

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FOTOPOLİMERİZASYON REAKSİYONU İLE İN-SİTU ALTIN
NANOPARÇACIK/POLİMER NANOKOMPOZİT FİLMLEİN ELDESİ VE
KARAKTERİZASYONU**

TOLGA ÇEPER

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
FİZİKOKİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. NERGİS ARSU**

İSTANBUL, 2015

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FOTOPOLİMERİZASYON REAKSİYONU İLE İN-SİTU ALTIN
NANOPARÇACIK/POLİMER NANOKOMPOZİT FİLMERİN ELDESİ VE
KARAKTERİZASYONU

Tolga ÇEPER tarafından hazırlanan tez çalışması tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Elektronik ve Haberleşme Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Nergis ARSU
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Nergis ARSU
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doc. Dr. Meral AYDIN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Yusuf Yağcı
İstanbul Teknik Üniversitesi

Bu alışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'nün 2015-01-02-YL06 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	ix
KISALTMA LİSTESİ.....	x
ŞEKİL LİSTESİ.....	xii
ÇİZELGE LİSTESİ	xvi
ÖZET	xvii
ABSTRACT.....	xix
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	4
1.3 Hipotez.....	4
BÖLÜM 2	5
GENEL BİLGİ	5
2.1 Fotokimya	5
2.2 Elektromanyetik Spektrum	5
2.3 Işığın Absorpsiyonu	8
2.4 Grotthuss-Draper Kanunu.....	9
2.5 Stark-Einstein Kanunu.....	9
2.6 Beer – Lambert Kanunu	9
2.7 Elektronik Geçişler	11
2.7.1 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ Geçişleri.....	12
2.7.2 $n \rightarrow \sigma^*$ Geçişleri.....	12

2.7.3	$n \rightarrow \pi^*$ Geçişleri.....	13
2.7.4	$\pi \rightarrow \pi^*$ Geçişleri.....	13
2.8	Singlet ve Triplet Haller.....	13
2.9	Fotokimyasal İşlemler	14
2.10	Fotofiziksel İşlemler	16
2.10.1	Molekül İçi Deaktivasyon	16
2.10.2	Moleküller Arası Deaktivasyon	19
2.11	Frank-Condon Prensipleri.....	20
2.12	UV ile Sertleştirme Reaksiyonları.....	21
2.13	Serbest Radikal Polimerizasyonu	21
2.13.1	Başlama	22
2.13.2	Çoğalma	22
2.13.3	Sonlanma	22
2.14	Fotobaşlatıcı Sistemler.....	23
2.14.1	I. Tip Fotobaşlatıcılar.....	24
2.14.2	II. Tip Fotobaşlatıcılar.....	24
2.14.3	Tek Bileşenli II. Tip Fotobaşlatıcılar.....	25
2.14.3.1	2-Merkaptotiyokzanton (TX-SH).....	25
2.15	Nanoteknoloji	26
2.16	Metal Nanoparçacıklar.....	28
2.16.1	Tarihsel Gelişim.....	28
2.16.2	Sentez Yöntemleri.....	30
2.16.2.1	Turkivech Yöntemi	31
2.16.2.2	Brust Yöntemi: Creating Monolayer Protected Clusters (MPCs)....	32
2.16.2.3	Diğer İndirgenme Yöntemleri	33
2.16.2.4	Fotoindirgenme Yöntemi ve Fotokimyasal Strateji	34
2.16.3	Altın-Tiyol Etkileşimi	35
2.16.3.1	Kendiliğın Oluşan Tekkatmanlar: SAM.....	37
2.16.3.2	Altın-Tiyol Etkileşim Mekanizması	38
2.16.3.3	Altın Nanoparçacıkların Flokülasyonu	40
2.16.4	Altın Nanoparçacıkların Fiziksel Özellikleri	43
2.16.4.1	Yüzey Plazmon Rezonansı: SPR.....	44
2.16.4.2	UV-Vis Absorpsiyon Karakteristiği	46
2.16.4.3	Floresans Karakteristiği.....	48
2.17	Altın Nanoparçacık/Polimer Kompozit Malzemeler	49

2.17.1	Endüstriyel Uygulama Alanları ve Olası Uygulamaları.....	50
2.17.1.1	Cam Endüstrisi	50
2.17.1.2	Elektronik Endüstrisi	51
2.17.1.3	Biyo-Endüstri.....	52
2.17.1.4	Kimya Endüstrisi.....	53
2.17.2	Kompozit Filmlerinin Özellikleri	53
2.17.3	Dielektrik Sabit.....	54
2.17.4	Matriksin/Ortamın Refraktif İndeksi.....	54
2.17.5	Optik Özellikleri ve Temel Prensipler.....	56
BÖLÜM 3		58
MATERYAL VE YÖNTEMLER		58
3.1	Fotobaşlatılmış Polimerizasyon ve Fotoindirgenme Prosedürü	58
3.2	Fotopolimerizasyon Kinetiğinin Foto-DSC Metodu ile İncelenmesi	58
3.3	Gerçek Zamanlı Infra Red Kullanılarak Fotopolimerizasyonun Zamana Bağlı Olarak Monomer Dönüşümünün İncelenmesi	59
3.4	UV-VIS Spektroskopisi.....	60
3.5	Floresans Spektroskopisi.....	60
3.6	UV- Kürleştirme Prosedürü	60
3.7	Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Prosedürü	61
3.8	Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	61
3.9	Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler.....	61
3.10	Fotobaşlatıcı Beraberinde Altın Nanoparçacıkların Sentezi	61
3.11	In-situ Fotopolimerizasyon Yöntemiyle Au Nanoparçacıkların ve Nanokompozit Filmlerin Üretimi.....	62
BÖLÜM 4		63
DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE SONUÇLAR		63
4.1	Altın Nanoparçacıkların Farklı Fotobaşlatıcılar Beraberinde Sentezlenmesi ve Özelliklerinin İncelenmesi.....	63
4.1.1	Absorpsiyon Spektroskopisi.....	63
4.1.2	2-Merkaptotiyokzanton, Tiyokzanton ve Irgacure 2959 ile Sentezlenen AuNP'ların Floresans Özellikleri ve Fotobaşlatıcıların Floresans Emisyonlarındaki Değişimlerin İncelenmesi	68
4.2	In-situ Fotobaşlatılmış Polimerizasyon Metoduyla AuNP'ların Sentezi ve Nanokompozit Filmlerin Üretilmesi	73

4.2.1	Formülasyonların Hazırlanması ve AuNP/Polimer Nanokompozit Film Üretimi.....	74
4.3	In-situ Au Nanoparçacıkların Polimer Matriksinde Fotopolimerizasyon Yöntemiyle Üretilmesi ve Fotobaşlatıcı Etkisi: 2-Merkaptotiyokzanton.....	75
4.3.1	AuNP/Polimer Nanokompozit Filmlerin SEM Görüntüleri	76
4.3.2	2-Merkaptotiyokzanton ile Üretilen AuNP/Polimer Nanokompozit Filmlerin SEM/EDS Analizi.....	78
4.3.3	AuNP/Polimer Nanokompozit Filmlerin Polimerizasyon Kinetiğinin ve Dönüşümünün RT-FTIR ve Foto-DSC ile İncelenmesi	79
4.3.4	I. Tip ve II. Tip Fotobaşlatıcılar Beraberinde AuNP/Polimer Nanokompozit Filmlerin Hazırlanmasında Tiyol Grubunun AuNP Oluşumuna Etkisinin İncelenmesi.....	82
4.3.4.1	Elde Edilen AuNP/Polimer Nanokompozit Filmlerin Absorpsiyon Spektrumları ve SEM Görüntüleri.....	82
4.3.5	AuNP/Polimer Nanokompozit Filmlerin In-situ Olarak Üretilmesinde Polimer Matriksin Çapraz Bağ Oranının Etkisi	90
4.3.5.1	Elde Edilen AuNP/Polimer Nanokompozit Filmlerin Absorpsiyon Spektrumları ve SEM Görüntüleri.....	90
4.3.6	AuNP/Polimer Nanokompozit Filmlerin In-situ Olarak Üretilmesinde Akriyatların Etkisi.....	95
4.3.6.1	Elde Edilen AuNP/Polimer Nanokompozit Filmlerin Absorpsiyon Spektrumları ve SEM Görüntüleri.....	95
	TARTIŞMA VE SONUÇ.....	102
	KAYNAKLAR	104
	ÖZGEÇMİŞ	112

SİMGE LİSTESİ

E	Fotonların enerjisi
A	Absorbans
ϵ	Molar absorbtivite katsayısı
λ	Dalga boyu
h	Planck sabiti
c	Işık hızı
ν	Işığın frekansı
$\bar{\nu}$	Dalga sayısı
Φ	Kuantum verimi
E_n	Uyarılmış hal enerjisi
E_0	Temel hal enerjisi
I_t	Geçen ışık yoğunluğu
L_0	Gelen ışık yoğunluğu
l	Işık etkisinde bırakılan ortamın kalınlığı
C	Konsantrasyon
k	Hız sabiti
S_0	Temel singlet hal
S_1	1. Singlet hal
S_2	2. Singlet hal
T_1	Triplet hal
T	Geçirgenlik (Transmitans)
σ	İletkenlik
V	Potansiyel
I	Elektrik akımı
eV	Enerji ve potansiyel birimi
s/cm	İletkenlik birimi
N_A	Avagadro sayısı
[C]	Molar konsantrasyon
pK _a	Asit ayrıştırma sabitinin logaritması
n	Refraktif indeks
H_t	Isı akışı
R_p	Polimerizasyon hızı

KISALTMA LİSTESİ

ACS	American Chemical Society
Ag	Gümüş
Au	Altın
AuNP	Altın nanopartikül
Cu	Bakır
CVD	Kimyasal buharlı depozisyon
DDA	Dipol ayırık yaklaşımı
DMF	N,N-Dimetil formamid
Foto-DSC	Foto-Diferansiyel taramalı kalorimetri
FTIR	Fourier dönüşümlü kızılaltı
HAUCl ₄	Hidrojen tetrakloroaurat
HNO ₃	Nitrik asit
HOMO	En yüksek enerjili dolu orbital
IC	İç dönüşüm
IR	Kızılötesi
ISC	Sistemlerarası geçiş
LC-MS	Sıvı-kütle Kromatografisi
LUMO	En düşük enerjili boş orbital
MOCVD	Metalorganik kimyasal buhar depozisyon
MRS	Material Research Society
MPCs	Monolayer Protected Clusters
MWCNTs	Çok duvarlı karbon nanotüpler
NaNO ₃	Sodyum nitrat
NaOH	Sodyum hidroksit
NCs	Nanokristaller
PbS	Kurşun (II) sülfür
PEG	Polietilenglikol
PEGDA	Poli(etilen glikol) diakrilat
PEGMEA	Poli(etilen glikol) metil eter akrilat
RT-FTIR	Real time fourier dönüşümlü kızılaltı
SAMs	Kendi kendine toplanmış tekli katmanlar
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SEM/EDS	Taramalı elektron mikroskobu ve X-ışını mikro analiz
Si	Silikon

SiO ₂	Silisyum dioksit
SPR	Yüzey plazmon rezonansı
TEM	Geçirimli elektron mikroskobu
THPC	Tetrakis(hidroksimetil)fosfonyum klorür
TIR	Toplam iç yansıma
TiO ₂	Titanyum dioksit
TX	Tiyokzanton
TMPTA	Trimetilpropan triakrilat
TX-SH	2-Merkaptotiyokzanton
UV	Ultraviyole
Vis	Görünür
ZnO	Çinko oksit

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1	Elektromanyetik spektrum	6
Şekil 2.2	Lambert – Beer yasasının şematik gösterimi.....	10
Şekil 2.3	Elektronik geçişlerin kuramsal enerji diyagramında gösterimi	12
Şekil 2.4	Uyarılmış singlet ve triplet hallerin spin yönelmeleri.....	14
Şekil 2.5	Fotokimyasal reaksiyonlar için genel olan üç temel örnekleme	15
Şekil 2.6	a) Norrish 1.Tip (ketonların α -bölünme) reaksiyonu (RP, radikal çifti) b) Norrish 2.Tip (Alkil yan grubuna sahip ketonların molekül içi hidrojen ayrılması reaksiyonu) (BR, biradikal)	16
Şekil 2.7	Jablonski diyagramı.....	17
Şekil 2.8	Işık absorpsiyonu, floresans ve fosforesans	18
Şekil 2.9	Frank Condon prensibi.....	21
Şekil 2.10	Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun başlama aşaması	22
Şekil 2.11	Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun çoğalma aşaması	22
Şekil 2.12	Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun birleşme ile sonlama aşaması.....	23
Şekil 2.13	Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun orantsız sonlanma aşaması	23
Şekil 2.14	Benzoinin I. tip fotobaşlatma mekanizması	24
Şekil 2.15	TX-SH Fotobaşlatıcısının fotobaşlatma mekanizması.....	26
Şekil 2.16	1990 yılından bu yana Altın ve Gümüş nanopartiküller ile ilgili yayınlanmış makaleler	28
Şekil 2.17	Lycorgus Fincan; yeşik renkli olan dışarıdan gelen ışık altında, kırmızı renkli olan ise içerisinden gelen ışık altında.....	29
Şekil 2.18	Şam çeliği içerisindeki nanoteller. Koyu kısımlar bir kaç yüz nanometre uzunluğundaki nanotelleri göstermektedir	30
Şekil 2.19	Sitrat indirgenmesi ile sentezlenmiş altın nanopartiküllerin TEM görüntüsü.....	32
Şekil 2.20	Organik bileşiklerden ketil radikali oluşu için fotokimyasal stratejiler. Uyarılmış haldeki molekülü belirtirken, moleküller triplet halde gösterilmiştir ve “h ν ” ışığa maruziyeti belirtmektedir. R ¹ – R ⁴ ise genelde alkil, aril, H-atom gibi organik fonksiyonlardır.	35
Şekil 2.21	Altın-Tiyolat ikili sisteminin içerdiği altın atomu sayısına göre değerlendirilmesi.	36
Şekil 2.22	Altın kolloid üzerindeki SAM oluşumunun olası mekanizmaları.	39
Şekil 2.23	Flokülasyonun görünür bölge spektrumu	40
Şekil 2.25	Absorpsiyon olmayan ortamda toplam iç yansıma (TIR: Total İnternal Reflection), refraktif indeks (n), azalan dalga alanı (e) ve gelen ışık açısı (θ).....	44
Şekil 2.26	Azalan elektrik alan göreceli olarak büyüklüğüne (E) karşı katı/çözelti arayüzüne uzaklık (nm) grafiği, sürekli spektrum SPR-azalan dalga (altın film), kesikli spektrum altın film olmadığı durumda absorpsiyon olmayan TIR	45

Şekil 2.27 SPR p-polarize ışık ile uyarılmasının, cam/metal film ara yüzeyinde tamamen yansımaya olayının ve yüzey plazmon etkisinin azalan elektrik alanının büyüklüğünü (E) artırmasının gösterimi	45
Şekil 2.28 Sönümlenme katsayısı ile altın nanopartikül boyutunun ilişkisi	47
Şekil 2.29 480 nm' de uyarılmış altın nanoyapılarının emisyon spektrumları.....	48
Şekil 2.30 10 nm boyutlu altın nanopartikülün floresans emisyon pik şiddetinin farklı konsantrasyonlardaki değerleri	49
Şekil 2.31 Au nanoparçacık ince filmlerin katalizlediği InP epitaksiyel nanoköprü oluşumunu	51
Şekil 2.32 Çekirdek-kabul metal nanoparçacık kompozit fiber optik sensör.....	52
Şekil 2.33 Artan TiO ₂ oranı ve AuNP yüzey plazmon rezonansında 1' den 5' e kadar olan örneklerin UV-Vis absorpsiyon spektrumları.....	55
Şekil 2.34 AuNP ile hazırlanmış filmler; yüzey plazmon rezonansı değişen host matrisler ile ayarlanmıştır	55
Şekil 4.1 Farklı sürelerde ksenon lamba ile aydınlatılmış altın nanoparçacık çözeltisi.....	64
Şekil 4.2 TX-SH ile gerçekleştirilen fotoindirgenme reaksiyonunun zamana bağlı olarak UV spektrumu.....	64
Şekil 4.3 TX ile gerçekleştirilen fotoindirgenme reaksiyonunun zamana bağlı olarak UV spektrumu	65
Şekil 4.4 Fotoindirgenme sonucu elde edilen çözeltiler	66
Şekil 4.5 Irg 2959 ile gerçekleştirilen fotoindirgenme reaksiyonunun zamanın bir fonksiyonu olarak UV spektrumu	66
Şekil 4.6 TX/Tiyofenol ikili sistemi ile gerçekleştirilen fotoindirgenme reaksiyonunun zamana bağlı olarak UV spektrumu	67
Şekil 4.7 TX-SH ile gerçekleştirilen farklı sürelerdeki fotoindirgenme reaksiyonunun DMF içerisinde floresans spektroskopisi yöntemiyle incelenmesi.....	68
Şekil 4.8 TX-SH ile gerçekleştirilen farklı sürelerdeki fotoindirgenme reaksiyonunda AuNP'ların SPR'ından kaynaklanan floresans emisyonunun izlenmesi	69
Şekil 4.9 TX ile gerçekleştirilen farklı sürelerdeki fotoindirgenme reaksiyonunun DMF içerisinde floresans spektroskopisi yöntemiyle incelenmesi	70
Şekil 4.10 TX ile gerçekleştirilen farklı sürelerdeki fotoindirgenme reaksiyonunda AuNP'ların SPR'ından kaynaklanan floresans emisyonunun izlenmesi	70
Şekil 4.11 Irg 2959 ile gerçekleştirilen farklı sürelerdeki fotoindirgenme reaksiyonunda AuNP'ların SPR'ından kaynaklanan floresans emisyonunun izlenmesi	71
Şekil 4.12 2-Merkaptotiyokzanton kullanılarak in-situ fotoindirgenme yöntemiyle AuNP sentez mekanizması	72
Şekil 4.13 Tiyokzanton kullanılarak in-situ fotoindirgenme yöntemiyle AuNP sentez mekanizması	72
Şekil 4.14 Irgacure 2959 kullanılarak in-situ fotoindirgenme yöntemiyle AuNP sentez mekanizması	72
Şekil 4.15 Tiyokzanton ve Tiyofenol ya da 1,2-Ditiyofenol ikili fotobaşlatıcı sistemi kullanılarak in- situ fotoindirgenme yöntemiyle AuNP sentez mekanizması.....	73
Şekil 4.16 AuNP/Polimer filmlerin üretim şeması.....	73
Şekil 4.17 2-Merkaptotiyokzanton ile üretilen AuNP/Polimer nanokompozit filmin zamana bağlı UV spektrumu	75
Şekil 4.18 2-Merkaptotiyokzanton ile üretilen AuNP/Polimer nanokompozit filmin zamana bağlı fotoğrafları	76

Şekil 4.19 2-Merkaptotiyokzanton ile üretilen AuNP/Polimer nanokompozit filminin SEM görüntüsü.....	77
Şekil 4.20 2-Merkaptotiyokzanton ile üretilen AuNP/Polimer nanokompozit filminin yan kesitten alınan SEM görüntüsü.....	78
Şekil 4.21 2-Merkaptotiyokzanton ile üretilen AuNP/Polimer nanokompozit film düzgün ve bozuk yüzeylerin EDS grafikleri	79
Şekil 4.22 PEGDA (%80), PEGMEA (%20) ve TX-SH içeren formülasyonun H ₂ AuCl ₄ varlığında ve yokluğundaki polimerizasyon kinetiğinin foto-DSC ile incelenmesi.....	80
Şekil 4.23 PEGDA (%80), PEGMEA (%20) ve TX-SH içeren formülasyonun H ₂ AuCl ₄ varlığında ve yokluğundaki polimerizasyon kinetiğinin foto-DSC ile incelenmesi.....	81
Şekil 4.24 PEGDA (%80), PEGMEA (%20) ve TX-SH içeren formülasyonun H ₂ AuCl ₄ varlığında ve yokluğundaki polimerizasyon kinetiğinin RT-FTIR ile incelenmesi	81
Şekil 4.25 Kullanılan fotobaşlatıcılar	82
Şekil 4.26 Irgacure 651 ile üretilen AuNP/Polimer nanokompozit filminin aydınlatma zamanına bağlı olarak absorpsiyon spektrumu.....	83
Şekil 4.27 Irgacure 651 ile üretilen AuNP/Polimer nanokompozit filminin SEM görüntüleri	84
Şekil 4.28 Irgacure 907 ile üretilen AuNP/Polimer nanokompozit filminin aydınlatma zamanına bağlı olarak absorpsiyon spektrumu.....	85
Şekil 4.29 Irgacure 907 ile üretilen AuNP/Polimer nanokompozit filminin SEM görüntüleri	86
Şekil 4.30 Irgacure 2959 ile üretilen AuNP/Polimer nanokompozit filminin SEM görüntüleri	87
Şekil 4.31 Tiyokzanton ile üretilen AuNP/Polimer nanokompozit filminin SEM görüntüleri.....	88
Şekil 4.32 Tiyokzanton/Tiyofenol ile üretilen AuNP/Polimer nanokompozit filminin SEM görüntüleri	89
Şekil 4.33 Farklı çapraz bağ oranına sahip polimer matriks ile üretilen nanokompozit filmlerin UV spektrumları (%90 wt PEGDA / %0,5 wt TX-SH, %10 wt PEGDA / %0,5 wt TX-SH ve toplam aydınlatma zamanı 400 saniye).....	91
Şekil 4.34 %90 PEGDA %10 PEGMEA kullanılarak elde edilen nanokompozit filminin SEM görüntüsü.....	92
Şekil 4.35 %100 PEGDA kullanılarak elde edilen nanokompozit filminin SEM görüntüsü	93
Şekil 4.36 %10 PEGDA %90 PEGMEA kullanılarak elde edilen nanokompozit filminin SEM görüntüsü.....	94
Şekil 4.37 Polimer matriks olarak TMPTA ile üretilen AuNP/Polimer nanokompozit filminin zamana bağlı UV spektrumu	96
Şekil 4.38 TMPTA kullanılarak elde edilen nanokompozit filminin SEM görüntüsü.....	96
Şekil 4.39 Polimer matriks olarak %10 wt PEGDA M _n =2000 ile üretilen AuNP/Polimer nanokompozit filminin zamana bağlı fotoğrafları (UV ışık altında)	97
Şekil 4.40 Polimer matriks olarak %10 wt PEGDA M _n =2000 ile üretilen AuNP/Polimer nanokompozit filminin zamana bağlı UV spektrumu	97
Şekil 4.41 Polimer matriks olarak %10 wt PEGDA M _n =700 ile üretilen AuNP/Polimer nanokompozit filmin zamana bağlı UV spektrumu	98
Şekil 4.42 Polimer matriks olarak %10 wt PEGDA M _n =2000 ile üretilen AuNP/Polimer nanokompozit filmin SEM görüntüsü	99
Şekil 4.43 Polimer matriks olarak %10 wt PEGDA M _n =2000 ile üretilen AuNP/Polimer nanokompozit filmin hazırlandıktan 2 ay sonraki görüntüsü	100
Şekil 4.44 Polimer matriks olarak %10 wt PEGDA M _n =2000 ile üretilen AuNP/Polimer nanokompozit filmin yapıldıktan 2 ay sonraki SEM görüntüsü	101

Şekil 5.1 TX-SH ve TX ile DMF içinde sentezlenen Au nanoparçacıkların absorpsiyon spektrumları
..... 103

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Fotofiziksel işlemler ve süreleri	19
Çizelge 4.1. AuNP/Polimer nanokompozitlerin hazırlanmasına yönelik hazırlanan formülasyonlar.....	74
Çizelge 4.2 2-Merkaptotiyokzanton ile üretilen AuNP/Polimer nanokompozit filmlerin düzgün ve bozuk kısımlardaki atomlarının ağırlıkça (%wt) ve sayıca (%at) oranları.....	79
Çizelge 4.3 Elde edilen nanokompozit filmlerde bulunan altın nanoparçacıkların özellikleri	90

**IN-SITU FOTOPOLİMERİZASYON REAKSİYONU İLE ÇAPRAZ BAĞLI AKRİLİK
POLİMERLER VE ALTIN NANOPARÇACIKLAR KULLANILARAK ELDE EDİLEN
NANOKOMPOZİT FİMLERİN ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU**

Tolga ÇEPER

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nergis ARSU

Fotopolimerizasyon gerek endüstriyel gerekse akademik açıdan polimer kimyasının önemli bir kısmını oluşturmaktadır, özellikle oda sıcaklığında hızlı kürleşme, çevreci olması ve düşük fiyat özellikleri açısından bu alandaki gelişmeler, kaplamalar, yapıştırıcılar, baskı mürekkepleri, mikroelektronik, diş dolguları, kemik biyomalzemeleri, doku mühendisliği veya polimerik malzemelerin fotooptik kontrolü yer almaktadır.

Geçmiş yıllarda önem kazanan bir diğer konu metalnanoparçacık/polimer kompozitlerdir. Özellikle elektronik, optik ve mekanik özellikleri nedeniyle optik, katalitik, sensör dizaynı, fotoimaj ve pattern ve antimikrobiyal kaplamalarda yer almaktadır.

Polimer seçimi burada özellikle parçacık özellikleri ve sonuç nanokompozit malzemeleri açısından büyük önem taşımaktadırlar. Nanoparçacık/polimer kompozitleri hazırlamada kullanılan genel yöntem, önceden hazırlanan nanoparçacıkların, polimer matrisi içinde fiziksel olarak dağıtılmalıdır ancak bu her zaman homojen bir dağılımda sonuçlanmayabilir.

Diğer bir yaklaşım inorganik nanoparçacıkların monomer içinde dağıtılarak polimer oluşumudur. En hassas ve önemli yol ise, polimerizasyon işlemi esnasında soy metal

nanoparçacıkların in-situ olarak elde edilmesidir. Bu da parçacık büyüklüğünün kontrolü ve dağılımı üzerinde önemli rol oynar.

Sangermano ve Yağcı, akrilik formülasyonların serbest radikal polimerizasyonunu soy metaller (Ag,Au) ile gerçekleştirerek nanokompozit malzemeleri hazırlamışlardır.

Bilim dünyasında Au ve Ag nanoparçacıklarının büyüklüğü ve şeklinin kontrolü halen büyük bir öneme sahiptir, çünkü belirli şekil ve büyüklük optik, elektronik ve katalitik işlemlerde önemlidir. Özellikle optik özellikleri parçacık şekline bağlı olduğundan Au nanoparçacıklarının kompozitlerde bulunması biyo/nanotıp, sensör, katalizör ve nanoteknoloji açısından önemlidir. Bu nedenle bu projede hedeflenen altın nanoparçacıklarının in-situ olarak tekrarlanabilir boyut ve şekilde fotopolimerizasyon tekniğiyle sentezlenmesi ve elde edilen çapraz bağlı polimerin RT-FTIR, Foto-DSC ile polimerizasyon hızları saptanırken, morfolojisinde SEM görüntüleme analizi incelenmesidir. Dielektrik sabitleri , CV ölçümleri de değerlendirilerek filmlerin elektrokimyasal özellikleri ve iletkenlikleri saptanarak OLED, OFET ve/veya Güneş pili uygulamalarındaki yeri belirlenecektir.

Anahtar Kelimeler: Altın Nanopartikül/Polimer nanokompozit, Fotopolimerizasyon, Fotoindirgeme, Tiyokzanton

**IN-SITU PHOTOPOLYMERIZATION SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION
OF NANOCOMPOSITE FILMS OBTAINED BY USING CROSSLINKED ACRYLIC
BASED POLYMERS AND GOLD NANOPARTICLES**

Tolga ÇEPER

Department of Chemistry

MSc. Thesis

Advisor: Prof. Dr. Nergis ARSU

Photopolymerization constitutes a significant portion polymer chemistry in terms of academic as well as industrial. In particular, with rapid room temperature curing, environmentally friendly and low cost characteristics their enhancement in such area involving coatings, adhesives, printing inks, microelectronic, fillings (teeth), bone biomaterial, tissue engineering and photo-optic control of polymeric material.

In the past year, another subject that has gained importance is noble metal nanoparticles/polymer composites. They take part in optic, catalytic, sensor design, photoimage and patterning and antimicrobial coatings especially du to the mechanical, optical and electronical properties.

Selection of the polymers is of great importance for particle properties and final nanocomposite product. Conventional method using to prepare nanoparticle/polymer composites is physical dispersion of ready-prepared nanoparticles in the polymer matrix however, it doesn't always end up homogenous dispersion.

Another approach is forming of polymer by dispersing inorganic nanoparticles in monomer system. The most sensitive and significant route is to obtain in situ noble metal nanoparticles simultaneously with polymerization process and these plays a critical role on control and distrubition of particle size.

By Sangermano and Yağcı, nanocomposite materials has been produced via free radical polymerization of acrylic formulations with noble metals such as gold and silver.

The control of gold and silver nanoparticles size and shape haven't lost importance yet in the science environment, because certain controlled shape and size has significance in the processes involving optical, electronical and catalytic. Particularly due to the optical properties is connected to the particle shape, the presence of gold nanoparticles in composites enables final product to use in the field of bio/nano-medicine, sensor, catalytic and nanotechnology. Consequently, the aim of this project is to synthesize gold nanoparticles in reproducible size and shape by the means of photopolymerization techniques in situ and to determine the polymerization rate of the acquired crosslinked polymers with the means of RT-FTIR and Photo-DSC, furthermore research morphological properties by using SEM techniques. By evaluating measurement of dielectric constant and CV, the position of films in OLED, OFED and/or solar cell application will determine as well as discover of its electrochemical characteristic and conductivity.

Keywords: Gold Nanoparticle/Polymer Nanocomposites, Photopolymerization, Photoreduction, Thioxanthone

1.1 Literatür Özeti

Altın nanoparçacıklar (AuNP) ya da yüzey boyunca düzenlenmiş nano boyutlu altın atomları nanofabrikasyon, optik cihazlar ve katalizörleri içeren geniş çaplı bir kullanım alanına sahiptirler [1-5]. Çeşitli spektroskopik ve sensör metotlarında altınların sahip olduğu karakteristik yüzey plazmon rezonansı sayesinde güçlendirilmiş sinyallerin elde edilmesi altın nanopartiküller sayesinde mümkündür [6-7]. Metal nanopartiküller elektriksiz metalizasyon işlemlerinde çekirdeklenme kısmı için kullanılmışlardır, ki bu yöntem metalize olmuş mikro elektromekanik yapılar (MMES) ve optik MMES cihazlarının üretiminde umut vaat eden bir yaklaşımdır [8, 9-13]. Bahsi geçen uygulamalarda sıklıkla bir polimerik yüzey veya yapının Au-NP ile fonksiyonlandırılmasını içermektedir. NP sentezi ve yüzey fonksiyonlandırılması hali hazırda kullanılan ya da kullanılacak teknolojileri etkileyen aktif bir araştırma alanı olmaya devam etmektedir. Ayrıca altın nanoparçacık ince filmler boyama ve antimikrobiyal özellikler gibi ilgi çekici fonksiyonel özellikleri nedeniyle yoğun bir araştırma alanıdır [14].

Altın gibi soy metal nanoparçacıkları içeren ince filmlerin elektronik, kimyasal dizayn ve dedektör, biyo-, katalizör, yarıiletken ve bilgisayar teknolojilerinde ilgi gördüğü bilinmektedir. İlgi duyulan ana özellikleri optik, katalitik, elektriksel/termal iletkenlik, antibakteriyel/biyolojik, renk, fotokatalizör, fotokromik etki, elektrokromik, fotolüminesans, yüzey plazmon rezonans ve yüksek reaktif özellikleridir [15]. Bu alanda kullanılan sentezin amacı, belirli boyut ve şekildeki, tam olarak yüzeyde ya da yüzeye

yakın şekilde bulunan bir matriksin içerisinde gömülü vaziyette bulunan nanoparçacıklar üretmektir. Elde edilen mükemmel özellikleri belirleyen faktörlerin başında boyut, belirli bir oranda altın nanoparçacıkların şekli ve matriks içerisinde bulunan nanoparçacıkların birbirleri arasındaki mesafelerdir. Bu yüzden boyut, dağılım, şekil ve homojenlik üzerindeki etkin kontrol sağlanması birçok sanayi ve bilim dünyasındaki problemlere çözüm getirebilecek icat edilen cihazlar ve teknolojiler için anahtar konumundadır. Buna bir örnek verilecek olursa daha az maliyetle üretilen solar paneller örnek gösterilebilir.

