

**KENDİLİĞİNDEN DÜZENLENME YÖNTEMİYLE BİYOUYUMLU
YÜZEY TASARIMI**

ADEM ZENGİN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

HAZİRAN 2009

ANKARA

Adem ZENGİN tarafından hazırlanan KENDİLİĞİNDEN DÜZENLENME YÖNTEMİYLE BİYOUYUMLU YÜZEY TASARIMI adlı bu tezin Yüksek Lisans olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Tuncer ÇAYKARA

Tez Danışmanı, Kimya A. B. D.

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Tuncer Çaykara

Kimya A.B.D., Gazi Üniversitesi

Doç. Dr. Bülent Düz

Kimya A.B.D., Hacettepe Üniversitesi

Doç. Dr. Uğur Tamer

Kimya A.B.D., Gazi Üniversitesi

Tarih: 22/06/2009

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Nail ÜNSAL

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Adem ZENGİN

**KENDİLİĞİNDEN DÜZENLENME YÖNTEMİYLE BİYOUYUMLU YÜZEY
TASARIMI
(YÜKSEK LİSANS TEZİ)**

Adem ZENGİN

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Haziran 2009

ÖZET

Bu çalışmada, sırasıyla 3-glisidoksipropildimetilmetoksisilan (MAES), 3-glisidoksipropilmetildimetoksisilan (DAES) ve bis (3-aminopropil) sonlu poli (dimetilsiloksan) (PDMS) molekülleri kullanılarak Si(100) yüzeyleri üzerine kendiliğinden düzenlenen tekli ve çoklu tabakalar hazırlanmıştır. MAES'ın silikon yüzeyinde tek tabaka oluşturduğu, DAES ise silikon yüzeyinde çoklu tabakalar oluşturarak düzenlendiği belirlenmiştir. İkinci aşamada hazırlanan epoksi sonlu yüzeyler üzerine PDMS kovalent olarak bağlanmıştır. Hazırlanan yüzeylerin karakterizasyonu atomik kuvvet mikroskobu(AFM), elipsometre, Fourier Transform İnfrared spektroskopisi (FTIR), X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve su değme açısı ölçümleri kullanılarak yapılmıştır. XPS spektrumunda bulunan C1s ve N1s pikleri MAES, DAES, MAES-PDMS, DAES-PDMS moleküllerinin silikon yüzeyine kovalent olarak bağlandığını göstermektedir. MAES, DAES ve bu

yüzeyler üzerindeki polimerik tabakaların ortalama kalınlıkları sırasıyla 0.8 nm, 2.9 nm, 4.8 nm ve 5.4 nm olarak belirlenmiştir. MAES, DAES, MAES-PDMS, DAES-PDMS tekli ve çoklu tabakaların su değme açıları sırasıyla 60⁰, 43⁰, 73⁰ ve 63⁰ olarak belirlenmiştir. AFM analizi, hazırlanan her bir yüzeyin farklı topografi ve RMS değerine sahip olduğunu göstermiştir. Polimer katkılı ve amino uçlu yüzeyler üzerine protein adsorpsiyonu protein-A kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan yüzeylerin antijen-antibadi etkileşmesi ise Flüoresans etiketli anti-hlgG kullanılarak gerçekleştirilmiştir ve yüzey desenindeki değişiklikler Flüoresans mikroskobu kullanılarak belirlenmiştir. Hazırlanan amin sonlu yüzeyler antijen/antibadi etkileşimde kullanılabileceği gibi DNA, hücre, enzim immobilizasyonunda da kullanılabilir.

Bilim Kodu : 201.1.041

Anahtar Kelimeler : Kendiliginden düzenlenen tekli ve çoklu tabakalar, protein immobilizasyonu, biyoçip, nano(biyo)teknoloji

Sayfa Adedi : 93

Tez Yöneticisi : Prof.Dr.Tuncer ÇAYKARA

**DESIGN OF A BIOCOMPATIBLE SURFACE BY SELF ASSEMBLY
METHOD
(Master Thesis)**

Adem ZENGİN

GAZI UNIVERSITY

**INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
June 2009**

ABSTRACT

In this study, self assembled monolayers and multilayers were prepared by using 3-glycidoxypropyldimethylmethoxysilane(MAES), 3-glycidoxypropyldimethoxymethylsilane (DAES) and bis (3-aminopropyl) terminated poly(dimethylsiloxane) (PDMS), respectively. It was determined that MAES was self assembled as a monolayer while DAES was self assembled as a multilayer on silicon surface. At the second step, PDMS was covalently attached to the prepared epoxy terminated surfaces. Surface analysis of the prepared surfaces was done by atomik force microscopy (AFM), ellipsometry, Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR), X-ray photoelectron spectroscopy and contact angle measurements. The C1s and N1s peaks in the XPS spectrum indicated that MAES, DAES, MAES-PDMS, DAES-PDMS covalently attached to the silicon surface. Avarage thickness of MAES, DAES and polymeric layers on these surfaces was 0.8 nm, 2.9 nm, 4.8 nm, 5.4 nm, respectively. The water contact angle of MAES, DAES, MAES-PDMS, DAES-PDMS monolayer and multilayers was determined to be as 60⁰, 43⁰, 73⁰ and 62⁰ respectively. AFM analysis showed that

each surface had different surface topography and RMS value. Furthermore, protein adsorption studies were carried out by amino terminated surfaces. The interactions between antigen and antibody on the prepared surfaces were also observed by using fluorescein labeled anti-hlgG. The differences of fluoresans images were detected by Fluoresans Microscopy. The prepared amino terminated surfaces may be used for DNA, cell, enzyme immobilization as well as antigen/antibody interaction.

Science code : 201.1.041
Key Words : Self assembled monolayer and multilayer, protein immobilization, biochip, nano(bio)technology
Page Number : 93
Adviser : Prof.Dr.Tuncer ÇAYKARA

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım boyunca ilgi, destek ve yardımlarını esirgemeyen ve elinden gelen tüm imkanları biz öğrencilerine sunan değerli hocam sayın Prof.Dr.Tuncer Çaykara'ya sonsuz teşekkür ederim.

Yüksek lisans öğrenimim boyunca ilgisini esirgemeyen hocam sayın Prof.Dr.Baki ERDOĞAN'a teşekkürlerimi borç bilirim.

Lisans ve yüksek lisans öğrenimim boyunca hiçbir zaman öğütlerini esirgemeyen ve moralimi yüksek tutmaya çalışan hocam sayın Doç. Dr. Mehmet Sayım Karacan'a çok teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım sırasında FT-IR analizleri ile ilgili olarak bana yardım eden ve bilgisini paylaşan Serkan DEMİRCİ' ye teşekkür ederim.

Yüksek lisans öğrenimim boyunca başarılarımda, yenilgilerimde her zaman yanımda olan, davranışlarında, söylediklerinde ve yardımlarında hep samimi olan, Esra ÖZTÜRK, Eylem TURAN'a tüm destekleri için çok teşekkür ederim.

Tüm eğitimim boyunca insan üstü bir çaba gösteren, onlara çok şey borçlu olduğum anneme ve kardeşlerime sonsuz teşekkürleri borç bilirim.

Tez çalışmalarım boyunca her zaman ve her koşulda yanımda olan can yoldaşım, dostum, nişanlım Derya KÖMEÇOĞLU'na ve ailesine sonsuz teşekkürleri borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. KENDİLİĞİNDEN DÜZENLENEN TEK TABAKALAR.....	11
2.1. Kendiliğinden Düzenlenen Tek Tabakaların Oluşumu	12
2.1.1. Altın yüzeyine n-alkantiyollerin kendiliğinden düzenlenmesi	15
2.1.2. Organosilanlar ile SiO ₂ yüzeyine oluşturulan tek tabakalar	17
3. YÜZEY KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ.....	19
3.1. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS).....	20
3.2. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)	23
3.3. Elipsometre	24
4. DENEYSEL KISIM	26
4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	26
4.1.1. Silikon yüzeylerin temizlenmesinde ve aktifleştirilmesinde kullanılan kimyasal maddelerin yapı ve özellikleri	26
4.1.2. Silikon diskler üzerinde oluşturulan tekli ve çoklu tabaka hazırlanmasında kullanılan maddelerin yapı ve özellikleri.....	26
4.1.3. Hazırlanan yüzeylere biyolojik aktivite kazandırılmasında kullanılan kimyasal maddeler	28

	Sayfa
4.2. Yüzeylerin Temizlenmesi	28
4.3. Temizlenmiş Yüzeyle Organosilan Moleküllerinin Bağlanması	28
4.3.1. Kendiliğinden düzenlenen tek tabaka oluşumuna sürenin etkisi	28
4.3.2. Kendiliğinden düzenlenmeye organosilan derişiminin etkisi	29
4.4. Epoksiorganosilan Sonlu Yüzeyler Üzerine Polimer Tabakasının Oluşturulması	29
4.4.1. Polimerik tabakanın oluşumuna sürenin etkisi	29
4.4.2. Polimerik tabakanın oluşumuna derişimin etkisi	30
4.5. Amin Sonlu Polimer Tabakasına Protein Adsorpsiyonu	30
4.6. Yüzeylerin Kimyasal ve Biyokimyasal Karakterizasyonu	30
4.6.1. X-ışınları fotoelektron spektroskopisi	30
4.6.2. Fourier transform infrared (FTIR) spektroskopisi	31
4.6.3. Elipsometri	31
4.6.4. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)	31
4.6.5. Su değme açısı ölçümleri	31
4.6.6. Flüoresans mikroskobu	32
5. SONUÇ VE TARTIŞMA	33
5.1. Epoksiorganosilan Molekülleri ile Yüzey Tasarımı	33
5.1.1. Epoksiorganosilan moleküllerinin düzenlenmesine zamanın etkisi	34
5.1.2. Yüzey kantitatif analizi ve yüzey morfolojisi	38
5.1.3. Kendiliğinden düzenlenmeye MAES ve DAES'nin derişim etkisi	47

	Sayfa
5.1.4. Yüzeyin spektroskopik karakterizasyonu (FTIR)	51
5.2. Kendiliğinden Düzenlenen Tekli ve Çoklu Tabaklar Üzerine Polimer Tabakasının Hazırlanması	52
5.2.1. Polimer tabakaların oluşumunda sürenin etkisi	53
5.2.2. Yüzey kantitatif analizi ve yüzey morfolojileri	55
5.2.3. Polimerik tabakaların FTIR ile karakterizasyonu	65
5.2.4. Kendiliğinden düzenlenmeye makromolekül derşiminin etkisi	65
5.3. Hazırlanan Yüzeylerin Kimyasal Karakterizasyonu	72
5.4. Amin Sonlu Yüzeylere Protein Adsorpsiyonu Ve Yüzey Desenlerinin Belirlenmesi	75
6. SONUÇLAR	79
KAYNAKLAR	82
ÖZGEÇMİŞ	94

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 1.1. Kendiliğinden düzenlenme türleri, tipik temel yapı taşları ve oluşan kendiliğinden düzenlenmiş sistemler.....	4
Çizelge 2.1. Kendiliğinden düzenlenen tek tabakalar oluşumunda sıklıkla kullanılan yüzeyler ve ligandlar.....	14
Çizelge 3.1. Kendiliğinden düzenlenen tek tabakaların karakterizasyonunda sıklıkla kullanılan teknikler.....	21
Çizelge 5.1. MAES ve DAES moleküllerinin silikon yüzeyinde oluşturdukları tabaka özellikleri.....	46
Çizelge 5.2. PDMS'nin 24 saat süre sonunda kendiliğinden düzenlenmesi sonucu elde edilen tabaka özellikleri.....	65

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Kendiliğinden düzenlenmenin temel özelliklerinin şematik gösterimi	2
Şekil 1.2. Kendiliğinden düzenlenme çeşitleri ve düzenlenmede rol alan bileşenlerin büyüklükleri	3
Şekil 2.1. Kendiliğinden düzenlenen tek tabakaların moleküler düzeyde gösterimi	13
Şekil 2.2. Organosilan moleküllerinin silikon yüzeyinde kendiliğinden düzenlenme mekanizması	18
Şekil 3.1. Atomik kuvvet mikroskopunun şematik gösterimi	23
Şekil 3.2. Elipsometre bileşenlerinin şematik gösterimi.....	24
Şekil 4.1. MAES, DAES ve PDMS'nin molekül yapıları.....	27
Şekil 5.1. Kendiliğinden düzenlenmeye sürenin etkisi, A : MAES B : DAES.....	35
Şekil 5.2. Yüzey derişiminin ve yoğunluğunun zamanla değişimi A : MAES, B : DAES	39
Şekil 5.3. 3 saatlik süre sonunda A: MAES, B : DAES moleküllerine ait üç boyutlu ve iki boyutlu yüzey morfolojileri	41
Şekil 5.4. 5 saatlik süre sonunda A: MAES, B : DAES moleküllerine ait üç boyutlu ve iki boyutlu yüzey morfolojileri	42
Şekil 5.5. 8 saatlik süre sonunda A: MAES, B : DAES moleküllerine ait üç boyutlu ve iki boyutlu yüzey morfolojileri	43
Şekil 5.6. 16 saatlik süre sonunda A: MAES, B : DAES moleküllerine ait üç boyutlu ve iki boyutlu yüzey morfolojileri	45
Şekil 5.7. 24 saatlik süre sonunda A: MAES, B : DAES moleküllerine ait üç boyutlu ve iki boyutlu yüzey morfolojileri	46

Şekil	Sayfa
Şekil 5.8. %2 lik çözelti derişiminin kullanılması sonucu elde edilen yüzeylerin üç boyutlu ve iki boyutlu yüzey morfolojileri A : MAES, B : DAES	48
Şekil 5.9. %3 lük çözelti derişiminin kullanılması sonucu elde edilen yüzeylerin üç boyutlu ve iki boyutlu yüzey morfolojileri A : MAES, B : DAES	50
Şekil 5.10. %4 lük çözelti derişiminin kullanılması sonucu elde edilen yüzeylerin üç boyutlu ve iki boyutlu yüzey morfolojileri A : MAES, B : DAES	50
Şekil 5.11. (a) MAES molekülünün, (b) DAES molekülünün FTIR spektrumları	51
Şekil 5.12. PDMS'nin epoksi sonlu yüzeyler üzerine adsorpsiyonuna sürenin etkisi, A : MAES yüzeyi üzerine, B : DAES yüzeyi üzerine	54
Şekil 5.13. Mantar ve fırça konformasyonlarının şematik gösterimi	56
Şekil 5.14. PDMS'nin her iki epoksisilan yüzey üzerindeki yüzey derişiminin ve yüzey yoğunluğunun zamanla değişimi A : MAES ile modifiye edilmiş yüzey, B : DAES ile modifiye edilmiş yüzey	57
Şekil 5.15. 1 saat süre sonunda A : MAES, B : DAES yüzeyleri üzerine PDMS adsorpsiyonuna ait üç boyutlu ve iki boyutlu yüzey morfolojileri.....	59
Şekil 5.16. 3 saat süre sonunda A : MAES, B : DAES yüzeyleri üzerine PDMS adsorpsiyonuna ait üç boyutlu ve iki boyutlu yüzey morfolojileri.....	60
Şekil 5.17. 5 saat süre sonunda A : MAES, B : DAES yüzeyleri üzerine PDMS adsorpsiyonuna ait üç boyutlu ve iki boyutlu yüzey morfolojileri.....	61
Şekil 5.18. 8 saat süre sonunda A : MAES, B : DAES yüzeyleri üzerine PDMS adsorpsiyonuna ait üç boyutlu ve iki boyutlu yüzey morfolojileri.....	62
Şekil 5.19. 16 saat süre sonunda A : MAES, B : DAES yüzeyleri üzerine PDMS adsorpsiyonuna ait üç boyutlu ve iki boyutlu yüzey morfolojileri.....	63

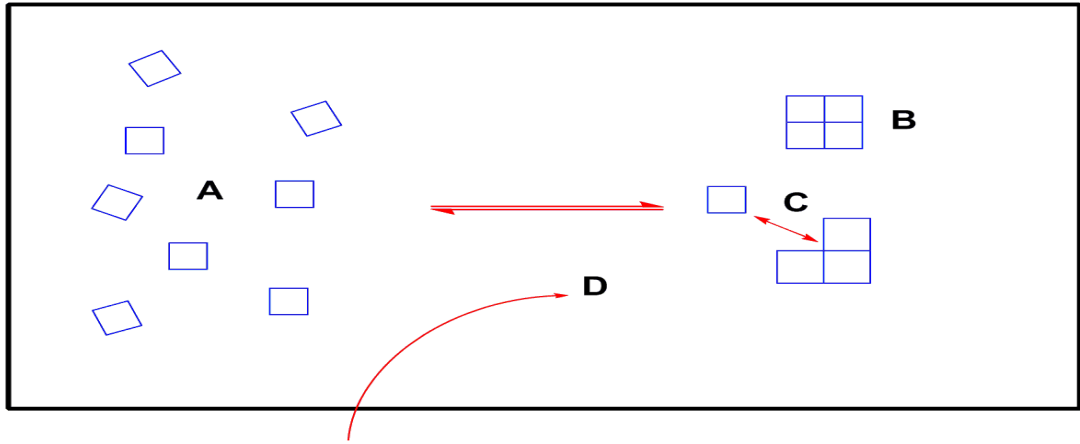
Şekil	Sayfa
Şekil 5.20. 24 saat süre sonunda A : MAES, B : DAES yüzeyleri üzerine PDMS adsorpsiyonuna ait üç boyutlu ve iki boyutlu yüzey morfolojileri.....	63
Şekil 5.21. Polimer katkılı yüzeylerin her bir zaman aralığına ait FTIR Spektrumları, A : MAES-PDMS, B : DAES-PDMS, (a)-(f) 1-24 saat	66
Şekil 5.22. Kendiliğinden düzenlenmeye PDMS derişiminin etkisi A : MAES ile modifiye edilmiş yüzey, B : DAES ile modifiye edilmiş yüzey	67
Şekil 5.23. PDMS derişiminin %0.5 olduğu durumda elde edilen yüzey morfolojileri, A : MAES ile modifiye edilmiş yüzey, B : DAES ile modifiye edilmiş yüzey.....	68
Şekil 5.24. PDMS derişiminin %2.0 olduğu durumda elde edilen yüzey morfolojileri, A : MAES ile modifiye edilmiş yüzey, B : DAES ile modifiye edilmiş yüzey.....	69
Şekil 5.25. PDMS derişiminin %2.5 olduğu durumda elde edilen yüzey morfolojileri, A : MAES ile modifiye edilmiş yüzey, B : DAES ile modifiye edilmiş yüzey.....	70
Şekil 5.26. PDMS derişiminin %3.0 olduğu durumda elde edilen yüzey morfolojileri, A : MAES ile modifiye edilmiş yüzey, B : DAES ile modifiye edilmiş yüzey.....	71
Şekil 5.27. Hazırlanan yüzeylerin XPS spektrumları, (a) MAES (b) DEAS, (c) MAES-PDMS, (d)DAES-PDMS	72
Şekil 5.28. Her bir yüzeye ait XPS fit eğrileri.....	74
Şekil 5.29. Protein A molekülünün amin sonlu yüzeyler üzerine adsorpsiyonu, A : MAES-PDMS, B : DAES-PDMS	75
Şekil 5.30. İki boyutlu ve üç boyutlu yüzey desenleri, A : MAES-PDMS-Protein A-IgG, B : DAES-PDMS-Protein A-IgG	78

1. GİRİŞ

Atomik ölçekli sistemlerden galaksi sistemlerine kadar olan tüm ölçeklerde meydana gelen kendiliğinden düzenlenme birçok karmaşık süreci içerisinde barındırmaktadır. Kendiliğinden düzenlenmenin oluşmasında etkin olan tüm süreçler henüz kesin olarak belirlenemediğinden tam olarak tanımı da yapılamamıştır ve düzenlenmede rol oynayan süreçler anlaşıldıkça tanımı da sürekli olarak değişmiştir [1-3]. Bununla birlikte en genel şekilde kendiliğinden düzenlenme, daha önceden var olan bileşenlerin tersinir şekilde etkileşmesiyle oluşan, bileşenlerin, çevrenin ve yürütücü kuvvetin tam olarak tasarlanması ile kontrol edilebilen bir süreç yoluyla düzenlenmiş yapıların kendiliğinden oluşmasıdır [4]. Bir başka deyişle kendiliğinden düzenlenme, düzensiz şekilde var olan bileşenlerin belirli koşullar altında tersinir şekilde etkileşmelerle bir araya gelerek belirli bir boyuta, geometriye ve fonksiyona sahip, organize ve düzenli yapı oluşturmasıdır [5]. Tanımlardan da anlaşılacağı gibi kendiliğinden düzenlenme süreci termodinamik bir süreçtir ve bileşenler ile kendiliğinden düzenlenmiş topluluklar arasında süreç boyunca bir denge vardır. Kendiliğinden düzenlenme sürecine en tipik örnek misel oluşumu verilebilir. Misel oluşumunda termodinamik tanımlamalar yüzey aktif madde (kendiliğinden düzenlenecek bileşen) ile misel (kendiliğinden düzenlenmiş kümeler) arasındaki denge ile ifade edilir [6]. Bu tip kendiliğinden düzenlenme oldukça sık çalışılmış ve amfifilik polimerlerin kendiliğinden düzenlenmesine başarı ile uygulanmıştır [7,8]. Misel oluşumunun yanı sıra kendiliğinden düzenlenmeye moleküler kristaller [9], kolloidler [10], lipid çift katmanlar [11], faz ayrışmış polimerler [12], kendiliğinden düzenlenen tek tabakalar [13] örnek olarak verilebilir.

Herhangi bir sistemde kendiliğinden düzenlenme sürecinin gerçekleşebilmesi için belirli özelliğe sahip bileşen, yürütücü ve bağlayıcı kuvvetler ve belirli bir çevrenin bulunması gerekmektedir [14].

Kendiliğinden düzenlenmenin oluşmasını sağlayan ve temel yapıtaşı olan bileşenler, atom, molekül ya da koloidal parçacıklar olabileceği gibi makromolekül ya da makromolekül segmenti de olabilir. Bileşenlerin yapısı kendiliğinden düzenlenmiş sistemin özelliğini ve işlevselliğini doğrudan etkiler. Şekil 1.1' de kendiliğinden düzenlenmenin temel özellikleri şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.1. Kendiliğinden düzenlenmenin temel özelliklerinin şematik gösterimi ; A. Bileşenler , B. Kendiliğinden düzenlenmiş sistem, C. Bağlayıcı kuvvet, D. Yürütücü kuvvet

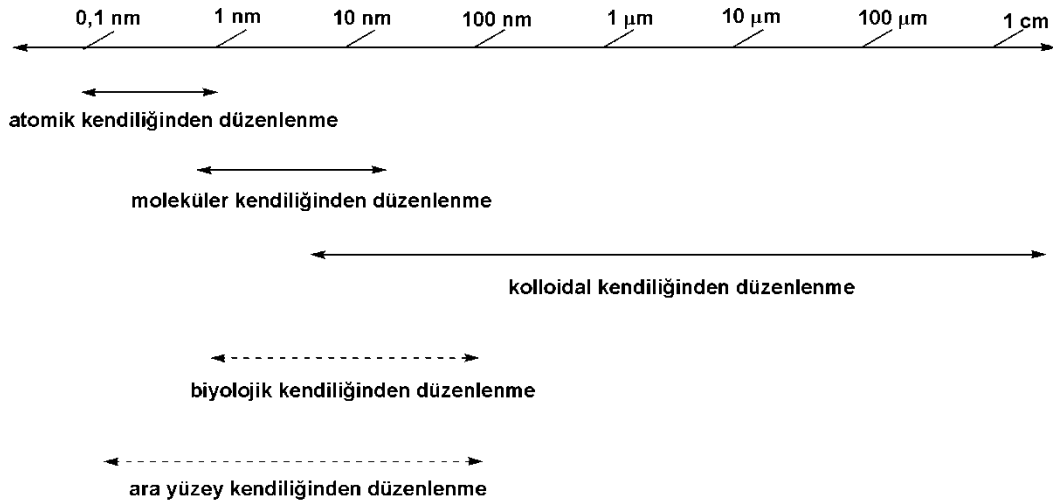
Kendiliğinden düzenlenme bileşenlerin birbirleriyle etkileşmeleri sonucu meydana gelir. Kendiliğinden düzenlenme sürecinde kimyasal süreçlerin aksine kovalent bağ gibi güçlü etkileşimler yerine Van der Waals, hidrojen bağı gibi zayıf etkileşimler meydana gelir [4]. Bu zayıf etkileşimler yürütücü kuvvet ya da bağlayıcı kuvvet olarak etkiyebilirler. Süreç boyunca bu etkileşimler denge halindedirler.

Kendiliğinden düzenlenme sürecini etkileyen diğer önemli faktör ise çevredir. Bileşenlerin birbirleriyle etkileşebilmesi için belirli bir çevrede bulunmalıdır. Örneğin kapiler kuvvetlerin etkin olabilmesi için bileşenlerin bir sıvının yüzeyinde olması gerekmektedir [15]. Bileşenlerin çevre ile olan etkileşimleri düzenlenmenin gidişatını doğrudan etkileyebilecek özelliktedir. Bu nedenle

bileşenlerin birbirleriyle olan etkileşimleri çevre ile olan etkileşiminden daha baskın olmalıdır.

Kendiliğinden düzenlenme sürecinde kullanılan bileşenlerin yapısına göre ve çevrenin türüne göre de sınıflandırılabilir :

- i-) Bileşenin özelliklerine göre : Atomik, moleküler, koloidal kendiliğinden düzenlenme
- ii-) Çevrenin türüne göre : Biyolojik ve ara yüzey kendiliğinden düzenlenme



Şekil 1.2. Kendiliğinden düzenlenme çeşitleri ve düzenlenmede rol alan bileşenlerin büyüklükleri

Yukarıdaki sınıflandırmanın yanı sıra sistemin enerji içeriği bakımından statik ve dinamik kendiliğinden düzenlenme olarak da sınıflandırılabilir. Statik kendiliğinden düzenlenme sistemin tamamında ya da belirli bir yerinde dengede olan ve yapının oluşması için enerji gerektiren ancak yapı oluşuktan sonra enerji ihtiyaç duymayan sistemlerdir [16,17]. Moleküler, atomik ve iyonik kristaller örnek verilebilir. Dinamik kendiliğinden düzenlenme ise yapıların oluşumu ancak enerji harcanırsa mümkün olmaktadır. Biyolojik hücreler bu türe örnektir [4]. Şekil 1.2' de kendiliğinden düzenlenme türleri ve bileşenlerin büyüklükleri, Çizelge 1.1.'de ise düzenlenmedeki bileşenlerin çeşitleri ve düzenlenme sonucu oluşan sistemler gösterilmiştir.

Çizelge 1.1. Kendiliğinden düzenlenme türleri, tipik temel yapı taşları ve oluşan kendiliğinden düzenlenmiş sistemler

TÜR	BİLEŞEN	KENDİLİĞİNDEN DÜZENLENMİŞ SİSTEM	KAYNAK
Atomik	Metal atomları	Epitaxial Film, Kuantum noktalar	18,19
Moleküler	Yüzey aktif madde Polimer	Misel	7,8
Kolloidal	Nanopartikül Nanotüp	Kolloidal kristaller	20,21,22
Biyolojik	Aminoasit,Lipit Biyopolimer	DNA,RNA,protein, Enzim,membran	-
Ara yüzey	Yüzey aktif madde Polimer Lipit	Yüzey misel, Langmuir-Blodgett Film,Kendiliğinden Düzenlenmiş Tek Tabakalar	23,24,25

Kendiliğinden düzenlenme olgusu fizik, kimya, biyoloji gibi birçok disiplini bir araya getirmiş ve özellikle nanoteknoloji alanında birçok yeniliğe yol açmıştır. Kendiliğinden düzenlenme ile nanoboyutta ilerleyen diğer süreçlerin aynı yapıtaşlarını kullanması, aynı ölçekte çalışmaları, aynı temel kuvvetlerin rol oynaması sonucu kendiliğinden düzenlenme nanoteknolojide önemli bir yere sahiptir.

Nanoteknoloji, atomların ve moleküllerin bir araya getirilmesi ile nanometre ölçeklerde işlevli yapıların oluşturulması şeklinde tanımlanabilir. Atom veya atom grupları arasındaki bağ oluşumu ve kırılması temel olan kimya biliminde bu reaksiyonlar sonucunda oluşan ürünler 0,1 – 10 nm boyutundadır. Yeni sentetik yöntemlerin geliştirilmesi ile 1-100 nm arasında değişen boyutlarda, değişik şekillerde (küre, çubuk, tel ve kübik) ve yapılarda (organik, metal, oksit ve yarı iletken) olan nanoyapıların hazırlanabilmesine olanak sağlar [26].

Nanoyapıların oluşturulmasında “aşağıdan yukarıya” [27,28] ve “yukarıdan aşağıya” [6] yöntemleri olmak üzere iki kısma ayrılabilir. “Aşağıdan yukarıya” yönteminde nanoyapılar atomların veya moleküllerin dizilmesiyle oluşturulur. Moleküler sentezlerde [27], koloit kimyasında [29], polimer biliminde [30], oldukça sık kullanılır. Bu yöntemde nanoyapıların oluşması birbirine benzer çok nadir olarak birbirine özdeş ancak daha büyük boyutlu malzemelerle birleştirildiğinde çok uzun süreli dayanıklı değildir. “Yukarıdan aşağıya” yönteminde ise malzemelerin desenlenmesinde kullanılan litografik teknikler sıklıkla kullanılır ve elde edilen nanodesenlerin boyutları “aşağıdan yukarıya” yöntemine göre daha fazladır [31].

Kendiliğinden düzenlenme yöntemi her iki nano-imalat yöntemlerini birleştirerek biyolojik sistemlerde görülen karmaşıklığı ve düzenliliği taklit ederek daha düşük maliyette, yüksek oran ve kalitede nanomalzeme üretimine olanak sağlar.

Nanoteknoloji ve bunun paralelinde nanobiyoteknoloji alanındaki gelişmeler sayesinde canlı hücrelerde meydana gelen çok sayıda reaksiyonlar moleküler düzeyde izlenmeye başlanmış ve buradan elde edilecek bilgilerle yaşam kalitesini artıracak birçok yeni nesil ürünler elde edilmiştir. Bu ürünler sayesinde günümüzde ciddi sorun olarak görülen hastalıkların erken ve etkin bir şekilde teşhisinde önemli adımlar atılmış ve artan halk sağlığı sorununa önemli çözümler sunmuştur. Atılan en önemli adımlardan birisi İnsan Genom Projesi ile birlikte önem kazanan biyoafinite (tanı kitleri, biyosensörler, biyoçip v.b.) sistemleridir. Biyoafinite sistemler genetik değişikliklerin tanısına, bunun sonucunda oluşacak molekülün izlenmesine ve hastalıkların erken teşhisine olanak vermektedir. Biyoafinite sistemlerinden en çok kullanılanı biyoçiplerdir. Bir biyoçip başlıca belirli bir substrat ile (cam, silikon, altın v.b.) hedef molekül (hastalık etkeni olan molekül) tanıma özelliğine sahip molekül (prob molekül ya da biyoajan) den oluşmaktadır. Biyoajan substrat yüzeyine immobilize edildikten sonra hedef molekülü içeren örnek (analit) ile etkileştirilir. Biyoajanın hedef molekülü ile etkileştirilmesi sonucu meydana gelen fizikokimyasal değişiklikler bir tarayıcı ile belirlenir. Belirlenen değişiklikler bilgisayarda taranarak işlenir. Sonuç olarak biyoajan/biyomolekül etkileşmesinin hangi noktalarda meydana geldiği dolayısıyla molekülün türü belirlenerek hastalığın teşhisi sağlanmış olur.

Nanoteknolojinin gelişmesiyle birlikte birçok yeni nesil biyoçip çeşitli yöntemlerle tasarlanmaktadır. Bu yöntemlerden en önemlisi kendiliğinden düzenlenme temellerine dayanan ve nanoboyutta biyolojik aktiviteye sahip yüzey tasarımına olanak sağlayan kendiliğinden düzenlenen tek tabakalar yöntemidir. Bu yöntem sayesinde oldukça kullanışlı ve yüksek hassasiyette ölçümler yapan yeni biyoçipler tasarlanabilmiştir [31,32]. Yüzey ve yüzeylere özgü moleküllerin çeşitliliği ile geniş bir tasarım imkanı sunması, tasarımın kolay ve düşük maliyetli olması kendiliğinden düzenlenen tek tabakalar yöntemini nano-malzeme üretiminde oldukça cazip hale getirmiştir.

Literatürde kendiliğinden düzenlenen tekli ve çoklu tabakalarla ilgili birçok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalar genel olarak kükürt içeren bileşiklerin altın yüzeyine kendiliğinden düzenlenmesi ile organosilan moleküllerinin silikon, cam, mika gibi yüzeyler üzerine kendiliğinden düzenlenmesi olarak iki ana sınıfa ayrılabilir.

Schaferling ve çalışma arkadaşlarınınca gerçekleştirilen bir çalışmada Si(111) yüzeyler 5 nm kalınlığında krom ve 100-200 nm kalınlığında ise altın kaplanarak kendiliğinden düzenlenme için hazır hale getirmişlerdir. Hazırlanan altın yüzeyler üzerine 16-merkaptohexadekanonik asit molekülü ile kendiliğinden düzenlenen tek tabakaları hazırlanmış ve bu tabakaların antijen-antibadi etkileşimine uygunluğu araştırılmıştır. Elde edilen yüzeyler Elipsometre, Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM), FT-IR ve Floresans Mikroskobu ile karakterize etmişlerdir [33].

