır. Bu bölgede gözlemlenen radyo dalgaları, sırasıyla Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) ve Elektron spin Rezonans (ESR) spektrumlarıdır.

Mikrodalga Bölgesi: Bu bölgede yapının dönmesi incelenir. Dönme enerjileri arasındaki geçişlerin spektrumu mikrodalga bölgesinde gerçekteşir. Sistemdeki manyetik özelliklerin değişimi sistemde çiftlenmemiş elektronun varlığına bağlıdır.

İnfrared Bölgesi: Yapının dönme ve titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçişler bu spektrumu oluşturan yapılarıdır. İnfrared soğurma spektroskopisi ve Raman saçılma yöntemleri ile incelenen bir molekölün titreşim frekanslarıdır.

Görünür-Morötesi Bölgesi: Bu yapıya “elektron spektroskopisi” adı da verilir. Dış kabuktaki elektronların enerji farklarından kaynaklanan enerji düzeyleri arasındaki geçişine dayanır.

X-ışınları Bölgesi: X-ışınları oluşumu bilindiği üzere bir atom ya da molekülün iç kabuğundaki elektronlarının geçişlerinden kaynaklandığı bilinmektedir. X-ışınları atom veya moleküllerde, iç orbitaldeki elektronların enerji seviyelerinin değişmesini sağlar. Bu bölgedeki spektroskopisi türü “X-ışınları spektroskopisi” adını alır.

γ -ışınları Bölgesi: Enerji seviyeleri yapı için çok önemlidir. Bu seviyeler arasındaki geçişlerin incelendiği bölgede çekirdek çok kısa süre uyarılmış seviyede kaldıktan sonra başlangıç haline döner. Mössbauer spektroskopisi denilen bölgede gözlenen enerji oldukça yüksektir.

$E_{\text{Öteleme}}$, $E_{\text{Nükleer}}$, $E_{\text{Dönme}}$, $E_{\text{Titreşim}}$ ve $E_{\text{Elektronik}}$ ifadesi serbest bir molekülün toplam enerjisidir. Öteleme enerjisi spektroskopide toplam enerjinin hesaplanmasında devamlı bir enerji olduğundan ihmal edilebilir. Nükleer dönme enerjisi ise diğer enerjilerle karşılaştırıldığında değerinin düşük olmasından dolayı göz ardı edilir.

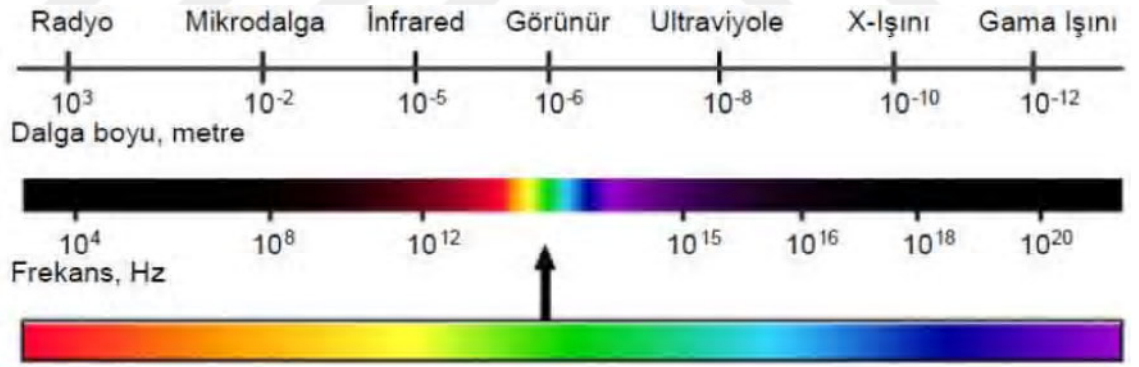
Bir molekülün titreşim enerji seviyelerini hesaplamak amacıyla kullanılan üç önemli teknik vardır. İlki X-ışını bölgesi olan X-ışınları spektroskopisidir. İkinci sırada yer alan infrared soğurma spektroskopisinde ($1300 - 30 \text{ cm}^{-1}$) ve pratikte $4000-10 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde kullanılır; üçüncü ise Raman saçılma spektroskopisidir ki bu bölgede kullanılan ve moleküler sistemin genel olarak $4000-2 \text{ cm}^{-1}$ bölgesine düşen titreşimlerini inceler.

4. BÖLÜM

SPEKTRAL ANALİZ YÖNTEMLERİ

4.1. X-ışını Spektroskopisi

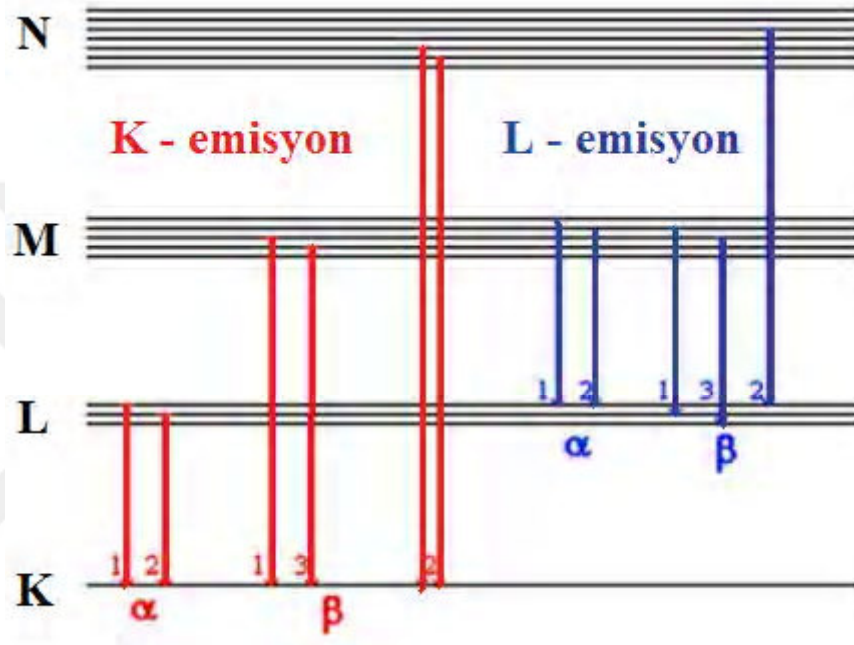
X-ışını spektroskopisi, elektromanyetik spektrumun X-ışını kısmında dalga boylarına sahip fotonları veya ışık parçacıklarını algılayan ve ölçen bir tekniktir. Bilim adamlarının bir nesnenin kimyasal ve temel özelliklerini anlamalarına yardımcı olmak için kullanılır.



Şekil 4.1. X-ışını dalga boyları

Karakteristik X-ışınları adı verilen yapı atomun boş enerji seviyelerine üst kabuklardan gelen yüksek enerjili elektronların geçişi sonucu oluşur. X-ışınlarının oluşumu şu şekildedir; 1. yüksek enerjili bir elektron demeti metal hedefi bombalar. 2. Floresan X-ışınları (ikincil ışınlar) elde etmek için bir maddeye X-ışınları (birincil) gönderilir. 3. bir radyoaktif kaynağın X-ışını emisyonu olur. X-ışını kaynakları, beyaz ışın" ("Bremsstrahlung") adı verilen görünür ışın veren ve ultraviyole kaynaklarda olduğu gibi, devamlı ve parça parça (hat) spektrum verirler.

Enerji seviyeleri arasındaki farktan meydana gelir X-ışını enerjisi, K kabuğu doldurulduğunda oluşan ışıma K ışmasıdır. L ışması ise L kabuğunun yeniden doldurulması sırasında oluşan ışımının terimidir. X-ışını hatları Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.2. X-ışını hatları[40]

4.2. X-ışını Spektroskopisi Teknikleri

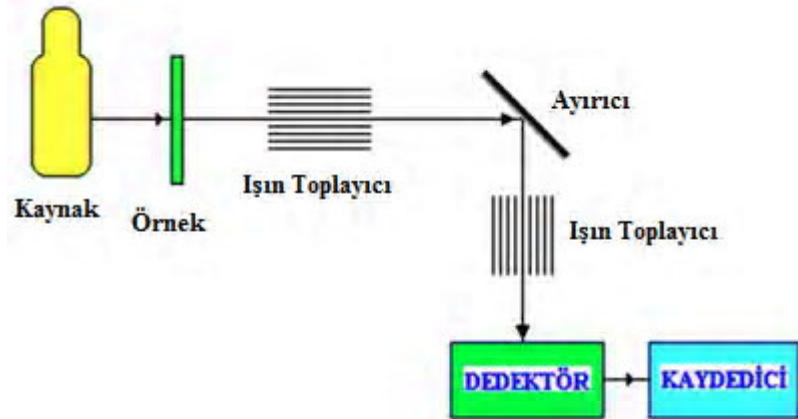
1. X-ışını difraksiyon (kırılma)
2. X-ışını emisyon (floresans)
3. X-ışını absorpsiyon (soğurma)

4.2.1. X-ışını Soğurma Spektroskopisi

Bu bölgede yapılan soğurma analizlerinin esası, görünür bölgede ve UV de yapılan analizler ile aynıdır. Işık kaynağından çıkan ışımının şiddeti, yapının içinden geçirilerek ölçülür. Yapının içindeki X-ışınları absorpsiyon sırasında, atomun iç kabukta yer alan elektronunu uzaklaştırır ve iç kabuk boşluğunda bir iyon oluşturur.

Yapı üzerine gönderilen x-ışınının enerjisi, fırlatılan elektronun kinetik enerjisi ile oluşan iyonun potansiyel enerjisinin toplamına eşittir. Bu sebeple X-ışınlarının absorpsiyonu görünür bölge ve UV'den farklıdır. UV ve görünür bölge absorpsiyon spektrumları düşük ve yüksek enerjili düzeyler arasındaki farklara karşı gelen çok dar hatlar içerirken X-ışınları absorpsiyon spektrumunda geniş bantlar gözlenir. Elektronu atomdan uzaklaştırmak için gelen fotonlar da gerekli enerjiden daha büyük enerjiye sahip olduğu için absorplanırlar.

Absorplanma olasılığı X-ışınlarında, fırlatılan elektronun kinetik enerjisinin sıfır olduğu durumda yani madde üzerine ışınlanan foton enerjisinin, elektronun absorpsiyon yapan atomdan uzaklaştırılması için gereken enerjiye tam eşit olduğu durumda maksimumdur, iç kabuktan elektronun uzaklaştırılması için gerekli minimum enerjiye karşı gelen dalgaboyunda Şekil4.2 de görülen absorpsiyon katsayısındaki keskin düşüşler gözlenir. Yani "absorpsiyon kenarı" Keskin düşüşlerin gözlemlendiği dalgaboyudur.



Şekil 4.3. X-ışını dedektörü

4.2.1.1. X-ışını Oluşumu

X-ışını oluşturmada çeşitli yollar kullanılır;

- Sinkrotron kaynaklar

- İkincil floresans kaynakları
- X-Işını tüpleri
- Radyo izotoplar

4.2.1.2. X-ışını Tüpü

Sabit Anotlu X-ışını Tüpü genelde düşük tüp akımına sahiptir. Tungsten plağı (hedef) küçük ve dikdörtgen şeklindedir. Hareketli Anotlu X-ışını Tüpünün hedef alanları büyüktür. Elektrik alanında hızlandırılan elektronlar bir X-ışını tüpünde hedef olan materyale çarptırılırlar. Kararlı anot materyali ve ısıtılmış katot (filament) arasında yüksek gerilim uygulanması gerekir. Isıtılmış katot materyalinden çıkan elektronlar yüksek gerilimle anoda doğru hızlandırılırlar. Burada elektronlar anot materyaline çarparak enerjilerini kaybederler. Bunun sonucunda az miktarda enerjiyi x-ışınları yapısında yayımlarlar, anot materyalinin ısınmasına harcanan büyük miktarda enerji anot su soğutmalı sisteme bağlanarak azaltılır. X-ışınının enerjisine dönüşme oranını elektrik alandaki hızlanma sonucu olarak elektronun maksimum enerjisi ile sıfır değeri arasında olan elektronun kaybettiği enerjinin oranıdır.

4.2.1.3. X-ışını İçin Filtreler

Bazı uygulamalarda sınırlı dalga boylu bir X-ışını demeti kullanılır. Bunun için filtreler ve monokromatörler (kollimatörler) birlikte kullanılır. Belirli kalınlıkta metal folyolar ya da plakalar olan bu kullanılan filtreler absorpsiyon kenarından daha düşük dalga boylarını soğurup, diğerlerini geçiren metaller filtreler için çok uygundur.

4.2.2. X-ışını Floresans Spektroskopisi

Maddenin X-ışını yayılımı spektrumu, hedef alanı içindeki yapının bir X-ışını tüpüne konulması yoluyla çizilebilir. "Emisyon ("X-ışını floresansı") yöntemi" adı verilen işlemde yapı üzerine gelen birincil ışın yapı içindeki elementler tarafından soğurularak uyarılırlar ve sonra kendilerine özel floresans X-ışınlarını çıkarırlar. Ayrıca bu elementlerin yarı nitel ve nicel tayinlerinde de kullanılan bir yöntemdir.

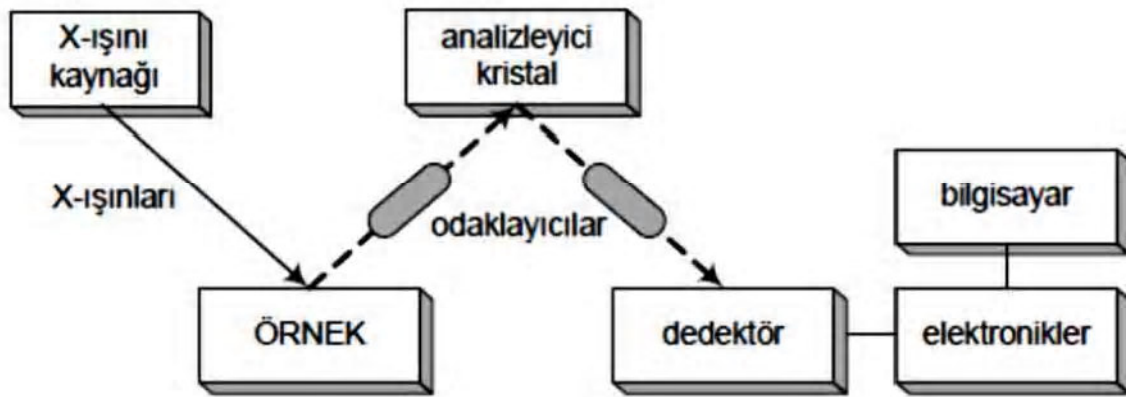
4.2.2.1. XFD Çeşitleri

Üç temel tip cihaz bulunur:

- Dalga boyu ayırmalı cihazlar
- Enerji ayırmalı cihazlar
- Ayırmasız cihazlar

4.2.2.2. Dalga Boyu Ayırmalı Cihazlar (WDXS veya WDS)

Kaynak dalga boyu ayırmalı cihazlarda kullanıldığında paralel hale gelen X-ışını demeti dalga boylarına ayrılırken büyük bir enerji kaybı olur.



Şekil 4.4. X-ışını kırınım dedektörü[40]

Dalga boyu ayırmalı aletler iki ye ayrılır:

Tek kanallı (ardarda) aletler: Bu aletler manuel veya otomatik olarak çalışır. Teknolojik tek-kanallı spektrometrelerin çoğunda iki X-ışını kaynağı bulunur. Manuel çalışan tipleri bir kaç elementin nitel tayini için yeterlidir.

Çok kanallı (eşzamanlı) aletler: Bu tür aletler hem pahalı hem de büyük sistemlerdir, aynı anda çok sayıda elementin analizinde kullanılır. Özellikle, çelik, diğer alaşımlar, çimento, birkaç elemanlı maddelerin analizlerinde çok kullanılır. Her kanalda bir X-ışını kaynağı ve uygun bir kristal ve bir dedektör bulunur. Kanalların durumuna göre aletlerde yapılar metalik, toz, buharlaştırılmış film, saf sıvı veya çözelti gibi çeşitli şekillerde yerleştirilebilir ve çalışılabilirler.

4.2.2.3. Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDX)

Enerji ayırmalı bir cihaz bir lityumlu silikon dedektör, ve enerji ayırıcı, bir polikromatik kaynak (bir Coolidge tüpü veya radyoaktif bir madde olabilir), bir madde tutucu ile çeşitli elektronik devrelerden oluşur.

EDX, bir numunenin kimyasal karakterizasyonu veya elemental analizi için kullanılan analitik bir tekniktir. EDX analizi sonucu örnek içindeki elementlerin yüzdeleri bulunur. Bulunan yüzdeler, elementlerin spektrumdaki piklerinin altındaki alanlarla orantılıdır. Numuneye gönderilen yüksek enerjili elektronlar yüzeye çarparak numune yüzeyinden elektron koparır. Eğer kopan elektronlar çekirdeğe yakınsa atomlar kararlılıklarını kaybederler. İç orbitallerdeki boşlukları doldururarak tekrar kararlı hale gelmeye çalışan dış orbitallerdeki elektronlar bir miktar enerji kaybederek bu enerjiyi X-ışını şeklinde ortaya çıkarırlar. Atomla ilgili bilgiyi veren ortaya çıkan X-ışınlarının enerjisi ve dalga boyudur.

Enerjinin ayrıldığı sistemlerde (EDX) en önemli özellik uyarma ve algılama (dedektör) sistemlerinin hareketli kısımlardan oluşmamasıdır. Bu durumda sisteme gelen enerjinin, dalga boyu ayırmalı cihazlara kıyasla, 100 kat fazla olmasına neden olur. Bu özellikler, zayıf kaynak olarak sayılan düşük güçlü X-ışını tüpleri ve radyoaktif maddelerin kullanılmasına olanak vererek ucuz ve tahrip gücü ile kolaylık sağlar.

Çalışmalarımızda XRD analizleri için TAUM'da yer alan Bruker Axs D8 Advance Model XRD Cihazı kullanılmıştır.

4.2.2.4. Ayırmasız Cihazlar

Genel olarak yapılan analizlerde, sadece sınırlı dalga boyu aralığını kapsayan bantlara sahip olan polikromatik ışına gereksinim vardır. Bunun için de "dalga boyu seçici" denilen aletler veya sistemler kullanılır. Cihazın seçiciliğini ve hassasiyetini yükseltmek için dalga boyu seçicilere ihtiyaç vardır ki bu yapılar dalga boyunu istenilen dar bir aralıkta sınırlarlar ve dalga boyu seçiciler filtreler ve monokromatörler olmak üzere iki ye ayrılır.

Filtreler: Basittirler, dayanıklıdırlar ve ucuz malzemelerdir. Bu tip dalga boyu seçiciler iki grupta incelenebilir:

- Girişim filtreleri 200-14000 nm dalga boyu aralığında çalışır; ultraviyole, görünür ve infrared ışın için uygundur. Optik girişim yaparak oldukça dar ışın bantları elde edilmesini sağlarlar. Bir girişim filtresinde geçirgen (şeffaf) bir dielektrik malzeme (kalsiyum fluorür veya magnezyum fluorür gibi) bulunur. Bu malzeme iki cam levhanın iç yüzeylerini saran iki yarı geçirgen metalik film arasına yerleştirilmiştir. Geçen ışının dalga boyunu dielektrik tabakanın kalınlığı saptar, bu nedenle kalınlığın çok iyi kontrol edilmesi gerekir.
- Absorbsiyon filtreleri Girişim filtrelerinden daha ucuzdur. Daha çok görünür bölgedeki band seçiminde kullanılırlar, 380-750 nm. Spektranın bazı bölgelerini absorblayarak ışını sınırlarlar. En çok kullanılan tipleri renklendirilmiş cam veya boya süspansiyone edilmiş ve cam levhalar arasına sıkıştırılmış jelatindir. Etkin band genişlikleri 30-250 nm aralığındadır. En dar band genişliği veren filtreler bile istenilen ışının bir kısmını absorblar. Tüm görünür bölgede geçirgenliği maksimum olan cam filtreler vardır. Kesici filtreler görünür spektrumun bir bölümünde %100'e yakın geçirgenlik gösterir, kalan kısmında ise geçirgenlik hızla sıfıra düşer.

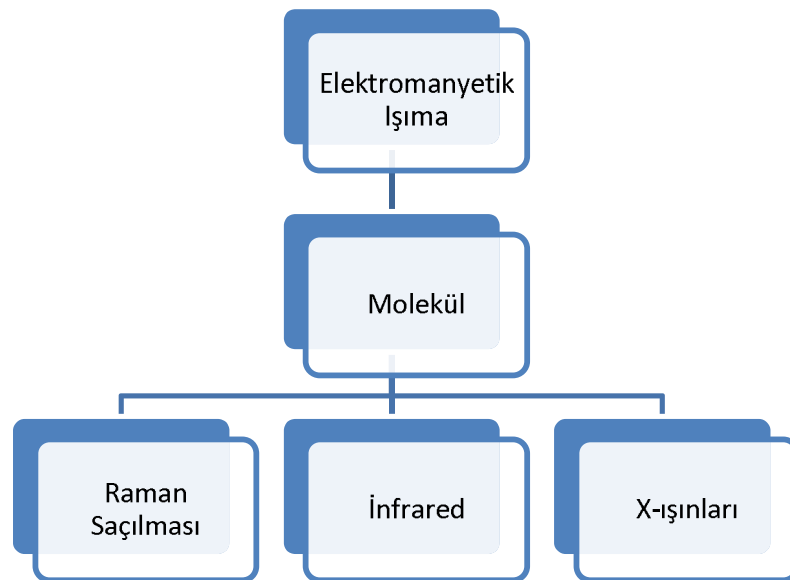
4.2.3. X-ışını Kırınım Spektroskopisi

X-ışını kırınımı kristal fazda bulunan atomların dizilimlerine bağlı olarak kırınımı esasına dayanır. X-ışını kırınım analiz yöntemi, analiz sırasında örneği aşındırmaz farklı durumlarında analizlerini gerçekleştirir. Metal ve alaşımların analizlerinde kullanılır.

4.3. İnfared Spektroskopisi

Bu spektroskopide, tüm frekansları içeren elektromanyetik dalga, infrared bölgede numune üzerine gönderilerek geçen (soğurulan) ışık incelenir ve İnfared spektroskopisi, maddenin üzerine gelen infrared ışınlarını soğurması üzerine oluşturulan bir spektroskopi dalıdır.

f frekanslı bir ışını soğuran molekül, molekülün μ elektriksel dipol momentinin bileşenlerinden en az biri ile bu frekansta titreşecektir. Bu titreşim spektrumunda infrared bölgede gözlenebilir. Dipol momentindeki değişimin olması için bir molekülün kızılotesi ışınlarını absorblayabilmesi gerekir. Absorbsiyonun olduğu durumlar molekülün titreşim frekansı molekül üzerine gönderilen kızılotesi ışınlarının frekansına eşit olduğu zamanlar olarak tanımlanabilir. Homonükleer adı verilen yapılarda dönme ve titreşim hareketleri sırasında net bir dipol moment değişimi gözlemlenmediği için kızılotesi ışınlarını absorblayamazlar. Elektromanyetik ışınlar molekül ile üç şekilde etkileşir.



Şekil 4.5. Elektromanyetik ışınlar molekül etkileşimi[40]

Molekülün elektriksel dipol momenti moleküle ait f frekanslı bir ışınla aynı frekansta titreşecektir. İnfrared bölgesine düşen tüm titreşimler yapının elektromanyetik spektrumunda gözlenir. İnfrared spektroskopisi dalga boyuna bağlı olarak yakın, orta ve uzak İnfrared bölge olmak üzere üç kısımda incelenir [45]. Bunlar Tablo 4.1.'de verilmiştir.

Tablo 4.1. İnfrared spektral Bölge

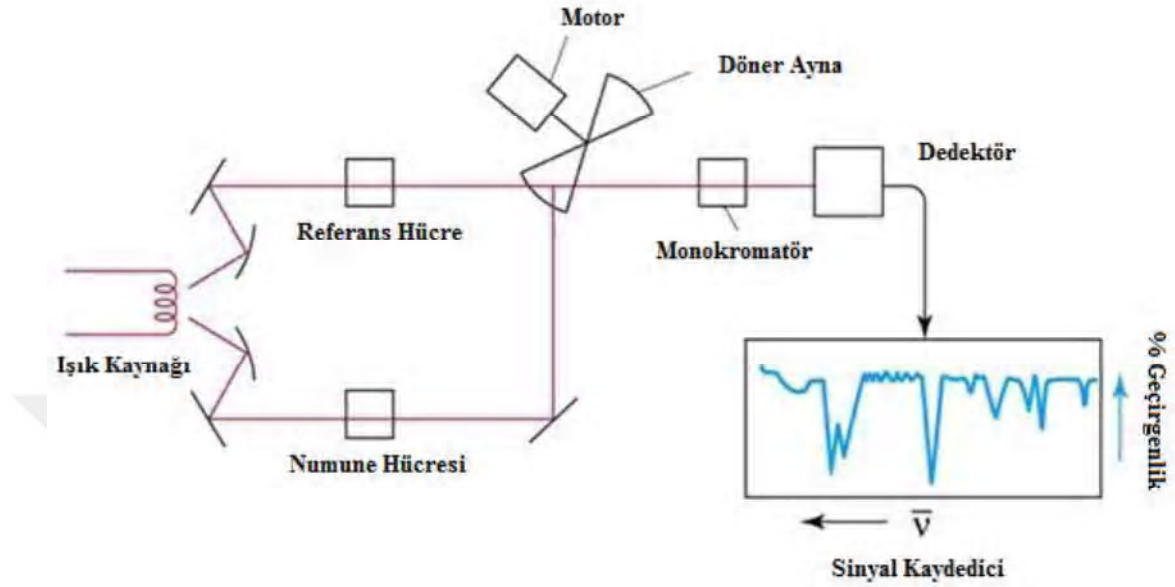
BÖLGE	$\lambda(\mu\text{m})$	$f(\text{cm}^{-1})$	$f(\text{Hz})$
Yakın IR	0,78-2,5	12 800-4000	$3,8 \times 10^{14}$ - $1,2 \times 10^{14}$
Orta IR	2,5-50	4000-200	$1,2 \times 10^{14}$ - $6,0 \times 10^{12}$
Uzak IR	50-1000	200-10	$6,0 \times 10^{12}$ - $3,0 \times 10^{11}$

Yakın İnfrared: Bu bölgede molekül titreşimlerinin harmonik yapıları incelenir.

Orta İnfrared: Moleküllerin neredeyse tamamının etkileşimlerinin gözleendiği bölgedir. Genel olarak infrared spektroskopisinde en çok kullanılan bölgedir.

Uzak İnfrared: Ağır atomların titreşimleri ile saf dönme hareketlerinin incelendiği bölgedir. Moleküllerin dönme hareketleri $200-10 \text{ cm}^{-1}$ arasında olan ve mikrodalga bölgesine yakın olduğu için de bu bölgede incelenebilir. Ender olarak kimyasal spektroskopide kullanılır. Kristal örgü titreşimlerinin de incelendiği bölge burasıdır.

4.3.1. İnfared Dedektörleri



Şekil.4.6. IR dedektörlerin şematik gösterimi

Kızılötesi (Kızılaltı, IR veya İnfrared) ışınım, mikrodalgalardan daha kısa olmakla birlikte dalga boyu görünür ışıktan uzundur. İnfrared Latince de aşağı anlamına gelen infra ve İngilizce kırmızı anlamına gelen red kelimelerinden oluşarak teknolojiye yerini almıştır. Kırmızı altı anlamına gelir. Görünür ışığın en uzun dalga boyu kırmızı rengine aittir.

Kızılötesi ışınımın keşfi genellikle 19. yüzyılda yaşamış bir gökbilimci olan Wiliam Herschel'a ithaf edilir. Herschel Royal Society of London'dan daha evvel, 1800 yılında bulgularını yayınlamıştır. Herschel bir üçgen prizma kullanarak güneşten gelen ışığı kırmış ve tayfin içinde kırmızının altında bulunan kızılötesi ışınımı bir termometre kullanarak tespit etmiştir. Sonuca şaşırarak bulduğu bu ışınımı "Kalorifik ışınlar" ismini vermiştir. Kızılötesi terimi 19. yüzyılın sonlarına kadar kullanıma girmemiştir.

Çoğunlukla IR'de sıcaklıktaki değişimi zamana bağlı olarak ölçen dedektör sistemleri (termoçiftler, bolometreler, piroelektrik transduserler) ve ayrıca fotoiletken dedektörler kullanılır.

1. Termal dedektörler

Sıcaklık etkisine bağlı olan bu tür dedektörler hemen hemen bütün infrared dalga boylarının hepsini tayin etmek için kullanılırlar.