Nanoparçacıklar ile yüzeylerin fonksiyonlandırılmasında kullanılan genel yaklaşım şu şekildedir; koloidal parçacıkların ilk olarak çözelti içerisinde sentezlenmesi ve daha sonra onların ilgili yüzeye bağlanması şeklindedir. Burada kullanılan yöntemler Turkevich yöntemi [6, 8, 16-18] ve sodyum borohidür (NaBH_4) ile indirgeme yöntemidir [7, 19-20]. Kullanılan bu yöntemlerin aksine altın iyonlarının adsorbe olmuş bir yüzeyde in-situ olarak indirgenmesi Au-NP ile fonksiyonlandırılmış yüzey ve cihazların üretimi için alternatif bir yöntemdir [1-2]. Bu yaklaşımın ortaya koyduğu bazı avantajlar mevcuttur. Bunlar daha küçük nanoparçacıkların üretilmesi imkanı, NP lerin yüzey üzerinde stabilizasyonu ve yüzeydeki hareketsizlik sebebiyle sağlanan düşük agregasyondur. Polimerik yüzeyde in-situ olarak sentezlenen Au-NP'lar için ortaya koyulmuş birçok öncü yöntem mevcuttur [1-3, 21]. Geleneksel yaklaşım olarak ayrı bir ortamda sentezlenen NP'lar ve daha sonrasında bir yüzeye bağlanan yöntemin aksine polimerik yüzeydeki in-situ olarak indirgenerek elde edilen Au-NP'lar tam olarak keşfedilmemişlerdir.

Diğerlerine göre farklı bir yaklaşım olan çalışmalarında Sangermano ve Yağcı tek kap içerisinde in-situ olarak altın ve gümüş iyonlarının fotoindirgenmesi ile nanoparçacık oluşumu ve UV ışık ile fotopolimerizasyonun aynı anda gerçekleştirildiği uygun akrilik bazlı monomerlerin serbest radikal fotopolimerizasyonunu raporlamışlardır. Bu yöntemle elde ettikleri metal-polimer kompozit malzemede herhangi bir makroskopik agregasyon gözlenmemiştir [22].

Altın iyonlarının UV ışık ile indirgenmesi için kullanılan birçok yöntem mevcuttur. Bunlardan bir tanesi de nanopartikül oluşumunu başlatmak için kullanılan aromatik

karbonillerin altın iyonlarının indirgemesidir. Aromatik ketonların fotolizleri elektron d6n6n6r radikallerin oluşumunu sağlar. Bu radikaller ise Ag, Au ve Cu komplekslerini metal partik6llere indirgerler. Her iki tarz b6l6nme (Tip I) ve H-abstraksiyon (Tip II) fotobaşlatıcılar indirgen radikallerin fotokimyasal oluşumu i6in başarılı bir şekilde kullanılmışlardır [22].

Fotopolimerizasyon, polimerleşebilen bir sistemin UV veya g6r6n6r b6lgedeki ışığın absorpsiyonu ile aktif bir merkez oluşturarak zincirleme reaksiyonlarla sentezi anlamına gelir. Aktif bir merkezin oluşabilmesi i6in 6retilecek radikal genellikle sisteme eklenen fotobaşlatıcı ile sağlanır. Işık ise başlatıcı bir ara6c olarak s6re6te yer alır. Radikalin oluşması, fotobaşlatıcının fotonu absorplaması ile ger6ekleşmektedir. Fotobaşlatıcının foton absorplayabilme kapasitesi molar absorptivite katsayısı (ϵ), absorplanan fotonun bir reaksiyona yol a6ması ise kuvantum verimi ile ilişkilidir (ϕ).

Fotopolimerizasyon fotolitografi, elektronik aygıtlar, kaplamalar ve diş dolguları gibi bir6ok end6striyel uygulamada sıklıkla kullanılmaktadır [23]. Fotopolimerizasyon reaksiyonlarının d6ř6k aktivasyon enerjisi, hızlı reaksiyon derecesi, y6ksek monomer d6n6ř6m6, d6ř6k sıcaklıkta veya oda sıcaklığında maddelerin reaksiyona girme kabiliyeti, yanıcı veya toksik olmayan 6z6c6lerin kullanılabilmesi gibi pek 6ok avantajları vardır. Ayrıca fotopolimerizasyon sistemlerinde genelde 6z6c6 kullanılmaması ve daha d6ř6k enerji t6ketimi dolayısıyla doğa ile uyumlu bir s6re6 olduğunu bilinmektedir.

İki gruba ayrılan fotobaşlatıcı sistemlerin ilk grubunu I.Tip Fotobaşlatıcılar olarak ifade edilen ve ışık absorpsiyonu ile alfa b6l6nmesine uğrayarak serbest radikaller 6reten molek6ller oluşturur. İkinci grup ise II.Tip fotobaşlatıcılardan oluşmaktadır ve bu tip fotobaşlatıcılar yardımcı bir başlatıcı ile birlikte kullanılırlar.

I. Tip fotobaşlatıcıların 6oğu aromatik karbonil bileşikleridir. UV ışığın absorpsiyonu ile benzoin ve t6revleri, benzil ketaller, aseton fenonlar, O-a6ıl- α -okzimino ketonlar, α -hidroksialkil ketonlar ve a6ıfosfin oksitlerin hepsi kendiliğinden alfa b6l6nmesi sonucu serbest radikaller 6retirler.

II. Tip fotobaşlatıcılarda ise başlama olayı bimolek6ler reaksiyon temelli olduğundan dolayı serbest başlatıcı radikallerinin oluşumu I. Tip fotobaşlatıcılarda olduğundan

daha yavaştır. Bunun sebebi ise I. Tip fotobaşlatıcıların serbest radikallerinin tek moleküllü reaksiyonlar sonucu meydana gelmesidir. Bu yüzden bu sistemler fotobaşlatıcının triplet hallerinin sönmelenmesine karşı daha hassastırlar. Bu yüzden oksijen veya monomerlerden dolayı sönmleme bu tip fotobaşlatıcıların reaksiyonlarında çok fazla görülmekte ve düşük sertleşme oranlarına neden olmaktadırlar. Benzofenon, tiyokzantonlar, benzil ve kinonlar gibi aromatik ketonların hidrojen vericilerin varlığında fotolizi sonucu karbonil bileşiğinden ketil radikalleri oluşurken bir diğler radikal de hidrojen donör üzerinde oluşur [24-26].

1.2 Tezin Amacı

Akrilik bazlı monomerlerin fotopolimerizasyonu ile altın tuzunun altın nanoparçacıklarına fotoindirgenmesinin eş zamanlı olarak gerçekleştirilerek hibrit nanokompozit eldesidir. UV ile kürleştirilmiş akrilik çapraz bağlı yapı içerisinde altın nanopartiküllerin iyi bir şekilde disperse edilmesinin üzerine odaklanılarak tek kap yöntemiyle HAuCl_4 kullanılarak ince nanokompozit filmler ve çözeltiler hazırlanacaktır. HAuCl_4 altın nanopartikül eldesi için kullanılacak ve farklı oranlardaki diakrilat/monoakrilat monomer sistemine eklenerek, radikal fotobaşlatıcı varlığında UV ışık altında kürleştirilerek polimer-soy metal nanokompozit malzemeler hazırlanacaktır.

1.3 Hipotez

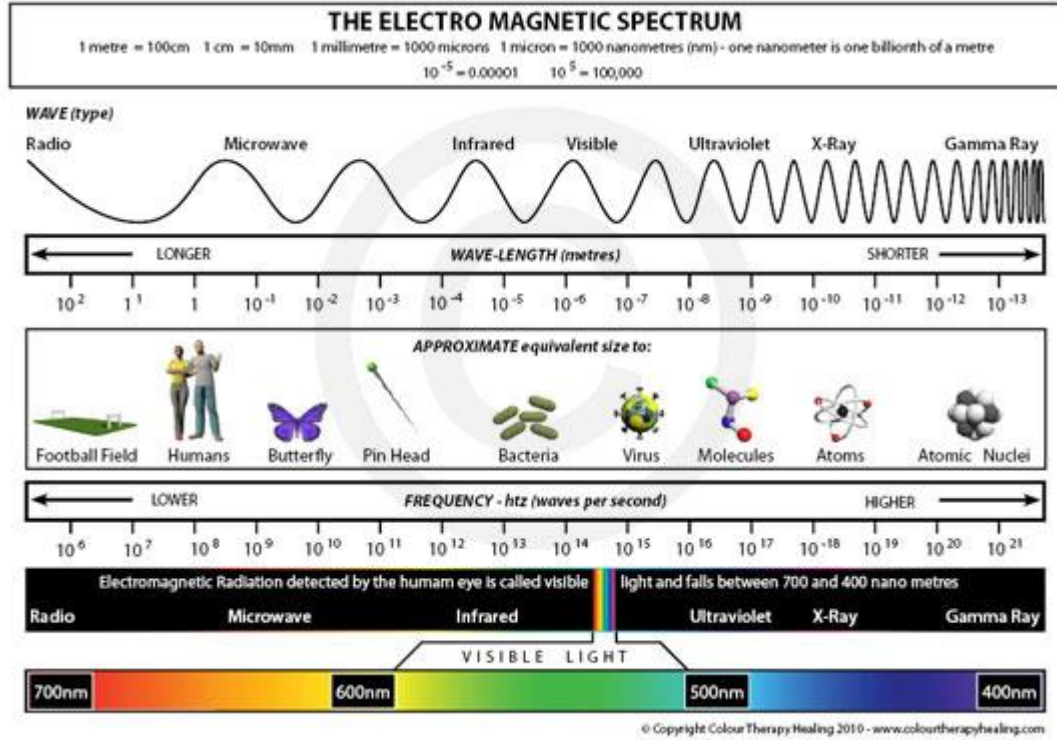
Bu çalışma; kloraurik asit bileşiğinin altın nanopartikülleri için başlangıç maddesi olarak seçilmiştir. Radikalik fotobaşlatıcı varlığında altın tuzlarının fotoindirgenmesi ile monomer sisteminin fotopolimerizasyonu eş zamanlı olarak gerçekleştirilmiştir. Böylece hızlı ve etkin bir yolla tekrarlanabilir şekilde sentezlenmesi sağlanmıştır. Fotobaşlatıcı olarak kullanılan 2-merkaptotiyokzantonun tiyol fonksiyonel gruplarının ve farklı oranlarda poli(etilen glikol) diakrilat ve poli(etilen glikol) metil eter akrilat kullanılarak hazırlanan polimer matriksinin, altın nanoparçacıklarına matriks içerisinde iyi bir şekilde dağılım göstermesi için olumlu etki göstereceği varsayılmıştır.

2.1 Fotokimya

IUPAC fotokimyayı UV ve IR ışığının etkisiyle ilgilenen kimyanın bir dalı şeklinde tanımlamıştır [27]. Fotokimyanın temelinde belirli bir madde ya da bir maddenin belirli bir kısmı bir ışık fotonu absorplamalı (Grotthuss-Draper Kanunu) ve uyarılmış hale geçmelidir. Ek olarak, tek bir foton sadece bir adet molekül (Stark-Einstein Kanunu) uyarılmış hale çıkartabilir [28, 29]. Bir molekülün uyarılmış hale geçebilecek enerji için foton absorplaması gereklidir. Sentetik fotokimya için elektromanyetik spektrumun en büyük ilgiyi gören bölgesi 200 – 700 nm'dir ($598-171 \text{ kJ.mol}^{-1}$) [30], çünkü bu radyasyonun enerjisi alkenler, karbonil grupları ve diğer kromoforları uyarmak için uygundur. Molekül uyarılmış haldeyken maddenin fotofiziksel özellikleri, reaksiyona girdiği madde ve reaksiyon koşulları göz önünde bulundurularak değerlendirilebilir. Yaygın olarak bilinen fotokimyasal reaksiyonlar izomerizasyon, karbonil kimyası (örnek olarak; α -bölünme, γ -bölünme ve alkenlerle olan reaksiyonlar), foto-redoks reaksiyonları ve foto-oksidasyon reaksiyonlarıdır.

2.2 Elektromanyetik Spektrum

Fotokimyada ışık, elektromanyetik spektrumun 200 nanometre ile 1500 nanometrelilik uzak ultraviyole ve yakın infrared bölümleriyle ilişkilidir. Bununla birlikte absorpsiyon ve ilgili işlemler genellikle elektromanyetik spektrumun 200 ile 700 nm dalga boyu aralığında gerçekleşir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 Elektromanyetik spektrum

Elektromanyetik radyasyon yani ışık, fotonlardan oluşur. Bu fotonların Planck eşitliği ile hesaplanan kesin enerji miktarları vardır ve ışık ancak bu enerji miktarlarında absorbe edilebilir ya da yayılabilir [31].

$$E = h \nu = hc / \lambda = hc \nu J.foton^{-1} \quad (2.1)$$

E = Fotonların her birinin enerjisi

h = Planck sabiti ($6,6256 \times 10^{-34}$ J.s.foton⁻¹)

ν = Işığın frekansı (s⁻¹)

c = Işık hızı ($2,9979 \times 10^8$ m.s⁻¹)

λ = Işığın dalga boyu (nm)

\acute{u} = Dalga sayısı (m⁻¹)

Fotonlar, 10^{-15} s gibi çok kısa bir zaman diliminde maddeler tarafından absorplanırlar. Foton absorplayan molekülün elektronik yapısında değişimler görülür, ancak molekül çekirdeğinin pozisyonunda herhangi bir değişim olmaz. Bir molekül tarafından fotonun absorplanabilmesi iki koşula bağlıdır;

1- Eşitlik 2.3' e göre uyarılmış enerjiye sahip olabilen bir molekül kromoforik gruplara sahip olmalıdır.

$$h\nu = E_n - E_0 \quad (2.2)$$

E_n : Uyarılmış hal enerjisi

E_0 : Temel hal enerjisi

2- İki enerji seviyesi arasındaki geçiş, molekülün yük dağılımında örnek olarak dipol momentinde bir değişikliğe neden olmalıdır [32].

Elektromanyetik spektrumun bir parçası olan ultraviyole ışığın dalga boyu, 40–400 nm aralığındadır. Aşağıda belirtilen dört bölgeye bölünmüştür [33].

Vakum UV: 40–200 nm

UV C: 200–280 nm

UV B: 280–315 nm

UV A: 315–400 nm

Vakum UV, ampullerin dış zarf malzemesi olarak kullanılan kuvarz tarafından güçlü bir şekilde emilir. Hem bu nedenle, hem de nüfuz etme derinliğinin az olması dolayısıyla vakum ultraviyole alışıla gelmiş ışıkla kürleştirme işlemi için uygun değildir.

Elektromanyetik radyasyon fonksiyonel monomer, oligomer ve polimerleri içeren birçok işlemde enerji kaynağı olarak kullanılabilir. Polimerik sistemlerde kullanılan ışık, bazı özel koşullarda gözle görünür aralıkta 750 nm'ye varan dalga boylarını içerse de, ultraviyole spektral aralığı 200 nm'den 400 nm'ye uzanan dalga boylarına sahiptir. Radyasyon enerjisi, artan frekans (ve ya azalan dalga boyu) ile arttığı için, kısa dalgalar büyük miktarda enerji içerir. Bu enerji, ışığa duyarlı sistemlerde bazı kimyasal reaksiyonlara yol açarlar ve absorbe edilen enerji daha sonra polimerizasyon ve ya çapraz bağlama reaksiyonları başlatabilen türler oluşturur.

Gelen ışığın dalga boyundaki bütün moleküller ve ya moleküllerin hepsi fotonları absorplamazlar. Absorpsiyon işlemi gerçekleşse bile ürün olarak bir serbest radikal, katyon ve ya anyon oluşumu gerçekleşmeyebilir [34].

Pratik uygulamalarda UV ve ya görünür ışık dalga boylarındaki fotonların absorpsiyonu için uygun bir kromofora gerek vardır. Kromofor, ışığı absorplayabilen bir atom ve ya atomlar grubu olarak tanımlanabilir. Aydınlatmanın kısa dalga boylarında fotonların enerjisi fazla olurken, dalga boyu arttıkça fotonların enerjisi düşmektedir [35].

2.3 Işığın Absorpsiyonu

Fotonlar 10-15 saniye gibi bir süre içerisinde absorplanırlar. Bu kısa süre içerisinde ışığı absorplayan molekülün elektronik yapısı değişirken, molekül içindeki atomik protonların yeri değişmez. Molekül tarafından fotonun enerjisinin absorbe edilebilmesi için iki önkoşul vardır:

(1) Molekül uyarılabilecek enerji düzeylerine sahip olan kromoforik gruplar içermelidir [32]. Kromofor, ışığı absorplayabilen bir atom veya atomlar grubu olarak tanımlanabilir. Aydınlatmanın kısa dalga boylarında fotonların enerjisi fazla olurken, dalga boyu arttıkça fotonların enerjileri düşmektedir [38].

(2) İki enerji düzeyi arasındaki geçişler molekülün yük dağılımında değişikliğe sebep olmalıdır [32].

Işık kuantlarının absorpsiyonundan sonra çeşitli sayıda kimyasal ve fiziksel olaylar oluşabilir. Bir fotokimyasal reaksiyonda, reaksiyona giren veya oluşan bir sayı molekül arasındaki kantitatif ilişki ve birim zamanda absorplanan foton sayısı “*kuvantum verimi*” olarak tanımlanır ve “ Φ ” ile gösterilir (Eşitlik 2.2).

$$\Phi = \frac{\text{Reaksiyona giren veya oluşan molekül sayısı}}{\text{Sistem tarafından absorplanan molekül sayısı}} \quad (2.3)$$

Kuvantum verimi değeri (Φ), bir fotokimyasal reaksiyonun oluşum mekanizmasını anlamak açısından önemlidir. Bu değer;

$\Phi = 1$ ise, absorplanan her foton bir fotokimyasal reaksiyona yol açar.

$\Phi < 1$ ise, diğer reaksiyonlar da ana reaksiyonla yarış halindedir.

$\Phi > 1$ ise, bir zincir reaksiyonu gerçekleşmektedir.

Enerjinin korunumu kanununa göre $\Phi_{\text{toplam}} = \sum \Phi_i = 1'$ dir. Tüm işlemlerin başlangıç kuvantum verimlerinin toplamı $1'$ e eşittir [41-43].

2.4 Grotthuss-Draper Kanunu

Fotokimyasal aktivasyon prensipleri olarak adlandırılabilen Grotthuss-Draper kanununa göre; bir sistem tarafından absorplanan ışık fotokimyasal değişikliklere neden olur. Fosfor, boyar madde gibi malzemeler optik frekansta ışık absorplayabilirler. Bu kanun floresans ve fosforesansın temelini oluşturur [39].

2.5 Stark-Einstein Kanunu

Alman fizikçi Johannes Stark ve Albert Einstein tarafından birbirlerinden bağımsız bir biçimde 1908 ile 1913 yılları arasında ortaya atılmıştır. Bu kanun aynı zamanda fotoeşdeğerlik kanunu olarak bilinir [40]. Temelde absorplanan her bir foton bir kimyasal ya da fiziksel reaksiyona sebep olur.

Foton bir kuantum radyasyonu ya da radyasyon birimidir. Bu sebeple, bu elektromanyetik radyasyon birimi, ışığın frekansının Planck sabiti ile çarpımına eşittir.

$$\Delta E_{mol} = N_A h \nu \quad (2.4)$$

$N_A = \text{Avagadro sayısı}$

$E = \text{Fotonların her birinin enerjisi}$

$h = \text{Planck sabiti } (6,6256 \times 10^{-34} \text{ J.s.foton}^{-1})$

$\nu = \text{Işığın frekansı } (s^{-1})$

2.6 Beer – Lambert Kanunu

Belirli bir kap içerisinde bulunan sıvı haldeki maddenin ışık kaynağı ile aydınlatıldığı düşünülürse, sisteme gelen ışık ile sistemden çıkan ışık arasındaki yoğunluk farkı absorpsiyonu gösterir. Bu şekilde elde edilen maddenin absorpsiyonu ile gelen ışığın dalga boyu arasında bir grafik çizilirse bir absorpsiyon spektrumu elde edilir [38].

Homojen sistemlerde monokromatik ışığın absorpsiyonu genellikle Lambert – Beer kanunu ile açıklanır [41].

Bir reaksiyonda tüpün yüzeyine düşen ışığın şiddeti I_0 , tüpten geçen ışığın şiddeti I_t ile gösterilirse, ortamın geçirgenliği veya geçirgenlik oranı,

$$T = I_t / I_0 \quad (2.5)$$

bağıntısı ile verilir [44].

Ortamdan geçen ışık şiddeti Lambert – Beer yasası ile verilmektedir (Şekil 2.2).

$$I_t = I_0 \times 10^{-\epsilon \cdot [c] \cdot l} \quad (2.6)$$

I_t = Geçen ışık yoğunluğu

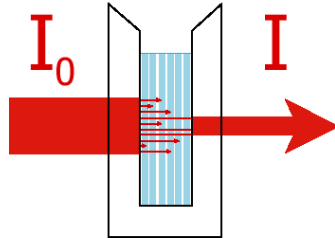
I_0 = Gelen ışık yoğunluğu

ϵ = Molar absorpsiyon katsayısı

$[c]$ = Molar konsantrasyon ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

l = cm olarak uzunluk (ışık etkisinde bırakılan ortamın kalınlığı)

Bu eşitlik, örneğin içinden geçen ışık şiddetinin (I_t), yol uzunluğu (l) ve örnek konsantrasyonunun (c) artması ile azalacağını gösterir.



Şekil 2.2 Lambert – Beer yasasının şematik gösterimi

Eşitliğin düzenlenmesi ile I_t / I_0 oranını veren daha genel bir ifade elde edilebilir;

$$-\ln (I_t / I_0) = -\log T = \epsilon \cdot c \cdot l = A \quad (2.7)$$

Bu eşitlikte A, Absorbans, T ise Transmittans olarak ifade edilir.

$$A = \epsilon \cdot c \cdot l \quad (2.8)$$

Molar absorptivite katsayısı (ϵ), belli bir molekülün foton ile etkileşimi sırasında absorplayacağı ışık kuantlarının olasılığının bir ölçüsüdür. Lambert-Beer yasasında molar absorpsiyon katsayısı kullanılan maddeye özgü bir katsayı olup, ışığın dalga boyu ile değişir. Bu katsayı tüpün kalınlığına, konsantrasyona ve ışık şiddetine bağlı değildir [45].

Bir homojen karışımda birden fazla absorplayıcı parçacık bulunursa Lambert-Beer kanunu aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir:

$$I_t/I_0 = 10^{-[\epsilon_1 c_1 + \epsilon_2 c_2 + \dots + \epsilon_i c_i] \cdot l} \quad (2.9)$$

Lambert-Beer kuralı sadece fototermal, elektromekanik veya fotoablativ sistemlerin minimum koşulları altında yani absorplayıcı moleküllerin düşük konsantrasyonunda ve düşük radyasyon yoğunluğu durumlarında monofotonik ışığın absorpsiyonunu açıklamaya yarar [37].

Lambert-Beer eşitliğinin geçerli olabilmesi için uygulanan ışığın absorpsiyonunun homojen olması ve birden fazla bileşenin ışığı absorplaması halinde her bir bileşenin diğerlerinin absorpsiyonunu etkilememesi gerekir [46].

2.7 Elektronik Geçişler

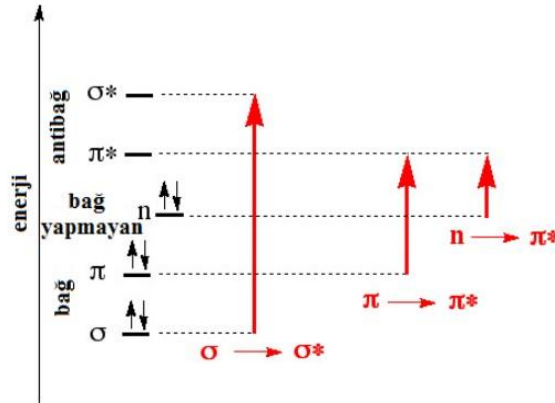
Bir molekül uyarılmadan önce temel hal olarak bilinen en düşük enerji seviyesinde bulunur. Her bir moleküler orbital en çok iki elektron içerir ve ters spinli olmalıdır. Elektronik olarak uyarılmış hal üzere bir molekül en az en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ile en düşük boş moleküler orbital (LUMO) arasındaki enerji farkına eşit enerjiye sahip bir fotonu absorplamalıdır.[21]

Uyarılmış bir atom veya molekülün elektronları HOMO' dan LUMO' ya çıkar ve böylece elektronların temel halden uyarılmış heler geçişleri gerçekleşir. Elektronik olarak uyarılmış halin enerjisi uyarılmış hal (UH) enerjisi ile temel hal (TH) enerjisi arasındaki farktır.[21]

$$\Delta E = E_{(LU)} - E_{(HO)} = E_{(UH)} - E_{(TH)}, E_{(TH)} = 0 \quad (2.10)$$

Bir foton absorbe edildiğinde enerji, bir elektronu ya bağ yapıcı ya da nonbonding moleküler orbitalden antibonding moleküler orbitale geçmesi için kullanılır.

Işığa duyarlı gruplar için, bağ moleküler orbitalleri genellikle π orbitalleri, nonbonding orbitalleriyse n orbitalleridir. Genellikle, elektronlar bu orbitallerden π^* antibonding orbitallerine yükselir. Karbonil grubunu ele alırsak hem π , hem de n-bonding orbitallerine sahiptir. Işığın absorpsiyonu elektronun π veya n-bonding orbitalinden, π^* orbitaline yükselmesine neden olabilir. Fotokimyasal işlemlerde n- π^* ve π - π^* geçişleri en önemli olanlarıdır [43].



Şekil 2.3 Elektronik geçişlerin kuramsal enerji diyagramında gösterimi

2.7.1 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ Geçişleri

Bir molekülde σ bağ orbitalindeki bir elektron, vakum UV bölgesindeki bir ışını absorplayarak antibağ orbitaline uyarılır, bu durumda $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişi meydana gelmiş olur. Diğer elektronik geçişlere kıyasla $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri için gereken enerji oldukça yüksektir.

2.7.2 $n \rightarrow \sigma^*$ Geçişleri

Bu geçişler ortaklanmamış elektron çiftleri içeren bileşiklerde (bağ yapmayan orbitallerde bulunan elektronlar) gözlenir. Genelde bu geçişler $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişlerinden daha az enerji gerektirir ve absorpsiyon piklerinin çoğu 150 – 250 nm aralığındaki bölgede yer alır. Bu tip absorpsiyona özgü molar absorptivite düşük veya orta şiddetlidir ve çoğunlukla 100 – 3000 L.mol⁻¹cm⁻¹ aralığında yer alır.

2.7.3 $n \rightarrow \pi^*$ Geçişleri

Moleküller için en en düşük enerji geçişi non bonding elektron çiftleriyle gerçekleşen $n \rightarrow \pi^*$ geçişidir. Bu geçişler özellikle oksijen, azot ve sülfür gibi hetero atomları içeren bileşikler için geçerlidir [43].

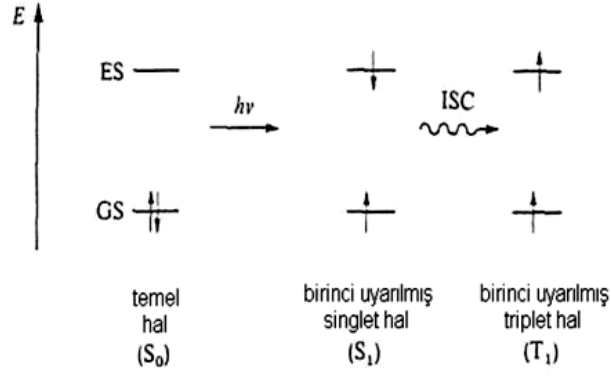
2.7.4 $\pi \rightarrow \pi^*$ Geçişleri

Bir sigma bağı içeren iki komşu atomun p orbitallerinin çakışmasıyla π bağı oluşur. Daha ayrıntılı olarak, bir π bağı yalnızca p orbitallerinin aynı düzlemde olduğu yani aynı simetriye sahip olduğu durumda oluşur. Enerji düzeylerindeki farklılığın nedeni ise, iki atomik orbital çakıştığında iki moleküler orbital oluşur ki bu da iki farklı enerji demektir [43].

2.8 Singlet ve Triplet Haller

Bir atom veya molekölün en kararlı elektron yapısı, elektronların en düşük enerjili orbitallere “Hund” kuralıyla yerleşimiyle ortaya çıkar. Bu durum, atomun veya molekölün temel enerji seviyesini veya temel halini oluşturur. İçindeki elektronları çiftleşmiş halde bulunan molekölün elektronik haline “temel singlet hal” (S_0) denir.

Temel hali singlet olan moleköl uyarıldığında “uyarılmış singlet hal” (S_1) şekline geçer. Uyarılmış singlet hale geçen bazı moleküllerde molekölün yapısı gereği uyarılmış elektron, spin değiştirir. Molekölün içinde spinleri paralel iki elektron olursa, atom veya molekölün bu haline “triplet hal” (T_1) denir. Uyarılmış her singlet hale karşılık gelen bir triplet hal vardır. Ayrıca triplet halin enerjisi singlet halden daha azdır, çünkü triplet halde en dıştaki iki elektron aynı spine sahip olduklarından Pauli prensibi uyarınca birbirlerine fazla yaklaşamazlar. Elektronlar birbirinden uzakta olduğu için de elektronik itmede azalma ve sistemin enerjisinde düşüş olur [43].



Şekil 2.4 Uyarılmış singlet ve triplet hallerin spin yönlenmeleri [48]

Elektronun "HOMO" dan LUMO" ya yükselmesi tercihen toplam spinde değişme olmaksızın meydana gelir. Bu "Wigners Kuralı" olarak bilinir. Absorpsiyon spektrumunda çok güçlü bant olarak karakterize edilir ve $S_0 \rightarrow S_1'$ e geçiştir.

S_0 'dan T_1 'e geçiş Wigners kuralına uymaz. Bu nedenle çok düşük olasılıkla gerçekleşir ve *spin yasaklı* denir. Yine de spin-yörünge çiftleşmesi nedeniyle singlet halden triplet hale geçiş olasıdır. Bir elektronun spin-yörünge çiftleşmesi, onun spin ve orbital açısal momentumu arasındaki manyetik etkileşimdir.

2.9 Fotokimyasal İşlemler

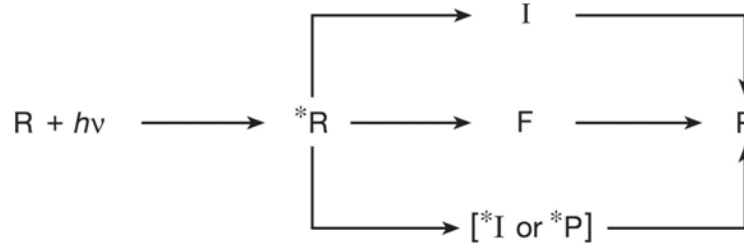
Moleküler organik fotokimya, organik moleküllerin ışık ile etkileşiminin sonucundaki yapı, dinamik proses ve mekanizma ile ilgilenen bir bilimdir. Moleküler organik fotokimya, rahatlıkla organik bileşiklerin fotofiziği (ışık ile madde arasındaki etkileşim sonucunda oluşan net fiziksel değişimler) ve organik bileşiklerin fotokimyası (ışık ve madde etkileşimi sonucu oluşan net kimyasal değişimler) olarak sınıflandırılabilir.

Organik moleküllerin fotokimyası epeyce geniş, disiplinler arası konuları kapsayan bir araştırma konusudur. Bu disiplinler arasında, fiziksel kimya, moleküler spektroskopi, fiziksel inorganik kimya, sentetik organik kimya, hesaplamalı organik kimya ve supramoleküler organik kimyayı sayabiliriz.

En basit tanımla organik fotokimya $R + hu \longrightarrow *R \longrightarrow P$, prosesiyle gösterilebilir. Burada R, bir foton absorplayan organik molekülü gösterirken, u, R tarafından absorplanacak ışığın frekansını, *R ise elektronik olarak uyarılmış molekülü gösterir. P



ise ürün veya ürünleri temsil eder. Diğer bir yandan ise fotofiziksel $R+h\nu \rightarrow *R$ süreci içerir ki, burada uyarılma gerçekleştikten sonra herhangi bir kimyasal değişim olmadan uyarılmış molekül temel hale döner ve herhangi bir kimyasal değişime neden olmaz.



Şekil 2.5 Fotokimyasal reaksiyonlar için genel olan üç temel örnekleme [36]

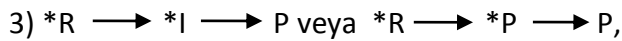
Şekil 2.5’de verilen üç temel fotokimyasal süreci şu şekilde açıklayabiliriz,



Bu yol araürün olan I üzerinden devam eden bir fotokimyasal reaksiyonu gösterir. Burada I radikal çifti (RP), biradikal (BR) ve zwitter iyon (Z) ara ürünlerinden birisi olabilir.