Garrett ve çalışma arkadaşı Si(100) yüzeyi üzerine öncelikle 20 nm kalınlığında Ti daha sonra 200 nm kalınlığında altın kaplayarak kendiliğinden düzenlenme için gerekli altın yüzeyini hazırlamışlardır. Hazırlanan bu yüzey üzerine 6-fenil-n-hekzanetiyol ve 6-(p-vinilfenil)-n-hekzanetiyol moleküllerinden oluşan karışık tipte kendiliğinden düzenlenen tek tabakalar hazırlamışlardır. Elde edilen yüzeyler FT-IR, Ellipsometre ve Taramalı Tünelleme Mikroskobu (STM) ile karakterize etmişlerdir [34].

Iwata ve çalışma grubunca gerçekleştirilen bir çalışmada cam yüzey üzerine 1 nm kalınlığında krom ve 49 nm kalınlığında altın kaplanmış ve hazırlanan altın yüzeyler 11-amino-1-undekanetiyol, 11-merkaptoundekanonik asit, 11-merkatoundekanol ve 11-merkaptoundekan moleküllerinin her biri için kendiliğinden düzenlenen tek tabakaları oluşturulmuş ve hazırlanan bu tek tabakaların biyolojik aktivitesi belirleyebilmek için birçok antijen ve antibadi kullanmışlardır. Elde edilen yüzeyler FT-IR, X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), Surface Plasmon Resonans (SPR) ile karakterize etmişlerdir [35].

Mao ve çalışma arkadaşlarınca yapılan bir çalışmada n-oktadesiltriklorosilan (OTS) ve aminobütildimetilmetoksisilan(ABS) moleküllerinin Si (100) yüzeyi üzerine basamaklı kendiliğinden düzenlenmesi incelenmiş ve önce OTS ve daha ABS molekülü kendiliğinden düzenlenmeye uğratılırsa elde edilecek tek tabakanın daha kaliteli olacağını göstermişlerdir. Hazırlanan yüzeyler AFM, ATR-FTIR ve Değme Açısı ölçüm cihazı kullanarak karakterize etmişlerdir [36].

Knoll ve çalışma arkadaşlarınca gerçekleştirilen bir çalışmada altın yüzeyler üzerine 11-merkaptoundekanoik asit molekülünün kendiliğinden düzenlenen tek tabakaları oluşturulmuş ve hazırlanan bu yüzeylerin Streptavidin molekülüne özgü hale getirerek yüzeylere biyolojik aktivite kazandırılmıştır. Streptavidin molekülü ile biyotin molekülü arasındaki güçlü etkileşimden yararlanarak çeşitli biyomoleküllere özgü yüzey tasarımı yapılabilir. Yine aynı çalışmada Streptavidin bağlanmış yüzeylerin protein bağlayabilme kapasitelerini araştırmışlardır. Hazırlanan yüzeyler SPR ve Floresans Mikroskobu ile karakterize edilmiştir [37].

Swanson ve arkadaşlarınca yapılan bir çalışmada Si(100) yüzeyler üzerine 3-aminopropilmetildietoksisilan molekülünün buhar ve çözelti fazında kendiliğinden düzenlenen tek tabakalarını oluşturmuşlardır. Hazırlanan amin sonlu yüzeyler üzerine çeşitli fonksiyonel gruplara sahip poli(etilen glikol) makromoleküllerini kovalent olarak bağladıktan sonra biyotin-streptavidin-biyotinlenmiş antibadi bağlayarak yüzeylere biyolojik aktivite kazandırılmıştır. Yüzeyler Değme Açısı ölçüm cihazı, AFM, Floresans Mikroskobu kullanılarak karakterize edilmiştir [38].

Tsukruk ve arkadaşlarınca gerçekleştirilen bir çalışmada 3-glisidoksipropyltrimetoksisilan molekülü Si (100) yüzeyi üzerine kendiliğinden düzenlenmeye uğratılmış ve elde edilen yüzeyler AFM, Değme Açısı ölçüm cihazı, Elipsometre ve Taramalı Sonda Mikroskobu (SPM) ile ayrıntılı şekilde karakterize etmişlerdir [39].

Huangxian ve arkadaşlarınca yapılan bir çalışmada camsı karbon elektrot üzerine 3-glisidoksipropiltrimetoksisilan molekülünün kendiliğinden düzenlenen tek tabakalarını hazırlamışlar ve bu yüzeyler üzerine monoklonal antibadi (MAb) immobilize etmişlerdir. Hazırlanan yüzeyler AFM, FT-IR, XPS ve elektrokimyasal yöntemlerle karakterize etmişlerdir [40].

Gooding ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada Si (111) yüzeyler üzerine epoksialken bileşiğinin kendiliğinden düzenlenmesi sağlanmış ve ikinci aşamada epoksi sonlu yüzeyler çeşitli fonksiyonel gruplara dönüştürmüşler ve bu yüzeyler üzerine tek iplikli DNA molekülünü kovalent olarak immobilize etmişlerdir. Daha sonra yüzey üzerinde DNA eşleşmesi gerçekleştirmişlerdir. Yüzeyler XPS, Floresans Mikroskopu ve Değme Açısı ölçüm cihazı ile karakterize edilmiştir [41].

Bu nedenle bu çalışmada Si(100) yüzeyler üzerine polimer katkılı ve biyolojik aktiviteye sahip kendiliğinden düzenlenen tekli ve çoklu tabakaların deneysel tasarımı amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda ilk önce silikon yüzey üzerinde bulunan doğal oksit tabakası ıslak aşındırma yöntemi ile temizlenmiş ve hidrosillenmiş yüzeyler elde edilmiştir. Daha sonraki aşamalarda hidrosillenmiş bu yüzeyler aktif substrat olarak kullanılmıştır. Bu çalışmada kendiliğinden düzenlenmeye uğratılacak moleküller 3-glisidoksipropildimetilmetoksisilan(monoalkoksiepoksisilan, MAES) ve 3-glisidoksipropildimetoksimetilsilan(dialkoksiepoksisilan, DAES)'dir.

Çalışmanın ilk aşamasında her iki molekülün ayrı ayrı homojen yüzey oluşturması için gerekli optimum zamanı belirleyebilmek için, hidrosillenmiş yüzeyler toluen çözeltisi içinde hazırlanmış her iki moleküle ait çözeltileri içinde oda sıcaklığında değişen zaman aralıklarında bekletilmiş ve düzenlenme için optimum süre belirlenmiştir. Daha sonraki aşamada ise her iki epoksisilan molekülünün düzenlenmeye uğraması için gerekli olan optimum derişimi belirleyebilmek amacıyla değişen derişimlerde silan moleküllerini içeren toluen çözeltileri hazırlanmış ve hidrosillenmiş yüzeyler

hazırlanan çözeltilerde belirlenen optimum sürede oda sıcaklığında bekletilerek her iki molekülün kendiliğinden düzenlenebilmesi için gerekli olan optimum derişim belirlenmiştir.

Her iki molekül kendiliğinden düzenlenmeye uğratıldıktan sonra hazırlanmış olan epoksi sonlu yüzeyler üzerine bis 3-aminopropil sonlu poli(dimetilsiloksan) makromolekülü kovalent olarak bağlanmıştır. Bir üst aşamada olduğu gibi iyi kalitede nanofilm elde etmek için gerekli olan optimum süreyi belirlemek amacıyla epoksi sonlu yüzeyler makromolekülün tolundeki çözeltisinde 50 °C da çeşitli zaman aralıklarında bekletilerek belirlenmiştir. Optimum derişim ise makromolekülün bir seri tolundeki çözeltisi hazırlanarak epoksi sonlu yüzeylerin, belirlenen optimum sürede bekletilmesiyle tayin edilmiştir.

Bu aşamaya kadar hazırlanan yüzeylerin kimyasal yapısı X-ışınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), Infrared Spektroskopisi kullanılarak incelenmiştir. Yüzeylerin topolojisi Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM), yüzeylerin ıslanabilirliği değme açısı ölçüm cihazı (contact angle), yüzeylerin kalınlığı ise Elipsometre kullanılarak belirlenmiştir.

Daha sonraki deneysel aşamalarda, hazırlanan polimer katkı ve amin sonlu yüzeylere biyolojik aktivite kazandırılabilmesi amacı ile hazırlanan polimer katkı yüzeyler Protein A molekülü içerisinde bekletilmiştir. Hazırlanan Protein A sonlu yüzeylerin biyolojik aktivitesinin belirlenmesi için Protein A sonlu yüzeyler bir antibadi olan anti-hlgG' nin sulu çözeltisinde bekletilmiştir. Hazırlanan bu yüzeylerin biyolojik aktivitesi Floresans Mikroskobu ile incelenmiş, bir organosilan molekülündeki hidrolize olabilen grup sayısının protein immobilizasyonuna etkisi incelenmiş ve hazırlanan her iki yüzeyinde tanı kiti olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

2. KENDİLİĞİNDEN DÜZENLENEN TEK TABAKALAR

Düzensiz bir yapıdan düzenli bir yapıya geçişin temel olduğu kendiliğinden düzenlenme olgusu 1953 yılında DNA' nın yapısının aydınlatılmasıyla birlikte oldukça önem kazanmaya başlamıştır. İki DNA iplikçığının hidrofobik ve hidrojen bağı etkileşimleriyle bir araya gelerek esnek, belirli fonksiyona sahip DNA çift iplikli sarmalını oluşturması bilinen en tipik biyolojik kendiliğinden düzenlenme çeşitidir. Diğer çarpıcı bir örnek ise birkaç enzim molekülünün bir araya gelerek multi-enzim kompleksini oluşturmasıdır. Kompleks yapının oluşturması için ilk olarak molekül içi kendiliğinden düzenlenme ile protein katlanması gerçekleşir. Bu katlanma sonucu hidrofobik aminoasit yan zincirleri protein merkezine doğru yönelirken hidrofilik gruplar dışarıya doğru yönelir. Böylece moleküller arası kendiliğinden düzenlenmenin oluşması sağlanarak diğer katlanmış proteinlerin birleşerek multi-enzim kompleksinin oluşması sağlanır ve enzimin aktifliğini göstermesi için gerekli olan konformasyon sağlanmış olur [42]. Yaşayan bir hücre çok sayıda kendiliğinden düzenlenme örneğini içerisinde barındırmaktadır. Bu nedenle yaşamın temel prensiplerini anlamak için kendiliğinden düzenlenme sürecini anlamayı gerektirmektedir.

Doğada kusursuzca işleyen kendiliğinden düzenlenme sürecinin prensiplerini anlayabilmek için bilim adamları doğal düzeni taklit (biyomimetik) ederek "kendiliğinden düzenlenen tekli tabakalar" adında model sistem oluşturmuşlardır. İlk biyomimetik kendiliğinden düzenlenme örneği olan Langmuir-Blodgett film tekniği, amfifilik moleküllerin hava-su ara yüzeyinde belirli bir katı yüzeye doğru sıkıştırılmasıyla elde edilen tek tabakalardır. Sıkıştırma sırasında yüzeyin farklı yönlerde hareket ettirilmesiyle veya yüzeyin aynı ya da farklı çözeltiler içerisine birkaç kez daldırılması ile değişik tipte filmler elde edilmektedir [43]. Bu filmlerin hazırlanışı oldukça zor olmasına rağmen farklı amaçlar için hala kullanılmaktadır ancak protein adsorpsiyonunda proteinin yüzeye fiziksel adsorpsiyonla immobilize olması, proteinin aktifliğinin oldukça düşmesi ve proteinin denatüre olması sebebiyle

biyosensörlerde kullanımını oldukça kısıtlamaktadır [44]. Kendiliğinden düzenlenen tek tabakalar ise Langmuir-Blodgett filmlerin aksine oldukça mekanik, kimyasal ve termodinamik olarak daha kararlıdır [45].

Kendiliğinden düzenlenen tek tabakalar aşağıda belirtilen özellikleri sayesinde oldukça dikkat çekicidir :

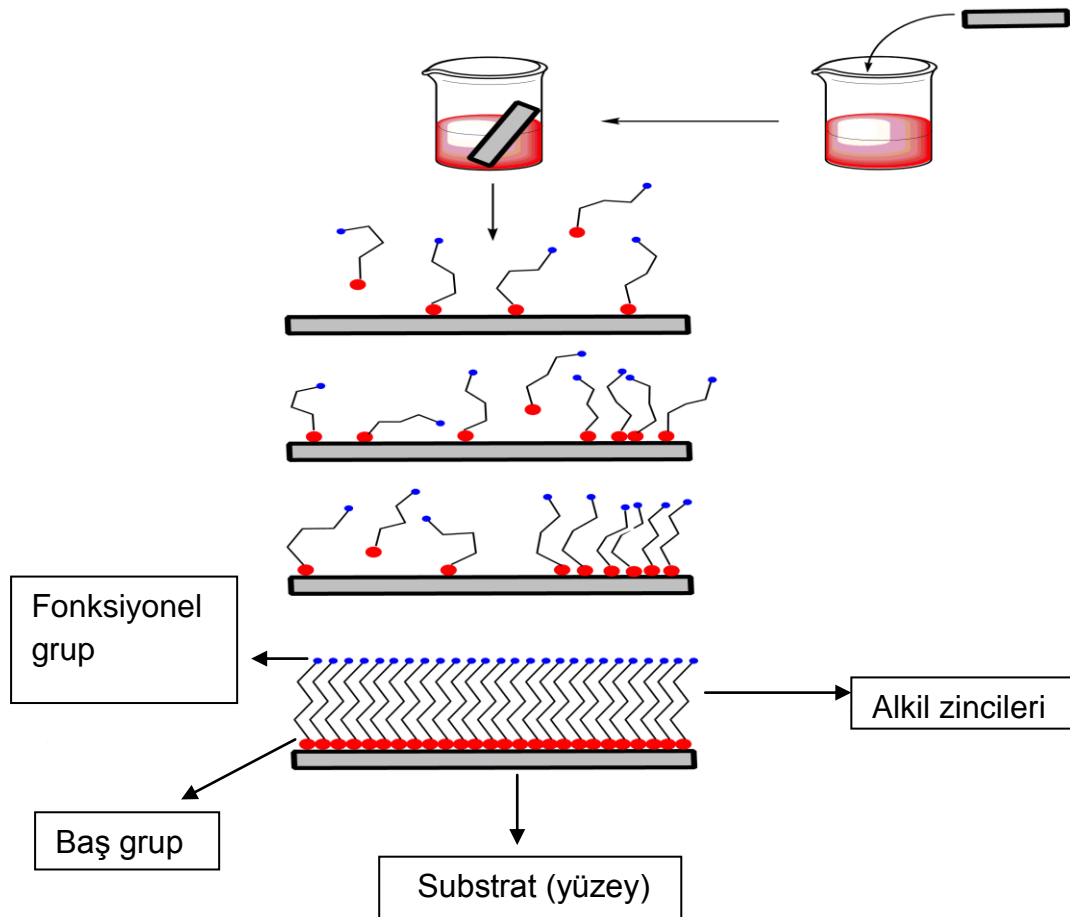
1. Kolay hazırlanabilmeleri
2. Moleküler yapının ve fonksiyonunun modifikasyonu ile yüzey özelliklerinin ayarlanabilmesi
3. Daha kompleks yapıların oluşturulmasında yapı taşı olarak kullanılabilmesi
4. Nanometre ölçeğinde ikincil modifikasyona olanak sağlaması
5. Bu özellikler sayesinde çeşitli uygulamaları olanaklı kılması [46].

Yukarıdaki özelliklerinden dolayı kendiliğinden düzenlenen tek tabakalar moleküler ve biyomoleküler tanıda [47], metal nanopartiküllerin immobilizasyonunda [48], moleküler transistörlerde [49], elektrot modifikasyonlarında [40] ve korozyondan korumada [50] sıklıkla kullanılırlar.

2.1. Kendiliğinden Düzenlenen Tek Tabakaların Oluşumu

Kendiliğinden düzenlenen tek tabaka (SAM), moleküllerin çözücü ya da gaz fazında yüzeye spesifik olarak etkileşmesiyle meydana gelir. Belirli bir yüzey kendisine özgü fonksiyonel grubu taşıyan molekülü içeren çözelti içerisine daldırıldığında çözücüde dağınık halde bulunan yüzey aktif moleküller yüzeye doğru harekete başlarlar ve yüzey aktif fonksiyonel grupların ilk adsorpsiyonu gerçekleşir. Adsorpsiyonun ilk aşamasında adsorbe olan moleküller birbirinden izole, konformasyon olarak düzensiz ve yüzeyde gelişigüzel olarak dağılmışlardır ve adsorbe moleküller yüzey üzerinde hareketli haldedir. Adsorpsiyonun bu aşamasına düşük yoğunluklu “buhar” fazı denir ve yüzeydeki adsorbe olan molekül derişimi oldukça önemsiz miktardadır. Adsorpsiyonun ileriki aşamalarında adsorbe olan moleküller arasında

etkileşme meydana gelirken aynı zamanda çözültiden adsorpsiyonda devam eder. Adsorbe olan moleküller bir önceki aşamaya göre konformasyon olarak daha düzenli ve adsorbe olan molekül derişimi daha fazladır. Bu aşamadaki adsorpsiyon bölgesine ara yoğunluklu faz denir. Adsorpsiyonun son aşamasında konformasyon olarak düzenli, sıkı istiflenmiş ve yüzey normali ile yaklaşık $\leq 30^\circ$ açı yapacak şekilde konumlanmıştır ve adsorbe olan molekül derişimi maksimum seviyededir. Bu aşamada yüzey üzerinde adsorpsiyona izin verecek boş bölge kalmadığında kendiliğinden düzenlenen tek tabaka oluşumu sona erer [51,52]. Şekil 2.1.'de SAM oluşumu şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Kendiliğinden düzenlenen tek tabakaların moleküler düzeyde oluşumunun şematik gösterimi

SAM oluşumunda kullanılacak olan ligand başlıca üç kısımdan oluşur. Ligandın baş kısmı moleküllerin yüzeye bağlanmasından sorumlu iken alkil zincirleri moleküler düzenlilik ve sıkı istiflenmeden sorumludur. Yüzeyle etkileşme kabiliyeti olmayan ligandın son grubu hazırlanan SAM'lerin yapışma, ıslanabilirlik gibi fonksiyonelliğinden sorumludur.

Kendiliğinden düzenlenen tek tabakalar metalik, yarıiletken ya da birçok oksitli yüzeyler üzerinde oluşturulabilir. Metalik yüzeylerden Ag ve Au, yarıiletken GaAs yüzeyler üzerine n-alkanetiollerin düzenlenmesi, SiO₂ ya da ITO gibi doğal oksit tabakasına sahip yüzeylerde organosilan moleküllerinin düzenlenmesi sıklıkla kullanılmaktadır. Çizelge 2.1.'de SAM oluşturmada kullanılan yüzeyler ve yüzeylere bağlanan fonksiyonel gruplar (baş gruplar) gösterilmiştir.

Çizelge 2.1. Kendiliğinden düzenlenen tek tabakalar oluşumunda sıklıkla kullanılan yüzeyler ve ligandlar

YÜZEY	LİGAND	KAYNAKLAR
Au	R-SH, R-SS-R, R-S-R	53
Ag	Ar-SH, R-SH	54,55
Pt, Pd, Cu, Hg	R-SH	56,57,58,59
GaAs, InP	R-SH	60,61
SiO ₂ , ITO, Cam	R _n SiX _(4-n)	38,62,63
TiO ₂ , Al ₂ O ₃	R-COOH	64,65

SAM'lerin oluşmasındaki yürütücü kuvvet olan kuvvetler enerji yönünden üç gruba ayrılabilir: baş grup, moleküller arası etkileşim, son grup fonksiyonelliği. Bunların arasından en önemli olan baş gruptur. Çünkü baş grup/yüzey arası etkileşim oldukça ekzotermiktir (altın üzerine tiyollerin

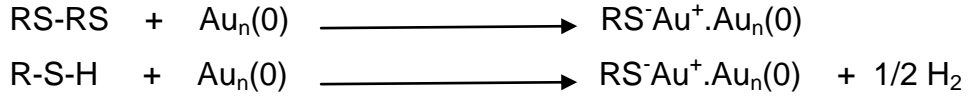
adsorpsiyonu için 40-45 kcal/mol). Baş grup / yüzey arasında gerçekleşen bu ekzotermik tepkime sonucu ligand molekülleri yüzey üzerindeki olası tüm bölgelere yerleşirler ve daha önceden adsorbe olan moleküller birbirlerini itmeye başlarlar. Diğer en önemli kuvvet ise ligandın alkil zincirleri arasındaki çekici van der Waals etkileşimleridir. Bu etkileşimler ekzotermik olmasalar dahi alkil zincirlerinin düzenlenmesi için ana etkileşimlerdir. Bununla birlikte alkil zincirlere hacimli polar grupların süstitüe olması durumunda elektrostatik etkileşimler meydana gelebilir ki enerji bakımından van der Waals etkileşimlerinden daha önemli olabilir. Üçüncü moleküler bileşen ise ligandın zincir sonundaki fonksiyonel gruptur ve fonksiyonel grubun değişmesiyle birlikte enerji değeri de değişmektedir. Örneğin zincir sonunda fonksiyonel grubun metil grubu olması durumunda içerdiği enerji birkaç kcal/mol değerindedir [66]. Görüldüğü gibi kendiliğinden düzenlenen tek tabakalarda yüzey ile yüzeye aktif molekülün seçimi oldukça önemlidir. Bunun nedeni seçilen yüzey ve liganda göre düzenlenme davranışının ve elde edilen moleküler tabakalarının özelliklerinin değişmesidir.

Günümüzde SAM oluşturmak için birçok yüzey ve ligand kullanılmasına rağmen kükürt içeren bileşiklerin altın yüzeyi üzerine kendiliğinden düzenlenmesi ile hidroliz olabilen grupları içeren organosilan moleküllerinin silikon yüzeyine kendiliğinden düzenlenmesi yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.1.1. Altın yüzeyine n-alkantiyollerin kendiliğinden düzenlenmesi

1983 yılında Nuzzo ve Allara' nın dialkildisülfidlerin altın yüzeyi üzerine kendiliğinden düzenlenerek moleküler kristalin tabakaları elde etmesinden günümüze kadar kükürt içeren çeşitli bileşiklerin altın yüzeyine adsorpsiyonu oldukça sık çalışılmıştır [67,68].

Alkanatiyollerin (R-SH), dialkildisülfidlerin (R'-S-SR) uygun bir çözücüde ya da gaz fazında altın yüzeyine kendiliğinden düzenlenerek tek tabaka oluşturması aşağıdaki olası reaksiyon mekanizmasına göre meydana gelir:



Hidrojen atomlarının altın yüzeyi üzerinde birleşerek hidrojen molekülleri oluşturması net adsorpsiyon enerjisinde önemli bir ekzotermik adımdır. Ancak yukarıdaki reaksiyon sonucunda gösterildiği gibi hidrojen açığa çıkışı net olarak gözlenememiştir [26,66].

Sülfidlerin (R-S-R'), tiyol ve dialkilsülfidlerle karşılaştırıldığında nükleofilik reaksiyonlara ve oksidasyona karşı yüksek kararlılık göstermesine rağmen altın yüzeyine kendiliğinden düzenlenmesi sonucu oluşan moleküler tabaka daha düzensiz yapıdadır [53]. Alkantiyollerin altın yüzeyine düzenlenmesi sonucu oldukça düzenli ve hemen hemen kristalin yapıda moleküler tabaka elde edilir. Sülfür atomları altın yüzeyinde bulunan üç katlı oyuk bölgelerine adsorbe olurlar. SAM'in oluşmasında yürütücü kuvvet S-Au bağ oluşumu ve alkil zincirleri arasındaki van der Waals etkileşimleridir [26,69].

Altın yüzeyine hazırlanan SAM' in uzun zaman aralıklarına dayanıklıdır ancak ısıl kararlılığı çok fazla değildir. 100 °C' un üzerinde moleküler kristalde kusurlar meydana gelir ve desorpsiyon gerçekleşir [70].

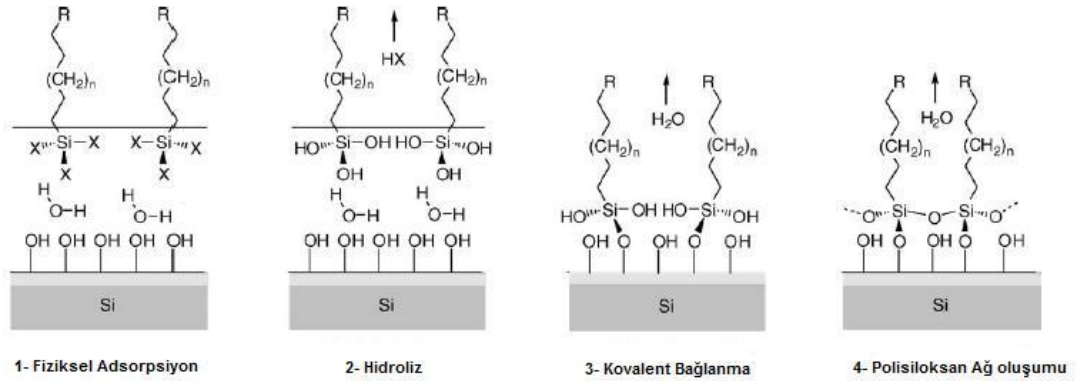
Altın yüzeyler, silikon disk, cam, mika, titanyum ve krom gibi yüzeyler üzerine altının elektoron bombardımanı veya ısıl buharlaştırma yöntemleri ile hazırlanabilirler. Silikon disk ya da cam yüzeyleri altın kaplamadan önce titanyum, krom ya da nikel gibi altının silikon ya da cam yüzeyine difüzyonunu engelleyecek nitelikte 1-5 nm kalınlığında ince birer tabakası hazırlanır. Daha sonra 10-200 nm kalınlığında altın yüzeyler hazırlanır. Hazırlanan altın yüzeylerin düşük yüzey enerjisine sahip olması, kristal kalitesinin iyi olması, kristal kusur yoğunluğunun düşük olması sebebiyle altın yüzeyinin (111) yönlenmesinde olması istenir [26,46].

2.1.2. Organosilanlar ile SiO₂ yüzeyine oluşturulan tek tabakalar

Metal oksit yüzeylerinde kendiliğinden düzenlenmesinde oldukça sık kullanılan organosilan molekülü, R_nSiX_(4-n), genellikle tetrahedral yapıda olup iki farklı fonksiyonellik gösterebilir. R grubu hidrolize dayanıklı ve oluşturulan tek tabakaların fonksiyonelliğinden sorumlu gruptur. X grubu ise alkoksi ya da klor olmak üzere hidrolize olabilen ve silan moleküllerinin inorganik substrata bağlanmasından sorumlu olan gruptur.

Doğal oksit tabakasına sahip olan silikon yüzeyler üzerine organosilan moleküllerinin kendiliğinden düzenlenmesini sağlayabilmek için bu doğal oksit tabakasını çeşitli yöntemlerle –OH grubuna dönüştürmek gereklidir. Yüzey üzerinde oluşturulan hidroksil grupların adsorpsiyon yeteneği çok fazladır ve bunu sonucu olarak üzerinde birkaç tabaka su molekülü bulundurur [71,72]. Yüzey üzerinde bulunan su molekülleri kendiliğinden düzenlenmenin gerçekleşmesinde çok kritik bir rol oynarlar. Silan moleküllerinin kendiliğinden düzenlenmesi Şekil 2.2' de şematik olarak gösterilmiştir. Silan moleküllerinin silikon yüzeyinde kendiliğinden düzenlenmesi dört adımda gerçekleşir [73,74]. İlk adım silan moleküllerinin silikon yüzeyinde adsorbe olmuş su tabakasına fiziksel adsorpsiyonu ile gerçekleşir. İkinci adımda hidrolize olabilen silan baş grupları yüzeye daha yaklaşır ve silan baş grupları hidrolize olarak oldukça polar trihidroksi, Si(OH)₃, gruplarına dönüşür. Üçüncü adımda bu polar gruplar silikon yüzeyindeki hidroksil gruplarıyla kovalent bağ oluştururlar. Dördüncü adımda ise kovalent bağlanmış olan silikon molekülleri arasında kondensasyon reaksiyonu gerçekleşerek polisiloksan ağ örgüsü oluşturulmuş olur.

Yukarıda özetlenen mekanizma organosilan moleküllerinin tek tabaka oluşumu için en klasik yaklaşımdır. Bu mekanizma henüz kesin olarak aydınlatılmış değildir. Bu en önemli sebebi SAM oluşumunda birçok deneysel parametrenin; organosilan molekülündeki hidrolize olabilen grup sayısı, organosilan molekülünün şekil, büyüklük ve kimyasal yapısı, yüzey üzerinde



Şekil 2.2 Organosilan moleküllerinin silikon yüzeyi üzerine kendiliğinden düzenlenme mekanizması

adsorbe olmuş su miktarı, çözücü türü, yüzey gerilimi, geometrik yapısı, organosilani çözme kapasitesi, adsorbe olmuş suyu ekstrakte gücü ve uçuculuğu, organosilan molekülünün derişimi, sıcaklık, çözelti yaşı, adsorpsiyon süresi ve yüzeyde oluşturulan hidroksil gruplarının sayısı gibi bir çok parametreden etkilenmesidir [63].

Tüm bu parametrelerin kesin olarak kontrol edilemesinin ana nedeni silan molekülünün değişmesiyle düzenlenme davranışının değişmesinde yatmaktadır. Düzenlenmede birçok parametrenin rol almasına rağmen oluşturulabilen organosilan tek tabakalarında polisiloksan ağı meydana gelmesi ve ticari olarak bulunan silan moleküllerinin R ve X gruplarının çeşitlilik göstermesi sonucu organosilan tek tabakaları biyoçip tasarımında [76], moleküler elektronikte [77] ve yeni nesil hafıza ürünlerinde [78] sıklıkla kullanılmaktadır.

3. YÜZEY KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

Moleküler nanofilmler ve ultra ince inorganik tabakalar nanoteknoloji temel bileşenleridir. Bu nedenle bu sistemlerin karakterizasyonu oldukça önemlidir. Klasik kimyasal ve fiziksel karakterizasyon teknikleri, incelenen maddenin miktarı ve boyutu küçüldükçe olanaksız hale gelmektedir. Standart analitik teknikler için gerekli olan materyalin miktarı genellikle tüm nanomalzemelerin miktarından oldukça fazladır. Ayrıca yapıların ebatları nano-boyuta ulaştığında kuantum özelliklerin baskın olması ile birlikte makroskopik boyutta görülmeyen farklı fiziksel özellikler ortaya çıktığı göz önüne alındığında nanoebattaki yapıların özelliklerini makroskopik ölçekteki yapıların özelliklerini inceleyen, ölçen tekniklerle tam olarak belirlemek mümkün değildir.

Günümüzde nanofilmlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri mikroskop, saçılma ve spektroskopi tabanlı bir çok yöntem kullanılarak belirlenmektedir. Yüzeylerin kimyasal karakterizasyonunda spektroskopik tabanlı olan X-ışınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS, ESCA), Auger Elektron Spektroskopisi (AES) ve İkincil İyonlar Kütle Spektroskopisi (SIMS) sıklıkla kullanılmaktadır.

Düşük Enerji Elektron Saçılması (LEED), Düşük Enerjili Atom Saçılması (LEAD), saçılma tabanlı olan teknikler nanofilmleri oluşturan tabakalar arasındaki mesafeyi büyük bir hassasiyetle ölçer [46].

Kimyasal analiz yöntemlerde nanoebattaki malzemelerin karakteristik özellikleri arasında sayılabilecek boyut, şekil ve geometrisi hakkında bilgiler elde edilemediğinden fiziksel yöntemlerde yüzey karakterizasyonunda oldukça önemlidir. Fiziksel karakterizasyon yöntemlerinin başında uzun zamandan beri kullanılmakta olan Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), elektron demeti-yüzey arasındaki etkileşimler sayesinde yüzey yapısı

hakkında oldukça yararlı bilgiler verir. Diğer elektron mikroskobu örneği olan “Transmission” Elektron Mikroskobu (TEM) da atomik seviyede görüntü alınmasına olanak sağlayan mikroskop türüdür. Karakterize edilecek yüzeyin ince ve az da olsa iletken olma şartı kullanım alanını oldukça kısıtlamaktadır.

Günümüzde yüzeylerin fiziksel karakterizasyonunda Taramalı Sonda Mikroskobu (SPM) çeşitlerinden olan ve yüzey hakkında atomik ölçülerde bilgi veren Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ve Taramalı Tünelleme Mikroskobu (STM) da oldukça sık kullanılmaktadır. Her iki yöntemde de elektron demeti yerine sonda adı verilen iğne şeklindeki bir uç kullanılır. Çizelge 3.1.’de SAM karakterizasyonunda sıklıkla kullanılan teknikler verilmiştir.

Görüldüğü gibi yüzeylerin karakterizasyonunda birçok teknik vardır. Her bir yöntemin yüzeylerin farklı özelliklerini belirlemesinden dolayı hazırlanan SAM’lerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirleyebilmek için tamamlayıcı metotların kullanılması gerekmektedir. Elde edilen fiziksel ve kimyasal bilgilerin birleştirilmesiyle birlikte yüzeylerin pek çok mikroskopik ve mikroskopik özelliklerin neden olduğu makroskopik özellikler belirlenebilir.