Bu sistemlerin yapısında küçük bir siyah cisim tarafından absorplanan ışın ve oluşan sıcaklık yükselmesi ölçülür. En uygun ortamda, sıcaklık değişimleri binde birkaç Kelvin aralığındadır.

2. Fotoiletken dedektörler

Bu dedektörler yakın IR bölgedeki (0.75-3 mm) ışınların taranmasında kullanılır

İnfrared fotoiletken dedektör, iletken olmayan bir cam üzerine PbS ve HgCdTe yarıiletken maddelerin ince bir film halinde kaplanmasıyla hazırlanmıştır.

Malzemeler tarafından ışının absorpsiyonu yapılan ışının iletken olmayan değerlik elektronlarını yüksek enerjili iletken seviyeye çıkarır ve böylece yarıiletkenin elektriksel direnci azalır.

Monokromatörler:

2 optik ağ olarak Optik ağ veya prizmalar kullanılır. Burada 2 ağın kullanılmasının nedeni olarak iyi bir ayırma olması istenmektedir. Bir ağda mm'de 300 çizgi varken 2 µm ile 5 µm arasındaki dalga boylarını ayırır. mm'deki çizgi sayısı uzun dalga boylarında azalır.

İnterferometre denilen aynalar Fourier dönüşümlü (FT) IR spektroskopisinde Monokromatörün yerine kullanılır.

FT-IR'de numune ile aynı zamanda etkileşen tüm frekansları kapsayan bu bilgilerin zamanla değişimi izlenir. Birçok kez elde edilen zaman ölçeğindeki spektrum bilgileri depolayarak sinyal elde eder. Özet olarak klasik IR spektroskopisi **frekans** bağımlı iken FT-IR spektroskopisi **zaman** bağımlıdır. Zaman ölçeğinde alınan data, daha sonra frekans ölçeğine çevrilir.

Optik elemanı az olan FT-IR'nin en önemli avantajı için sinyal/gürültü oranı (S/N) daha büyük olmasıdır.

İnfrared spektroskopisi ile her türlü numune incelenebilir. Alkali halojenürler (NaCl, KBr) numune kabı penceresi olarak infrared bölgesinde geçirgen olduğu için kullanılır.

Katı halde olan numune, çok ince toz haline getirilerek birkaç yüz mg kuru KBr ile iyice karıştırılır ve preste yüksek basınç uygulanarak 0,5 mm kalınlığında ve 1 cm çapında bir tablet haline getirilir.

ZnSe kristalinin kullanıldığı durumlar ise katıların infrared spektrumları kırılma indisi yüksek bir malzeme içinde olduğu durumlardır. Işığın tam yansımından yararlanılarak değişik bir biçimde elde edilebilir.

Eğer analiz için çözelti hazırlanacaksa, çözücü seçimi oldukça önemlidir. Çözücü seçiminde önemli olan, IR bölgesinde ışığı absorplamayan çözücü olmamasından dolayı,, polar olmayan ve hidrojen içermeyen CS₂ ve CCl₄ gibi çözücüler kullanılması gerekir. CS₂ 1350 cm⁻¹ - 400 cm⁻¹ arasında CCl₄ ise 4000 cm⁻¹ ile 1335 cm⁻¹ arasında geçirgendir. Diğer spektroskopilerin aksine su, IR spektroskopisinde kullanılması uygun olmayan bir çözücüdür.

Numune sıvı olduğunda, bir KBr tabletinin üzerine damlatılır. Yapının üstüne de başka bir KBr kapatılarak sıvı ince film haline getirilir.

IR de gazların ölçümleri ise, uzun silindir biçimindeki pencereleri uygun malzemedен yapılmış kaplarda gerçekleşir.

4.3.2. Titreşim ve Dönme Sırasında Dipol Değişimleri

X-ışınları, UV ve GB ile incelenen yapıların elektronik geçişleri için yüksek enerji gerekir. Buna karşın, çeşitli dönme ve titreşim durumları arasındaki enerji farklarının az olması yüzünden daha fazla moleküler yapılarla sınırlı olan infrared ışınının absorpsiyonu, ışını absorblayabilmesi için dipol momentinde net bir değişme meydana gelmeli bunun için de molekülün titreşim veya dönme hareketi yapması gerekmektedir. Işının değişen elektrik alanı ile molekül etkileşmesi sadece bu şartlar altında olabilir.

Hareketin genliğinde bir değişim olur. Örneğin, hidrojen klorür çevresindeki yük dağılımı, klorun hidrojenden daha fazla elektron yoğunluğuna sahip olması sebebiyle, simetrik değildir. Buna sebep olan hidrojen klorürün dipol momentidir. Bu yapıya polar molekül denir. Yük farkı ve yük merkezleri arasındaki uzaklık büyüklüğündeki farka bağlı olan dipol momentte, hidrojen klorür molekülü titreşirken bir değişim olur ve ışının elektrik alanı ile etkileşebilecek bir alan oluşmasına neden olur. Molekülün doğal titreşim frekansı ile ışının frekansı uyarsa, moleküler titreşimin genliğinde net bir değişim gerçekleşir; buna da ışının absorpsiyonu adı verilir. Bu olaya benzer olarak, ağırlık merkezi etrafında dönen asimetric moleküllerin meydana getirdiği ışınla etkileşebilen periyodik bir dipol değişimini görmemek imkansızdır. O₂ ve Cl₂ nin infrared bölgede absorpsiyon yapmamasının nedeni dipol momentlerinde net bir değişim olmaması yani homonükleer türlerin dönmesi veya titreşmesi olarak gösterilebilir. Bunun dışındaki hemen hemen bütün moleküler türler infrared ışını absorplama yapabilirler. Dönme Geçişleri için gerekli olan dönme enerji seviyesinde bir değişim olabilmesi için gerekli enerji çok küçük olup 100 cm⁻¹ veya daha azdır (> 100 µm). Net olarak birbirinden ayrılmış çizgilerle karakterize edilen uzak-infrared bölgede gazların absorpsiyonu, dönme seviyeleri kuantlı olarak ayrılmışlardır. Katı veya sıvılarda moleküller arası etkileşmeler bu çizgilerin genişleyerek sürekli bir spektrum oluşmasına neden olan olur.

4.3.3. Titreşim / Dönme Geçişleri

Orta infrared bölgesi denilen bölge birçok molekül için kuantum halleri arasındaki enerji farklarının ve titreşim enerji seviyelerinin kuant'lı olduğu bölgedir. Gazların infrared spektrumu birbirine yakın çizgi serilerinden ibarettir ve her bir titreşim hali birkaç dönme enerji seviyesine sahiptir. Buna karşın sadece biraz geniş titreşim piklerinin görüldüğü katı ve sıvılarda dönme çok sınırlıdır, ayrı ayrı titreşim/dönme çizgileri görülmez Moleküler Titreşim Tipleri molekül içinde birbirine göre yerleşim durumları tam olarak sabit olmayan atomların yerleri bağlar etrafında meydana gelen titreşim ve dönme sonucu devamlı değişir. Basit yapılu bir molekül için bu titreşimlerle absorplanan enerji arasındaki ilişkiyi açıklamak, titreşimlerin sayısını, özelliğine bağlıdır. Bu tür analizler, karmaşık yani çok atomlu moleküller için ise çok sayıda titreşim merkezi bulunması ve bazı titreşim merkezleri arasında etkileşimden dolayı

zordur. Gerilme ve eğilme adı verilen titreşimlerde, iki atom arasındaki bağ eksenine boyunca atomlar arasındaki uzaklığın devamlı değişmesi gerilme titreşimini, iki bağ arasındaki açının değişmesi de eğilme titreşimini meydana getirir ve dört tiptir. Salınma, makaslama, sallanma, ve burkulma. Ayrıca, titreşimler tek bir merkez atomundaki bağlarla ilgili ise, titreşimlerin etkileşimi veya örtüşmesi meydana gelebilir.

IR spektroskopisinde örneklerin spektrumları alınarak rastgele bir bileşiğin yapısı hakkında detaylı bilgi alınabilir veya yapısındaki değişiklikleri incelenebilir. Bu sayede yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri, yapının aromatik veya alifatik olduğuna dair bir bilgi edinebiliriz. Alınan spektrumlar, literatür ile karşılaştırılarak analizi yapılabilir.

4.3.4. Klasik Kuram

Yapının elektriksel dipol momentindeki değişim o yapıda radyasyon oluşumuna sebep oluyorsa yapıda oluşan radyasyonun frekansı dipol titreşimlerinin frekansına eşittir. Sonuç olarak atom yayınladığı frekansa eşit frekanslı bir ışını soğurabilir [61,62].

Işın soğurulduğunda, molekülün μ elektriksel dipol momentini ya da bileşeni aynı frekansta titreşim hareketi yapacaktır. Bir molekülün f frekanslı bir ışını absorpsiyonu veya emsyonui için, aynı frekansta bir titreşim yapan μ elektrik dipol momentinin olması gereklidir. Molekülün bu titreşimi, spektrumun infrared bölgesine düşer.

Basit harmonik yaklaşımlı bir molekülün Q titreşim koordinatlarının bir fonksiyonu olan dipol momentin titreşim genliği molekülün denge konumunda Taylor serisine açıldığında;

$$\mu = \mu_0 + \left\{ \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right\} + \frac{1}{2} \left\{ \frac{\partial^2 \mu}{\partial Q_k^2} Q_k^2 \right\} + \text{yüksek dereceli terimler} \quad (4.1)$$

şeklinde olacaktır.

Q_k 'yı küçük genlikli yaklaşımlar için hesaplayıp onun dipol momentini bulmak istediğimizde;

$$\mu = \mu_0 + \sum_k \left\{ \frac{\partial \mu}{\partial Q_k} \right\}_0 Q_k \quad (4.2)$$

şeklinde yazılır.

Bir klâsik yaklaşımda, sıfırdan farklı olan molekülün elektriksel dipol momentindeki değişimin sıfırdan farklı olması titreşimin aktif olması durumunda gerçekleşir[52]. Sonuçta dipol moment değişimi;

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial Q_k} \right)_0 \neq 0 \quad (i = x, y, z) \quad (4.3)$$

şeklinde ifade edilir.

4.3.5. Kuantum Kuramı

$\Psi^{(n)}$ ve $\Psi^{(m)}$ dalga fonksiyonları, kuantum mekaniğinde, n ve m gibi iki titreşim enerji düzeyi arasındaki geçişi ifade eder. Burada dipol momenti ışınımın soğurulma şiddetinin bir ölçüsüdür. Geçiş dipol momenti,

$$\mu_{mn} = \int \Psi^{(n)} \mu \Psi^{(m)} d\tau \neq 0 \quad (4.4)$$

şeklinde yazılır. Burada;

$\Psi^{(n)}$:n. Uyarılmış enerji seviyesindeki dalga fonksiyonu

$\nu = f$ frekanslı ışının soğurulması olayında taban enerji seviyesindeki olarak, sadece modunun titreşim kuantum sayısı bir birim kadar değişmeli ve diğerlerinin kuantum sayıları değişmemelidir.

Çalışmalarımızda FT-IR ölçümleri için Perkin Elmer 400 FT-IR Spectrometer Spotlight 400 Imaging System kullanılmıştır.

4.4. Raman Spektroskopisi

Raman spektroskopisi ile tek frekanslı ışınımın madde üzerinde oluşturduğu saçılma incelenir. Raman spektroskopisi, infrared spektroskopisine büyük oranda benzer ve çoğu kez onu tamamlar. Raman spektroskopisi hem inorganik hem de organik sistemlerin kalitatif ve kantitatif analizinde uygulanır. Raman spektroskopisi de infrared spektroskopisi

gibi bir titreşim spektroskopisidir. Her iki spektroskopi de molekülün titreşim seviyeleri arasındaki enerji farkına dayanır. Bu yaklaşıma göre yapının Raman kaymasının enerjisi, yapının IR soğurma bandının pik enerjisine eşittir. Bir moleküldeki yapılarda her zaman Raman ve IR aktif değildir. Sonuçta bir maddenin Raman ve IR spektrumlarının aynı ve farklı frekansta olan pikleri olabilir. Bundan başka aynı frekansta olan piklerinin şiddetleri de birbirinden farklı olabilir. IR spektroskopisi, dipol momentinin uyarıcı ışınla molekülün etkileşmesi üzerine kurulduğu halde, Raman spektroskopisi molekülün polarlığının değişmesi üzerine kurulmuştur. Raman spektroskopisi ve infrared spektroskopisi Tablo 4.2.detaylı olarak karşılaştırılmıştır.

Tablo 4.2. Raman spektroskopisi ve infrared spektroskopisi

Karşılaştırılan parametreler	IR	Raman
Etkileşim (molekül-ışık)	Absorpsiyon	Saçılma
Titreşim uyarma Kaynağı	Polikromatik IR ışık	Monokromatik görünür bilge ışık
Frekans ölçümü	Mutlak	Uyarma frekansına bağlı
Bir titreşimi aktive etme koşulu	Dipol moment değişimi	Polarlaşabilme değişimi
Kullanım alanı	Rutin analizlerde ve gaz analizlerinde	Sulu çözeltilerin, tek kristallerin ve polimerlerin incelenmesinde

Işın, bir oratmdan geçer ve geçen ışın demetlerinden bir kısmı çeşitli yönlere doğru saçılır. Raman'ın bulduğu şey, gelen ışının dalga boyunun molekül tarafından saçılan ışının bir kısmının dalga boyundan farklı olduğunu ve buna ek olarak moleküllerin kimyasal yapısının dalga boyundaki kaymalardan kaynaklandığıdır. Raman spektrumu IR spektrumuna benzer.

Su molekülü, Raman spektroskopisinde IR spektroskopisinde olduğu gibi bir girişim yapmaz. IR spektrumunun tersine sulu çözeltilerin Raman spektrumu alınabilir. Raman çizgilerinin şiddetleri en fazla kaynağın şiddetinin %0,001'i kadardır. Saçılan ışının belirli bir açıdan ölçümüne dayanan ve ışık saçılması olayı bir yapının yakın-IR veya GB monokromatik ışından oluşan güçlü bir lazer kaynağıyla ışınlanmasıyla ışık absorpsiyonu olayı gerçekleşmiyorsa meydana gelir. *Rayleigh saçılması* da elastik saçılma olayıdır ve etkileşen ışığın enerjisine eşit olan ışık saçılması sırasında, saçılan ışığın büyük bir kısmının enerjisi ile ışığın çok az bir kısmı elastik olmayan saçılmaya uğrar. Bu da *Raman saçılması* adını alır. Rayleigh saçılmasında Raman saçılmasına göre $10^4 - 10^5$ kez daha şiddetli ışık oluşur. Buna karşın Rayleigh saçılması tek bir pik verir ve titreşim geçişleri hakkında bilgi vermez. Işıkla etkileşen molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerji farkları kadar olan Raman saçılması sırasında saçılan ışığın enerjisinde molekül ile etkileşen ışığına göre oluşan fazlalık veya azlıktır. Raman kayması olarak adlandırılan molekül ile etkileşen ışığın dalga boyuna göre saçılan ışığın dalga boyunda oluşan farklar bu yöntem ile ölçülür. *Lazer Raman Spektroskopisi adı* verilen yöntemle moleküller ile etkileştirilen ışığın kaynağı baz alınarak araştırmalar devam etmekte ve özellikle son yıllarda genellikle lazer türü kaynaklar kullanıldığından bu yöntem de çokça kullanılmaktadır. Raman spektroskopisi inorganik, organik ve biyolojik sistemlerin hem nicel hem nitel analizinde sıkça kullanılır.

4.4.1. Klasik Kuram

Bu yapıda elektrik alan ifadesi

$$E = E_0 \sin(2\pi\nu_0 t) \quad (4.5)$$

olan bir elektromanyetik dalga molekül üzerine gönderildiğinde, elektron ve çekirdeklerine etkileyen elektrik alan, moleküllerde değişime neden olur. Bunun sonucunda bir elektriksel dipol oluşur. Oluşan dipol moment,

$$\mu = \alpha E \quad (4.6)$$

ile verilen bir orantı ile değişir. Burada;

$\mu =$: dipol momentin indüklenmiş elektrik alanlı ifadesi,

E : elektrik alan vektörü

α : katsayısı ise molekülün polarizabilitesin, yani kutuplanabilme yatkınlığını (pi) göstermektedir.

μ elektriksel dipol momentini, elektromanyetik dalganın elektrik alanıyla etkileşime girer. Rayleigh saçılmasına göre gönderilen dalga ile aynı frekansta (ν_0) bir elektromanyetik dalga yayımlanır. Molekülde oluşan etkileşime bağlı olarak dipol momentin kutuplanma yatkınlığı değişir. Polarizabilite ise normal titreşim bandlarının genel fonksiyonudur. Bu yüzden kutuplanma yatkınlığı, birinci dereceden daha yüksek olan terimler ihmal edilerek, Taylor serisine açılırsa;

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right) Q_k \right\} \quad (4.7)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada;

α : denge konumundaki kutuplanma yatkınlığını ifade eder.

k: titreşim sırasındaki kutuplanma değişimidir.

Raman spektroskopisinde molekül görünür bölgede dipol momentin f frekanslı ışın ile uyarılması durumu;

$$\mu = \alpha E = \alpha E_0 + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right) Q_k \right\} E \quad (4.8)$$

ile verilebilir. İndüklenen dipol momentinin x bileşeni ise,

$$\begin{aligned} \mu_x = & (\alpha_{xx})_0 E_x + (\alpha_{xy})_0 E_y + (\alpha_{xz})_0 E_z + \\ & \left\{ \left[\left(\frac{\partial \alpha_{xx}}{\partial Q_k} \right)_0 E_x + \left(\frac{\partial \alpha_{xy}}{\partial Q_k} \right)_0 E_y + \left(\frac{\partial \alpha_{xz}}{\partial Q_k} \right)_0 E_z \right] Q_k \right\} \end{aligned} \quad (4.9)$$

şeklindedir. Bu ifadenin sağ tarafındaki ilk üç terim, elektriksel alan bileşeni, gelen ışının ν_0 frekansında iken α_0 'ın bileşeni bir sabit ile titreşmektedir. Gelen ışının yapı ile etkileşmesi sebebiyle çeşitli titreşimlere karşılık gelen ışınımlar dipol momentinin

bileşenleri de aynı frekansta titreşecek ve yayınlanacaktır. Bu ışınlar, Raman saçılmasını oluştururlar.

Bir titreşim frekansının Raman'da gözlenebilmesi için molekülün türevinin sıfırdan farklı olması gerekir yani titreşimi sırasında kutuplanma yatkınlığının değişmesi gerekir.

Buna , Raman aktifliği adı verilir ve daha genel bir ifade ile şu şekilde verilir:

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial Q_k} \neq 0 \quad (i = x, y, z) \quad (4.10)$$

$\Psi^{(m)}$ ve $\Psi^{(n)}$ ile belirtilen iki titreşim düzeyi arasındaki Raman geçişi için geçiş dipol momentinin sıfırdan farklı olması gerekir.

$$\int \Psi^{(m)} \mu \Psi^{(n)} d\tau = E \int \Psi^{(m)} \alpha \Psi^{(n)} d\tau \quad (4.11)$$

Dalga fonksiyonlarının ortogonalliğinden dolayı sağ taraftaki ilk integral terimi;

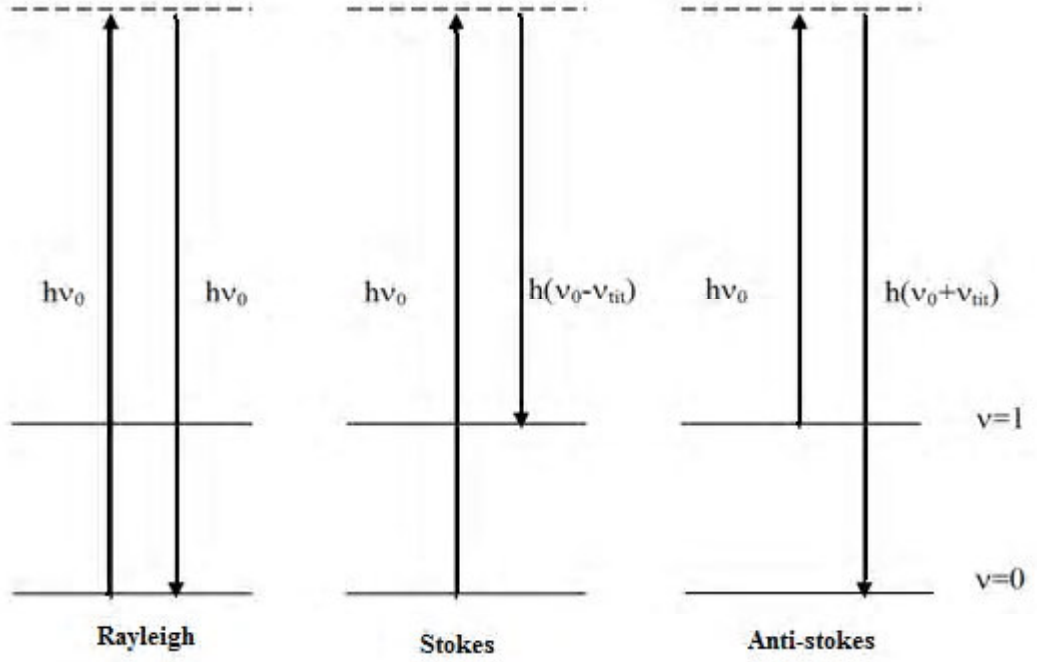
$\Psi^{(n)} = \Psi^{(m)}$ olmadığı sürece sıfırdır. Bu ilk terim Rayleigh saçılmasına karşılık gelir.

4.4.2. Kuantum Kuramı

Kuantum kuramında Raman saçılması, ν_0 frekanslı elektromanyetik dalganın $h\nu_0$ enerjili fotonları ile çarpışması şeklinde tanımlanır. Bu yapılar esnek ve esnek olmayan çarpışmalar yaparlar. Esnek olmayan çarpışma ise, örnek moleküller ile $h\nu_0$ enerjili fotonlar arasında bir enerji alış-verişi olur Esnek çarpışma da ise Rayleigh saçılması da denen bu çarpışma da olduğu gibi enerji kaybı yaşanmadığından molekül tarafından saçılan fotonun frekansı aynı kalarak yine ν_0 olacaktır. Sonuçta enerji düzeylerinde değişim olur. Moleküller, taban enerji seviyesinde iken $h\nu_0$ enerjisini alarak, üst kararsız titreşim enerji düzeyine geçerler ve bunun sonucunda $h(\nu_0 - \nu_{tit})$ enerjili fotonlar yayınlayıp, birinci titreşim düzeyine geçiş yaparlar (Stokes saçılması). Uyarılmış titreşim düzeyinde bulunan moleküller ise, $h\nu_0$ enerjisi olan moleküller daha üst kararsız titreşim enerji düzeylerine geçerler.

Üst enerji seviyesindeki moleküller, $h(\nu_0 + \nu_{tit})$ enerjili fotonlar yayınlarak taban düzeyine geçeceklerdir. “Anti stokes saçılması” ‘nda ise $(\nu_0 + \nu_{tit})$ frekanslı saçılma

gözlemlenir. Anti stokes saçılmaları Raman spektrumlarındaki stokes saçılmaları daha hafiftir. Birinci uyarılmış titreşim enerji seviyesindeki molekül sayısı, taban titreşim enerji seviyesindeki molekül sayısından, Boltzmann dağılımına göre oda sıcaklığında, daha azdır. Raman olayının kuantum mekaniksel açıklaması Şekil 4.7.'de verilmiştir.



Şekil 4.7. Raman olayının kuantum mekaniksel gösterimi

Raman ölçümleri ise Eskişehir Üniversitesinde yer alan Raman ölçümü Bruker Senterra Dispersive Raman microscope spectrometer cihazı kullanılarak $4000\text{--}50\text{ cm}^{-1}$ spektral bölgede ve çıkış gücü 20 mW olan 3B diode laser (532 nm) uyarması ile 3 cm^{-1} çözünürlükte gerçekleştirilmiştir.

4.5. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)

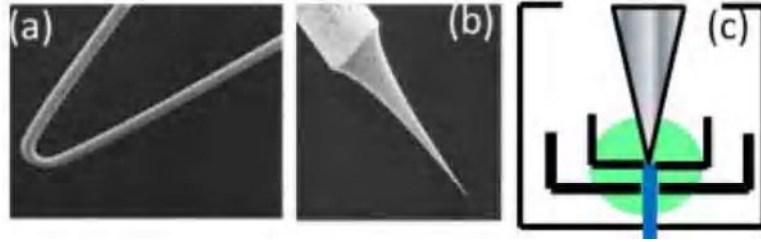
İlk gerçek taramalı elektron mikroskobu (SEM) 1942'de Zworykin tarafından tanımlanmış ve geliştirilmiştir. İkincil elektronların (SE) numune üzerinde toplayıcıyı pozitif bağlı atarak topografik kontrast sağladığını göstermiştir.

1965 yılında Cambridge Scientific Instruments Mark tarafından "Stereoscan" olarak adlandırılmıştır. Bu enstrüman harika özellikler göstermiştir.

1960 yılında Everhart ve Thornley tarafından bulunan Everhart-Thornley detektörü (ETD) kullanılarak SE tespiti yapılmıştır. ETD elektronları dönüştürmek için bir sintilatör içeren pozitif önyargılı bir ızgaraya sahip elektronları toplamak için bir detektördür ve ışığı doğrudan fotomultiplier tüpüne (PMT) aktarmak için bir ışık borusu kullanılır. Kullandığımız SEM'ler bugün bundan çok farklı değildir.

Erken SEM, olarak bilinen elektron kaynağı olarak ısıtılmış tungsten firkete veya filament katodu kullanılmıştır. Termiyonik yayıcı (Şekil 4.8.a). Lantan hexaboride (LaB 6) katotlarının yapısındadır.

1975 yılında gelişimi tungsten yerine enstrüman performansında önemli bir gelişme olmuştur. Termiyonik yayıcı, 4-8 nm ışın büyüklüğünde yüksek akım yaymasına rağmen ucuz ve güvenilirdir. Bu klasik SEM ayrıca, kullanıcıların gerekli veya gerektirmeyen yüksek ışın voltajında (15-30 kV) çalışmasına da imkan vermektedir.



Şekil 4.8. Alan verici tabancası; alan emisyon taramalı elektron mikroskobu elektron kaynağı

Elektron demetinin numune ile olan etkileşiminden ortaya çıkan ısımlar veya geri yansıyan elektronlar sinyal güçlendiricilerden geçirildikten sonra gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir. Taramalı elektron mikroskobu optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır. Elektron tabancaları, numune üzerine gönderilmek üzere elektron üreten kaynaklardır. Elektron tabancasından çıkan elektron demeti mercekler tarafından inceltiye numuneye doğru odaklanmaktadır. Elektronların numuneye gidisini hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası kullanılmaktadır. Elektron demetinin numune üzerini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Görüntüleme

sisteminde ise manyetik bobinler yardımı ile dedektörler ışığı toplayarak görüntü ekranına senkronize etmektedir.



Şekil 4.9. SEM görüntüsü

4.6. FESEM (Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu)

İlk güvenilir FESEM, 1968 yılında Prof. Crewe Argonne Ulusal Laboratuvarı'nda bulunmuştur. FESEM, yüksek çözünürlüklü görüntüleme ve farklı kontrastlama yöntemleri için bir teknolojiye dayanmaktadır. Örneklerin kapsamlı bir karakterizasyonunu hedefleyen FESEM ön işleme gerek kalmadan görüntüleme yüzeyine duyarlı ve iletken olmayan numuneleri görüntüleme dahil çok çeşitli uygulamalarda kullanılabilir.