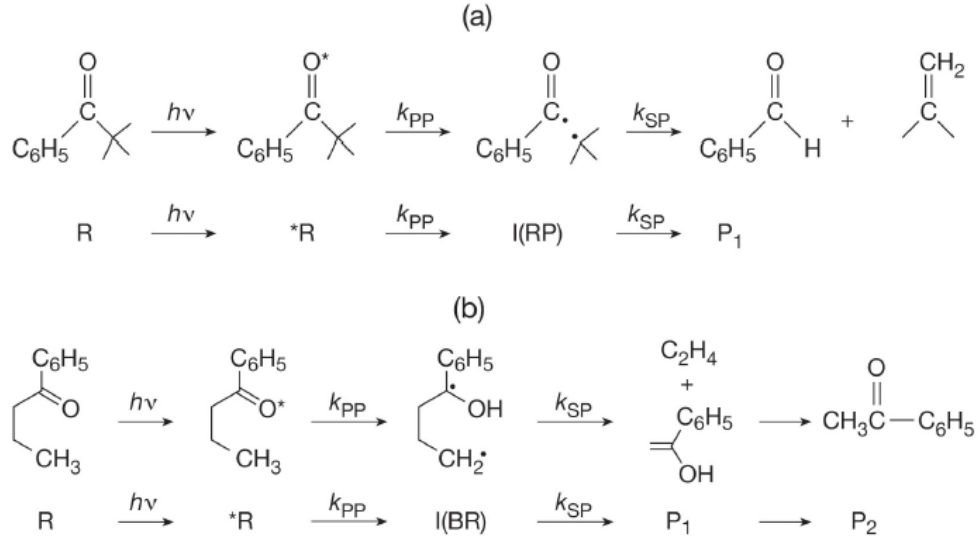


Bu 2.yol herhangi bir ara ürün üzerinden yürümez. Onun yerine bir koniden (F) devam ettiğini gösterir. F ayrıca “konik yüzey kesişimi” olarak da ifade edilebilir.



bu üçüncü yol elektronik olarak uyarılmış ara ürün (*I) veya elektronik olarak uyarılmış (*P) üzerinden ürüne giden yolu gösterir.

Tüm bu fotokimyasal reaksiyon yolları içerisinde en çok ortak olarak incelenen yol ilk yol olan, $*R \longrightarrow I \longrightarrow P$ (RP, BR, Z) organik fotokimyasal reaksiyonudur. Bu yola örnek olarak verilebilecek uygun bir fotokimyasal reaksiyon şekil 2.3’te Norrish 1. Tip ve 2. Tip reaksiyonları olarak verilmiştir [36].



Şekil 2. 6 a) Norrish 1.Tip (ketonların α-bölünme) reaksiyonu (RP, radikal çifti) b) Norrish 2.Tip (Alkil yan grubuna sahip ketonların molekül içi hidrojen ayrılması reaksiyonu) (BR, biradikal) [36]

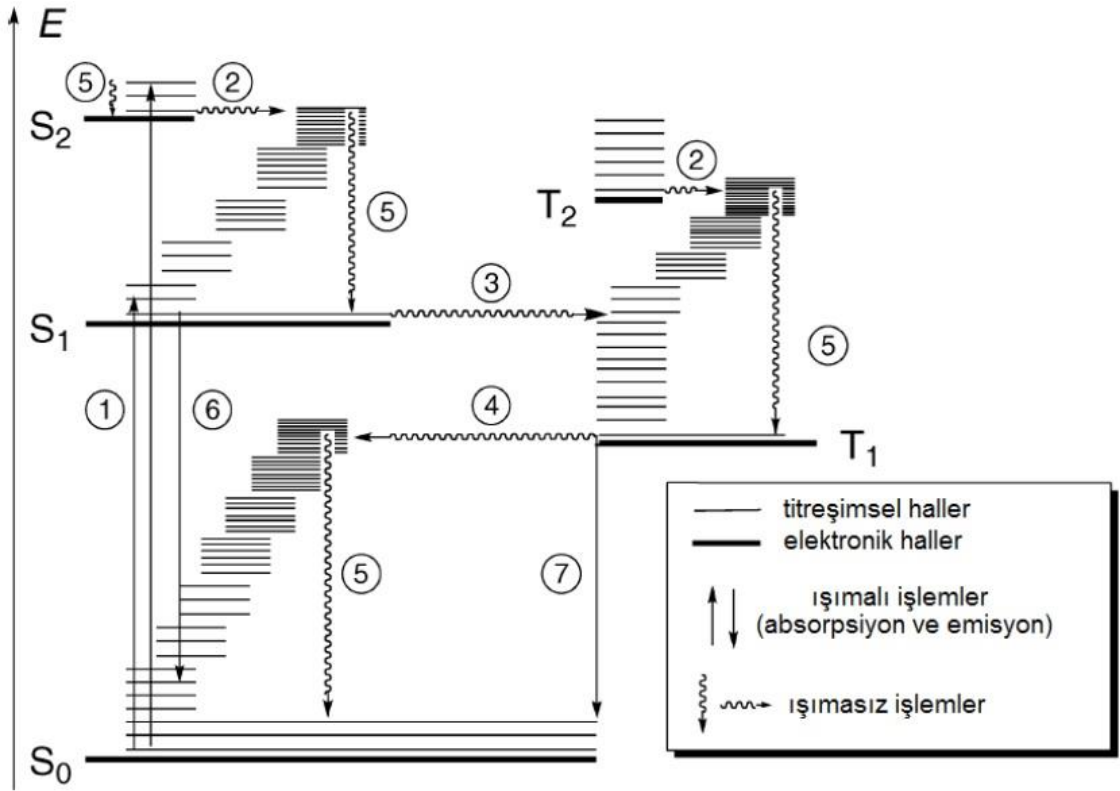
2.10 Fotofiziksel İşlemler

2.10.1 Molekül İçi Deaktivasyon

Atom veya molekül temel enerji düzeyine dönerken fazla enerjisinin tümünü veya bir kısmını ışık şeklinde atabilir ve böylece sistemden bir ışık yayılması (ışık emisyonu) gözlenir. Bu ışık yayılması olayına genel olarak "lüminesans" denir.

Uyarılma enerjisi bir kimyasal tepkimeden sağlanıyorsa, bunun sonucu gözlenen luminesans olayına "kemiluminesans" adı verilir. Uyarılma enerjisi elektrot tepkimesinden sağlanıyorsa, bunun sonucu gözlenen luminesans olayına "elektroluminesans" veya "elektrokemiluminesans" adı verilir. Biyolojik sistemlerde gözlenen luminesansa "bioluminesans" denir. Uyarılma olayı atom / molekülün fotonları absorplaması sonucu gerçekleşiyorsa gözlenen ışık emisyonuna "fotoluminesans" denir.

Jablonski Diyagramı bir fotoluminesans molekülünün kısmi enerji seviyesi diyagramıdır (Şekil 2.7).



Şekil 2.7 Jablonski diyagramı

Fotofiziksel işlemler, moleküllerin bir elektronik halden diğerine geçişlerinde gerçekleşen ışıklı yada ışısız işlemlerdir. Farklı elektronik hallerde bağ uzunlukları ve açıları birbirinden farklı olsa da moleküllerin kimyasal yapıları değişmez. Normal olarak, birinci uyarılmış triplet halin enerjisi, karşı gelen singlet halin enerjisinden daha düşüktür. Triplet hale doğrudan uyarılma olasılığı çok düşüktür, çünkü bu işlem, spinde bir değişmeyi gerektirir; bu tip düşük olasılıkla bir geçişe “yasaklanmış” denir.

-1 işlemi, molekül bir fotonla etkileşime girdiğinde gerçekleştirdiği elektronik geçiştir. Elektromanyetik radyasyonun UV-görünür bölgesinde gerçekleşen absorpsiyon, elektronik uyarılmış halin oluşmasına sebep olur, titreşimsel geçişlere sebep olmaz. Titreşimsel geçişlerin gerçekleşmesi ise yalnızca elektromanyetik spektrumun kızılötesi bölgesinde gerçekleşir [49].

-2 işlemi, aynı spinli eşit enerjili iki elektronik hal arasındaki ışısız spin izinli geçişlerdir (Sistemçi geçiş, IC, $S_i \rightarrow S_1$).

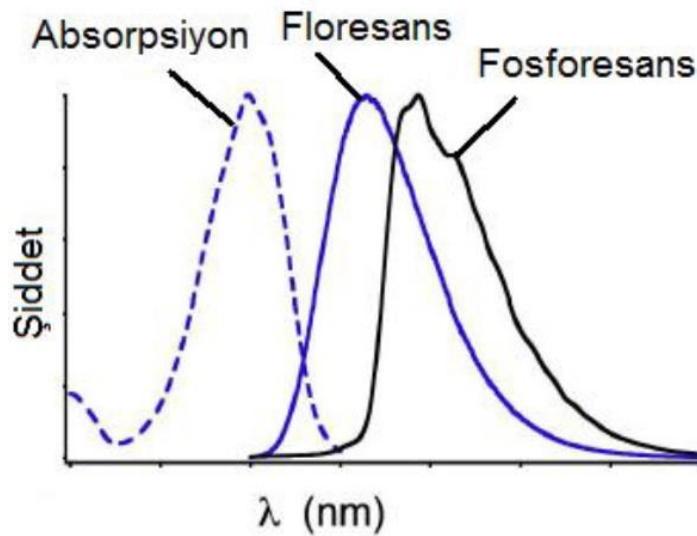
-3 ve 4 işlemleri, farklı spinli eşit enerjili iki elektronik hal arasındaki ışısız spin yasaklı geçişlerdir (Sistemlerarası geçiş, ISC, $S_i \rightarrow T_1$ ve ya $T_i \rightarrow S_0$).

-5 işlemi, titreşimsel relaksasyondur. Molekül, absorpsiyon, sistem içi ya da sistemler arası geçişler sırasında kazandığı fazla tüm titreşimsel enerjisini çevresine yayarak bulunduğu uyarılmış halin en düşük enerji seviyesine geçer ($S_{1v} \rightarrow S_1$). Bu işlem, diğer moleküllerle çarpışma yoluyla meydana gelir. Normal sıcaklıklarda titreşimsel relaksasyon işlemi; IC, ISC, floresans ve fosforesanstan çok daha hızlıdır [49].

-6 işlemi, floresanstır. Uyarılmış molekül fazla enerjisini ışımaya yaparak kaybeder. En düşük uyarılmış singlet hal (S_1) ve temel singlet hal (S_0) arasında gerçekleşir [49].

-7 işlemi, fosforesanstır. Uyarılmış molekül fazla enerjisini ışımaya yaparak kaybeder. En düşük uyarılmış triplet hal (T_1) ve temel singlet hal (S_0) arasında gerçekleşir [49].

Fosforesans, ışımaya yayılımı esnasında elektronun spininde değişiklik oluşturması gerekliliği ile floresanstan farklıdır. Bunun neticesinde; uyarılma ortadan kalkınca floresans olayı, $10^{-9} - 10^{-7}$ s sürerken, fosforesans $10^{-6} - 10^{-3}$ s sürer (çizelge 2.1). Fosforesans emisyonları ile ilişkili elektron spinindeki değişme, ışımaya bitmesinden sonra kolayca tespit edilebilir, genellikle birkaç saniye veya daha uzun ışımaya sürmesine sebep olur. Birçok durumda, floresans veya fosforesans olarak fotoluminesans emisyonu, onu uyarmak için kullanılan ışımaya kıyasla daha uzun dalga boyundadır (Şekil 2.8).



Şekil 2.8 Işık absorpsiyonu, floresans ve fosforesans

Çizelge 2.1 Fotofiziksel işlemler ve süreleri [49]

Basamak	Geçişler	Zaman (s)
Uyarılma	$S_0 + h\nu \rightarrow S_1$	10^{-15}
Sistemiçi Dönüşüm	$S_1 \rightarrow S_0 + \text{ısı}$	10^{-12} - 10^{-6}
Sistemlerarası Geçiş	$S_1 \rightarrow T_1 + \text{ısı}$	10^{-12} - 10^{-6}
Sistemlerarası Geçiş	$T_1 \rightarrow S_0 + \text{ısı}$	10^{-9} - 10^1
Floresans	$S_1 \rightarrow S_0 + h\nu_F$	10^{-9} - 10^{-7}
Fosforesans	$T_1 \rightarrow S_0 + h\nu_P$	10^{-6} - 10^{-3}
Titreşimsel Relaksasyon	$S_{1v} \rightarrow S_1 + \text{ısı}$	10^{-13} - 10^{-12}

2.10.2 Moleküller Arası Deaktivasyon

Elektronik olarak uyarılmış halde bulunan bir molekülün, enerjisini, temel halde bulunan bir başka moleküle aktarması, oldukça önemli bir moleküler arası deaktivasyon yoludur. Genel olarak enerji transferi eşitlik 2.11' deki gibi donörden akseptöre geçer, akseptör molekül sönmüleyici olarak adlandırılır.



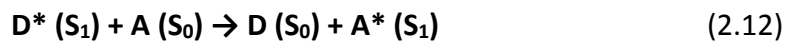
Bu işlem D^* 'in enerjisi A 'dan daha büyük ise gerçekleşir [32].

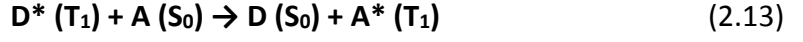
Enerji transferinin meydana geldiği iki ana mekanizma mevcuttur.

1) Dipol-dipol mekanizması: İki molekülde de elektronların birbirini itmesiyle gerçekleşir.

2) Değişirme mekanizması: İşbirlikçi molekülün yakın girişimi ile geçici bir kompleks oluşur.

Enerji transfer işlemi hem singlet hem de triplet halden gerçekleşebilir.





Singlet enerji transferi dipol-dipol mekanizmayla gerçekleşir. Triplet enerji transferi için; dipol-dipol mekanizması spin yasaklı olduğundan, değiştirme mekanizması triplet enerji transferinde etkilidir [22].

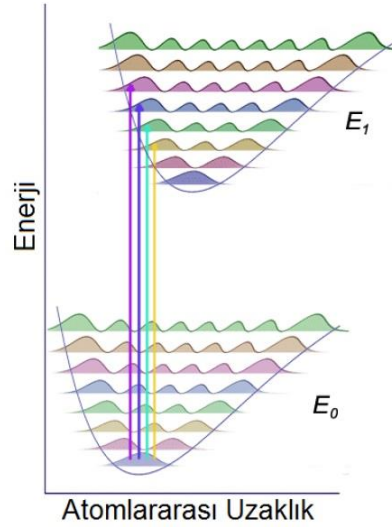
2.11 Frank-Condon Prensibi

Bir molekülün elektronlarının yüksek enerjili seviyeye uyarılmasında absorplanan veya uyarılmış molekülün temel hale dönüşünde yayılan ışımaya enerjileri 200–600 kJ/mol'dür. Bundan dolayı moleküllerin elektronik spektrumları atomlarındaki gibi elektromanyetikspektrumun ultraviyole veya görünür bölgelerinde gözlenir. Moleküler spektrum, elektronikseviyelerarası geçişlere ek olarak dönme ve titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçişleri de içerir.

Fotokimyasal reaksiyonlar elektronik olarak uyarılmış haller aracılığıyla oluşur. Her uyarılmış hal kesin bir ömre, yapıya ve enerjiye sahiptir. Uyarılmış bir sistemdeki bir molekülün toplam enerjisi, E_E (elektronik enerjisi), E_T (titreşim enerjisi), E_D (dönme enerjisi) olmak üzere;

$$E = E_E + E_T + E_D \quad (2.14)$$

Bir UV veya görünür bölge fotonunun absorplanması sonucu molekülün elektronik enerjisiyle beraber dönme ve titreşim enerjileri de değişebilir. Bu nedenle moleküllerin absorpsiyon spektrumları atomik absorpsiyon bantları gibi keskin değildir ve spektruma geniş bantlar hakimdir. Dönme hareketi 10^{-10} saniyede, titreşim hareketi 10^{-2} saniyede gerçekleşirken, elektronun bir orbitalden diğerine geçişi 10^{-15} saniye gibi çok kısa bir sürede gerçekleşir. Bu süre molekülün geometrisinin değişmesi için çok kısadır, ayrıca oluşan uyarılmış seviye temel halle aynı geometrik yapıya sahip olmalıdır. Elektronun alt enerji seviyesinden üst enerji seviyesine ışık absorpsiyonu ile geçişi esnasında atomlararası uzaklık değişmez. Bu ilkeye "Franck–Condon Olayı" denir [43].



Şekil 2.9 Frank Condon prensibi

2.12 UV ile Sertleştirme Reaksiyonları

Kaplamadaki UV sertleşme için iki esas mekanizma vardır. Bunlar; serbest radikal polimerizasyonu ve katyonik polimerizasyondur. Serbest radikal polimerizasyonu zincir reaksiyon mekanizmasını içeren en yaygın yöntemdir ve şu aşamaları içermektedir:

- 1-Başlama
- 2-Çoğalma
- 3-Sonlanma

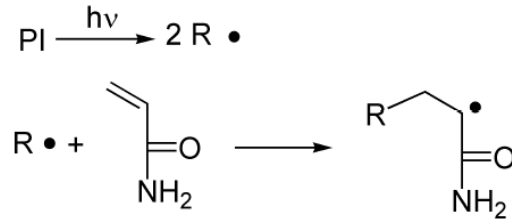
Reaksiyon, serbest radikalleri meydana getiren ve zincir reaksiyonları başlatan bir fotobaşlatıcı ve reaktif monomerler kullanılarak gerçekleştirilir. İnert olmayan atmosferde gerçekleştirilen UV ile sertleştirme reaksiyonunda oksijen üretilen radikaller üzerinde olumsuz etki yaparak sönmelenmesini sağlayabilir. Bu durum kaplama kalitesini düşürür ve fiziksel özelliklerini zayıflatır.

2.13 Serbest Radikal Polimerizasyonu

Serbest radikal polimerizasyonu; serbest radikal parçacıkları tarafından başlatılan bir zincir reaksiyondur. Başlama, çoğalma ve sonlanma reaksiyonlarından oluşur.

2.13.1 Başlama

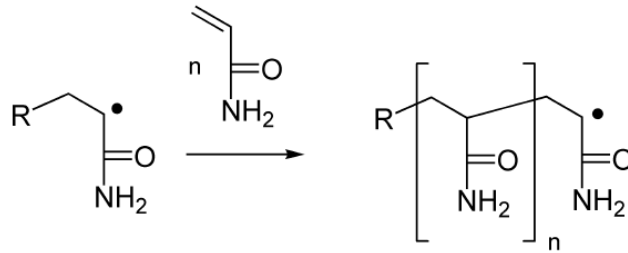
Başlama aşaması, başlatıcıdan bir birincil radikal üretilmesi ve bu radikalın monomerin çifte bağına katılarak bir başlatıcı radikal (birincil radikal) oluşturmasını sağlayan bir seri reaksiyon olarak tanımlanır. İyi bir başlatıcı demek aydınlatıldığı veya kimyasal bir tepkimeye girdiği zaman homolitik parçalanmaya uğrayan ve aynı zamanda monomerlerden daha fazla aktif olan radikaller veren bir bileşik demektir. Radikallerin monomerlerle tepkimeye girmeleri ve aktif radikalik merkez oluşturmalarına yetecek kadar gerekli süre içerisinde kararlı olmaları gerekmektedir. Başlama aşamasının ikinci reaksiyonu da radikalın birinci monomere katılması ile oluşur ve zincir taşıyıcı meydana gelir (Şekil 2.10).



Şekil 2.10 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun başlama aşaması

2.13.2 Çoğalma

Aktif radikalik merkezin etkin ve hızlı bir şekilde polimer zinciri üzerine geçerek polimer zincirinin büyüdüğü adımdır. (Şekil 2.11)



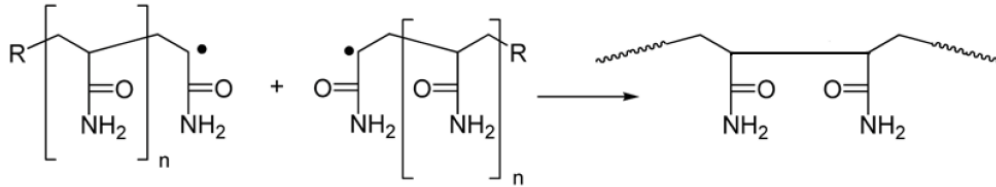
Şekil 2.11 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun çoğalma aşaması

2.13.3 Sonlanma

Polimer zincirinin çoğalması, radikallerin ortamda bulunan herhangi bir molekülle etkileşerek aktifliğini kaybeder ve durur. Sonlanma adımı birleşme ile sonlanma (Şekil

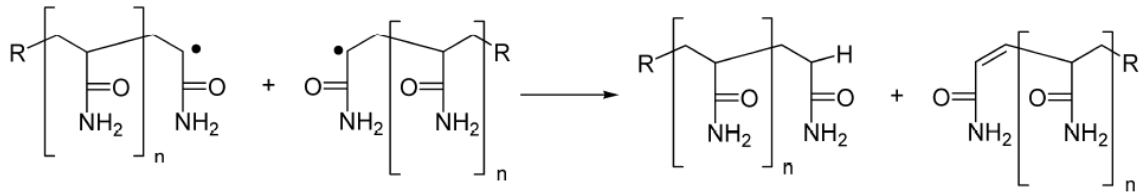
2.12) ve orantısız sonlanma (Şekil 2.13) olmak üzere iki farklı mekanizma üzerinden meydana gelir. Sonlanma adımı çok düşük konsantrasyonlarda gerçekleşen çok hızlı bir işlemdir.

Birleşme ile sonlanmada iki aktif radikal bulunan polimer zincirinin baş-baş düzeni şeklinde birleşerek sonlanmasıdır.



Şekil 2.12 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonun birleşme ile sonlama aşaması

Orantısız sonlanma bir radikal zincirinin sonundaki radikalin ortamda bulunan ikinci bir radikalin karbon atomunun yanındaki karbon atomundan bir hidrojen abstrakte etmesiyle ayrı ayrı iki radikalik merkezde de gerçekleşen sonlanma aşamasıdır.



Şekil 2.13 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun orantısız sonlanma aşaması

2.14 Fotobaşlatıcı Sistemler

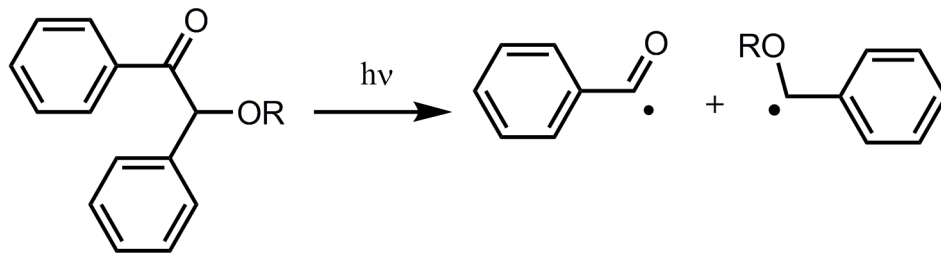
Serbest radikallerle başlatılan polimerizasyonda, iki tip fotobaşlatıcı kullanılmaktadır. Bunlardan birincisinde, fotobaşlatıcı gelen ışığı absorblayarak uyarılmış duruma geçmekte ve molekül içi parçalanma ile serbest radikalleri oluşturmaktadır. Karbonil grubuna komşu bağda bölünme gerçekleşiyorsa α - bölünmesi, eğer bağ β pozisyonunda ise β -bölünmesi gerçekleşir. Fotobaşlatıcı moleküllerindeki en önemli bölünme, karbonil grubu ile alkil aril ketonun karbon-karbon bağının α - bölünmesidir ki bu birinci tip Norrish reaksiyonu olarak adlandırılır.

Bazı moleküllerin uyarılmış halleri I.tip bölünme reaksiyonu vermez, çünkü uyarılma enerjileri bağın kırılması için yeterli değildir. Bu durumda uyarılmış molekül (fotobaşlatıcı), diğer bir molekülle (sinerjist veya yardımcı başlatıcı) bimoleküler reaksiyon vererek radikalleri oluşturur ve II. tip fotobaşlatıcı olarak adlandırılır.

2.14.1 I. Tip Fotobaşlatıcılar

Işığa maruz bırakıldığında gerçekleşen homolitik parçalanmayla doğrudan radikal verir. Bu durumun meydana gelmesi için fotobaşlatıcının uyarılma enerjisinin bağ kırılma enerjisinden büyük olması gerekir [50].

Bu başlatıcıların büyük bir kısmını yukardaki reaksiyonda görüldüğü gibi aromatik karbonil bileşikler oluşturur. Bu bileşikler uygun sübstitüentleri içerir ve doğrudan fotoparçalanmayı kolaylaştırarak radikalleri üretirler. Kromofor grup olarak davranan aromatik karbonil grubu fonksiyonel grubun yapısı ve moleküldeki yeri parçalanma hakkında bilgi verir. Mesela, karbonil grubuna komşu bağda, bölünme gerçekleşiyorsa “ α -bölünmesi” olur. β pozisyonunda bağ parçalanıyor ise “ β -bölünmesi” gerçekleşir. Karbonil grubu ile alkil aril ketonun karbon-karbon bağının α -bölünmesi, fotobaşlatıcı moleküllerindeki en önemli bölünmedir. Bu bölünmeye Birinci Tip Norrish Reaksiyonu denir [35]. I tip fotobaşlatıcıya örnek olarak; Benzoin verilebilir (Şekil 2.15).



Şekil 2.14 Benzoinin I. tip fotobaşlatma mekanizması

2.14.2 II. Tip Fotobaşlatıcılar

Benzofenon gibi diaril ketonların fotoindirgenmesinin pinakol tipi ürünler verdiği uzun zamandır bilinmektedir. Zayıf C-C bağlarının bulunmamasından dolayı diaril ketonlar uzun triplet hallere sahiptirler ve diğer bileşiklerle bimoleküler reaksiyon verirler.

Birçok bimoleküler fotobaşlatıcının aromatik ketonların fotoindirgenmesine dayandığı bilinmektedir. Bu başlatıcılar birçok tipte hidrojen vericilerle reaksiyona girerler ve karbonil grubunun alkole indirgendiği ürünler verir. Radyasyonu absorplayan bileşiklere 'uyarıcı (sensitizer)' denir. Bununla beraber uyarıcı kelimesi sadece uyarılmış durumdan enerjisini diğer moleküllere bir kimyasal reaksiyon olmadan aktaran bileşikler için de kullanılabilir. Ürünlerin indirgenmesi için iki değişik reaksiyon yolu mümkündür:

1. Hidrojen verici bileşikten uyarılmış ketona hidrojen alınımı.
2. Uyarılmış ketona uygun bir elektron vericiden elektron transferi, daha sonra proton transferi.

Başlatıcı ve yardımcı başlatıcının tipine göre reaksiyon bu iki yoldan birini takip eder. Fotoindirgenmede birçok bileşik (alkol, eter, tiyol ve aminler) uyarılmış ketonlar ile reaksiyona girerler.

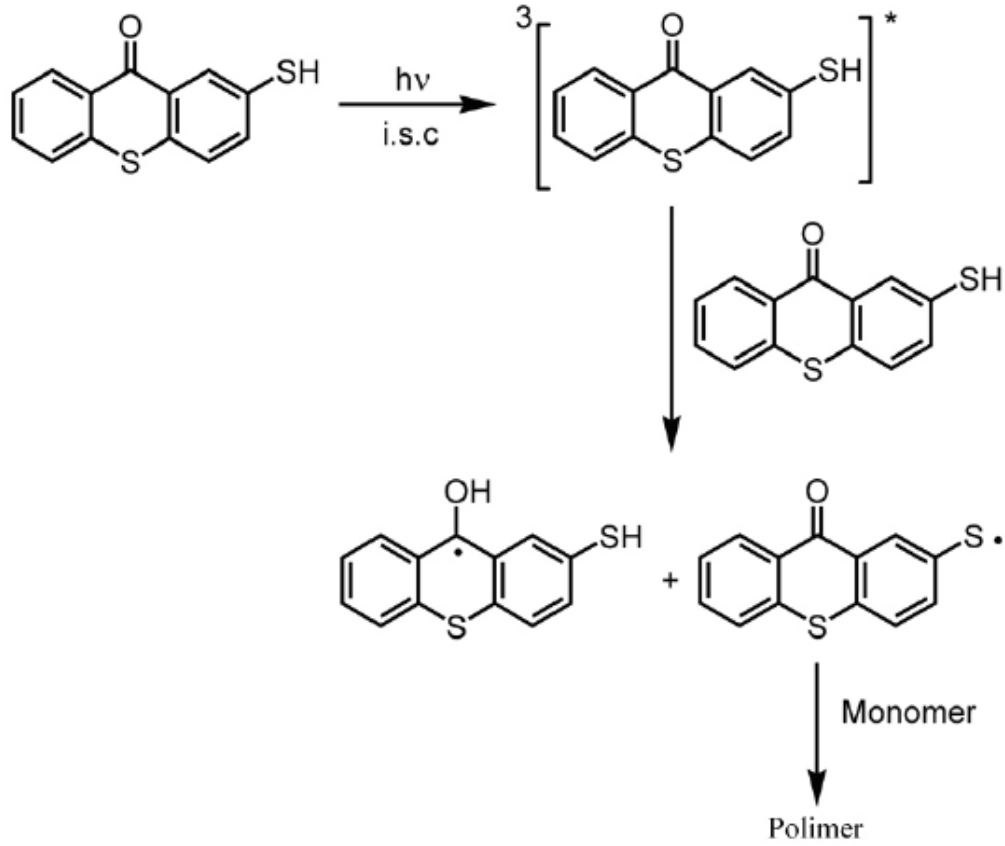
2.14.3 Tek Bileşenli II. Tip Fotobaşlatıcılar

Tek bileşenli sistemlerde fotobaşlatıcı adı verilen sinerjist grup ve yardımcı başlatıcı denilen hidrojen verici molekül aynı yapı üzerindedir. Fotobaşlatıcının üzerinde hidrojen verici olduğu için hidrojen abstraksiyonu bu molekülün üzerinden molekül-içi ya da moleküler-arası olmaktadır. Molekül-içi veya moleküler-arası hidrojen abstraksiyonu kromofor gruba ve hidrojen vericinin yapısına göre değişiklik göstermektedir.

2.14.3.1 2-Merkaptotiyokzanton (TX-SH)

TX-SH tek bileşenli II. tip bir fotobaşlatıcı olarak sentezlenmiş ve mono ve çoklu akrilat sistemlerinin yanı sıra stirenik monomerlere karşı başlatma kapasitesi olan etkin bir başlatıcı olduğu görülmüştür. Molekülün yapısında bulunan hidrojen verici molekül sayesinde başka herhangi bir yardımcı başlatıcıya ihtiyaç duymaksızın polimerizasyonu başlatabilmektedir. Yapılan fotofiziksel ölçümler sonucunda TX-SH molekülünün fotobaşlatma mekanizması aydınlatılmış ve hidrojen abstraksiyonunun moleküllerarası olduğu belirlenmiştir (Şekil 2.15). Bununla birlikte yapıda bulunan tiyol grubu transfer

ajanı görevi görmektedir. Fotobaşlatıcının bu özelliğinden dolayı TX-SH ile fotobaşlatılmış polimerizasyondan elde edilen polimerlerin molekül ağırlıklarının diğer sistemlerden elde edilen polimerlerinkine göre daha düşük olduğu saptanmıştır [51].



Şekil 2.15 TX-SH Fotobaşlatıcısının fotobaşlatma mekanizması

2.15 Nanoteknoloji

Atom ve moleküller ile çalışmak kuşkusuz kimyanın geleneksel alanıdır. Bir atom yaklaşık olarak 1 angstrom ya da 10^{-10} m büyüklüğündedir. 19. ve 20. Yüzyıllardaki çalışmalar bir kaç atomun toplanıp bir araya gelmesini tanımlarken 10^{-9} m nin eşdeğeri olarak nanometre kelimesini tanımlamışlardır. Katı hal fizikçileri ve materyal bilimcileri mikrometre boyutlarında ya da daha büyük boyutlardaki kimyasalların özellikleri hakkında yıllardır çalışmaktadırlar ve maddenin özelliklerini şimdilerde daha iyi anlamışlardır.