3.1. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

Elektronların uyarılmasıyla maddenin yüzeyi hakkında bilgi alma prensibini kullanan tekniklerin tümüne elektron spektroskopisi denir. Tüm elektron spektroskopisi tekniklerinde olduğu gibi X-ışınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) tekniği de Einstein’ın fotoelektrik olayına dayanır. Basitçe bu olay belli bir enerjile uyarılan elektron kinetik enerjileri bilinmesi durumunda bağlanma enerjilerinin de hesaplanabileceği temeline dayanmaktadır. İç kabuk elektronları, karakteristik bağlanma enerjileri ile orbitallerde bulunmaktadır. Bu bağlanma enerjileri orbital türüne, atom türüne (çekirdek yükü ve büyüklüğü) ve komşu atomların sahip olduğu özelliklere göre değişiklik

Çizelge 3.1. Kendiliğinden düzenlenen tek tabakaların karakterizasyonunda yaygın olarak kullanılan teknikler

TEKNİK	FONKSİYONU	KAYNAKLAR
Elipsometre	Tabaka Kalınlığı	33,34
X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi	Tabakaların kimyasal bileşimi	36,81
Infrared Spektroskopisi	Tek tabakanın yapısı	35
Raman Spektroskopisi	Tek tabakanın yapısı	79
Düşük Enerji Elektron Saçılımı	Tek tabakanın yapısı	80
Yakın Bölge X-ışını Absorpsiyon Spektroskopisi	Tabakaların kimyasal bileşimi	81
STM	Tek tabakaların yapısı ve bileşimi	34,82
AFM	Yüzey topolojisi	33,36,40
Elektrokimyasal Metotlar	Tek tabakaların elektrokimyasal özellikleri	40,83

gösterir. XPS ile yüzeyin kimyasal analizi yüzey üzerinden koparılan bu elektronların bağlanma enerjisinin ölçümüne dayanmaktadır.

Örnek yüzeyin X-ışınları ile bombardıman edildiğinde fotonlar yaklaşık olarak 1µm kadar yüzey içine doğru hareket eder. Gönderilen fotonlar yüzeydeki bir atomla etkileştiğinde, foton enerjisi iç kabuk elektronlarını uyarır ve uyarma sonucu elektron atomdan fırlatılır. Fırlatılan elektronların serbest olarak hareket edeceği yol elektronların çevre atomlarla etkileşmesi sonucu oldukça kısıtlıdır. Bununla birlikte örnek yüzeyin ilk 5 nm kadar kalınlığından koparılan elektronlar herhangi bir etkileşime girmeden yüzey üzerinden ayrılarak serbestçe hareket edeceği yol daha fazladır. Fırlatılan bu elektronlar spektrometre içinde ultra yüksek vakum (UHV) altına alınırlar. UHV, koparılan elektronların ortamdaki gaz molekülleri tarafından saçılmasını ve analiz sırasında yüzey kirliliğini önlemesi bakımından oldukça önemlidir.

XPS analizine gönderilen fotonun enerjisinin bir kısmı elektronu koparmak için bir başka deyişle bağlanma enerjisi, E_b , için kullanılırken bir kısmı da kopan elektrona kinetik enerji, E_k , kazandırır. Elektronun kinetik enerjisi sistemde bulunan elektron enerji analizörü tarafından ölçülür. Bağlanma enerjisi ise kinetik enerji yardımıyla hesaplanır.

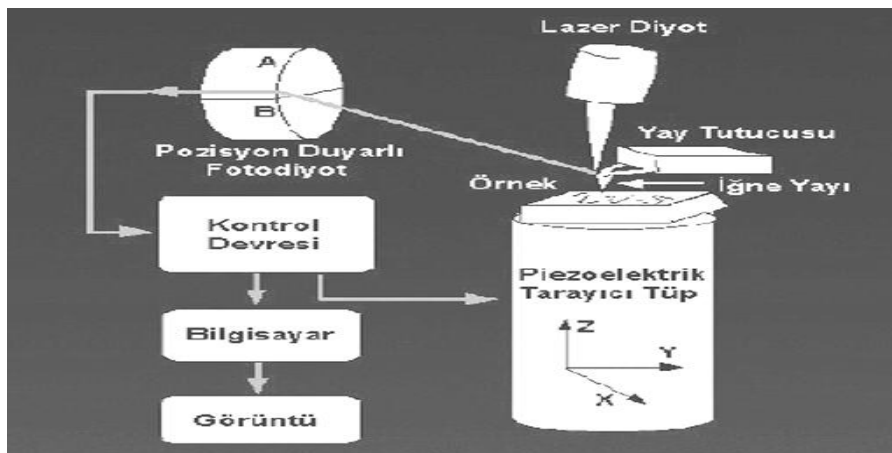
$$E_k = h\nu - E_b \quad (3.1)$$

Bağlanma enerjisi, her bir elemente özgü olduğu için yüzeyde bulunan atomların nitel tayininde kullanılabilir. Yukarıda da belirtildiği gibi bağlanma enerjisi atomun bulunduğu çevreye göre değişeceğinden bu bağlanma enerjilerinde belirli bir kaymaya neden olacaktır. Her bir elementin belirli bir kabuktan fırlatılan elektronların bağlanma enerjileri tablolardan bulunabilir ve böylece kimyasal kayma değerleri nitel analiz amacı ile kullanılabilir.

3.2. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

AFM , iletken ve yalıtkan malzemelerin incelenmesine olanak sağlaması sonucu Taramalı Sonda Mikroskop (SPM) türleri arasında en sık kullanılan mikroskop türüdür. AFM de bir iğne ucu sayesinde yüzey analizi yapılır. İğne üzerinde bulunan atomlar ile yüzey üzerinde bulunan atomlar arasındaki uzaklığa bağlı olarak itici ya da çekici kuvvetler meydana gelir ve bu kuvvetler sayesinde örnek yüzey analiz edilir. Şekil 3.1.'de atomik kuvvet mikroskobunun şematik gösterimi verilmiştir.

AFM de iğne üzerindeki atomlarla yüzey üzerindeki atomlar arasında oluşan kuvvetler yay tutucusunun bu kuvvetleri ne kadar saptırdığının kontrolü ile belirlenebilir. Yay tutucusunun saptırma miktarı, yay tutucusunun yansıttığı lazer demetinin ölçülmesi ile belirlenebilir. Yansıtılan lazer demeti Pozisyon Duyarlı Fotodiyot (PSPD) ulaşır. Örnek altında bulunan tüp şeklindeki tarayıcı yüzeyin yatay (X-Y) ve dikey (Z) yönlerde hareketini sağlar. PSPD sinyali, yay tutucu örnek yüzeyle karşılaştığında tarayıcının dikey olarak hareketinin kontrolünü sağlayan geri besleme bağlantısı oluştururken tarayıcı tüp yinelemeli olarak örnek yüzeyi çizgi çizgi tarar. Böylece yüzeyin topografisi elde edilmiş olur [84].

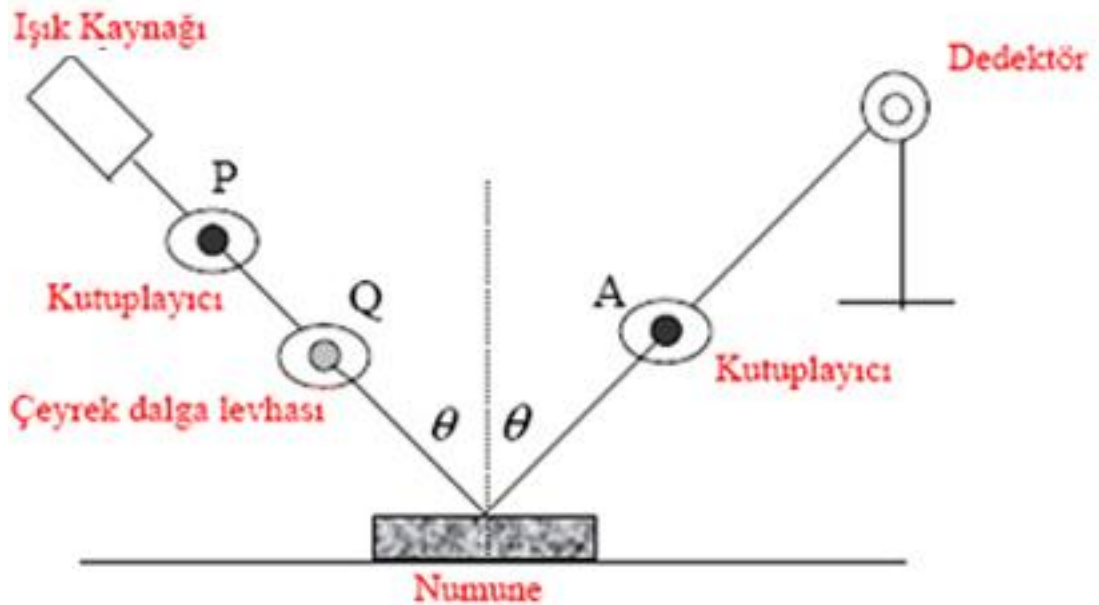


Şekil 3.1. Atomik kuvvet mikroskobunun şematik gösterimi [84]

3.3. Elipsometre

Elipsometre eliptik kutuplanmış ışığın ölçümü ve analizine dayalı deneysel bir tekniktir. Yansıma polarimetresi veya polarimetrik spektroskopi gibi adlarla da tanımlanan elipsometre ışığın kutuplanma durumu üzerinde yansıma etkisinin ölçümüdür [85]. Bu yansıma etkisi sayesinde elipsometri kullanılarak yüzeyin kırılma indisi ve film kalınlığı hakkında bilgiler elde edilebilir.

Şekil 3.2.'de görüldüğü gibi bir elipsometrenin elemanları gösterilmektedir. Işık kaynağından çıkan kutupsuz (doğrusal) ışık ilk olarak kutuplayıcıdan geçirilerek doğrusal kutuplanmış ışık elde edilir. Doğrusal kutuplanmış ışık çeyrek dalga levhasından geçirilerek eliptik kutuplanmış ışın elde edilir. Eliptik kutuplanmış ışın örnek yüzeyinden yansıdıktan sonra tekrar kutuplayıcıdan geçirilerek eliptik kutuplanmış ışın doğrusal kutuplanmış ışına çevrilerek dedektör üzerine düşürülür. Elde edilen bilgilerin bilgisayar tarafından işlenmesi ve uygun parametrelerin minimizasyonu ile film kalınlığı elde edilmiş olur.



Şekil 3.2. Elipsometre bileşenlerinin şematik gösterimi [85].

Elipsometrenin diğer kalınlık ölçen tekniklere göre avantajları şöyle sıralanabilir:

- (i) Ölçümler hava, su gibi optik olarak geçirgen ortamlarda yapılabilir.
- (ii) Elde edilen film kalınlığının kesinliği interferometreden elde edilen değere göre daha yüksek olması,
- (iii) Vakum, ısı veya elektron bombardımanı gibi yüzeyin optik özelliklerini değiştiren özel koşulları gerektirmez ancak istenildiğinde bu koşullar altında çalışılabilmesi,
- (iv) İnterferometre ve refraktometrenin aksine film kalınlığı kesin olarak bilinmeyen ince filmlerin kırılma indisini belirlemesi [86].

Elipsometrik kalınlıklardan yararlanılarak yüzeye adsorbe olmuş (makro)moleküllerin kantitatif analizi yapılabilir [87]. Yüzeye adsorbe olmuş molekül derişimi, Γ (mg/m^2), elipsometrik kalınlık, h (nm) ve molekül yoğunluğu, ρ (g/cm^3) olmak üzere aşağıdaki eşitlikle hesaplanır.

$$\Gamma = h \rho \quad (3.2)$$

Yüzey yoğunluğu (makromolekül için zincir yoğunluğu), Σ (molekül veya zincir/ nm^2), N_A Avagadro sayısı, M (g/mol) molekül kütlesi olmak üzere aşağıdaki eşitlikle hesaplanır :

$$\Sigma = \Gamma N_A 10^{-21} / M = (6.023 \Gamma \times 100) / M \quad (3.3)$$

Yüzey üzerine adsorbe olmuş (makro)moleküller arası uzaklık, D (nm), olmak üzere aşağıdaki eşitlikle hesaplanır :

$$D = (4 / \pi \Sigma)^{1/2} \quad (3.4)$$

4. DENEYSEL KISIM

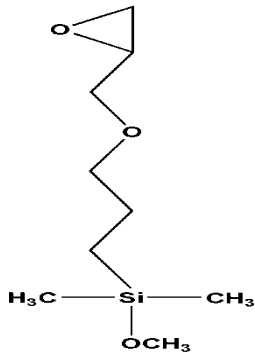
4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

4.1.1. Silikon yüzeylerin temizlenmesinde ve aktifleştirilmesinde kullanılan maddelerin yapı ve özellikleri

Yapılan çalışmalarda katı substrat olarak silikon diskler kullanılmıştır. Kullanılan silikon diskler (100) yönlenmesinde, çapları 100 mm, dirençleri 20-40 Ω -cm ve kalınlıkları 450-575 μ m özelliklerine sahiptir. Bu yüzeylerin üst kısmı parlatılmış arka yüzü ise aşındırılmıştır. Kendiliğinden düzenlenme işleminin gerçekleştirilebilmesi için silikon diskler temizlenmeli ve aktifleştirilmelidir. Bu işlemler için; Aldrich firmasından temin edilen, hidrojen peroksit [H_2O_2] (% 30 v/v), hidroklorik asit [HF], etil alkol [C_2H_5OH] (% 99 v/v), amonyum hidroksit [NH_4OH] (% 29,8 v/v) ve hidroklorik asit [HCl] (% 37,8 v/v) kullanılmıştır.

4.1.2. Silikon diskler üzerinde oluşturulan tekli ve çoklu tabaka hazırlanmasında kullanılan maddelerin yapı ve özellikleri

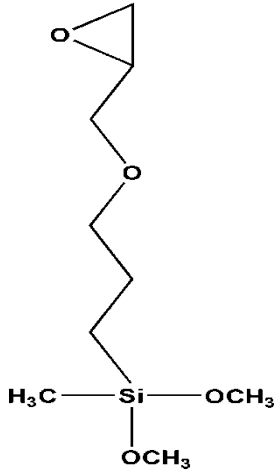
Yapılacak olan yüzey modifikasyonlarında Aldrich firmasından alınan 3-glisidoksipropildimetilmetoksisilan, 3-glisidoksipropildimetoksimetilsilan ve bis (3-aminopropil) sonlu poli(dimetilsiloksan) kullanılmıştır.



3-glisidoksipropildimetilmetoksisilan
(MAES)

Mol Kütlesi : 218.37 g/mol

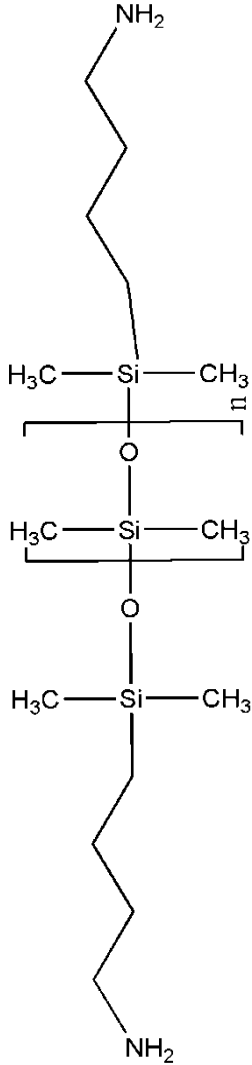
Yoğunluğu : 0.95 g/ml



3-glisidoksi propildimetoksümetilsilan
(DAES)

Mol Kütlesi : 220.34 g/mol

Yoğunluğu : 1.02 g/mL



bis (3-aminopropil) sonlu poli(dimetilsiloksan)

(PDMS)

$M_n = 2500$ g/mol

Yoğunluğu : 0.98 g/mL

Şekil 4.1. MAES, DAES ve PDMS' nin molekül yapıları

4.1.3. Hazırlanan yüzeylere biyolojik aktivite kazandırılmasında kullanılan kimyasal maddeler

Hazırlanan yüzeylerin antijen-antibadi etkileşim özelliklerinin belirlenebilmesi için Sigma firmasından alınan etiketsiz Protein A, 1-etil-3-(3-Dimetilamino-propil) karbodiimid (EDAC), flüoresan izotiyosiyanat etiketli ve etiketsiz immonoglobulin G (IgG) kullanılmıştır.

4.2. Yüzeylerin Temizlenmesi

Silikon yüzeyler ultrasonik banyoda 50 °C'da deiyonize su ile 15 dakika, daha sonra ultrasonik banyoda 50 °C'da etil alkol ile 15 dakika organik kirliliğin uzaklaştırılması için yıkanmıştır. Yıkanan yüzeyler hidroflorik asit çözeltisinde 20 saniye bekletilmiş ve hemen bu işlemten sonra 1:1:5 (v/v) (NH₄OH:H₂O₂:H₂O) bazik yıkama çözeltisi içerisinde 65 °C'da 30 dakika bekletilmiştir. Daha sonra, yüzeyler ultrasonik banyoda saf su ile tekrar yıkanmıştır. Bu işlemten sonra, yüzeyler 1:1:5 (v/v) (HCl:H₂O₂:H₂O) asidik yıkama çözeltisi içerisinde 65 °C'da 30 dakika bekletilmiştir. Son olarak yüzeyler saf su ile yıkanmış ve azot gazı ile kurutulmuştur.

4.3. Temizlenmiş Yüzeylere Organosilan Moleküllerinin Bağlanması

4.3.1. Kendiliğinden düzenlenen tek tabaka oluşumuna sürenin etkisi

MAES ve DAES'nin silikon disk yüzeyinde kendiliğinden düzenlenmesi işleminde ilk olarak sürenin etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, hidroksillenmiş silikon yüzeyler MAES ve DAES moleküllerinin toluen içerisinde hazırlanmış %1 lik çözeltileri çeşitli zaman aralıklarında (0-24 saat) oda sıcaklığında bekletilmiştir. Çözelti içerisinde alınan silikon diskler üzerinde kimyasal olarak bağlanmayan molekülleri uzaklaştırmak amacı ile yüzeyler 15 dakika boyunca ultrasonik banyoda metanol ile iki kez yıkanmıştır. Daha sonra yüzeyler diklorometan ve dietileter ile yıkanmış ve azot gazı ile kurutulmuştur.

4.3.2. Kendiliğinden düzenlenmeye organosilan derişiminin etkisi

Kendiliğinden düzenlenmeye derişim etkisinin incelenmesi amacı ile MAES ve DAES moleküllerinin toluende hazırlanmış, çeşitli derişimlerdeki (%2-%4) çözeltilerinde silikon diskler bir önceki basamakta belirlenen optimum süre içerisinde ve oda sıcaklığında bu çözeltiler içerisinde bekletilmiştir. Çözeltilerden alınan silikon diskler üzerinde fiziksel adsorpsiyonla tutunan moleküllerin uzaklaştırılması amacı ile yüzeyler 15 dakika boyunca ultrasonik banyoda metanol ile iki kez yıkanmıştır. Daha sonra diklorometan ve dietileter ile yıkandıktan sonra yüzeyler azot gazı ile kurutulmuştur.

4.4. Epoksiorganosilan Sonlu Yüzeyler Üzerine Polimer Tabakasının Oluşturulması

4.4.1. Polimerik tabakanın oluşumuna sürenin etkisi

Epoksiorganosilan molekülleri ile modifiye edilmiş silikon diskler üzerine PDMS'nin tek tabaka şeklinde düzenlenmesi için gerekli olan optimum sürenin belirlenmesi amacı ile epoksi sonlu yüzeyler PDMS' nin toluende hazırlanmış %1 lik çözeltisi içerisinde 50 °C' da çeşitli zaman aralıklarında (0-24 saat) bekletilmiştir. Çözelti içerisinde alınan yüzeyler üzerinde kimyasal olarak bağlanmamış moleküllerin uzaklaştırılması amacı ile yüzeyler ultrasonik banyoda toluen ve diklorometan ile 10 dakika boyunca yıkanmış ve azot gazı ile kurutulmuştur. Polimer zincirleri içerisine hapsolmuş çözücü moleküllerinin uzaklaştırılması amacı ile kurutulan yüzeyler vakum etüvde 120 °C' da 30 dakika boyunca bekletilmiştir.

4.4.2. Polimer tabakasının oluşumuna derişimin etkisi

PDMS' nin epoksi sonlu yüzeyler üzerine polimerik tek tabaka oluşumuna derişim etkisinin incelenmesi amacı ile PDMS' nin toluen içerisinde çeşitli derişimlerde (%0.5-%3) çözeltileri hazırlanmış ve epoksi sonlu silikon

yüzeyler, 50 °C' da ve bir önceki aşamada belirlenen optimum sürede bekletilmiştir. Çözeltilerden alınan silikon yüzeyler ultrasonik banyoda 10 dakika boyunca toluen ve diklorometan ile yıkanıp, azot kurutulmuştur. Kurutulan yüzeyler vakum etüvde 120 °C'da 30 dakika boyunca bekletilmiştir.

4.5. Amin Sonlu Polimer Tabakası Üzerine Protein Adsorpsiyonu

Polimer katkılı silikon yüzeyler üzerine protein adsorpsiyonu iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada polimer katkılı yüzeyler 0.1 mg /mL etiketsiz Protein A içeren çözelti içerisinde (1 mg Protein A + 10 mL pH = 7.5 fosfat tamponu + 0.1 mg EDAC) çeşitli zaman aralıklarında ve +4 °C'da bekletilerek her iki polimer katkılı yüzey üzerinde protein tek tabakasının oluşması için gerekli optimum süre elipsometrik kalınlıkla belirlenmiştir. Bu süre sonunda çözeltiden alınan yüzeyler fosfat tamponu ile birkaç kez yıkanmış ve azot gazı ile kurutulmuştur.

Hazırlanan protein sonlu yüzeylerde antijen-antibadi etkileşiminin incelenmesi amacı ile Protein A sonlu yüzeyler 1 mg/mL etiketli IgG içeren çözelti (1 mL etiketli IgG + 10mL pH=7.5 fosfat tamponu) içerisinde +4 °C' da 2 saat karanlıkta bekletilmiştir. Bu süre sonunda çözeltiden alınan yüzeyler fosfat tamponu ile birkaç kez yıkandıktan sonra azot gazı ile kurutulmuş ve yüzey desenleri Flüoresans Mikroskobu ile belirlenmiştir.

4.6. Yüzeylerin Kimyasal ve Biyokimyasal Karakterizasyonu

4.6.1. X-ışınları fotoelektron spektroskopisi

MAES, DAES, MAES-PDMS, DAES-PDMS bağlanmış Si (100) yüzeylerin kimyasal analizi KRATOS ES 300 marka XPS sistemi ile Mg K α uyarılması ($h\nu = 1245$ eV) kullanılarak 10^{-9} torr ultra yüksek vakumda yapılmıştır.

4.6.2. Fourier transform infrared (FT-IR) spektroskopisi

Hazırlanan yüzeylerin yapısal karakterizasyonu, Nicolet Nexus 6700 FT-IR spektrofotometresi kullanılarak incelenmiştir. Deneysel esnasında daha önceden belirtilmiş koşullarda hazırlanan yüzeylerin ilave işlem yapılmadan doğrudan FT-IR spektrumları alınmıştır. Örnekler 4 cm^{-1} ayırıcılıkta 32 kez tarama yaptırılarak $800\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ arasında spektrumları elde edilmiştir.

4.6.3. Elipsometre

Si(100) yüzeyine bağlanan organik moleküllerinin kalınlık artışları değme açısı 70° olacak şekilde değişken açılı DRE, EL X-02C marka spektroskopik Elipsometre ile belirlenmiştir. Sistemde ışık kaynağı olarak 532 nm laser ışık kaynağı kullanılmıştır.

4.6.4. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

Hazırlanan yüzeylerin yüzey morfolojileri Park System XE 70 marka STM-AFM sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler non-kontakt modda ve 108-132 kHz frekans aralığında iğne sensörler kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

4.6.5. Su değme açısı ölçümleri

Değme açısı ölçümleri flaş kamera aksesuarlı Krüss DSA-100 marka otomatik goniometre ile yapılmıştır. Hazırlanan silikon yüzeyler üzerine $5 \mu\text{L}$ hacminde triplet saf su damlaları çok dikkatli bir şekilde oluşturulmuş ve çok hızlı bir şekilde değme açıları belirlenmiştir. Her bir yüzeyde üç ayrı damlacık kullanılmış ve bu damlaların değme açılarının ortalaması alınarak hesaplamalar yapılmıştır.

4.6.6. Floresans mikroskobu

MAES-PDMS ve DAES-PDMS yüzeyler üzerine hazırlanan etiketli Protein A tabakaları ile Protein A tabakası üzerine hazırlanan etiketli IgG tek tabakalara ait yüzey desenleri Nikon Eclipse E600 marka floresan mikroskobu ile incelenmiştir. Sistemde ışık kaynağı olarak civa lamba kullanılmıştır. Ölçümler 100 büyütme ile FITC filtresi kullanılarak karanlıkta alınmıştır.

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

5.1. Epoksiorganosilan Molekülleri ile Yüzey Tasarımı

Epoksiorganosilan molekülleri ile hazırlanan kendiliğinden düzenlenen tekli ve çoklu tabakalar, epoksi halkasının karboksilik asit, amin, hidroksil gibi fonksiyonel gruplara karşı etkin olmasından dolayı DNA immobilizasyonu ve hibritleşmesinde, antijen-antibadi etkileşmesinde, enzim ve karbonhidrat gibi biyomoleküllerin bağlanmasında sıklıkla kullanılırlar. Epoksiorganosilan moleküllerinin sahip olduğu alkoksi grupları sayesinde silikon yüzeyine kolay ve tersinmez bir şekilde bağlanır. Bu bağlanmanın yüksek hassasiyette olması aynı zamanda yüzey tasarımlarının tekrarlanabilirliğinin de yüksek olmasını sağlamaktadır. Bu özelliklerinden dolayı epoksiorganosilan molekülleri yeni nesil DNA ve protein çip teknolojinde, gen ve doku mühendisliklerinde oldukça dikkat çekici bir yere sahiptir.

Epoksi sonlu kendiliğinden düzenlenen tek tabaka oluşturulmasında en çok kullanılan molekül 3-glisidoksipropiltrimetoksisilan (TAES) molekülüdür. TAES kullanılarak bir çok yüzey tasarımının yapılmasına rağmen, MAES ve DAES molekülleri kullanılarak yapılan yüzey tasarımı oldukça kısıtlıdır sayıdadır ve ayrıntılı yüzey karakterizasyonuna rastlanmamıştır. Bu nedenle bu çalışmada, MAES ve DAES molekülleri kullanılarak hazırlanacak yüzeylerin ayrıntılı yüzey karakterizasyonu yapılmıştır. Bunun yanı sıra literatürde protein immobilizasyonunda bir çok biyo-uyumlu polimerler kullanılmasına rağmen PDMS-Protein A-IgG üçlüsü kullanılarak hazırlanan biyolojik aktiviteye sahip yüzey tasarımı da bulunmamaktadır. Bu çalışma sonucu hazırlanacak olan yüzeyler literatüre katkıda bulunacak ve günümüzde bulunan protein çiplere alternatif olacak niteliktedir.

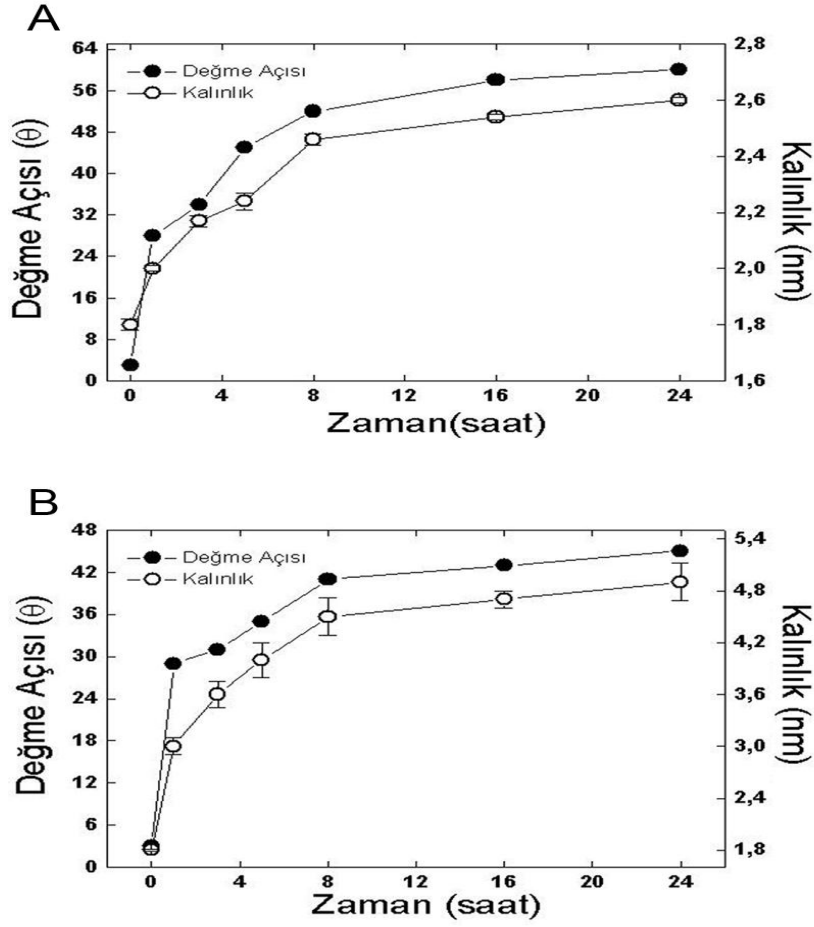
Organosilan molekülleri ile silikon yüzeyinde oluşturulan kendiliğinden düzenlenen tekli ve çoklu tabaka hazırlama koşulları elde edilecek tabaka özelliklerini doğrudan etkilemesi ve hazırlama koşullarının yeknesak

olmamasından dolayı bu çalışmada kendiliğinden düzenlenecek moleküllerin her biri için süre ve derişim etkisi incelenmiştir.

5.1.1. Epoksiorganosilan moleküllerinin düzenlenmesine zamanın etkisi

Organosilan moleküllerinin silikon yüzeyinde kendiliğinden düzenlenmesinde sürenin çok önemli bir etkisi vardır. Düzenlenme süresi organosilan molekülünün türüne bağlı olmakla birlikte düzenlenme süresinin çok kısa tutulması tamamlanmamış tabaka yapısını oluşturmakta iken çok uzun süre tutulması durumunda tek tabaka yerine çoklu tabakalar ya da çok fazla miktarda nanokümeleşmeye yol açarak film özelliklerinin tamamen değişmesine sebep olmaktadır. Bu nedenle çalışmanın ilk aşamasında epoksiorganosilan moleküllerinin silikon yüzeyinde düzenlenmesine sürenin etkisi incelenmiştir. MAES ve DAES moleküllerinin düzenlenmesinde sürenin etkisi Şekil 5.1.'de gösterildiği gibi su değme açısı ve elipsometrik kalınlık kullanılarak incelenmiştir.

Kendiliğinden düzenlenme işlemine başlamadan önce silikon yüzeylerin temizlenerek hidroksillenmesi gerekmektedir. Bu aktifleştirme işlemi ile silikon yüzeylerinin hidrofilik özelliği oldukça artmıştır. Temizlenmemiş silikon yüzeyin su değme açısı $73^{\circ} \pm 2$ olarak bulunmuştur. Silikon yüzeyin asidik ve bazik yıkamalardan sonra su değme açısı $3^{\circ} \pm 0.1$ olarak bulunmuştur. Görüldüğü gibi hidroksillenmiş yüzeyler oldukça hidrofilik özelliğe sahiptir. Bunun en önemli sebebi aktifleştirilen silikon yüzeyinde kirliliklerin kalmaması ve yüzeyde çok sayıda hidroksil grubunun oluşması şeklinde yorumlanabilir. Temizlenmemiş silikon yüzeyin su değme açısının büyük olması ise yüzeyde herhangi bir yıkama işlemi yapılmadan önce bulunan organik ya da inorganik kirliliklerden kaynaklanmaktadır. Literatürde hidroksillenmiş yüzeylerin açı değerleri farklılık göstermektedir. Ligler ve grubunun yaptıkları bir çalışmada



Şekil 5.1. Kendiliğinden düzenlenmeye sürenin etkisi, A : MAES için , B : DAES için

temiz silikon yüzeylerin su değme açılarını 0° olarak bulmuşlardır [88]. Yang ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada aktifleştirilmiş silikon yüzeylerin su değme açısını 5° olarak bulmuşlardır [89]. Wang ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada hidroksillenmiş silikon yüzeyin su değme açısını 20° olarak bulmuşlardır [90]. Genel olarak hidroksillenmiş silikon yüzeyin su değme açısının yüzeyin hidrofiliğinden dolayı $15-20^{\circ}$ den az olması gerekmektedir [91]. Silikon yüzeylerin üzerinde MAES ya da DAES bağlanmadan önceki kalınlıkları 1.8 nm olarak bulunmuştur. Elipsometrik ölçümler Si/SiO₂/organik tabaka/hava elipsometrik modeli kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Oluşturulan model içerisinde yüzey pürüzlülüğü dikkate alınmamıştır. Bu sebeple bu çalışma kapsamında elde edilen değerler kesin kalınlık değil etkin kalınlık

olarak düşünölmelidir. Bu doğrultuda silikon yüzeylerin yüksek kalınlık değerine sahip olması optik modelde yer almayan pürüzlölükten dolayı ya da organik kirliliklerden kaynaklanmış olabilir.

Aktifleştirilen silikon yüzeyler MAES ve DAES moleküllerinin %1 lik çözeltilerinde bekletildiğinde yüzeyin su değme açılarında ve kalınlıklarında önemli değişiklikler meydana gelmiştir. MAES molekülünün 1 saatlik süre sonunda silikon yüzeyinde düzenlenmesi sonucu 28° su değme açısına sahip, 0.2 nm kalınlığında epoksisilan molekülü bağlanmış silikon yüzey elde edilmiştir. İlk beş saat süre içinde su değme açılarında ve kalınlıklarda önemli değişiklikler meydana gelirken, sonraki zaman aralıklarında su değme açılarında ve kalınlık değişimlerinde fazla miktarda değişim meydana gelmemiştir. 16 saatlik süre sonunda su değme açısı 58° , yüzey kalınlığı ise 0.74 nm dir. 24 saatlik süre sonunda su değme açısı 60° iken yüzey kalınlığı 0.80 nm olarak bulunmuştur.