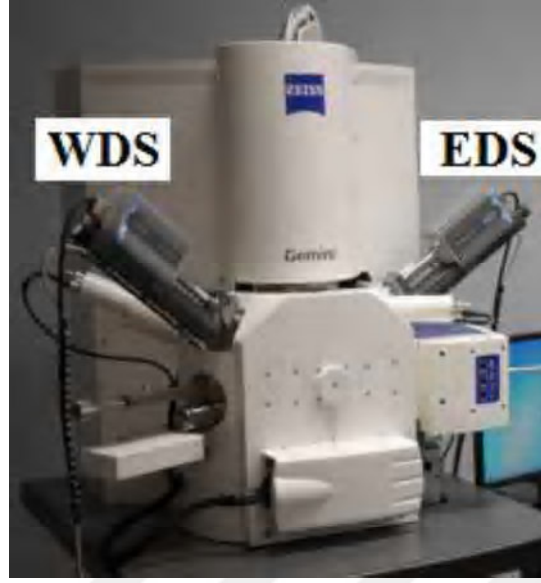
4.6.1. Elektron Optik Sistemi

FESEM'deki ana bileşenlerden biri, elektron optik tasarımını tanımlayan elektron ışını kolonudur. Yüzey görüntülemenin yanı sıra, FESEM, bir ekipmanda mevcut elementleri

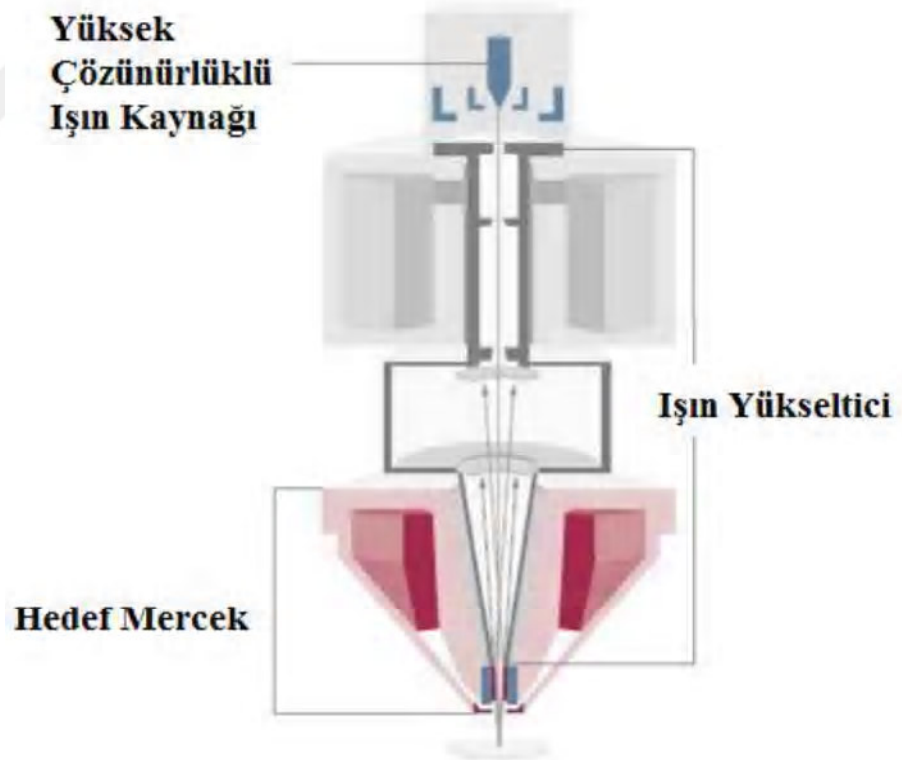
belirlemek için kompozisyon analizi için kullanılabilir. Bunun için, FESEM'e bu işlevi yerine getirmek için iki farklı tipte spektrometre eklenir; bir enerji dağılım spektrometresi (EDS) ve dalga boyu dağılım spektrometresi (WDS) (Şekil 4.10). Elementler bombardıman sırasında örneklerden yayılan karakteristik X-ışınları tespit edilerek bulunur. Elektronlar, her örnek, belirli bir enerji ve dalga boyuna sahip benzersiz bir karakteristik X-ışını üretir.

Örnekteki her elemanı temsil eder. EDS, enerjilerini temel alarak X-ışınlarını tanımlar; WDS ayrı iken dalga boylarına göre x-ışınlarını tanımlar. EDS sisteminde, merkezi bileşen yarı iletken bir katı haldir, WDS'de ise ana bileşenler kristalleri ve bir detektörü analiz eder. Bu ikisine dayanarak farklı bileşenler, EDS ve WDS'nin farklı çalışma prensipleri vardır. Hem EDS hem de WDS spektrumları, her bir enerjide ölçülen x-ışını sayısının histogramı olarak sunulur. İçinde ana elementlerin hızlı faz tanımlarını gerektiren normal yüzey görüntüleme, tipik olarak EDS kullanılır. Mineral içeren gibi zorlu örnekler için spektrum çok kısa bir sürede toplanabilir. Nadir toprak elementleri, WDS en iyi araçtır çünkü örtüşen X-ışını çizgileri küçük ve iz bırakıcıları tanımlamak olabilir.

Tüm periyodik cetvel boyunca bulunan elementler. EDS ve WDS taraması sırasında aynı anda kullanılabilir. Ayrıca, EDS ve WDS tanımlanmış tüm elementler için X-ışını sayımlarının dağılımını göstermek üzere element haritalama yapabilir.



Şekil 4.10. SEM'in parçaları WDS ve EDS



Şekil 4.11. FESEM

Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM), SEM gibi, numune yüzeyinden çok çeşitli bilgiler sağlayan, ancak daha yüksek çözünürlük ve çok daha büyük bir enerji aralığı sunan bir araçtır. Tıpkı konvansiyonel bir SEM gibi çalışır: örnek yüzeyi elektron ışını ile taranırken, bir monitör bizi ilgilendiren bilgileri mevcut dedektörler temelinde görüntüler.

Bir FESEM ile SEM arasındaki en büyük fark, elektron üretim sisteminde yatmaktadır. Bir elektron kaynağı olarak FESEM, uzamsal çözünürlüğü büyük ölçüde geliştiren ve çok düşük potansiyelerde (0,02–5 kV) çalışmayı sağlayan son derece odaklı yüksek ve düşük enerjili elektron ışınları sağlayan bir alan emisyon tabancası kullanır. Bu, iletken olmayan örnekler üzerindeki şarj etkisini en aza indirmeye ve elektron ışınına duyarlı numunelerin zarar görmesini önlemeye yardımcı olur.

FESEM'in dikkat çekici başka bir özelliği de, lens içi dedektör kullanımı. Yüksek çözünürlükte çalışmak için optimize edilmiş ve çok düşük hızlanma potansiyeline sahip bu dedektörler, ekipmandan maksimum performans elde etmek için temeldir.

5. BÖLÜM

NANOTEKNOLOJİ VE TARİHİ

Nanoteknoloji tarihi ilk olarak ünlü fizikçi Richard Feynman tarafından ‘There is Plenty of Room at the Bottom’ (Aşağıda Oldukça Geniş Bir Alan Var) adlı konuşması ile başlamıştır (1959). Bu konuşmasında Feynman moleküler boyutlu cihazların yapabileceklerini anlatmış ve nano teknolojinin önemini vurgulamıştır. Daha sonra yarı iletkenlerin süreçlerini açıklamak için ilk kullanan isim (1974) Japon bilim insanı Norio Taniguchi ile ‘Nano Teknoloji’ devrimi başlamıştır.

Ardından Eric Drexler ve nano teknoloji terimini Norio’dan sonra kullanan ikinci bilim insanı olarak moleküler teknoloji konseptini yaratmıştır.

Devam eden yıllarda nano teknoloji büyük bilişim firmaları tarafından kullanılmaya ve teknolojik cihazlar geliştirmeye araç olarak kullanılmıştır. Nano teknoloji kullanılarak IBM tarafından Taramalı Tünelleme Mikroskobu geliştirilmiş (1981) ve nano teknolojinin önlenemez yükselişi başlamıştır.

Günümüzde ise nanoteknoloji geliştirilen araçlar ve teknikleri kullanarak maddeleri tam ve yüksek performanslı ürünler yapmak için aşağıdan yukarıya oluşturmaya yardımcı güç adıyla anılmaktadır. Bir nanometre (nm) değeri metrenin milyarda biri, ya da 10^{-9} katıdır. Bir DNA çift sarmalı yaklaşık 2 nm çapa sahip iken tipik karbon-karbon bağ uzunluğu, ya da bir moleküldeki atomların arasındaki boşluk 0.12–0.15 nm arasında değişiklik gösterir,

Günümüzde büyük ilgi gören nano boyutlu malzemelerde ‘Kuantum Boyut Etkisi’ olarak adlandırılan teoriye göre yapının şekli ve partikül boyutu değiştiği zaman özelliklerinde değişim meydana gelebilmektedir. Nanoparçacık denilen yapı boyutları 1-100 nanometre arası boyutlarda polimer, metal, seramik veya nanokompozit malzemelerdir. Bu yapıların analizinin büyük ilgi görmesinin nedeni, boyutları

nanometreye düşen yapının bilinen klasik davranışlarının yerini kuantum davranışlarının alması ve gözlenmesidir. Geniş yüzey alanı ve büyük gözenek hacmine sahip olabilen iyi kalitede bir nanoparçacıkta beklenen özellikler arasındadır. Malzemenin kimyasal, termal, hidrotermal ve mekanik dayanıklılıklarının da yüksek olması beklenen özellikler arasındadır. Diğer ticari malzemelerle kıyaslandığında nanoparçacıkların, bazı üstünlükleri bulunmaktadır. “Yüzey atomlarının nano boyutta olmayan örneklerden çok farklı özellikleri”, “Kuantum boyut etkileri”, “parçacıkların elektronik yapısının boyut bağımlılığı”, ve “yüksek yüzey/hacim oranları” bunlardan bazılarıdır.

Malzemeler partikül boyutu ve şekli kontrol edilerek nano boyutu geliştirilmektedir. Nano Malzemeleri üretmek için yeni birçok yüksek teknolojik üretim metodu kullanılmaktadır. Bu süreçler de sahip olunan bilimsel ve fiziksel alt yapı en etkin şekilde kullanılmaya çalışılmaktadır. Nanoparçacıkların başlıca üretim metotları: Hidrotermal, Sol-jel, kontrollü çöktürme, polyol, mikroemülsiyon, ortak çöktürme, termal parçalama yöntemidir.

Hidrotermal sentez metodu çevre ve yakın şartlara en uygun olan ve en ekonomik yöntemdir Kristallerin sulu çözeltiler içerisinde (yüksek basınç ve sıcaklıklar altında) büyütülmesi esasına dayanır.

Sol-jel metodunda ise koloidal süspansiyon oluşturma yoluyla inorganik matrislerin üretimi ve bir grup jeli oluşturmak için solün jelleşmesi ve kurutma sonrası bu jelin kuru jel şekline dönüşmesidir. Elde edilen jeller ardından istenilen tane büyüklüklerinde nano malzemelere dönüştürülmektedir.

Ortak çöktürme metodunda ise nano boyutlu üretilmek istenen malzemeler çökme-çözünme diyagramları kullanılarak kontrollü şekilde homojen-heterojen çekirdeklenme yardımıyla üretilmektedir.

Yüzeyde yer alan atomlar arasındaki etkileşme malzemenin küçük olmasından bağımsızdır. Yani malzeme ne kadar küçük olursa etkileşim o kadar artar (molekül sayısı, kuantum elektromanyetik etkileşimler, yüzey gerilimi vb). Yapı içerisinde “kuantumlanmış” özellikler etkin hale, malzemeler yaklaşık 50 nm boyutunun altına indiğinde gelmekte ve yapının boyutu 10 nm'nin altına indiğinde ise oda sıcaklığında

bile bu özellikler fark edilebilmektedir. Nanoteknolojiyi önemli kılan bu özellik, mikroskopik ölçekten nano ölçeğe geçildiğinde malzemelerde birçok özel ve yeni özelliklerinin ortaya çıkmasının sonucudur.

Dışarıdan sisteme katılacak yabancı atomun cinsine ve katkı malzemesinin yapı içindeki konumuna bağlı olarak Nano boyuttaki malzemelerin özellikleri çok farklı davranışlar sergileyebilmektedir. Nano boyuttaki yapıya yabancı bir atomun yapışması malzemenin geçiş elementi olması durumunda ise katkı malzemesi yapıya manyetik özellikler kazandırabilmekte ve elektronik özelliklerini değiştirmektedir.

Nano teknoloji ile kendini oluşturan ve tamir eden sistemler, ekonomik uzay incelemeleri, hızlı çalışan bilgisayarlar, tıpta hastalıklı dokuyu bulup yok eden robotlar, moleküler gıda sentezleri ve savaş ekipmanları kendini vücuda adapte eden giysiler, vb. birçok alanda fonksiyonu artırılmış ürünler üretilmektedir. Bütün bu araştırma ve gelişmeler Fizik, Kimya, Elektronik, Malzeme Bilimi, Uzay ve Sağlık Bilimlerini ortak bir ara kesitte buluşturmuştur.

Manyetik nano parçacıklar; biyo-ilaç sektöründe hücre ayırıcılar olarak, manyetik rezonans görüntülemesinde (MRI) kontrast iyileştirici, biyo-moleküler etkileşimlerde seçici proplar olarak kullanılırlar. Spinel ferritler; süper paramanyetizasyon, manyetik dipolar etkileşimler ve emülsiyon damlacıklarındaki ara yüzeylerde moleküler etkileşimlerin açıklanması gibi temel çalışmalarda da ideal sistemlerdir. Manyetik metallerin nano boyutlu parçacıkları; katalizör, yüksek miktarlarda malzeme üretiminde çekirdekleme ajanı ve toksik atıkların iyileştirilmesi alanlarında da uygulama bulmaktadır. Bu yapılar manyetik geçirgenlikleri ve sahip oldukları dielektrik sabiti değerleri nedeniyle mikrodalga uygulamalarında, manyetik sensörlerde ve katalitik malzemelerin hazırlanmasında yoğun ilgi görmektedir.

5.1. Malzeme Kavramına Giriş

Kristaller ve bu kristallerdeki elektronlar X-ışınları yardımıyla malzemelerin yapısal karakterizasyonlarının gelişmesi ile oluşmuştur. Bir malzeme atom veya atom gruplarının birbirlerine art arda eklenmesiyle oluşuyorsa bu yapıya kristal yapı denir. İdeal bir kristal, özdeş atom veya atom gruplarının uzayda sonsuza kadar dizilişle oluşturulur. Malzemeyi oluşturan en küçük yapısal birimler Cu, Fe'de olduğu gibi tek

atomlar olabilir. Bunlara basit kristaller denir. Malzemeyi oluşturan en küçük yapısal birimler atom grupları ve moleküllerdir [64].

Kristal yapıdaki malzeme atomlarının uzayda oluşturduğu örgü noktaları atomların uzaydaki yerleşimlerine göre farklılık gösterebilir. Örgüler, iki boyutlu örgüler ve üç boyutlu örgüler olmak üzere ikiye ayrılır. Üç boyutlu bir sistemde yapının büyütülmesi ile birlikte, ondört farklı örgü türü ortaya çıkar. Bunlarda yedi farklı hücre yapısını ortaya çıkarmaktadır. Bunlar; triklinik, monoklinik, ortorombik, tetragonal, kübik, rombohedral (trigonal) ve hekzagonal (altıgen)'dir [64,66].

5.1.1. Atomlar Arası Bağlar

Atomlar, en basit ifadeyle malzemeleri oluşturan yapılarıdır. Atomlar arasında bağlar mevcuttur ve bu bağlar malzemenin yapısını yani fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirirler. Kimyasal bağlar atomların elektron sayılarına ve dağılımlarına dayandırılarak ayırt edilebilir. Kimyasal bağlar 4 gruba ayrılır; İyonik bağlar, Kovalent bağlar, Van der Waals bağları ve Metalik bağlar.

Kovalent bağlar, elektronun ortaklaşa kullanımınıdır (H_2 , CH_4). İyonik bağlar, atomların son yörüngelerindeki elektron alış-verişidir. Burada Coulomb kuvveti mevcuttur. Van der Waals Bağlarında ise atomlar veya moleküller içinde elektronların asimetric bir şekilde dağılması sonucunda artı ve eksi yük merkezleri çakışmaz ve bunun sonucunda elektriksel kutuplaşma dediğimiz dipol oluşumu, oluşan bu dipolden ise Van der Waals kuvvetleri meydana gelir. Genel olarak gaz molekülleri arasındaki çekme kuvvetleri Van der Waals kuvvetleridir [64-67].

Metalik bağlarda ise esas olarak metaller arasındaki, bir ya da daha çok atomu bir arada tutan bir kimyasal bağ türüdür. Metal atomlarının latisindeki serbest elektronların yer değiştirmiş olarak paylaşılması esasına dayanır. Metalik bağ, kovalent bağ ve iyonik bağ ile birlikte üç güçlü etkileşimden biridir. Metal olan atomlar, dış yörüngelerindeki periyotlarında belli olan orana göre daha fazla elektron bulundurlar. Bu elektronlar atomdan ayılır ve çekirdeğin etrafını çevreleyen bir elektron denizi meydana getirirler. Negatif elektron denizi ile pozitif elektron denizi arasında elektrostatik çekme kuvvetleri sayesinde metal atomlar bir arada bulunur. Bu olayda kovalent bağ ya da iyonik bağdan söz edilemez.

Düzgün pozitif iyon yığını ile bu yığını çevreleyen elektron denizi arasında metalik bağ oluşur. Polar olmayan bu metalik bağda, atomlar arasında ya elektronegatif farkı hiç yoktur ya da yok denecek kadar az miktarda vardır. Metalik bağ içinde elektronlar, metalin kristal yapısının boyunca yer yer gezerler. Bu sebepten malzemelerin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri bu bağ modeliyle açıklanabilir. Bu özellik ise metallere yüksek ısı ve elektrik iletkenliği kazandırır. Metalik bağda var olan elektrostatik çekim kuvveti sonucu, atomlar sık ve düzenli dizilir. Bu da yapının kristal yapı olmasına sebep olur. Bunların yanı sıra, metal atomlarında bulunan serbest elektronların, üzerlerine düşen ışığı büyük bir ölçüde yansıtılabilmeleri metallere parlaklık kazandırır.

5.1.2. Nanoboyutta Parçacıklar

Günümüzde nanoteknoloji hızla gelişmektedir. Nanoteknoloji atom ve molekül ölçeğinde malzeme üretimi, özel yöntem ve tekniklerle bileşiklerin ve sistemlerin üretilmesi ve kullanılmasını inceleyen teknoloji alanıdır. Bu alanda yapılan çalışmalar sonucu fizik, kimya, biyoloji, mühendislik, tıp ve sağlık, havacılık ve uzay, savunma sanayi gibi birçok alanda kullanılan nanoyapılar üretilmiştir.

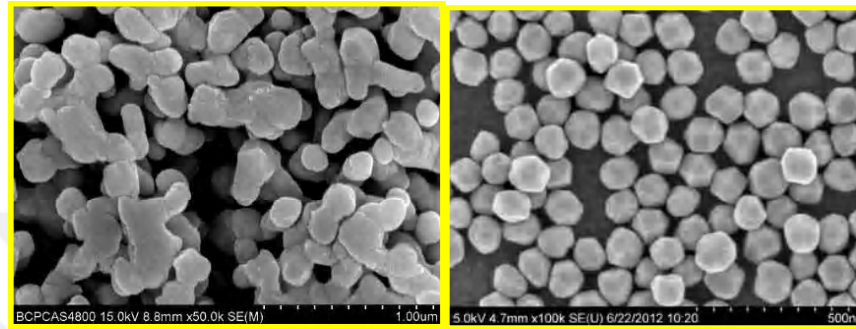
Nanoboyutlu malzemeler; nanokristaller, nanoçubuklar, nanopartiküller, manyetik nanopartiküller, nanotüpler olarak sınıflandırılabilir. Nano boyutlu malzemeler manyetik yapıda farklı boyutlarda, farklı yüzey yapılarında hazırlanan yapılardır. Nano boyuttaki yapıların boyutları 100 nm ve altındadır. Özellikleri de boyutlarının küçük olmasına karşın büyük yüzey alanına sahip olmalarıdır. Şekil 5.1 de altın atomlarına ait nanoyapılar görülmektedir.

Nanoyapılar özellikle günümüzde sağlık sektöründe oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Çeşitli nanopartiküller, nanosensörler bu amaçla kullanılmaktadır

Tıp merkezlerinde, hastanelerde özellikle hastalığın teşhisinde nanoteknoloji çok önemli bir rol oynamaktadır. Özellikle kanser tedavisinde onkolojide ve dis tedavisinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Nanopartiküllerin enerji alanında da çeşitli kullanım alanları vardır. Karbon nanotüplere dayalı hidrojen üretim ve depolama sistemleri bunlara örnek gösterilebilir. Aynı şekilde güneş pili için karbon nanotüp ile kaplama işlemleri yapılmıştır.

Ayrıca tanecik boyutu ve çekirdek yapısı dışında özgül yüzey alanı da manyetik nanopartiküller için önemli bir özelliktir. Nanopartiküllerin boyutlarının çok küçük olması ve yüzey alanının geniş olması sebebiyle demir nano tanecikler hava ile temas ettiğinde çok kolay oksitlenirler.



Şekil 5.1. Nano boyuttaki Au parçacıkları

5.2. Demir Oksit Nanopartiküller

Manyetik malzemeleri çeşitli sınıflar altında incelemek mümkündür. Bunlarda belki de en önemlisi demir oksitler, geçiş metallere aittir. Demir oksitler farklı manyetik özellikte ve değişik kimyasal bileşenlerden oluşmaktadır ve buna bağlı olarak doğada 16 fazla demir oksit, oksihidroksit ve hidroksit olduğu bilinmektedir. Bu demir oksitlerin en önemlileri; Fe_xO (vüstit), Fe_3O_4 (manyetit), γ - Fe_2O_3 (maghemit), α - Fe_2O_3 (hematit)'dir. Şekil 5.2 de manyetit, maghemit ve hematit yapıları görülmektedir.

Manyetit, siyah ferrimanyetik mineraldir ve Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonlarının ikisini birden bulundurur. Kayaların manyetik özelliklerinden sorumlu olan Titanomagnetit bu yapıda bulunur [49-50].

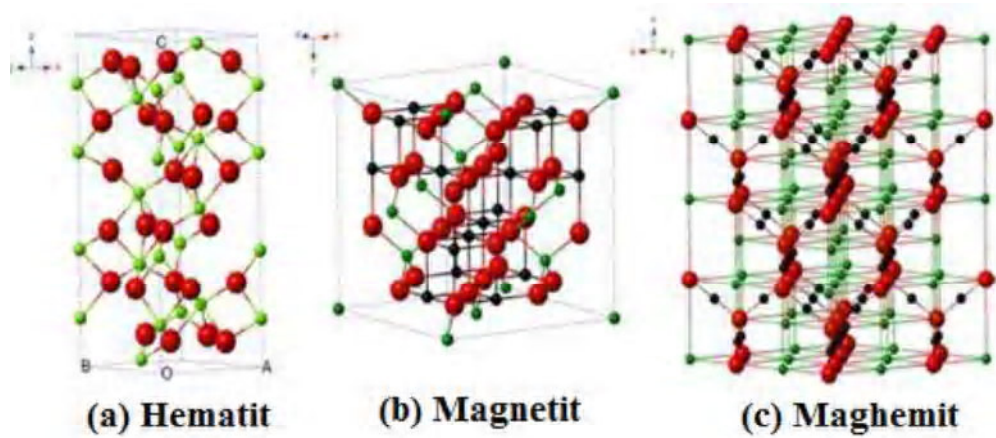
Maghemit, kırmızı-kahverengi ferrimanyetik mineraldir. Magnetit ile benzer yapıdadır (isostructural). Magnetitin toprakta, havayla temasıyla oluşur [65].

Doğada bolca bulunan Hematit ise bilinen en eski demir oksit mineralidir. Rengi, kırmızıdır. Ancak kristallendiyse siyah ya da gri renktedir. Yapısı α - Al_2O_3 yapısındadır.

Diğer demir oksitlerin dönüşümünde en son oluşan maddedir ve oldukça kararludur. Önemli bir renk pigmentidir [65].

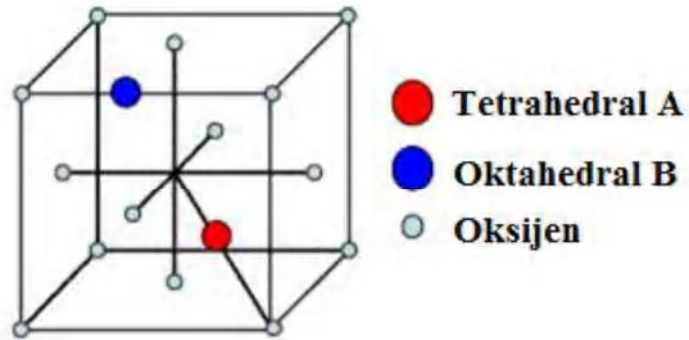
Demir oksit, demir iyonları, demir oksihidroksit, demir hidroksit, ve O_2^- veya OH^- iyonları içerir. Kristal yapıyı anyonların düzeni belirtir (Fe^{3+} ve Fe^{2+} nin boyutları sırasıyla 0.065 nm ve 0.082 nm dir.). Ayrıca farklı demir oksitler arasındaki dönüşümü kolaylaştırır. Demir oksitler sıkı paketlenmiş anyon dizilimleridir. Bu anyon tabakalarının dizilimleri, hegzagonal sıkı paket (hcp), düzlem yığılımları ABAB ve kübik sıkı paket (ccp) şeklindedir. Bütün demir oksitler için anyon tabakaları arasındaki ortalama mesafe 0.23-0.25 nm'dir. Anyonlar arasındaki boşlukları ise katyonlar oktahedral ve tetrahedral yapıda doldururlar [65,68,69].

Manyetit (Fe_3O_4) ve maghemit ($\gamma-Fe_2O_3$) en çok kullanılan demir oksitlerdir. Oksidasyona daha az duyarlıdır ve bu nedenle kararlı manyetik etkilerini korumaktadırlar. Manyetit ve maghemitin manyetik özellikleri farklılık gösterir. Maghemitin mıknatıslık özelliği manyetite göre daha düşüktür. Maghemit ($\gamma-Fe_2O_3$) sadece Fe^{3+} iyonlarından oluşmaktadır. Kristal yapısında Fe^{3+} iyonlarının yarısı tetrahedral diğer yarısı da oktahedraldir. Manyetit ise ($FeO.Fe_2O_3$), 1:2 molar oranında Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonlarından oluşmaktadır. Fe^{3+} iyonlarının yarısı tetrahedral diğer yarısı oktahedral ve Fe^{2+} iyonlarının hepsi oktahedral yapıda yönelmiştir [70,71]. Ferrimanyetik özellik gösterir. Curie sıcaklığı 850 K'dir. Curie sıcaklığının altında oktahedral alanlardaki Fe^{3+} iyonlarının elektron spinleri, tetrahedral alanlardaki spinlerle zıt yönde olur ve bunun sonucunda net manyetizasyon sıfır olur. Fe^{2+} iyonlarında ise elektron spinleri oktahedral alandaki Fe^{3+} iyonlarıyla aynı yönde yönelir [72]. spin düzenlemeleri $Fe^{3+}[Fe^{3+}Fe^{2+}]O_4$ olarak yazılır [73]. Demir oksitlerin yapısı Şekil 5.2de verilmistir [74].



Şekil 5.2. Manyetit, magnetit ve hematitin kristal yapıları[17]

Manyetit kristal yapısı Şekil 5.3. de verilmiştir.



Şekil 5.3. Manyetit kristal yapısı[16]

5.2.1. Manyetizma

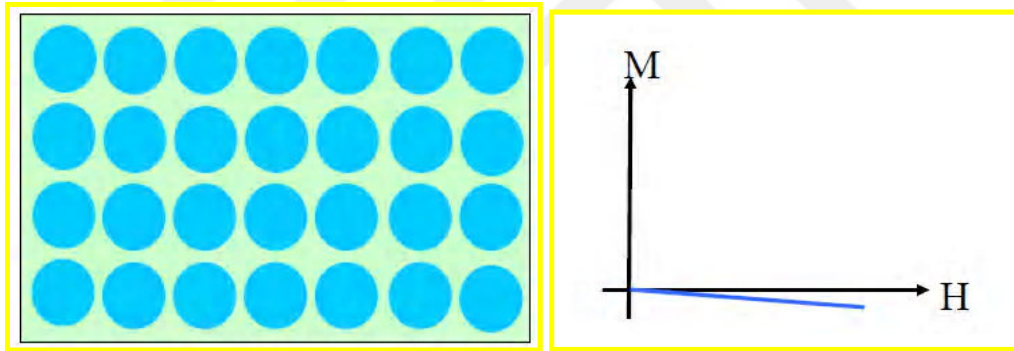
Maddenin atomlarının sahip olduğu elektronların dağılımı maddelerin manyetik özelliklerini belirlemede en önemli etkindir. Bir elektron çekirdek etrafında yörüngesel hareketini yaparken aynı zamanda kendi eksenini etrafında da döner. Bunun sonucu olarak da bir atomun yörüngesindeki elektronun net manyetik momenti yörüngesel hareketi ile spin hareketinin birleşiminden kaynaklanır ve bunların vektörel toplamına

esittir. Diamagnetizma, ferrimagnetizma, ferromagnetizma, antiferromagnetizma, paramagnetizma ve süperparamagnetizma gibi türleri vardır.