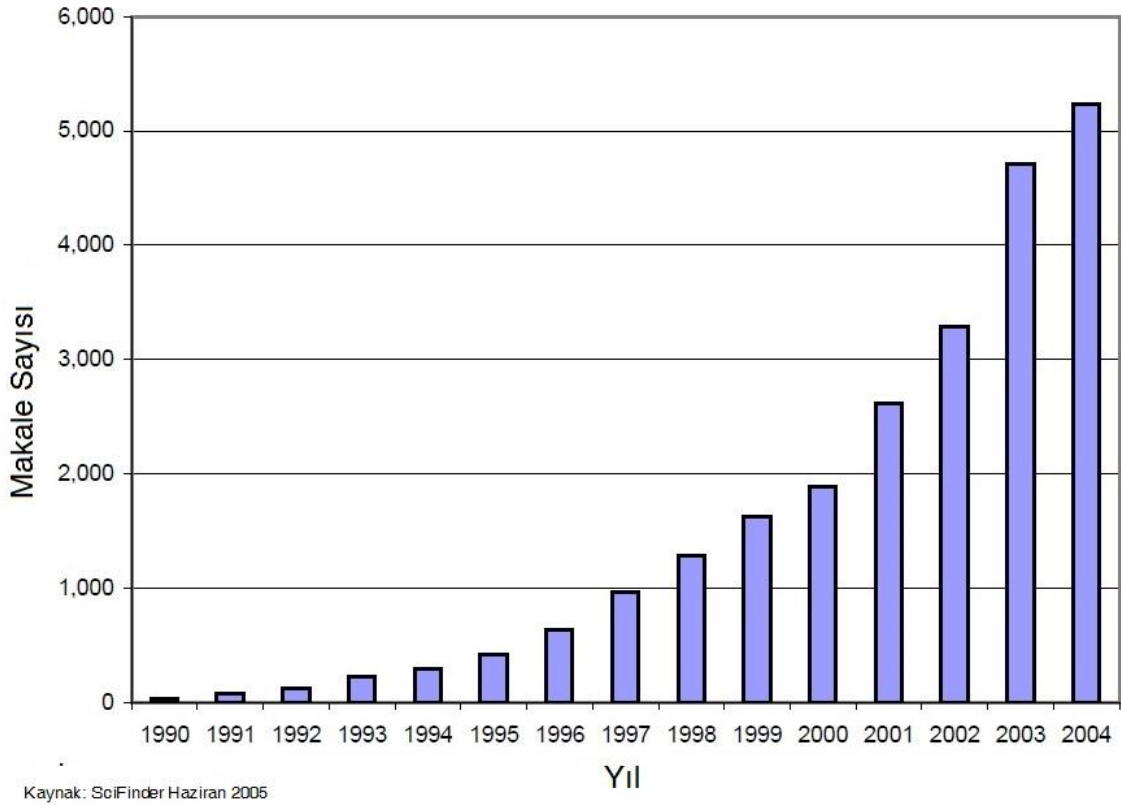
Bir materyal eğer 1-100 nm arasında boyutlara sahip ise; özellikleri başlıca olarak boyut ve şekillerine bağlıdır. Nanometre boyutu molekül veya atomların toplanarak bir araya

gelmesini ifade etmektedir ve özellikleri ne onu oluşturan bireylerin ne de katı halinin özelliklerini taşır. Bu boyutlarda birçok atom yüzeyde ya da yüzeyden kopup başka bir bölgede kalabilirler.

Kimyasal maddelerin aralarında kalan yüzeyler hakkında bilgi sahibi olunmaya henüz başlanmıştır. Daha önce tekil atomlardan ya da katı formlarından arayüzeyler hakkında herhangi bir bilgi edinilemediği için şimdilerde nanoboyutta yeni özellikler keşfedilmektedir. Özelliklerinin molekül doğasına yerine yapılarının büyüklüğüne bağlı olduğunun anlaşılmasında bu yana tekil bir materyaller kullanılarak güvenilir ve sürdürülebilir değişiklikler başarılabilmektedir. CdSe kuantum dotlarının farklı boyutlarda olanları bütün bir görünür bölge boyunca farklı absorpsiyonlara sahiplerdir [52], ayrıca altın ve gümüş nanoparçacıklar ise bütün görünür bölge boyunca absorpsiyona sahip olabilirler [53].

Nanometre boyutlarından bahsederken şüphesiz biyolojik sistemlerden de bahsetmek gerekmektedir [54]. Birçok protein 10's nm boyutundadır. Bu yapılar uygun bir şekilde nanoboyutta dizayn edilebilirlerse bir gün biyolojik sistemlerinde bir parçası olabilirler. Biyolojik sistemler karışıktırlar ve sentez, fonksiyon ve yapıları halen daha detaylı olarak anlayamamışlardır. Biyolojik yapılar olarak gerçekçi bir şekilde dizayn edilmeleri biyolojik sistemlerin modifiye edilmelerini ve incelenmelerini mümkün kılacaktır. Dahası biyolojik sistemler sipesifik şekil ve foksiyonda nanomateryal olarak yapılandırılabilirlerdir. Nanoyapılar hali hazırda ilaç taşıyıcı ajan, etiketleme ajanı, sensör olarak ve elektromanyetik alanın geliştirilmesi için kullanılmaktadırlar.

Nanoteknoloji son yıllarda altın ve gümüş ile ilgili yayınlar katlanarak artmaktadır (Şekil 2.17). Bu alandaki yayınlar başlıca şu dergilerde yayınlanmaktadır; "The Journal of Physical Chemistry B", "Journal of American Chemical Society" ve "Langmuir". Ayrıca 2001 yılında "Nano Letter" dergisinde de bu alandaki yayınlara yer verilmiştir. Soy metal nanopartiküller ile ilgili çok sayıda patent ve "Material Research Society" (MRS), "American Chemical Society" (ACS) ve "Advance Materials" gibi dergilerde yayınlanmış yayınlarda bulunmaktadır.



Şekil 2.16 1990 yılından bu yana Altın ve Gümüş nanopartiküller ile ilgili yayınlanmış makaleler

2.16 Metal Nanoparçacıklar

2.16.1 Tarihsel Gelişim

Nanoteknoloji, nanobilim, nanoyapı, nanopartiküller bilimsel literatürde çokça kullanılan kelimelerdir. Nanoboyutlu materyaller gelecekte hasar görmüş dokuların tamiri ya da cebimizde taşıyabileceğimiz süperbilgisayarlar gibi oldukça etkili kullanıma sahip olabilirler [55,56].

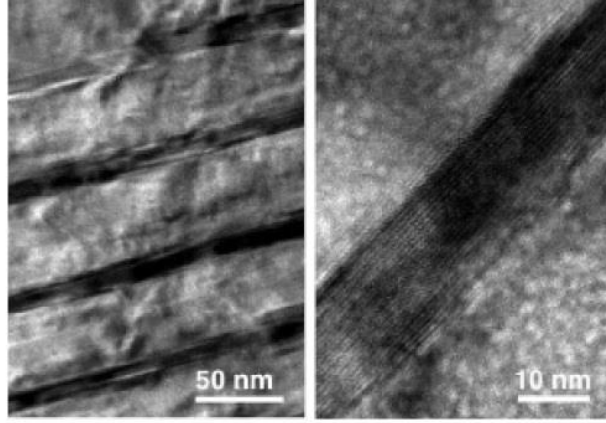
Aslında soy metal nanopartiküllerin bilinen kullanımı milattan önce 4. ve 5. yüzyıllarda cam ve seramik gibi çeşitli malzemeleri boyamak için kullanan Mısır ve Çin medeniyetlerine dayanmaktadır. Romalılara ait karbonat-kireç-silika camından yapılmış "Lycurgus fincanı" nı en önemli ve bilinen örnek olarak göstermek mümkündür. Şekil 2.17'de görülen bu fincanın MS 4. yüzyılda üretildiği tahmin edilmektedir; yapılan analizler bu fincanların koloidal gümüş ve altın karışımı içerdiğini göstermektedir (Au-Ag, 40 ppm - 300 ppm). Fincanlar içerisinden ışık geçirildiğinde yakut kırmızısı, ışığı

yansıtırken de yeşil renktedir. Bu renkler küçük miktarlardaki gömülü olarak bulunan altın ve gümüş alaşımı nanopartiküllerden kaynaklanmaktadır, ki bu nanopartikül alaşımları istisnai bir şekilde düşük konsantrasyonlarda dahi objeleri renklendirme kabiliyetine sahiplerdir. Romalılar bu yüksek derecede renklendirilmiş objeleri “iyi şans paraları” nı eriyik cama karıştırarak oluşturmuşlardır. Bu paralar yüksek sıcaklıklı cam üretim sürecinde çözünmüşlerdir ve tesadüfi bir şekilde nanopartikül alaşımları cam matriks içerisinde gömülü şekilde oluşmuştur ve bir kompozit malzeme meydana getirmiştir [15].



Şekil 2.17 Lycurgus Fincan; yeşik renkli olan dışarıdan gelen ışık altında, kırmızı renkli olan ise içerisinde gelen ışık altında

Üstün gücü, keskinliği, dirençliliği ve yüzey şekillerinden gelen güzellikleri ile Şam çeliğinden yapılmış olan sağlam kılıçlar milattan sonra 500 yıllarında Şam’da yapılmışlardır [57]. Efsaneye göre bu büyüleyici kılıçlar kayaları düzgün bir şekilde kesebilir ve sonrasında hala ilk günkü gibi keskin kalabilirlerdi. Hatta kayayı kestikten sonra üzerine bir ipek eşarp bıraksanız onuda boydan boya kesebilirdi. Birçok bilim adamı bu özel karakteristiklerini anlamak için çalışmaktadırlar ve bu müthiş çeliğin içerisinde çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNTs) ile karşılaşmışlardır (Şekil 2.18).



Şekil 2.18 Şam çeliği içerisindeki nanoteller. Koyu kısımlar bir kaç yüz nanometre uzunluğundaki nanotelleri göstermektedir

Soy metal nanopartiküllerin renkleri en iyi organik renklendiricilerin etkinliğinden fazla şekilde SPR denilen (Yüzey Plazmon Rezonans) absorpsiyonlarından meydana gelmektedir; ki bu özellikte soy metallerin morfoloj, büyüklük, şekil ve ortamın dielektrik sabiti ile farklılıklar gösterebilmektedir [15].

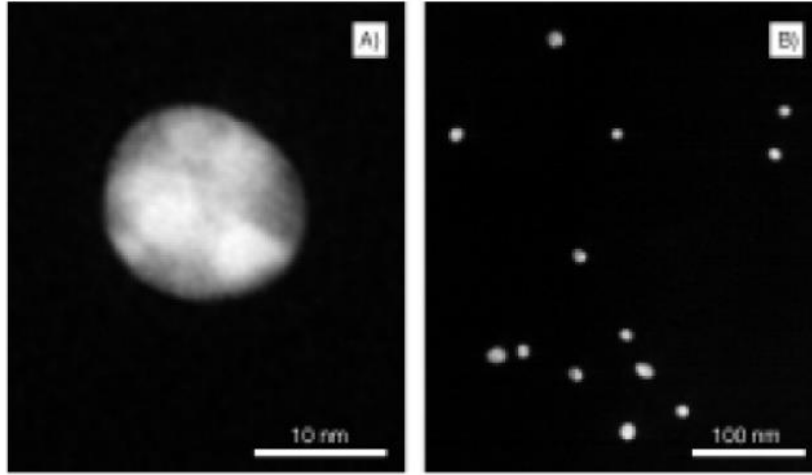
2.16.2 Sentez Yöntemleri

Birçok nanopartikül sentez yöntemi bilinmektedir [58-60]. Bu partiküller; belirli başlı materyalleri içerirken, belirli boyutlarda ya da özel yüzey fonksiyonlarına sahip şekle sahiptirler. Birçok çalışmada ise nanopartikül şekilleri üzerinde de kontrollü sentezler gerçekleştirmek için yöntemler görmek mümkündür [61]. Soy metal nanopartiküllerin istenen morfoloji, şekil, boyut, monodispersite ve boyut dağılımlarında elde edilebilmeleri için karşılaşılan zorlukların aşılabilmesi adına keşfedilen bazı metotlar vardır [14]. Nanopartiküllerin kararlı bir şekilde kalabilmeleri bir diğer önemli bir konudur [62]. Nanopartiküllerin çökmesi ve topaklanmasını engellemek için özel önlemler alınması gerekmektedir [62]; bunlardan bazıları yüzey aktif madde/iyonik tuz kullanımı, tiyoller ve hem değişen alkil zincir uzunluğundaki yüzey aktif ajan hem de metal tuzlarının kullanımınıdır [14]. Sıcaklık ve nemin yanında bütün reaktiflerin ve çözücülerin yüksek saflıkta olmasına rağmen, cam malzemelerinde tamamen temizlenmiş olmak zorundadır. Ayrıca sentezler bazı yöntemlerde partikül yüzeyine etki eden stabilizör ajanlar kullanılmıştır, nanoparçacıkların topaklanmasından kurtulmak ve nanopartikülleri kararlı bir biçimde tutmak için çözünürlük özelliklerinin

iyileşmesini sağlar [62]. Nanopartikül sentezinin başlıca yöntemlerinden iki tanesi sitrat indirgeme metodudur ve the Brust-Schiffin 2-fazlı redoks metodudur, her iki metot son yıllardaki araştırmalar ve gelişmelerin konusu olmuştur. Diğer metotlar ise; sonoliz, ultrasonik, mikrodalga, lazer ablasyon (ısı çekim) yöntemi, miseller ve belkide gelecek yıllarda çevre dostu alternatif mikrobik sentez yollarıdır.

2.16.2.1 Turkivech Yöntemi

Altın ve gümüş küreleri oluşturmak için birçok farklı sentez tekniği yayınlanmıştır. Bunların en iyi bilinenlerinden bir tanesi *Turkivech* tarafından ortaya konulmuştur (Şekil 2.19). Bu yöntemde kaynayan sulu bir çözelti içerisinde hem “capping” materyal hemde indirgenme ajanı olarak sodyum sitrat kullanılmaktadır. Sıcaklık, sitrat ve metal tuzu arasındaki mol oranı ve çözelti hacmi kadar eklenen metal tuzu ve sodyum sitrat elde edilen nanopartiküllerin boyutunu belirlemektedir. Bu sentez yöntemi kolay, hızlı, tekrarlanabilir bir sentez yöntemidir ve yaklaşık 20 nm yarıçapında monodispers nanopartikül popülasyonu oluşturmaktadır. Bu nanopartiküller sitrat kaplaması ile zayıf bağlanmış olduğundan negatif yüzey yüküne sahiptirler ve kolay bir şekilde plasmon absorban bantları (15-20 nm yarıçaplı partikül için 520 nm) ile karakterize edilebilirler. Birçok sistemde 20 nm yarıçaplı metal nanopartikül elde etmek için ya da nanopartikül büyütücü madde olarak bu yöntem kullanılmıştır. “Capping” materyal olarak sodyum sitrat kullanımı değişik alanlarda kolay yüzey modifikasyonu için olanak sağlar. Metal nanopartiküllerin birçok uygulama alanında arzulanan şey parçacık boyutu açısından dar bir skalada yayılmasıdır. Sodyum sitrat zafık bir indirgen ajanı olduğundan dolayı oda sıcaklığında metal iyonlarını üretmez. Bu sebeple indirgenme ajanının kuvveti çözelti sıcaklığıyla kontrol edilebilmektedir [63-65].



Şekil 2.19 Sitrat indirgenmesi ile sentezlenmiş altın nanopartiküllerin TEM görüntüsü

2.16.2.2 Brust Yöntemi: Creating Monolayer Protected Clusters (MPCs)

Küçük altın nanopartikül elde etmek için kullanılan popüler yöntemlerden biri de *Brust ve arkadaşları* tarafından raporlanmıştır. Altın nanopartiküllerin yüzeyinde tek katmanlı tiyol moleküllerinin oluşturulmasından dolayı bu teknikten sık sık “creating monolayer protected clusters (MPCs)” şeklinde bahsedilmektedir. Bu partiküller güçlü altın-tiyol bağı nedeniyle aşırı derecede kararlıdır. İki fazlı sistem kullanılarak gerçekleştirilen bu yöntemde altın iyonları ilk olarak tipik olarak kullanılan tetraoktilamonyum bromür gibi faz transfer ajanı ile organik faza transfer olurlar. Daha sonra ise altın iyonları indirgemek amacıyla sodyum borohidür kullanılmaktadır. Bu indirgeme yavaş bir şekilde gerçekleşmektedir, altın iyonları sulu fazdan ayrılıp organik faza geçtiğinde sodyum borohidür ile karşılaşmasıyla beraber altın indirgenir. Bu adımdan sonra ise tiyoller indirgenmiş altın iyonlarını korumak için kullanılırlar. Bu teknik altın nanopartikülleri 1,5 nm yarıçapında ve oldukça kararlı bir şekilde elde edilmesini mümkün kılmaktadır [66-69]. Bu nanopartiküller ayrıca tiyol eklemesi olmadan organik faz solventi olarak toluen kullanımı ile de oluşturulabilir [68].

Bir diğer tek faz sentez yöntemi ise *Yee ve arkadaşları* tarafından geliştirilmiştir. Faz transfer adımı kullanılmayan tek faz yönteminde de tiyol molekülleri küçük altın partikülleri korumak için kullanılmaktadır [70]. Bu yöntemler birçok sayıda araştırmacı tarafından kullanılmıştır ve MPCs yönteminin özellikleri araştırılmıştır [71,72].

Polimerler de aynı boyutlarda nanopartikül elde etmek amacıyla kullanılabilir [73].

2.16.2.3 Diğer İndirgenme Yöntemleri

Altın ve gümüş nanoküreler elde edilirken daha güçlü indirgenme ajanlarında kullanılmıştır. Bu yöntemler dengeli çekirdek büyümesi, kararlılık ve küçük nanopartikül elde etmek için önemli olan metal iyonların büyüme sürecinin sonlanması gibi benzer zorluklarla karşılaşmıştır. “Seed partikül” denilen daha küçük başlangıç partikülleri dar aralıklı boyutlara sahip anizotropik şekilleri oluşturmak ve büyütme için kullanılmışlardır. Altın ve gümüş nanoküreleri sentezlemek için kullanılmış olan bu indirgenme ajanları sodyum borohidür [74], formamid, tetrakis(hidroksimetil) fosfonyum klorür (THPC), sukroz, ve glukozdur [75].

Diğer genel bir yöntem ise çeşitli metallerin termal olarak indirgenerek monodispers popülasyonlu nanopartikül elde etme yöntemi olan poliol prosesidir [76]. Etilen glikol difüzyonu yavaşlatan viskoz bir çözücüdür ve ayırma indirgeyici ajanına ihtiyaç duyulmadan indirgenici türleri içinde tutabilme yeteneğine sahiptir. Poliol prosesi metal iyonları indirgemek için 160 °C – 280 °C gibi yüksek sıcaklıkları kullanmaktadır [77].

Altın ve gümüş iyonlarının indirgenmesi ve nanopartikül oluşturulması için kullanılacak diğer yöntemler ise; sonokimya [78], elektrokimya [79] ve süperkritik akışkan içerisinde oluşturma yöntemleridir [80]. Bu reaksiyon teknikleri farklı ürünler elde etmek için çeşitlendirilebilir. Nanopartiküllerin kararlı bir şekilde kalmasını sağlayacak malzemeler ise indirgenme yöntemi gibi çeşitlendirilebilir [79,80].

Birçok nanopartikül sentez şemaları için mutlak konsantrasyon ve hacimlerinden dolayı miktarların çoğaltılması aşılması gereken zor bir problemdir. Devamlı bir şekilde dar boyut dağılımında altın nanopartikül elde etmek için mikroyerleşim ve koşullarla ilgili birçok yayın raporlanmıştır. Son yıllarda raporlanan diğer bir yayında ise stabilizasyon için organik çözücü içerisinde amonyum tuzları kullanılarak altın, gümüş ve bakır nanopartikülleri gram miktarlarında oluşturulmuştur [75].

Metal nanopartikülleri sentezlemek için son zamanlarda fotokimyasal indirgeme yöntemleri geliştirilmiştir [75]. Işığa duyarlı bir madde kullanımı [75], stabilizör olarak

dendrimerlerin kullanılması [81] ya da metal tuzlarının polimer filmlerin [82] veya camların [83] içerisine yerleştirilmesi gibi çeşitli yaklaşımlar fotokimyasal indirgeme alanında kullanılmıştır. Işık ayrıca nanopartiküllerin şekillerini modifiye etmek amacıyla da kullanılmıştır [84]. Bunların yanında uyarılmış metal iyonlarını indirgemek için çözücüler de kullanılabilir [85].

2.16.2.4 Fotoindirgenme Yöntemi ve Fotokimyasal Strateji

Fotokimya, genellikle sahip olduğu yer ve zaman kontrollerinden dolayı nanomateryallerin hazırlanmasında ilgi çekici bir araçtır. Böylece ışığın temel bir bileşen olarak kullanıldığı nanoyapıların oluşturulması durumunda litografik ve görsel uygulamaların bazı kullanımları göreceli olarak kolay olacaktır [86].

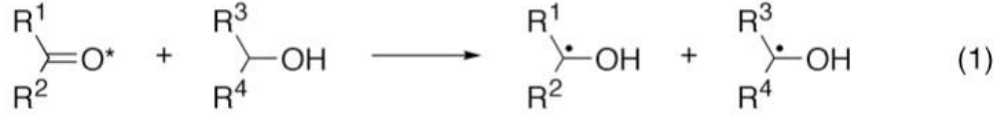
Tıpkı diğer metotlarda olduğu gibi fotokimyasal metot da seçilen molekülün fotodekompozisyonundaki indirgen türlerin oluşumuna bağlıdır. Normal şartlarda bu moleküller ışık ile uyarılmadan önce indirgen türleri içermezler, çünkü temel halde (uyarılmadan önce) onların varlığı yer ve zaman kontrolünü sınırlandırabilir. Burada bahsi geçen indirgen türler serbest radikallerdir.

İlginç bir şekilde bazı durumlarda fotoetken maddelerin serbest radikal oluşumunu sağladıktan sonra tekrar oluşan katalitik materyal olarak kullanımları olasıdır.

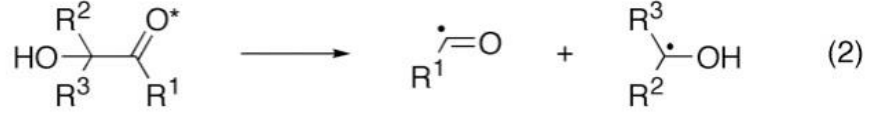
İyi özellikleri olan birçok radikal türü arasında ketil ve α -aminoalkil radikalleri en iyi indirgen türlerdir ve kolayca fotokimyasal olarak üretilebilirler [87,88]. Bu aktif radikal türleri arasında genellikle ketil radikalleri tercih edilmektedir, çünkü büyük ölçüde α -aminoalkil sağlayan moleküller amin fonksiyonu içerirler ve Au(III) ve Au(I) gibi bazı metal iyonları üzerinde yavaş termal indirgenmeye uğratarak olumsuz etki yaparlar. Bu durumda çözeltilerin raf ömürleri sınırlanmış olur. Bu durum bir araştırma laboratuvarında ciddi bir problem değilken metotun ticari uygulamalarda olası kullanımını kısıtlamaktadır. Ketil radikallerinin uygun olmadığı bazı durumlarda ise α -aminoalkil radikalleri sıklıkla alternatif bir strateji olarak kullanılır.

Şekil 2.20'de ketil radikallerinin organik moleküllerden oluşturulması için kullanılan üç adet fotoreaksiyon görülmektedir.

A: Photoreduction



B: Norrish Type I cleavage



C: Pinacol Photocleavage



Şekil 2.20 Organik bileşiklerden ketil radikali oluşu için fotokimyasal stratejiler. (*) Uyarılmış haldeki molekülü belirtirken, moleküller triplet halde gösterilmiştir ve “hν” ışığa maruziyeti belirtmektedir. R¹ – R⁴ ise genelde alkil, aril, H-atom gibi organik fonksiyonlardır.

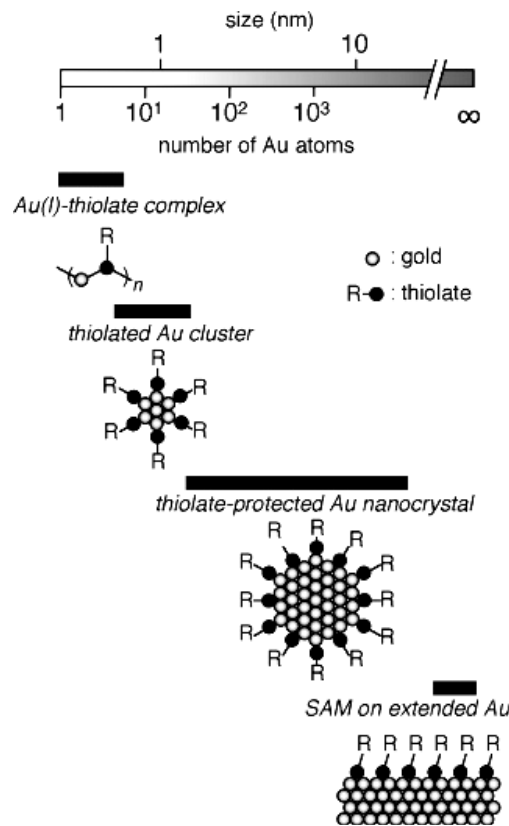
Reaksiyon A; bir alkol molekülünden H-hidrojen abstraksiyon şeklinde gösterilmiş olmasına karşın uyarılmış haldeki keton diğer örneğin hidrokarbonlar gibi hidrojen donör moleküllerle de böyle bir etkileşime girebilir [89]. Bu durumda yalnızca bir ketil radikali oluşmaktadır. Reaksiyon C ile oldukça iyi bir şekilde ketil radikalleri elde edilebilirken, henüz tam olarak açıklanamazda, metal içeren başlangıç maddeleri ile absorpsiyon yapmak için yarış halinde olduklarından dolayı tercih edilmezler çünkü başlıca nedeni pinacol UV bölgesinde göreceli olarak kısa dalga boyunda ışık absorbe edebilmektedirler.

2.16.3 Altın-Tiyol Etkileşimi

Altın ve tiyoller arasındaki etkileşim temel ve pratik bakış açısından modern bilimin büyük kısmında hatırı sayılır bir öneme ulaşmıştır. Durumun temel nedeni ise kullanışlı bileşenler, materyaller, fonksiyonlandırılmış ince filmler ve nanoüretilmiş yapıların

altın ve tiyol (genellikle tiyolat formunda) kimyasal bağlanması sonucu elde edilebiliyor olmasıdır. Altın ve tiyol ikili sistemi altın atomlarının agregasyonuna (toplanmasına) bağlı olarak tek bir yapı ve özellik gösterebilmektedir (Şekil 2.21). Bu yapı: Au(I)-tiyolat kompleksleri; tiyolat ile korunan Au nanokristal (NCs); çoğalan Au üzerinde kendi kendine toplanmış tekli katmanlar (SAMs).

Au(I)-tiyolat kompleksi en küçük ikili sistemdir. Yarım asırdır bazı Au(I)-tiyolat sistemleri romatizmal eklem iltihabı hastalıklarına karşı tedavi edici ajan olarak geniş kullanıma sahiptirler [90].



Şekil 2.21 Altın-Tiyolat ikili sisteminin içerdiği altın atomu sayısına göre değerlendirilmesi.

EX-AFS, WAXS ve XRD çalışmaları birçok Au(I)-tiyolat kompleksinin birebire yakın oranda altın-tiyol taşıdığını ve $-Au-S(R)-$ tekrar eden bağıyla polimerik yapıların oluşumuna eğilimli olduğunu göstermiştir [90,91]. Au(I)-tiyolat komplekslerinin yapısını ve fotofiziksel özelliklerini etkileyen diğer bir önemli faktör ise Au(I) atomlarının d^{10} yakın-kabuk elektronik konfigürasyonu ile "aurofilik etkileşim" olarak adlandırılan agregasyon oluşturma eğiliminde olmasıdır. Göreceli olarak güçlü ve kovalent olmayan

Au(I)-Au(I) etkileşimi bağıl etkiden ileri gelen boş ve kararlı olan 6s/6p ile dolu ve kararsız olan 5d¹⁰ kabukları arasındaki hibritleşme ile açıklanır. Diğer bir yandan karşılıklı olarak birbirlerinin dış kısımdan düzenli bir şekilde bağlanan ikili sistemler ve genişletilmiş Au yüzey üzerinde yoğun olarak paketlenmiş tiyolat tek katmanlı filmler SAM (Self-assembled monolayer) olarak bilinirler [92].

2.16.3.1 Kendiliğın Oluşan Tekkatmanlar: SAM

SAM yüzeyde kendiliğinden sıralanan moleküllerin toplanması ile meydana gelir. Tarihsel olarak SAM üzerinde yapılan araştırmalarda çoğunlukla altın üzerindeki alkanetiyollerden bahsedilmektedir. Tiyol uçlu grup altına kovalent olarak bağlanmaktadır. Karbon zincirlerinden ise omurga olarak söz edilir ve Van der Wals etkileşimlerinden ötürü SAM'ı kararlı hale getirdiğı düşünölmektedir. Kuyruk ya da son gruplar en basit durumlarda metil grubundan meydana gelmektedirler. Ancak daha güçlü SAM sistemleri elde etmek adına bugüne dek birçok farklı son gruplar ile modifiye edilmişlerdir.

Bu moleküllere olan ilgi ilk olarak uzun zincirli alkanetiyollerin amfifilik özelliklerinden ötürü 1930 yılında ortaya çıkmıştır ve ıslatma özelliğinin kontrol edilmesi amacıyla kullanılmıştır [93]. Daha sonraki tarihlerde bu moleküllerin yüzey modifiye etme güçleri farkedilmiştir ve farklı soy metaller kullanılarak birçok sayıda çalışma başlamıştır. Son yıllardaki çalışmalar sadece ıslatabilirlik kontrolü açısından değil aynı zamanda biyosensörler, arayüzeyler ve nanoüretim yöntemlerinin gelişimi içerisinde olası SAM uygulamalarının önünü açması adına da önem taşımaktadır. SAMs alanında olası yüzey şekillendime çalışmaları yarı-iletken endüstrisindeki uygulamaları mümkün kılmaktadır.

Bugüne dek gümüş ve bakır substratların akademik çalışmalarda geniş çaplı olarak kullanılmasına rağmen SAMs için altın tek başına ayrı bir öneme sahiptir. Altının sadece ince film olarak elde edilmesi değil tek bir kristal olarak eldeside kolaydır. Dahası erime sıcaklığının altında dahi oksitlenmeyen oldukça inert bir madde olarak değerlendirilmektedir [94]. Ancak özellikle tiyollerin altın üzerine güçlü bir şekilde bağlanması elde edilen sistemi ilginç kılabilmektedir ve bilimsel alanda en çok çalışılan sistem olmuştur.

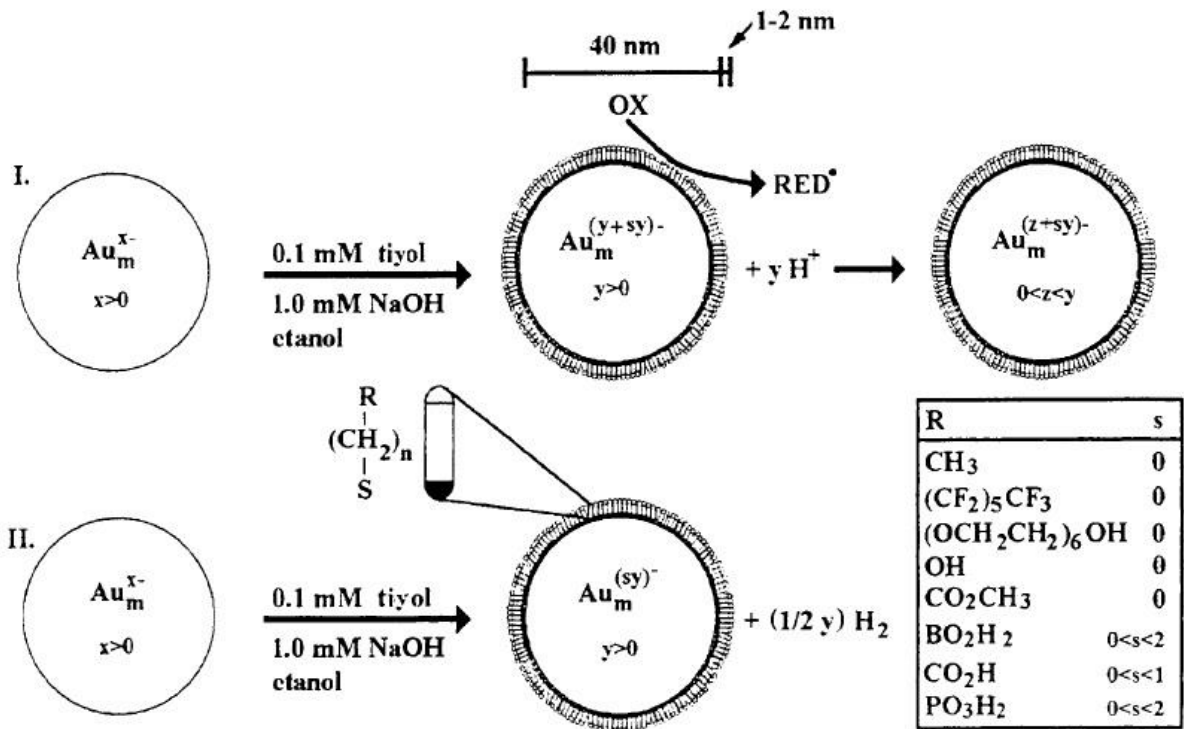
SAMs üretmek için bilinen en genel yöntem temizlenmiş bir substratın ilgili tiyolün etonolik bir çözeltisi içerisinde yaklaşık olarak 24 saat tutulması şeklindedir. Çözelti içerisinde hazırlanmasının yanı sıra alkanetiyollerin gaz faz deposizyonu ile de elde edilebilir [94]. Çok daha fazla deneysel zorluk ve çabaya neden olmasına rağmen, fiziksel buhar deposizyonu (PVD) sadece erken hal SAM oluşumunun araştırılmasını mümkün kılmaz aynı zamanda SAM'in yüzey analitik araçlarla karakterize edilmesini de sağlar.