DAES molekülünde ise durum MAES molekülüne göre oldukça farklıdır. Düzenlenmenin ilk aşamalarında yüzey kalınlıklarında ve su değme açısında önemli değişiklikler meydana gelmiştir. İlk 8 saatlik süre sonunda su değme açıları $29-41^{\circ}$ arasında değişirken, yüzey kalınlıkları 1.2-2.7 nm aralığında değişmektedir. Daha sonraki zaman aralıklarında su değme açıları $41-45^{\circ}$ arasında değişirken, yüzey kalınlıkları 2.7-3.1 nm aralığında değişmektedir.

Gerek MAES gerekse DAES molekülleri 3-glisidoksipropiltrimetoksisilan (TAES) molekülüne oldukça benzerdir. Aralarındaki tek fark alkoksi grupların sayısıdır. TAES molekülü ile yapılan teorik çalışmalarında, TAES molekülünün teorik uzunluğu 0.98 nm olarak hesaplanmıştır [92]. Bu moleküler uzunluk dikkate alındığında MAES ve DAES moleküllerinin silikon yüzeyinde kendiliğinden düzenlenen tek tabakaların oluşması durumunda elde edilecek monomoleküler kaplı yüzey kalınlığı yaklaşık olarak 0.98 nm olmalıdır. Bu durumda MAES molekülü 24 saat süre sonunda 0.80 nm kalınlığında 60° su değme açısında monomoleküler tabakalar oluşturduğu söylenebilir. DAES

molekülünün ise tüm zaman aralıklarında tekli tabaka oluşturacak şekilde değil çoklu tabaka oluşturacak şekilde düzenlendiği açıkça görülmektedir. Sonuç olarak MAES molekülünün silikon yüzeyinde monomoleküler tabaka oluşturması için 24 saat yeterli iken DAES için optimum sürenin belirlenmesi ilave analizleri gerektirmektedir.

Literatürde silikon yüzeyinde TAES molekülü kullanılarak kendiliğinden düzenlenen tek tabaka oluşturmasına ait çok sayıda çalışma bulunurken, MAES ve DAES molekülleri için oldukça sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır.

Rubinstein ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada silikon yüzey, TAES molekülünün %1 lik çözeltisinde 5 dakika bekletilmesi sonucu 1.2 nm kalınlığında, 61° su değme açısında monomoleküler tabaka oluşturmuşlardır [93]. Chen ve arkadaşları ise %1 lik TAES molekülünün 12 saat sonunda 0.9 nm kalınlığında, 57° su değme açısına sahip kendiliğinden düzenlemiş tek tabakaları elde etmişlerdir [94]. Tsukruk ve arkadaşları %1 lik TAES çözeltisi ile 24 saat sonunda 0.85 nm kalınlığında, 52° su değme açısına sahip monomoleküler tabaka elde etmişlerdir [39].

Linford ve arkadaşları MAES molekülünü kullanarak gaz fazında silikon yüzeyine kendiliğinden düzenlenen tek tabakalarını oluşturmuşlardır. Hazırlanan monomoleküler tabakanın kalınlığını 0.70 nm, su değme açısını 63° olarak bulmuşlardır [95]. Schact ve arkadaşları %1 lik MAES çözeltisi kullanarak TiO_2 yüzeyine kendiliğinden düzenlenen tek tabakalar oluşturmuşlardır. Elde edilen MAES monomoleküler tabakasını XPS ve su değme açısı ölçümü ile karakterize etmişlerdir. Hazırlanan monomoleküler tabakanın su değme açısını 67° olarak bulmuşlardır [96]. MAES molekülü için çalışmamızda bulunan su değme açıları ve kalınlık değerleri literatürle uyum içerisindedir. Grubumuzca yapılan bir çalışmada silikon yüzeyine %1 lik DAES molekülü kullanılarak gerçekleştirilen kendiliğinden düzenlenme

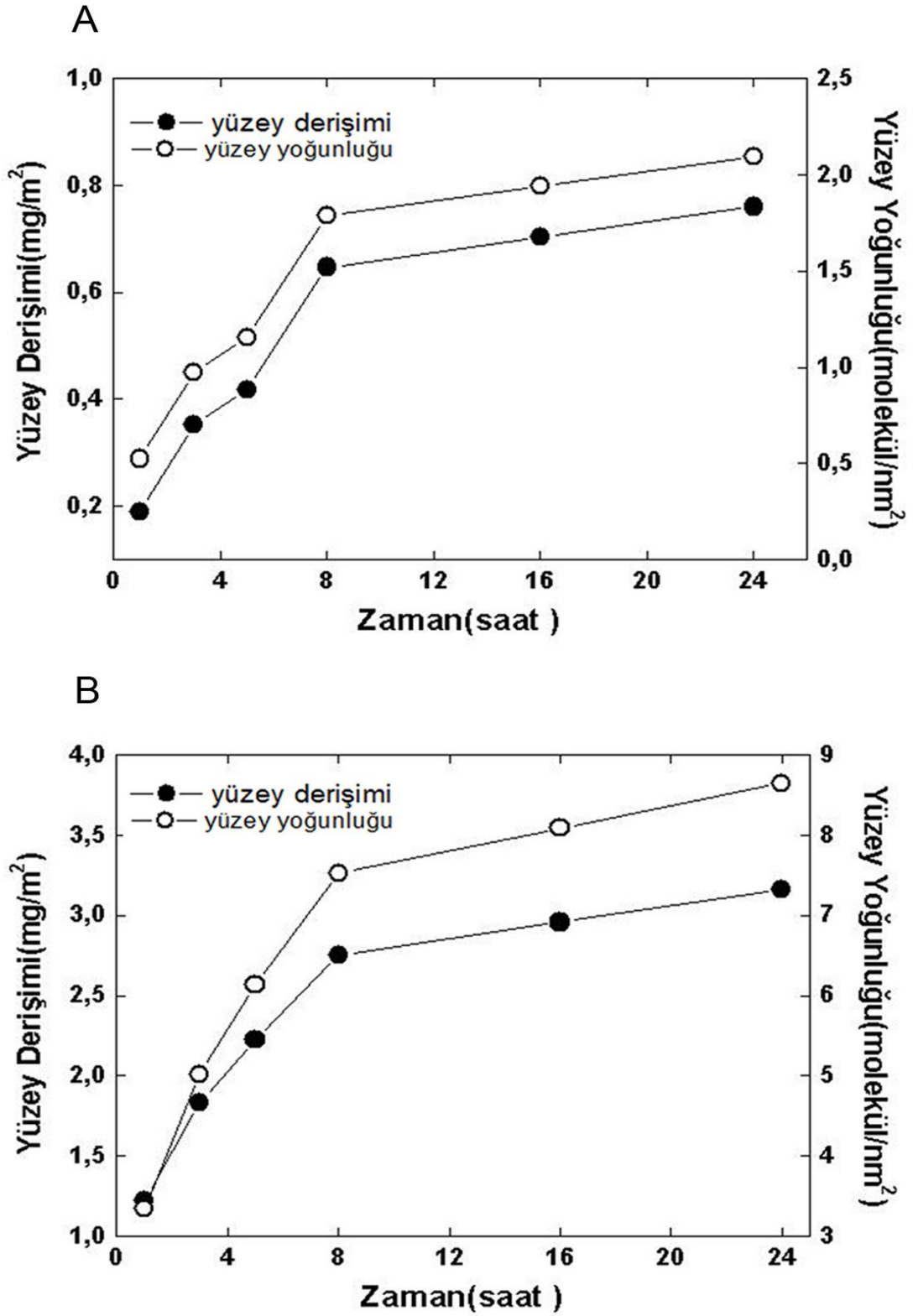
sonucunda 3.055 nm kalınlığında 42° su değme açısına sahip tabakalar elde edilmiştir [97].

DAES ve MAES moleküllerinin kendiliğinden düzenlenme davranışını anlayabilmek için ilave analizler gerekmektedir. Bu doğrultuda yukarıda belirtilen tüm zaman aralıklarında yüzeyin morfolojilerindeki değişim de önemli bilgiler sağlamaktadır. Bunun yanı sıra elipsometrik kalınlıklardan yararlanılarak silikon yüzeyine adsorbe olan molekül derişimleri ve yüzey yoğunluklarının hesaplanması ile AFM analizleri ile birleştirilerek optimum süre hakkında kesin bilgiler elde edilecektir.

5.1.2. Yüzey kantitatif analizi ve yüzey morfolojisi

Elipsometrik kalınlıklar kullanılarak yüzeye adsorbe olmuş moleküller hakkında kantitatif bilgiler elde edilebilir. Eş. 3.2,3.3 ve 3.4 kullanılarak yüzeye adsorbe olmuş molekül derişimi ve yoğunluğu hakkında ve adsorbe olan moleküller arası uzaklıklar hakkında bilgiler elde edilebilir.

Şekil 5.2' de 0-24 saatleri arasında MAES ve DAES moleküllerine ait yüzey derişiminin ve yoğunluğunun zamanla değişim grafiği gösterilmektedir. Her iki epoksisilan molekülünün zamanla hem yüzey derişimi hem de yüzey yoğunluğu artmaktadır. Yüzey yoğunluğu aynı zamanda yüzeyde var olan epoksi gruplarının sayısı olarak da düşünülebilir. Her bir zaman aralığında DAES molekülü MAES molekülüne göre birim alan başına daha fazla miktarda bağlandığını göstermektedir. Bunun en önemli sebebi DAES molekülünün MAES molekülüne göre daha fazla metoksi grubuna sahip olmasından olabilir. Yüzeyle etkileşecek alkoksi grup sayısının artmasıyla organosilan moleküllerinin yüzey üzerinde daha fazla miktarda adsorbe olabileceği rapor edilmiştir [98].



Şekil 5.2. Yüzey derişimi ve yoğunluğunun zamanla değişimi. A: MAES ; B : DAES

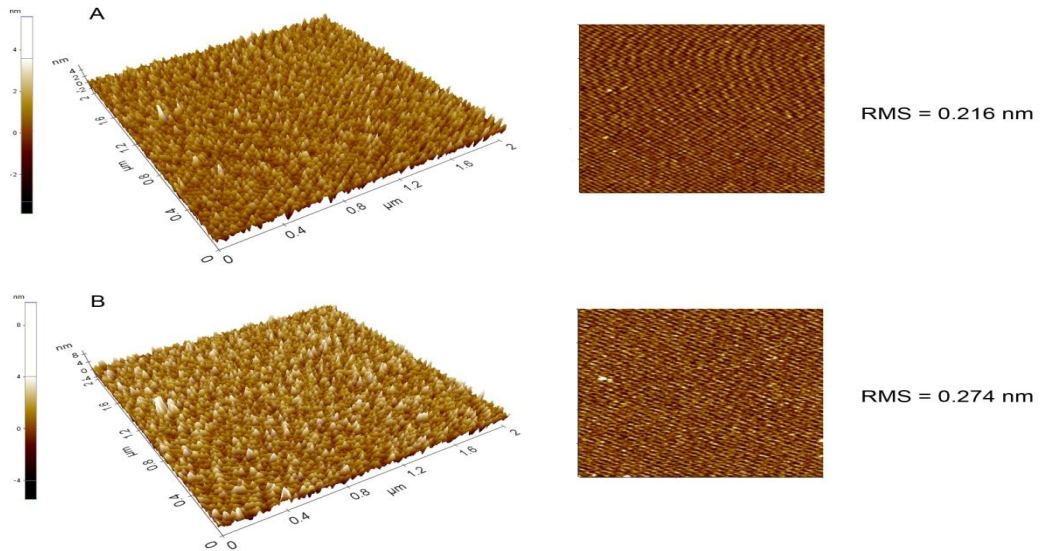
Lanneau ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada silikon atomu etrafındaki sterik etkinin azaltılması sonucu alkildiklorosilan molekülleri ile oluşturulan tek tabakaların alkiltri-klorosilan molekülü ile oluşturulan tek tabaka özelliklerinin birbirine benzediğini göstermişlerdir [99]. Literatürde uzun zincirli trialkoksi/klorosilan molekülleri ile yapılan çalışmalarda homojen, sıkı istiflenmiş, kristalin yapıda silikon yüzeyinde kendiliğinden düzenlenen tekli tabakaların oluşması sonucunda silikon yüzey üzerinde 4.5-5.0 molekül/nm² yoğunluğa sahip moleküler tabakalar elde edilmiştir [100,101]. Genzer ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada mono-, bi-, tri-, metoksi gruplarına sahip aminosilan molekülleri ile yaptıkları çalışmada bimetoksisilan molekülünün çoklu tabaka şeklinde oluştuğunu ve trimetoksisilan molekülüne göre yüzeyde daha fazla miktarda amin grubunu oluşturduğunu göstermişlerdir. Monoalkoksi molekülünün ise silikon yüzeyinde diğer moleküllere oranla çok daha az amin grubuna sahip tek tabaka oluşturduğunu göstermişlerdir [102].

Kendiliğinden düzenlenme davranışı en iyi derece anlaşılmiş olan TAES molekülü göz önüne alındığında, tek tabaka oluştuğunda maksimum yüzey derişimi yaklaşık 1.7 mg/m² ve yüzey yoğunluğu 4.7 molekül/nm² dir [103]. MAES molekülü göz önüne alındığında 24 saat süre sonunda 0.760 mg /nm² yüzey derişimi, 2.09 molekül/nm² yüzey yoğunluğuna sahiptir. Görüldüğü gibi MAES molekülü TAES molekülüne göre yaklaşık olarak %44 oranında daha az yüzey yoğunluğuna sahiptir. Bunun en önemli sebebi MAES molekülünde yüzeyle etkileşecek tek metoksi grubuna sahip olmasından olabilir. Silikon atomları etrafında iki metil grubunun bulunması yüzey üzerinde sterik etkiye neden olmuş ve böylece yüzey adsorpsiyonun azalmasına yol açmıştır. DAES molekülü ise 24 saatlik sürenin ardından 3.16 mg/m² yüzey derişiminde 8.64 molekül/nm² yüzey yoğunluğuna sahiptir. Yüzey derişimi ve yoğunluğundan da anlaşılacağı üzere DAES 24 saatlik zaman diliminde tek tabaka halinde değil çoklu tabaka oluşturacak şekilde kendiliğinden düzenlenmiştir.

Her bir zaman aralığında elde edilen yüzey morfolojileri optimum süre tayininde oldukça yararlı bilgiler verebilir. Yüzeğe bağlanmış moleküllerin yüzey üzerindeki dağılımı ve belirli bir tarama alanındaki moleküllerin kaplanma yoğunluğu hakkında bilgiler AFM kullanılarak da elde edilebilir.

Her bir zaman aralığında hazırlanan filmlerin AFM kullanılarak elde edilen 3-boyutlu ve 2-boyutlu yüzey morfolojileri Şekil 5.3.–Şekil 5.7.' da gösterilmiştir.

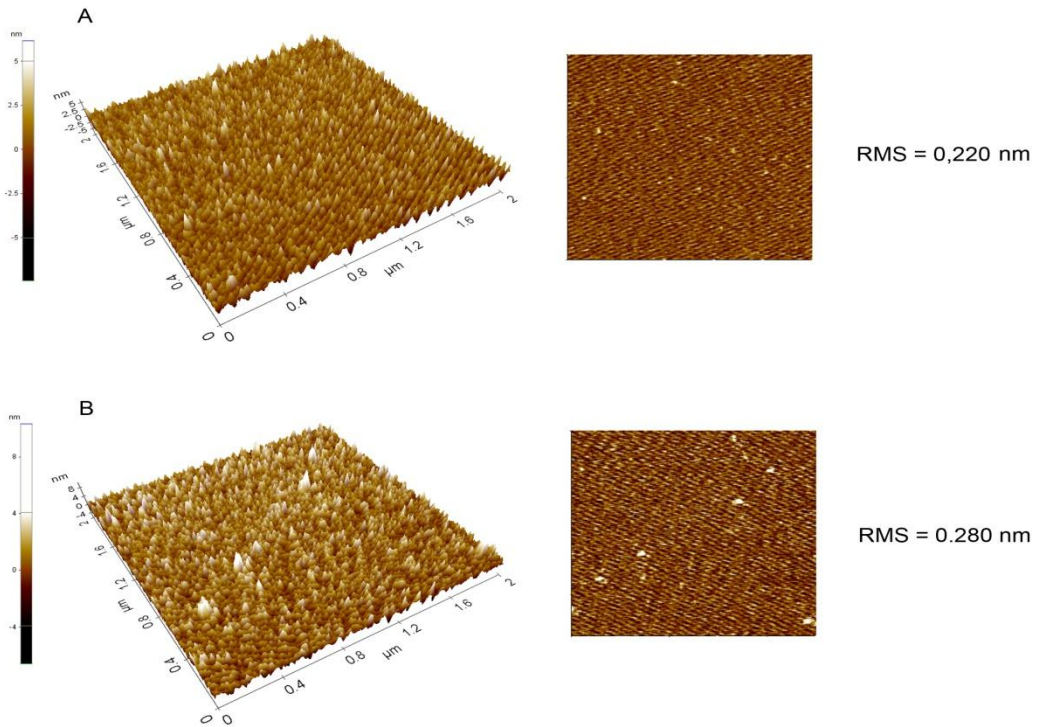
Düzenlenmenin ilk anlarında MAES molekülünün silikon yüzeyine adsorpsiyonu oldukça az miktardadır ve adsorbe olan moleküller birbirlerinden izole durumdadır. Bu aşamada adsorbe olmuş moleküller arası uzaklık $D=1.56$ nm, yüzeye adsorbe olmuş MAES molekül derişimi 0.19 mg/m^2 ve yüzey yoğunluğu 0.524 $\text{molekül}/\text{nm}^2$ dir. Temizlenerek aktifleştirilmiş silikon yüzeyinde 4-5 $\text{molekül}/\text{nm}^2$ hidroksil grubu bulunur [104]. Düzenlenmenin bu aşamasında yüzey hidroksillerinin sadece % 10 luk kısmı reaksiyona girmekte ve böylece yüzey adsorpsiyonu oldukça düşmektedir.



Şekil 5.3. 3 saatlik süre sonunda A : MAES ; B : DAES moleküllerine ait üç boyutlu ve iki boyutlu yüzey morfolojileri

DAES' da ise durum farklıdır. Düzenlenmenin bu aşamasında 1.224 mg/m^2 yüzey derişimine, $3.345 \text{ molekül/nm}^2$ yüzey yoğunluğuna sahiptir. Yüzey hidroksillerinin yaklaşık %65 oranı reaksiyona girmiştir. Yüzey morfolojisinden de anlaşıldığı gibi yüzey üzerinde nano-kümeleşme de meydana gelmektedir. Bunun sonucunda yüzey pürüzlülüğünün bir ölçüsü olan RMS değeri MAES molekülüne oranla daha fazladır.

5 saatlik zaman sonrasında, bir önceki zaman dilimine oranla MAES ve DAES moleküllerinin yüzey derişimi ve yüzey yoğunluğu artmıştır. MAES yüzey yoğunluğu $1.15 \text{ molekül/nm}^2$ dir. Yüzey hidroksillerinin yaklaşık %23 reaksiyona girmiştir.

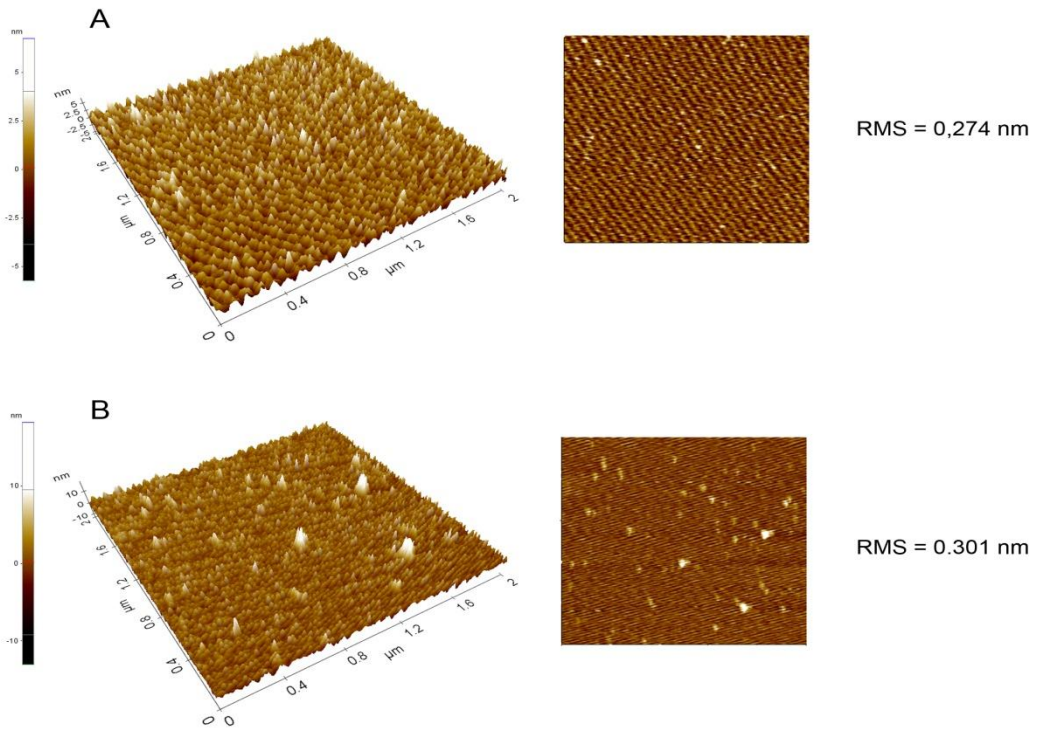


Şekil 5.4 5 saatlik süre sonunda A : MAES ; B : DAES moleküllerine ait üç boyutlu ve iki boyutlu yüzey morfolojileri

Bu zaman aralığında moleküller arası uzaklıkta bir önceki duruma azalmıştır (D = 1.05 nm). DAES molekülünde ise bir önceki zaman dilimine oranla

meydana gelen kümeleşme gittikçe artmış ve yüzey yoğunluğu $6.13 \text{ molekül/nm}^2$ değerine ulaşmıştır. Bu aşamada elde edilen elipsometrik kalınlık 2.2 nm dir. Yüzey morfolojisinden de anlaşılacağı gibi DAES tek tabaka şeklinde değil çoklu tabaka şeklinde düzenlenmiştir. Çoklu tabaka şeklinde düzenlenen moleküller arasındaki uzaklık 0.456 nm dir. DAES molekülünde homojen olmayan bu dağılım RMS değerinin MAES molekülüne göre daha fazla çıkmasına neden olmuştur.

Düzenlenme süresi 8 saat olduğunda her iki epoksisilan molekülünün yüzey derişimi ve yüzey yoğunluğu artmaktadır. MAES molekülü için bir önceki duruma göre reaksiyona girmemiş yüzey hidroksil grupları mevcuttur.



Şekil 5.5. 8 saatlik süre sonunda A : MAES ; B : DAES moleküllerine ait üç boyutlu ve iki boyutlu yüzey morfolojileri

Bu aşamada MAES molekülünün yüzey yoğunluğu $1.78 \text{ molekül/nm}^2$ dir ve tepkimeye giren hidroksil grup sayısı yaklaşık olarak %35 dir diğer bir deyişle yüzeyin büyük bir kısmı silikondan oluşmaktadır. Bu durum yüzey

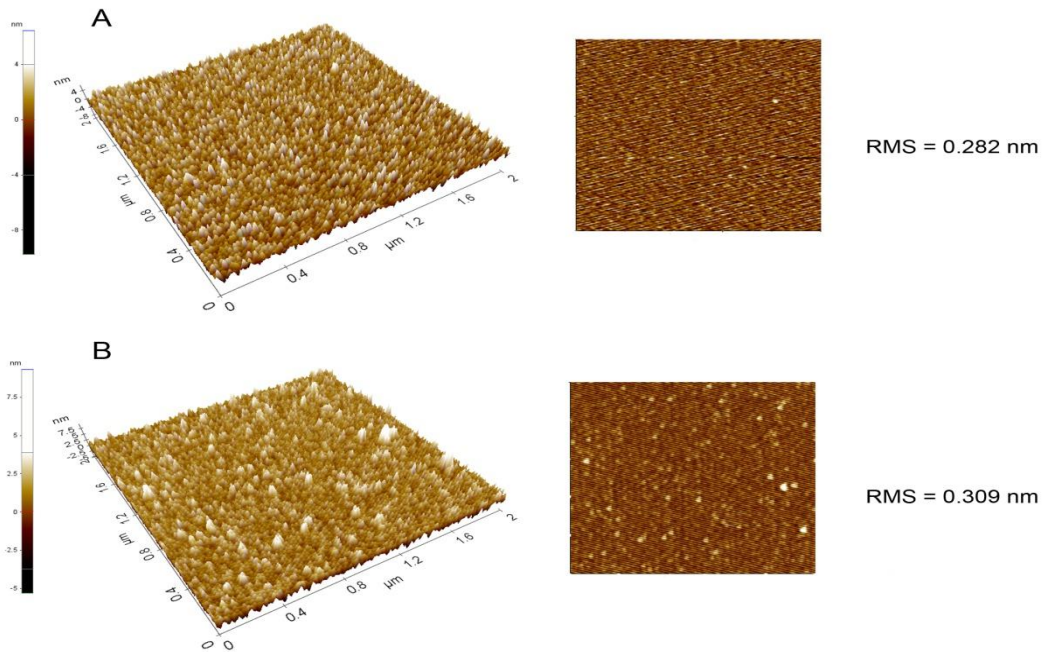
morfolojisinden açıkça görülmektedir. Tepkimeye giren hidroksil grup sayısının artmasıyla birlikte moleküller arası uzaklıkta bir önceki duruma göre düşmüştür ($D = 0.85$ nm). DAES molekülünün ise artan süre ile birlikte yüzey morfolojisinden de anlaşılacağı gibi nano-küme sayısında artış meydana gelmiştir. Yüzey yoğunluğunun artması ile birlikte DAES molekülleri arasında etkileşim artmış ve kümeleşme sayısında artış meydana gelmiş ve bunun sonucunda RMS değerinde artmıştır.

Düzenlenme süresi 16 saate ulaştığında MAES molekülünün yüzey morfolojisinden de anlaşılacağı gibi yüzeyde silikon oranında düşme, adsorbe olan molekül oranında artış meydana gelmiştir ancak bu artış bir önceki zaman dilimine göre nispeten daha azdır. Yüzeyde reaksiyona giren hidroksil grup sayısı bir önceki duruma göre yaklaşık olarak sadece %3 lük bir artış göstermiştir. Bu durum kendiliğinden düzenlenme sürecinin artık sonlanmaya yakın olduğunun göstergesidir. DAES molekülünde ise yüzey derişimi ve yoğunluğu bir önceki duruma göre oldukça değişmiştir. Yüzey derişimi 2.95 mg/m² iken yüzey yoğunluğu 8.08 molekül/nm² dir. Bu derişim ve yoğunluk TAES molekülünün tek tabaka oluşturduğu durumdaki yüzey derişimi ve yoğunluğundan oldukça farklıdır [103]. Bu durum DAES molekülünün yüzey üzerinde ve/veya çözelti içerisinde oligomerleşmesi sonucu meydana gelmiş olmasından kaynaklanabilir. Zira bu aşamadaki yüzeyin elipsometrik kalınlığı 2.9 nm olarak belirlenmiştir. Bu kalınlık değeri yüzey üzerinde tek tabaka değil yaklaşık olarak üçlü tabakaların meydana geldiğinin göstergesidir. Artan kümeleşme sonucu RMS değerinde artışa sebep olmuştur.

Düzenlenme süresi 24 saate ulaştığında MAES molekülünün yüzey morfolojisinden de anlaşılacağı gibi yüzey derişiminde bir önceki duruma göre hemen hemen aynı oranda artış meydana gelmiştir. Bu aşamadaki yüzey yoğunluğu 2.9 molekül/nm² dir ve yüzeye giren hidroksil grup sayısı bir önceki aşamaya göre %3 lük bir artış göstererek %41 değerine ulaşmıştır. Yüzey morfolojisinden de anlaşılacağı gibi 2.0×2.0 μm^2 lik yüzey alanı

içerisinde hemen hemen yüzeyin yarısı silikondan yarısı da yüzeye adsorbe olmuş MAES moleküllerinden oluşmaktadır. DAES molekülü için ise yüzey morfolojisi dikkate alındığında meydana gelen adacıklar (nano-kümeler) sayısında artış meydana gelmiş ve nispeten daha homojen dağılmıştır.

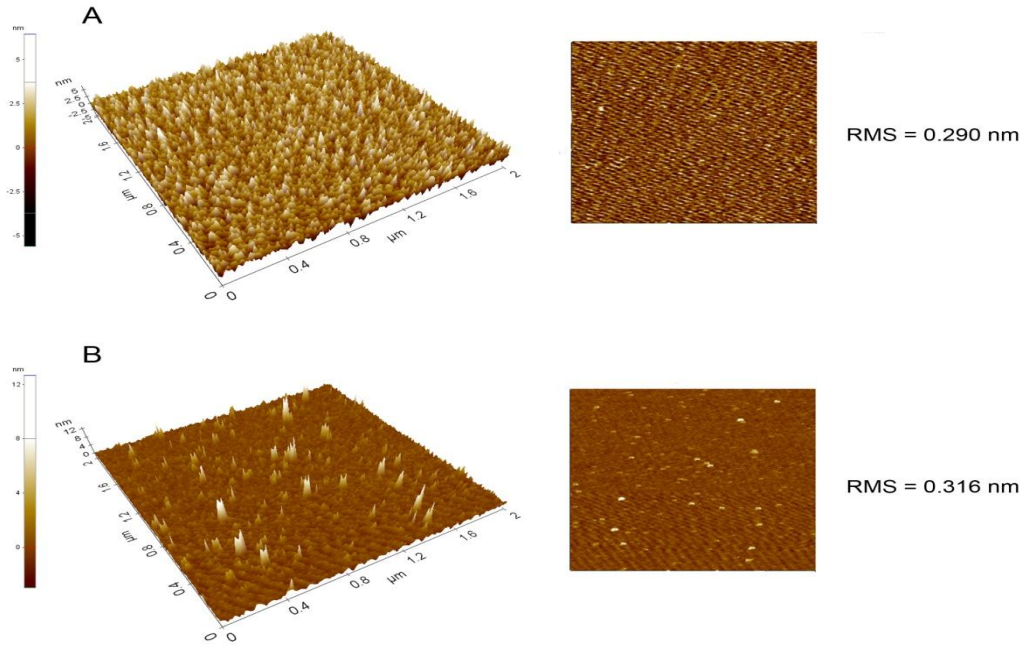
Buraya kadar elde edilen tüm veriler göz önüne alındığında MAES monomoleküler şekilde silikon yüzeyinde kendiliğinden düzenlenirken, DAES çoklu tabakalar şeklinde düzenlenmektedir.



Şekil 5.6. 16 saatlik süre sonunda A : MAES ; B : DAES moleküllerine ait üç boyutlu ve iki boyutlu yüzey morfolojileri

MAES moleküllerinden oluşan tekli tabaka 24 saat içerisinde gerçekleşirken, DAES moleküllerinden oluşmuş homojen çoklu tabakalar 16 saat içerisinde meydana gelmektedir. MAES molekülünün tekli tabaka oluşturmasının sebebi yapısında tek metoksi grubu içermesinden kaynaklanmaktadır. DAES' nin çoklu tabaka oluşturması ise yüzeyde dikey olarak oligomerleşmesi ve/veya çözeltide oligomerleşen moleküllerin yüzeye bağlanmasından

kaynaklanabilir. Literatürde bifonksiyonel organosilan moleküllerinin yüzeyde dikey ya da çözelti içerisinde oligorleşmesi ile ilgili çalışmalar mevcuttur [105-107]. Çizelge 5.1.'de MAES 24 saat ve DAES moleküllerinin 16 saat sonrasında silikon yüzeyinde oluşturdukları tabaka özellikleri özetlenmiştir.