5.2.1.1. Diamanyetizma

Diamanyetik malzemeler, Şekil 5.4.'de görüldüğü gibi negatif mıknatıslanmaya sahip malzemelerdir. Diamanyetik malzemeler net bir manyetik momente sahip değildirler. Şekil 5.4'de görüldüğü gibi manyetizasyon, manyetik alanla lineer olarak değişir. Manyetik alan kaldırıldığında da ortadan kalkar. Dışarıdan uygulanan manyetik alan, elektronların hareketlerini değiştirerek ters yönde küçük bir manyetik alan oluşmasına neden olur.

Manyetik alınganlık, χ negatif ve sıcaklıktan bağımsızdır (SI birim sisteminde -10^{-5} , 10^{-6} mertebesinde) [60].



Diamanyetik malzemenin atomları

Diamanyetik bir malzemenin M-H grafiği

Şekil 5.4. Diamanyetik malzeme

5.2.2. Paramanyetizma:

Bazı atomlar, dış elektron katmanlarının tam olarak dolu olmayışı nedeniyle, çiftlenmemiş elektronlara ve bunun doğal bir sonucu olarak da sıfırdan farklı net bir manyetik dipol momente sahiptirler.

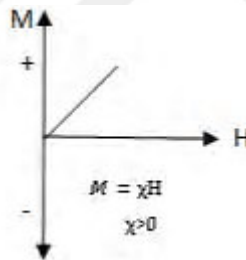
Bu tür maddelerin bir manyetik alana getirilmesi halinde, madde atomları üzerine manyetik momentleri alan doğrultusunu almaya zorlayacak biçimde bir kuvvet etkir.

Termik hareketler bu tür yöneltici kuvvetlere karşı koyarlar. Yinede manyetik alan etkisiyle manyetik momentleri kısmi yönelmeler gösteren bu tür maddelere paramanyetik maddeler denir.

Paramanyetik maddelerde net manyetik moment sıfırdır. Dış manyetik alana maruz bırakıldıklarında manyetizasyon görülürken manyetik alan kaldırıldığında kalıcı manyetizasyon göstermezler. Şekil 5.5 de paramanyetik malzemenin M-H eğrisi görülmektedir.

Paramanyetik maddeler küçük bir manyetik alınganlığa(χ) sahiptir. Alınganlık, dış magnetik alan etkisi altında magnetik momentlerin varlığından kaynaklanır. Sonuçta atomik manyetik momentlerin en küçük birimi, Bohr manyetonudur [72]:

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc} = 0,927 \times 10^{-20} \text{emu} (=9,27 \times 10^{-24} \text{Am}^2). \quad (5.1)$$

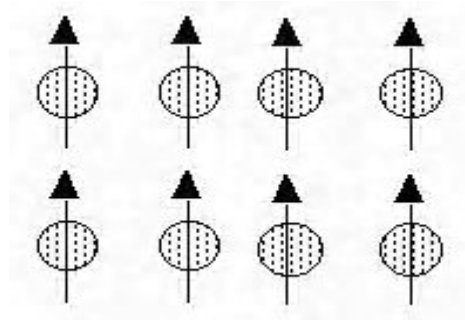


Şekil 5.5. Paramanyetik maddelerde dış manyetik alana bağlı olarak manyetizasyondaki değişim [72].

5.2.3. Ferromanyetizma:

Manyetik malzemeleri düşündüğünüzde, muhtemelen aklınıza demir, nikel veya çelik gelecektir. Paramanyetik malzemelerin aksine ferromanyetik malzemelerin atomik momentleri çok güçlü bir etkileşim gösterirler. Bu etkileşimler elektronik değişim kuvvetleri tarafından üretilir ve atomik momentlerin paralel ya da antiparalel dizilimine yol açarlar. Değişim kuvvetleri çok büyüktür. Yaklaşık 100 Tesla' nın üzerinde bir alana eşdeğerdir ya da Dünya'nın manyetik alanından yaklaşık olarak 100 milyon kez daha güçlüdür. Değişim kuvveti, iki elektronun spinlerinin göreceli yönelimleri

nedeniyle kuantum mekaniksel bir olaydır. Ferromanyetik malzemelerin manyetik momentleri paralel dizilim gösterirler ve manyetik alanın yokluğunda dahi büyük bir net manyetizasyona yol açarlar[66, 72]. Ferromanyetik malzemede dipollerin hizalanması Şekil 5.6 da gösterilmiştir.



Şekil 5.6. Ferromagnetik malzeme[107]

Fe, Ni, Co elementleri ve birçok alaşımları tipik olarak ferromanyetik malzemelerdir. Ferromanyetik malzemelerin belirgin iki özelliği,

- 1- Kendiliğinden (doğal) manyetizasyonu ve varlığı,
- 2- Manyetik düzenlenme sıcaklığıdır.

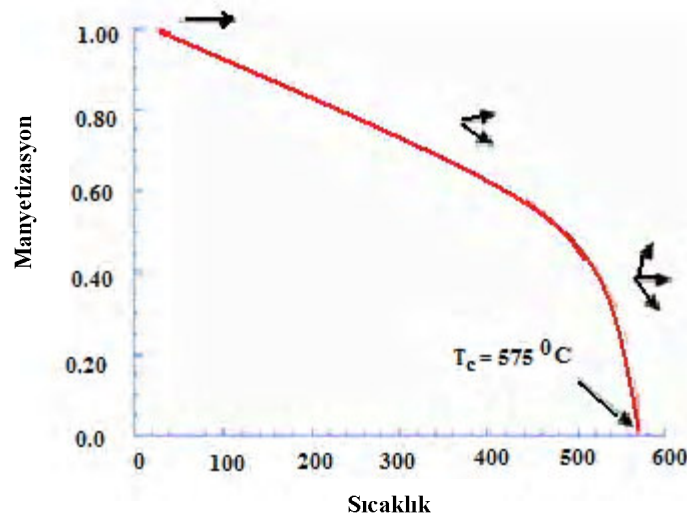
Kendiliğinden (doğal) manyetizasyon, manyetik alanın yokluğunda, homojen olarak mıknatıslanmış mikroskobik hacim içinde var olan net manyetizasyondur. Bu manyetizasyonun büyüklüğü 0°K ' de elektronların spin manyetik momentlerine bağlıdır. Bir diğer kavram laboratuvarında ölçebileceğimiz doyum manyetizasyonudur. Doyum manyetizasyonu, bir manyetik alanda (H_{sat}) elde edilebilecek maksimum manyetik momenttir; bu alanın ötesinde manyetizasyonda bir artış oluşmaz.

Doyum mıknatıslanması ve doğal mıknatıslanma arasındaki fark manyetik domainler ile yapılmak zorundadır. Doyum manyetizasyonu parçacık boyutundan bağımsız ancak sıcaklığa bağlı yapısal bir özelliktir. Paramanyetik ve ferromanyetik uygunluk arasında büyük bir fark vardır. Paramanyetik malzemelerle kıyaslandığında, ferromanyetik

malzemelerin manyetizasyonu yüksek sıcaklıklarda (oda sıcaklığı) ve orta dereceli manyetik alanlarda doygunluğa ulaşır.

5.2.3.1. Curie Sıcaklığı

Ferromanyetlerin elektronik değişim kuvvetleri çok büyük olmasına rağmen termal enerjileri zamanla değişimin üstesinden gelir ve rastgele bir etki yaratır. Bu oluşan etki Curie sıcaklığı (T_c) olarak adlandırılan özel bir sıcaklıkta oluşur. Curie sıcaklığının altında ferromanyet düzenli, üstünde ise düzensizdir. Doyum manyetizasyonu Curie sıcaklığında sıfıra gider. Tipik olarak bir manyetizasyon (M)-sıcaklık(T) grafiği Şekil 5.7 gösterilmiştir.

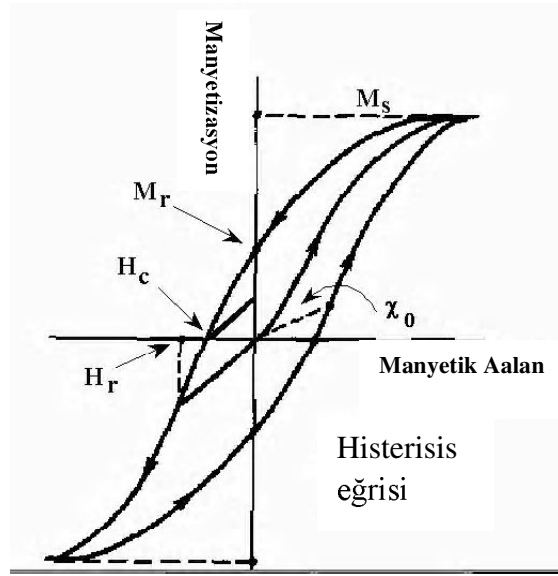


Şekil 5.7. Curie sıcaklığı grafiği[107]

Ayrıca Curie sıcaklığı minerallerin kimliğini belirlemek için kullanılabilen tanımlayıcı bir parametre ve yapısal bir özelliktir. Ancak, kusursuz değildir, çünkü prensipte farklı manyetik mineraller aynı Curie sıcaklığına sahip olabilir.

5.2.3.2. Histerisis Eğrisi

Curie sıcaklığı ve doyum manyetizasyonuna ek olarak ferromanyetler uygulanan manyetik alan kaldırılrsa dahi manyetizasyonunu koruyabilir. Bu davranış Histerisis olarak adlandırılır ve manyetik alan ile manyetizasyon değişiminin grafiği Histerisis eğrisi olarak adlandırılır. Histerisis eğrisi Şekil 5.8' de verilmiştir.



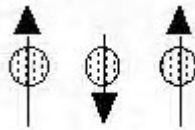
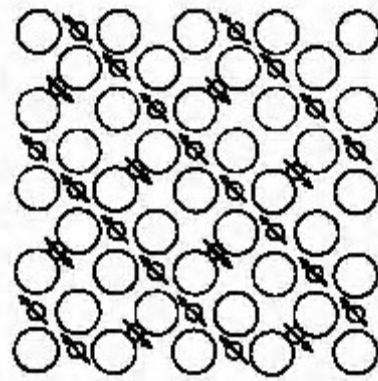
Şekil 5.8. Histerisis eğrisi[107]

Başka bir histerisis özelliği, zorlayıcı manyetizasyondur (H_r). Uygulandığında ve kaldırıldığında, doyum mıknatıslanmasını sıfıra düşüren ters bir alandır. Her zaman zorlayıcı kuvvetten daha büyüktür. Başlangıç duygunluğu (χ_0) düşük alanlarda gözlemlenmiş manyetizasyondur. Bu yaklaşık dünyanın manyetik alanı ($50-100 \mu T$) kadardır. Çeşitli histerisis parametreleri sadece yapısal bir özellik değildir, ancak tanecik boyutuna, domain durumuna, gerilmelere ve sıcaklığa bağlıdır. Histerisis parametreleri tanecik boyutuna bağlı olduğu için, doğal örneklerin manyetik tanecik boyutunun ölçülmesinde faydalıdır.

5.2.4. Ferrimanyetizma

Oksitler gibi iyonik bileşikler, daha karmaşık manyetik düzenlenme şekilleri kristal yapının sonucu olarak meydana gelebilir. Manyetik düzenleme türünden biri ferrimanyetizmadır. Bir ferromanyetik oksitin manyetik spinlerinin basit bir temsili aşağıdaki Şekil 5.9. da gösterilmiştir.

Manyetik yapı, oksijen tarafından ayrılmış iki tane manyetik alt örgüden (A ve B denilen) oluşur. Değişim etkileşimlerine oksijen anyonları aracılık eder. Bu durumda, bu etkileşimlere direkt olmayan veya süper değişim etkileşimleri denir. En güçlü süper değişim etkileşimleri A ve B alt örgüleri arasındaki spinlerin antiparalel dizilmesine yol açar [69].



Şekil 5.9. Ferrimanyetik malzeme[107]

Ferrimanyetlerde A ve B alt örgülerinin manyetik momentleri eşit değildir ve net bir manyetik momente yol açarlar. Bu nedenle ferrimanyetizm, ferromanyetize benzer. Bu doğal manyetizasyon, Curie sıcaklığı, hysteresis eğrisi ve artık mıknatıslanma gibi ferromanyetik davranışların tüm özelliklerini gösterir[72].

Ancak, ferro ve ferrimanyetler çok farklı manyetik düzene sahiptirler. Manyetit (mıknatıs) iyi bilinen bir ferrimanyetik malzemedir. Aslında, manyetit(mıknatıs) 1940' larda Neel' e kadar bir ferromanyet olarak düşünülmüştür. Neel ferrimanyetizmi anlamak için teorik bir yapı oluşturmuştur.

Mıknatıs (Fe_3O_4) spinel yapı ile kristallenir. Büyük oksijen iyonları kübik bir düzene yakın sıkıştırılır ve daha küçük Fe^{+2} iyonları boşlukları doldurur. Boşluklar iki şeyden gelir:

Tetrahedral kısım: Fe^{+2} iyonu dört oksijen tarafından çevrilir.

Octahedral kısım: Fe^{+2} iyonu altı oksijen tarafından çevrilir.

5.2.5. Antiferromanyetizma

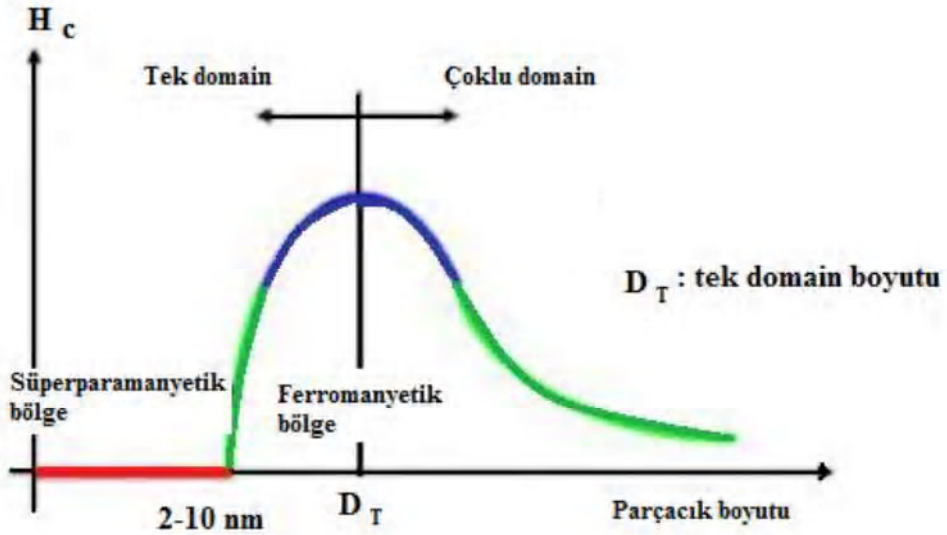
A ve B alt örgü momentleri tamamen eşit ancak zıt yönlü ise net manyetik moment sıfırdır. Bu tür manyetik malzemelere antiferromanyetik malzemeler denir.

Antiferromanyetik davranış, Neel sıcaklığı (T_N) denilen bir kritik sıcaklık üstündeki duyunluk davranışdır. T_N üstünde duyunluk paramanyetler için Curie-Weiss yasasına uyar, ancak, negatif bir kesişim ile negatif değişim etkileşimleri gösterir.

5.2.6. Süperparamanyetizma

Küçük boyutlardaki maddeler, bulk malzemelerden farklı manyetik özelliklere sahiptirler. Fiziksel geçişlerin yaşandığı bu boyutlar her madde için karakteristiktir. Çoklu domain yapısındaki maddelerin boyutları küçüldükçe oluşan boyut etkisi Şekil 5.10.'de görüldüğü gibi iki bölümde incelenebilir [74].

- Tek domain limiti
- süperparamanyetik limit



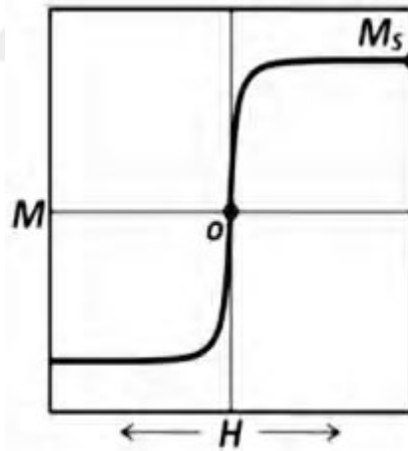
Şekil 5.10. Parçacık boyutuna bağlı olarak manyetik özelliklerdeki değişim [59].

Ferromanyetik maddeler, manyetik alanın etkisiyle yönlendirilen manyetik momentlerin aynı yönlere olan domainlerden ve bu domainleri birbirinden ayıran domain duvarlarından oluşur. Belli bir boyutun altında- madde boyutu küçüldüğünde- domain

duvarları oluşmaz. Tek domainli parçacıklar, bütün momentlerin aynı doğrultuda yönlendiği manyetize olmuş parçacıklardır. Manyetizasyon, spinlerin hareketi ile ters çevrilebilir. Domain duvarı olmadığı için duvar hareketi de yoktur, bu da büyük koersiviteye sebep olur. Ayrıca koersivite değerini etkileyen diğer bir sebep de şekil anizotropisidir. Tek bir domain ele alındığında manyetik anizotropi enerjisi, manyetik momentleri belli bir doğrultuda tutmaktan sorumludur. Manyetik anizotropi enerjisi :

$$E = K_{\text{eff}} \cdot V \cdot \sin 2\theta \quad (5.2)$$

şeklinde yazılır. V parçacık hacmi, anizotropi sabiti, θ manetizasyon ve kolay eksen arasındaki açıdır. Enerji bariyeri, iki eşit enerjili kolay eksene ayrılır. Eğer parçacık boyutu azalmaya devam ederse, termal enerji, enerji bariyerini, aşar ve manyetizasyon kolaylıkla döndürülebilir. Süperparamanyetik maddelerin manyetizasyon eğrisi Şekil 5.11. de görülmektedir.



Şekil 5.11. Süperparamanyetik malzemelerde manyetizasyon eğrisi [74]

5.3. Yöntem

5.3.1. Manyetik Demir Oksit Nanopartiküllerinin Sentezi

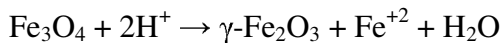
Demir oksit nanopartiküllerinin kullanımı, özellikle metallerin yüzeylerinin kaplanarak daha küçük boyut, geniş yüzey alanı ve manyetik özelliklerinden dolayı oldukça

etkilidir. Bu sayede yüzeyin suda kararlılığını ve etkinliğini artırır. Bununla birlikte yapıda oluşabilecek oksidasyonu büyük ölçüde önler. Manyetik alan ile ortamdan uzaklaştırılan manyetik nanopartiküller bu özelliği ile birçok alanda kullanıma sahiptirler.

Nanopartikül sentezinde, manyetit ve maghemit nanopartiküllerin oluşturulması için literatürde farklı birçok yöntem bulunmaktadır. Bu yöntemler özellikle partikül yapısının kontrolü, kararlılığı, biyolojik olarak uyumlu olması açısından oldukça önemlidir. En çok kullanılan yöntemler, ortak çöktürme, termal bozulma, sol gel, poliol yöntemi ve hidrotermal sentez yöntemidir.

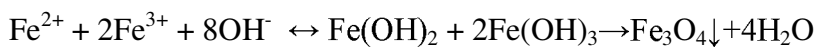
5.3.1.1. Ortak Çöktürme

Birlikte çöktürme, demir oksit nanopartiküllerinin (Fe_3O_4 (magnetit) veya $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemit)) eldesinde kullanılır. Genel olarak bazik ortamda demir II ve III tuzlarının çöktürülmesi prensibine dayanır. Reaksiyon yüksek sıcaklıkta genelde oksijensiz ortamda gerçekleşir. Reaksiyon sıcaklığı, pH, demir iyonlarının oranı burada önemlidir. şartlar ayarlandığında 5-20 nm arasında parçacık elde etmek mümkündür. Manyetit (Fe_3O_4) kararlı değildir. Havayla ya da asit ortamında kolayca okside olarak maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) dönüşür[76-90].



Bu yöntem nano boyutta demir oksit partiküllerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirler. Fe_3O_4 nanopartiküller her ortamda kararlı değildir ve asidik ortamda çözünebilir veya Fe_2O_3 'e yükseltgenebilir. Ortamda oluşabilecek oksitlenmeyi önlemek amacıyla nano yapıların hava ile teması kesilmelidir.

Kang ve ark., 8.5 ± 1.3 nm boyutlarında nanoyapıları ortak çöktürme yöntemi ile sentezleyerek demir oksit yapıları elde etmişlerdir. Kullanılan pH aralığı 11-12 olarak ifade edilmiştir.



5.3.1.2. Termal Bozulma

Termal bozulma, demir kompleksli yapıların yüksek sıcaklıkta yüksek kaynama

noktalı organik çözücülerde oleik asit varlığında karıştırılmasıyla oluşturulan bir yöntemdir. Organik ortamda parçalanma demir oksit manyetik partiküllerin sentezinde sıkça kullanılan bir yöntemdir. Ancak bu işlem için çok yüksek sıcaklıklar gereklidir.

Hyeon ve ark., termal bozulma yöntemi ile oleik asit ortamında demirli bileşikleri kullanarak 100 °C'de nano boyutlu ve kristal yapıda demir oksit nanopartiküller sentezlemişlerdir [91].

Termal bozulma yöntemiyle, nanoboyuta sahip, hemen hemen es boyutlu partiküllerin üretilmesine karşın yapıda kullanılan apolar çözücüler yöntemin dezavantajıdır.

5.3.1.3. Poliol Yöntemi

Poliol metodu, iyi tanımlanmış metal NC'lerin boyut, şekil, kompozisyon ve kristallik açısından hazırlanması için sağlam bir stratejidir. Tipik sentez, yükseltilmiş bir sıcaklıkta uygun kapaklama maddesinin mevcudiyetinde metal prekürsörün poliol ile indirgenmesini gerektirir. 1988 yılında Figlarz ve ark. [92] Co, Ni ve Cu parçacıkları dahil olmak üzere metal tozlarını sentezlemek için polyol yöntemini geliştirdi. Etilen glikol (EG) içindeki metal tuzlarını farklı oranlarda karıştırdılar ve ardından sülfürik asit (H_2SO_4) eklediler ve kaynamaya kadar ısıttılar. Elde edilen tanecikler, oldukça muntazam ve iyi tanımlanmışlardır. Ayrıca, başlangıç metal prekürsörünün EG'ye oranını arttırırken, reaksiyon sıcaklığını düşürürken partikül büyüklüğünü arttırdı. Metal parçacıklar, büyüme adımından ayrılan homojen bir çekirdeklenme yoluyla oluşturuldu. Daha sonra, poliol rotası farklı boyutlarda, şekillerde, bileşimlerde ve kristallikte metal NC'lerin kontrollü sentezi için büyük ilgi çekmiştir [93]. Bu, poliol çözücüler, kapaklama maddeleri, indirgeyici ajanlar, metal prekürsör konsantrasyonları ve atomik türler de dahil olmak üzere çeşitli anahtar parametrelere dayanmaktadır. Poliollerin kesin seçimi, metal NC'lerin hem çekirdeklenmesini hem de büyümesini sağlar. Bunun nedeni, yükseltilmiş sıcaklıklarda, poliollerin, metal öncüllerinin indirgenmesini sağlayan çeşitli aldehit ve keton türlerine oksitlenmesidir.

Kapatma maddesi, oluşan nükleusların reaksiyonun başlangıç aşamasında stabilizasyonu ve metal NC'lerin morfolojisinin yönlendirilmesi için vazgeçilmez bir faktördür.

5.3.1.4. Hidrotermal Sentez

Hidrotermal sentezleme yönteminde, çeşitli teknikler kullanılarak yüksek basınç altında bir sulu çözeltiden maddeler kristalize edilmektedir [96-97]. Sentez, öncümaddenin su ile beraber çelikten yapılmış basınçlı bir kap içinde reaksiyonuna dayanır. Farklı sınıflara ait birçok bileşik, hidrotermal koşullarda üretilebilmektedir. En çok kullanılan yöntem sıcaklık farkı yöntemidir. Aşırı doyurma işlemi nanoparçacık üretiminde sıcaklığın değiştirilmesi ile sağlanır. Öncü madde otoklavın alt kısmına belirli bir miktar çözücüyle beraber konur.

Demir oksit nanopartiküllerin, boyutu ve manyetik özellikleri arasında önemli bir korelasyon olmasından dolayı üretim yöntemi oldukça önemlidirler. Hidrotermal sentezde, sulu çözeltiler kullanılmaktadır. Bu teknik aynı zamanda serbest tek kristal parçacıkların büyümesi ve diğer yöntemlere göre daha iyi bir kristal form kazanması amacıyla da kullanılmaktadır. Dolayısıyla hidrotermal sentez yöntemi, yüksek kristal yapıda demir oksit nanopartiküllerin elde edilmesinde önemli bir yöntemdir.

Bu yöntemde çözücü olarak saf su kullanılmaktadır. Ancak parçacık boyutunu daha küçültmek için tartarik asit yapıya sürfaktan olarak eklenebilir. Sodyum hidrosit ise nanoparçacıkların etrafını yükleyerek elektrostatik itme sağlar ve parçacıkların birleşmelerini engelleyici olarak görev yapar.

Wang ve ark., yüzey aktif madde kullanmadan kristal yapıda Fe₃O₄ nanopartiküller sentezlemişlerdir. 140 °C'de 6 saat işlem yapılarak 40 nm boyutunda partiküller elde edilmiştir [97].

Yapılan diğer bir çalışmada Zheng ve ark., Fe₃O₄ nanopartikül sentezinde hidrotermal sentez yöntemi uygulamışlardır. PVP kullanarak demir oksit nanoparçacıklarını kopyaladılar ve yapısal ve manyetik özellikleri araştırdılar. PVP, poli (N-vinil-2-pirolidon), albigen, izoplazma yüzey aktif madde olarak kullanarak supermanyetik nanopartiküller elde etmişlerdir [98].

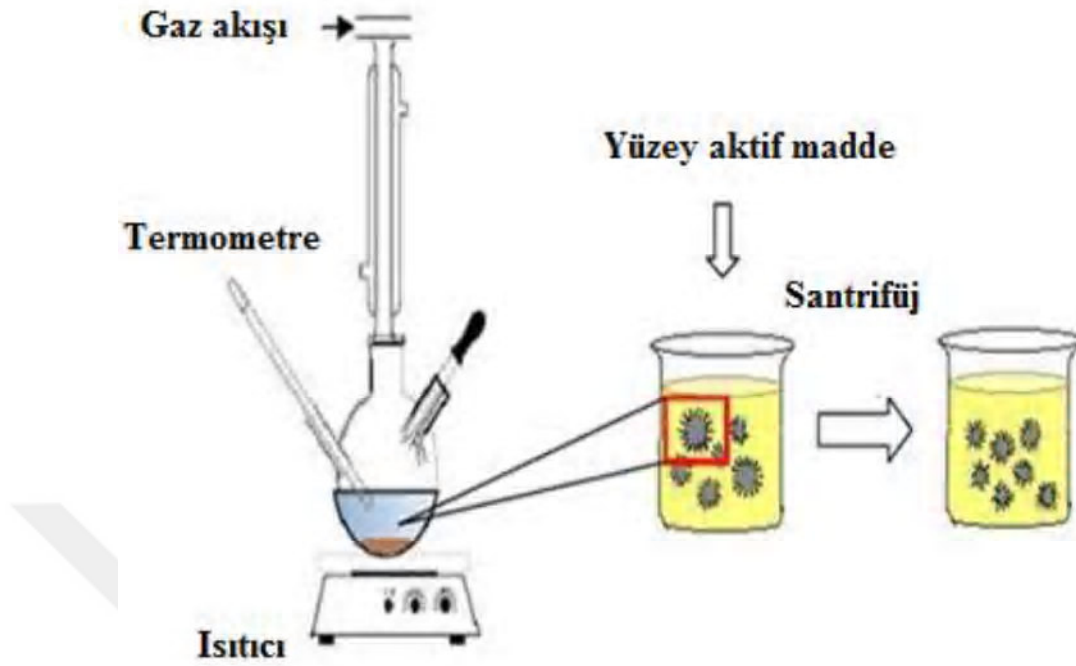
Daou ve ark., ferrous (Fe²⁺) ve ferrik (Fe³⁺) iyonları kullanarak N(CH₃)₄OH ile 70 °C'de birlikte çöktürme ile 39 nm boyutunda partiküller elde etmişlerdir. Sonrasında

250 °C'de hidrotermal işlemler yapılmıştır. Bu şekilde hava ile temas edince 12 nm boyutunda partiküller elde etmişlerdir. Bu yöntem genellikle demir oksit nano küpler, demir oksit oyuk küreler sentezlemek için kullanılmaktadır [99].

Yapılan başka bir çalışmada Huang ve ark., NaOH ve monodispers $\text{SiO}_2 / \text{Fe}_3\text{O}_4$ süperparamanyetik mikrosferlerin hazırlanmış ve karakterizasyonunu yapmışlardır. Parametrelerin demir oksit nanopartiküllerinin boyutu üzerindeki etkisi de araştırılmıştır [100].