2.16.3.2 Altın-Tiyol Etkileşim Mekanizması

Alkanetiyol ve onların türevlerinin SAM süreci makroskopik altın film üzerinde detaylı bir şekilde incelenmiştir. Hidrojenin H^+ olarak oksidasyona uğrayıp rağmen tiyollerin hem sulu hemde organik çözeltilerdeki altın üzerinde adsorpsiyonu H_2 eliminasyonu ile birlikte devam ettiği *Porter* tarafından ortaya koyulmuştur. Oksijenin varlığı ve yokluğu dikkat edilmesi gereken önemli bir konudur ve *Henglein* HS^- 'ün gümüş kolloid üzerinde adsorpsiyonu hava ya da organik oksidantlara maruziyeti altında kolloid üzerinde yükün birikmesi ile sonuçlandığını göstermiştir. *Karpovich ve Blanchard* alkanetiyollerin altın üzerindeki adsorpsiyonunun enerji ve kinetik ölçümleri yapmışlardır ve elde ettikleri sonuçların H^+ eliminasyonundan çok H_2 eliminasyonu ile daha fazla benzerlik gösterdiğini ortaya koymuşlardır [95].

Şekil 2.22'de gösterildiği üzere alkanetiyolatların altın üzerinde SAM oluşumu sırasında H^+ eliminasyonu (I. Yol) ve H_2 eliminasyonu (II. Yol) olarak iki olası mekanizma ortaya koyulmuştur ve kolloidlerin üzerindeki sonuç yük miktarı vurgulanmaktadır. Altın partiküller küresel olarak tasvir edilmişlerdir ve yükleri başlıca %50 sulu etanol çözeltisine kolloidleri karalı hale getirmek amacıyla eklene NaOH sonrasında adsorbe edilen hidroksitten ve daha az oranda da olsa kolloidlerin hazırlanması sürecinden arta kalan sitrat ve kloritten kaynaklanmaktadır. Alkanetiyollerin yaklaşık olarak 9-11 arasında pK_a değerine sahip olmasından dolayı çözelti içerisinde tiyolat oluşumuna nazaran tiyol adsorpsiyonu olduğu düşünülmektedir. Dispersiyon sırasında oksijen ortamdan uzak tutulmadığı için ise I. yol (OX/RED) içerisinde tiyolatın sülfür atomlarının oksidasyonu ile yük kaybının meydana geldiği *Henglein'in* çalışmalarında ifade edilmiştir. Bu mekanizmalar göz önüne alındığında bir hidroksitin bir alkanetiyol ile H_2

eliminasyonu üzerinden yer değiştirmesi koloidal partikülün yüzeyinden birim yükteki net bir kayıp ile mümkün olmaktadır. H^+ eliminasyonu için net bir yük kaybı gerekmemektedir. Çözeltideki altın atomlarının koloidal yüzeylerindeki oksidasyon halleri doğrudan açıklanması doğru değildir, ancak Herschbach ve Sandroff $Au(0)$ ve $Au(I)$ formlarının koloidal yüzey üzerinde aynı anda var olduklarını ve $Au(I)$ formunun sitrat ile kompleks oluşturduğunu ortaya koymuşlardır. Bunların aksine Brust ve arkadaşları altının $Au(0)$ formunda dodekantiyol ile stabilize edilebileceğini başlangıç aşamasında da olsa XPS yönteminden faydalanarak keşfetmişlerdir [95].



Şekil 2.22 Altın kolloid üzerindeki SAM oluşumunun olası mekanizmaları.

X; sentezlenen parçacığın başlangıç yüzey enerjisini belirtir ve temel olarak sentez sırasında sitrat, klorit ve hidroksit gibi maddelerin adsorpsiyonundan kaynaklanır. M; her bir parçacığın içerisinde bulundurduğu altın atomu sayısıdır.

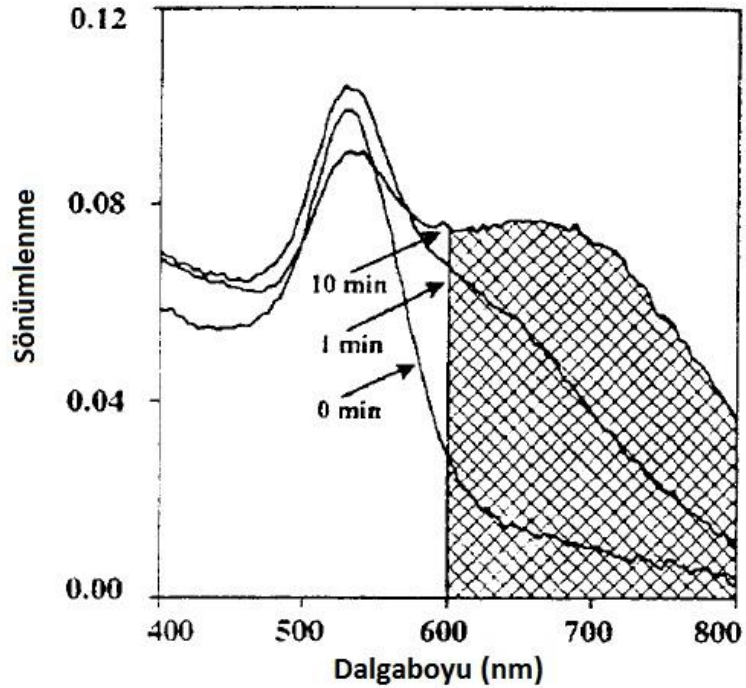
Yol I için; iyonlar adsorbe edilen tiyoller ile yer değiştirmişlerdir ve hidrojen H^+ şeklinde elimine olarak $Au_m^{(y+sy)-}$ meydana gelir. y; adsorplanan tiyol moleküllerinin sayısını belirtirken, s; R grubunun bir fonksiyonudur. Oksidasyon işlemi ($OX \rightarrow RED$) ile bir son ürün meydana gelmektedir. $Au_m^{(z+sy)-}$ son ürününde ise z; kaybedilen elektron miktarını belirtir.

Yol II için ise; hidrojen H₂ olarak elimine olmaktadır. Sonuçta sy; son durumdaki yüzey yükü sadece R grubunun karakteristiğine ve y; adsorplanan alkanetiyoil sayısına bağlıdır [95].

2.16.3.3 Altın Nanoparçacıkların Flokülasyonu

Flokülasyon IUPAC tanımına göre disperse olmuş molekül ve partiküllerin zayıf fiziksel etkileşim ile tekrar biraraya geldiği ve sonuç olarak koloidal parçacıklardan daha büyük şekilde oluşan yapının çökmesiyle faz ayrımının olduğu adhezyon ve birleşme sürecidir.

Değişik pH değerleri ve iyonik şiddetlerdeki alkanetiyoillerin varlığında koloidal dispersiyonun karalılığı optik spektrumlarındaki değişimler ile değerlendirilmektedir. Nitel olarak flokülasyon çözelti renginin kırmızıdan mavi ya da mora değişmesi ile gözlemlenmektedir ve devamında kolloidler çözelti içerisinde çökmeye başlar. Bu süreç UV-VIS spektrumlarından takip edilebilmektedir. Şekil 2.23'te görülen spektrumlara bakıldığında 600 – 800 nm değerleri arasında partiküller sayısal olarak ölçülebilir ve bu görünür bölgedeki grafiklerin integral ile alan hesabı yapılabılarak flokülasyon miktarı belirlenebilmektedir [95].



Şekil 2.23 Flokülasyonun görünür bölge spektrumu

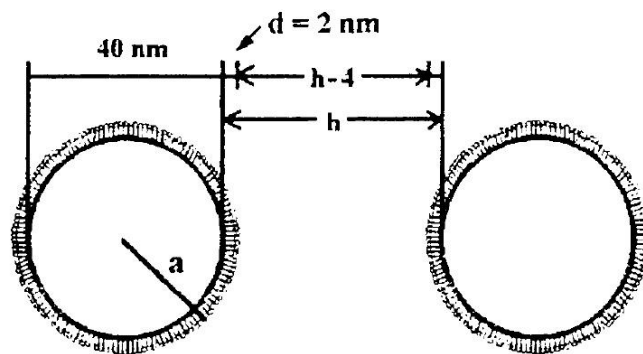
Genel olarak partiküllerin aglomerasyon (gevşek, bol ve geri dönüşümlü) ve agregasyonu (sıkı, geridönüşümsüz) spektroskopik olarak birbirinden ayıramamasından dolayı kolloidlerin kararsızlığını tanımlamak için flokülasyon kelimesi kullanılmaktadır. *George Weitsides ve arkadaşlarının* tanımlarına göre; flokülasyonun (flocculation) kökü olan “floc (topak)” kelimesi temel olarak partikül, agregasyon ve aglomerasyon ile yakın bağlantılı olarak tanımlanmıştır. Agregasyon ve aglomerasyon kelimeri arasındaki ayırım şu şekilde yapılmıştır. Agregasyon; yapının oluşumundan sonra tekrar ayrılmaması ve sıkı bir etkileşim ile birleşmesi manasına gelmektedir.

Altın kolloidlerin görünür bölge spektrumlarındaki değişikliklerin doğrudan flokülasyon ile ilgili olduğunu elektron mikroskopuyla doğrulamak mümkündür. Topaklar jelatin eklenmesi ile karalı hale getirilerek kolloidin görünür bölge spektrumundan daha fazla değişiklik olmasını engellemektedir ve çözücünün buharlaştırılması ile kurutulmuş olan kısmın TEM görüntüsü incelendiğinde jelatin üzerinde gömülü vaziyette bulunan altın topaklar görülebilmektedir. Bunlara ek olarak santifirüj ile dispersiyon işlemi yapılırken kullanılan yüksek hızlı işlemlerde de renk değişimi görülebilmektedir ve bu durumda flokülasyon olarak değerlendirilmektedir. Santifürüj tüpünün dip kısmında yer alan mavi ya da siyah çökelti genellikle tekrar disperse edilemezler iken, kırmızı renkli çökelti kolaylıkla tekrar disperse edilebilirler. Renk değişimindeki geri dönüşümsüzlük göz önüne alındığında altın nanopartiküllerin füzyon (birleşme) sonucu flokülasyona uğradığı söylenebilir ve bu durum agregasyon olarak nitelendirilebilir [95].

Altın kolloidlerin flokülasyonu tiyol içermeyen referans ile karşılaştırılmıştır ve farklı pH değerlerindeki değişimler incelenmiştir. Bunun için ortama HNO_3 , NaOH ve NaNO_3 çözeltilerinin farklı konsantrasyonları eklenmiştir. Tiyol içermeyen altın kolloid çözeltisinin flokülasyon hızı yüey üzerinde hidroksit moleküllerinin adsorpsiyonu sebebiyle yüksek pH değerinde yavaş olmaktadır tiyol grubunun eklenmesiyle ve göreceli olarak hidroksit moleküllerinin yüzeyde adsorbe olmasını engellemesi sebebiyle flokülasyon hızı daha yüksektir. 3-merkaptopropanoik asit kullanılarak bazik çözelti iyonize edilerek karalı hale geleceği öngörülse, yüksek pH değerinde bile herhangi bir kararlılık sağlanamamaktadır [95].

Altın nanopartiküllerin pH 3 ve 10,5 aralığındaki iyonik şiddeti göz önünde bulundurularak farklı zincir uzunluklu tiyol ihtiva eden gruplarla (Örn: $\text{HS}(\text{CH}_2)_n$) muamele edilmesiyle flokülasyon hızları incelendiğinde adsorplanan tiyollerin zincir uzunluğu arttıkça flokülasyon işlemi daha yavaş gerçekleşmektedir. Bunun için öngörülen iki sebepten ilki, zincir uzunluğuna bağlı bir büyüklük olan enerji bariyeridir. Bu durum SAM olayında metilen grubunun ayrılması için gerekli olan süreç ve zincir boyunca hidrojen bağlarının kırılması ile ilişkilendirilmektedir. *Karpovich ve Blanchard* ayrılma süreci için enerji ihtiyacını 3-6 kcal/mol olarak değerlendirmişlerdir [95].

Alkan zinciri 10 ya da daha fazla metilen grubu ihtiva ettiğinde SAM olayında alkanetiyollerden meydana gelen zincir-zincir etkileşimleri genel olarak tekli katmanların yoğun olarak paketlenmesini sağlamaktadır. Kolloidlerin kararlılığı hakkında ikinci bir açıklama ise, karboksil ihtiva alkanetiyol zincir uzunluğu kolloid parçacıklar kolloid parçacıklar arasındaki kuvvetler üzerinde etki göstermektedir. Su içerisindeki iki altın küre arasındaki çekme kuvveti van der Waals etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır; ki bu durum herhangi bir tetikleyici dış etken olmadan dahi agregasyona neden olur (Şekil 2.8) [95]. İki kolloidal küre arasındaki itme yayılan karşıt yük katmanlarının birbirlerine içiçe nüfuz etmesinden kaynaklanmaktadır. Bu katmanlar yüklü kolloidal partiküllerin etrafını sarmaktadır. Şekil 2.24'de 2 nm kalınlığındaki SAM oluşumuyla çevrelenmiş iki altın kürenin itici ve çekici potansiyelini göstermektedir.



Şekil 2.24 İki altın kürenin gösterimi

Çekici potansiyel genellikle iki kürenin altın yüzeylerinin uzaklığı, yüzeyler arasındaki en yakın uzaklık (h) ile tanımlanmaktadır ve etrafında tiyol ihtiva eden yapılar tarafından sarılan tekli katmanın kalınlığından bağımsızdır. İtme potansiyeli ise iki iyonize yüzey

arasındaki en yakın uzaklık ($h-2d$) ile tanımlanmaktadır ve SAM ile kürelerin etrafını saran gruplar (d) iki iyonize yüzeyi ayırmaktadır. Bu itme gücü “ d ” değerinin ya da alkanetiyoil zincir uzunluğunun artmasıyla artmaktadır ve zincir uzunluğundan kaynaklanan flokülasyon hızındaki azalma ile tutarlılık göstermektedir.

Kolloidlerin kimyasal aşınımına uğrayarak bozulması ele alınacak olursa SAM oluşumu sırasında kullanılan tiyollerin zincir uzunlukları etkin bir rol oynamaktadır. Zincir uzunluğu arttıkça özellikle 10 adet metil grubundan fazla metil ihtiva eden zincire sahip alkanetiyoillerde kimyasal aşınım daha yavaş gerçekleşmektedir.

2.16.4 Altın Nanoparçacıkların Fiziksel Özellikleri

Çok küçük boyutlu nanopartiküller (<100 nm) geniş yüzey alanına sahiptirler ve böylelikle fiziksel ve kimyasal özellikleri aynı materyalin başlangıç durumuna göre (bulk form) çok farklıdır. Bu özellikler yüzey modifikasyon tipine bağlı olarak gelişmiş ya da engellenmiş partikül agregasyonunu, gelişmiş fotoemisyon, yüksek elektrik ve ısı iletkenliği ve üstün yüzey katalitik aktivitesini içermektedir [96].

Altın nanopartiküller görünür bölge içerisinde serbest elektronların yüzey plazmon salınımından kaynaklanan kendine özgü optik özelliklere sahiptirler.

Altın nanopartiküllerin sahip olduğu bu optik özellikler yüzey plazmon rezonans (SPR: Surface Plasmon Resonance) olarak bilinmektedir. Altın nanopartiküller gelen ışık dalga boyundan çok daha küçük olmak zorundadır. Bu durumdan tam olarak olmasada statik yaklaşım olarak bahsedilebilir. Buradaki salınımlar SPR olarak bilinmekte, görünür frekans içinde meydana gelmekte, güçlü absorpsiyon ve altın nanopartiküllerin saçılma özelliği ile sonuçlanmaktadır [96].

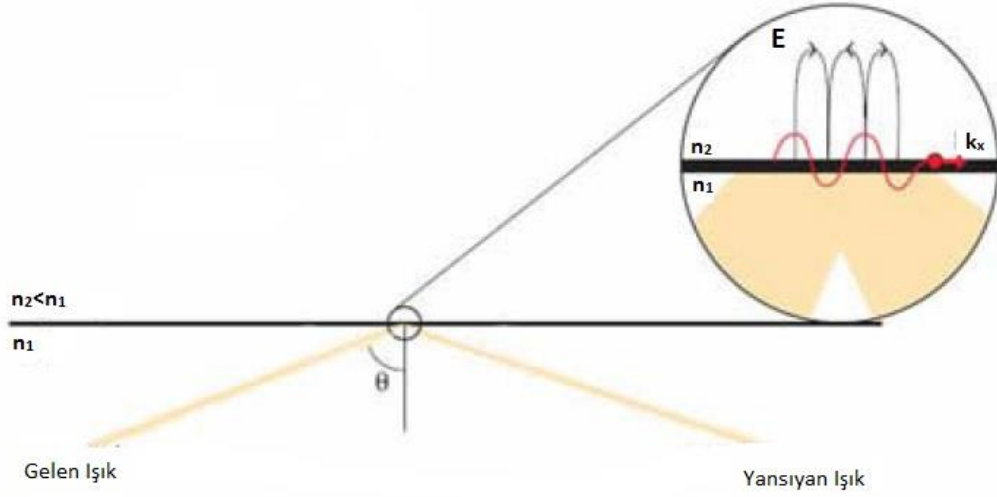
UV-VIS absorpsiyon spektroskopisi nanopartiküllerin optik özelliklerini ve elektronik yapılarını karakterize etmek için kullanılan en yaygın yöntemdir. Absorpsiyon bant aralığı ise metal nanopartiküllerin yarıçapları ve en-boy oranıyla ilgilidir. Kolloidal altın nanopartikül solüsyonu ayırt edici kırmızı bir renge sahiptir ve bu durum altın nanopartiküllerin çok küçük boyutlarından kaynaklanmaktadır. Nanometre boyutlarında ise elektron bulutu partikül yüzeyi üzerine salınabilmektedir ve belirli bir kısım enerjideki elektromanyetik radyasyonu absorbe edebilmektedir. Altın

nanopartiküllerin yüzey plazmon bantları geniş çaplı olarak incelenmiştir ancak fotoluminesans özellikleri üzerine yapılan çalışmalar sınırlı sayıda kalmıştır [96].

2.16.4.1 Yüzey Plazmon Rezonansı: SPR

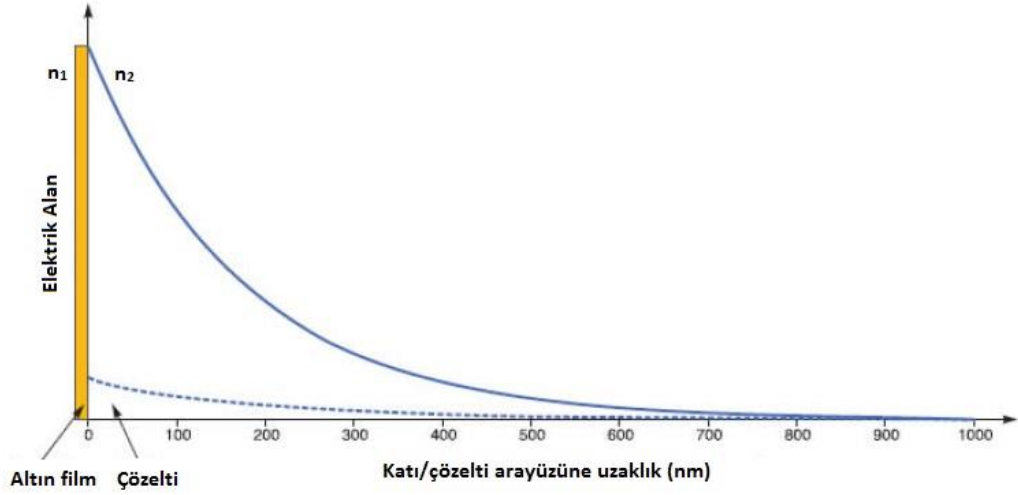
Yüzey plazmon rezonans (SPR: Surface Plasmon Resonance) ışığın ince metal filmler üzerinden yansmasıyla oluşan bir kavramdır [62].

Bir ışık yüksek refraktif indekse sahip ortamdan daha düşük refraktif ortama geçerken gelen ışığın açısı kritik açıdan daha geniş bir açıda ise ışık ara yüzden tamamıyla yansır ve yüksek refraktif indekse sahip ortama geri döner (Şekil 2.25).

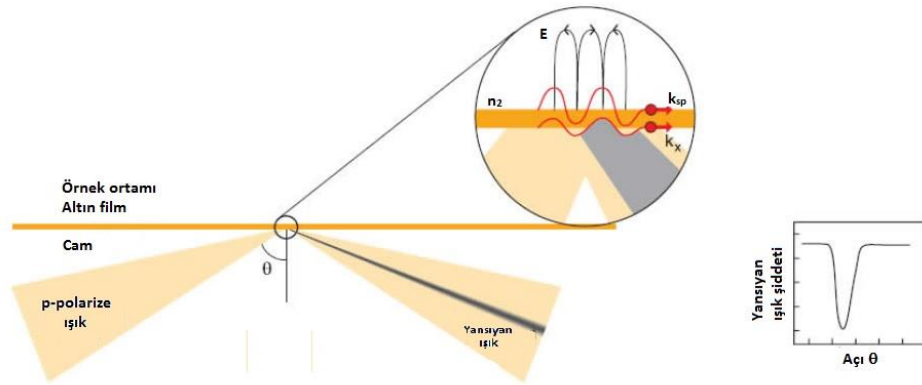


Şekil 2.25 Absorpsiyon olmayan ortamda toplam iç yansıma (TIR: Total Internal Reflection), refraktif indeks (n), azalan dalga alanı (e) ve gelen ışık açısı (θ)

Yansıyan ışın ara yüzdeki toplam iç yansıma boyunca net enerjisini tamamen kaybetmemesine rağmen ışık düşük refraktif indeksli ortamda azalan dalga alanı olarak adlandırılan bir elektrik alan meydana getirmektedir. Bu azalan dalga alanının büyüklüğü ara yüzden uzaklaştıkça katlanarak düşmektedir (Şekil 2.26).



Şekil 2.26 Azalan elektrik alan göreceli olarak büyüklüğüne (E) karşı katı/çözelti arayüzüne uzaklık (nm) grafiği, sürekli spektrum SPR-azalan dalga (altın film), kesikli spektrum altın film olmadığı durumda absorpsiyon olmayan TIR



Şekil 2.27 SPR p-polarize ışık ile uyarılmasının, cam/metal film ara yüzeyinde tamamen yansımaya olayının ve yüzey plazmon etkisinin azalan elektrik alanının büyüklüğünü (E) artırmasının gösterimi

Eğer düşük refraktif indeksli ortam sıfırın altında absorpsiyon hızına sahip ise azalan elektrik alan dalgası eşleşen foton enerjisini ortama transfer edebilmektedir. Azalan elektrik alanın penetrasyonu genellikle $1/e$ ya da yaklaşık %37'ye kadar bozulan dalganın mesafesi olarak tanımlanmaktadır. Eğer TIR, ara yüz metal gibi iletken bir materyal ile kaplanırsa, metal tabakaya penetre olabilir ve elektromanyetik yüzey plazmon dalgalarını düşük refraktif indeks ortamı ile yakın olan iletken yüzeye yayarak uyarır (Şekil 2.27). Altın gibi manyetik olmayan metaller için bu yüzey plazmon dalgası

ayrıca onun elektromanyetik ve yüzey yayılma doğasından ötürü p-polarize olur ve daha iyi bir azalan dalga yaratacaktır.

Buradaki azalan dalga düşük refraktif indeksli ortama penetrasyon sırasında ortama uygun bir şekilde yönelen elektrik alan birimlerine sahiptir. Elektrik alan kısa bir mesafede düşük refraktif indeksli ortama penetre olduğu için altın yüzeyinde SPR oluşumu refraktif indekse bağlıdır. Plazmon uyarılmasının bir foton ile gerçekleşmesi için plazmona doğru olan “foton dönüşümü” sırasında enerjiye ve “kuantum-partikülleri” nin momentumu foton tarafından sağlanmalıdır. Bu gereklilikten fotonun dalga vektörü (elektromanyetik dalganın momentum ile ilgili olan matematiksel formülündeki bir parametre) ve plazmon büyüklük ve dalgaların benzer frekansları için doğrultularının eşit olduğundan bahsedilebilir. Dalga vektörünün doğrultusu dalga yayılımının doğrultusudur ve onun büyüklüğü ortamın refraktif indeksine bağlıdır. Ayrıca elektrik alanın dalgası onun yayılım yolu boyunca etkileşime girmektedir. Plazmon dalganın dalga vektörü iletken yüzeye bağlı olduğundan dolayı gelen ışık biriminin dalga vektörüdür, iletken yüzeye paraleldir ve yüzey plazmonların dalga vektörüne eşit olabilmektedir (k_{sp} , k_x Şekil 2.28). Yüzeyparalel dalga vektörünün büyüklüğü, k_x ; gelen ışığın dalga vektörünün $\sin(\theta)$ ile çarpımıdır (Şekil 2.27) [62].

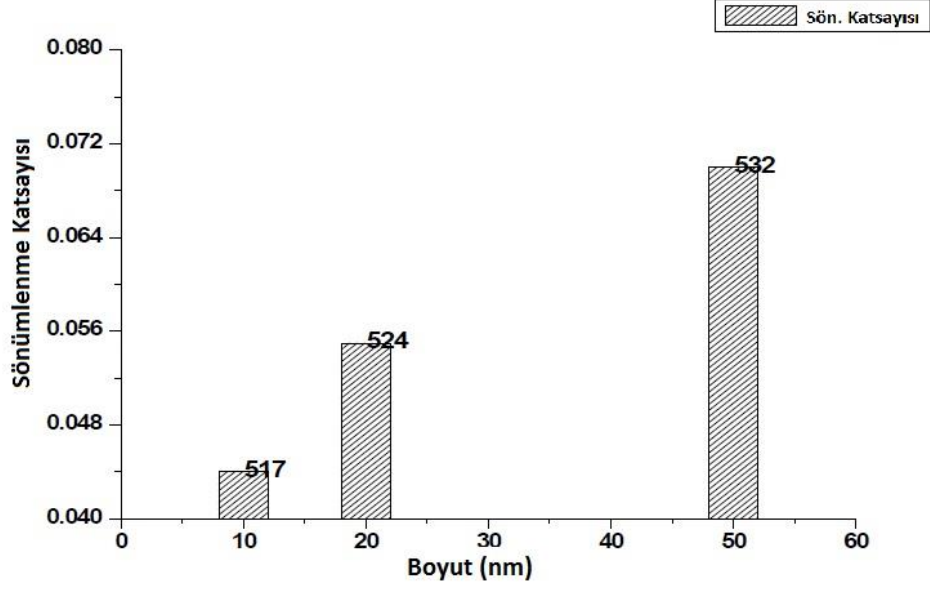
$$k_x = \frac{2\pi}{\lambda} \times n_1 \times \sin(\theta) \quad (2.15)$$

Plazmon dalgasının dalga vektörü, k_{sp} ; iletkenin refraktif indeksine ($n_{altın}$; sabit bir sayı) ve örnek ortama (n_2).

$$k_{sp} = \frac{2\pi}{\lambda} \times \left(\frac{n_{altın}^2 \times n_2^2}{n_{altın}^2 + n_2^2} \right)^{1/2} \quad (2.16)$$

2.16.4.2 UV-Vis Absorpsiyon Karakteristiği

Absorpsiyon şiddeti ve maksimum dalga boyu gibi optik özellikler partikül boyutuna bağlıdır. 517 nm’de yoğun bir absorpsiyon piki görüldüğünde genelde küçük altın nanopartiküllerin SPR uyarılmasıyla açıklanmaktadır.



Şekil 2.28 Sönümlenme katsayısı ile altın nanopartikül boyutunun ilişkisi

Şekil 2.28’de görüldüğü üzere altın nanopartikül boyutu 10 nm den 50 nm ye değiştiğinde, absorpsiyon spektrumundaki yüzey plazmon bantı maksimum pikide görünür bölgede 517 nm’den 532 nm’ye kaymaktadır. Bu durum serbest elektronların yüzey plazmon salınımlarıyla açıklanmaktadır. Altın nanopartiküllerin SPR’ı *Mie teorisine* göre partikül boyutu arttıkça kırmızıya kaymaktadır.

Altın nanopartiküllerin sabit bir boyutu olduğu düşünüldüğünde; absorbans değerinin altın konsantrasyonu ile orantılı olduğu söylenebilir. Bunun çok basit bir açıklaması mevcuttur. Artan nanopartikül sayısı yüzey plazmon rezonans için gereken yüzey sayısının artmasını sağlamaktadır.

Altının optik özellikleri 5d (valans) ve 6sp (iletim) elektronlarından kaynaklanmaktadır. Atomların en dıştaki d ve s elektronları birarada düşünüldüğünde toplamda 5 adet d ve 1 adet s elektronu ile 6’lı bant oluşturmaktadır. Bunlardan 5 tanesi oldukça düz yapıda, Fermi sınırının altında düşük enerjidedir. Genellikle d bantı olarak bilinmektedirler. 6. ve neredeyse serbest elektron gibi görülebilecek olan elektron ise iletim bantı ve sp bantı olarak bilinmektedir [96].

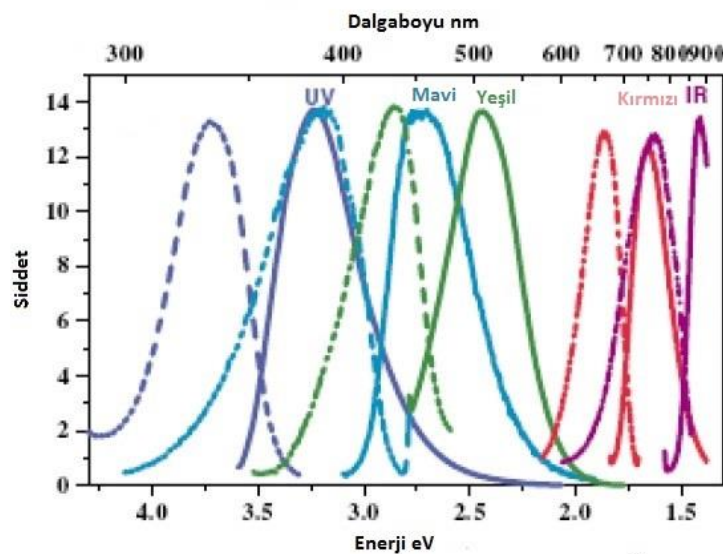
Altının tekli foton lüminesansı 3 aşamalı bir süreç olarak tanımlanmıştır. Bunlar (i) dolu d orbitalinden sp bantına elektronun uyarılması ki elektron çukur çifti oluşturmak için Fermi enerji seviyesinin altında bulunmaktadır, (ii) elektron ve çukurların pikosaniye

zaman aralığında fonon kafese kısmi enerji transferiyle saçılması, ve (iii) dolu sp bantından bir elektronun fotoemisyon yaptıktan sonra yeniden düzenlenmesidir.