Şekil 5.7. 24 saatlik süre sonunda A : MAES ; B : DAES moleküllerine ait üç boyutlu ve iki boyutlu yüzey morfolojileri

Çizelge 5.1. MAES ve DAES moleküllerinin silikon yüzeyinde oluşturdukları tabaka özellikleri

	Kalınlık (nm)	Değme Açısı (derece)	Yüzey Derişimi (mg/m ²)	Yüzey Yoğunluğu (molekül/nm ²)	RMS (nm)
MAES	0.8	60	0.76	2.96	0.290
DAES	2.9	43	2.95	8.08	0.309

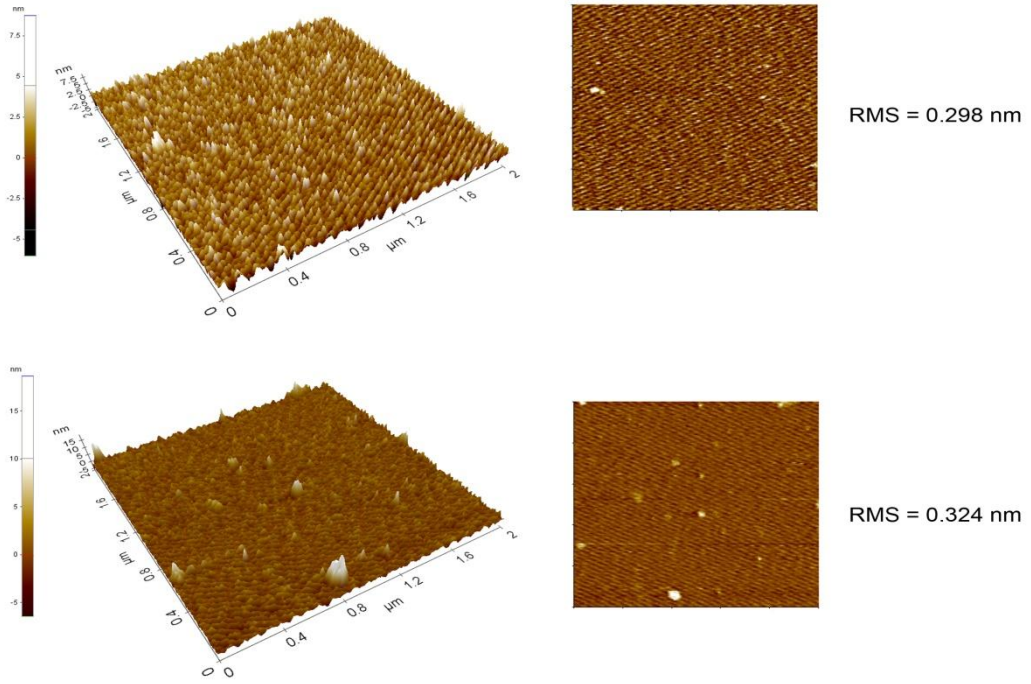
Tsukruk ve arkadaşlarının hacimce %1 oranındaki TAES ile ilgili yaptıkları bir çalışmada tamamlanmış tek tabaka yapısı elde edildiğinde RMS değeri 0.22 nm bulmuşlardır [108]. Cheng ve arkadaşlarının hacimce %1 lik TAES ile yaptıkları bir çalışmada ise RMS değeri 0.36 nm bulunmuştur [94]. Simon ve arkadaşlarının %2 lik TAES ile yaptıkları bir çalışmada RMS değerini 0.3 nm olarak bulmuşlardır [109]. Görüldüğü gibi aynı molekülün silikon disk üzerine kendiliğinden düzenlenmesi sonucu elde edilen yüzeylerin pürüzlülük değerlerinde farklılıklar mevcuttur. Bu durum kendiliğinden düzenlenme sürecinin doğal bir sonucudur.

5.1.3. Kendiliğinden düzenlenmeye MAES ve DAES'nin derişim etkisi

Kendiliğinden düzenlenen tek tabakaların oluşumunda derişim düzenlenme sürecini doğrudan etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Derişimin optimum miktarda olmaması durumunda yüzeyde ve /veya çözelti içerisinde oligomerleşme meydana gelerek tek tabakalar yerine yüzey üzerinde yığılaşmalar meydana gelir ki oluşacak film özelliklerinde önemli ölçüde değişiklikler olur. Organosilan molekülünü hidrolize etmek için reaksiyona girecek su molekülü sayısı ile çözeltide bulunan organosilan moleküllerinin sayısına oranı, organosilan molekül derişiminin az olması ile birlikte yüzey üzerinde reaksiyona girmemiş fazla su moleküllerinin bulunması sonucu çözelti içerisinde oligomerleşmeye sebep olduğu gösterilmiştir [108]. Bunun yanı sıra çözelti içerisinde optimum derişimden fazla miktarda organosilan molekülünün bulunması yüzey üzerinde yığılaşmaya sebep olmaktadır [110].

MAES ve DAES moleküllerinin kendiliğinden düzenlenmeye olan etkisi hacimce %2, %3, %4 toluen içerisindeki çözeltileri kullanılarak yukarıda elde edilen optimum sürede ve oda sıcaklığında silikon yüzeylerin bu çözeltiler içerisinde bekletilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Elipsometri , su değme açıları ve AFM analizleri bir önceki bölümde anlatıldığı gibi gerçekleştirilmiştir. AFM

analizi sonucu elde edilen 3-boyutlu ve 2 boyutlu yüzey morfolojileri Şekil 5.8-şekil 5.10' da gösterilmektedir.



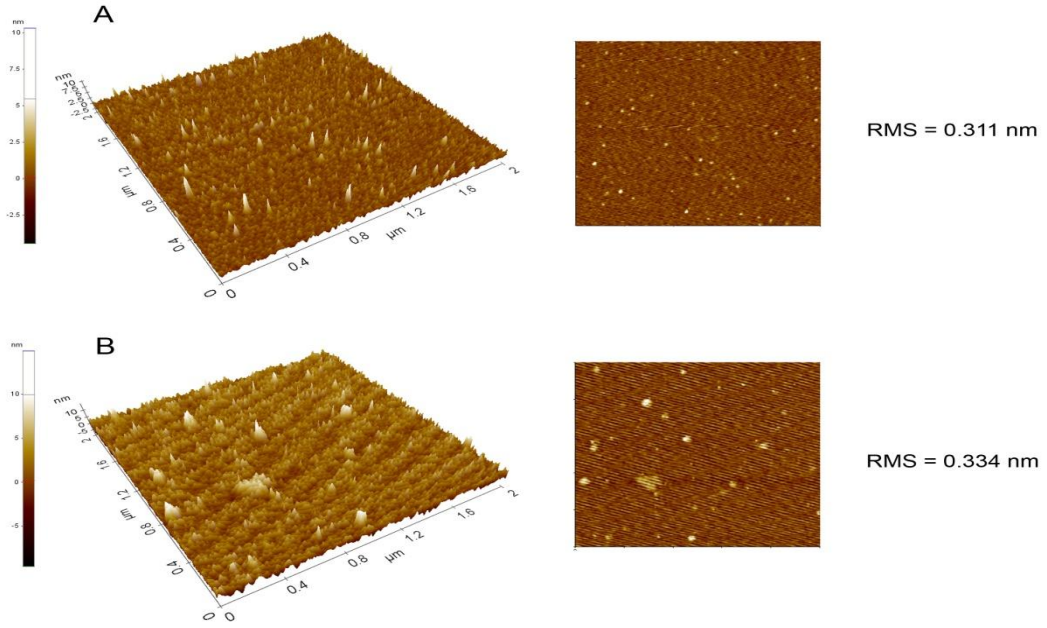
Şekil 5.8. %2 lik çözelti derişiminin kullanılması sonucu elde edilen yüzeylerin üç boyutlu ve iki boyutlu yüzey morfolojileri, A : MAES; B : DAES

Çözelti derişiminin %2 olması durumunda elipsometrik kalınlık ve su değme açılarında değışiklikler meydana gelmiştir. MAES molekülünün bu derişim sonucu elde edilen elipsometrik kalınlık 1.4 nm, su değme açısı 67° dir. DAES molekülünün ise elipsometrik kalınlığı 3.4 nm, su değme açısı ise 52° olarak belirlenmiştir. Her iki silan molekülü için çözelti derişiminin %1 olması durumunda elde edilen elipsometrik kalınlıklarında ve su değme açılarında artış meydana gelmiştir. Bu artışın sebebi her iki silan molekülünün oligomerleşmesi sonucu meydana gelmiş olabilir. MAES ve DAES moleküllerinin yüzey morfolojileri göz önüne alındığında her iki silan molekülünün de yüzeyde toplanmalara sebep olduğu açıkça görülmektedir.

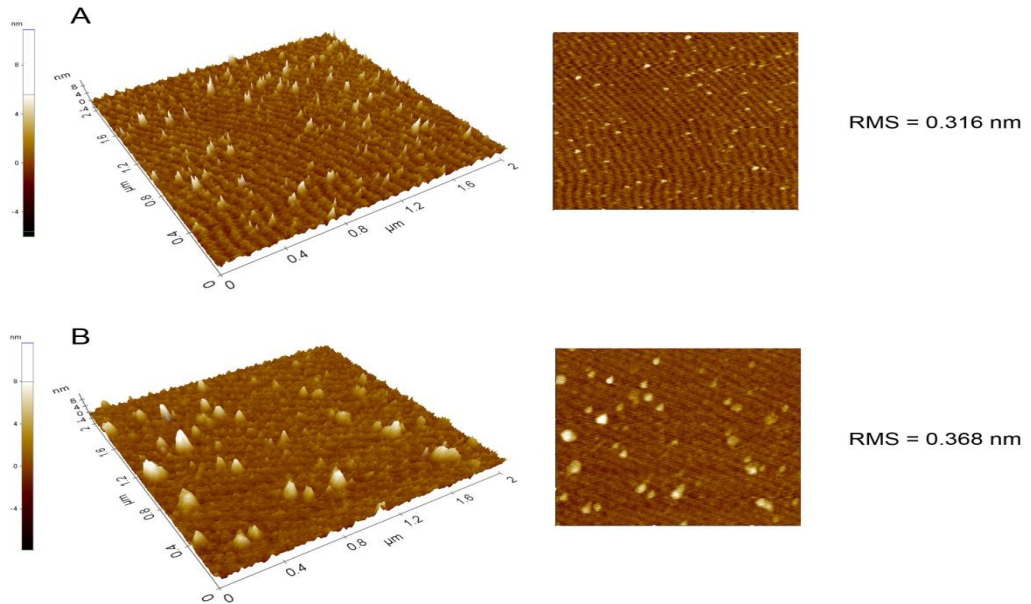
Bu toplanmaların sebebi MAES molekülünün yüzeyde ve/veya çözelti içerisinde dikey oligomerleşmesinden kaynaklanmış olabilir. DAES molekülünün ise hem dikey hem de yatay olarak oligomerleşmesinden kaynaklanmış olabilir. Bu oligomerleşmeler sebebiyle yüzey pürüzlülüğünde artışa sebep olmuştur.

Çözelti derişiminin %3 olması durumunda oligomerleşme sonucu yüzey meydana gelen toplanmalarda artış meydana gelmiştir. Bu artışın sebebi birbiriyle etkileşen moleküllerin birim hacim başına olan molekül sayısında artışla açıklanabilir. Yüzey morfolojileri göz önüne alındığında MAES molekülünün yüzey morfolojisinin fırça görünümünde olması dikey olarak oligomerleştiğinin göstergesidir. DAES ait yüzey morfolojisi dikkate alındığında oligomerleşen birimlerin yüzeyde daha fazla toplanmalara yol açtığı açıkça görülmektedir. Bu yüzden yüzey pürüzlülüğünde artış meydana gelmiştir. Bu aşamada MAES için elde edilen elipsometrik kalınlık 1.9 nm iken su değme açısı 72° olarak belirlenmiştir. DAES molekülü için ise elipsometrik kalınlık 4.1 nm iken su değme açısı 56° olarak belirlenmiştir. Su değme açılarındaki ve pürüzlülük değerindeki artışlar oluşan film yapısının düzensizleştiğinin göstergesidir.

Çözelti derişiminin %4 olması durumunda ise yüzey morfolojilerinde de görüleceği gibi yüzey üzerinde yığılmalarda artmıştır. Bu artış DAES molekülünde daha da belirgindir. Artan derişimle birlikte MAES ve DAES moleküllerinin oligomerleşme derecesi de artmıştır. MAES molekülünün oligomerleşme derecesi (yüzey kalınlığı/molekül uzunluğu) 3 iken DAES molekülünde ise 5 olarak bulunmuştur. Bu artışlar yüzey pürüzlülüğünde artışa neden olmuş ve bunun sonucunda yüzeyin daha da hiprofobik olmasına yol açmıştır. MAES için su değme açısı 74° iken DAES için ise 61° olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.9. %3 lük çözelti derişiminin kullanılması sonucu elde edilen yüzeylerin üç boyutlu ve iki boyutlu yüzey morfolojileri, A : MAES; B : DAES



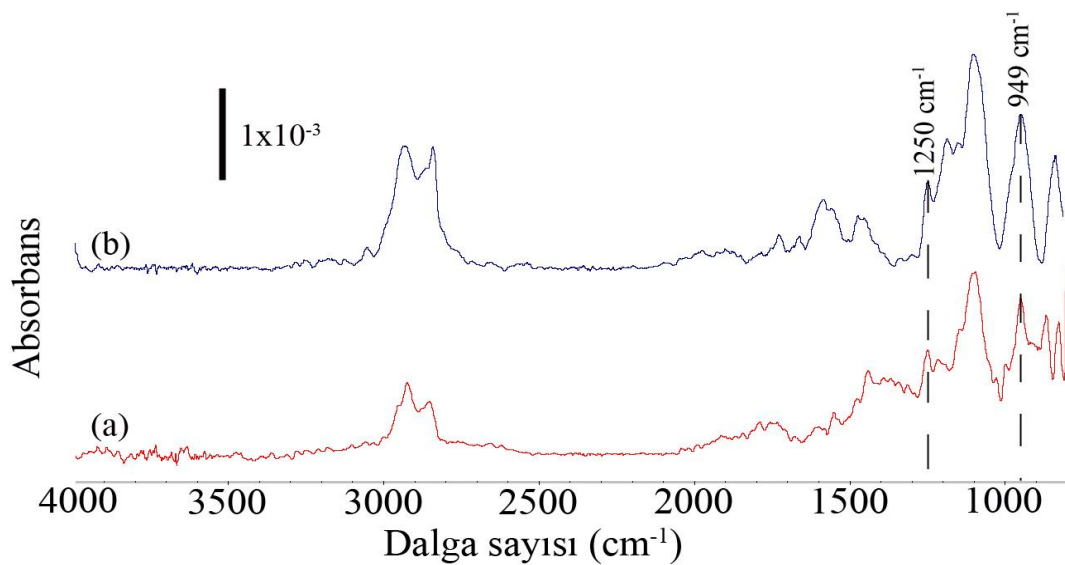
Şekil 5.10. %4 lük çözelti derişiminin kullanılması sonucu elde edilen yüzeylerin üç boyutlu ve iki boyutlu yüzey morfolojileri, A : MAES; B : DAES

Kendiliğinden düzenlenmeye sürenin, derişimin, yüzey derişimi ve bağlanma yoğunlukları ve bütün aşamaların yüzey morfolojileri dikkate alındığında MAES için optimum derişim hacimce %1 ve optimum süre 24 saat olarak belirlenmiştir. DAES için ise optimum derişim %1 ve optimum süre 16 saat olarak belirlenmiştir. Bir sonraki aşamalarda epoksi sonlu yüzeylerin hazırlanmasında belirlenen optimum koşullarda hazırlanmıştır.

5.1.4. Yüzeyin spektroskopik karakterizasyonu (FTIR)

FTIR tekniği katı yüzeyler üzerine hazırlanan tekil ve çoklu tabakaların karakterizasyonunda önemli bir tekniklerden biridir. Şekil 5.11' de DAES ve MAES moleküllerinin silikon yüzeyinde belirlenen optimum sürelerde kendiliğinden düzenlenmesi sonucu elde edilen FTIR spektrumları gösterilmiştir.

Her iki spekturumda da 1250 cm^{-1} de epoksi halkasına ait simetrik gerilme titreşimi ve yaklaşık 950 cm^{-1} de asimetrik halka gerilimine ait bantlar bulunmaktadır.



Şekil 5.11 (a) MAES molekülünün , (b) DAES molekülünün FTIR spektrumları

Yaklaşık olarak 1100 cm^{-1} de Si-O-C ve C-O-C bağlarının asimetric gerilmelerine ait bantları görülmektedir. 2850 cm^{-1} civarında ve 2950 cm^{-1} de $-\text{CH}_2$ alifatik gruplarına ait simetric ve asimetric gerilmelerine ait bantlar görülmektedir. Elde edilen bantların absorpsiyon şiddetlerine bakıldığında her bir bant için DAES molekülü daha fazla absorpsiyon şiddetine sahiptir. Buradan da anlaşılacağı gibi DAES molekülü MAES molekülüne göre silikon yüzeyinde daha fazla adsorbe olmuştur.

Kurth ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada TAES molekülü için epoksi halkasının simetric ve asimetric halka gerilmelerini 1260 cm^{-1} ve 910 cm^{-1} de belirlemişlerdir. Aynı çalışmada 1100 cm^{-1} de Si-O-C ve C-O-C bağlarına ait titreşim bantlarını belirlemişlerdir [111]. FTIR sonuçları MAES ve DAES moleküllerinin Si(100) yüzeylerine kovalent olarak bağlandığına bir kanıttır.

5.2. Kendiliğinden Düzenlenen Tekli ve Çoklu Tabakalar Üzerine Polimer Tabakasının Hazırlanması

Katı bir yüzey üzerine belirli bir fonksiyonel gruba sahip polimer tabakaların hazırlanması yüzeyin ıslanabilirliği, yüzey enerjisi, biyouyumluluk gibi özellikleri kontrol edebilmenin en etkin yollarından birisidir. Katı yüzeyler üzerine polimer tabakaların hazırlanmasında “yüzeye aşılama” ve “yüzeyden aşılama” yöntemleri sıklıkla kullanılır. Yüzeyden aşılama yönteminde, başlatıcının yüzeyde kendiliğinden düzenlenen tek tabakalar oluşturacak şekilde kovalent bağlandıktan sonra çözelti içerisinde bulunan monomerin yüzeyde polimerizasyonu ilkesine dayanır [112]. Yüzeye aşılama yönteminde ise katı yüzeyin çeşitli fonksiyonel gruba sahip moleküllerle kendiliğinden düzenlenmesi gerçekleştirildikten sonra yüzeydeki fonksiyonel gruba uygun bir fonksiyonel grupla sonlandırılmış polimerlerin uygun bir çözücü içerisinde yüzeydeki fonksiyonel grupla polimer zincir sonundaki fonksiyonel grubu arasında gerçekleşen kimyasal reaksiyon sonucu yüzeyde polimer tabakası oluşturulur [113]. Her iki yöntemle de belirli bir yüzey yoğunluğuna sahip polimerik fırçalar (polimer zincirinin yüzeyde gergin bir şekilde

konumlanması) elde edilmektedir. Yüzeğe aşılama yönteminin yüzeğden aşılama yöntemine göre daha basit ve kullanılışı olması sebebiyle protein veya DNA çip tasarımında polimerik tabaka hazırlamada sıklıkla kullanılmaktadır.

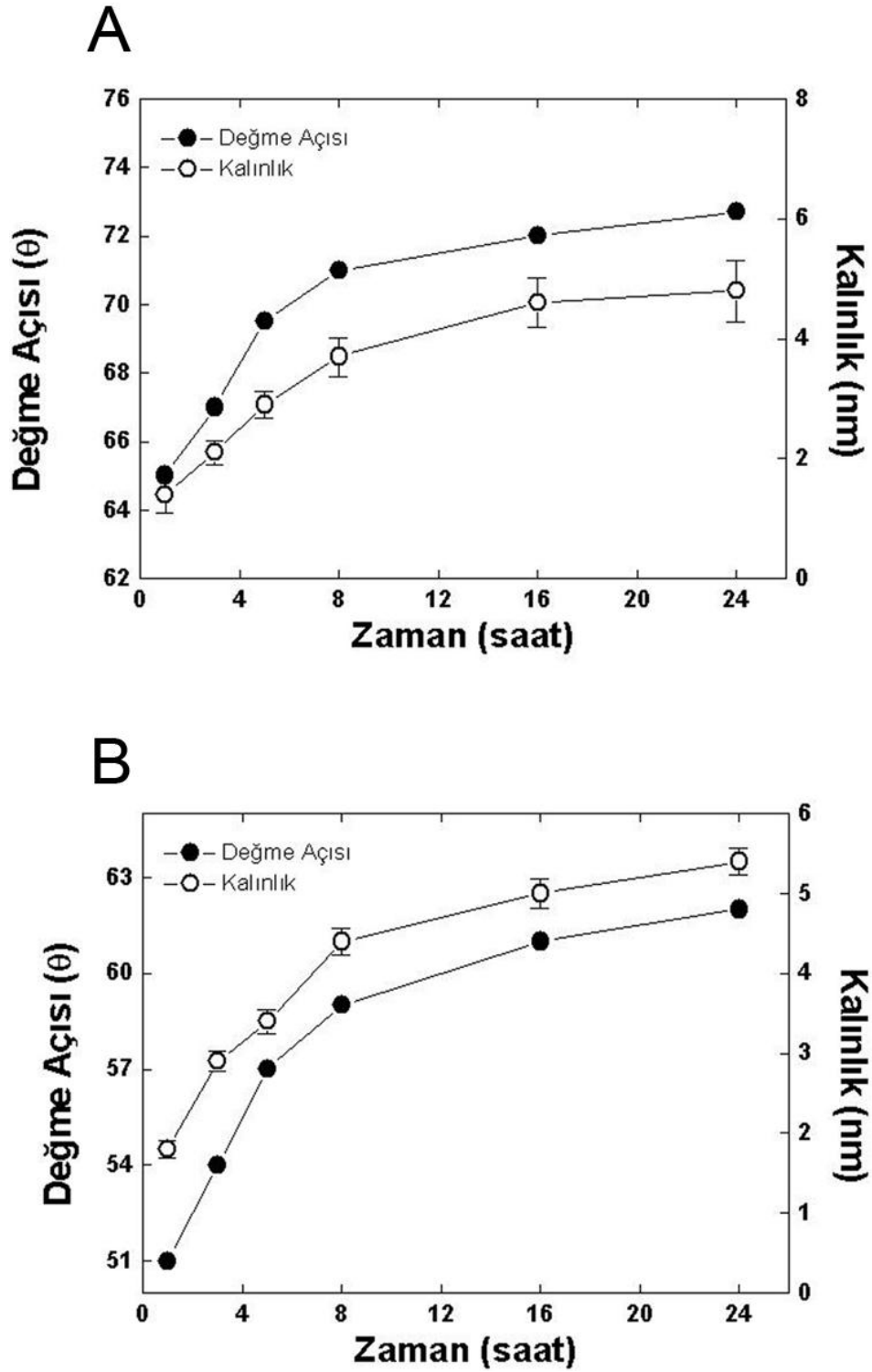
Bu çalışmada polimerik tabaka elde etmek için yüzeğe aşılama yöntemi kullanılmış ve makromolekül olarak PDMS kullanılmıştır. MAES ve DAES moleküllerinde olduğu gibi PDMS'nin epoksi sonlu yüzeğler üzerinde tek tabaka şeklinde polimerik tabaka elde etmek için gerekli olan optimum süre ve derişim belirlenmiştir.

5.2.1. Polimer tabakaların oluşumunda sürenin etkisi

Epoksi grubuyla sonlanmış silikon yüzeğler üzerine PDMS adsorpsiyonunda sürenin etkisi zamanla su değme açısı ve kalınlık ölçümlerinin değışimi belirlenerek incelenmiştir. Su değme açısı ve elipsometrik ölçümler MAES ve DAES da anlatıldığı gibi yapılmıştır. Şekil 5.12.' de su değme açısının ve elipsometrik kalınlıklarının adsorpsiyon süresiyle değışimi gösterilmektedir.

PDMS'nin epoksisonlu yüzeğler üzerine adsorpsiyonu ile birlikte epoksi sonlu yüzeğlerin su değme açılarında ve elipsometrik kalınlıklarında değışim meydana gelmiştir. Düzenlenmenin ilk aşamalarında MAES sonlu yüzeğın su değme açısı 60° den 65° ye yükselmiş ve zamanın artmasıyla birlikte yavaşça artarak 24 saat sonunda 73° lik su değme açısına sahip polimerik tabakalar elde edilmiştir. Polimer tabakasının elipsometrik kalınlığı düzenlenmenin ilk saatlerinde 1.4 nm iken düzenlenmenin son aşamasında 4.8 nm kalınlığına sahiptir.

DAES ile modifiye edilmiş silikon yüzeğinin değme açısı 45° iken PDMS'nin düzenlenmesinin ilk bir saati sonrasında bu değer 51° olmuş ve düzenlenme süresinin artmasıyla yavaşça artarak 67° su değme açısına sahip polimerik tabaka elde edilmiştir. Elipsometrik kalınlık ise ilk saatte 1.8 nm iken 24 saat



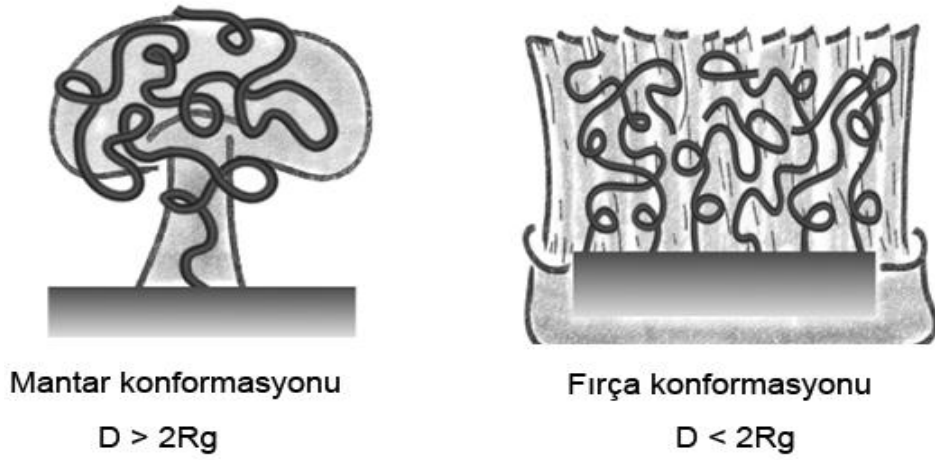
Şekil 5.12 PDMS nin epoksi sonlu yüzeyler üzerine adsorpsiyonuna süresinin etkisi, A: MAES yüzeyi üzerine, B: DAES yüzeyi üzerine

Sonunda 5.4 nm dir. Elipsometrik kalınlıkların zamanla değişimi incelendiğinde her iki yüzey içinde 16 saatlik düzenlenmenin ardından elipsometrik kalınlıklarda önemli bir değişiklik olmadığını göstermektedir. Bu nedenle polimerik tek tabakalar elde etmek için epoksi sonlu yüzeylerin minimum 16 saat PDMS içeren çözeltide bekletilmesi gerekmektedir.

Silikon yüzeyi üzerine amin sonlu basit organik moleküllerin kullanılması sonucu su değme açılarının 22-68⁰ arasında değişebileceği rapor edilmiştir [114]. Lee ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada amin sonlu çeşitli polimerleri TAES modifiye edilmiş yüzey üzerine aşılama sonucu su değme açılarının 46⁰-71⁰ arasında değiştiğini bulmuşlardır [115]. Yapılan diğer bir çalışmada DAES modifiye edilmiş silikon yüzeyi üzerine bis(2-aminopropyl eter) poli(propilen glikol) makromolekülü yüzeye aşılansmış ve su değme açısını 64⁰ olarak bulmuşlardır [97]. PDMS' nin her iki yüzeye aşılansması sonucu 16 ve 24 saatler sonunda elde edilen su değme açıları literatürle uyum içerisindedir. Elipsometrik kalınlıklar ise polimerin türü ve polimerizasyon derecesi değişmesinden ve iyi bir çözücüde bulunan makromolekülün yüzeye aşılansmadan önceki kalınlıkları teorik olarak belirlenemediğinden literatürle kıyaslama yapılamamıştır.

5.2.2. Yüzey kantitatif analizi ve yüzey morfolojileri

Yüzeyin kantitatif tayini MAES ve DAES moleküllerinde olduğu gibi Eşitlik 3.2 3.3 ve 3.4 kullanılmasıyla yapılmıştır. Bu bilgiler sayesinde yüzeye adsorbe olmuş polimer zincirlerinin yüzey derişimi ve yüzey yoğunluğu (bağlanma yoğunluğu) hakkında bilgiler elde edilebilir. Bunun yanı sıra yüzeye adsorbe olmuş makromoleküller arası uzaklık (D) ve makromolekülün jirasyon yarıçapı, R_g , karşılaştırılarak adsorbe olmuş makromoleküllerin konformasyonu belirlenebilir. Eğer $D < 2R_g$ ise adsorbe olan makromolekül fırça konformasyonunda, $D > 2R_g$ ise adsorbe olan makromoleküller mantar konformasyonundadır [116]. Şekil 5.13' de fırça ve mantar konformasyonları şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 5.13. Mantar ve fırça konformasyonlarının şematik gösterimi

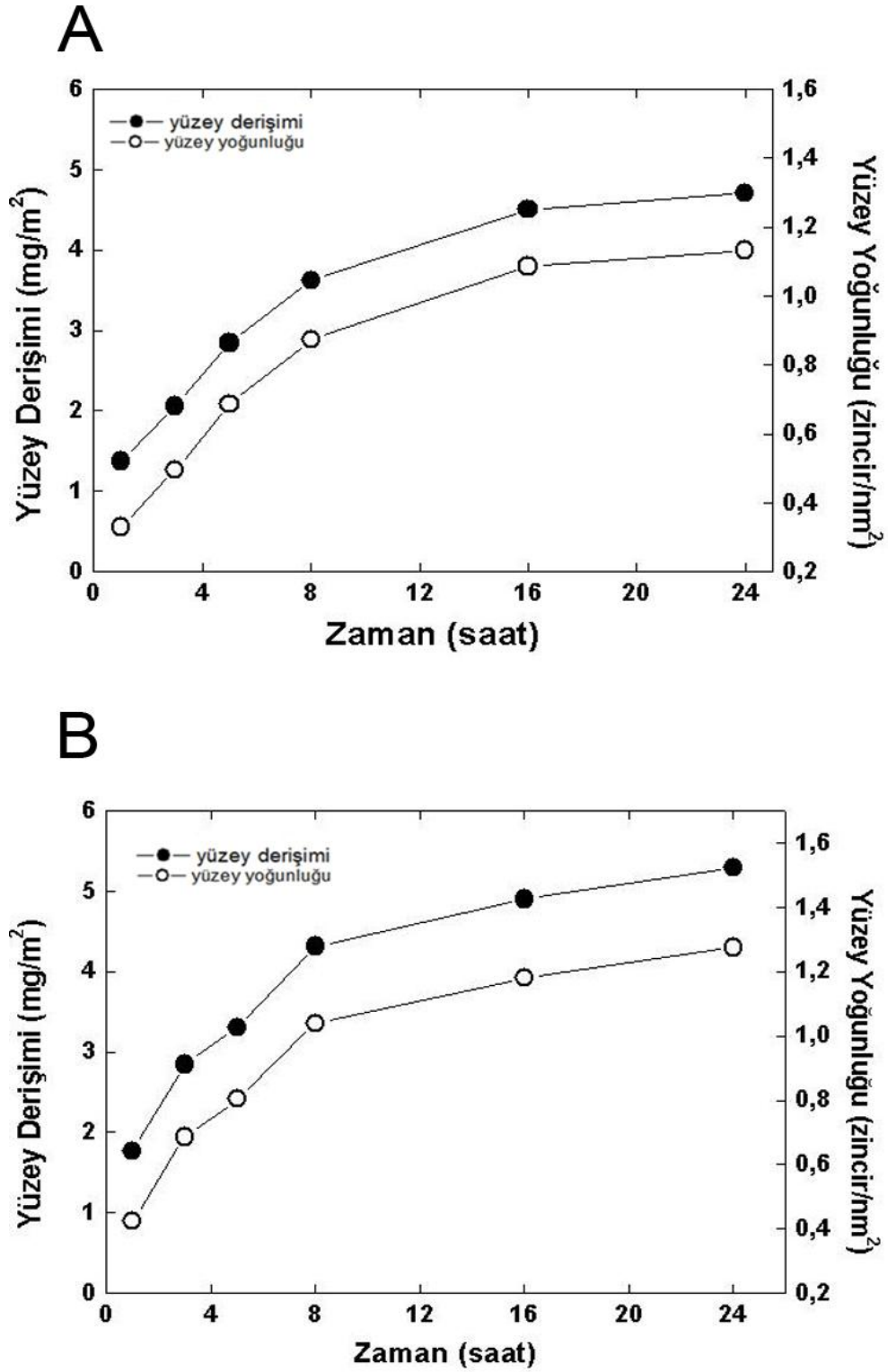
Jirasyon yarıçapı, “a” istatistiksel segment uzunluğu , “N” polimerizasyon derecesi olmak üzere aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır [116] :

$$R_g = a (N / 6)^{1/2} \quad (\text{Eşitlik 5.1.})$$

PDMS’ nin istatistiksel segment uzunluğu 0.5 nm dir [117]. Bu çalışmada kullanılan PDMS’ nin polimerizasyon derecesi 34 olmak üzere Eş.5.1. kullanıldığında $R_g = 1.19$ nm olarak bulunur.

Şekil 5.14. PDMS’nin her iki epoksi sonlu yüzey üzerindeki yüzey derişiminin ve yoğunluğunun zamanla değişimi gösterilmiştir.

PDMS’nin her iki epoksi sonlu yüzey üzerinde artan zamanla birlikte yüzey derişiminde ve yüzey yoğunluğunda artış meydana gelmektedir. MAES sonlu yüzey üzerinde PDMS’ nin yüzey derişimi 1.37- 4.70 mg/m² aralığında değişirken, yüzey yoğunluğu 0.33-1.13 zincir/nm² aralığında değişmektedir. DAES sonlu yüzey üzerinde ise PDMS’nin yüzey derişimi 1.76-5.29 mg/nm² aralığında değişirken, yüzey yoğunluğu 0.425 -1.27 zincir/nm² aralığında değişmektedir.