Bir diğer çalışmada nanoparçacıklar tek adımda sentezlenmiştir [101]. Fe^{+2} çözeltisi teflon kaba koyularak üzerine $\text{H}_4\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (diamine hidrat) içinde çözülen sodyum hidroksit çözeltisi damla damla eklenmiştir. Deney sırasında Fe^{+2} nin oksidasyonunu engellemek için çözülden azot gazı geçirilmiştir. Basınçlı kap 100 °C, 140 °C ve 180 °C sıcaklıklarda, 6 saat bekletilmiş, N_2H_4 , Fe^{+2} 'yi Fe^{+3} 'e dönüştürmüş ve böylece Fe_3O_4 nanoparçacıkları sırasıyla 25, 40 ve 45 nm boyutlarında sentezlenmişlerdir. Sıcaklık arttıkça parçacıkların kristal boyutlarının da arttığı gözlemlenmiştir. 100 °C sıcaklıkta Ms 12.3 emu/g, 140 °C'de, 85.8 emu/g değerleri elde edilmiş ve malzeme ferromanyetik özelliktedir.

Colazzo ve ark. [102], hidrotermal yöntemle elde edilen TiO_2 nanotozlarının sentezi üzerinde çalışmış ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Hidrotermal sentez tek adımda veya iki adımda gerçekleştirilmektedir [99-104]. Hidrotermal yöntemin aşamaları Şekil 5.12 de gösterilmiştir.



Şekil 5.12. Hidrotermal yöntem ile sentez[35]

5.3.2. İnorganik Moleküller İle Yapılan Sürfaktan

Demir oksit nanopartiküllerin inorganik bileşikler ile kaplanmış demir oksit manyetik nanopartiküller bu yolla indirgenmeye karşı korunmuş olur ayrıca kullanım alanları genişletilebilir. Bu şekilde inorganik kaplayıcı (sürfaktan ile kaplanmış) partiküller katalizör uygulamalarında, biyoayırma tekniklerinde kullanılmaktadır. Kaplama için genellikle silika, metal, metal oksitler ve sülfürler kullanılmaktadır.

5.3.3. Organik Moleküller İle Yapılan Sürfaktan

Organik bileşikler, kümelenmeyi önlemek için partiküllerin hazırlanması süresince veya sonrasında kullanılır. Yapının biyolojik uygunluğu, kullanım alanı, yüzey yapısı, manyetik özellikleri ile yüzeyin kaplanması arasında derin bir ilişki vardır. Manyetik nanoparçacıklar sentez sırasında veya sentezden sonra organik bileşikler ile kaplanabilir ve parçacık yüzeyleri pasifleştirilir. Böylece parçacıkların bir araya gelerek büyümeleri engellenir. Parçacıklar organik moleküllerle kaplanabilir. Bunlar küçük moleküller veya sürfaktan olabilir. Ayrıca doğal (Chitosan, Gelatin, starch, Dextran) veya sentetik (Poly etilen glikol (PEG), Poly vinyl alkol (PVA), Poly laktid

asid (PLA), Alginat) Tartarik asit (TA) ya da polimerlerle kaplanabilirler. Bu sayede parçacık boyutu azaltılabılıp oksitlenmenin önüne geçilebilir.

5.3.4. Küçük Moleküller ve Yüzey Aktif Maddeler

Yüzey modifikasyonu, yapının oluşumu, oksitlenmenin önlenmesi ve kümelenmenin önlenmesi açısından önemlidir. Küçük moleküllerin veya yüzey aktif maddelerin demir oksit nanopartikül yüzeyine modifikasyonu ile oluşan yapı, suda dağılabılme özelliği gösterebilmelidir.

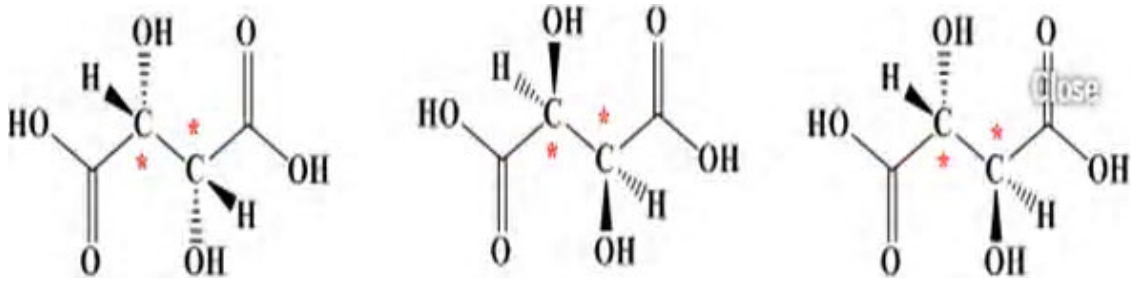
Shao ve ark., magnetit nanopartiküllerin yüzey kaplamasının gerçekleşmesi için oleik asit, laurik asit, dodesil fosfanat, hegzadesil fosfat gibi organik maddeler kullanıldığını belirterek bunun sonucunda 6-8 nm'li yapıların oluştuğunu raporlamışlardır. Alkil fosfanat ve dihegzadesil fosfatın termodinamik olarak kararlı partiküllerin sentezlenmesinde kullanıldığını belirtmişlerdir [105].

Xia ve ark., sulu ortamda polietilen glikol, nonfenil eter (NP5) ve siklodekstrin kullanarak suda çözülebilen demir oksit nanopartikülleri üretmişlerdir [106].

Yine yapılan çalışmaların birinde yüzey yapısı farklı yapılarla kaplandığı görülmüştür. Bazı yüzey aktiflerin sitrik asit, tetraetil ortosilinat (TEOs), Ricinoleik asit (RA), Tartarik asit (TA), (3-aminopropil) trimetoksisilan (APs), (3-aminopropil) trimetoksisilan (APs), hegzadesiltrimetilamonyumbromid (CTAB) vb. özellikle boyut kolayca kontrol edilebilir.

Tüm bu yapılara ek olarak kullanılan organik moleküllerin arasında tartarik asitte mevcuttur. Tartarik asit kristal bir yapıya sahiptir. Bitki ve meyvelerde yaygın olarak bulunur. Bir organik asit olan tartarik asidin kimyasal formülü $C_4H_6O_6$ 'dır. Tartarik asit özellikle endüstride kullanılır. Bu asit genellikle şarabın fermentasyonu için tercih edilir ve fermentasyon sırasında bir potasyum yan ürünü olarak oluşur.

Tartarik asit, yün boyama, parlatma, jelatin, tatlı ve sodada sıklıkla kullanılır. Bunun dışında, antimon potasyum tartar da böcek ilacı olan bir mordan olarak yaygın olarak kullanılır.

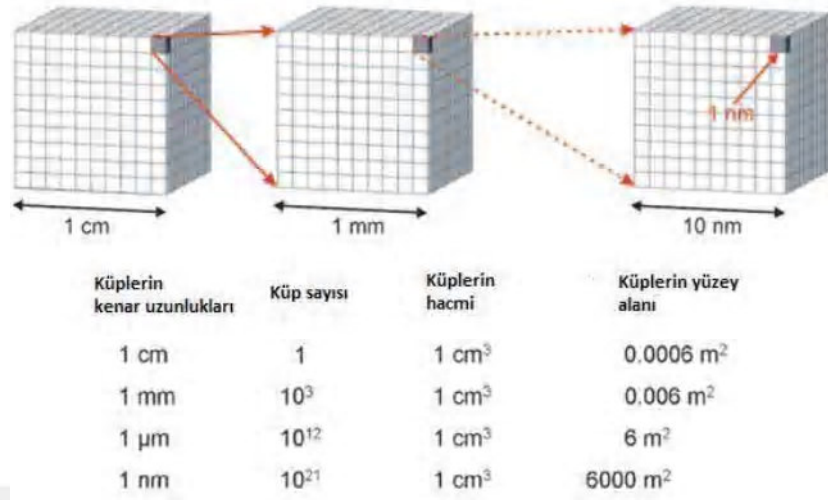


Şekil 5.13. Tartarik asidin açılımı

Tartarik asit, yemeklere ekşi tat vermek için kullanılır. E334 adı verilen tartarik asit, iyi antioksidandır. Çoğunlukla soda üretiminde kullanılır. Commanly pamuklu boyamayı tercih eder. Metalleri parlatmak, temizlemek için kullanılabilir. Unlu mamüllerde karbondioksit açığa çıkarmak için kullanılır.

5.3.5. Demir Oksit Nanoparçacıklarının Yapılandırılması

Parçacıkların kullanımında yapının boyutu ve manyetik özelliği oldukça önemlidir. Bu yapıların oluşturulması aşamasında yapının oksitlenmemesi ve bozunmaması oldukça önemli birer faktördür. Nanoparçacıkların boyutları küçüldükçe yüzey alanları genişlemektedir. İşte bu yüzden yüzey alanlarındaki büyüme ile birlikte oksidasyon hızlanmaktadır. Şekil 5.13 de yüzey alanlarındaki artışı ile parçacık boyutu arasındaki ilişkiyi gösteren bir tablo görülmektedir.



Şekil 5.14. Nanoparçacıkların yüzey alanını gösteren basit bir model[34]

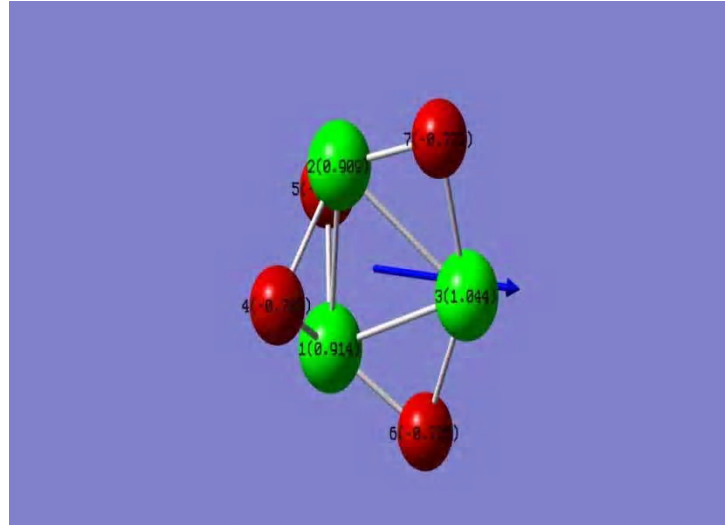
6. BÖLÜM

BULGULAR

6.1. Tespitler

Tezimizin birinci aşamasında, teorik çalışma gerçekleştirilerek elde edilen demir oksit yapılarının Gaussian programı ile olası durumları çizilmiş ve en uygun simülasyon bilgisayar ortamında elde edilmiştir. Bu sayede sürfaktan kaplı demir oksit ve tekli demir oksit yapılarının moleküler şekli ve titreşimleri teorik olarak tartışılmıştır. HOMO-LUMO analizi yapılmıştır. Sonuçta elde edilen nanoyapının deneysel ve teorik olarak titreşim spektrumları karşılaştırılarak tartışılmıştır.

En uygun demir oksit yapısı, birkaç aşamada çizilmiştir. Gaussian 03 B3LYP / 6-31 (d, p) hesaplanan yöntem paketi ile bir konformasyon optimize edilmiştir. Kararlı durumun optimize edilmiş konformasyonu Şekil 6.1.de gösterilmektedir. Bu simülasyonda ok yönü simülasyonun ilerleme yönünü, atomların üzerindeki değerler ise atomların değerlerini ve atom sayılarını göstermektedir. Demir atomlarına verilen sayılar ile atom bağları, atom açıları ve bunların arasındaki değerler verilmiştir. En uygun konformasyonun belirlenmesi için, pek çok konformasyon çizilmiş ve konformasyonun nispi enerjisi hesaplanmıştır.



Şekil 6.1. Demir oksit yapısının simülasyonu

Hesaplanan konformasyonun enerjileri de – ortalama enerjisi, Gibbs Serbest enerjisi ve sıfır nokta enerjisi- hesaplanmış ve Tablo 6.1. de verilmiştir.

Tablo 6.1. Çizilen konformasyonun enerji değerleri

Konformasyon	Enerji (kJ)	Gibbs Serbest Enerjisi (kJ/mol)	ZFC (emu/g)
	4091.83321	4091.874778	4091.840865

Oluşturulan yapının, konformasyon enerjileri yukarıda verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre yapının enerjisi, Gibbs enerjisi ve sıfır nokta enerjileri arasındaki fark çok azdır. Bu, yapının sağlam olduğunu gösteren bir ifadenin sonucudur.

HF / 6-31G'ye göre (d, p) Fe_3O_4 'teki Bağ Uzunluğu ve Bağ Açılı Değişimi Hesaplamaları, Table 6.2. ve Tablo 6.3.'te verilmiştir.

Tablo 6.2. Bağ uzunluk değerleri

Numara	Bağ	Bağ Uzunluğu (A ⁰)
R1	Fe1-Fe2	4.14905
R2	Fe1-Fe3	4.41654
R3	Fe1-O1	3.33544
R4	Fe1-O2	3.33544
R5	Fe1-O3	3.14571
R6	Fe2-Fe3	4.4121
R7	Fe2-O1	3.33504
R8	Fe2-O2	3.33508
R9	Fe2-O4	3.14503
R10	Fe3-O3	3.49001
R11	Fe3-O4	3.48987

B3LYP / 6-311 ++ ile G (d, p) bazlı konformasyonda alınan sonuçlar Tablo 6. 2 de verilmiştir. Yapılan diğer çalışmalarda, bu bağın ortalama uzunluğu 3.3353, 3.1471 ve 3.8751 A⁰ [21-26] olarak verilmiştir. Bağ uzunluklarının hesaplanmasında kullanılan B3LYP fonksiyonel hesaplamasından elde edilen ortalama bağ uzunlukları, çalışmamızın yapılan diğer çalışmalarla uyumlu olduğu sonucunu bize vermiştir.

Yapılan çalışmada bulunan Torsion açđ değerleri 46.8466, -46.8059, -0.0079 ile sürfaktanın yapıya eklenmesiyle enerji değişiminde farklılaşmalar gözlemlenmektedir. Ancak bağıl enerjilerinde çok büyük bir değişim gözlemlenmemiştir.

Tablo 6.3. Konformasyonun bağ açısı değerleri

Numara	Bağ	Bağ Açısı
A1	FE2-Fe1-O3	113.6232
A2	Fe3-Fe1-O1	87.719
A3	Fe3-Fe1-O2	87.6906
A4	O1-Fe1-O2	93.5545
A5	O1-Fe1-O3	120.792
A6	O2-Fe1-O3	120.7633
A7	Fe1-Fe2-O4	113.7687
A8	Fe3-Fe2-O1	87.7895
A9	Fe3-Fe2-O2	87.7604
A10	O1-Fe2-O2	93.5683
A11	O1-Fe2-O4	120.8618
A12	O2-Fe2-O4	120.8455
A13	Fe1-Fe3-O4	101.1089
A14	Fe2-Fe3-O3	101.0797
A15	O3-Fe3-O3	146.1297
D1	O3-Fe1-Fe2-O4	-0.0079
D2	O1-Fe1-Fe3-O4	-46.8059
D3	O2-Fe1-Fe3-O4	46.8466
D4	O1-Fe2-Fe3-O3	46.8169

En uzun Fe-Fe bağı Fe2-Fe3 olarak bulunmuş ve değeri 4.14912 olarak ölçülmüştür. Bunun yanında en uzun Fe3-O4 bağı 3.48987 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca Fe1-Fe2 bandı ve diğer Fe-O bantları beklenen değerlerdedir. Bunun yanında, açılara bakıldığında elde edilen değerlerim literatürle uyum içinde olduğu görülmüştür.

Tablo 6.4. Atom koordinatları

Merkez Numarası	Atom Numaraları	Koordinatlar		
		X	Y	Z
1	26	-1.11936	-0.59927	-0.00201
2	26	1.07263	-0.67363	0.00270
3	26	0.05137	1.42840	-0.0015
4	26	-0.03077	-1.1472	-1.28590
5	26	-0.04906	-1.1348	1.29094
6	26	-1.73062	0.95014	-0.00314
7	26	1.7954	0.8261	0.0010

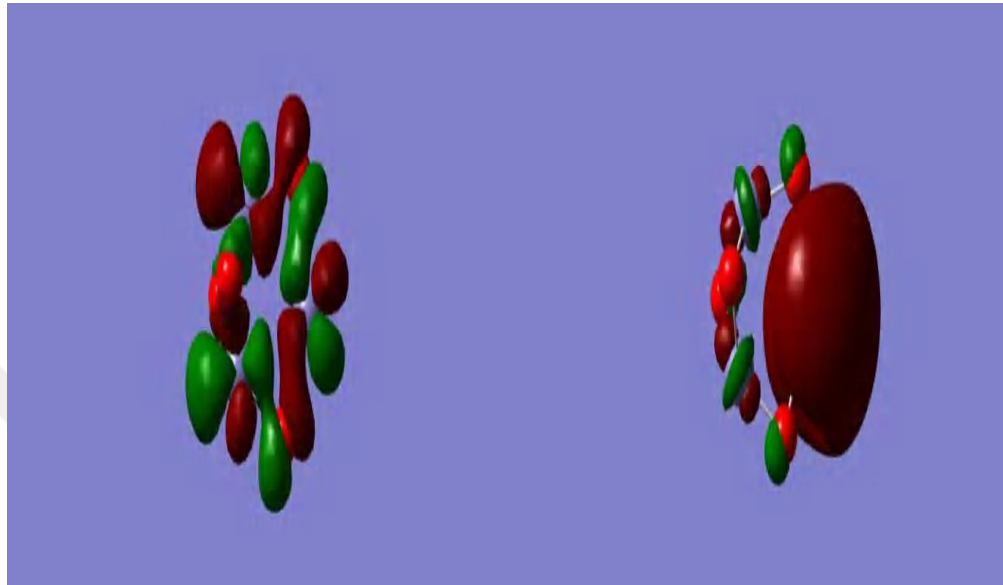
Tablo 6.4. de verilen atom koordinat değerleri ile konformasyonun x,y ve z değerleri yönündeki değişimleri verilmiştir. Bu sayede koordinatlar düzeyindeki değişimler gözler önüne serilmektedir.

Tablo 6.5. Mulliken Yük değerleri

Sıra	Atom	Mulliken Atomik Yükleri
1	Fe	1.073331
2	Fe	1.071951
3	Fe	1.038357
4	O	-0.768009
5	O	-0.772577
6	O	-0.822345
7	O	-0.820708

Mulliken yük dağılımının, ana fikri dalga fonksiyonlarının atomlara dağıtırken üst üste gelmesi esasına dayanır. Ancak bu dağılım, elementlerin elektronegatifliğini tam olarak göstermez. Mulliken, nicel tahmin dışındaki nitel tahminleri yapmak için kullanılan deneysel verileri yükleyen bir modeldir.

Mulliken yüklerinin toplamı, Fe_3O_4 molekülünün belirlendiği gibi ağır atomlara uygulanır.



Şekil 6.2. Demiroksidin HOMO-LUMO simülasyonları

HOMO-LUMO p-p geçişleri arasındaki etkileşimlerden kaynaklanan moleküler yörünge teorisi, geçiş durumlarında gözlenmektedir [27]. HOMO enerji iyonlaşması, LUMO enerjisi elektron aktivasyonu ile ilgilidir. HOMO-LUMO arasındaki enerji farkına enerji bandı boşluğu denir. Yapılar istikrar için önemli bir parametredir. Demir oksit molekülünün konformesi için hesaplanan HOMO - LUMO şekli Şekil 6.2. de verilmiştir. HOMO -LUMO enerji seviyelerinin eksi değerleri alınırsa iyonlaşma enerjisi ve elektron ilgisi gözlemlenebilir. İlk uyarılma enerjisi HOMO enerji düzeyinden LUMO enerji düzeyine geçiş olarak tanımlanır.

Demir oksit molekülünün HOMO ve LUMO enerji değerlerine bakıldığında ise yapılan hesaplamalara göre enerji düzey geçiş aralığı 4.3241 eV aralığındadır. HOMO adı verilen dolu orbitaller bu enerjinin kaynağıdır. Burada bu enerjilere bakmamızdaki amaç yapıların sahip oldukları enerji düzeylerinin belirlenmesidir.

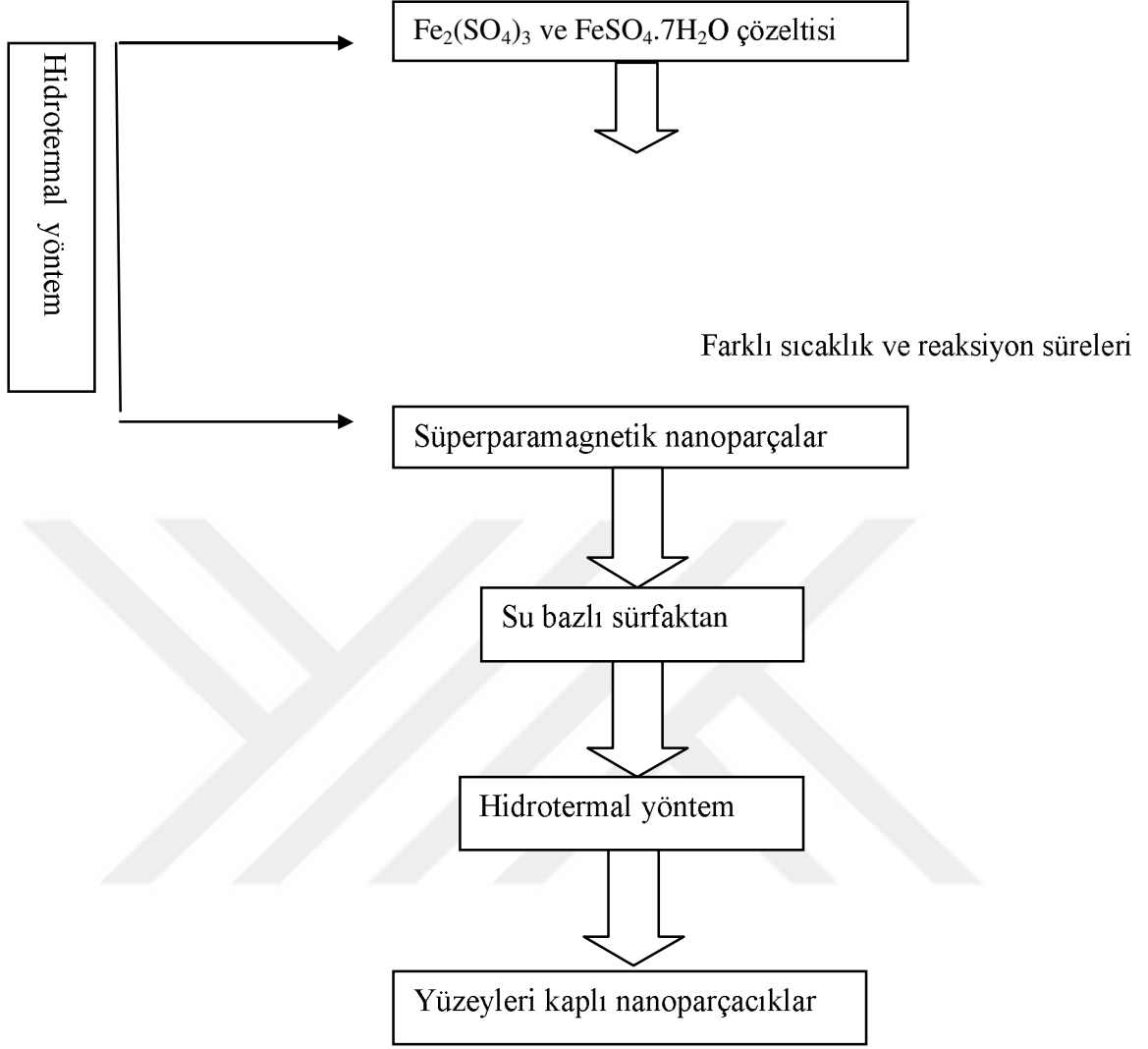
Yapılan çalışmamızın ikinci aşamasında sentezlenen yapıya yüzey aktif madde (sürfaktan) hidrotermal yöntem ile oluşan nanoparçacıkların yapısal ve manyetik

özellikleri incelenmiştir. Sıcaklık, reaksiyon süresi, pH, yüzey aktif madde- sürfaktan- parametreleri değiştirilerek yeni yapılar oluşturulmuş ve bu yapıların özelliklerine bakılmıştır. Bu aşamada, ilk olarak yüzey aktif madde olarak PEG kullanılmış, bununla ilgili ölçümler alınmıştır. Sırasıyla sıcaklık ve reaksiyon süresi değiştirilerek alınan ölçümlerde istenilen boyutta parçacık üretimi sağlanamamıştır. Yapılan deneysel ve simülasyon ölçümleri sonucunda -bağ açıları, bağ uzunlukları ve torsion açılarından- yeni sürfaktan olarak Tartarik asidi kullanımına karar verilmiştir. Tartarik asit kullanarak yapılan yeni çalışmamızda hidrotermal yöntem kullanarak belli sıcaklık aralığında sürfaktan kaplı demir oksit nanoyapıları elde etmeyi başardık. Çalışmamızda çözücü olarak saf su kullanılmıştır.

Sentezlenen nanoparçacıkların yapısal ve manyetik özellikleri incelenmiştir. Reaksiyon süresi, sıcaklık ve pH parametrelerine bağlı olarak nanoparçacıkların yapısal ve manyetik özelliklerindeki değişimler incelenmiştir. Diğer taraftan parçacıkların yüzeyleri sürfaktan adını verdiğimiz yüzey aktif madde olan Tartaric asit ile kaplanmıştır.

6.2. Kullanılan Metaryaller

Yapılan deneysel çalışmalarda $Fe_2(SO_4)_3$ ve $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, PEG, Tartaric asit, ve sodyum hidroksit (NaOH) yapıları kullanılmıştır. Deneysel yöntemlerde izlenen aşamalar Şekil 6.3. de gösterilmiştir.



Şekil 6.3. Nanoparçacıkların oluşum diagramı

6.3. Numunelerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Deneylerimizde ilk olarak, sentezlenecek olan numunelerin stokiyometrik hesaplamaları yapılmış, gramajları hassas terazide tartılarak ölçülmüştür. Numuneler hidrotermal yöntem kullanılarak, açık havada laboratuvarımızda sentezlenmiştir. Oluşturulan numunelerimiz için kullanılan sistem 0-2000 rpm karıştırma aralığında çalışan Isolab marka mekanik karıştırıcı, magnet balık, 250 ml hacminde beherden oluşmaktadır. Sisteme ait fotoğraf Şekil 6.4.'de verilmiştir.

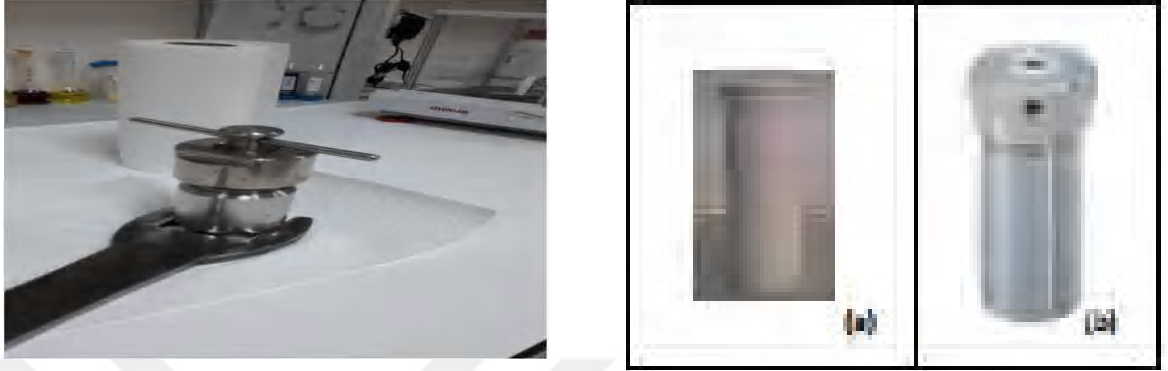


Şekil 6.4. Standart numune sentezi esnasında kullanılan sistem.