2.16.4.3 Floresans Karakteristiği

Soy metallerin bantlar arasındaki elektronik geçişlerden kaynaklanan karakteristik zayıf floresans özelliğe sahip olduğu (kuantum verimi $\approx 10^{-10}$) 1969 yılında keşfedilmiştir [75]. Son zamanlardaki araştırmalar nanopartiküllerin özellikle küçük boyutlarda daha iyi floresans emisyonuna sahip olduklarını göstermektedir. Nanoküreler plazmon rezonansındaki üstün gelişimlerden dolayı emisyonları daha iyi olabilmektedir [75].

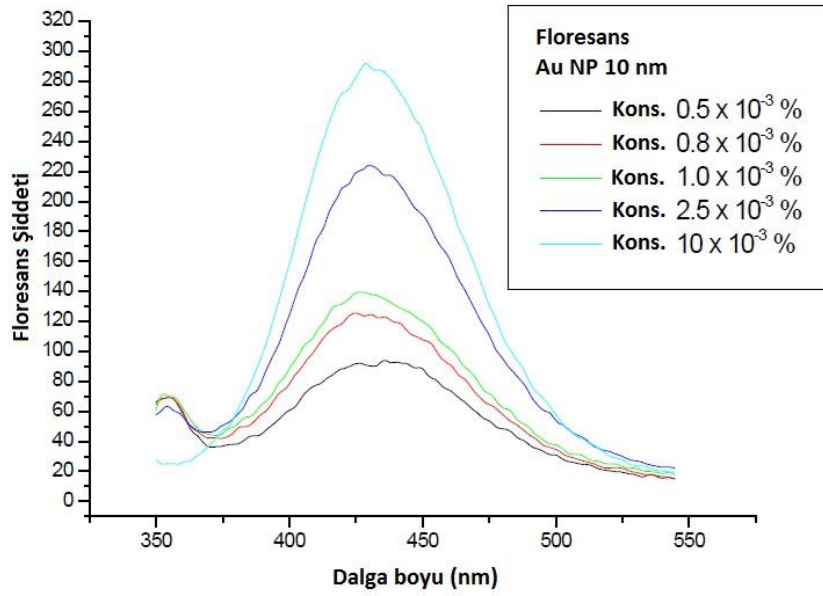
Altın ve gümüşün küçük boyutta birleşerek meydana getirdiği yapıların emisyonları yapıdaki atom sayısının değiştirilmesi ile kolayca ayarlanabilir. *Zheng ve arkadaşları* altın için emisyon ve uyarılma değerlerini, kuantum verimi ve ömürlerini hesaplamışlardır. Farklı boyutlu yapıların emisyon ve uyarılma spektrumları Şekil 2.29'da gösterilmiştir. Yapı içerisindeki atom sayısı arttıkça emisyon dalga boyu kırmızıya kaymaktadır. (Au_5) gibi az sayıda altın atomundan meydana gelen yapılarda kuantum verimi %70 gibi oldukça fazla değerlere ulaşmaktadır [97]. Altın atomlarından meydana gelen bu yapıların dar ve ayarlanabilir emisyonları enerji transferi açısından daha çekici hale gelmektedir ve moleküller arası etkileşimler ve uzaklık ölçümlerinde kullanılabilir. [98].



Şekil 2.29 480 nm' de uyarılmış altın nanoyapılarının emisyon spektrumları [98]

Altın nanopartiküllerin boyutlarındaki artışla birlikte floresans şiddetinde de bir artma gözlemlenmektedir. Belirli bir nm de gelen ışık yüzey plazma ile uyumlu şekilde d elektronlarının uyarılmasına sebep olmaktadır. Bu yapılar boyut ya da en boy oranı artışıyla kaymaya uğrayan bir emisyonla sahiptirler.

Belirli bir boyuttaki altın nanopartiküllerin emisyon bant şiddeti altın nanopartiküllerin konsantrasyonunun artmasıyla artar ve altın yüzey plazmon bantlarındaki değişimlerde bu durumu doğrulamaktadır. Yani emisyon şiddeti değişse de emisyon dalga boyu sabit kalmaktadır (Şekil 2.30)[96].



Şekil 2.30 10 nm boyutlu altın nanopartikülün floresans emisyon pik şiddetinin farklı konsantrasyonlardaki değerleri [96]

Floresans spektrumu üzerinde miktar analizi yapıldığında ise floresant şiddeti konsantrasyonun daha da artmasıyla artmaktadır.

2.17 Altın Nanoparçacık/Polimer Kompozit Malzemeler

Soy metal nanopartiküller ilgi çekici fonksiyonel özelliklerinden ötürü derin araştırma konularından bir tanesidir. Bu özelliklerinden bazıları; etkin boyama, anti-mikrobiyal, antibakteriyel...vb özelliklerdir.

Metal nanopartikül içeren ince filmler elektronik, cam, kimyasal sensör ve dedektör, bio-, katalizör, yarı iletkenler ve bilgisayar teknolojisinin ilgi alanlarından bir tanesidir.

İlgilendikleri temel özellikler ise; optik, katalitik, elektriksel ve termal iletkenlik, sorbent, antibakteriyel/biyolojik, renklendirme, fotokatalizör, fotokromik etkiler, elektrokromik etkiler, fotoluminesans, plazma rezonans/kaymalar ve geliştirilmiş reaktivitedir [15].

Bu alandaki sentezlenme amaçları belirli boyut ve şekile sahip, yüzeyde veya yüzeye yakın şekilde gömülmüş vaziyette bir matriks içerisinde ya da bir ajanla substrat yüzeye bağlanarak nanopartikül üretmektir. Metal nanopartiküllerin şekilleri, belirli bir ölçüde büyüklükleri ve matriks içerisindeki nanopartiküller arası mesafe gösterdikleri özellikler üzerinde oldukça etkindir. Bu yüzden büyüklük, dispersiyon, şekil ve homojenlik gibi özellikleri; marketlerde satılabilecek ucuz ve satın alınabilir solar paneller gibi imkanlar sağlayabilmesi, yeni cihaz ve teknolojilerin keşfi, teknik olarak çözülmesi zor problemlerin ortadan kaldırılması konularında anahtar konumundadır [14].

2.17.1 Endüstriyel Uygulama Alanları ve Olası Uygulamaları

Akıllı (smart) materyaller, dışarıdan kontrollü bir şekilde yapılan etkilere karşı maddenin doğasına bağlı olarak tepki vermektedir. Bu dış etkenler; sıcaklık, uygulanan güç, nem, elektrik yükü, manyetik alan ve ph olarak sıralanabilir. Aynı zamanda akıllı materyaller; piezoelektrik, ısıya duyarlı, başlangıç şeklini koruma (shape memory), polikromik, kromojenik ve halokromik özelliklerine sahiptirler. Bu teknolojinin kimyasal ve cam endüstrisinde, mikrobiyolojide, elektronikte birçok uygulaması mevcuttur [14].

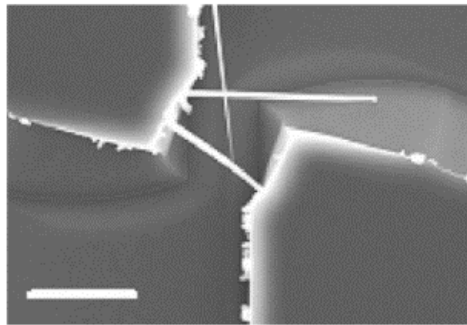
2.17.1.1 Cam Endüstrisi

Cam endüstrisinde genel kullanımı; soy metal nanoparçacık ile dayanıklılık ve koruma sağlamak için ince film kaplama yapılması şeklindedir. Böylelikle renk, yansıma ve spesifik sıcaklıklardaki IR ışıklarını engellerken, diğer bölgedeki ışıkların geçişini mümkün kılabilen termokromik özellikler sağlanır. Günümüzde cam üzerine ince film kaplama yapmadaki en çok kullanılan teknikler; atmosferik basınçta gerçekleşen kimyasal buharlı depozisyon (CVD) ve püskürtme yöntemidir. Soy metal nanopartiküllerin cam endüstrisinde ilgi görmesi sadece cama renk verme özelliği değil, onların üstün optik özelliklerine de bağlanmaktadır. Genel olarak bilinen cam kaplama üzerine kaplama teknikleri ticari olarak pahaladır. Bunun sebebi; yüksek sıcaklığa

dayanıklı pigment kullanılması zorunluluğu ve 1400 °C' de fırın içerisinde karıştırılması ile üretimde doğru renk tonunun ayarlanmasının zorluğu sebebiyle bütün bir süreç ticari olarak pahalı ve zaman alıcıdır [14].

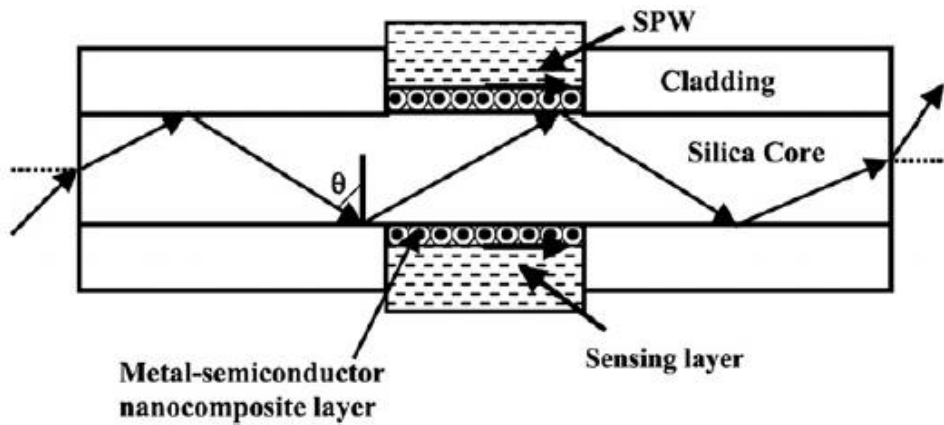
2.17.1.2 Elektronik Endüstrisi

Yarı iletken endüstrisi silikon çip teknolojisinin minyatürizasyonu ve hızının artması için yeni yollar arayışındadır ve soy metal nanoparçacık ince filmler ve/veya nanoparçacıklar büyük oranda bu arayışa cevap verebilmektedir. "Si" çip üreticileri geleneksel fotolitografi metodunu kullanırlar. Şekillendirilmesi çipin ışık kaynağı ile yakılarak maske sayesinde öngörülen şeklin silikon waferlar üstüne geçmesi şeklindedir. Bu yaklaşım şuan ki teknikle sadece 0.13-0.18 mikrometre aralığında başarılı olabildiği için ciddi problemler doğurmaktadır. Soy metal nanoparçacıklar üstündeki araştırmalar bir dizi sentez metodunu izlemektedir. Bunlar sol-jel spin kaplama metodu [100], fotokimyasal (UV radyasyon)[101], sol-jel [102], çok katlı elektron ışın buharı [103], elektrokimyasal metot [104], metalorganik kimyasal buhar depozisyon (MOCVD) [105] ve radyo frekanslı manyetik püskürtmeli sistemler [106]. Özel ilgi alanı ince filmlerdeki serbest, birbirine bağlı iletken yollar sağlayan gömülü katkı maddeleri kullanarak, daha düşük elektriksel dirençli ince filmler ile [102] dielektrik sabitini artırmak için [103] dayanımının azaltılmasını içerir. Host matriks için Al₂O₃ örnek gösterilebilir. İnce filmlerde katalizörler [104], nanokablolar [105] ve nanoköprüler[107] (Şekil 2.31) için metaloksit host matriks ince filmler arasında uyumsuz epitaksiyel büyümeyi kontrol etmek için geliştiriciler kullanılmalıdır. Örnek olarak ZnO ve Si substratlar verilebilir [106].



Şekil 2.31 Au nanoparçacık ince filmlerin katalizlediği InP epitaksiyel nanoköprü oluşumunu

Elektronik endüstrisinde kullanım alanı bulunduğu bir diğer konu ise fiber optik teknolojileridir. Telekomünikasyon endüstrisi fiber optik bağlantılar konusunda geçiş etkinliğini artıracak yeni gelişimleri istemektedir. Yeni dizayn bir fiber optik yüzey plazmon rezonans (SPR) sensör Sharma ve Gupta tarafından yarı-iletken kabuk-çekirdek nanokompozit katman (ZnO, PbS) [108] ile geliştirilmiştir. Altın ve gümüş gibi soy metallerin kullanılmasında ana avantajlar; daha iyi çözünürlükleri ile geleneksel fiber optik sensörlerden daha hızlı tepki vermesi ve aynı zamanda bölgesel olarak yüzey plazmon rezonans göstermesidir[100].



Şekil 2.32 Çekirdek-kabul metal nanoparçacık kompozit fiber optik sensör [108]

2.17.1.3 Biyo-Endüstri

Soy metal nanoparçacıkların biyoendüstrisinde en çok kullanıldığı alan tanısal araçlar, görüntüleme teknikleri ve antibakteriyel/antimikrobiyal/antifungal aktiviteleridir.

Altın ve gümüşün [14] antibakteriyel özelliği soy metal nanoparçacıklar için yapılan araştırmalarda en vurucu yere sahiptir. Bu nanoparçacıklar ağaç koruma, gemilerdeki çürümelere karşı yapılan kaplamalarda, optik cilalama ajanlarında, renk ve pigmentlerde antimikrobiyal özelliklerinden dolayı kullanılırlar.

Özellikle sitotoksik olmama özelliklerinden ötürü Au ve diğer soy metallerin optik özellikleri sensör ve görüntüleme teknolojisinde bir dizi uygulamayı mümkün kılmaktadır. Bunlara örnek olarak; Carter Wallace ev tipi hamilelik test kiti ürünü verilebilir. Bu ürün kullan-at test sayfası üzerinde altın nanoparçacıkların ince bir filmi ve lateks nanoparçacıkları kullanır. Farklı boyutlu nanoparçacıklar farklı şekilde ışık yansıtırlar ve hamilelik esnasında görülen spesifik bir hormon nanoparçacıkların

biraraya gelmesini sağlar: daha büyük altın nanoparçacıklar ayırt edici bir pembe renk gösterirler ki buda testin pozitif olduğunu işaret eder. Kuantum noktalar yarı iletkenler ve radyasyonla birlikte renklenirler. Bu şekilde hücrelerin tanısında, yerlerinin tespitinde ve biyolojik aktivitelerinin saptanmasında kullanılabilirler [14].

2.17.1.4 Kimya Endüstrisi

Kimya endüstrisinde soy metal nanoparçacıkların en çok katalizörlerde, gaz algılayıcı dedektörlerde, koruyucu ekipmanlarda ve kıyafetlerde kullanıldığı bilinmektedir. Örnek olarak altın nanopartikül katalizörlerin yeni uygulamaları kokuların ve zehirli gazların (oda ve fabrikalardan karbonmonoksitin arındırılması) yok edilmesi gibi alanlarda öne çıkmaktadır. BASF, Johnson Matthey ve 3M gibi şirketler altın nanoparçacık katalizörlerin ticari uygulamalarının geliştirilmesine ilgi duymaktadırlar [14].

2.17.2 Kompozit Filmlerin Özellikleri

Altın nanopartikül kompozit filmlerin başlıca ilgi alanı olmalarının sebebi onların lineer ve lineer olmayan optik özelliklerine, manyetik, iletkenlik, antibakteriyel ve elektromanyetik özelliklere sahip olmalarıdır. Nanopartikül matrislerin ışık ile etkileşimleri temel prensipleri *Mie*, *Maxwell-Garnett* ve *Drude* tarafından ortaya koyulan modeller ile açıklanmıştır. İncelenen özellikleri arasında başlıca vurgulanan kısım temel optik özellikleridir ve bunlar fotoluminesans, fotokromik etki ve renk olarak sıralanabilir. Ev sahibi matrisin refraktif indeks ve dielektrik sabiti de elde edilen ince filmlerin özelliklerinde ana kısımlardan birini oluşturur. Nanopartiküllerin özellikleri ya arayüzey arasındaki simetriden ya da boyut ile doğrusal olarak ölçeklenmeyen elektron tutulmasından kaynaklanmaktadır. Sonuç olarak atomların ya da moleküllerin bir araya gelerek oluşturdukları nanopartiküllerin özellikleri ne başlangıç formunda ne de molekül/atom bireysel özelliklerinden ileri gelmektedir. Elde edilen yeni ve karakteristik özellik elementin doğasından kaynaklanan özelliklerin aksine boyut ve yapıya bağlıdır. İnce bir kompozit filmlerin içerisindeki neredeyse bütün nanopartiküller ya filmin tam üzerinde ya da yüzeyin hemen altında yapının iç kısmında gömülü vaziyette konumlanmaktadır. Au nano yapıları yarıiletken nanopartiküllerin aksine görünür bölgede emisyonla sahip değildir, görünür bölgede

absorpsiyon özellikleri mevcuttur. Bu konuda soy metal nanopartiküllerin yarıiletken özellikle ev sahibi matriks içerisindeki elektron tutulması ve metaller üzerindeki yüzey etkileri nedeniyle yeni özellikleri bulunabilir [14].

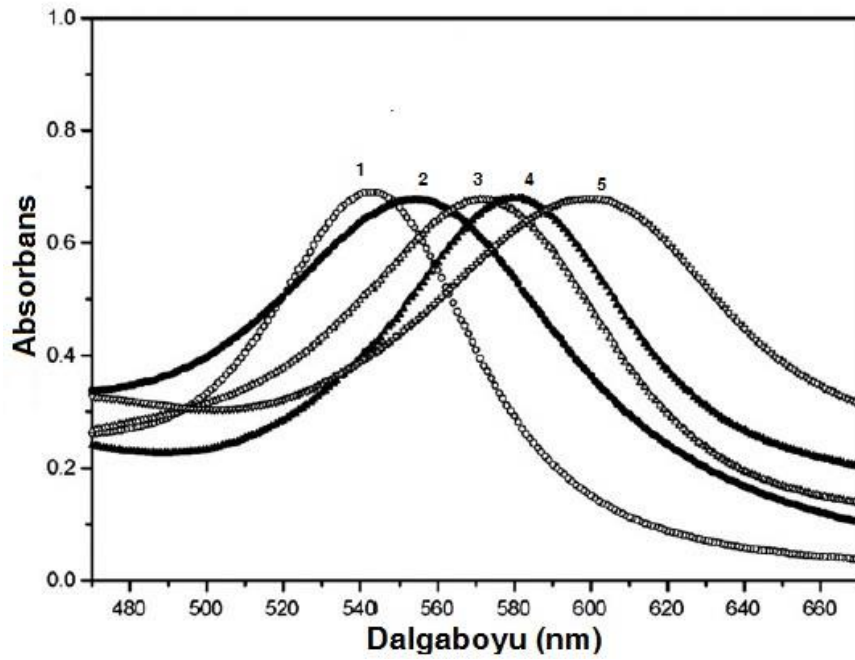
2.17.3 Dielektrik Sabit

Yüzey plazmon rezonansın şiddet ve pozisyonu nanoparçacıkların etrafını çevreleyen ortamın dielektrik sabiti ve nanoparçacık ile kararlılık ajanı ile arasındaki elektronik etkileşime bağlıdır. Partiküllerin boyut, morfoloji, elektron yopunluğu ve dağılımları yüzey plazmon rezonansı etkileyen faktörlerdir. Yüzey plazmon rezonans teorisi son yıllarda *Moore ve arkadaşları* tarafından ele alınmıştır ve Maxwell-Garnett, Debye ve Mie modellerini ve Drude teorisi (metal içerisindeki elektron hareketlerini inceler) ile dielektrik sabitinin belirlenmesini içermektedir. Mie teorisi, ışık ve nanoparçacık arasındaki etkileşimi tanımlamada kullanılan en bilindik teoridir. Burada problemi iki bölüme ayırır; çözülebilir elektromanyetik kısım ve malzeme kısmı, ki bu kısım için dielektrik sabit belirlenmelidir. Host matriksin dielektrik sabiti ciddi bir şekilde plazmon pikini ve şiddetini etkilemektedir. Parçacıklararası uzaklık ayrıca ayrıca yüzey plazmon rezonansın pozisyonunu etkilemektedir ve host matriks içerisinde gömülü nanoparçacıklar daha karmaşıktırlar ve modifiye edilmeye ihtiyaç duyarlar [14].

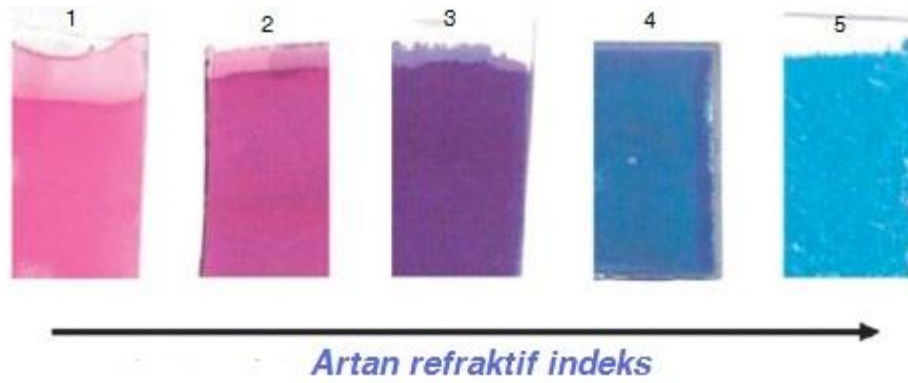
2.17.4 Matriksin/Ortamın Refraktif İndeksi

Refraktif indeks bazı durumlarda host matriks veya ortamın dielektrik sabitinin doğrudan bir fonksiyonu olan önemli bir özelliktir; o substrat içerisinde ışığın hızındaki azalma, polarizasyonu ve yayılma yönünün ölçülmesidir. İnce filmlerin refraktif indeksi host matriks veya ortamdaki ışığın hızındaki değişimler, çeşitli optik bileşenlerin performansları ve host matriksin yapısı hakkında bilgi verir. Çözücü ortamı yada etrafını çevreleyen bir host matriksin refraktif indeksi, Au, Ag ve Cu gibi soy metal nanoparçacıkların yüzey plazmon rezonanslarının kontrolünde kullanılabilir. Bu konuya olan en büyük katkılardan bir tanes *Medda ve arkadaşları* tarafından son yıllarda yapılan çalışmalarda yapılmıştır. Bu çalışmada Au nanoparçacık bir SiO₂ bazlı host matriks (SiO₂:TiO₂ 1:0 n=1,411) içerisinde incelendiğinde artan TiO₂ oranında yüzey plazmon rezonansının (542-600 nm) kırmızıya kaydığı gözlenmiştir (Şekil 2.34).

Örneğin renkleri ise artan TiO_2 ve Au SPR absorpsiyonu ile pembe, magenta, koyu mor ve mavi olarak gözlenmiştir (Şekil 2.34) [14].



Şekil 2.33 Artan TiO_2 oranı ve AuNP yüzey plazmon rezonansında 1' den 5' e kadar olan örneklerin UV-Vis absorpsiyon spektrumları



Şekil 2.34 AuNP ile hazırlanmış filmler; yüzey plazmon rezonansı değişen host matrisler ile ayarlanmıştır

Nanoparçacıkların boyut ve şekilleri yüzey plazmon rezonans şiddet ve pozisyonunu etkiler; genellikle nanoparçacık yarıçapı azaldıkça spektrumda maviye kayma görülür [109]. Soy metal nanoparçacıklı ince filmlerin host matrislerinin refraktif indeksindeki kontrol, maviye ya da kırmızıya kayma ile sonuçlanan yüzey plazmon rezonans üzerindeki kontrol için umut vadeden bir yöntem olarak görülmektedir.

2.17.5 Optik Özellikleri ve Temel Prensipler

Küçük soy metal partikül içeren ince filmlerin SPR etkisinden kaynaklanan absorpsiyon özellikleri vardır. Nanopartiküllerin yarıçapların 1 nm'den küçük olduğu durumda plazmon rezonansından kaynaklanan absorpsiyon pikleri tamamen kaybolmaktadır. Atomların serbest yol ile idirgenmeleri küresel bir partikülün etkin optik iletkenliğini doğurmaktadır. Bu süreçte ϵ_2 (partikülün dielektrik sabiti) artmaktadır ve kompleksin dielektrik sabiti " $\epsilon^* = \epsilon_1 - i\epsilon_2$ " şeklinde gösterilmektedir; ki bu durum Drude tarafından önerilen serbest elektronların iletkenliği modeli ile ters orantılıdır (Eşitlik 2.17).

$$\epsilon_2 = A\lambda^3 + B \quad (2.17)$$

Burada λ = serbest elektronlar için ışık dalga boyu, A = elektronların serbest yolu, B = doğrulama sabitidir.

Soy metal nanopartiküllerin cam içerisine gömüldüğü durum için optik absorpsiyon λ^4 absorpsiyonla ters orantılı olarak verilir (Eşitlik 2.18)(Kürelerin optik absorpsiyonu $\ll \lambda_{ışık}$).

$$\alpha = \frac{18\pi Q n^3 \epsilon_2 / \lambda}{(\epsilon_1 + 2n^2)^2 + \epsilon_2^2} \quad (2.18)$$

Yukarıdaki eşitlikte; α = optik absorpsiyon, Q = hacim fraksiyonu, n = ev sahibi matriksin refraktif indeksi.

Drude modelinde ϵ_2 değeri deneylerle karşılaştırıldığında çok büyük bir değere sahiptir ve bu durum soy metal partiküllerin dış kısmındaki yüzey bozulmalarının etkisi olarak değerlendirilmektedir. Bu yüzden çok küçük nanopartiküllerde (<1 nm) eşitlik 2.18'deki ϵ_2^2 için $(\epsilon_1 + 2n^2)^2 \ll \epsilon_2^2$ eşitsizliği öngörülmektedir ve eşitlik 2.18 değişikliklerden sonra Drude modeli aşağıdaki şekilde yazılmaktadır (Eşitlik 2.19).

$$D = \frac{18\pi Q n^3}{\epsilon_2 \lambda} \quad (2.19)$$

Bu yüzden küçük soy metal nanopartiküller (1 nm) atomik bant geçişinden çok serbest elektronların karakteristik elektronik özelliklerine sahiptirler. Kuantum boyut etkileri daha küçük partiküllerde ağır basmaktadır (<2 nm). Yüzey plazmon bantı (SPB) çözelti

içersinde ya da ince filmler gibi katı fazdaki nanopartiküllerden kaynaklanan geçiş sonucu meydana gelmektedir ve UV-vis spektrumunda güçlü bir absorbanası vardır. Örnek olarak 2 nm'den büyük boyutlu nanopartiküller için makroskopik özellikleri renkleridir ve bu durumdan *Mie rezonansı* olarak bahsedilmektedir. Nanopartiküllerden iletilen elektronların rezonansı gelen ışık ile onun saçılması arasındaki etkileşimi sonucu meydana gelir. Metal nanopartiküllerin SPR gibi optik özellikleri *Mie teorisinde* gösterildiği üzere parçacık boyutuyla doğrudan ilgili değildir ve tek bir rezonans frekansı belirtmektedir (Eşitlik 2.20). Alkali metallerin SPR' si kırmızıya kayma eğilimindeyken Au ve Ag için *Mie teorisine* göre maviye kaymaktadır. Bu durum metal çekirdeğin valans elektronlarının göreceli olarak etkin bir şekilde perdelemesinden kaynaklanmaktadır.

$$C_{ext} = \frac{24\pi^2 R^3 \epsilon_m^{3/2}}{\lambda} \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2} \quad (2.20)$$

Bu eşitlikte ϵ_m = ortamı çevreleyen ortamın dielektrik sabiti, $\epsilon = \epsilon_1 + \epsilon_2$ partikül kompleksinin dielektrik sabitidir. $\epsilon_1 = -2\epsilon_m$ durumunda rezonans pik oluşmaktadır.

Modern metotlar yüzey plazmon rezonans absorpsiyonunu hesaplamaya yarayan dipol ayırık yaklaşımı kullanmaktadır (DDA: Discrete Dipole Approximation) . Örnek olarak altın nanoçubuklar 2 tane plazmon rezonansa sahiptir. Bunlardan bir tanesi elektronların enine salınımından kaynaklanırken (Au: 520 nm) diğeri ise; daha uzun dalga boylarında olan boyuna plazmon rezonanstaki kaynaklanmaktadır. Boylamsal plazmon rezonans hesaplamaları artan maksimum dalga boyu ve şiddeti kapsamaktadır. Buna örnek olarak artan en-boy oranı verilebilir, enine plazmon rezonans ise en-boy oranına bağlı değildir ve genelde kürenin yüzey plazmon rezonansı olarak davranmaktadır. Bu durum en-boy oranının değiştirilmesi ile SPR'nin ayarlanmasına olanak sağlar [14].

MATERYAL VE YÖNTEMLER

3.1 Fotobaşlatılmış Polimerizasyon ve Fotoindirgenme Prosedürü

Uygun konsantrasyonlarda hazırlanan başlatıcı, altın tuzu, çözücü ve monomer karışımları homojen olarak hazırlandıktan sonra manuel kaplama metodu ile 40 mikronluk kalınlıkta lam üzerine kaplandı. Daha sonra UV-Curing cihazından geçirilerek ışığa maruz bırakıldı. Fotopolimerizasyon işlemi ile birlikte aynı anda fotoindirgenme işlemide başlatıcıdan meydana gelen radikaller üzerinden gerçekleştirildi. Fotoindirgenme reaksiyonu sonucu polimer matriksin içerisinde gömülü vaziyette oluşan altın nanoparçacıklar UV ışığa maruziyet zamanına göre UV-VIS spektrumları izlenerek saptadı. Ayrıca örneklerim SEM görüntüleri alınarakta nanoparçacıklar karakterize edildi.

3.2 Fotopolimerizasyon Kinetiğinin Foto-DSC Metodu ile İncelenmesi

Foto-DSC, fotobaşlatıcı performansını etkin bir şekilde ölçebilen etkin bir yöntemdir. Foto-DSC çalışmasında elde edilen ısı akış değerleri polimerizasyon hızı ve dönüşüm yüzde grafiklerine dönüştürülür. Böylece kinetik incelemeler yapılmasına olanak sağlar.

Sabit sıcaklıkta, Foto-DSC' den ısı akışı (H_t) reaksiyon süresine göre elde edilir. Polimerizasyon hızı (R_p), monomer dönüşüm yüzdeleri (C) zamanın bir fonksiyonu olarak aşağıda belirtilen formüller ile elde edilir.

Polimerizasyon hızı;

$$R_p = (Q/s)M/n \Delta H_p m \quad (3.1)$$

Eşitliği ile hesaplanır.

Q/s: Saniyedeki ısı akışı,

M: Monomerin molar kütlesi,

n: Herbir monomer molekülündeki çifte bağ sayısı,

m: Örnekteki monomer kütlesidir.

Monomer dönüşüm yüzdesi direkt ısı akışı eğrisilerinden $C=\Delta H_t/\Delta H_p$ formülü ile hesaplanabilir.

Formülasyonlar alüminyum penler içine $2 \pm 0,1$ mg tartılarak $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de azot atmosferinde (akış 50 ml/dak) izotermal olarak fotokalorimetre ünitesine ait olan UV spot lamba ile 50 W/m^2 ışık yoğunluğunda ışığa maruz bırakıldı. Foto-DSC cihazı ile fotopolimerizasyon reaksiyonlarının gerçekleşme süreleri ve zamana bağlı ısı akışı eğrileri kaydedildi ve elde edilen veriler ile fotopolimerizasyon reaksiyonlarının ısı akışları ve dönüşüm yüzdeleri hesaplandı.

Formülasyonlar oda sıcaklığında 4 dakika aydınlatıldı. Isı akışı, sabit sıcaklıkta reaksiyon süresinin fonksiyonu olarak elde edildi. Polimerizasyon hızı ve dönüşüm yüzdesi zamanın fonksiyonu olarak hesaplandı. Akrilat çifte bağları için reaksiyon ısı değeri teorik olarak $\Delta H_p^{\text{teor.}} = 86 \text{ kJ/mol}$ olarak kullanıldı.

3.3 Gerçek Zamanlı Infra Red Kullanılarak Fotopolimerizasyonun Zamana Bağlı Olarak Monomer Dönüşümünün İncelenmesi

Formülasyonların fotopolimerizasyon kinetiği RT-FT-IR (Eş zamanlı Infrared Spektroskopisi) yöntemiyle de incelenmiştir. Formülasyonların fotosertleşme esnasında monomer çifte bağlarındaki azalma IR spektroskopisi ile eş zamanlı olarak izlenerek akrilat çifte bağlarının bükülme titreşim frekansı olan 1668 cm^{-1} ' deki azalma kayıt edilerek monomerin polimere dönüşüm yüzdesi hesaplanmıştır.