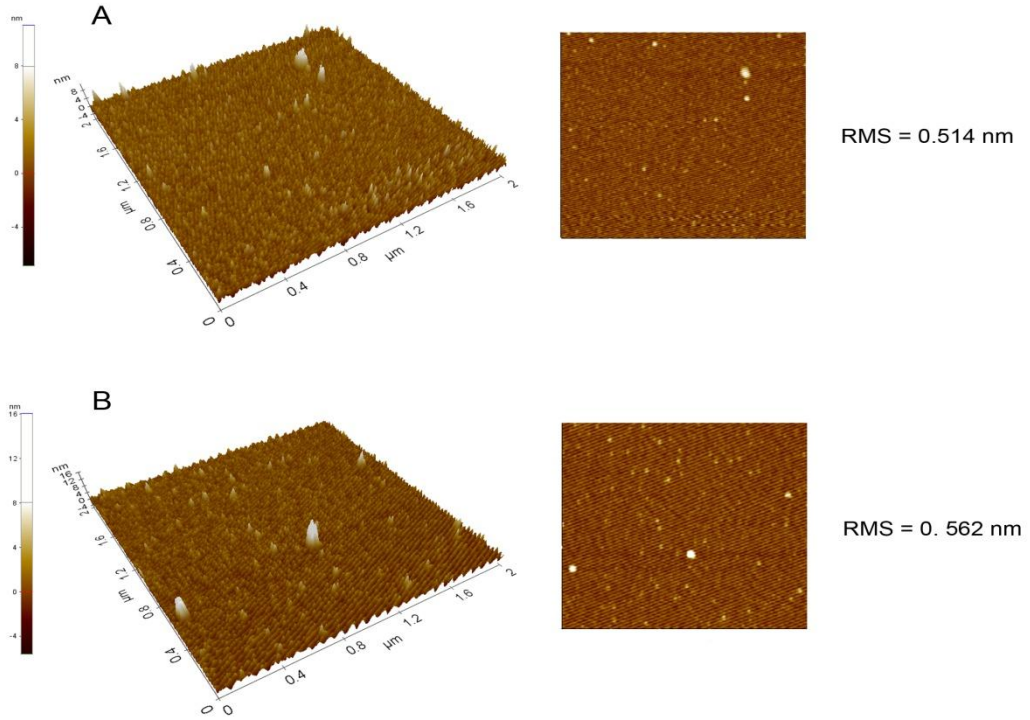


Şekil 5.14. PDMS'nin her iki epoksisilan yüzeyi üzerindeki yüzey derişiminin ve yüzey yoğunluğunun zamanla değişimi, A : MAES ile modifiye edilmiş yüzey, B: DAES ile modifiye edilmiş yüzey

Görüldüğü gibi PDMS, DAES ile modifiye edilmiş silikon yüzeyine her bir aşamada daha fazla miktarda bağlanmaktadır. Bu durum DAES molekülünün MAES molekülüne göre silikon yüzeyine daha fazla bağlanmasının bir sonucudur. Literatürde yüzeye aşılama yöntemi ile 1-10 mg/nm² aralığında yüzey derişimine sahip polimerik tabakaların hazırlanabileceği rapor edilmiştir [118]. Makromolekülün yüzey yoğunluğu ise polimerin mol kütesine (polimerizasyon derecesi), polimer-çözücü etkileşimine, polimerin öz kütesine, istatistiksel segment uzunluğu gibi bir çok parametreye bağlıdır [119]. Bu nedenle yüzey derişiminde olduğu gibi yüzey yoğunluğunun belirli bir aralık değeri kesin olarak verilemez.

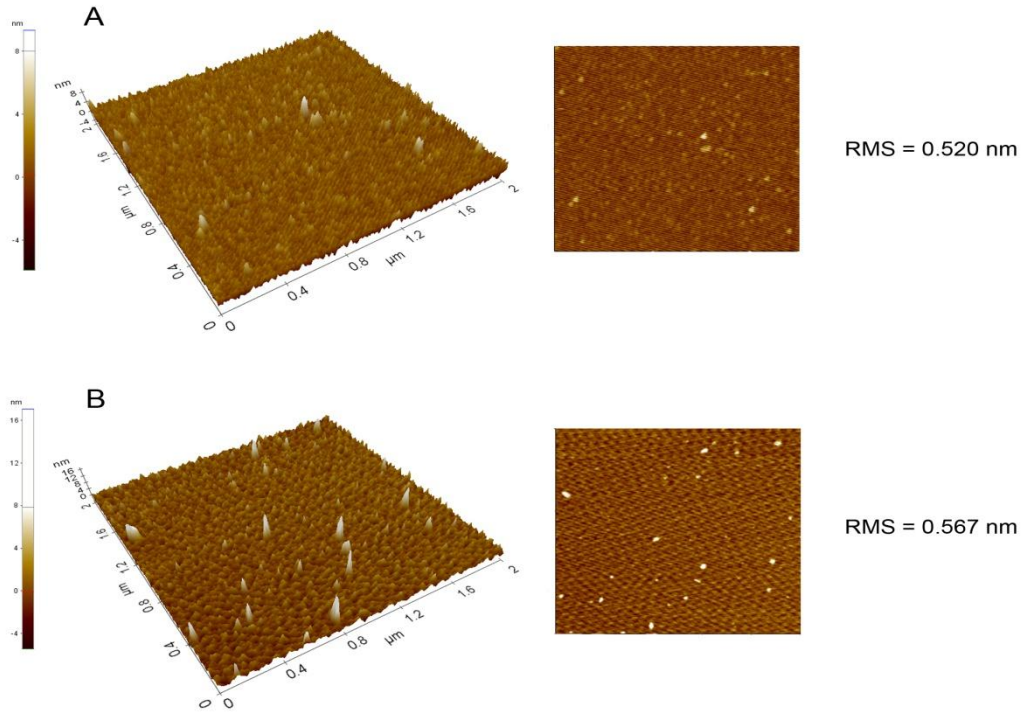
Her bir zaman aralığında yüzeyin morfolojileri incelenerek adsorbe olmuş makromolekülün yüzey üzerindeki dağılımı hakkında bilgiler elde edilebilir. Her bir zaman aralığına ait üç boyutlu ve iki boyutlu yüzey morfolojileri Şekil 5.15-Şekil 5.20' de gösterilmiştir.

Düzenlenmenin ilk saatinde PDMS her iki yüzey üzerine de yüzey morfolojilerinden de görüldüğü gibi oldukça az adsorbe olmuştur. Bu aşamadaki PDMS'nin yüzey derişimi MAES yüzeyi üzerindeki derişimi 1.372 mg/nm² iken DAES yüzeyi üzerinde 1.764 mg/nm² dir. Yüzey yoğunluğu ise MAES yüzeyi üzerinde 0.330 zincir/nm² iken DAES yüzeyi üzerinde 0.425 zincir/nm² dir. Adsorbe olmuş makromoleküller arası uzaklık MAES yüzeyi üzerinde 1.964 nm iken DAES yüzeyi üzerinde ise 1.731 nm dir. Her iki yüzey için $D < 2R_g$ olduğundan makromoleküller yüzey morfolojisinde görüldüğü gibi fırça konformasyonundadır. DAES molekülüne daha fazla miktarda polimer bağlanması sonucu RMS değeri MAES yüzeyine göre daha fazladır.



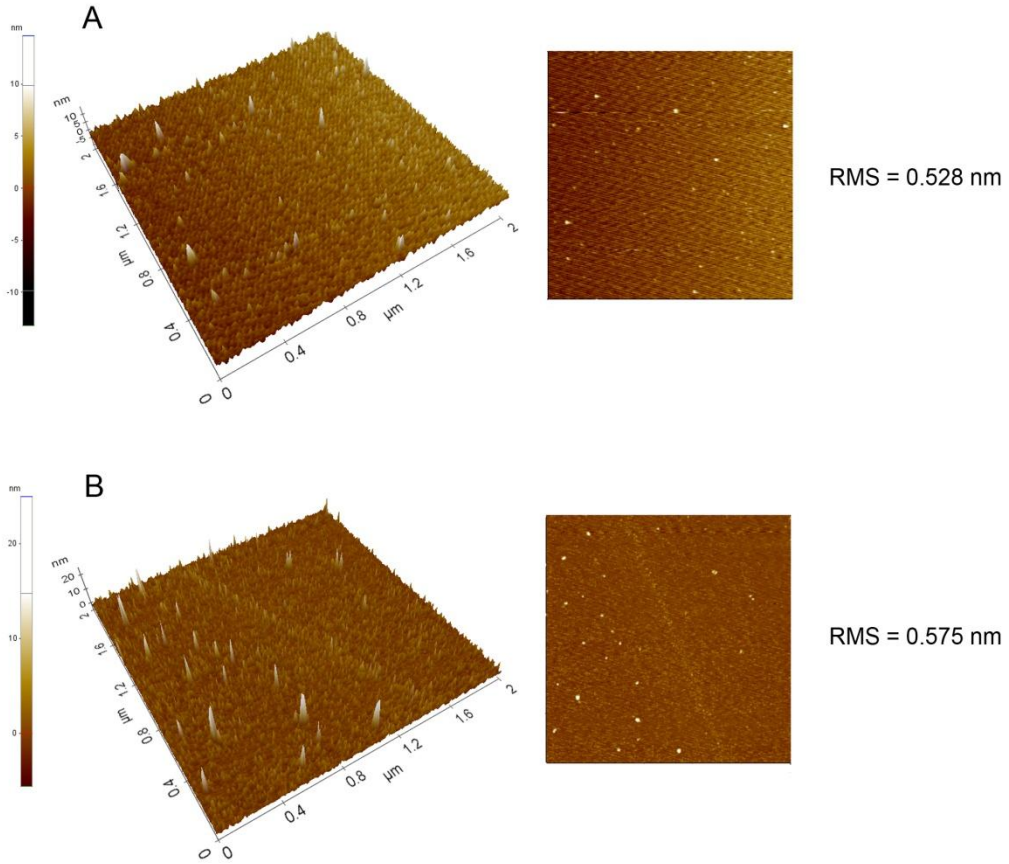
Şekil 5.15. 1 saat süre sonunda A : MAES , B: DAES yüzeyleri üzerine PDMS adropsiyonuna ait üç boyutlu ve iki boyutlu yüzey morfolojileri

3 saatlik kendiliğinden düzenlenme sonrası elde edilen yüzey morfolojisi göz önüne alındığında PDMS makromolekülünün her iki yüzeyde adsorbe miktarında artış meydana gelmiştir ancak bu artış DAES yüzeyi üzerinde daha belirgindir. MAES yüzey üzerinde PDMS yüzey derişimi 2.05 mg/nm^2 iken DAES yüzey üzerinde 2.842 mg/nm^2 dir. Yüzey yoğunlukları sırası ile $0.496 \text{ zincir/nm}^2$ ve $0.685 \text{ zincir/nm}^2$ dir. Yüzeye adsorbe olan PDMS miktarı artıkça yüzey üzerindeki makromoleküller arası uzaklıkta azalmaktadır. MAES yüzeyindeki makromoleküller aras uzaklık 1.603 nm iken DAES yüzeyi üzerinde 1.363 nm dir. Yüzey morfolojilerinden de görüldüğü gibi makromoleküller her iki yüzeyde de fırça konumundadırlar ($D < 2R_g$). Yüzeydeki makromoleküllerin derişiminin artması yüzey pürüzlülüğünde de artışa sebep olmuştur.



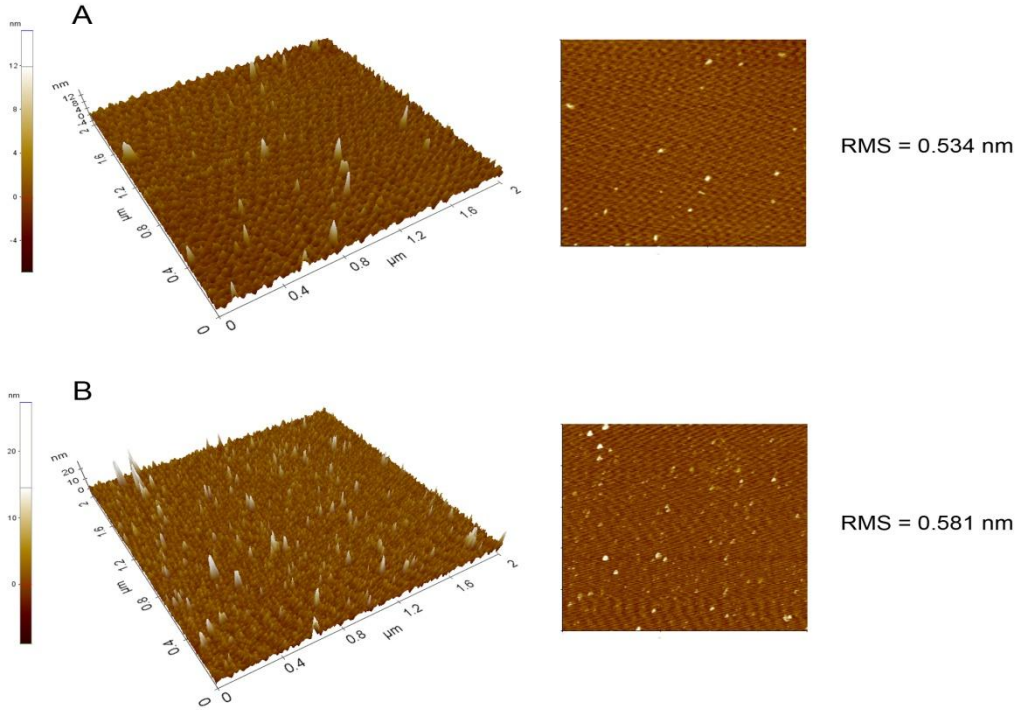
Şekil 5.16. 3 saat süre sonunda A : MAES , B: DAES yüzeyleri üzerine PDMS adropsiyonuna ait üç boyutlu ve iki boyutlu yüzey morfolojileri

Düzenlenme süresi 5 saate ulaştığında PDMS makromolekülü MAES yüzeyi üzerinde 2.842 mg/nm^2 yüzey derişimine sahipken DAES yüzeyi üzerinde 3.332 mg/nm^2 yüzey derişimine sahiptir. Yüzey morfolojilerinden de anlaşılacağı gibi yüzey yoğunlukları da artmıştır. MAES yüzeyi üzerinde $0.685 \text{ zincir/nm}^2$ bağlanma yoğunluğuna sahipken DAES yüzeyi üzerinde $0.803 \text{ zincir/nm}^2$ bağlanma yoğunluğuna sahiptir. PDMS makromolekülleri arasındaki uzaklık daha da azalmış ve MAES yüzeyinde bu uzaklık 1.363 nm iken DAES yüzeyi üzerinde 1.259 nm dir. Her iki yüzey içinde $D < 2R_g$ olduğundan polimer zincirleri fırça konformasyonuna sahiptirler. Bu durum yüzey morfolojilerinde açıkça görülmektedir. Birim alan başına makromolekül sayısının artması RMS değerinin de artmasına yol açmıştır.



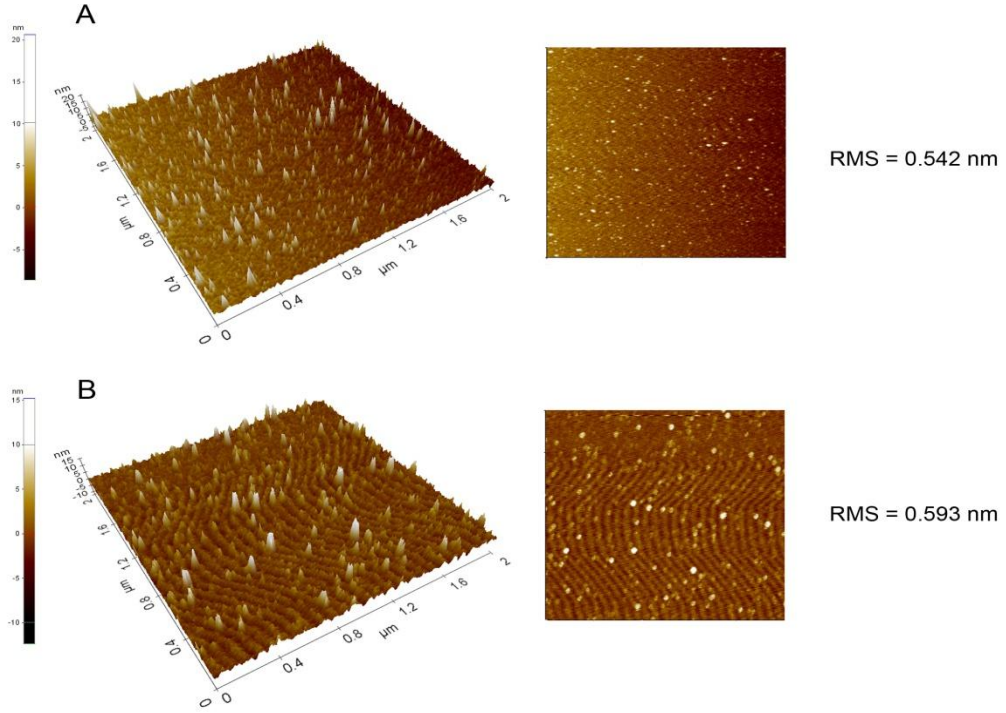
Şekil 5.17. 5 saat süre sonunda A : MAES , B: DAES yüzeyleri üzerine PDMS adropsiyonuna ait üç boyutlu ve iki boyutlu yüzey morfolojileri

Düzenlenme süresi 8 saate ulaştığında PDMS makromolekülünün MAES yüzeyinde 3.626 mg/nm^2 yüzey derişimine sahipken DAES yüzeyinde 4.132 mg/nm^2 yüzey derişimine sahiptir. Yüzey yoğunlukları ise MAES yüzeyinde $0.874 \text{ zincir/nm}^2$ iken DAES yüzeyinde $1.039 \text{ zincir/nm}^2$ dir. Artan yoğunlukla birlikte yüzey üzerindeki makromoleküller arası uzaklıkta azalmıştır. MAES yüzeyinde bu uzaklık 1.207 nm iken DAES yüzeyinde 1.107 nm dir. Her iki yüzey morfolojilerinde de açıkca görüleceği gibi yüzey yoğunluklarında artış meydana gelmiştir ve adsorbe olan makromoleküllerin fırça konformasyonundadır.

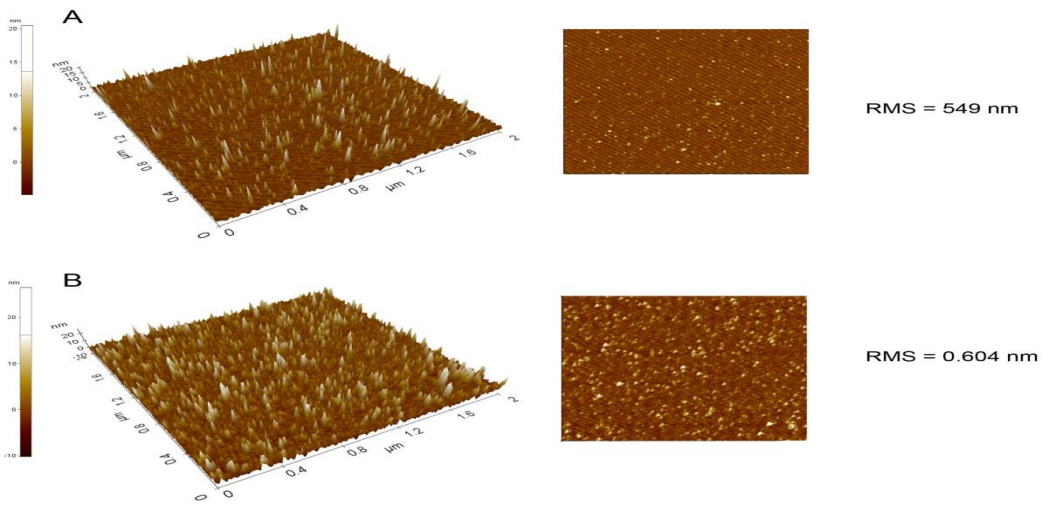


Şekil 5.18. 8 saat süre sonunda A : MAES , B: DAES yüzeyleri üzerine PDMS adropsiyonuna ait üç boyutlu ve iki boyutlu yüzey morfolojileri

Düzenlenme süresi 16 saate ulaştığında bağlanma yoğunluklarında olduğu gibi yüzey derişiminde de artış meydana gelmiş ve adsorbe olan makromoleküller arasındaki uzaklık daha da azalmıştır. MAES ve DAES yüzeyleri üzerindeki makromolekül yüzey derişimleri sırasıyla 4.508 mg/nm^2 ve 4.90 mg/nm^2 . Yüzey yoğunlukları ise sırasıyla $1.086 \text{ zincir/nm}^2$ ve $1.180 \text{ zincir/nm}^2$ dir. Yüzey morfolojilerinden de görüleceği gibi makromoleküller fırça konformasyonundadır. Düzenlenme süresi 24 saate ulaştığında PDMS makromolekülünün yüzey derişimi ve yoğunluğu her iki yüzeyde de artmıştır. MAES yüzeyindeki PDMS yüzey derişimi ve yoğunluğu sırasıyla 4.704 mg/nm^2 ve $1.133 \text{ zincir/nm}^2$. DAES yüzeyindeki PDMS için ise 5.292 mg/nm^2 ve $1.275 \text{ zincir / nm}^2$ dir. Yüzey morfolojilerinden de anlaşılacağı gibi $D < 2R_g$ dir yani makromoleküller zincir konformasyonundadır.



Şekil 5.19. 16 saat süre sonunda A : MAES , B: DAES yüzeyleri üzerine PDMS adropsiyonuna ait üç boyutlu ve iki boyutlu yüzey morfolojileri



Şekil 5.20. 24 saat süre sonunda A : MAES , B: DAES yüzeyleri üzerine PDMS adropsiyonuna ait üç boyutlu ve iki boyutlu yüzey morfolojileri

lyer ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada poli(glisidil metakrilat) (PGMA) ($M_n=45900$) makromolekülünü hidroksillenmiş silikon yüzeyine aşıladıklarında polimer tabakasının kalınlığını 1 nm, yüzey derişimini 1.08 mg/nm^2 , zincir yoğunluğunu (yüzey yoğunluğu) $0.027 \text{ zincir/nm}^2$ olarak bulmuşlardır [120]. Luzinov ve grubunun yaptığı bir çalışmada PGMA ($M_n = 24000$) makromolekülünü hidroksillenmiş silikon yüzeyine aşılamışlar ve kalınlığını 1-7 nm arasında değişen polimer tabakaları elde etmişlerdir. Hazırladıkları polimer tabakalarının RMS değerinin 0.2 -1.2 nm aralığında değiştiğini göstermişlerdir [121]. Penn ve arkadaşları amin sonlu poli(stiren) (PS) makromolekülünü ($M_n = 4000-90000$) TAES modifiye edilmiş silikon yüzeyine aşıladıktan sonra yüzey derişiminin $0.38-0.65 \text{ mg/nm}^2$ aralığında değiştiğini göstermişlerdir. Zincir yoğunluğunun ise $0.0035-0.027 \text{ zincir/nm}^2$ olarak bulmuşlardır [122]. Grunlan ve arkadaşları silanlanmış poli(etilen glikol) (PEG) makromolekülünü silikon yüzeyinde kendiliğinden düzenlenmeye uğratmaları sonucu makromolekülün yüzey derişiminin $2.26-4.63 \text{ mg/m}^2$ aralığında değişirken, zincir yoğunluğunun $1.17- 4.95 \text{ zincir/nm}^2$ aralığında değiştiğini bulmuşlardır [123]. Görüldüğü gibi makromolekülün yüzey derişimi ve yüzey yoğunluğu makromolekülün molekül kütlesiyle doğrudan ilgilidir.

Elipsometrik kalınlıklar, su değme açıları, yüzey derişimleri ve yoğunlukları ile birlikte yüzey morfolojileri de dikkate alındığında PDMS makromolekülü her iki yüzey üzerine de sürenin 24 saat tutulması koşuluyla epoksi sonlu yüzeyler üzerinde bağlanma yoğunluğu yüksek bir şekilde ve fırça konformasyonunda polimerik tek tabakalar oluşturmaktadır. Çizelge 5.2.' de 24 saat süre sonunda elde edilen polimer katkılı yüzeylerin özellikleri özetlenmiştir.

Çizelge 5.2. PDMS'nin her iki yüzeyde 24 saat süre sonunda kendiliğinden düzenlenmesi sonucunda elde edilen yüzeylerin özellikleri

	Kalınlık (nm)	Değme Açısı (derece)	Yüzey Derişimi (mg/m ²)	Yüzey Yoğunluğu (zincir/nm ²)	RMS (nm)
MAES-PDMS	4.8	73	4.704	1.133	0.549
DAES-PDMS	5.4	62	5.292	1.275	0.604

5.2.3. Polimerik tabakaların FTIR ile yapısal karakterizasyonu

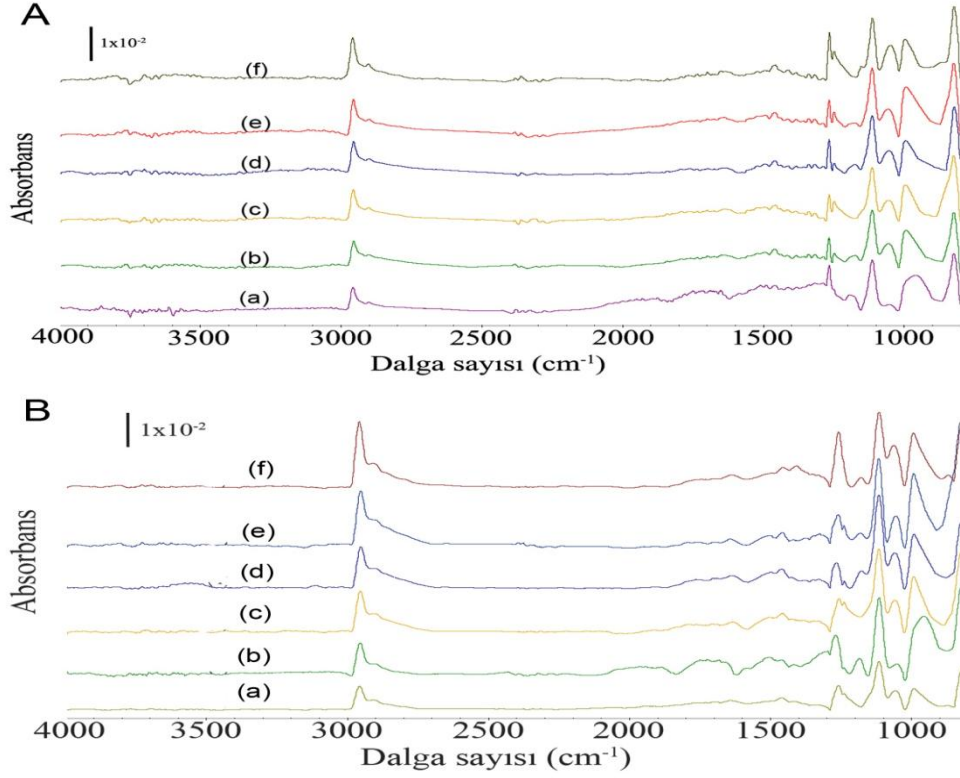
Hazırlanan polimer katkılı yüzeylerin her bir zaman aralığına ait FTIR spektrumları Şekil 5.21' de gösterilmektedir.

Yaklaşık olarak 3000 cm⁻¹ ve 2900 cm⁻¹, de görülen metil grubuna ait asimetric ve simetric bantları bulunmaktadır. Zaman artıka her iki yüzey üzerindeki polimer miktarının artması sonucu bu bantların absorpsiyon şiddetleri de artmıştır. Ayrıca DAES-PDMS yüzeyinde bir önceki bölümde gösterildiği gibi daha fazla miktarda bağlanmış polimerin olması sonucu her bir zaman aralığı için absorpsiyon şiddeti MAES-PDMS yüzeyine göre daha fazladır. 1200 cm⁻¹ yakınlarında -CH₃ grubunun sallanma titreşimine ait bantlar bulunmaktadır. Gözlenen bu bantlar PDMS makromolekülünün yüzeylere kovalent bağlandığının kanıtıdır.

5.2.4. Kendiliğinden düzenlenmeye makromolekül derişiminin etkisi

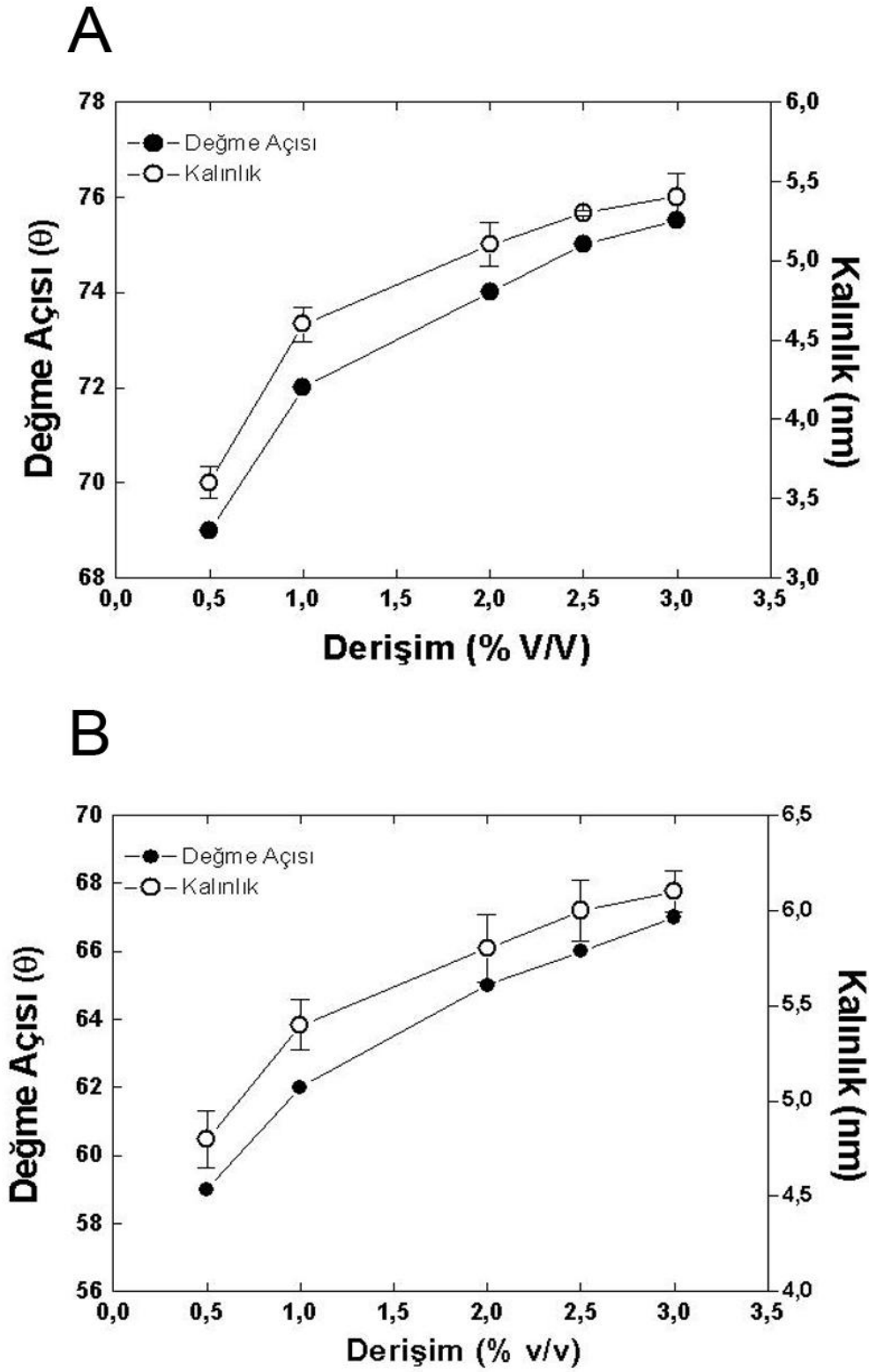
Makromolekül derişiminin kendiliğinden düzenlenme davranışına etkisi çeşitli derişimler (hacimce %0.5-%3) de makromolekülün toluendeki çözeltisinde epoksi sonlu yüzeylerin optimum sürelerde bekletilmesi sonucu

araştırılmıştır. Şekil 5.22' de su değme açılarının ve elipsometrik kanlıklarının PDMS derişimine karşı değişimi gösterilmiştir.



Şekil 5.21. Polimer katkıli yüzeylerin her bir zaman aralığına ait FTIR spektrumları, A : MAES-PDMS, B : DAES-PDMS, (a) – (f) 1-24 saat

PDMS derişiminin artmasıyla yüzeylerin su değme açıları ve yüzey kalınlıkları da artmıştır. MAES ile modifiye edilmiş silikon yüzeyin üzerine PDMS adsorpsiyonu ile su değme açıları 69° - 75.5° aralığında değişirken DAES ile modifiye edilmiş yüzeyin 59° - 67° aralığında değişmiştir. Görüldüğü gibi MAES modifiye edilmiş silikon yüzey daha da hidrofobik karaktere sahip olmuştur. Bu durum polimer tabakasının düzensizleştiğinin göstergesidir. MAES yüzeyi üzerindeki makromolekül tabaka kalınlığı 3.6-5.4 nm aralığında değişirken, DAES yüzeyi üzerindeki makromolekül kalınlığı 4.8-6.1 aralığında

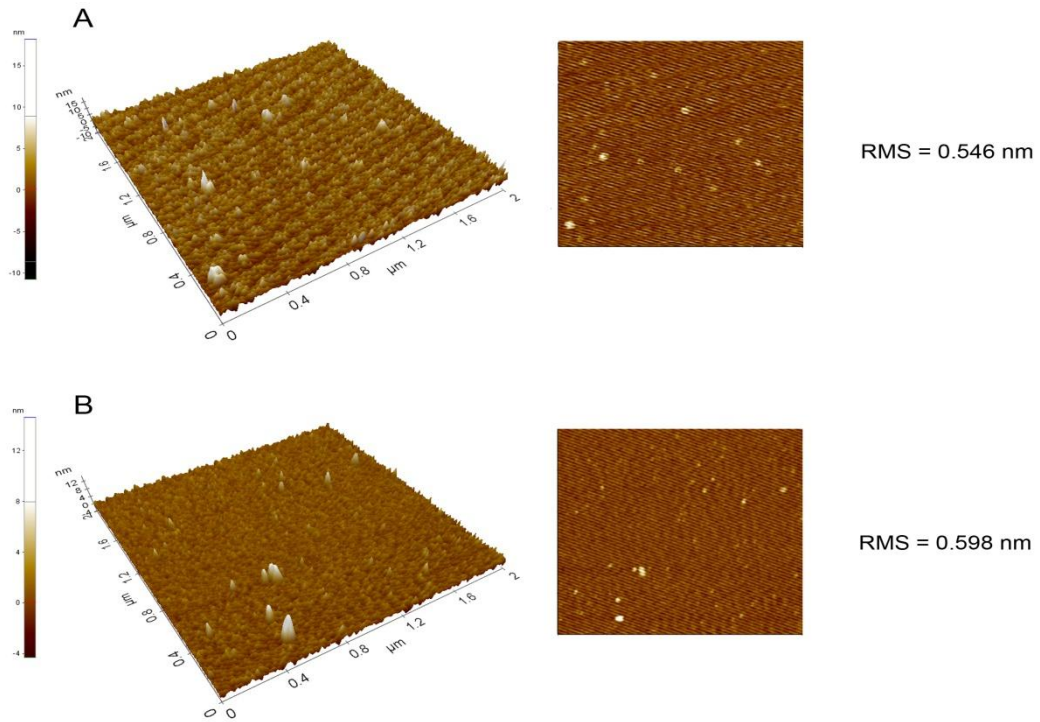


Şekil 5.22. Kendiliğinden düzenlenmeye PDMS derişiminin etkisi, A : MAES ile modifiye edilmiş yüzey , B : DAES ile modifiye edilmiş yüzey

değişmektedir. Yüzey kalınlıklarının ve su değme açılarında da anlaşılacağı üzere derişimin artmasıyla birlikte yüzeyde bulunan makromolekül derişimi artmıştır.