Sentezlemeye başladığımız ilk yapılar 1,598 gr $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)$ ve 2,22 gr $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 25 ml suda çözülerek behere alındı. Bu işlemin hedefi, demir oksit nanopartiküllerinin üretilmesidir. Sıcaklık, zaman, yüzey aktif madde ve pH değerleri faktörlerinin oluşan demir oksit nanopartiküllerinin büyüklüğü üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Deneilerimizde TA'yı yüzey aktif madde olarak kullandık. Bu TA kullanımımızın amacı, özellikle malzemede karbondioksit üretimi için demir sülfat yapılarının reaksiyona girmesi ve böylece karbondioksit çift kontrastlı radyografi sırasında negatif bir kontrast madde sağlanmasıdır. TA bu özellik için biyomedikal olarak kullanılır. Çözeltinin üzerine 1 M oranında NaOH eklenerek 700 rpm de 70 °C 15 dk. karıştırıldı. Ardından su bazlı sürfaktan yani su bazlı yüzey kaplayıcısı 2.4 gr Tartarik asit çözeltiliye eklendi. Çözeltinin rengi koyu turuncu renkten siyah renge döndü. Oluşan siyah çözeltili şekil 6.5 de görülen 35 ml çelik otaklav içine yerleştirildi.

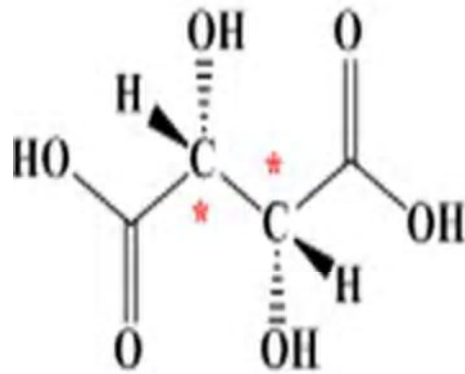
Çalışmamızda elde edilen örnekler Sx-y-z olarak adlandırılır. X; demir sülfatın molar oranını, y; Hidrotermal yöntemin sıcaklığını ve z; Tartarik asit oranının miktarını

belirtir. Artan TA 1 ve 2 olarak adlandırılır. TA olmadan örnekler Sx-y-0 olarak adlandırılır.



Şekil 6.5. (a) 35 ml çelik otaklav (b) otaklav içindeki teflon

Nanoparçacıkların yüzeylerini kaplamak için kullanılan tartarik ($C_4H_6O_6$) asidin molekül yapıları Şekil 6.6.'de verilmiştir. Nanoparçacıkların yüzeyleri hidrotermal sentez tekniği kullanılarak yüzey aktif maddelerle kaplanmış, yapısal ve manyetik özellikleri incelenmiştir.



Şekil 6.6. Tartarik asidin molekül yapısı

6.4. Tartarik Asit ile Kaplanmış Nanoparçacıkların Karakterizasyonu

Oluşturulan sürfaktan kaplı demir oksit yapıları, karakterizasyon için mıknatıs yardımıyla çöktürölüp saf suyla yıkanarak 60 °C sıcaklıkta kurutuldu. Şekil 6.4. de numunelerin mıknatısla çöktürölmesi ve kurutulma işlemleri sonrasında elde edilen toz numuneler gözlemlenmektedir.

X-Işını toz kırınımı (XRD) desenleri, PANalitık EMPYREAN XRD ve BRUKER AXS D8 ADVANCE; Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) FEI Quanta 650 Alan Emisyonu SEM ve VEECO MULTIMODE 8; Fiziksel Özellik Ölçüm Sistemi (PPMS), Quantum Design-PPMS DynaCool-9 kullanılarak belirlenmiştir.



Şekil 6.7. Mıknatıs yardımıyla çöktürölmiş ve kurutulmuş nanoparçacıklar

6.4.1. Sıcaklığın Nanoparçacıklar Üzerine Etkisi

100 -180 °C arasında çeşitli sıcaklıklarda 6-12 saat arasında hidrotermal yöntem kullanılarak süperparamanyetik parçacık elde edilmiştir. Nanoparçacıkların deneysel işlem şartları Tablo 6.6. da verilmiştir

Tablo 6.6. Demir oksidin farklı koşullardaki demir oksit sentezleri Kristal parametreleri, dXRD, kafes parametreleri, nanoparçacıkların dFESEM'i Scherer denklemi kullanılarak genişletilmiş tepe verilerinden hesaplandı ve temsil edildi.

Örnek	T (°C)	a (nm)	d _{XRD} (nm)	d _{SEM} (nm)	Reaksiyon Zamanı (saat)	H (Oe)
S1-100-0	100	8.366	14	14.0 ± 2.0	12	99
S1-150-0	150	8.366	16	80 ± 2.3	6	99
S1-150-1	150	8.366	13	16 ± 5.8	6	99
S1-150-2	150	8.366	12	9 ± 3.0	6	99
S1-180-1	180	8.366	67,3	18 ± 3.4	1	99
S1-180-2	180	8.366	67,3	20 ± 5.0	1	99

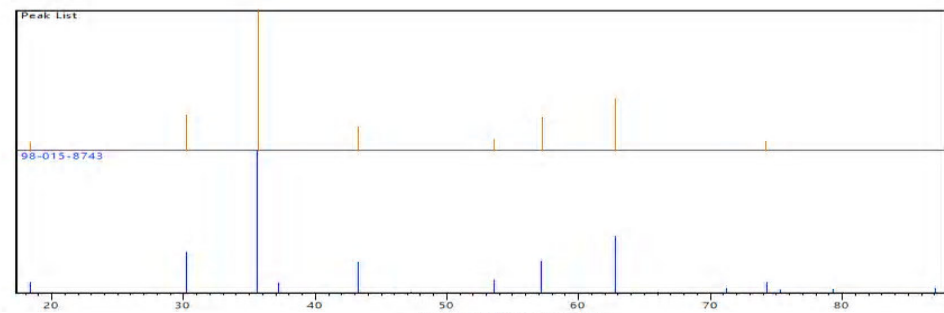
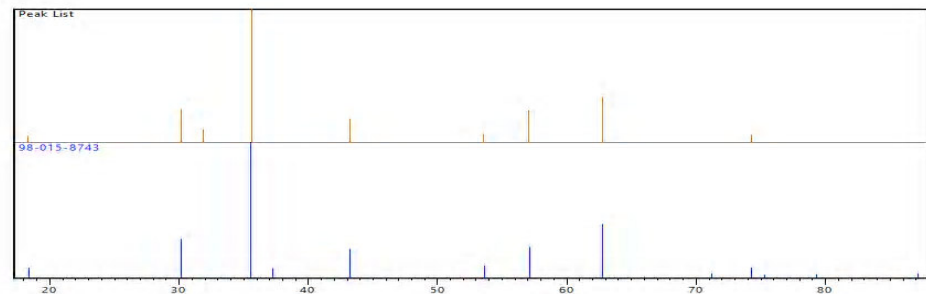
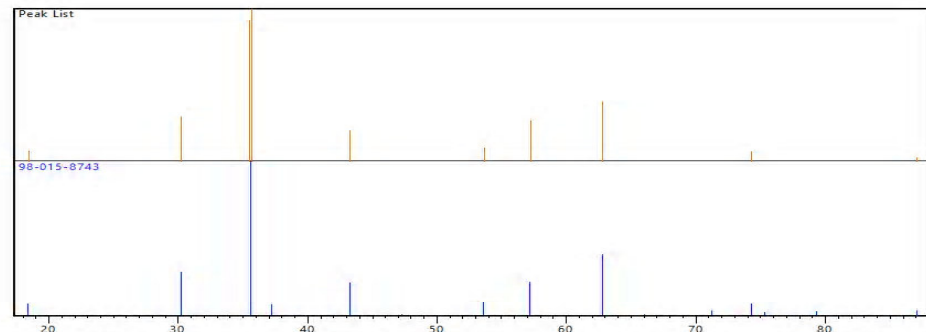
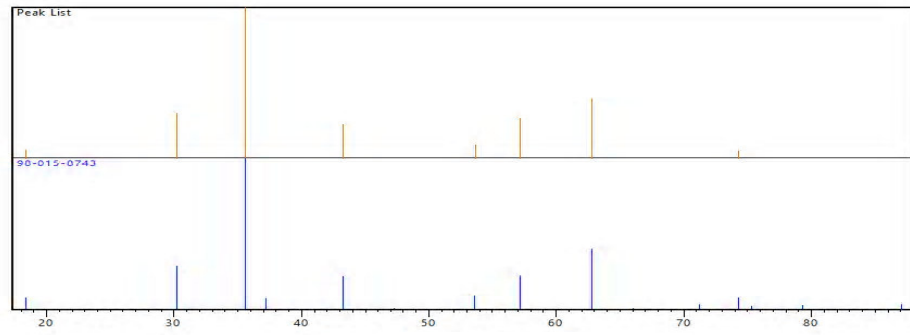
Zamanı ve ısıyı arttıran hidrotermal sentez metodu ile daha küçük partiküllerin ve önceden hazırlanmış nano partiküllerin iyi monodispersitesi elde edildi. Bu işlemi, Fe²⁺ ve Fe³⁺ reaksiyonunu içeren bir ıslak reaksiyon sırasında ferrik sülfat ve demir sülfatın karışımına dayanarak bazik pH'da gerçekleştirdik. TA'yı manyetik Fe₃O₄ nanopartiküllerinin sentezinde bir yüzey aktif madde olarak kullandığımızda, partiküllerin küçüldüğünü söyleyebiliriz.

6.4.1.1. Yapısal Analiz

Parçacıkların yapısal analizi XRD, Raman spektroskopisi, kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) ve FESEM (alan taramalı geçirmeli elektron spektroskopisi) ile yapılmıştır.

6.4.1.2. XRD Analizi

Oluşturulan çözelti otoklav içine konup etüv içinde farklı sıcaklıklarda reaksiyona sokulmuştur. Bu aşamada çözelti miktarı, pH değeri ve süre sabit tutulup farklı sıcaklıklarda demir oksitlerin XRD kırınım deseni alınmıştır.



Şekil 6.8 Tartarik asit ilavesi ve farklı sıcaklıklar ile sentezlenen nanopartiküllerin seçilmiş XRD desenleri

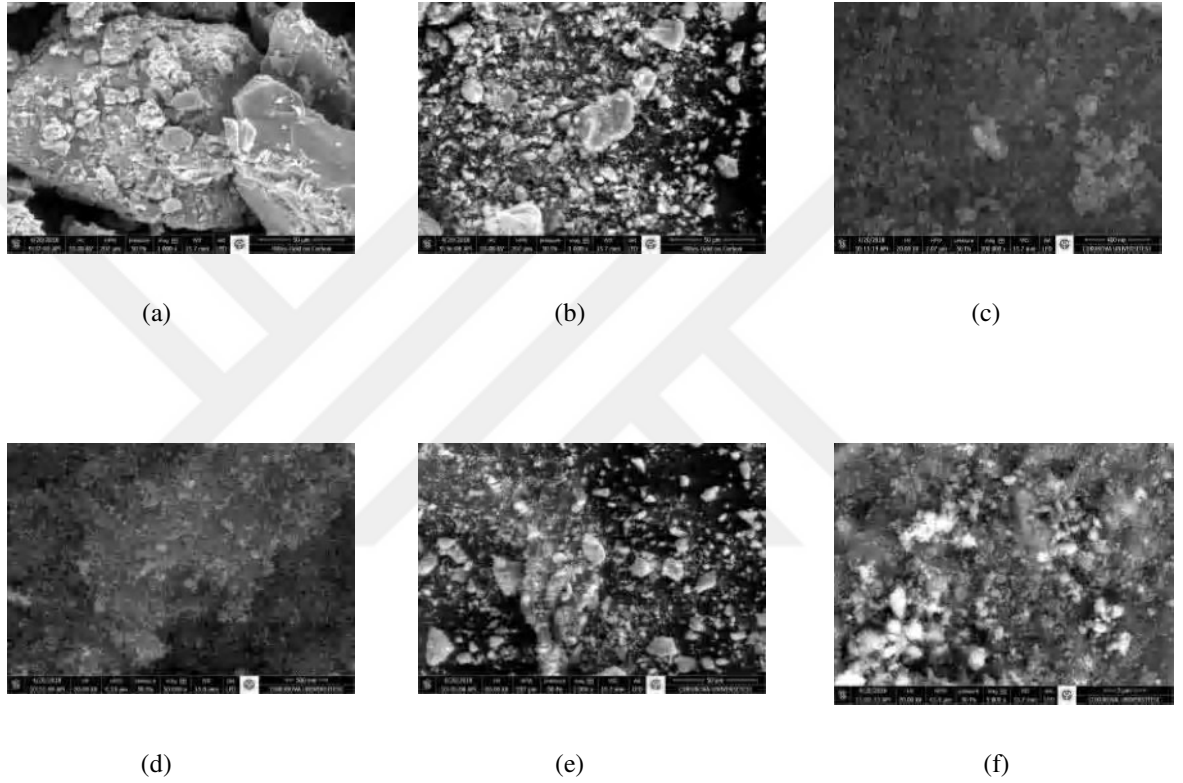
XRD tekniği, farklı zamanlarda ve koşullarda hazırlanan numunelerin fazını, kristalliğini ve saflığını belirlemek için etkili bir araçtır. Şekil 6.8.'de görülebildiği gibi, XRD ile karakterize edilen karakterizasyon açıkça beş kırınım tepe noktasının (220), (311), (400), (422), (440)) farklı sıcaklıklarda olduğunu göstermektedir. Gördüğümüz gibi tüm numuneler manyetitin kübik spinel yapısının karakteristik zirvelerine sahiptir. En yüksek yoğunluklu tepe noktası (311), her paramateri tanımlamak için seçildi. Fe_3O_4 kristalinin bir spinel yapısı ve sonuçta ortaya çıkan nanopartiküller, manyetik bir Fe_3O_4 yapısıdır. En yüksek zirvesi (105). XRD tepe pozisyonları ve hazırladığımız nanomalzemelerin nispi yoğunlukları, verilerle uyumludur. Reaksiyon sıcaklığının, yüzey aktif madde içermeyen nanoparçacık büyüklüğü üzerindeki etkisinin araştırılması için, sıcaklık $100^\circ C$ 'den $150^\circ C$ 'ye yükseltilmiş, dXRD 14'den 16 nm'ye yükselmiştir.

Surfaktan kullanan bunlara ek olarak, sıcaklık $150^\circ C$ 'den $180^\circ C$ 'ye yükselirken, partikül boyutu küçüldükçe küçülür; partikülün boyutu 16 nm'den 67,5 nm'ye çıkarıldı. $150^\circ C$ 'de bir sonraki adım, $z = 1$ iken, parçacığın büyüklüğü 16 nm'den 13 nm'ye düşürülür (Tablo 6.6. ve Şekil 6.9.). Reaksiyon sıcaklığı, zaman ve surfaktan miktarı arttıkk, tepe yoğunlukları artar ve tepe noktalarının genişliği azalır. İkinici fazı, amorf fazı görmediğimiz için, çok yüksek bir pH değerinin kullanılmasını kastediyoruz. Demir oksit, $150^\circ C$ 'de nano partiküllerin sentezinde bulundu, dXRD, 6 saatte 13 nm'bulunmuştur. S1-180-1'in 67,3 nm'si ve S1-180-2'nin büyüklüğü rneği 67,2 nm'dir ve artan reaksiyon süresi, sıcaklık ve tartarik asit miktarı ile dXRD'nin değiştiği sonucuna vardık.

Bununla birlikte, zlentinin sıcaklığı $180^\circ C$ olduğunda, absorbe yoğunluğu azalmıştır. Nanoparçacıkların dXRDsinin dFESEM ile tutarlı olduğu gözlenmiştir. $180^\circ C$ de, nanoparçacıkların büyüklüğü kritik değerden daha büyük olduğu için 1 saat boyunca çok alanlı bir yapının olabileceği vurgulanmalıdır (Şekil 6.9. (e)). zlti süper doygunluğa ulaştığında, demir iyonlarının serbest bırakılması durdurulur ve kristal çekirdekler oluşur. Bu kadar uzun bir zaman aralığındaki zayıf değişim, TA'nın demir oksit kristallerini büyütmesinin engellenmesine bağlı olacaktır. Bununla birlikte, TA'nın inhibe edici etkisi ve absorbe eğrisindeki artış nedeniyle kristal büyümesi oldukça yavaştır. Bu eğilim daha sonra $FeOOH$ 'nin dehidrasyon fazına ve Fe_3O_4 kristallerinin büyüme fazına karşılıklı gelmesi gerektiği gerçeğiyle açıklanabilir.

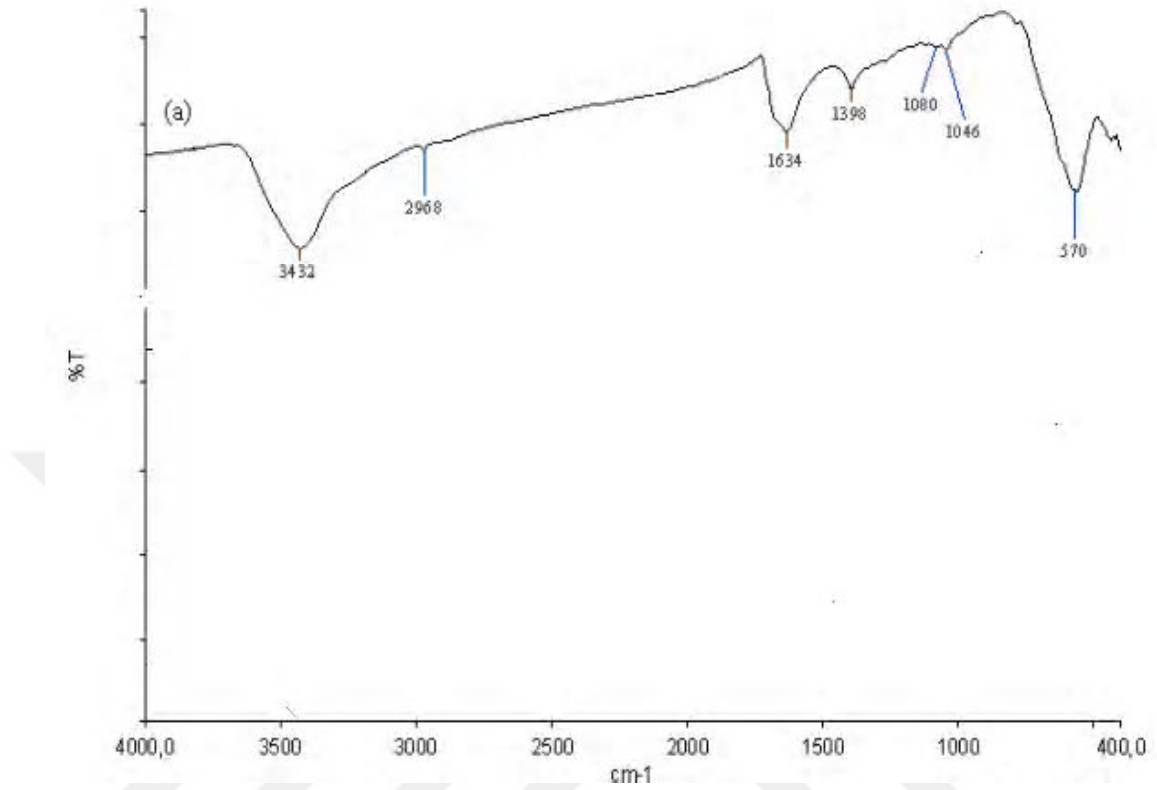
6.4.1.3. Yüzey Morfolojisi ve Boyut Analizi

Farklı sıcaklıklarda (100 °C, 150 °C ve 180 °C de) hidrotermal işlem uygulanarak oluşturulan süperparamanyetik nanoparçacıklar için FESEM görüntüleri Şekil 6.9.'da verilmiştir.



Şekil 6.9. FESEM bright-field images of nanoparticles S1-100-0 (a), S1-150-0 (b), S1-150-1 (c), S1-150-2 (d), S1-180-1 (e), S1-180-2 (f).

6.4.1.4. FT-IR Analizi



Şekil 6.10. S₁₋₁₅₀₋₂ FT-IR spektrumu

150 °C de 6 saat hidrtermal işleme tutulmuş örnklerin FT-IR spektrumu Şekil 6.10. da verilmiştir. Yapının yüzeyi tartarik asitle kaplı olduğu için pikler 570, 630 ve 1040 a ait pikler görülmektedir. 550cm⁻¹ ve 640cm⁻¹ deki pikler magnetit ve maghemite ait piklerdir. 1040 civarındaki pikler TA kaplı demir oksit varlığını doğrulamaktadır. Bu şekilde ortamda serbest yüzey aktif madde olup olmadığı incelenmiştir. 1040 cm⁻¹ ve 1090 cm⁻¹ civarındaki pikler, C-O-C bandına aittir. Tartarik asitte, 1404 cm⁻¹ ve 1320 cm⁻¹ piklerini içeren geniş band, O-H esneme titreşimidir. 1631 cm⁻¹'de C=O bandı görülmektedir [81- 92].

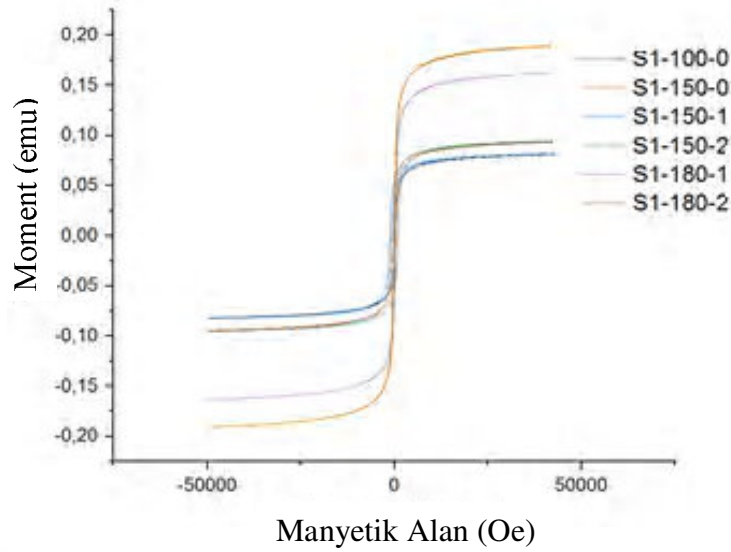
6.4.1.5. Manyetik Analiz

Fe₃O₄'ün TA nanopartikülleriyle olan manyetik özellikleri, katyonların nanopartiküllerin yüzeyi üzerindeki dağılımı ile açıklanabilir. Fe₃O₄ nanoparçacıklarının histerezis eğrileri, yapı içinde süperparamanyetik parçacıklar olduklarını gösteren tipik bir "S" eğrisi oluşturur. Süperparamanyetik malzemelerin uygulanan manyetik alana

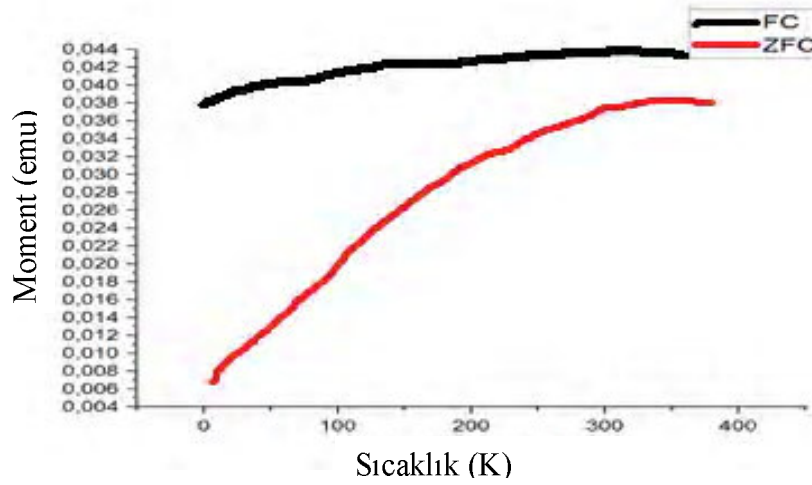
reaksiyonları, manyetik alan çıkarıldıktan sonra artık mıknatıslanma olmayacak şekildedir. Bu davranış, manyetik hedef taşıyıcılar için önemli bir özelliktir. Bu nedenle, sonuçlarımız reaksiyon sıcaklığının ve zamanın yapısal ve manyetik özellikler üzerinde ve dolayısıyla nanoparçacık büyüklüğü üzerinde önemli bir etkisi olduğunu göstermiştir.

Manyetik nanopartiküllerin manyetik özellikleri, uygulamaları üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. Nano partiküllerin büyüklüğü yaklaşık ~ 13 nm civarındadır, genellikle oda sıcaklığında (Şekil 6.9. ve Tablo 6.6.) süperparamanyetik davranış sergilerler, Fe_3O_4 nanopartikülleri için 10 nm'den küçük bir boyutta sentezlenen tipik bir histerezis döngüsü gösterir.

Ölçüm oda sıcaklığında yapılmıştır. S1-150-1 ve S1-150-2 nanopartiküllerin manyetik özellikleri hakkında bilgi edinmek için, VSM ile PPMS'deki manyetik alan ve sıcaklığı ölçülmüştür. Ölçümlerimiz sıfır alan soğutmalı (ZFC), alan soğutmalı (FC) koşulları altında 0 °K ila 400 °K arasında gerçekleşmiştir. Şekil 6.11 S2-150-2'nin 50 Oe'nin altında artan miktarda TA ile mıknatıslandığını göstermektedir. Manyetik numunelerinin manyetizasyon eğrileri 300 °K civarında yüksek başlar. Oda sıcaklığında ölçülen süspansiyon sıcaklığının manyetik momentine bağlılık Şekil 6.11.'de verilmiştir. MT eğrileri mıknatıslanma değerlerinin 350 °K civarında lineer bir şekilde arttığını ve Şekil 6.12. te Z1 ve FC eğrilerinde S1-150-2 örnek düşük düşüş görüldüğünü göstermektedir. Ortalama çapı 14 nm'den küçük olan nanopartiküller süperparamanyetik davranış sergiler. Maksimum sıcaklık yaklaşık 350 °K'dır ve süper paramanyetik durum ile bloke edilmiş ferromanyetik durum arasında geçiş sıcaklığı TB olarak adlandırılır. En çok ZFC pik sıcaklık TB'si tarafından etkilenen nanoparçacık büyüklüğü. Ayrıca, ZFC eğrisi maksimum dar olabilir veya doğru gidebilir. Boyut dağılımı tipik nanoparçacıkların davranışını göstermektedir. Boyut arttıkça (> 13 nm), parçacıklar çok-alanlı parçacıklar haline gelir ve mıknatıslanma tersine döner, duvarların ayrıldığı alanın hareketine bağlı olarak mıknatıslanır, bu da kovarivitede bir azalmaya yol açar. Bulduğumuz parçacıklar süperparamanyetik davranış göstermektedir (< 13 nm). Çalışmada nanopartikülün Hc değerlerini ve yüzey aktif, sıcaklık ve zaman bağımlılığını artıran değişimini incelenmiştir.



Şekil 6.11. Histerisis eğrisi



Şekil 6.12. ZFC eğrisi

Nanoparçacıkların dFESEM değerleri Tablo 6.6. de listelenmiştir ve nanoparçacıkların bazı seçilmiş FESEM görüntüleri Şekil 6.9.'de gösterilmiştir. S1-100 nanoparçacıkları 100 ° C'de çöktürülmüştür (Şekil 6.9. (a)). İyi kristalize, geniş bir dağılım ve nispeten küçük bir ortalama büyüklük ~ 14 nm sergiler (Tablo 6.6. ve Şekil 6.9. (a)). Tartarik asit yokluğunda hidrotermal işlem sırasında, S1-150-0 partikülleri yoğun şekilde büyür ve 80 nm'ye ulaşır. 150 ° C Şekil 6.9. (b)) böylesine büyük partiküllerin oluşumu nedeniyle, TA'nın yokluğunun büyümeye neden olduğunu düşünüyoruz. Tartarik asidin varlığı, 150 ° C'de bile (Şekil 6.9. (c)) nanopartiküllerin dFESEM'inde 80 nm ve 18 nm

sıralarında azalmıştır. Sonuç olarak artan TA miktarı, nanopartiküllerin büyüklüğünü, Şekil 6.9. (d) 'de görüldüğü gibi küçülmekte, buna bağlı olarak S1-150-2'nin büyüklüğü 9 nm olmaktadır. Sonuçta artan yüzey kaplayıcısı- suractan- ile boyutun küçüldüğünü, yüksek sıcaklıklarda bile büyüme şiddetle engellendiğini gözlemledik.

TA miktarının değeri yüksek olduğunda (Şekil 6.9 (c,e) şaşırtıcı bir şekilde S1-150-1' 18 nm ve S1-180-2'lerin büyüklüğü 20 nm olduğunu gözlemledik. Sıcaklığın artması sırasında partikül büyüklüğünün büyümesinin 30 nm'den daha büyük olacağını öngördük. Bununla birlikte, çözeltinin sıcaklığı 180 ° C olduğunda bile artan TA miktarı ile boyuttaki büyüme sınırlı kalmıştır. Nanoparçacıkların dXRD'sinin dFESEM ile tutarlı olduğu gözlenmiştir. 180 ° C'de, nanoparçacıkların büyüklüğü kritik değerden daha büyük olduğu için 1 saat boyunca çok alanlı bir yapının olabileceği vurgulanmalıdır. FeOOH çekirdeğine karşılık gelebilir.