3.4 UV-VIS Spektroskopisi

Hazırlanan filmlerin ve çözücü içerisinde fotoindirgenme metoduyla sentezlenen nanoparçacıkların UV-VIS spektrumları incelenmiştir. Spektrum çizgilerinde altın nanoparçacıkların SPR bandı olan 500-600 nm arasındaki absorpsiyon pikleri ve başlatıcı moleküllerin absorpsiyon piklerindeki azalma UV ışığa maruziyet zamanına bağlı olarak kaydedilmiştir.

3.5 Floresans Spektroskopisi

Floresans ve fosforesans tekniği, fotobaşlatıcıların fotofiziksel özelliklerinin belirlenmesi için kullanılan en geçerli yöntemlerden biridir. Fotobaşlatıcıların ışıkla uyarılması sonrasında, temel hale dönmesi sırasında izlediği yolların belirlenmesine, polimerizasyonu başlatacak aktif parçacıkların oluşum mekanizmasının ve veriminin aydınlatılmasına katkıda bulunur.

Ayrıca altın nanoparçacıkların 308 nm'de d elektronlarının uyarılması sonucu floresans emisyon spektrumları incelenmiştir. Burada nanoparçacıkların optik özelliklerinin karakterizasyonu ve başlatıcı molekülü ile olan etkileşimi incelenmiştir. Bazı durumlarda altın nanoparçacıkların emisyonları etkileşime girdiği moleküller tarafından sönmülebilmektedir. Altın tuzlarının başlatıcı molekülleri beraberindeki floresans emisyonları ve zamana bağlı ksenon lambasına maruziyetine karşı incelenmiştir.

3.6 UV- Kürleştirme Prosedürü

Mini UV-kürleştirme cihazı polimer filmlerin üretilmesinde aktif olarak kullanılan bir yöntemdir. Manuel olarak ya da spin kaplama yöntemi ile farklı substratlara çeşitli kalınlıklarda kaplanan formülasyonlar UV-kürleştirme cihazı ile kürleştirildi.

Farklı bileşenler kullanılarak hazırlanan formülasyonlar UV-kürleştirme cihazı ile polimerleştirildi. Fotopolimerizasyonun ve fotoindirgenmenin gerçekleşmesi UV-VIS spektroskopisi ile incelendi ve fotoğrafları çekilerek filmlerin renk değişimleri gözlemlendi.

3.7 Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Prosedürü

SEM görüntüleme analizleri AuNP/Polimer nanokompozit filmlerin üretildiği cam lamlar üzerinde herhangi bir örnek hazırlama işlemi yapılmadan yapıldı.

3.8 Kullanılan Kimyasal Maddeler

N,N-Dimetilformamid (Merck-103053), Hidrojen tetrakloroaurat(III) (Acros Organics-AC41107-0010), Poli(etilen glikol) diakrilat ($M_n=700$, Sigma Aldrich-455008), Poli(etilen glikol) diakrilat ($M_n=2000$, Sigma Aldrich-437441), Poli(etilen glikol) metil eter akrilat ($M_n=550$, Sigma Aldrich- 202487), 2-Hidroksi-4'-(2-hidroksietoksi)-2-metilpropiofenon (Irgacure 2959, Sigma Aldrich-410896), 2-Metil-4'-(metiltiyo)-2-morfolinopropiofenon (Irgacure 907, Sigma Aldrich- E-24905), 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenone (Irgacure 651, Sigma Aldrich-196118), Tiyokzanton (Sigma Aldrich-T34002), 2-Merkaptotiyokzanton (Daha önce yayınlanan makaleye uygun şekilde sentezlenmiştir [37]), Tiyofenol (Sigma Aldrich-T32808), 1,2-Benzen ditiyol (Sigma Aldrich-270865)

3.9 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler

UV-görünür bölge absorpsiyon ve geçirgenlik spektrumları Varian Cary 50 Conc spektrofotometresi ile gerçekleştirilmiştir.

Floresans ve spektrumları Jobin Yvon-Horiba Fluoromax-P cihazı kullanılarak elde edildi.

Zamana bağlı infrared spektrum ölçümleri Nicolet 6700 FT-IR spektrofotometresi kullanılarak elde edildi.

Fotoliz işlemi, Macam Flexicure cihazı ile iki ucu kuvarz ile kapatılmış fiber-optik bir kablo ve orta basınçlı civa lambası içeren aydınlatma ünitesinde yapılmıştır.

SEM görüntüleme ve EDS analizleri Boğaziçi Üniversitesi İleri Teknolojiler Arge Merkez Laboratuvarı'nda, Philips XL30 ESEM-FEG/EDAX cihazı ile yapıldı.

3.10 Fotobaşlatıcı Beraberinde Altın Nanoparçacıkların Sentezi

2-Merkaptotiyokzanton (5 mg, 0,02 mmol)/ Tiyokzanton (4,24 mg, 0,02 mmol)/ 1-[4-(2-Hidroxyethoxy)-phenyl]-2-hydroxy-2-methyl-1-propane-1-one (Irgacure 2959, 4,48

mg, 0,02 mmol)/ Tiyokzanton (4,24 mg, 0,02 mmol)-Tiyofenol (2,2 mg, 0,02 mmol) ve ya Tiyokzanton (4,24 mg, 0,02 mmol)-1,2-Ditiyofenol (2,84 mg, 0,02 mmol) fotobaşlatıcıları üzerine H_{Au}Cl₄ (40 mg) ve 10 ml DMF eklenerek oda sıcaklığında ultrasonik banyoda 5 dk bekletildikten sonra çözülmesi sağlandı. UV-VIS spektroskopisi yöntemiyle 320 nm' de olan absorpsiyonun optik yoğunluğu 0,6 değerine gelene kadar seyreltilerek çözeltiler hazırlandı. Elde edilen çözeltiler quartz küvet içerisinde 400 W'lık ksenon lambada artan sürelerde oda koşullarında aydınlatıldı. Başlangıçta renksiz olan çözelti aydınlatma sonunda fotobaşlatıcıların özelliklerine göre farklı renklere dönüştü.

3.11 In-situ Fotopolimerizasyon Yöntemiyle Au Nanoparçacıkların ve Nanokompozit Filmlerin Üretimi

2-Merkaptotiyokzanton/ Tiyokzanton/ Irgacure 2959/ Irgacure 951/ Irgacure 907 veya Tiyokzanton-Tiyofenol ikili sistemi (5 mg, %0,5 wt) ve H_{Au}Cl₄ (40 mg, %4 wt) 5 ml DMF içerisinde çözüldü. Elde edilen çözelti içerisine poli(etilen glikol) metil eter akrilat (PEGMEA; 191 mg, %19,1 wt) ve poli(etilen glikol) diakrilat (PEGDA; 764 mg, %76,4wt) eklendi. Elde edilen sistem metal tuzlarının monomer içerisinde dağılması amacıyla ultrasonik prop ile buz banyosu içerisinde 5 dakika karıştırıldı ve daha sonra ultrasonik banyo ile degaze edildi. Hazırlanan formülasyon 40 mikrometrelik roller coater ile manuel olarak lam üzerine kaplandı ve mini UV-kürleştirme cihazı ile kürleştirildi.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE SONUÇLAR

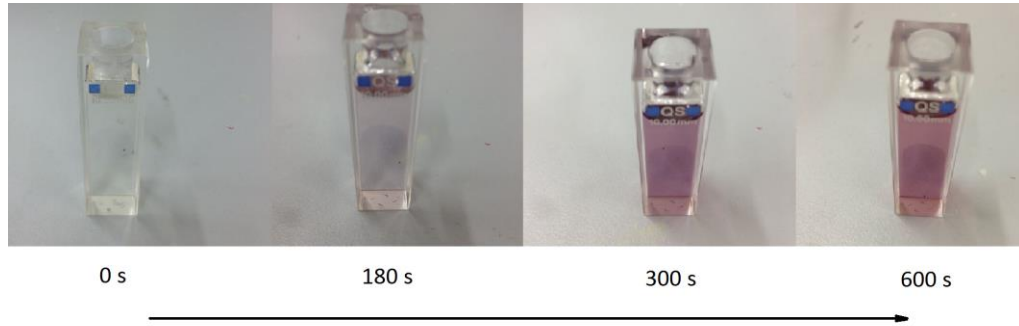
4.1 Altın Nanoparçacıkların Farklı Fotobaşlatıcılar Beraberinde Sentezlenmesi ve Özelliklerinin İncelenmesi

Bu çalışmada, 2-Merkaptotiyokzanton (TX-SH), Tiyokzanton (TX) ve Irgacure 2959 kullanılarak altın nanoparçacıklar DMF içinde sentezlendi. Altın nanoparçacıkların eldesi UV-VIS ve floresans spektrumları yardımıyla doğrulandı. Fotoindirgen olarak kullanılan farklı fotobaşlatıcıların altın nanoparçacıklar üzerindeki etkileri araştırıldı. Bu analizler yardımıyla fotoindirgen maddelerin nanoparçacık boyutu üzerindeki etkisi ve aralarındaki etkileşim mekanizması incelendi.

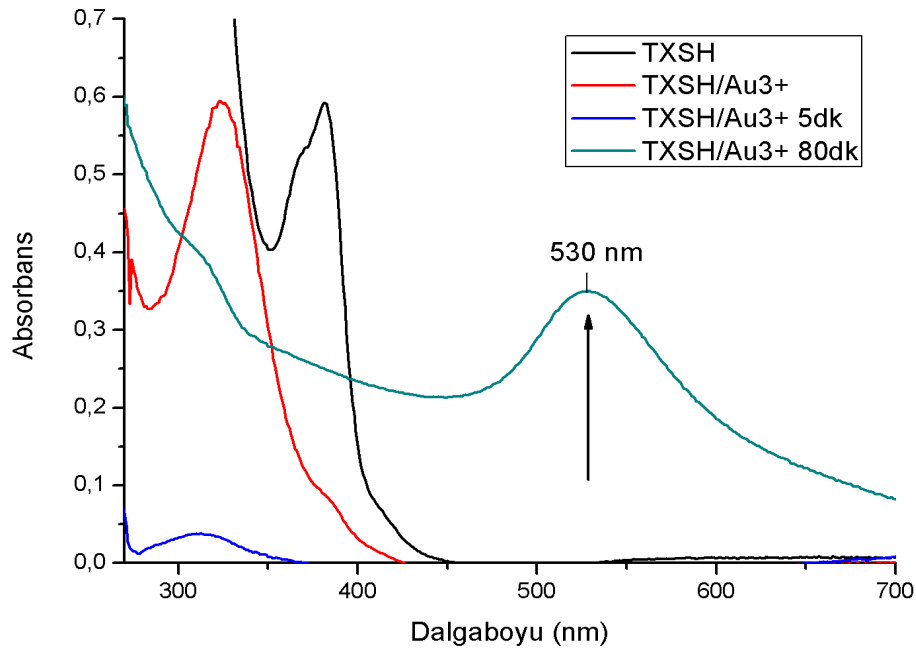
4.1.1 Absorpsiyon Spektroskopisi

Absorpsiyon spektrumları zamanın bir fonksiyonu olarak TX-SH için Şekil 4.2’de, TX için Şekil 4.3’te ve Irgacure 2959 için Şekil 4.4’te verilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde TX-SH ve TX moleküllerinin absorpsiyon piklerinde altın tuzu ile etkileşimleri sonucu maviye kayma meydana geldiği gözlenmiştir ve bu durum şelasyon etkisinden meydana gelmektedir. TX-SH ve TX moleküllerinin ksenon lamba ile 5 dakika aydınlatıldıktan sonra fotoağarmaya uğradığı 320 nm’deki absorbansındaki azalmadan gözlenmiştir. Eş zamanlı olarak Au nanoparçacık oluşumu 80 dakikalık aydınlatma sonunda 530 nm’deki absorpsiyon pikiyle ispatlandı. Yüzey plazmon rezonans (SPR) özellikleri nedeniyle, AuNP’ların 500 nm’nin üzerinde absorpsiyona sahip olduğu bilinmektedir. Aynı

zamanda çözelti rengi bağlançta renksiz iken pembe renge dönmesi de bunu desteklemektedir. Bu oluşum aşağıdaki şekilde gösterilmektedir (Şekil 4.1).



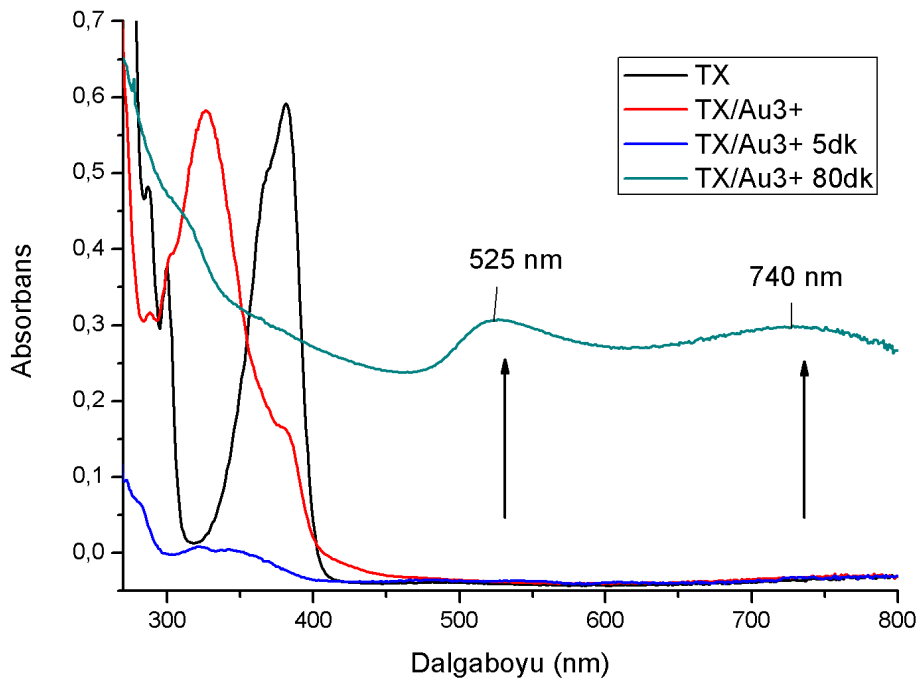
Şekil 4.1 Farklı sürelerde ksenon lamba ile aydınlatılmış altın nanoparçacık çözeltisi



Şekil 4.2 TX-SH ile gerçekleştirilen fotoindirgenme reaksiyonunun zamana bağlı olarak UV spektrumu

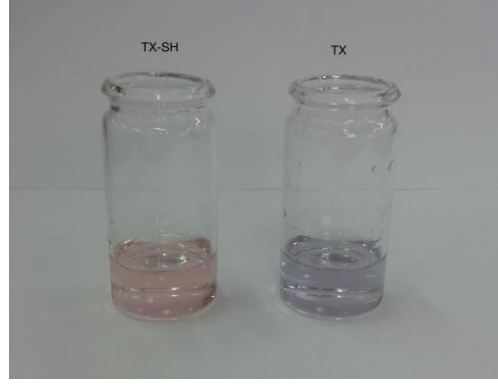
Şekil 4.2'ye bakıldığında TX-SH moleküllerinin indirgen ajan olarak kullanılması sonucu elde edilen AuNP'ların dar bir absorpsiyon bandına ($\lambda_{max} = 530 \text{ nm}$) sahip olduğu ve bu durumu TX-SH üzerindeki tiyol grubunun AuNP'lar üzerinde kararlılık sağladığını ve nanoparçacıkların çözelti içerisinde agregasyona uğramayarak iyi bir şekilde disperse olduğunu göstermektedir. Elde edilen AuNP'ların ortalama 40 nm çapında oldukları absorpsiyon dalga boyuna bağlı olarak tahmin edilmektedir.

Fotoindirgen olarak TX fotobaşlatıcısı kullanıldığında elde edilen absorpsiyon spektrumu Şekil 4.3'te verilmiştir. Grafikte görüldüğü üzere TX ile sentezlenmiş AuNP'ların SPR özelliklerinden kaynaklanan absorpsiyon bandının 500 nm'den 800 nm'ye kadar çok geniş bir aralıkta olduğu görülmektedir. Absorpsiyondan önce absorpsiyondaki sola kayma TX moleküllerinin altın tuzu ile arasında bir etkileşim olduğunu göstermesine karşın, yapısında tiyol ya da kararlılık sağlayabilecek bir fonksiyonel grubu olmadığından etkin bir stabilizasyon sağlanamamıştır.

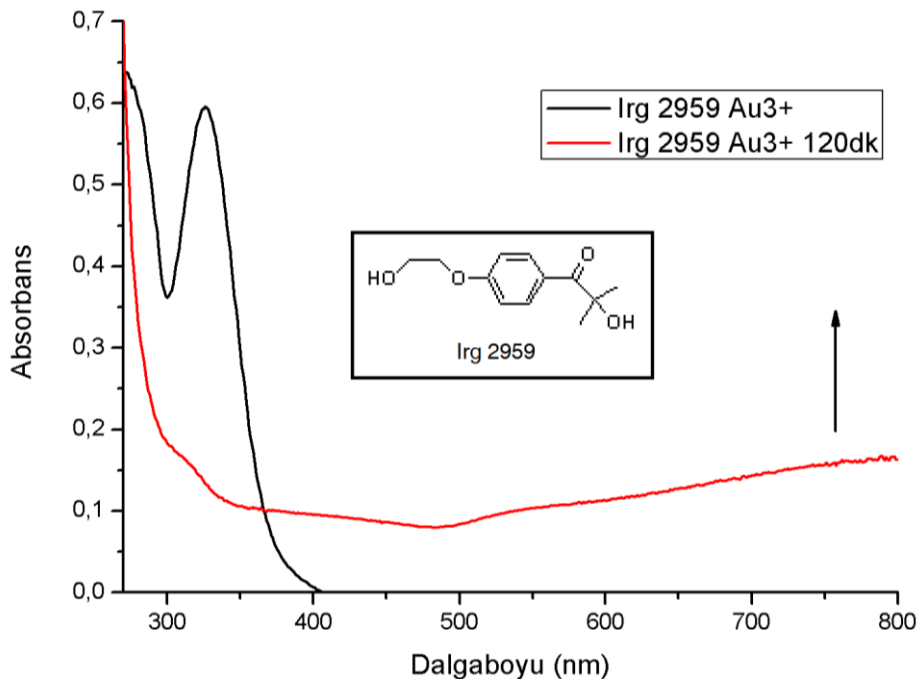


Şekil 4.3 TX ile gerçekleştirilen fotoindirgenme reaksiyonunun zamana bağlı olarak UV spektrumu

525 nm'de görülen absorpsiyon pikinin göreceli olarak nanoboyutta (40 nm) daha küçük çaplı nanoparçacıkların oluştuğunu gösterirken yakın IR bölgesinde (740 nm) de absorpsiyonunun olması AuNP'ların agregasyona uğradığını göstermektedir. Bununla birlikte TX'un altının fotobaşlatılmış indirgeme işlemi başarılı olduğu görülmüştür (Şekil 4.3). Ayrıca AuNP'ların absorpsiyonlarındaki farklılık başlangıçta renksiz olan çözeltinin 80 dakika sonunda mor renge dönüşmesiyle sonuçlanmıştır, ki bu durumda agregasyona uğradığını kanıtlayan bir diğer veridir (Şekil 4.4).



Şekil 4.4 Fotoindirgenme sonucu elde edilen çözeltiler



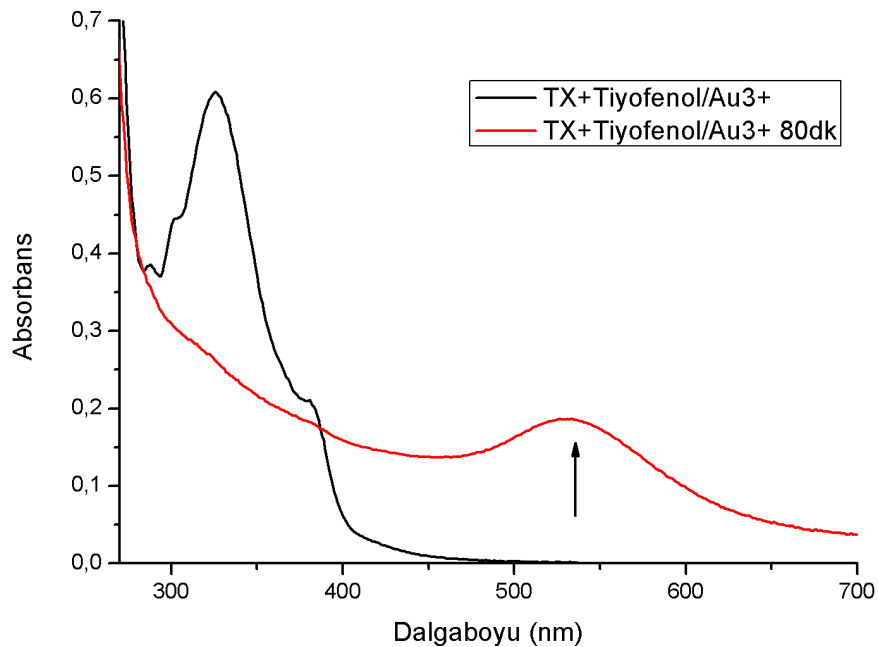
Şekil 4.5 Irg 2959 ile gerçekleştirilen fotoindirgenme reaksiyonunun zamanın bir fonksiyonu olarak UV spektrumu

Birinci tip ticari bir fotobaşlatıcı olan Irgacure 2959'un indirgen olarak kullanılması sonucu elde edilen absorpsiyon spektrumları aydınlatma öncesi ve sonrası olarak Şekil 4.5'te verilmiştir. Başlangıçta renksiz olan çözeltinin renginde 120 dakikalık ksenon lamba ile aydınlatıldıktan sonra herhangi bir değişim gözlenmemiştir. Şekil 4.5'e bakıldığında yakın IR bölgesinde yoğunlaşmış geniş bantlı bir absorpsiyon gözlenmiştir. Bu durum oluşan AuNP'ların büyüklüklerinin daha geniş bir skalada olduğu ve çözelti içerisinde kararsız bir şekilde oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca bu deney sonucunda

1.tip fotobaşlatıcıların altın tuzlarını çözeltide fotobaşlatılmış olarak indirgeyebildikleri ortaya konulmuştur.

Bir diğer çalışmada ise; TX-SH'a alternatif fotobaşlatıcı sistemi olarak Tiyokzanton/Tiyofenol ve Tiyokzanton/1,2-Ditiyofenol ikili sistemi kullanılmıştır. Yardımcı başlatıcı moleküllerinin üzerindeki tiyol fonksiyonel gruplarının indirgenme mekanizmasındaki rolü ve AuNP'lerin optik özelliklerine olan etkisini incelemek hedeflendi. UV spektrumuna bakıldığında oluşan AuNP'lerin yüzey plazmon rezonanslarından kaynaklanan absorpsiyonlarının maksimum dalga boyunun 530 nm'de olduğu ve her bir absorpsiyon bandında kontrol edilebilen büyüklükte nanoparçacıkların olduğu saptandı (Şekil 4.6). Bu durum önerilen tiyol fonksiyonel gruplarının AuNP'lerin stabilizasyonunu sağladığı, agregasyona uğramalarını önleyerek düzgün bir şekilde dağılım gösterdiklerini doğrulamaktadır. Maksimum absorbansa sahip dalga boyu değeri TX-SH'lı çalışmaya benzer olarak 530 nm'de kaydedildi.

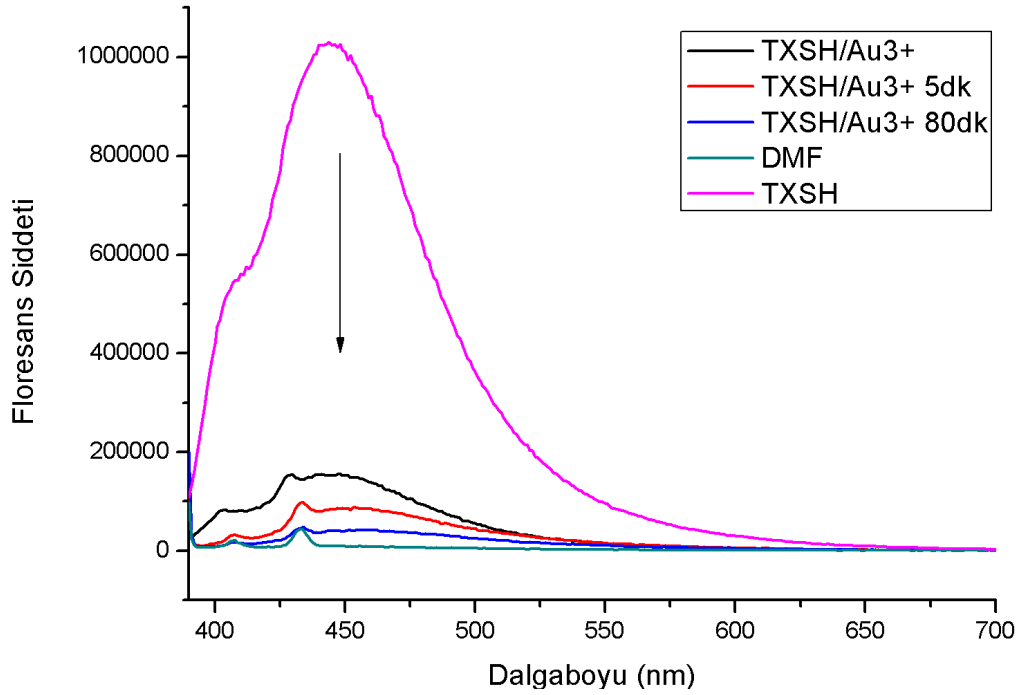
TX ve 1,2-Ditiyofenol kullanılarak hazırlanan formülasyonlarla elde edilen AuNP'ler çözelti içerisinde kalmayıp UV küvetin çeperinde biriktiği için UV spektrumlarının incelenemesine olanak tanımamıştır.



Şekil 4.6 TX/Tiyofenol ikili sistemi ile gerçekleştirilen fotoindirgenme reaksiyonunun zamana bağlı olarak UV spektrumu

4.1.2 2-Merkaptotiyokzanton, Tiyokzanton ve Irgacure 2959 ile Sentezlenen AuNP'lerin Floresans Özellikleri ve Fotobaşlatıcıların Floresans Emisyonlarındaki Değişimlerin İncelenmesi

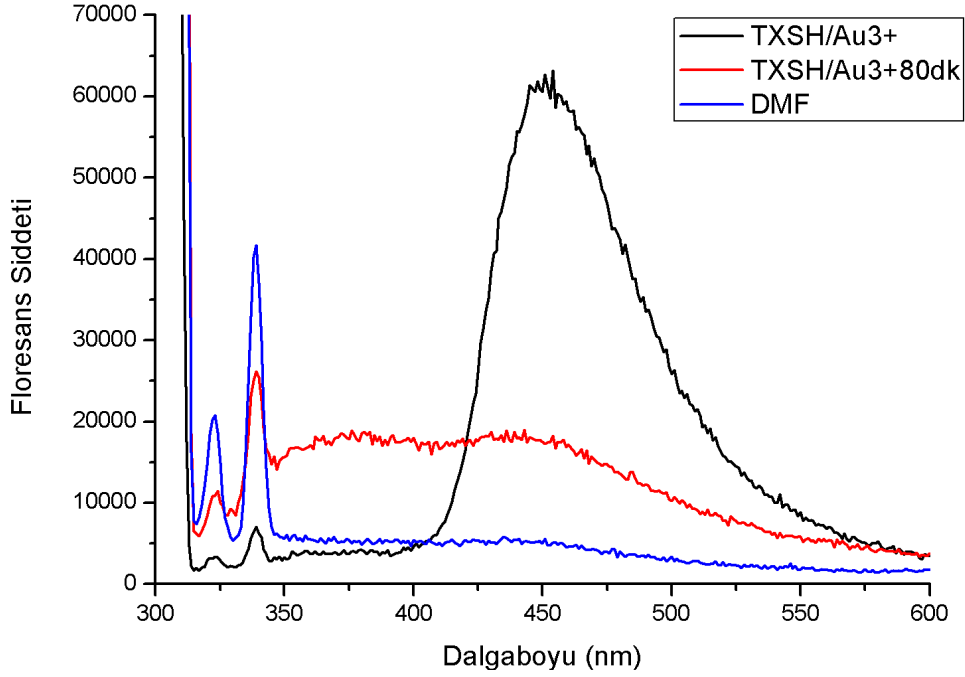
Sentezlenen AuNP'lerin zamana bağlı olarak floresans emisyonları d elektronlarının uyarılması için gereken enerji değerini veren 308 nm'de uyarılarak incelenmiştir. Ayrıca kullanılan indirgen moleküllerin floresans emisyonları ise UV spektrumlarında gözlemlenen maksimum absorpsiyona sahip olduğu dalga boyunda uyarılarak incelenmiştir. Karşılaştırma yapmak amacıyla çözücü olarak kullanılan DMF'in de floresans emisyonu 308 nm ve uyarma dalgaboylarında izlenmiştir.



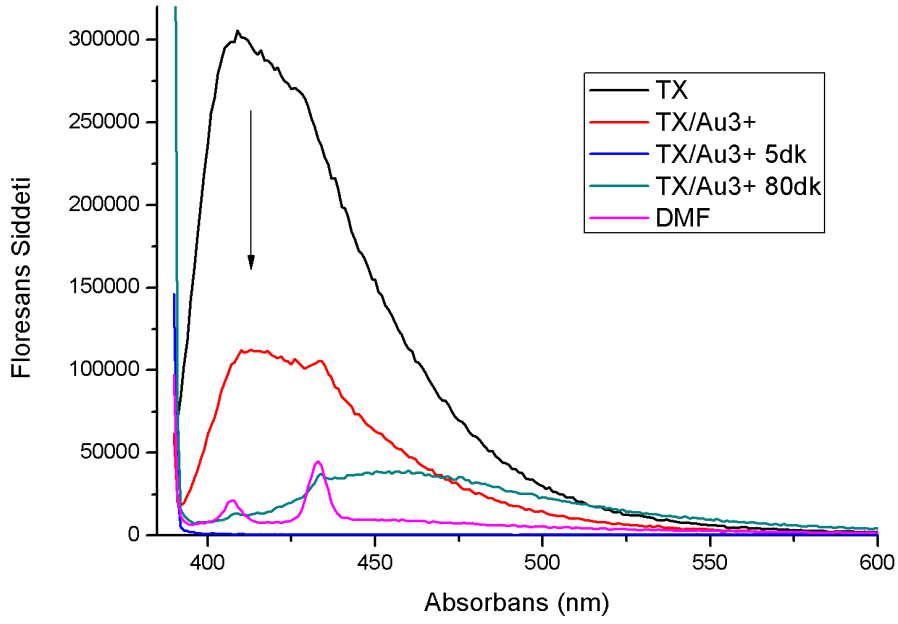
Şekil 4.7 TX-SH ile gerçekleştirilen farklı sürelerdeki fotoindirgenme reaksiyonunun DMF içerisinde floresans spektroskopisi yöntemiyle incelenmesi, $\lambda_{uyarma} = 380$ nm

Başlangıçta TX-SH yüksek floresans emisyonuna sahip olmasına rağmen, çözelti içerisine Au^{+3} eklendiği zaman emisyon şiddeti büyük oranda azaldığı görüldü. Bu durum aydınlatmadan önce TX-SH ile Au^{+3} arasında bir etkileşim olduğunu göstermektedir. TX-SH'in DMF içerisindeki floresans emisyon şiddetiyle karşılaştığımızda, Au^{+3} iyonlarının etkisi nedeniyle 5 dakika aydınlatma sonucunda TX-SH'in floresans emisyonunu söndürdüğü ve aydınlatma süresi 80 dakikaya çıkarıldığında neredeyse kaybolduğu görülmektedir. TX-SH'in üzerinde bulunan -SH

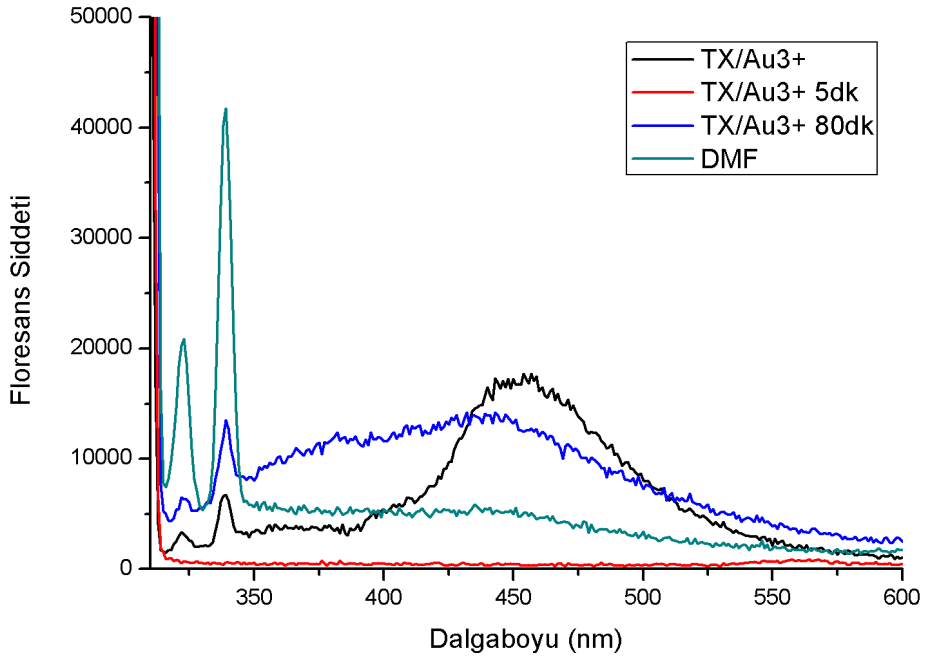
grubuyla bağlanarak, TX-SH'in floresans emisyon şiddetini azalttığını göstermektedir (Şekil 4.7). AuNP'ların yüzey plazmon rezonansından kaynaklanan floresans emisyonları 308 nm'de uyarılarak izlendi ve 80 dakika sonunda 350 nm'den 550 nm'ye kadar geniş bir alanda floresans emisyonu olduğu gözlemlendi (Şekil 4.8).