Derişimin artması sonucu makromoleküllerin yüzey üzerindeki dağılımı da değişmiş ve bunun sonucunda yüzey morfolojilerinde de önemli değişikliklere sebep olmuştur. Şekil 5.23-5.26'da derişimin değişmesi sonucu elde edilen üç boyutlu ve iki boyutlu yüzey morfolojileri gösterilmiştir.

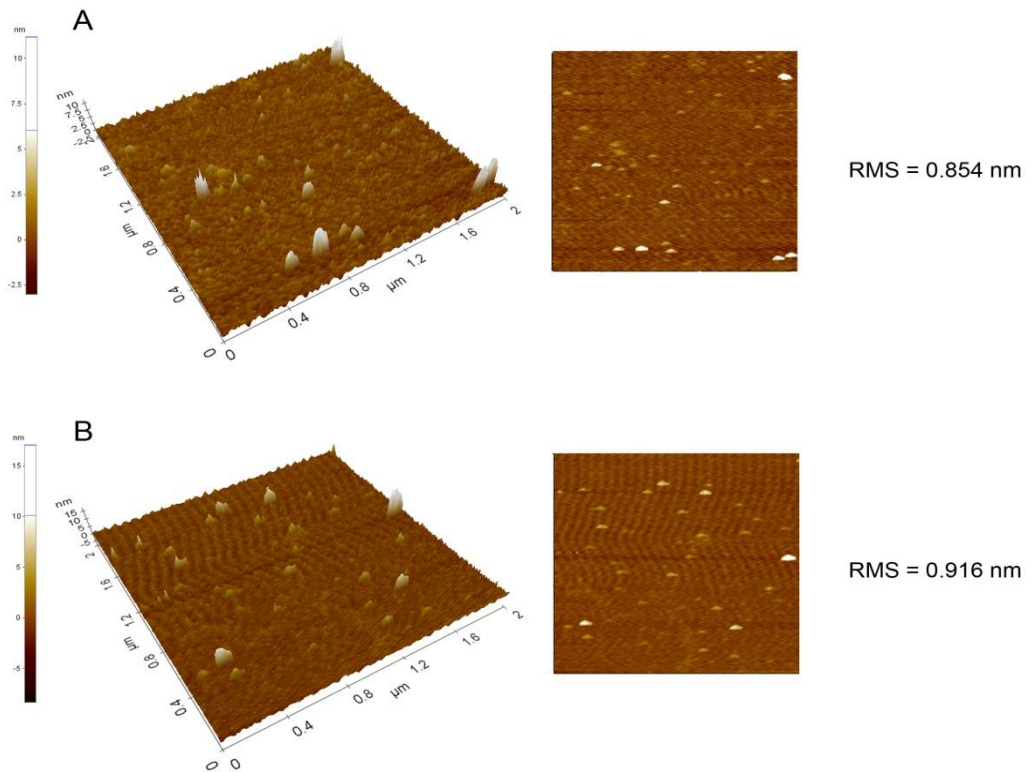
PDMS derişiminin %0.5 olması durumunda her iki epoksi sonlu yüzey üzerindeki makromolekül derişiminde ve zincir yoğunluğun da yüzey morfolojilerinde de görüldüğü gibi azalma meydana gelmiştir.



Şekil 5.23. PDMS derişiminin %0.5 olduğu durumda elde edilen yüzey morfolojileri , A: MAES ile modifiye edilmiş yüzey , B : DAES ile modifiye edilmiş yüzey

Yüzeyle aşılama yüzeye doğru difüzlener makromolekülün yüzeye bağlanabilmesi için hem yüzeye bağlanmış makromolekül hem de yüzeye doğru gelen makromolekül belirli bir derişim gradienti sonucu konformasyonel değişikliğe uğrarlar [124]. Bu nedenle yüzey üzerindeki zincir yoğunluğunun azalması yüzeye adsorbe olan makromolekülün, çözültide bulunan makromolekülün yüzeye yaklaşmasını kolaylaştıracak şekilde yeniden düzenlenememesi olabilir.

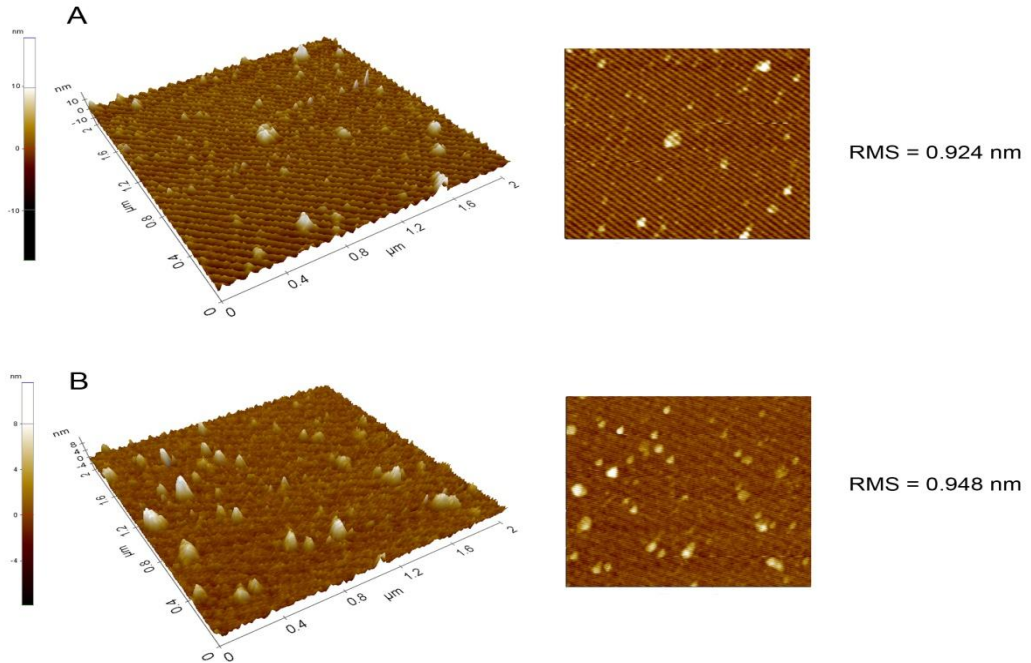
Makromolekül derişimi %2.0 olduğu durumda yüzey morfolojisinden de anlaşılacağı gibi yüzey üzerindeki moleküler dağılım da önemli değişiklikler meydana gelmiştir. Her iki epoksi sonlu yüzey üzerinde PDMS makromolekülleri yığınlaşma (nano-kümeleşme) oluşturarak yüzeye adsorbe olmuşlardır.



Şekil 5.24. PDMS derişiminin %2.0 olduğu durumda elde edilen yüzey morfolojileri , A: MAES ile modifiye edilmiş yüzey , B : DAES ile modifiye edilmiş yüzey

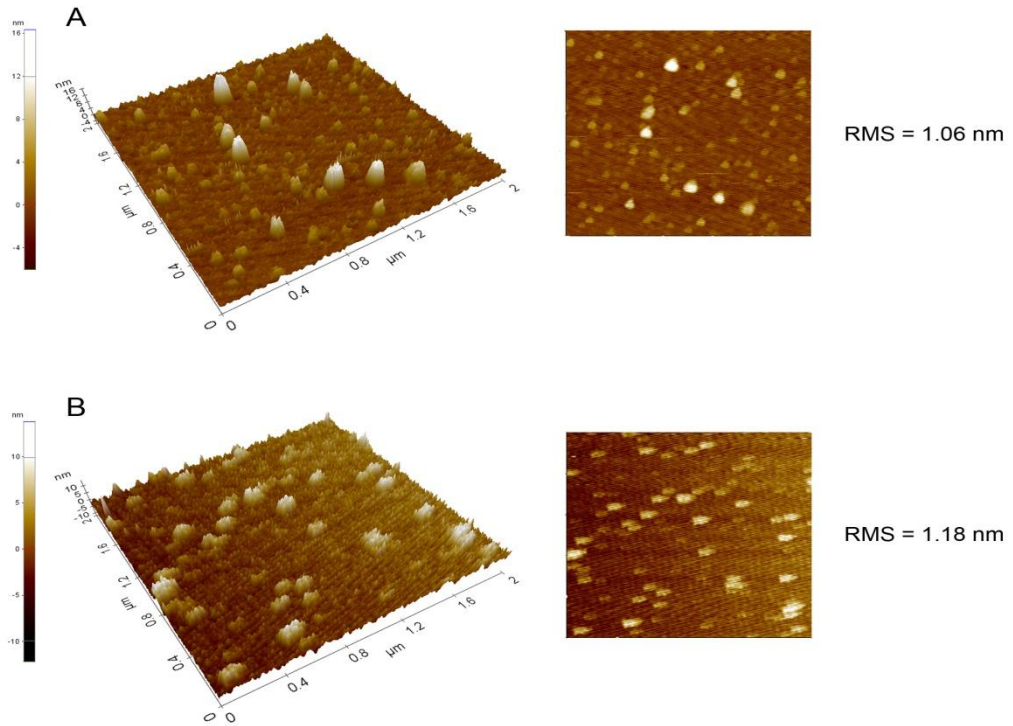
Yığılaşmanın en önemli sebebi artan derişimle birlikte polimer- yüzey etkileşiminden ziyade polimer-polimer etkileşimi baskın gelmiş ve yüzeye yığınlar halinde adsorbe olmuştur. Derişimin artmasıyla birlikte kimyasal adsorpsiyondan ziyade güçlü segmental (fiziksel adsorpsiyon) baskın durumdadır. Literatürde çözeltideki makromolekül derişiminin artmasıyla birlikte segmental adsorpsiyonun meydana geleceği ve segmental adsorpsiyonun derişiminin azaltılmasıyla azaltılabileceği gösterilmiştir [125]. Segmental adsorpsiyonun artması aynı zamanda yüzey pürüzlülüğünün de artmasına sebep olmuştur.

Çözelti derişiminin %2.5 olması durumunda yüzey morfolojilerinde de görüldüğü gibi segmental adsorpsiyonda artış meydana gelmiştir. Bu artış sonucu makromoleküllerin yüzey üzerinde yığılaşmalar oluşturmuştur. Artan yığılaşma sonucu yüzey pürüzlülüğünde artışa sebep olmuştur.



Şekil 5.25. PDMS derişiminin %2.5 olduğu durumda elde edilen yüzey morfolojileri , A: MAES ile modifiye edilmiş yüzey , B : DAES ile modifiye edilmiş yüzey

Makromolekül derşimi %3.0 olduğunda segmental adsorpsiyon daha da belirgin hale gelmiştir. Polimer-polimer etkileşiminin bu aşamada daha fazla olması sonucu diğer derşimlere oranla daha fazla miktarda yđınlařmalara sebep olmuştur. Artan yđınlařma RMS değerinin de artmasına sebep olmuştur.



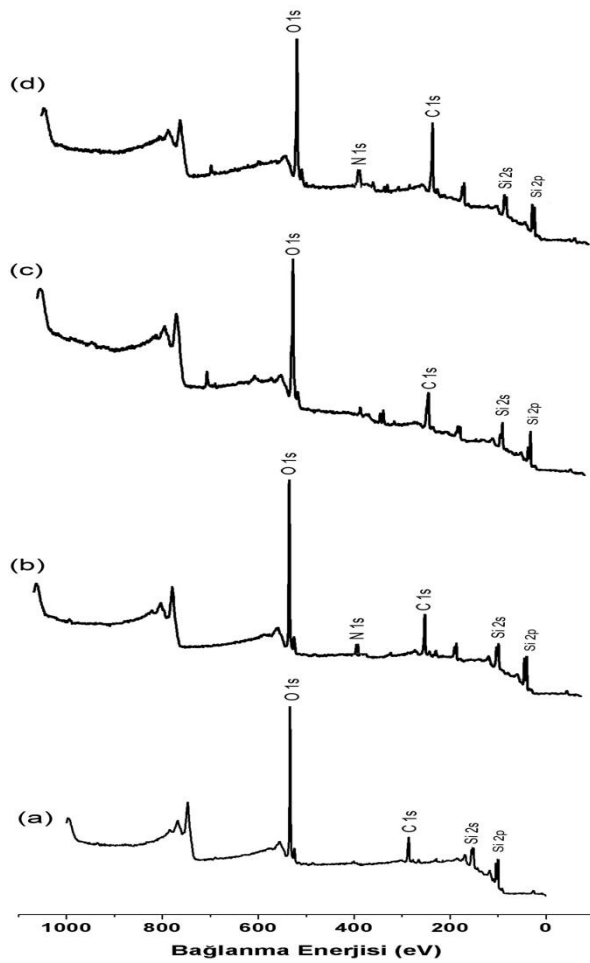
şekil 5.26. PDMS derşiminin %3.0 olduğu durumda elde edilen yzey morfolojileri , A: MAES ile modifiye edilmiş yzey , B : DAES ile modifiye edilmiş yzey

Bu aşamaya kadar makromoleköl kaplı yzey karakterizasyon sonuçları dikkate alındığında, her iki epoksi sonlu yzeyler üzerinde monomoleköl yapıda , homojen dağılmış ve yoğun fırça konformasyonunda polimerik tek tabakalar elde etmek için optimum süre 24 saat ,optimum derşim %1 olarak belirlenmiştir.

5.3. Hazırlanan Yüzeylerin Kimyasal Karakterizasyonu

XPS sayesinde katı yüzeyler üzerine hazırlanan kendiliğinden düzenlenen tekli ve çoklu tabakaların kimyasal bileşimi hakkında bilgiler elde edilebilir. Her bir elementin her bir elektronuna ait bağlanma enerjilerinin belirli olması ve bu enerjilerin kimyasal çevre ile değişmesi sonucu yüzeye kovalent olarak bağlanmış atomların hakkında önemli bilgiler verir.

MAES, DAES, MAES-PDMS, DAES-PDMS yüzeylerinin optimum koşullarda elde edilmiş XPS spektrumları Şekil 5.27' de gösterilmiştir.

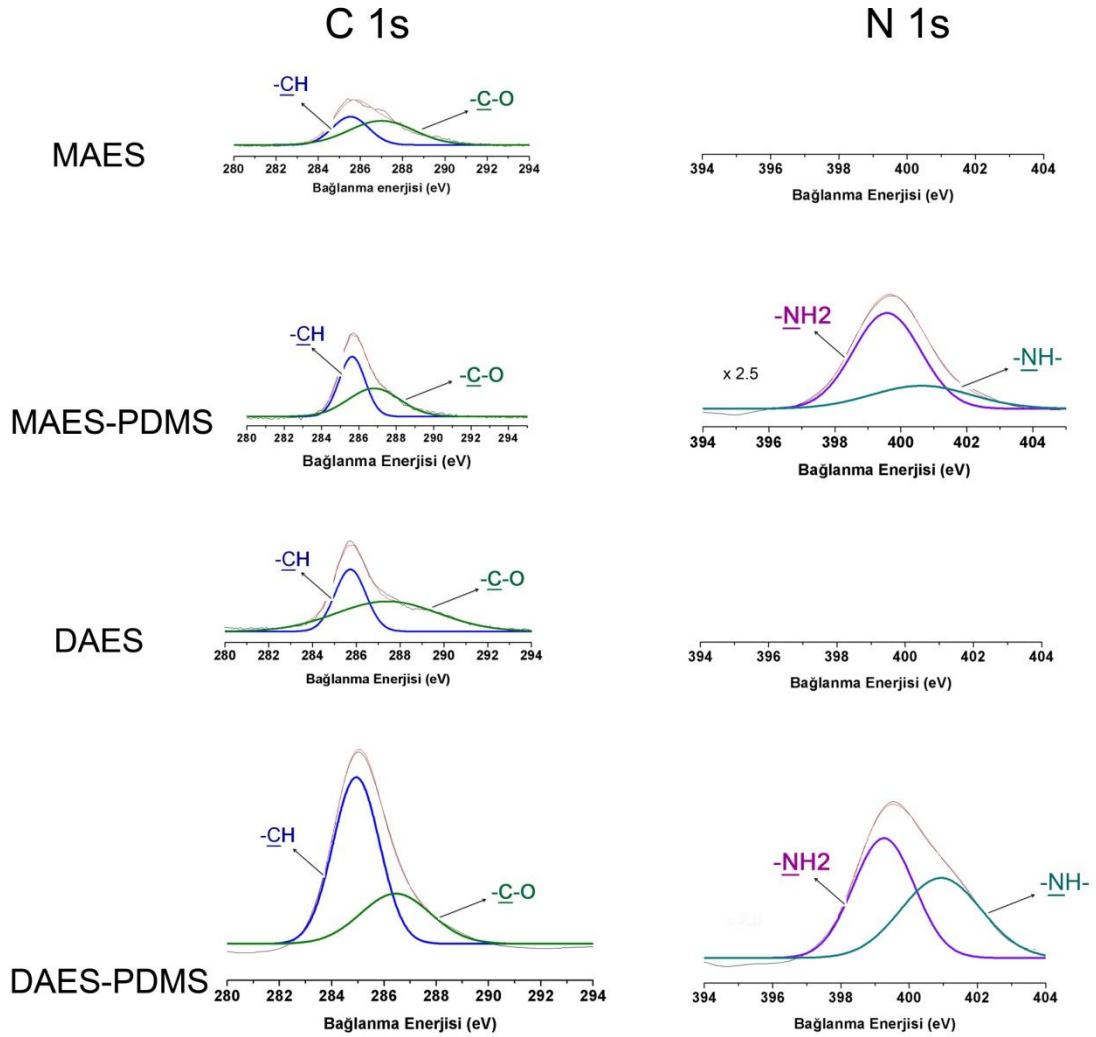


Şekil 5.27. Hazırlanan yüzeylerin XPS spektrumları, (a) MAES, (b) MAES-PDMS, (c) DAES, (d) DAES-PDMS

Hazırlanan yüzeylerin XPS spektrumları incelendiğinde yüzeye bağlanan moleküllerin yapılarında bulunan C1s, O1s, N1s, Si2s ve Si2p elementlerine ait bağlanma enerjileri 286 eV, 535 eV, 400 eV, 103 eV değerlerine sahip olmak üzere literatürle uyum içerisindedir [126].

Silikon yüzeyine MAES ve DAES molekülleri bağlandığında C1s pikleri elde edilmiştir. DAES molekülünün C1s pik şiddetinin fazla olması MAES molekülüne göre daha fazla miktarda bağlanması şeklinde yorumlanabilir. Her iki epoksi sonlu yüzeyler üzerine makromolekül bağlandığında C1s pik şiddetinin artması ile birlikte N1s pikleri de elde edilmiştir. N1s pikleri makromolekülün epoksi sonlu yüzeyler üzerine kovalent olarak bağlandığına en açık kanıtıdır.

Şekil 5.28' de her bir yüzeye ait XPS fit eğrileri görülmektedir. MAES ve DAES molekülleri ile modifiye edilmiş yüzeyler üzerinde C-C ve C-O-C olmak üzere iki farklı kimyasal çevreye sahip karbon atomları bulunmaktadır. MAES molekülünde 285.5 eV değerinde C-C bağına ait pik ve 286.9 eV değerinde C-O-C bağına ait pikler görülmektedir. MAES ile modifiye edilmiş yüzeydeki toplam C içeriği bağıl olarak %20 değerinde belirlenmiştir. DAES için ise 285.7 eV değerinde C-C bağına ait pik, 287.4 eV değerinde C-O-C bağına ait pik belirlenmiştir. DAES ile modifiye edilmiş yüzeyin toplam C miktarı bağıl olarak %34.4 olarak belirlenmiştir. Silikon yüzeyine TAES ile yapılan bir çalışmada XPS ile elde edilen bağıl karbon miktarını %28 olarak belirlemişlerdir [94]. TAES ile yapılan diğer bir çalışmada ise bağıl karbon miktarını %27 olarak belirlemişlerdir [127]. Görüldüğü gibi MAES molekülünde tek hidroliz olabilen grup olması sonucu TAES molekülüne göre daha az bağlanmıştır. DAES molekülünün yüzey ve / veya çözelti içerisinde oligomerleşmesi sonucu yüzey üzerinde TAES ve MAES molekülüne göre yüzeyde daha fazla bağlanmasına yol açmıştır.



Şekil 5.28 Her bir yüzeye ait XPS fit eğrileri

MAES ve DAES ile modifiye edilmiş yüzeyler üzerine PDMS makromolekülü kendiliğinden düzenlendiğinde C1s bağlanma enerjilerinde fazla değişmemekle birlikte şiddetlerinde artış meydana gelmiştir. MAES-PDMS yüzeyinde C1s bağıl oranı %29 olarak değişirken, DAES-PDMS yüzeyinde bağıl olarak %44 olarak değişmiştir. PDMS' nin yüzeye bağlanması ile $-NH_2$ ve $-NH$ olmak üzere iki farklı kimyasal çevreye sahip azot pikleri elde edilmiştir. MAES-PDMS yüzeyinde 399.5 eV değerinde $-NH_2$ grubunun piki gözlenirken 400.6 eV değerinde $-NH$ grubuna ait pik gözlenmiştir. MAES-PDMS yüzeyinin bağıl azot miktarı %2.1 olarak belirlenmiştir. DAES-PDMS yüzeyinde 399.2 eV değerinde $-NH_2$ grubuna ait pik gözlenirken 400.9 eV

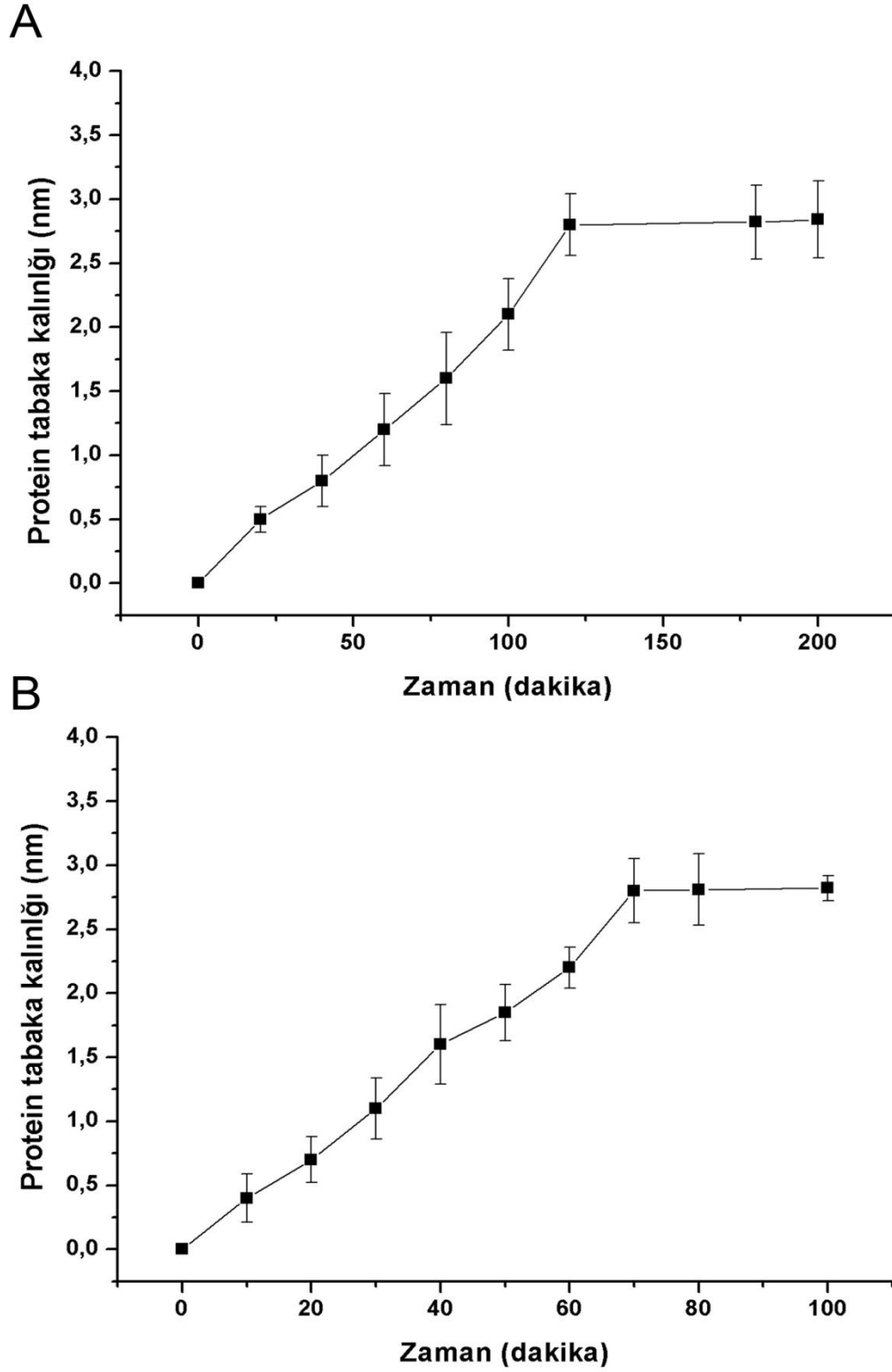
değerinde –NH grubunun piki gözlenmiştir. DAES-PDMS yüzeyinin bağlı azot miktarı %3.8 olarak belirlenmiştir. TAES ile modifiye edilmiş yüzey üzerine iki ucu amin grubu ile sonlanmış çeşitli makromoleküler kullanılarak yapılan bir çalışmada bağlı azot miktarının %3.4 ile %4.8 aralığında değiştiğini bulmuşlardır [115]. Yapılan başka bir çalışma TAES yüzeyine çeşitli mol kütesine sahip ve iki ucu da amin grubu ile sonlanmış PEG kullanılması sonucu bağlı azot miktarının %0.9 ile %3.7 aralığında değiştiğini belirlemişlerdir [127]. Görüldüğü gibi MAES-PDMS yüzeyinde DAES-PDMS yüzeyine oranla daha az miktarda polimer bağlanmıştır.

5.4. Amin Sonlu Yüzeyle Protein Adsorpsiyonu Ve Yüzey Desenlerinin Belirlenmesi

Hazırlanan polimer katkılı ve amin sonlu yüzeylerin yönlendirilmiş IgG adsorpsiyonun da kullanılması için yüzeyler üzerine ilk olarak Protein A adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir.

Protein A, kristal yapısına bağlı olmakla birlikte β tabakalı yapıya sahip, 2.6 nm çapında, 5.7 nm uzunluğunda bir protein türüdür [128]. Protein A' nın yapısında bulunan özel gruplar sayesinde IgG' yi tanıma ve IgG üzerindeki tamamlayıcı bölgeye bağlanma yeteneği vardır. Bu yetenek sayesinde IgG molekülünün yüksek bir derece yönlenmesini sağlar ve immobilize olmuş IgG moleküllerinin serbest halde bulunan IgG moleküllerine yakın bir aktiviteye sahip olmasına olanak verir. Böylece yüksek hassasiyette tanı kitlerinin tasarımına imkan verir. Bu nedenle amin sonlu yüzeyler üzerine ilk olarak Protein A adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir.

MAES-PDMS ve DAES-PDMS yüzeyleri üzerine ilk olarak Protein A molekülünün tek tabaka şeklinde immobilize olması için gerekli optimum süre belirlenmiştir. Bu amaçla hazırlanan yüzeyler Protein A çözeltisi içinde çeşitli



Şekil 5.29 Protein A molekülünün amin sonlu yüzeyler üzerine adsorpsiyon kinetiği, A : MAES-PDMS , B: DAES-PDMS

zaman aralıklarında alınan yüzeyler fosfat tamponu ile yıkanmış, azot gazı ile kurutulmuştur. Şekil 5.29' da Protein A molekülünün amin sonlu yüzeyler üzerine adsorpsiyon kinetiği gösterilmektedir.

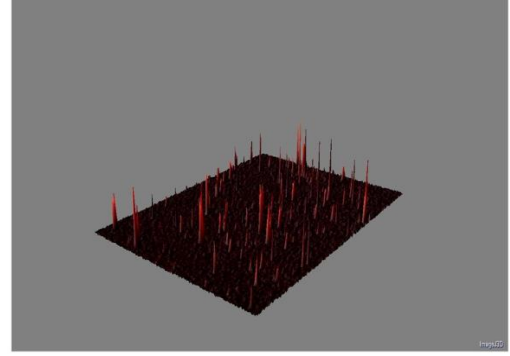
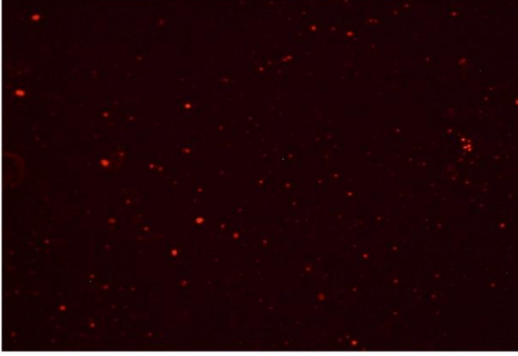
MAES-PDMS yüzeyi ilk 120 dakikada kalınlık artışı gösterirken DAES-PDMS yüzeyi ilk 70 dakikada kalınlık artışı göstermiştir. Bu süreler sonun da her iki yüzeyde de kalınlık değişimi gözlenmemiştir. Bunun nedeni yüzey üzerindeki amin gruplarının protein tarafından doyurulduğundan kaynaklanmaktadır. Ayrıca DAES-PDMS yüzeyi üzerine daha kısa sürede protein tabakası oluşmaktadır. Bunun nedeni DAES-PDMS yüzeyinde daha fazla amin grubu olması şeklinde yorumlanabilir.

Hazırlanan Protein A sonlu yüzeylerin biyolojik aktivitesinin (antijen-antibadi) etkileşiminin incelenmesi için yüzeyler FTIC etiketli anti-IgG çözeltisinde, elipsometrik ölçümler için etiketsiz anti-IgG çözeltisinde +4 °C' da karanlıkta 2 saat bekletilmiş ve çözeltiden alınan yüzeyler fosfat tamponunda yıkanarak azot gazı ile kurutulmuştur. Floresans Mikroskobu ile elde edilen yüzey desenlerinin iki boyutlu ve üç boyutlu görüntüleri Şekil 5.30' da gösterilmiştir.

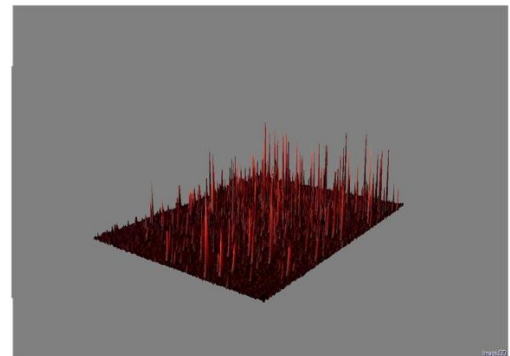
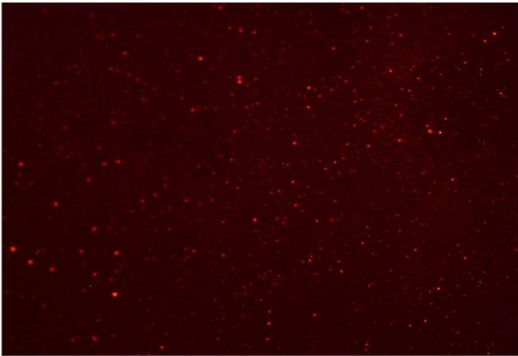
Flüoresans görüntülerine bakıldığında MAES-PDMS yüzeyindeki IgG bağlanması DAES-PDMS yüzeyine göre daha az IgG bağlanması gözlenmiştir. Bunun nedeni MAES-PDMS yüzeyinde daha az antijen bağlanmasından olabilir. DAES-PDMS yüzeyinde daha fazla serbest amin grubunun bulunması yüzeyde daha fazla Protein A bağlanmasına neden olmuş böylece yüzey üzerinde daha fazla IgG bağlanmasına sebep olmuştur. MAES-PDMS-Protein A yüzeyi üzerindeki IgG tabakakalınlığı 3.4 nm, DAES-PDMS-Protein A yüzeyindeki IgG tabaka kalınlığı ise 3.6 nm olarak belirlenmiştir. IgG, Y konformasyonunda ve yaklaşık kalınlığı 4nm olan bir proteindir [129]. Bu nedenle IgG yüzey üzerine tek tabaka şeklinde immobilize olduğunda yaklaşık 4 nm tabaka kalınlığına sahiptir. Belirlenen kalınlık değerine bakıldığında gerçek kalınlık değerine yakın olmakla birlikte

daha düşüktür. Bunun sebebi IgG molekülünün Protein A molekülü sayesinde yönlendirilmesinden kaynaklanmış olabilir.