Çözelti süper doygunluğa ulaştığında, demir iyonlarının serbest bırakılması durdurulur ve kristal çekirdekler oluşur. Bu kadar uzun bir zaman aralığındaki zayıf değişim, TA'nın demir oksit kristallerini büyütmesinin engellenmesine bağlı olacaktır. Bununla birlikte, TA'nın önleyici etkisi ve hissterisi eğrisindeki artış nedeniyle kristal büyümesi oldukça yavaştır. Bu eğilim daha sonra FeOOH'nin dehidrasyon fazına ve Fe₃O₄ kristallerinin büyüme fazına karşılık gelmesi gerektiği gerçeğiyle açıklanabilir.

6.5. Reaksiyon Süresinin Parçacık Boyutu Üzerine Etkisi

Nanoparçacıklar 100 °C, 150 °C ve 180 °C gibi farklı sıcaklıklarda hidrotermal yöntem uygulanarak işleme alınmıştır. Uygulanan koşullar ve Tablo 6.6. da verilmiştir. Tablo da ifade edilen y değeri reaksiyon süresini ifade etmektedir. Bu konuda çok sayıda ölçüm alınmış alınan değerlerin bazıları tablo da ifade edilmiştir. Burada aynı sıcaklıkta farklı reaksiyon sürelerinde parçacık boyutlarındaki değişim gözlemlenmiştir

6.5.1. X-ışını Kırınım Analizi

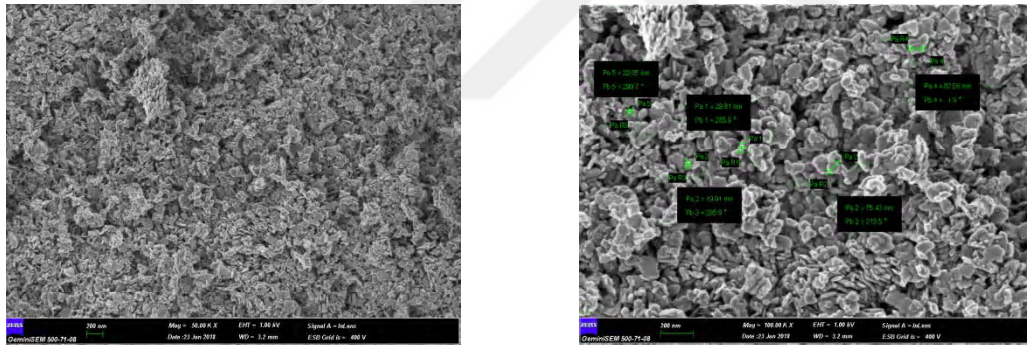
Elde edilen örneklerin X-ışını kırınımı analizinde, ait demir oksit yapısına ait olan (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440), (620), (533) ve (622) pikleri görülmektedir. Nanoparçacıkların boyutları Tablo 6.6.'de verilmiştir. Sentezlenen numunenin 6 saatlik reaksiyon süresi 100 °C sıcaklıkta 8 saate çıkarılmış bununla birlikte parçacık boyutu 14 nm den 20 nm ye yükselmiştir. Yine sıcaklığın 150 °C olduğu durumda süre 6 saatten 8

saate çıkarıldığında, boyut 9 nm'den 14 nm'ye yükselmiştir. Buna göre, ölçülen sıcaklıklarda reaksiyon süresi arttıkça parçacık boyutunda artış gözlemlenmiştir. Sıcaklığın yükselmesi ile reaksiyon süresinin yapıda daha hassas etki yarattığı gözlemlenmiştir. Buna karşın TA'nın varlığının büyüme hızını yavaşlattığı görülmüştür.

Yapılan çalışmalar sonucunda yapının X-ışını kırınım sonuçlarına bakarak sıcaklık artışı ile parçacık boyutunda artış gözlemledik.

6.5.2. Yüzey Morfolojisi ve Boyut Analizi

Sentezlenen nanoparçacıkların FESEM sonuçlarına baktığımızda yine parçacık boyutlarında artan süreyle birlikte artış olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 6.13.). VSM sonuçlarının da parçacığımızın süperparamagnetik ve ferromagnetik yapıda olduğunu histeresis eğrisinden Şekil 6.11. den anlamaktayız.



Şekil 6.13. 150 °C de 6 ve 8 saate FESEM görüntüleri

6.6. Artan Sürfaktan(TA) Miktarının Nanoparçacık Boyutu Üzerine Etkisi

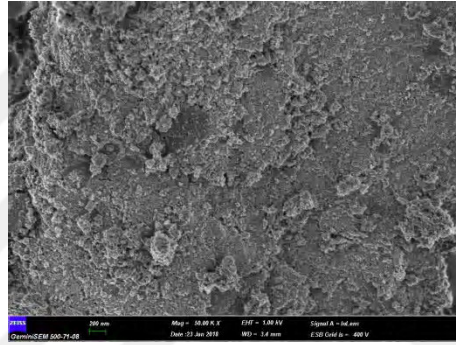
Yapılan çalışmada sürfaktan boyutu dediğimiz miktardaki değişim Tablo 6.6 da z ile ifade edilmiştir. Artan sürfaktan miktarı oluşan parçacığın etrafını kaplamakta bunun sonucunda parçacık büyümesini engellemektedir. Çalışmada TA miktarı 0,6 gr ile başlanıp 3 gr'a kadar çıkarılmıştır. Bunun sonucunda en uygun optimum sıcaklıkta (150 °C) z değerinin en yüksek olduğu 2.4 gr değerinde en küçük parçacık boyutuna ulaşılmıştır. Daha fazla TA miktarının yapıda kümelenmeye yol açtığı ve bu değerden sonra parçacık boyutundaki

değişimden çok, yapıda ve görüntüleme de kirliliğe yol açtığı sonucuna varılmıştır. Bu sonuçlar Tablo 6.6 ve şekil 6.11 de gösterilmiştir.

6.6.1. X-ışını Kırınım Analizi

Buna göre, demir oksit yapısındaki bir numunenin TA kaplı olma durumundaki X-ışını kırınım spektrumu Şekil 6.8. de verilmiştir. Nanoparçacıkların boyutu kristal yapıda 12 nm olarak hesaplanmıştır.

6.6.2. Yüzey Morfolojisi ve Boyut Analizi



Şekil 6.14. S1-150-2 de demir oksidin FESEM görüntüsü

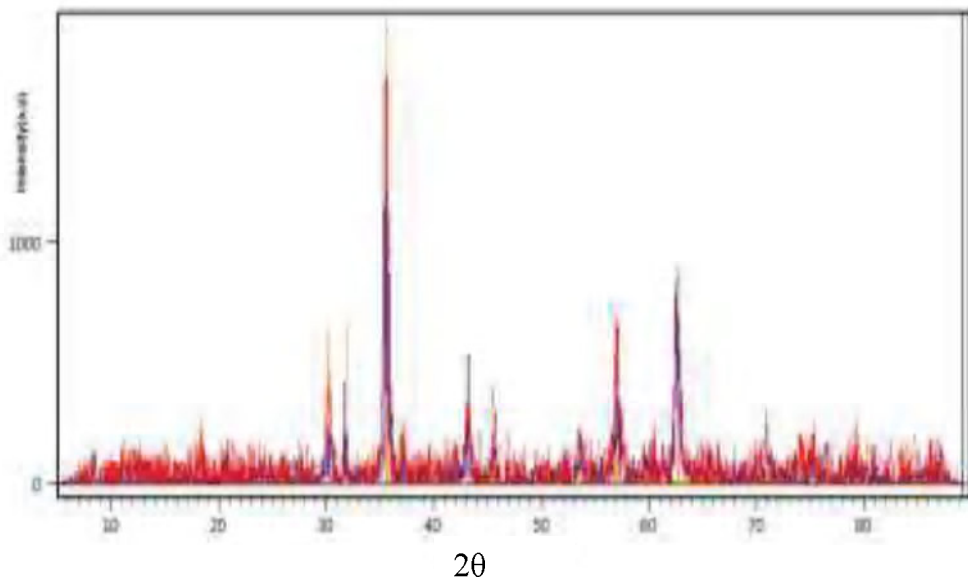
FESEM de alınan görüntülerde ise parçacık boyutu 9.4 nm olarak bulunmuştur.

Deneyimizin ikinci aşamasında yine manyetit nanoparçacıkları oluşturmak için çözeltinin sulu çözeltisi hazırlanmıştır. Kullanılan analitik dereceli kimyasal reaktiflerin başında, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ gelmektedir.

Sentez için ilk malzemeler olarak 1,25: 1,25 M oranında kullanılmıştır. Gerekli olan metal tuzları stokiometrik oranla 50 mL damıtılmış su içinde çözülmüş ve homojen çözeltileri manyetik karıştırma ile hazırlanmıştır. Ve sonunda 0,17 gr PEG eklenmiştir. PEG katalitiktir. Solüsyonun rengi koyu sarıdan kahverengiye dönmüş, 50 mL karışımdan hemen sonra siyah bir teflon kaplı paslanmaz otoklav içine konulmuş ve otoklav bir fırında 150°C 'ye kadar ısıtılmış ve 5 saat tutulmuştur. Otoklav doğal olarak oda sıcaklığında soğutulmuş ve çökeltiler, defalarca damıtılmış suyla yıkanmıştır. Mıknatıs altında izole edilmiştir. Nanopartiküller, 60°C 'de kurutulmuştur.

Hazırlanan toz kırınımı (XRD) verileri bir Panalitık Empyrean X-ışını üzerinde toplandı. Kapalı tüp bakır X-ışını kaynağı olan Bragg-Brentano HD optiği ile donatılmış difraktometre ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$), hem olaya hem de alıcıya bakan tarafın yarıkları ve bir PixCel3D Medipix dedektörüne sahiptir. Örnekler bir akik harç ve havaneli kullanılarak elde öğütülmüş ve paketlenmiştir. 16 mm genişliğinde ve 2 mm derinliğinde numune alanına sahip metal numune kapları veya silikon kullanarak tek kristal sıfır arka plan örnek tutucular, 16 mm genişliğinde ve 0.25 mm derinliğinde (bağlı olarak mevcut örnek miktarı) saçılma önleyici yarıklar, ayrışma yarıkları ve ayrıca maskelere sahiptirler. Örnekleme alanına ve başlangıç açısına bağlı olarak veriler 2θ 'de 10 ile 900 aralığında toplanmıştır.

Panalytical Veri Toplayıcı yazılımı kullanarak Arama / Eşleşme aşaması kimliği ICCD PDF2'deki Pantalitık'in HighScorePlus yazılımı kullanılarak gerçekleştirildi. Şekil 6.15. de sentezlenen numunenin XRD şablonu gösterilmiştir. Numunenin tepeleri karakteristik (220), (311), (222), (400), (422), (511) ve (440) kübik zirvelerini göstermektedir. Manyetit (JCPDS no. 019-0629) 'nın spinel yapısı veya maghemit fazı (JCPDS no. 039-1346). Ph ve ısı faktörlerini artıran hidrotermal sentez yöntemi ile biz daha küçük partiküllerin ve önceden hazırlanmış nano partiküllerin iyi monodispersitesi elde etmişlerdir. Biz demir karışımına bağlı olarak bu işlemi bazik pH'da sulu bir ortamda gerçekleştirdik. Fe^{2+} içeren ıslak bir işlem sırasında klorür tetrahidrat ve demir klorür heksahidrat ve Fe^{3+} reaksiyonunu gerçekleştirdik.



Şekil 6.15. Demir oksidin XRD spektrumu

Tablo 6.7. Demir oksidin pik listesi

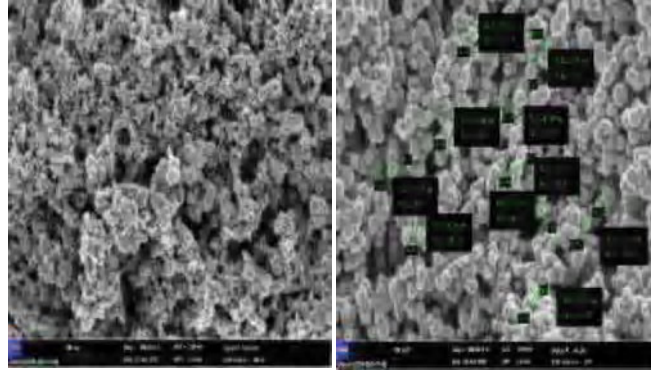
Poz. [$2\theta(^{\circ})$]	Yükseklik [cts]	FWHM Sol [$2\theta(^{\circ})$]	d-boyut [Å]	Yoğ. [%]
18.333	268.72	0.6140	4.83531	10.3
30.158	842.96	0.1279	2.96101	29.6
35.522	790.96	0.1023	2.52516	100.0
37.158	2757.95	0.2303	2.41765	7.9
43.173	250.38	0.3070	2.09375	20.4
47.271	697.11	0.1279	1.92136	0.5
53.563	396.17	0.1535	1.70954	8.4
57.100	304.71	0.3070	1.61177	27.9
62.704	932.91	0.3582	1.48050	35.9
65.932	1094.98	0.3582	1.41563	0.9
66.989	305.01	0.0900	1.39583	0.1
71.142	248.06	0.0900	1.32420	2.7

Ürünlerin boyutu ve morfolojisi JEOL JSM-6700F cold fieldemission ile gözlemlenmiştir.

Taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ve GeminiSEM 500 schottky fieldemission taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Ürünlerin element dağılımı X-MAXN enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi (EDX) ile analiz edilmiştir. Örnekler fourier-transform kızılötesi (FTIR) spektrometresi, raman spektroskopisi, toz ile karakterize edilmiştir. X-ışını kırınımı (XRD) ve alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FESEM) kullanılmıştır. Şekil 6.16. da nanoparçacıkların FESEM görüntüleri gösterilmiştir. Solüsyonun pH'ı nanopartiküller eklemek için 11 olarak düzenlenmiştir. Üretilen Fe_3O_4 'ün morfolojisi FESEM görüntüleri 20kx ve 50k ×

büyütme oranı kullanılmıştır. 60 °C banyo sıcaklığında ve 6 saat saklama süresinde üretilen Fe₃O₄'ün FESEM görüntüleri Şekil 6.16'de verilmiştir (a) FESEM görüntüleri nanopartikülleri gösterir. Numune yüzeyindeki kümelerde dağılım ve (b) partiküllerin büyüklüğü gösterilmiştir. Nanopartiküller, kümeler biçiminde küresel bir simetride bir araya gelir ve bir üniformal dağılım gösterir. Şekil 6.17. de demir oksidin EDAX grafiğini göstermektedir.

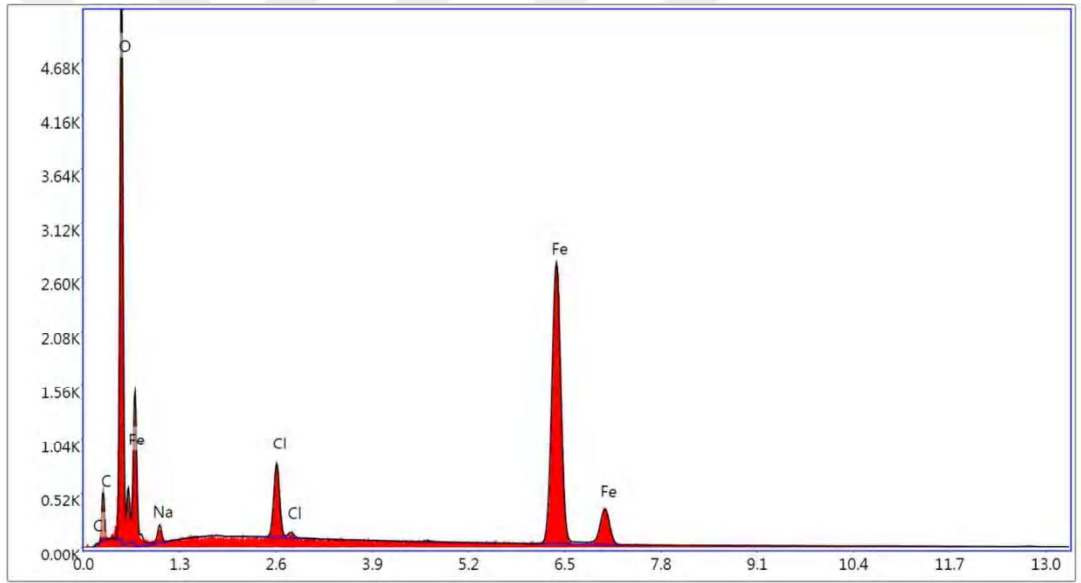




(a)

(b)

Şekil 6.16. (a) FESEM görüntüleri numune üzerindeki kümelerdeki nanoparçacık dağılımını göstermektedir (b) partiküllerin büyüklüğü olarak gösterilmiştir.

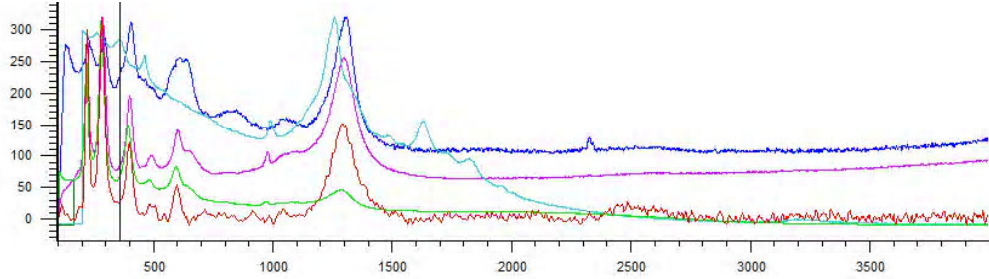


Şekil 6.17. Demir oksidin EDAX analizi

Tablo 6.8. Demir oksidin bileşenleri

Element	Ağırlık %	Atomik %	Net Yoğ.
O	31.88	50.4	965.05
Cl	3.94	2.81	228.97
Fe	52.16	23.62	1309.22

6.7. Raman Spektroskopisi



Şekil 6.18. Demir oksidin Raman spektroskopisi

Elde edilen teorik sonuçlar deneysel sonuçlarla karşılaştırmak amacıyla Raman spektroskopisi de alınmıştır. Raman spektroskopisi, Renishaw inVia Raman mikroskobu geri saçılma konfigürasyonu ve bir Argon lazeri tarafından sağlanan 514.5 nm'lik bir uyarma çizgisi kullanılarak yapılmıştır. Eksitasyon dalga boyu, azot lazeri pompalı boya lazeri nabızları kullanılarak üretilmiştir (<1 ns nabız süresi, 4 Hz), 20 $\mu\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$ civarında güç yoğunluğu ile ilgili rakamlar). Dalga boyunu seçmek için 100 W tungsten lamba monokromatörlere bağlanmıştır (öncesi ve sonrası örnek). Özellikle demir oksidin Raman spektrumu için genel olarak kullanılır. Ve ayrıca güçlü demir oksit türlerini ayırt etmek için deneysel tekniklerden bir tanesidir. Bu oksitler belirgin karakteristik Raman modları gösterir, demir oksitler kolayca bulunabilir. Fe_3O_4 normal spinel $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})\text{O}_4$ içerisinde kristalize edilmiştir. O yapısı sırasıyla tetrahedral ve octahedral hücrelerde Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonlarını içerir. Fe_3O_4 içindeki ilkel birim hücrede 16 atom vardır ve $K = 0$ ile temsil edilen 42 boyutlu titreşim modları Γ ;

$$\Gamma = A1g + Eg + 2F2g + 5F1u + 2A2u + 2Eu + 2F2U$$

ile verilir. Denklem 1, ekran tarafından verilir. Burada, A1g, Eg, 3F2g modları aktif titreşim modlarıdır. A2u, Eu, F2u modları aktif olmayan titreşim modlarıdır. 5F1u titreşim modundan dördü kızılötesi aktif ve diğeri akustik fono moduna karşılık gelir. Şekil 6.18. de gösterildiği gibi manyetit mikro kristallerinin tipik bir Raman spektrumu etrafında oluşan Raman ilk önce 300 cm^{-1} ve 1300 cm^{-1} 'den sonra pik değerleri vermektedir. Dört Raman-aktif titreşim modu ($A1g + Eg + 2F2g$) çalışmada elde edilen

Fe_3O_4 partiküllerinden gözlenmiştir. Oksidasyon sürecinde tek manyetit kristali, hematitin ilk karakteristik özellikleri yaklaşık 300 cm^{-1} ve 410 cm^{-1} civarında gözlenmekle birlikte manyetit karakteristlik tepe pozisyonları ve mümkün oksidasyon yan ürünleri, maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ve hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) Raman spektrumunda belirlenmiştir. Kübik Fe_3O_4 parçacık yapısının modları 190, 451, 645, 1300 cm^{-1} civarında belirlenmiştir. Bu yüksek dalga bandı Oh7 spektroskopik simetride A1g moduna atfedilir. Dört aktif F2g'nin zirve pozisyonları, gözlenen F2g ve A1g modları, Fe_3O_4 kütlesi ile karşılaştırılmıştır. Sonuçlar değerlendirildiğinde XRD sonuçları ile uyum göstermektedir.



7. BÖLÜM

TARTIŞMA-SONUÇ VE ÖNERİLER

7.1. Tartışma

Yapılan çalışmamızda ilk olarak yapının teorik çalışması gerçekleştirilmiş, elde edilen demir oksit yapılarının Gaussian programı ile olası yapıları çizilmiş ve en uygun simülasyon bilgisayar ortamında elde edilmesi sağlanmıştır. Tezimizin ikinci aşamasında ise nanoparçacıklara yüzey aktif madde (süfaktan) hidrotermal işlem uygulanmış ve sentezlenen nanoparçacıkların yapısal ve manyetik özellikleri incelenmiştir. Sıcaklık ve reaksiyon süresi parametrelerine bağlı olarak tartarik asit kullanılarak nanoparçacıklar suya aktarılmıştır. Bu sayede süfaktan kaplı demir oksit yapısı ve tekli demir oksit yapısının moleküler yapısı ve titreşimleri teorik olarak tartışılmıştır. Sonuç olarak elde ettiğimiz nano yapının deneysel ve teorik olarak titreşim spektrumları karşılaştırılarak tartışılmıştır.

7.2. Sonuç ve Öneriler

Demir oksit molekülünün teorik ve deneysel olarak geometrik yapısı ve titreşim modları detaylı bir şekilde incelenmiştir. Çalışmamızda demir oksit molekülünün yapabileceği olası konformasyonları ortaya çıkarılmıştır. Bu elde edilen konformasyon Gaussian 03 paket programı/B3LYP/6-31G(d,p) hesaplama metodu kullanılarak en uygun biçimde optimize edilmiştir. Uygulanan program sonucunda yapının en kararlı konformasyonun titreşim frekansları ve geometrik parametreleri hesaplanmıştır. Hesaplamalar B3LYP, temel baz setleri kullanılarak da hesaplanmıştır. Teorik olarak elde edilen geometrik parametreleri, titreşim frekansları ve deneysel veriler ile karşılaştırılmıştır. Demir oksit molekülünün kendine ait X-ışını verileri literatürde yer almaktadır.

Demir oksit yapısının bağ uzunlukları ve bağ açıları neticesinde yapıya eklenebilir. Yapının daha iyi anlaşılması ve olası çalışmanın ne anlama gelebileceği üzerinde çalışılmıştır. Bu simülasyon çalışması bizim için ön veri çalışmasıydı. Demir oksidin

merkezlenmesiyle oluşabilecek yapıların temel özelliklerini inceledik. Bu yapıya eklenebilecek yeni ligandlar ve yeni yüzey kaplamaları üzerinde çalıştık. Bağ uzunluklarının ve açılarının ortalama değerinde olduğunu gördük. Bulunan sonuçlar sonucunda demir okside eklenebilecek yüzey aktif maddelerin simülasyonlarını gerçekleştirerek ve sürfaktan kaplı demir oksit yapılarınının bağ uzunluklarını bağ açılarını hesaplayarak bunlara uygun sürfaktanlar seçimini gerçekleştirdik. Bulunan bağ uzunluğu değerleri Fe-Fe bağı Fe₂-Fe₃, 4.413 Å en uzun Fe₃-O₄ bantları hesaplandığı gibi 4.48973 Å'tür. Yapıya en uygun bağ uzunlukları literatürle karşılaştırıldığında yapıya uygun sürfaktan seçimi yapıldı. Bağ açı değerleri A1 ve A2 değerinde 120.87 ortalamasında iken torsion açıları 46.25 değerini almıştır. Bu değerlerin deneysel verilerle uyum içinde olduğu gözlemlenmiştir.

Yapılan çalışmanın ikinci aşamasında ise deneysel çalışmalarda yüzeyleri kaplı olan ve kaplı olmayan manyetik nanoparçacıkların sentezi ve karakterizasyonu incelenmiştir. Çalışmada, istenilen yapılar hidrotermal metod ile elde edilmiştir. Hidrotermal metotta, sentez parametrelerinin nanoparçacıkların yapısal ve manyetik özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Daha sonra nanoparçacıkların yüzeyleri yine bu yöntem teknikleri ile sürfaktan (Tartaric acid ve PEG) kaplanmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda TA nın suda çözölen nanoparçacıkların biyolojik uygulamaları için elverişli olduğu sonucuna varılmıştır.

Numunelerin yapısal karakterizasyonu, X-ışını kırınımı (XRD), Raman spektroskopisi ve alan taramalı geçirmeli elektron mikroskopu (FESEM) kullanılarak yapılmıştır. Yapıda demir bazlı farklı alaşım nanoyapıları için farklı sıcaklıklarda (100 °C, 150 °C, 180 °C) hidrotermal işlem uygulanarak süperparamanyetik özellikteki nanoparçacıklar elde edilmiştir. XRD analizlerine göre tüm numuneler kübik spinel yapıda demir oksittir (magnetit, maghemit veya hematit). Sıcaklığın artırılmasıyla, pik şiddetleri ve kristal boyut artmıştır. FESEM fotoğraflarından elde edilen parçacık boyutları, 100 °C, 150 °C ve 180 °C için sırasıyla 13±4 nm, 9±4 nm ve 60±9 nm'dir. 100 °C ve 150 °C sıcaklıklarda kristal boyut ve FESEM boyutları uyumludur. Ancak 180°C sıcaklıkta kristal boyut ve FESEM boyutu arasında fark oluşmuştur. Sıcaklık değerinin artması ile parçacık boyutunda artış gözlemlenmiş buna karşın yüzey alanındaki azalışa bağlı olarak oksidasyonun azaldığını görölmüştür.

Sümfaktan olarak tartarik asit kullanılan numunede, Ms ve Hc değerleri sırasıyla, 65 emu/g ve 99 Oe'dir. Düşük manyetizasyon değeri ve sabit Hc değerine bakıldığında parçacık boyutunun azaldığı söylenebilir. Bu da bize, parçacık boyutunun 14 nm'nin üstünde olmadığını söylemektedir.

Sümfaktan miktarındaki artış ile Ms değerlerinde düşüş görülmüştür. Buna sebep olarak sümfaktanın paracıkların yüzeyi kaplamasıyla birlikte parçacık kütesindeki artış olmaktadır. Bunun sonucunda manyetizasyon düşük çıkmıştır. Artan TA miktarı ile manyetizasyondaki düşüşün devam etmediği görülmüştür. Yani TA'nın yapıyı oksidasyona karşı koruduğu sonucuna varılmıştır.

150 °C sıcaklıkta 8 saat hidrotermal işlem uygulandığında FESEM boyutu 14±2 nm'ye yükselmiştir. Sıcaklık 180 °C'ye çıkarıldığında bile nanoparçacıklar hala süperparamanyetikdir. Yüzey aktif madde nanoparçacıkların hızlı bir biçimde büyümelerini engellemiştir.

Tanecik büyüklüklerinde artışın demirsülfat derişiminin artmasına da bağlanmıştır. Tanecik büyüklüğünü etkileyen parametreler arasında sayılan girdi derişimi doğrudan tepkimeye giren madde miktarını değiştirmektedir. Girdi derişiminin artması ile tepkimeye giren madde miktarı artmakta dolayısı ile oluşan tanecik büyüklüğü artmaktadır.

Yaptığımız analizler sonucunda da benzer sonuçlar elde edilmistir. Deneyler sonucu elde edilen sonuçlar incelendiğinde, demirsülfat derişiminin etkisi sümfaktan-TA-varlığında daha etkin olmaktadır. Bunun nedeni ise sümfaktan derişiminin artması ile nano boyuttaki partiküllerin büyüklüklerinin azaldığı gözlemlenmektedir.