A



B



Şekil 5.30 İki boyutlu ve üç boyutlu yüzey desenleri , A : MAES-PDMS-Protein A-IgG , B : DAES-PDMS-Protein A-IgG

6. SONUÇLAR

- ❖ MAES, DAES, PDMS molekülleri kullanılarak silikon disk üzerinde amin grubuyla sonlanmış kendiliğinden düzenlenen çoklu tabakalar hazırlanmış ve hazırlanan yüzeylerin biyolojik aktivite kazandırmak amacıyla Protein A molekülü bağlanmıştır.
- ❖ MAES ve DAES moleküllerinin silikon yüzeylere kendiliğinden düzenlenmesi için gerekli optimum bekleme süresi ve derişim belirlenmiştir. Her iki molekül için optimum derişim %1 iken MAES molekülü için optimum süre 24 saat, DAES molekülü için 16 saat olarak belirlenmiştir.
- ❖ MAES optimum sürede 0.80 nm kalınlığında film oluştururken DAES 2.9 nm kalınlığında tabakalar oluşturmaktadır. MAES tek tabaka şeklinde kendiliğinden düzenlenirken DAES çoklu tabaka oluşturacak şekilde kendiliğinden düzenlenir. Elde edilen tabakaların su değme açıları MAES için 60^0 iken DAES için 43^0 dir.
- ❖ Hazırlanan epoksi sonlu yüzeylerin optimum süre ve derişim belirlemede yüzey topolojileri AFM ile incelenmiş ve optimum koşullarda MAES tek tabakasının RMS değeri 0.290 nm iken DAES çoklu tabakasının RMS değeri 0.309 nm olarak belirlenmiştir.
- ❖ MAES molekülünün yüzey derişimi ve yüzey yoğunluğu sterik etkiden dolayı düşük, DAES molekülünün ise yüzeyde ve/veya çözelti içerisinde oligomerleşmesi sonucu yüksektir.

- ❖ Elde edilen verilere göre MAES molekülünün kendiliğinden düzenlenen tek tabaka oluşturma kabiliyeti en düşük böylece kovalent atak kabiliyeti en yüksek moleküldür.
- ❖ Hazırlanan epoksi sonlu yüzeyler üzerine PDMS makromolekülünün her iki epoksi sonlu yüzey üzerinde tek tabaka oluşturacak şekilde düzenlenmesi için optimum süre 24 saat ve optimum derişim %1 olarak belirlenmiştir.
- ❖ MAES yüzeyinde makromolekül tabaka kalınlığı 4.8 nm iken DAES yüzeyindeki polimerik tek tabaka 5.4 nm olarak belirlenmiştir. Su değme açıları ise sırasıyla 73⁰ ve 62⁰ olarak belirlenmiştir.
- ❖ Optimum koşullarda hazırlanan polimerik tabakalar her iki yüzeyde de fırça konformasyonuna sahiptir.
- ❖ Optimum koşullarda hazırlanan polimerik tek tabakaların yüzey morfolojileri AFM ile incelenmiş ve MAES-PDMS, DAES-PDMS yüzeylerinin RMS değerleri sırasıyla 0.549 nm ve 0.604 nm olarak belirlenmiştir.
- ❖ Yüzeylerin kimyasal bileşimi XPS analizi ile belirlenmiştir. MAES ve DAES molekülleri için C1s piklerinin, MAES-PDMS ve DAES-PDMS moleküler tabakaları için C1s ve N1s piklerinin varlığı planlanan yüzey tasarımının gerçekleştiğinin en açık kanıtıdır.
- ❖ Hazırlanan amin sonlu yüzeyler üzerine Protein A ve FTIC etiketli anti-IgG immobilize edilmiş ve yüzey desenleri Floresans Mikroskobu ile incelenmiştir. Elde edilen verilerden DAES-PDMS yüzeyinin anitijen-antibadi etkileşim kabiliyetinin MAES-PDMS yüzeyine göre daha fazla olduğu anlaşılmıştır. Bu durum DAES-PDMS yüzeyinin daha fazla amin grubu bulunmasının sonucudur.

- ❖ Elde edilen tüm sonuçlar değerlendirildiğinde MAES-PDMS ve DAES-PDMS yüzeylerin tanı kiti olarak kullanılabilir özellikte olduğu anlaşılmaktadır.

KAYNAKLAR

1. Hosokawa, H., Shimoyama, I., Miura, H., "Two-dimensional micro-self assembly using surface tension of water", ***Sensors and Actuators***, 57: 117-125, (1996).
2. Campbell, D. J., Freidenger, E. R., Hastings, J. M., Querns, M. K., "Spontaneous assembly of soda straws", ***Journal of Chemical Education***, 79: 201-202, (2002).
3. Aggarwal, G., Cheng, Q., Goldwasser, M. H., Kao, M., Espanes, P., Schweller, R.T., "Complexity for generalized models of self assembly", ***Journal of Computer***, 34: 1493-1515, (2005).
4. Whitesides, G. M., Grzybowski, B., "Self assembly at all scales", ***Science***, 295: 2418-2421, (2002).
5. Fialkowski, M., Bishom, K. J. M., Klajin, R., Smoukov, S.K., Campell, C. J., Grzybowski, B. A., "Principles and implementations of dissipative (dynamic) self assembly", ***Journal of Physical Chemistry B***, 110: 2482-2496, (2006).
6. Atkins, P. W., "Physical Chemistry 1st ed.", Çeviri editörleri, Yıldız, S., Yılmaz, H., Kılıç, E., ***Oxford Melbourne Tokyo***, 704-706, (2005).
7. Chang, K. Y., Lin, C. C., Ho, G. H., Huang, Y.P., Lee, Y.D., "Synthesis of comb-like amphiphilic doxifluridine-poly(epsilon-caprolactone)-graft-poly(gamma-glutamic acid) copolymer", ***Polymer***, 50: 1755-1763, (2009).
8. Chen, W. X., Fan, X. D., Huang, Y., Liu, Y. Y., Sun, L., "Synthesis and characterization of pentaerythritol-based amphiphilic star block copolymer and its application in controlled drug release", ***Reactive and Functional Polymer***, 69: 97-104, (2009).
9. Philip, D., Stoddert, J. F., "Self assembly in natural and unnatural systems", ***Angewandte Chemie International Edition***, 35: 1154-1196, (1996).
10. Blaaderen, A.V., Ruel, R., Wiltzius, P. "Templated directed colloidal crystallization", ***Nature***, 385: 321-323, (1997).
11. Khalid, S., Bond, P. J., Holyoake, J., Hawtin, R.W., Sanson, M. S. P., "DNA and lipid bilayers: self assembly and insertion", ***Journal of the Royal Society Interface***, 5: 5241-5250, (2008).

12. Rosa, C. D., Park, C., Thomas, Edwin L., Lotz, B., "Microdomain patterns from directional eutectic solidification and epitaxy", **Nature**, 405: 433-437, (2000).
13. Song, Y., Yong, Y., Chen, C., Cui, K., Wang, L., "Structural investigation of n-hexadecanoic acid multilayers on mica surface: Atomic force microscopy study", **Applied Surface Science**, 254: 3306-3312, (2008).
14. Boncheva, M., Bruzewicz, D. A., Whitesides, G. M., "Millimeter scale self assembly and its applications", **Pure Applied Chemistry**, 75: 621-630, (2008).
15. Dahlmann, G. W., Teatman, E. M., "High Q microwave and inductors on silicon by surface tension self assembly", **Electronics Letters**, 36: 1707-1711, (2000).
16. Grzybowski, B., Winkleman, A., Wiles, A.J., Brumer, Y., Whitesides, G. M., "Electrostatic self assembly of macroscopic crystals using contact electrification", **Nature Materials**, 2: 241-245, (2003).
17. Grzybowski, B., Wiles, A. J., Whitesides, G. M., "Dynamic self-assembly of rings of charged metallic spheres", **Physical Review Letters**, 90(8): 083903, (2003).
18. Matsuda, A., Akiba, S., Kasahua, M., Watanabe, T., Akita, Y., Yoahimoto, M., "Anisotropic electric conduction derived from self organized nanogroove array on Li doped NiO epitaxial film", **Applied Physics Letters**, 90: 182107, (2007).
19. Hegazy, M. S., Elsayed-Ali, H. E., "Nonthermal laser-induced for motion of crystalline Ge quantum dots on Si (100)", **Journal of Applied Physics** 104: 123502, (2008).
20. Fujiwara, K., Kasaya, H., Ogava, N., "Gold nanoparticle monolayer formation on chemically modified glass surface", **Analytical Sciences**, 25: 241-248, (2009).
21. Johnson, R. R., Johnson, A. T. C., Klein, M. L., "Probing the structure of DNA-carbon nanotube hybrids with molecular dynamics", **Nano Letters**, 8: 69-75, (2008).
22. He, Q., Cui, Y., Ai, S., Tian, Y., Junbai, L., "Self assembly of composite nanotubes and their applications", **Current Opinion Colloid and Interface Science**, 14: 115-125, (2009).
23. Ren, Y., Iimura, K., Kato, T., "Surface micelles of $F(CF_2)_m(CH_2)_{22}COOH$ on the aqueous cadmium acetate

- solution investigated in situ and ex situ by infrared spectroscopy”, *Journal of Physical Chemistry B*, 106: 1327-1333, (2002).
24. Oncins, G., Burgues, T. J., Sanz, F., “Nanomechanical properties of arachidic acid Langmuir-Blodgett Films”, *Journal of Physical Chemistry C*, 112: 1967-1974, (2005).
 25. Aslam, M., Chaki, N. K., Sharma, J., Vijayamohanan, K., “Device application of self assembled monolayers and monolayers protected clusters”, *Current Applied Physics*, 3: 115-127, (2003).
 26. Love, C. J., Estroff, A. L., Kribel, K. J., Nuzzo, G. R., Whitesides, M. G., “Self-assembled monolayers of thiolates on metal as a form of nanotechnology”, *Chemical Review*, 105: 1103-1169, (2005).
 27. Lieber, C.M., “Nanoscale science and technology: Buildings of big future from small thing”, *Material Science Society Bulletin*, 28, 486-491, (2003).
 28. Hetch, S., “Welding, organizing and planting organic molecules on substrate surface-promising approaches towards nanoarchitectonics from the bottom up”, *Angewandte Chemie International Edition*, 42: 24-26, (2003).
 29. Daniel, M. C., Astruc, D., “ Gold Nanoparticles: Assembly, supramolecular assembly, quantum size related properties and applications toward biology, catalysis and nanotechnology”, *Chemical Reviews*, 104: 293-346, (2004).
 30. Wild, M., Baser, S., Suzuki, H., Ramoino, L., Berato, A., Jung, T. A., “Molecular assembly and self assembly : Molecular nanoscience for future Technologies”, *Chimia*, 56: 500-505, (2003).
 31. Jang, L.S., Liu, H. J., “Fabrication of protein chips based on 3-aminopropyltriethoxysilane as a monolayer”, *Biomedical Microdevices*, 11: 331-338, (2009).
 32. Kim, M., Park, C., “ Improvement of DNA chip performance by using silver patterned chip substrate”, *Biochip Journal*, 1: 267-272, (2007).
 33. Schaferling, M., Repl, M., Pavlickova, P., Paul, H., Kambhampati, D., Liedberg, B., “Functionalized self assembled monolayers on gold as binding matrices for screening of antibody-antigen interactions”, *Microchimia Acta*, 142: 193-203, (2003).

34. Duan, L., Garrett, S. J., "Self assembled monolayers of 6-phenyl-n-hexanethiol on Au(111) : An investigation of structure, stability, and reactivity", *Langmuir*, 17: 2986-2994, (2001).
35. Toda, M., Kitazawa, T., Hirata, I., Hirano, Y., Iwata, H., " Complement activation on surfaces carrying amino groups" *Biomaterials*, 29: 407-417, (2008).
36. Wu, B., Mao, G., Ng Simon, K. Y., "Stepwise adsorption of a long trichlorosilane and a short aminosilane", *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 162, 203-213, (1999).
37. Müller, W., Ringsdorf, H., Rump, E., Wildburg, G., Zhan, X., Angermair, L., Knoll, W., Liley, M., Sprinke, J., "Attempts to mimic docking process of the immune system : Recognition induced formation of protein multiplayers", *Science*, 262: 1706-1708, (1993).
38. Anderson, A. S., Grace, W. K., Grace, K. M., Swanson, B. I., "Functional PEG-modified thin films for biological detection", *Langmuir*, 24: 2240-2247, (2008).
39. Tsukruk, V. T., Luzinov, I., Juthongpiput, D., "Sticky molecular surfaces : Epoxysilane self assembled monolayers", *Langmuir*, 15: 3029-3032, (1999).
40. Hao, C., Yan, F., Ding, L., Xue, Y., Ju, H., "A self assembled monolayer based electrochemical immunosensor for detection of leukemia K5624A cells", *Electrochemistry Communications*, 9: 1359-1364, (2007).
41. Böcking, T., Kilian, K. A., Gaus, K., Gooding, J. J., "Single step DNA immobilization of antifouling self assembled monolayers covalently bound to silicon(111)", *Langmuir*, 22: 3494-3496, (2006).
42. Zhang, J., Wang, Z., Liu, J., Chen, S., Liu, G., "Self-Assembled Nanostructures", Series Editor, Lockwood, D. J., *Kluwer Academic Publishers*, USA, 53-64, (2002).
43. Knokler, C. M., Schwartz, D. K., "Langmuir and self assembled monolayers", *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 4: 46-51, (1999).
44. Owaku, K., Goto, M., Yoshihito, I., Aizawa, M., "Protein A Langmuir Blodgett film for antibody immobilization and its use in optical immunosensing", *Analytical Chemistry*, 67: 1613-1616, (1995).

45. Kanno, S., Yanagida, Y., Haruyama, T., Kobatake, E., Aizawa, E., "Assembling of engineered IgG-binding protein on gold surface for highly oriented antibody immobilization", **Journal of Biotechnology**, 76 : 207-214, (2000).
46. Schreiber, F., "Structure and growth of self assembling monolayers", **Progress in Surface Science**, 65: 151-256, (2000).
47. Malmsten, M., "Formation of Adsorbed Protein Layers", **Journal of Colloid and Interface Science**, 207: 186-199, (1998).
48. Tseng, J. Y., Lin, M. H., Chau, L. K., "Preparation of colloidal gold multilayers with 3-(mercapto)-propyl-trimethoxysilane as a linker molecule", **Colloids and Surfaces A**, 182: 239-245, (2001).
49. Keren, K., Berman, R. S., Buchstab, E., Sivan, U., Braun, E., "DNA templated carbon nanotube field-effect transistor", **Science**, 302: 1380-1382, (2003).
50. Mathiyarasu, J., Pathak, S. S., Yegnaraman, V., "Review on corrosion prevention of copper using ultrathin organic monolayers", **Corrosion Review**, 24: 307-321, (2006).
51. Schwartz, D. K., "Mechanism and kinetics of self assembled monolayer formation", **Annual Review of Physical Chemistry**, 52: 107-137, (2001).
52. Köhler, M., Fritzsche, W., "Nanotechnology", **John Wiley & Sons, Inc.**, USA, 149-159, (2003).
53. Jung, Ch., Dannenberger, O., Xu, Y., Buck, M., Gruze, M., "Self assembled monolayers from organosulfur compounds : A comparison between sulfides, disulfides and thiols", **Langmuir**, 9: 1749-1753, (1998).
54. Laibinis, P. E., Fox, M. A., Folkers, J. P., Whitesides, G. M., "Comparison of self assembled monolayers on silver and gold : mixed monolayers derived from $\text{HS}(\text{CH}_2)_{21}\text{X}$ and $\text{HS}(\text{CH}_2)_{10}\text{Y}$ (X, Y = CH_3 , CH_2OH) have similar properties", **Langmuir**, 7: 3167- 3173, (1991)
55. Walzack, M. M., Chung, C., Stole, S. M., Widrig, C. A., Porter, M. D., "Structure and interfacial of spontaneously adsorbed n-alkanethiolate monolayers on evaporated silver", **Journal of American Chemical Society**, 113: 7152-7167, (1991).
56. Hickman, J. J., Zou, C., Ofer, D., Harvey, P. D., Wrighton, M., S., Laibinis, C. D., Bain, C. D., Whitesides, G. M., "Combining

- spontaneous molecular assembly with microfabrication to pattern surfaces : selective binding of isonitriles to platinum microwaves and characterization by electrochemistry and surface spectroscopy”, ***Journal of American Chemical Society***, 111: 7271-7272, (1989).
57. Sellers, H., “Differences bonding, structures and vibrational force constants of SH and SCH₃ on Pd(111), and Pt (111) surfaces”, ***Surface Science***, 264: 177-184, (1992).
 58. Laibinis, P. E., Whitesides, G. M., “Self assembled monolayers n-alkanethiolates on copper are barrier films that protected the metal against oxidation by air”, ***Journal of American Chemical Society***, 114: 9022-9028, (1992).
 59. Slowinski, K., Chamberlain, R. V., Miller C. J., Majda, M., “Through-bond and chain-to-chain coupling. Two pathways in electron tunneling through liquid alkanethiolate monolayers on mercury electrodes”, ***Journal of American Chemical Society***, 119: 11910-11919, (1997).
 60. Jun, Y., Zhu, X. Y., Hsu, J.W.P., “Formation of alkanethiol and alkanedithiol monolayers on GaAs(001)”, ***Langmuir***, 22: 3627-3632, (2002).
 61. Yamamoto, H., Butera, R. A., Gu, Y., Waldeck, D. H., “Characterization of the surface to thiol bonding in self assembled monolayer films of C₁₂H₂₅SH on InP(100) by angle-resolved X-ray photoelectron spectroscopy”, ***Langmuir***, 15: 8640-8644, (1999).
 62. Arya, S. K., Dalta, M., Singh, S. P., Malhotra, B. D., “Biosensor for total cholesterol estimation using N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane self assembled monolayer”, ***Analytical and Bioanalytical Chemistry***, 389: 2235-2242, (2007).
 63. Netzer, L., Sagiv, J., “ A new approach to construction of artificial monolayer assemblies”, ***Journal of American Chemical Society***, 105: 674-676, (1983).
 64. Allara, D. L., Nuzzo, R. G., “Spontaneously organized molecular assemblies : Formation, Dynamics and physical properties of n-alkanoic acids adsorbed from solution on an oxidized aluminum surface”, ***Langmuir***, 1: 45-52, (1985).
 65. Diebold, U., “ The surface science of titanium dioxide”, ***Surface Science Report***, 48: 53-229, (2003).
 66. Nuzzo, R. G., Korenic, E. M., Dubois, L. H., “Studies of the temperature-dependent phase behavior of long chain n-alkylthiol

- monolayers on gold”, *Journal Chemical Physics*, 93: 767-772, (1990).
67. Nuzzo, R. G., Allara, D. L., “Adsorption of bifunctional organic disulfides on gold surfaces”, *Journal of American Chemical Society*, 105: 4481-4483, (1983).
 68. Checkhik, V., Stirling, C. J. M., “Reactivity in monolayers versus bulk media : Intra- and intermolecular aminolysis of esters”, *Langmuir*, 13: 6354-6356, (1997).
 69. Ulman, A. “Formation and structure of self assembled monolayer”, *Chemical Reviews*, 96 : 1533-1554, (1996).
 70. Yamada, R., Wano, H., Uosaki, K., “Effect of temperature on structure of the self assembled monolayer of decanethiol on Au(111) surface”, *Langmuir*, 16 : 5523-5525, (2000).
 71. Silberzan, P., Leger, L., Ausserre, D., Benattar, J. J., “Silanation of silica surfaces. A new method of constructing pure or mixed monolayers” *Langmuir*, 7 : 1647-1651, (1991).
 72. Grange, J. D., Markham, J. L., “Effect of surface hydration on the deposition of silane monolayers on silica”, *Langmuir*, 9 : 1749-1753, (1993).
 73. Tillman, N., Ulman, A., Schildkraut, J. S., Penner, T. L., “Incorporation of phenoxy groups in self assembled monolayers of trichlorosilane derivatives. Effect of film thickness, wettability, and molecular orientation”, *Journal of American Chemical Society*, 110 : 6136-6344, (1988).
 74. Wasserman, S. R., Tao, Y. T., Whitesides, G. M., “Structure and reactivity of alkylsiloxane monolayers formed by reaction of alkyltrichlorosilane on silicon substrates”, *Langmuir*, 5 : 1074-1087, (1989).
 75. Wen, K., Maoz, R., Cohen, R., Sagiv, J., Gibaud, A., Desert, A., Ocko, B. M., “Post assembly chemical modification of a highly ordered organosilane multilayer : New insight into the structure, bonding, and dynamics of self assembling silane monolayers”, *ACS Nano*, 2 : 579-599, (2008).
 76. Southern, E., Mir, K., Schepinov, M., “Molecular interactions on microarrays”, *Nature Genetics*, 21 : 5-9, (1999).

77. Stewart, M. P., Maya, F., Kosynkin, D. V., Dirk, S. M., Stapleton, J. J., Guinness, C. L., Allara, D. L., Tour, J. M., "Direct covalent grafting of conjugated molecules onto Si, GaAs, and Pd surfaces from aryldiazonium salts", *Journal of American Chemical Society*, 126 : 370-378, (2004).
78. Solares, S. D., Yu, H., Weldo, L. J., Lewis, N. S., Heath, J. R., Goddard, W. A., "Chlorination-methylation of the hydrogen terminated silicon (111) surface can induce a stacking fault in the presence of etch pits", *Journal of American Chemical Society*, 128 : 3850-3851, (2006).
79. Broun, K. E., Dlott, D. D., "High pressure Raman Spectroscopy of molecular monolayers adsorbed on a metal surface", *Journal of Physical Chemistry C*, 119 : 5751-5757, (2009).
80. Oughaddou, H., Mayne, A., Aufray, B., Bibérian, J.P., Le Lay, G., Ealet, B., Dujardin, G., Kara, A. "Germanium adsorption on Ag(111): An AES-LEED and STM study", *Journal of Nanotechnology and Nanoscience*, 7 : 3189-3192, (2007).
81. Natchariyanon, S., Puglic, C., Göthelid, G., Backvall, J. E., Moons, E., Johansson, L. S. O., "Molecular orientation of thiol derivatized tetraphenylporphyrin on gold studied by XPS and NEXAFS", *Surface Science*, 603 : 1026-1033, (2009).
82. Facci, P., Alliate, L., Schnyder, B., Kotz, R., "Formation and characterization of protein monolayers on oxygen exposing surfaces by multiple step self composition", *Surface Science*, 504 : 289-292, (2002).
83. Boln, A., Zotti, G., Schiavo, G., Zocchin, S., "Adsorption of carboxyl terminated dithiophene and tetrathiophene molecules on ITO electrodes and their electrochemical coupling to polymer layers. The influence of molecular geometry", *Journal of American Chemical Society*, 120 : 13453-13460, (1998).
84. Birdi, K. S., "Scanning Probe Microscopes", *CRC Press, London*, 27-31, (2003).
85. Çelik, G., Şafak, H., "Bir cam malzemenin kırılma indisinin elipsometrik yöntemle kırılma indisinin belirlenmesi", *S.Ü. Fen-Edebiyat Dergisi*, 20, 39-47, (2003)

86. Fujiwana, H., "Spectroscopic Ellipsometry", **John Wiley & Sons**, 1-10, (2003).
87. Zdyrko, B., Klep, V., Luzinov, I., "Synthesis and surface morphology of high-density poly(ethylene glycol) grafted layers", **Langmuir**, 19, 10179-10187, (2003).
88. Cras, J. J., Taitt, C. A. R., Nivens, D. A., Ligler, F.S., "Comparison of chemical cleaning methods of in preparation for silanization", **Biosensors and Electronics**, 14, 683-688, (1999).
89. Yang, Y., Bittner, A., M., Baldelli, S., Kern, K., "Study of self-assembled triethoxysilane thin films made by casting neat reagents in ambient atmosphere", **Thin Solid Films**, 516, 3948-3956, (2008).
90. Wang, M., Lietchi, K. M., wang, Q., White, J. M., "Self-assembled silane monolayers : Fabrication with nanoscale uniformity", **Langmuir**, 21, 1848-1857, (2005).
91. Kulkarni, S. A., Mirji, S. A., Mandale, A. B., Gupta, R. P., Vijayamohanan, K. P., "Growth kinetics and thermodynamic stability of octadecyltrichlorosilane self-assembled monolayer on Si(001) substrate", **Materials Letters**, 59: 3890-3895, (2005).
92. Demirel, G., Çağlayan, M. O., Garipcan, B., Duman, M., Pişkin, E., "Oriented immobilization of IgG on hydroxylated Si(100) surfaces via protein A by a multiple-step process based on a self assembly approach", **Journal of Materials Science**, 42, 9402-9408, (2007).
93. Wanunu, M., Livne, S., Vaskevich, A., Rubinstein, U., "Assembly of coordination nanostructures via ligand derivatization of oxide surfaces", **Langmuir**, 22, 2130-2135, (2006).
94. Zhao, J., Chen, M., Liu, J., Yan, F., "Preparation and tribological studies of self-assembled triple-layer films", **Thin Solid Films**, 517, 3752-3759, (2009).
95. Hussein, G., A., Peacock, J., Sathyapalan, A., Zilch, L.W., Asplund, M., C., Sevy, E., T., Linfood, M., R., "Alkyl monolayers on silica surfaces prepared using neat, heated dimethylmonochlorosilanes with low vapor pressure", **Langmuir**, 19, 5169-5171, (2003).
96. Dubruel, P., Vanderleyden, E., Bergada, M., Paepe, I., Chen, H., Kuypers, S., Luyten, J., Schrooten, J., Hoorebeke, L., V., Schacht, E., "Comparative study of silanisation reactions for the biofunctionalisation of Ti-surfaces", **Surface Science**, 600, 2562-2571, (2006).

97. Demirel, G., B., Coşkyn, S., Kalkan, M., Çaykara, T., "Preparation of a novel polymer-modified Si surface for DNA immobilization", ***Macromolecular Bioscience***, 9, 472-479, (2009).
98. Fadeev, A., McCharty, T., J., "Trialkylsilane monolayers covalently attached to silicon surfaces : Wettability studies indicating that molecular topography contributes to contact angle hysteresis", ***Langmuir***, 3759-3766, (1999).
99. Granier, M., Lanneau, G.,F., Moineau, J., Girard, P., Ramonda, M., "Improved strain relief of self-assembled monolayers from organohydrochlorosilanes grafted onto oxidized (100) silicon wafers", ***Langmuir***, 19, 2691-2695, (2003).
100. Kessel, C., R., Granick, S., "Formation and characterization of a highly ordered and well-anchored monolayer on mica by self assembly", ***Langmuir***, 7, 532-538, (1991).
101. Rye, R., R., Nelson, G., C., Dugger, M., T., "Mechanistic aspect of alkyltrichlorosilane coupling agents", ***Langmuir***, 13, 2965-2972, (1997).
102. Genzer, J., Efimenko, K., Fischer, D., A., "Molecular orientation and grafting density semifluorinated self-assembled monolayers of mono-, di-, and trichloro silanes on silica substrate", ***Langmuir***, 18, 9307-9311, (2002).
103. Draper, J., Luzinov, I., "Mixed polymer brushes by sequential polymer addition : Anchoring layer effect", ***Langmuir***, 20, 4064-4075, (2004).
104. Le Grange, J. D., Markham, J. D., "Effects of surface hydration on the deposition of silane monolayers on silica", ***Langmuir***, 9, 1749-1753, (1993).
105. Moon, J. J., Kim, J. H., Kim, K., Kang, T., Kim, B., Kim, C. H., Hahn, J. H., Park, J. W., "Absolute surface density of the amine group of the aminosilylated thin layers : Ultraviolet visible spectroscopy, second harmonic generation, and synchrotron radiation photoelectron spectroscopy study", ***Langmuir***, 13, 4305-4310, (1997).
106. Jianying, Z., Yuhuan, L., Haiquan, G., Lianxun, G., "Relative surface density and stability of the amines on the biochip", ***Chinese Journal of Analytical Chemistry***, 34(9), 1235-1238, (2006).
107. Fadeev, A., Y., McCharty, T. J., "Self-assembly is not the only reaction possible between alkyltrichlorosilanes and surfaces: Monomolecular and oligomeric covalently attached layers of dichloro- and trichloroalkylsilanes on silicon", ***Langmuir***, 16, 7268-7274, (2000).

108. Luzinov, I., Juthongpiput, D., Vinson, A. L., Cregger, T., Foster, M. D., Tsukruk, V. V., "Epoxy-terminated self-assembled monolayers : Molecular glues for polymer layers", *Langmuir*, 16, 504-516, (2000).
109. Wang, A., Tang, H., Cao, T., Salley, S. O., Ng, K. Y .S., "In vitro stability study of organosilane self-assemble monolayers and multilayers", *Journal of Colloidal and Interface Science*, 291, 438-447, (2005).
110. Demirel, G., Çağlayan, M. O., Garipcan, B., Duman, M., Pişkin, E., "Formation and organization of amino terminated self assembled layers on Si(100) surface", *Nanoscale Research Letters*, 2, 350-354, (2007).
111. Kurth, D. G., Broeker, G. K., Kubiak, C. P., Bein, T., "Surface attachment and stability of cross-linked poly(ethylenimine) – epoxy networks on gold", *Chemistry of Materials*, 6, 2143-2150, (1994).
112. Tsubokawa, N., Satoh, M., "Surface grafting of polymers onto glass plate : Polymerization of vinyl monomers initiated by initiating groups introduced onto the surface", *Journal of Applied Polymer Science*, 65, 2165-2172, (1997).
113. Jordan, R., Ulman, A., Kang, J. F., Rafailovich, M. U., Sokolov, J., "Surface –initiated anionic polymerization of styrene by means of self assembled monolayers", *Journal of American Chemical Society*, 121(5), 1016-1022, (1991).
114. Denise, F., Petri, S., Wenz, G., Schunk, P, Schimmel, T., "An improved method for the assembly of amino-terminated monolayers on SiO₂ and the vapor deposition of gold layers", *Langmuir*, 15, 4520-4523, (1999).
115. Kang, C-K., Lee, Y-S., "The surface modification of stainless steel and the correlation between the surface properties and protein adsorption" *Materials Science*, 18, 1389-1398, (2007).
116. Luzinov, I., Tsukruk, V. V., "Ultrathin triblock copolymer films on tailored polymer brushes", *Macromolecules*, 35, 5963-5973, (2002).
117. Cochran, E. W., Morse, D. C., Bates, F. S., "Design of ABC triblock copolymer near the ODT with the random phase approximation", *Macromolecules*, 36, 782-792, (2003).
118. Yeung, C., Balazs, A. C., Jasnow, D., "Lateral instabilities in a grafted layer in a poor solvent", *Macromolecules*, 26, 1914-1921, (1993).
119. Luzinov, I., Julthongpiput, D., Malz, H., Pointeck, J., Tsukruk, V. V., "Polystyrene layers grafted to epoxy modified silicon surfaces", *Macromolecules*, 33, 1043-1048, (2000).

120. Iyer, K. S., Zdyrko, B., Malz, H., Pointeck, J., Luzinov, I., "Polystyrene layers grafted to macromolecular anchoring layer", *Macromolecules*, 36, 6519-6526, (2003).
121. Iyer, K. S., Luzinov, I., "Effect of macromolecular anchoring layer thickness and molecular weight on polymer grafted", *Macromolecules*, 37, 9538-9545, (2004).
122. Huang, H., Penn, L. S., "Dense tethered layers by the "grafting to" approach", *Macromolecules*, 38, 4837-4843, (2005).
123. Murthy, R., Shell, C. E., Grunlan, M. A., "The influence of poly(ethylene oxide) grafting via siloxane tethers on protein adsorption", *Biomaterials*, 30, 2433-2439, (2009).
124. Julthongpiput, D., Lemieux, M., Tsukruk, V. V., "Micromechanical properties of glassy and rubbery polymer brush layers as probed by atomic force microscopy", *Polymer*, 44, 4557-4562, (2003).
125. Huang, H., Penn, L. S., Quirk, R. P., Cheong, T. H., "Effect of segmental adsorption on the tethering of end-functionalized polymer chains", *Macromolecules*, 37, 516-523, (2004).
126. Ivanova, E.P., Wright, J. P., Pham, D. K., Brack, N., Pigram, P., Alekseeva, Y. V., Demyashev, G. M., Nicolau, D. V., "A comparative study between the adsorption and covalent binding of human immunoglobulin and lysozyme on surface-modified poly(tert-butyl methacrylate)", *Biomedical Materials*, 1, 24-32, (2006).
127. Cao, T., Wang, A., Liang, X., Tang, H., Auner, G. W., Salley, S. O., Ng, K.Y.S., "Investigation of spacer length effect on coli Pili-antibody molecular recognition by AFM", *Biotechnology and Bioengineering*, 98(6), 1109-1122, (2007).
128. Bae, Y. M., Oh, B. K., Lee, W., Lee, W. H., Choi, J. W., "Study on orientation of immunoglobulin G on protein G layer", *Biosensors & Bioelectronics*, 21, 103-110, (2005).
129. Pautsch, A., Schulz, G. E., "Structure of outer membrane protein A transmembrane domain", *Nature Structural & Molecular Biology*, 5(11), 1013-1017, (1998).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ZENGİN, Adem
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 03.10.1982, Ankara
Medeni hali : Bekar
Telefon : 530 273 92 91
e-mail : ademzenginn@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Bölümü	2007
Lise	İncirli Lisesi	2002

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Tiyatro, sinema, edebiyat