Ayrıca kullanılan demir sülfat ile demir klorürlü yapılar karşılaştırıldığında demir sülfat ile elde edilen boyutun büyük ölçüde küçük olduğu görülmektedir. Demir sülatlı yapılarda parçacık boyutu 9 nm bulunurken demir klorürlü yapılarda parçacık boyutu 14 nm yi bulmaktadır. Yapıdaki farkın farklı sümfaktan kullanımından da kaynaklandığını düşünuyoruz.

Numunelerin manyetik ölçümleri titreşimli numune magnetometresi (VSM) ile yapılmıştır. Deneysel işlemler sonucu elde edilen tüm parçacıklar ferrimanyetik ve süperparamagnetik olduğu sonucuna varılmıştır. Parçacık boyutu arttığından dolayı

histeresis eğrisi oluşmuştur. Elde edilen yüzey kalplı demir oksitlerin doyum manyetizasyonu 65 emu/g dır. Yapılan çalışmada doyum manyetizasyonu ve koersivite de değişim gözlenmemiştir. Bunun sebebi olarak da parçacıkların yüzeylerinin kaplanması olarak gösterebiliriz. Bunun yanında reaksiyon süresinin nanoparçacıklar üzerindeki etkisi incelendiğinde, aynı sıcaklıkta farklı reaksiyon süreleri uygulanarak yapılar incelenmiştir. Bunun sonucunda sürenin artmasıyla parçacık boyutunda artış olduğu gözlemlenmiştir. Hidrotermal yöntem uygulandığında, sürfaktan kaplı yapılarda büyümenin sınırlı olduğu sonucuna varılmıştır. Suda çözülebilen tartarik asitle kaplı nanoparçacıkların biyolojik uygulamalar için elverişli oldukları düşünülmektedir.

Bazı bölgelerde FESEM görüntülerinde, nano boyutlu parçacıklar ve aralarındaki süreksizliklerin var olduğu görülmektedir. Bunun sebebi olarak da ısıtım işlemi nedeniyle oluşabilecek gerilmelerden kaynaklandığı söylenebilir. Bizim düşündüğümüz gibi örneklerin ve bu nanokristallerin bazılarını oluşturan nano yapılar yapı olarak daha küçüktür ve ferromanyetik yapıda veya hatta süperparamanyetiktir. Bunun sonucu olarak da biyomedikal alanda kullanıma uygundur. Burada kullanılan PEG in ise yapıda sürfaktan olmadığı ancak yapıya katalizör olarak girdiği söylenebilir.

KAYNAKÇA

- [1] Goesmann, H. and Feldmann, C., 2010. "Nanoparticle Function Materials", **Angew. Chem. Int. Ed.**, **49**, 1362-1395,
- [2] Jeong, U., Teng, X., Wang, Y., Yang, H. and Xia, Y., 2007. superparamagnetic Colloids: Controlled synthesis and Niche Applications, **Adv. Matter**, **19**, 33-60.
- [3] Laurent, s., Forge, D., Port, M., Roch, A. Robic, C. Elst, L.V. and Muller, R.N., 2008. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles, *Chem.Rev.*, 108, 2064-2110.
- [4] Lu, A., salabas, E.L. and schüth, F., 2007. Magnetic Nanoparticles: synthesis, Protection, Functionalization and Application, **Angew. Chem. Int. Ed.**, **46**, 1222-1244.
- [5] Zhang, Z.J., Chen, X.Y., Wang, B.N. and shi, C.W. 2008. Hydrothermal synthesis and self-assembly of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles with the magnetic and electrochemical properties. **J. Cryst. Growth**, **310**, 5453–5457.
- [6] Wu, M., Long, J., Huang, A. and Luo, Y. 1999. Microemulsion-mediated hydrothermal synthesis and characterization of nanosize rutile and anatase particles, **Langmuir**, **15** (26), 8822–8825.
- [7] Park, J., An, K., Hwang, Y., Park, J., Noh, H., Kim, J., Park, J., Hwang, N. and Hyeon, T. 2004. Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals, **Nat. Mater.** **3**, 891–895.
- [8] Sharifi, I., Shokrollahi, H., Doroodmand, M. M. and Safi R., 2012. Magnetic and structural studies on CoFe₂O₄ nanoparticles synthesized by co-precipitation, normal micelles and reverse micelles methods, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** **324**, 1854-1861.
- [9] Mohapatra, M. and Anand, S., 2010 Synthesis and Applications of nano-structured iron oxide/hydroxides-a review", **International Journal of Engineering, Science and Thecnology** **2**, 127-146, ().
- [10] Shen, L., Laibinis, P. E. and Hatton T. A., Bilayer sürfaktant stabilized magnetic fluids: synthesis and interactions at interfaces, **Langmuir**, **15**, 447-453, (1999).

- [11] E van Vlerken, L., Amiji, M. M., 2006 Multi-functional polymeric nanoparticles for tumour-targeted drug delivery, **Expert Opin. Drug Deliv.**, **3**, 205, ().
- [12] Arruebo, M., Fernandez-Pacheco, R., Ibarra, M. R., and santamaria J., Magnetic nanoparticles for drug delivery Review **Nanotoday**, **2,3**, 22-32, (2007).
- [13] Lam, U. T., Mammucari, R., Suzuki, K., and Foster, N. R., 2008. Processing of Iron Oxide Nanoparticles by Supercritical Fluids Ind. Eng. **Chem. Res.**, **47**, 599-614, (). 125
- [14] Reddy, L. H., Arias, J. L., Nicolas, J., and Couvreur, P., 2012 Magnetic Nanoparticles: Design and Characterization, Toxicity and Biocompatibility, Pharmaceutical and Biomedical Applications” , **Chem Rev.**, **112**, 5818-5878,.
- [15] Tartaj, P., Del Puerto Morales, M., Veintemillas-Verdaguer, S., Gonzalez-Carreno, T. and Serna, J. C., 2003. The Preparation of Magnetic nanoparticles for Applications in biomedicine, **J. Phys. D: Appl. Phys.**, **36**, 182-197,
- [16] Lu, A., Salabas, E.L. and Schüth, F., 2007. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization and Application, **Angew. Chem. Int. Ed.**, **46**, 1222-1244,
- [17]- Wilson, E. B.; Decius, J. C. and Cross, P. C., 1955. *Molecular Vibrations the Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*, Mc Graw Hill, NewYork, 2-92
- [18] Vural S.,Alphan A., Köytepe S., Seçkin T., Spinel Ferrit Nanoparçacıklarının Hirotermal Sentez yöntemi Kullanılarak Hazırlanması ve Manyetik Özelliklerinin Bulunması- Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi A- Uygulamalı Bilimler ve Mühendislik Anadolu University Journal of Science and Technology A- **Applied Sciences and Engineering 2016 - Cilt: 17** Sayı: 1 Sayfa: 111 - 120
- [19] Gençyılmaz, O., Atay, F., Akyüz, İ., 2012. ZnO Yarıiletken Filmlerinin Optik, Elektrik ve Yüzey Özellikleri Üzerine Isıl Tavlama İşleminin Etkileri, Süleyman Demirel Üniversitesi, **Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi**, **16-1**, 56-60,

- [20] Nipane, D., Thakare, S.R., Khati N.T., 2012. ZnO Nanoparticle by Sol-Gel and its UV Application In Cosmetics Formulation,
- [21] Suhaila, A. M., Salmana, S., Naouma, F. E., Thjeela, H. A., Al zaidi, Q. G. 2012, ZnO/Porous-Silicon Photovoltaic UV Detector, **Journal of Electron Devices**, **13**, 900-909,
- [22] Pearton, S. J., Norton, D.P., Ip, K., Heo, Y. W., Steiner, T. 2005, Recent Progress in Processing and Properties of ZnO, **Program of Material Science**, **50**, 3, 293– 340,.
- [23] Ischenko, B. V., Polarz, S., Grote, D., Stavarache, V., Fink, K., Driess, M., 2005. Zinc Oxide Nanoparticles with Defect, **Advanced Functional Materials**, **15**, 1945- 1954,.
- [24] Song, C., Zeng, F., Geng, K. W., Wang, X. B., Shen, Y. X., Pan, F., 2007The Magnetic Properties of Co-Doped ZnO Diluted Magnetic Insulator Films Prepared by Direct Current Reactive Magnetron Co-Sputtering, **Journal Of Magnetism and Magnetic Materials**, **309**, 25–30,.
- [25] Aktürk C., Çolak Ş.,2017. Investigation Of Synthesized Zno Nanoparticles, Hacettepe University, Physics Engineering Department, Research Article, J Nanomater Mol Nanotechnol Vol: 6 Issue: 4
- [26] Ding Z, Wang W., Wu S., Liu J. P.-2016. Microstructure And Magnetic Properties Of MFe_2O_4 (M = Co, Ni, And Mn) Ferrite Nanocrystals Prepared Using Colloid Mill And Hydrothermal Method, **Journal Of Applied Physics** ,**Volume 117**, **Issue 17** ,10.1063/1.491746
- [27] Zhang Y.,Liu Y., Chunlong Fei,1 Zhi Yang,1 Zhihong Lu,2 Rui Xiong,1,3 Di Yin,1,a_and Jing Shi1, 2010; The temperature dependence of magnetic properties for cobalt ferritenanoparticles by the hydrothermal method 3,4; **Journal of Applied Physics** **108**, 084312
- [28] Ozel, F., Kockar H. 2015. Growth and characterizations of magnetic nanoparticles under hydrothermal conditions: Reaction time and temperature. **Article in Journal of Magnetism and Magnetic Materials** **373**, 108-104

- [29] Gökmeşe H., Bostan B.,2014. Nano Parçacık Al₂O₃/B₄C Seramik Fazının Mekanokimyasal Yöntemle Sentezlenmesi Ve Mikroyapısal Karakterizasyonu **Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University Cilt 29**, No 2, 289-297, 2014 Vol 29, No 2, 289-297, 2014,
- [30] Apaydın R.O.,2013,Bakırnikel (Cuni) Ve Bakır Nikel İndiyum (Cunin) Alaşım Nanopartiküllerinin Ultrasonik Sprey Piroliz (Usp) Ve Hidrojen Redüksiyonu (Hr) Yöntemi İle Üretilmesi İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,Yüksek Lisans Tezi
- [31] Lellala K., Dr. Keerthiraj N., Sudhakar K., Byrappa K.,2015. Hydrothermal Synthesis And Charecterization Of Hybrid Al/Zno-GO Composite For Significant Photodegradation Of Dyes,. **Conference: International Conference an Condensed Matter and Applied Physics**, Proceeding Of International Conference On Condensed Matter And Applied Physics
- [32] Anaraki E.H, Kermanpur A., Zargar A., 2016. Sürfaktant-assisted Hydrothermal Synthesis of ZnO nanoflakes for perovskite Solar Cell applications). Conference: 6th International Conference on Nanostructures (ICNS6)
- [33] Yumak T., Sınag A., Yıldız T., 2009. Formation Mechanism Of Nanosized Tin Oxide (SnO₂) Powder During Hydrothermal Synthesis Batio₃) Conference: 4TH International Conference On Surfaces, Coatings And Nanostructured Materials (Nanosmat-2009), **At Rome, Italy, Volume: Ns405**, Page 207
- [34] Özel, F., **2015**. Süperparamanyetik Demir Oksit Nanoparçacıklar: Sentezi, Yüzey Modifikasyonu, Yapısal Ve Manyetik Karakterizasyonu İle Toksik Etkinin İncelenmesi Doktora tezi,Balıkesir Üniversitesi.
- [35] Aktürk C. 2015“ ZnO NanoSistemlerinin sentezlenmesi ve Manyetik Özelliklerinin Elektron Paramanyetik Rezonans Spektroskopisiyle İncelenmesi” ; Hacettepe Üniversitesi Yüksek lisans tezi
- [36] Xuan, S., Hao, L., Jiang, W., Gong, X.,Hu, Y, Chen, Z., “ Preparation of water-soluble magnetite nanocrystals through hydrothermal approach”, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 308, 210-213, (2007).]

- [37] Karakaş, Z. K., Boncukçuoğlu, R., Karakaş, İ. H., 6 Eylül 2012, Hidrotermal Yöntemiyle Nikel Ferrit Nanopartiküllerin SENTEZİ VE Karakterizasyonu; Atatürk Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Onuncu Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 3, , Koç Üniversitesi, İstanbul
- [38] Yadavalli T. , Jain H. May 2016. Magnetic Hyperthermia Heating Of Cobalt Ferrite Nanoparticles Prepared By Low Temperature Ferrous Sulfate Based Method. **Aip Advances** 6(5):055904 ·
- [39] S. Larumbe, C. Gómez-Polo, J. I. Pérez-Landazábal, A. García-Prieto, J. Alonso, M. L. Fdez-Gubieda, D. Cordero, and J. Gómez, 2012. Ni Doped Fe₃O₄ Magnetic Nanoparticles **Journal of Nanoscience and Nanotechnology Vol. 12**, 1–9,
- [40] Gözdaş Ö., 2013 Acacetin Molekülünün Geometrik Yapısı Ve Titreşim Frekanslarının Deneysel Ve Teorik İncelenmesi. Ahi Evran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,
- [41] Wilson, E. B.; Decius, J. C. and Cross, P. C., 1955. Molecular Vibrations the Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra, Mc Graw Hill, New York, 2-92.
- [42] Woodward, L. A., 1972. Introduction to the theory and molecular vibration spectroscopy, Longman, Oxford, 21-77.
- [43] Gans, P., 1971. Vibrating Molecules, Chapman and Hall, London, 18-59.
- [44] Çelik, İ.; Akkurt, M.; İde, S.; Tutar, A.; Çakmak, O., 2003. C₇H₈Br₄ molekülünün konformasyon analizi ve kuantum mekanik yöntemlerle optimizasyonu, elde edilen elektronik ve yapısal parametrelerin x-ışınları yapı analiz sonuçları ile karşılaştırılması, **Gazi University Journal of Science**, 16(1): 27-35
- [45] Atkins, P. W.; Freidman, R. S., 1997. Molecular Quantum Mechanics, Oxford University Press, New York, 240-254
- [46] Jensen, F., 1999. Introduction to Computational Chemistry, John Wiley and Sons Inc., New York, 5-67.

- [47] Hohenberg, P.; Kohn, W., 1964. Inhomogeneous Electron Gas, **Physical Review**, **136** (3B): 864-871.
- [48] Kohn, W.; Sham, L. J., 1965. Self-consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, **Physical Review**, **140** (4A): 1113-1138.
- [49] Becke, A. D., 1988. Density Functional Exchange Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior, **Physical Review A**, **38**(6): 3098-3100.
- [50] Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M., 1980. Accurate spin dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: A critical analysis, **Canadian Journal of Physics**, **58**(8): 1200-1211.
- [51] Claramunt, R. M.; Maria, M. D. S.; Infantes, L.; Cano, F. H.; Elguero, J., 2002. The annular tautomerism of 4(5)-phenylimidazole. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions**, **2**, 564-568.
- [52] Miehlich, B.; Savin, A.; Stoll, H.; Preuss, H., 1989. Results obtained with the correlation energy density functionals of Becke and Lee, Yang and Parr, **Chemical Physics Letter**, **157**(3): 200-206.
- [53] Gill, P. M. W., 1996. DFT, HF and self-consistent field, Encyclopedia of Computational Chemistry, **John Wiley & Sons Ltd, New York**, 80-105.
- [54] Koch, W.; Holthausen, M. C., A. 2000. Chemist's Guide to Density Functional Theory, Wiley-VCH, Amsterdam, 40-90.
- [55] Parr, R.G.; Yang, W., 1989. Density Functional Theory, Oxford University Press, England, 60-101
- [56] Atkins, P. W.; Freidman, R. S., 1997. Molecular Quantum Mechanics, Oxford University Press, Oxford, 25-80.
- [57] Szabo, A.; Ostlund, N. S., 1996. Modern Quantum Chemistry, Dover Publications, New York, 10-45.
- [58] <http://www.kimyasanal.com/konugoster.php?yazi=4mjzp0qkui>
(E.T.16.08.2019)
- [59] Woodward, L. A., 1972. Introduction to the theory and molecular vibration spectroscopy, Longman, Oxford, 21-77.

- [60] Atkins, P. W.,1985. Quanta Oxford University Clarendon press, Oxford, 25-70
- [61] Chang, R., 1971. Basic Principles of Spectroscopy, Mc Graw-Hill, New York, 1-100
- [62] Kurt, M., 2003. Bazı metal(II) benzimidazol bileşiklerinin yapılarının kırmızı altı spektroskopisi yöntemiyle araştırılması ve 1,2-bis(4-pyridyl) ethan molekülünün titreşim spektrumunun teorik olarak incelenmesi, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 30-86 .
- [63] Güllüoğlu, M. T., 2000. Bazı metal (II) bileşiklerin yapılarının titreşimsel spektroskopi ile araştırılması, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 50-126 .
- [64] Kittel C.,1996 Introduction to solid state Physics, İngilizce 6.Basımdan Çeviri,Türkçesi Karaoğlu B., Güven Kitap Yayın Dağıtım LTD. sTİ.,
- [65] Cornell, R. M., schwertmann, U.,2003.The Iron Oxides , Wiley-VCH 2nd Edition
- [66] schwertmann, U. and Cornell, R. M.,2000. Iron Oxides in the Laboratory, Wiley-Vch
- [67] Tunalı N.K., Özkâr S., 1999. Anorganik Kimya, 4. Baskı, Gazi Kitapevi,.
- [68] Schwertmann, U. and Cornell, R. M., 2000. Iron Oxides in the Laboratory, Wiley-Vch
- [69] Teja, A. S. and Koh, P.-Y., 2008.Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, doi: 10.1016 /j.pcrysgrow.2008.08.003,
- [70] Chikazumi, S.,1964. Physics of Magnetism, (English Edition Prepared with the assistance of Charap S H.) Robert E. Krieger Publishing Company, Malabar, Florida.
- [71] Bayrak, M.,2002. Temel Elektrik ve Manyetizma , Nobel Yayın,
- [72] Sorensen C. M.,2002. Magnetism, John Wiley & Sons, Inc, DOI: 10.1002/0471220620.ch6,
- [73] Butler, Robert F., 2004. University of Portland, Paleomagnetism:Magnetic Domains to Geologic Terranes, Electronic Edition, ,

<http://www.pmc.ucsc.edu/~njarboe/pmagresource/ButlerPaleomagnetismBook.pdf> (E.T.16.08.2019)

- [74] Shylesh, S., Schünemann, V. and Thiel, W. R., 2010. Magnetically Separable Nanocatalysts: Bridges between Homogenous and Heterogeneous Catalysis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 3428-3459,
- [75] Chikazumi, S., 1964. *Physics of Magnetism*, (English Edition Prepared with the assistance of Charap S H.) Robert E. Krieger Publishing Company, Malabar, Florida
- [76] Gossuin, Y., Gillis, P., Hocq, A., Vuong, Q. and Roch, A., 2009. "Magnetic resonance relaxation properties of superparamagnetic particles", *John Wiley&sons*, **1**, 299-310,
- [77] Schwertmann, U. and Cornell, R. M., 2000. *Iron Oxides in the Laboratory*, Wiley-Vch
- [78] Krishanan, M. K., 2010. Biomedical Nanomagnetism: A spin Through Possibilities in Imaging, Diagnostics, and Therapy. *IEEE Transactions on Magnetics*, **46**, 2523
- [79] Teja, A. s. and Koh, P.-Y., 2013. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, doi: 10.1016 /j.pcrysgrow.2008.08.003, (2008). [21] Umut E., "surface Modification of nanoparticles used in biomedical applications" , <http://dx.doi.org/10.5772/55746>,. (E.T.16.08.2019)
- [80] Jun, Y-W., seoJ.-W., and Cheon, J., 2008. Nanoscaling Laws of Magnetic Nanoparticles and Their Applicabilities in Biomedical sciences. *Accounts of Chemical Research*, **41**, 179-189,
- [81] Mørup, s., Hanse,n M.F. and Frandsen, C., 2010. Magnetic interactions between nanoparticles, *Beilstein Journal of Nanotechnology* **1**, 182-190,.
- [82] shylesh, s., schünemann, V. and Thiel, W. R., 2010. Magnetically separable Nanocatalysts: Bridges between Homogenous and Heterogeneous Catalysis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 3428-3459, 126

- [83] Gossuin, Y., Gillis, Pierre., Hocq A., Vuong Q. L., and Roch, A.,2009. Magnetic resonance relaxation properties of superparamagnetic particles. **John Wiley & sons, Inc., 1**, 299-310,
- [84] Huber, D. L.,2005. Iron Nanoparticles, *small*, 1, 5, 482-501,.
- [85] Colombo, M., Carregal-Romero, s., Casula, M. F., Gutierrez, L., Morales, M. P., Böhm, I. B., Heverhagen, J. T., Prosperi, D. and Parak, W. J., 2012. Biological applications of magnetic nanoparticles, **Chem. soc. Rew.**, **41**, 4306-4334,
- [86] Bronstein, L. M., Huang, X., Retrum, J., schmucker, A., Pink, M., stein, B. D., and Dragnea B.,2007. Influence Of Iron Oleate Complex structure On Iron Oxide Nanoparticle Formation, **Chem. Matter**, **19**, 3624-3632,
- [87] Park, J., Lee, E., Hwang, N., Kang, M., Kim, s. C., Hwang, Y., Park, J., Noh, H., Kim, J., Park, J., and Hyeon, T., 2005. One-Nanometer-scale size-Controlled synthesis of Monodisperse Magnetic Iron Oxide Nanoparticles, **Angew. Chem. Int. Ed.**, **44**, 2872-2877,
- [88] Lefebure, s., Dubois, E., Cabuil, V., Neveu, s. and Massar,t R., 1998. Monodisperse Magnetic Nanoparticles: Preparation And Dispersion in Water and Oils, *J. Matter. Res*, 13,
- [89] Lee, K.M., sorensen, C. M. and Klabunde, K. J.,1992. synthesis And Characterization Of stable Colloidal Fe₃O₄ Particles In Water-In-Oil Microemulsions, *IEEE* , 7803, 0637,
- [90] Karaağaç, Ö., 2011 synthesis and Characterization of superparamagnetic Nanoparticles with Optimized saturation Magnetization and Their Application of Enzyme Immobilization, *Doktora Tezi*, Balıkesir Üniversitesi,
- [91] Daou, T. J., Pourroy, G., Bégin-Colin, S, Grenéche, J. M., Ulhaq-Bouille,t C., Legaré, P., Bernhardt, P., Leuvrey, C., and Rogez, G.,2006. Hydrothermal Synthesis of Monodisperse Magnetite Nanoparticles” **Chem. Mater.** **18**, 4399-4404,

- [92] Fievet F., Lagier J. P., Bin B., Beaudoin B. And Figlarz M., 1989, **Solid State Ionics** **32/33** 198.G
- [93] Singh J. And Mazumder J., **Acta Metall.** **35** (1987) 1995.
- [94] Yahikozawa K., Yasuda K. And Matsuda Y., 1992, **Electrochem. Acta** **37** 453
- [95] Byrappa, K., Yoshimura M. 2001. **Handbook of Hydrothermal Technology**, http://www.roditi.com/singleCrystal/Quartz/Hydrothermal_ (E.T.16.09.2019)
- [96] Roditi, 2007. Hydrothermal Cristal Growth - Quarts,
- [97] Wang, J., Sun, J., Sun, Q., Chen, Q., 2003. One-step hydrothermal process to prepare highly crystalline Fe₃O₄ nanoparticles with improval magnetic properties, **Materials Research Bulletin**, **38**, 1113-1118, .
- [98] Zhang, Z.J., Chen, X.Y., Wang, B.N., Shi, C.W. 2008: Hydrothermal synthesis and self assembly of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles with the magnetic and electrochemical properties. **J. Cryst. Growth** **310**, 5453–5457
- [99] Daou, T. J., Pourroy, G., Bégin-Colin, s, Grenéche, J. M., Ulhaq-Bouille, t C., Legaré, P., Bernhardt, P., Leuvrey, C., and Rogez, G., 2006. Hydrothermal synthesis of Monodisperse Magnetite Nanoparticles” **Chem. Mater.** **18**, 4399-4404,
- [100] Huang, C. K, Hou C. H, Chen, C.C, Tsai, Y.L., Chang, L. M., Wei, H. S., Hsieh, K.H. , and Chan, C. H. 2008. 2Nanotechnology 19) 055701 (pp:5)
- [101] Wang, J., sun, J., sun, Q., Chen, Q., 2003. One-step hydrothermal process to prepare highly crystalline Fe₃O₄ nanoparticles with improval magnetic properties, **Materials Research Bulletin**, **38**, 1113-1118,
- [102] Collazzo, G.C., Jahn, S.L., Carreño, N.L.V., Foletto, E.L. 2011. Temperature and reaction time effects on the structural properties of titanium dioxide nanopowders obtained via the hydrothermal metod. **Braz. J. Chem. Eng.** **28**(2), 265–272
- [103] Ge, s., shi, X., sun, K., Li, C., Uher, C., Baker, J. R., Banaszak Holl, M., Orr, B.G., 2011. Facile Hydrothermal synthesis of Iron Oxide Nanoparticles with Tunable Magnetic Properties **J.Phys. Chem.**, **113**, 13593-13599,

- [104] Taniguchi, T., Nakagawa, K., Watanabe, T., Matsushita, N., and Yoshimura, M.2009. Hydrothermal Growth of Fatty Acid stabilized Iron Oxide Nanocrystals, **J.Phys.Chem., C 113**, 839-843,
- [105] Mahmoud, M.E., Hafez, O.F., Osman, M.M., Yakout, A.A., Alrefaay, A.,2010. Hybrit inorganic/organic alumina adsorbents-functionalized-purpurogallin for removal and preconcentration of Cr(III), Fe(III), Cu(II), Cd(II) and Pb(II) from underground water, **Journal of Hazardous Materials**, **176**, 906-912,
- [106] Wang, H., Shi, Z., Jin, J., Chong, C., Wang, C., 2015. Properties and sodium insertion behaviour of Phenolic Resin-based hard carbon microspheres obtained by a electrothermal method, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, **755**, 87-91,
- [107] [www.fizik akademisi.com/manyetik/malzemelerin](http://www.fizik.akademisi.com/manyetik/malzemelerin) sınıflandırılması (E.T.16.08.2019)
- [108] Kaya, N., 2009," Hofmann-Benzoil Klorür Ve Hofmann-Sikloheksanon Türü Klatratların Kırmızıaltı Spektroskopisi İle İncelenmesi" Süleyman Demirel Üniversitesi Fizik Anabilim Dalı, Yüksek lisans tezi, ISPARTA

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Özlem SAVAŞ PEKDUR
Uyruğu: Türkiye (T.C)
Doğum Tarihi ve Yeri: 24.07.1982 - İzmir
Medeni Durum: Evli
e-mail: ozpekdu1982@gmail.com
Yazışma Adresi:

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Balıkesir Üniversitesi, Fizik Bölümü	2011
Lisans	Ankara Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Bölümü	2004
Lise	Suphi Koyuncuoğlu Anadolu Lisesi	2000

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görev
2013-Halen	Kurum ismi buraya	Yıl
2002-2013	Kurum ismi buraya	Yıl

YABANCI DİL

İngilizce

YAYINLAR

1- Yıldırım Ö. S., Çetin G., Büyükmumcu Z. , Şimşek R., Şafak C., Butcher R.J.and Pekdur Ö.S.,(2017) “**Experimental and molecular modeling investigation of isopropyl4-(biphenyl-4-yl)-2,6,6-trimethyl-5-oxo-1,4,5,6,7,8-hexahydroquinoline-3-carboxylate**” Turkish Physical Society 33rd International Physics Congress, AIP Publishing Conference

2- Yıldırım Ö. S, Büyükmumcu Z, Pekdur Ö.S, Butcher R.J., Doğan Ş. D.,(2017) “**Structural and Spectral Analyses of N,N'-(2,2'-Dithiodi-o-Phenylene)Bis-(Furan-**

2-Carboxamide” Turkish Physical Society 33rd International Physics Congress, AIP Publishing Conference Proceedings ”

3- Yıldırım Ö. S., Pekdur Ö.S., Ekicibil A. and Akkurt M.,(2018) “**Determination of the Dimensions of Iron Oxide Nanowires by Hydrothermal Method**”International Conference of Strategic Research on Scientific Science and Education (ICoSReSSE 2018)

4- Pekdur Ö.S., Yıldırım Ö. S.,(2018)“**Synthesis of superparamagnetic iron oxide nanostructures by hydrothermal method using surfactan**” Imstec 2018

5- Pekdur Ö.S., Yıldırım Ö. S.,(2019): “**Synthesis And Characterization Of Fe₃O₄ Nanoparticles**” International Conference of Strategic Research on Scientific Science and Education (ICoSReSSE 2019)