Şekil 4.8 TX-SH ile gerçekleştirilen farklı sürelerdeki fotoindirgenme reaksiyonunda AuNP'ların SPR'ından kaynaklanan floresans emisyonunun izlenmesi, $\lambda_{uyarma} = 308 \text{ nm}$ TX'un altın tuzu varlığındaki floresans emisyonu, 5 dakika ve 80 dakika aydınlatmadan sonra şekilde Şekil 4.9'da verilmiştir. 380 nm'de uyarılan TX'un floresans emisyonu oldukça yüksek şiddete sahip iken, ortama altın tuzu ilave edildikten sonra 3'te 2 oranında düştüğü gözlemlendi. Buna düşme aydınlatmadan önce TX ve altın tuzu arasında bir etkileşim olduğunu göstermektedir. 5 dakika aydınlatıldıktan sonra tamamen kaybolan floresans emisyonu, aydınlatmanın 80. dakikasının sonunda tekrar arttı. Bu durumun TX moleküllerinin AuNP sentezinden sonra parçacık yüzeyine yakın olmayan bir şekilde konumlanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. TX üzerinde -SH gibi metal nanoparçacıklar ile bağ yapma eğiliminde olan fonksiyonel gruplar bulunmadığından AuNP'lar ve TX birbirini söndürmemiştir.



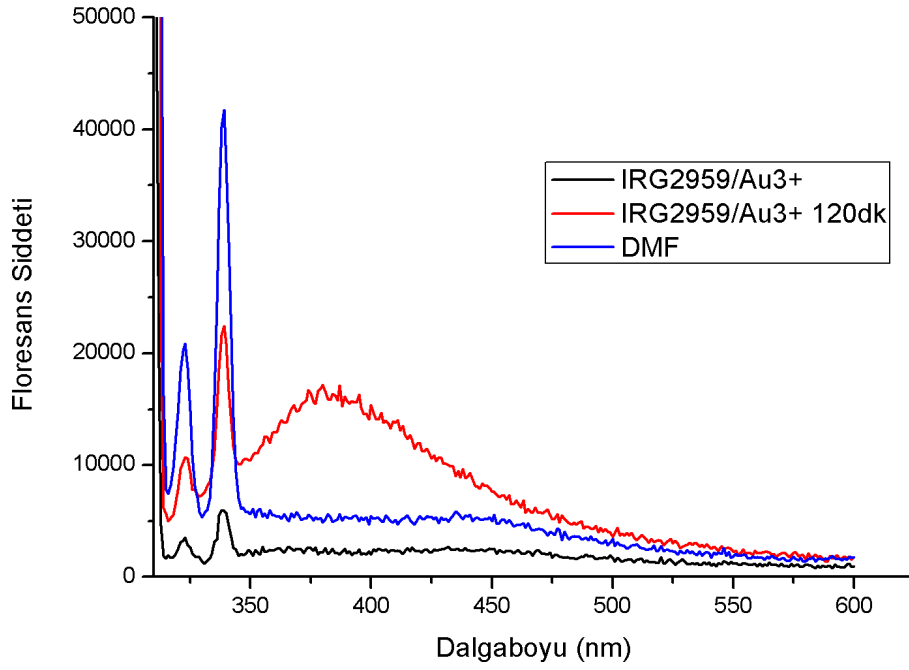
Şekil 4.9 TX ile gerçekleştirilen farklı sürelerdeki fotoindirgenme reaksiyonunun DMF içerisinde floresans spektroskopisi yöntemiyle incelenmesi, $\lambda_{uyarma} = 380 \text{ nm}$



Şekil 4.10 TX ile gerçekleştirilen farklı sürelerdeki fotoindirgenme reaksiyonunda AuNP'ların SPR'ından kaynaklanan floresans emisyonunun izlenmesi, $\lambda_{uyarma} = 308 \text{ nm}$

Şekil 4.10'da da görüleceği üzere 5 dakika sonunda AuNP oluşumu yok iken, 80 dakika aydınlatma sonunda 308 nm'de uyarılan AuNP'ların yüzey plazmon rezonansından

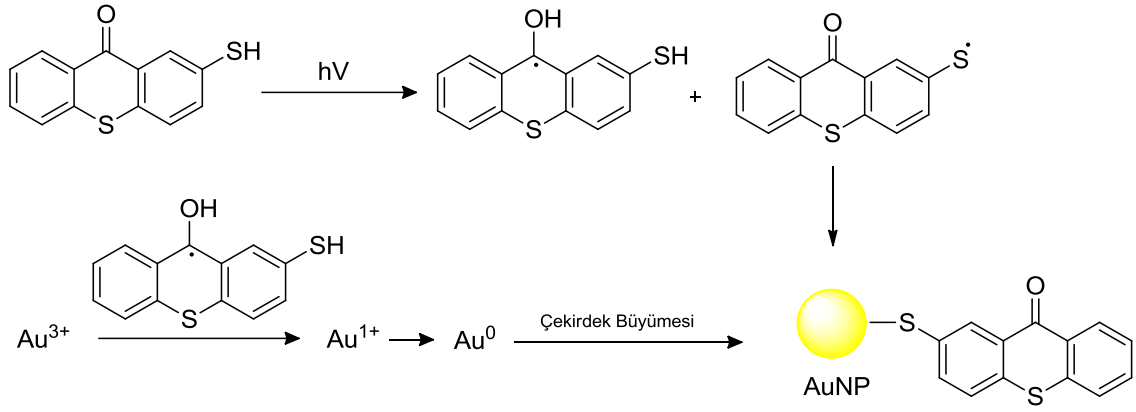
kaynaklanan floresans emisyonları görülmektedir. Sonuçta TX moleküllerinin fotoindirgenme mekanizması sonunda TX-SH'a kıyasla AuNP'lara etkin bir şekilde bağlanamadığı görülmektedir.



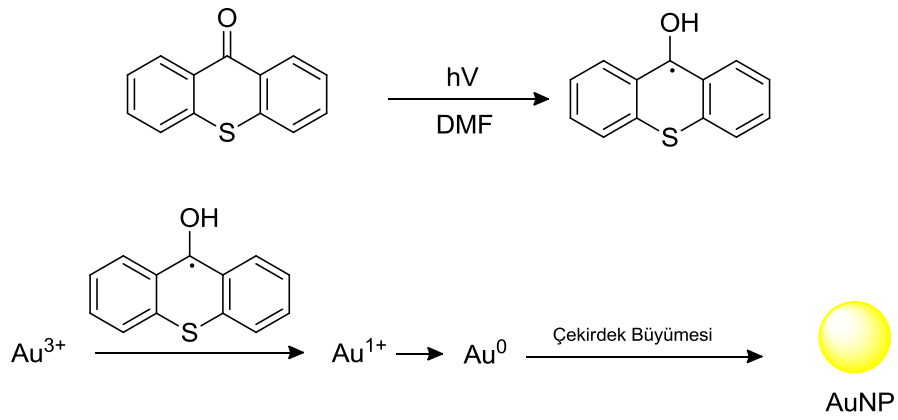
Şekil 4.11 Irg 2959 ile gerçekleştirilen farklı sürelerdeki fotoindirgenme reaksiyonunda AuNP'ların SPR'ından kaynaklanan floresans emisyonunun izlenmesi, $\lambda_{uyarma} = 308 \text{ nm}$

Şekil 4.11'de Irgacure 2959 ile sentezlenen altın nanoparçacıkların zamana bağlı floresans emisyonları verilmiştir. Irgacure 2959'un floresans emisyonu olmadığından 308 nm'de uyarılarak AuNP oluşumu izlenmiştir ve altın nanoparçacıkların floresans emisyonu kaydedilmiştir.

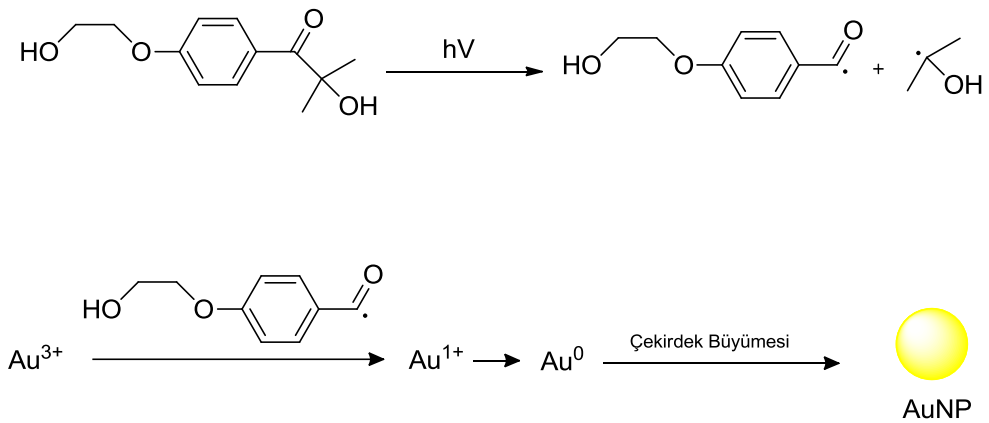
Sonuç olarak DMF çözeltisinde I. Tip, II. Tip ve tek bileşenli II. Tip gibi farklı fotobaşlatıcılar kullanılarak HAuCl_4 tuzunun Au nanoparçacığa indirgenmesi absorpsiyon ve floresans spektroskopisi yöntemi kullanılarak izlendi ve indirgeme mekanizmaları Şekil 4.12, 4.13, 4.14 ve 4.15'te her bir fotoindirgeyici madde için verildi.



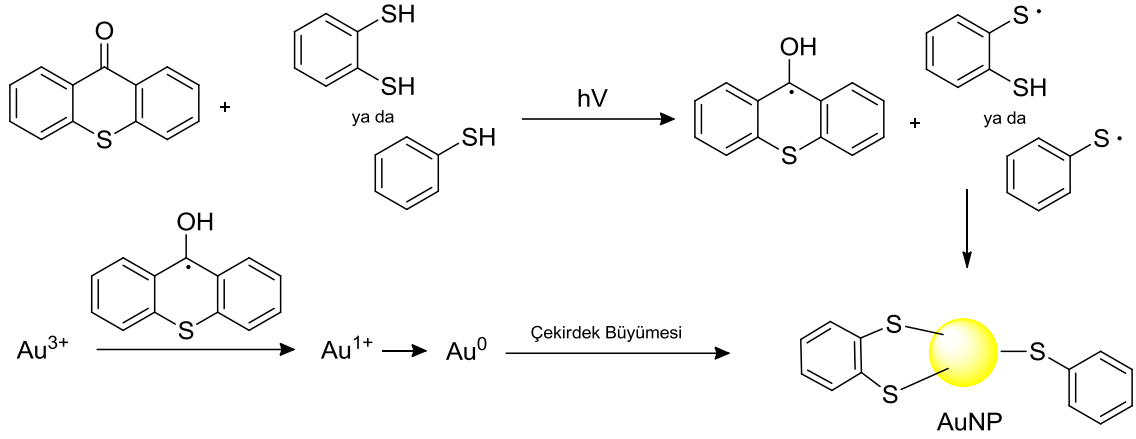
Şekil 4.12 2-Merkaptotriyokzanton kullanılarak in-situ fotoindirgenme yöntemiyle AuNP sentez mekanizması



Şekil 4.13 Tiyokzanton kullanılarak in-situ fotoindirgenme yöntemiyle AuNP sentez mekanizması



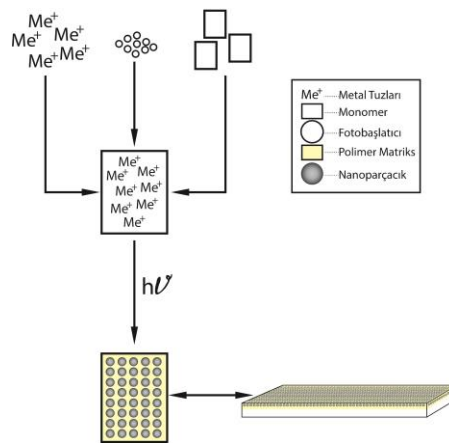
Şekil 4.14 Irgacure 2959 kullanılarak in-situ fotoindirgenme yöntemiyle AuNP sentez mekanizması



Şekil 4.15 Tiyokzanton ve Tiyofenol ya da 1,2-Ditiyofenol ikili fotobaşlatıcı sistemi kullanılarak in-situ fotoindirgenme yöntemiyle AuNP sentez mekanizması

4.2 In-situ Fotobaşlatılmış Polimerizasyon Metoduyla AuNP'ların Sentezi ve Nanokompozit Filmlerin Üretilmesi

Bu bölümde daha önce kullanılan fotobaşlatıcılar farklı polimer matrislerinin ve AuNP'ların eldesi ile nanokompozitlerin hazırlanması amacıyla kullanılmıştır. Hazırlanan formülasyonlar Çizelge 4.1'de verilmiştir. Hazırlanan formülasyonlar cam lamalar üzerine ince film olarak kaplandı ve mini UV-kürleştirme cihazı ile kürleştirildi. Daha sonrasında ise elde edilen filmlerin UV absorpsiyon spektrumlarındaki değişiklikler ve SEM analizleri ile AuNP'ların çapları, şekilleri ve polimer matrisi içerisindeki dağılımları incelendi. Formülasyonlarda kullanılan parametrelerdeki farklılıklar karşılaştırılarak AuNP oluşumu ve özellikleri saptandı. Formülasyonların fotopolimerizasyon kinetiği Foto-DSC ve RT-FTIR yöntemleriyle karakterize edildi.

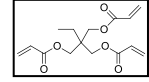
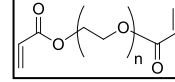
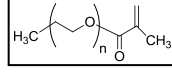


Şekil 4.16 AuNP/Polimer filmlerin üretim şeması

4.2.1 Formülasyonların Hazırlanması ve AuNP/Polimer Nanokompozit Film Üretimi

Çizelge 4.1' de verilen oranlarda her bir formülasyon bölüm 3.11' de verilen prosedür kullanılarak üretildi.

Çizelge 4.1. AuNP/Polimer nanokompozitlerin hazırlanmasına yönelik hazırlanan formülasyonlar.

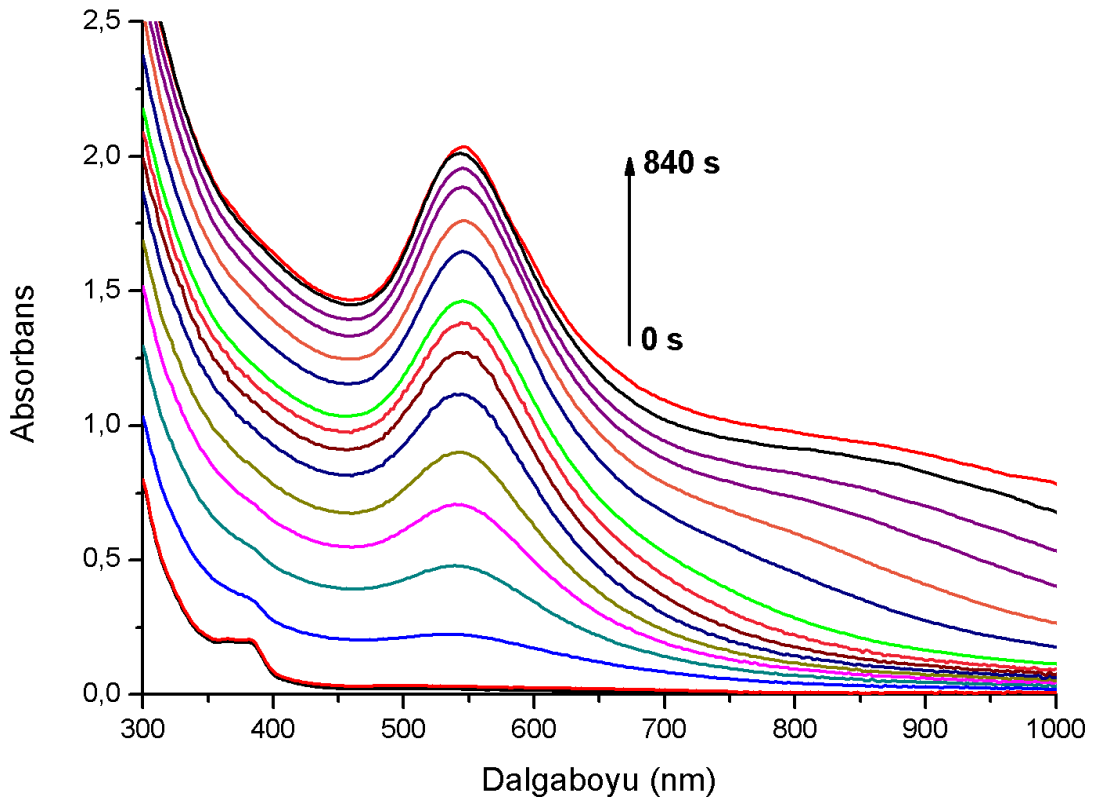


	Fotobaşlatıcı	HAuCl ₄	PEGMEA Mn 480	PEGDA		TMPTA
				Mn 700	Mn 2000	
TX-SH	% 0,5 wt	% 4 wt	% 19,1 wt	% 76,4 wt	-	-
TX-SH	% 1 wt	% 4 wt	% 19,9 wt	% 79,6 wt	-	-
TX-SH	% 0,5 wt	% 4 wt	-	-	-	% 95,5 wt
Irgacure 907	% 0,5 wt	% 4 wt	% 19,1 wt	% 76,4 wt	-	-
Irgacure 651	% 0,5 wt	% 4 wt	% 19,1 wt	% 76,4 wt	-	-
Irgacure 2959	% 0,5 wt	% 4 wt	% 19,1 wt	% 76,4 wt	-	-
TX	% 0,5 wt	% 4 wt	% 19,1 wt	% 76,4 wt	-	-
Tiyofenol + TX	% 0,5 wt	% 4 wt	% 19,1 wt	% 76,4 wt	-	-
TX-SH	% 0,5 wt	% 4 wt	-	% 95,5 wt	-	-
TX-SH	% 0,5 wt	% 4 wt	% 9,95 wt	% 89,5 wt	-	-
TX-SH	% 0,5 wt	% 4 wt	% 89,5 wt	% 9,95 wt	-	-
Irgacure 651	% 0,5 wt	% 4 wt	% 89,5 wt	-	% 9,95 wt	-
Irgacure 651	% 0,5 wt	% 4 wt	% 89,5 wt	% 9,95 wt	-	-

4.3 In-situ Au Nanoparçacıkların Polimer Matrisinde Fotopolimerizasyon Yöntemiyle Üretilmesi ve Fotobaşlatıcı Etkisi: 2-Merkaptotiyokzanton

Monomer olarak PEGMEA ve PEGDA karışımının ve TX-SH'ın fotobaşlatıcı olarak yer aldığı formülasyonun, aydınlatma zamanına bağlı olarak polimerizasyon ile eş zamanlı Au nanoparçacık oluşumu küreleştirilen formülasyonun absorpsiyon spektrumu yardımıyla incelenmiştir (Şekil. 4.17).

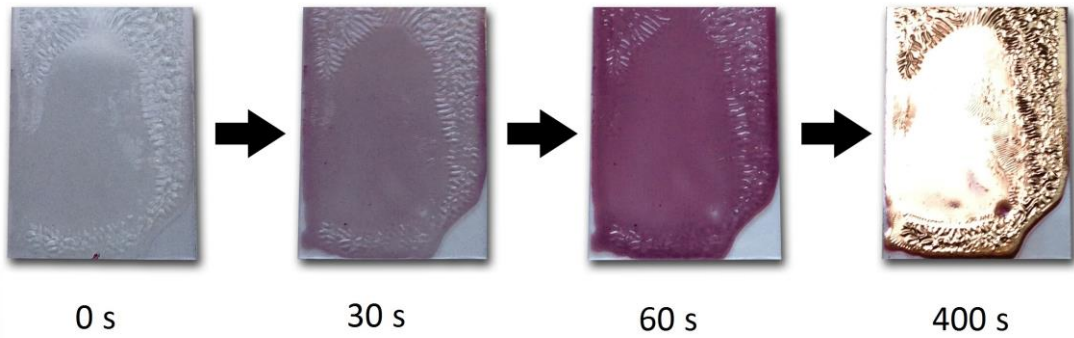
538 nm'de gözlenen absorpsiyon bandı Au nanoparçacıkların SPR'ından kaynaklanmaktadır ancak aydınlatma süresi artırıldığında absorpsiyon bandı bir miktar kırmızıya kayma göstererek 545 nm'ye çıkmıştır. Bunun nedenin 540 s'lik aydınlatma sonucunda nanoparçacıkların çekirdek büyümesinin devam ederek absorpsiyon bandına bağlı olarak 50 nm civarında oluşan nanoparçacıkların 60-70 nm'ye ulaştığı düşünülmektedir (Şekil 4.17).



Şekil 4.17 2-Merkaptotiyokzanton ile üretilen AuNP/Polimer nanokompozit filmin zamana bağlı UV spektrumu

Sonuçlara bakıldığında elde edilen AuNP'ların dar bir aralıkta, ve şekil seçimli olarak oluştuğu söylenebilir. Bu durumda nanoparçacıkların etkin bir şekilde polimer matris

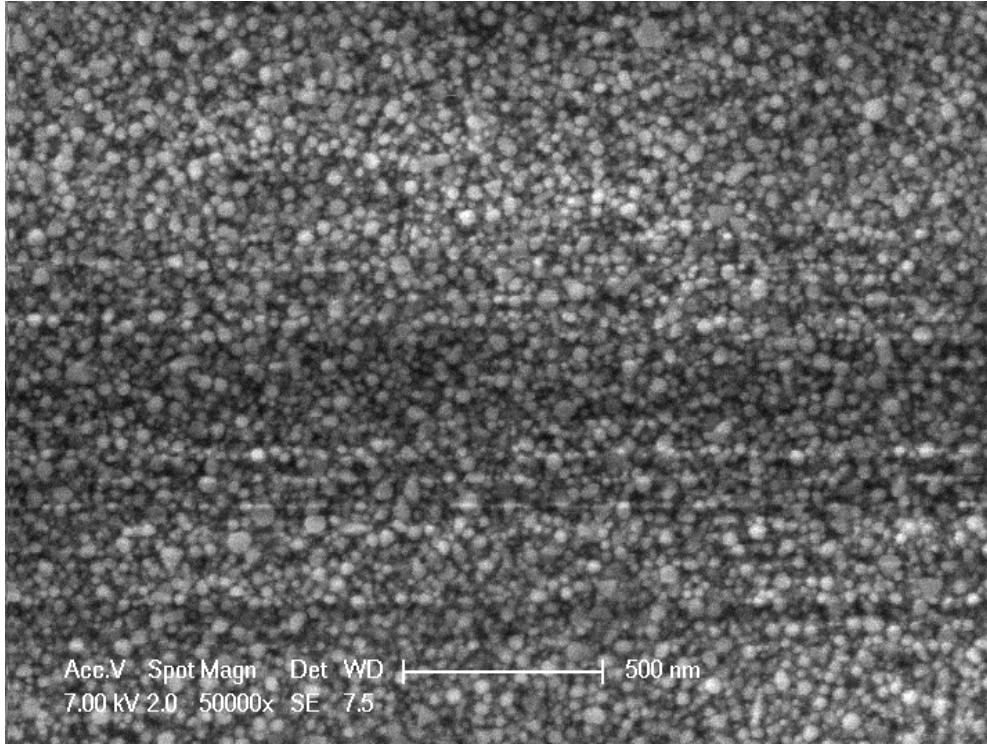
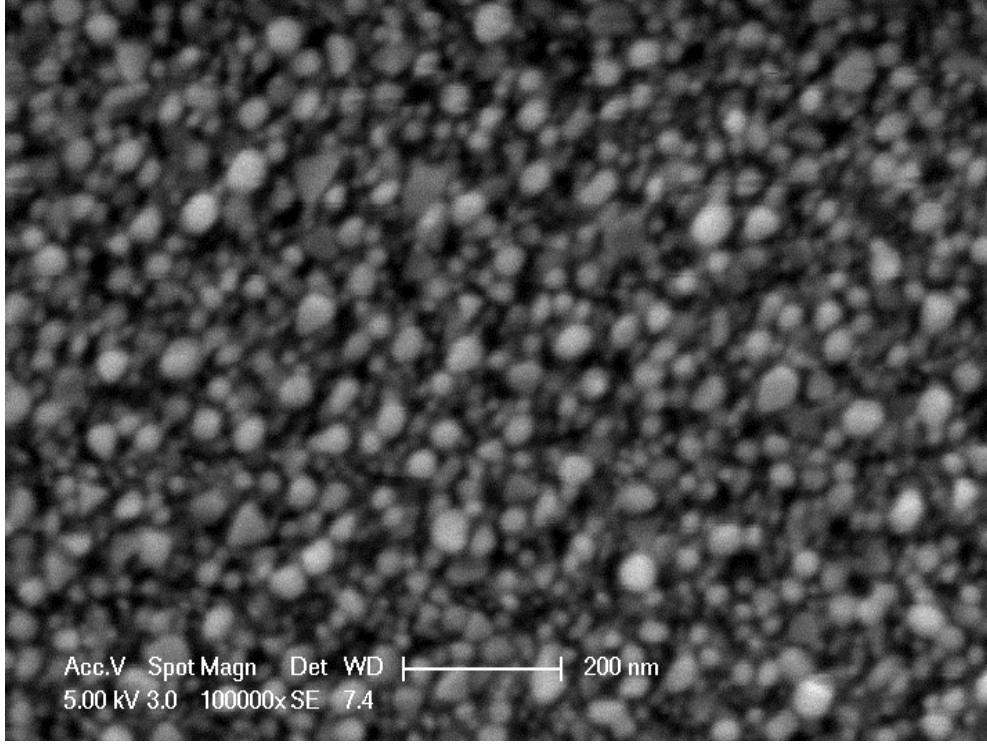
içerisinde disperse olduğunu göstermektedir. Dispersiyonun etkin bir şekilde sağlanmasında TX-SH fotobaşlatıcı molekülünün fotoindirgenme mekanizması sırasında AuNP'lara bağlanarak kararlılığını artırması ve kullanılan poli(etilen glikol) bazlı akrilik polimer matrisin şelasyon etkisiyle açıklanabilir. Bu fotobaşlatıcı ve polimer sisteminde AuNP'lar agregasyona uğramamaktadır. Yapılan deneylerle birlikte bu yöntemin, tekrarlanabilir bir şekilde benzer sonuçlar verdiği gözlenmiştir. Elde edilen AuNP/Polimer kompozit filmlerin renk değişimi ve aydınlatma süresinin uzunluğuna bağlı olarak altın ayna oluşumu Şekil 4.18'de gösterilmiştir.



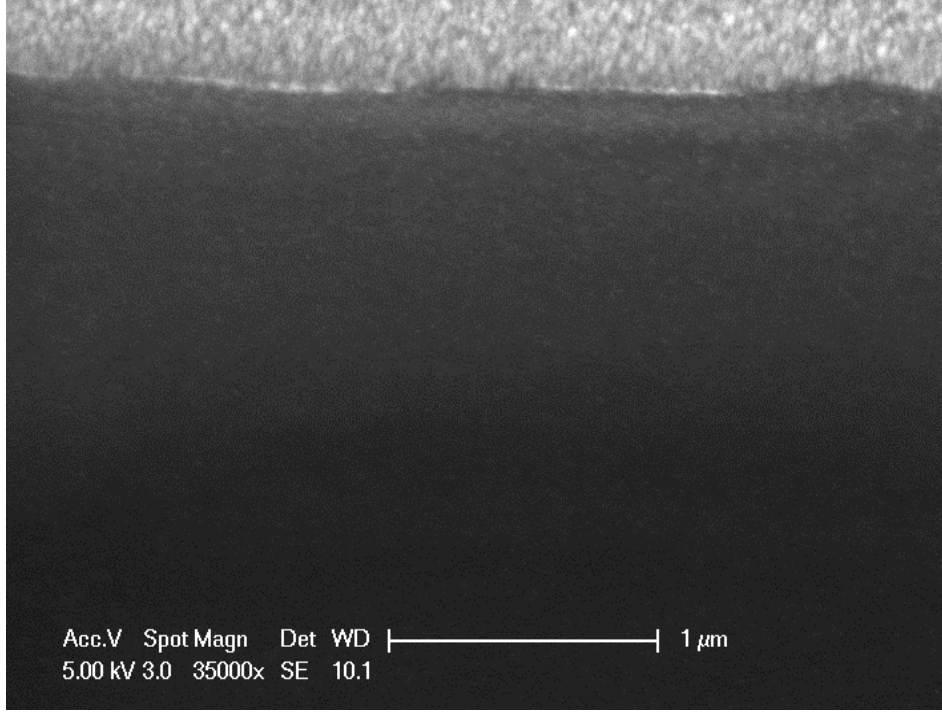
Şekil 4.18 2-Merkaptotiyokzanton ile üretilen AuNP/Polimer nanokompozit filmin zamana bağlı fotoğrafları

4.3.1 AuNP/Polimer Nanokompozit Filmlerin SEM Görüntüleri

2-Merkaptotiyokzanyon'un fotobaşlatıcı olarak kullanılması ile elde edilen nanokompozit filmlerin SEM görüntüleri Şekil 4.19'da verilmiştir. SEM görüntüleri, UV spektrumlarında gözlenen uniform boyut kararlılığını ve bunun sonucunda elde edilen iyi dispersiyonu kanıtlamaktadır. İlave olarak yan kesitten alınan SEM görüntüsü incelendiğinde nanoparçacıkların yüzeye deponit olduğu ve polimer filmin içerisinde gömülü vaziyette bulunduğu görülmüştür (Şekil 4.20).



Şekil 4.19 2-Merkaptotiyokzanton ile üretilen AuNP/Polimer nanokompozit filminin SEM görüntüsü



Şekil 4.20 2-Merkaptotiyokzanton ile üretilen AuNP/Polimer nanokompozit filminin yan kesitten alınan SEM görüntüsü

AuNP' ler büyük yoğunlukla küresel şekilde olmasına karşın, yer yer farklı şekillerde mevcuttur. Nanoparçacıklar arası mesafe yaklaşık olarak 3-5 nm arasında civarındadır. Bu durum fotopolimerizasyonla üretilen AuNP/Polimer nanokompozit filmlerdeki nanoparçacıkların sıkı bir şekilde istiflendiğini ve birbirlerine yakın pozisyonda konumlandıklarını kanıtlamaktadır.

4.3.2 2-Merkaptotiyokzanton ile Üretilen AuNP/Polimer Nanokompozit Filmlerin SEM/EDS Analizi

Bölüm 3.11'deki genel prosedüre göre hazırlanan AuNP/Polimer nanokompozit filmlerin yüzeyinde bozulmalar meydana geldiği görüldü (Şekil 4.21). Bu bozulmaların film yüzeyinde konumlanan AuNP'lerin farklı yoğunluklarda bulunmasından kaynaklandığı düşünüldüğünden; TX-SH ile hazırlanan bir filmin bozuk ve düzgün kısımlarından ayrı ayrı alınan örneklerde SEM/EDS analizi yapıldı ve ağırlıkça atom yüzdeleri incelendi (Çizelge 4.2, Şekil 4.21).



Şekil 4.21 2-Merkaptotiyokzanton ile üretilen AuNP/Polimer nanokompozit film düzgün ve bozuk yüzeylerin EDS grafikleri

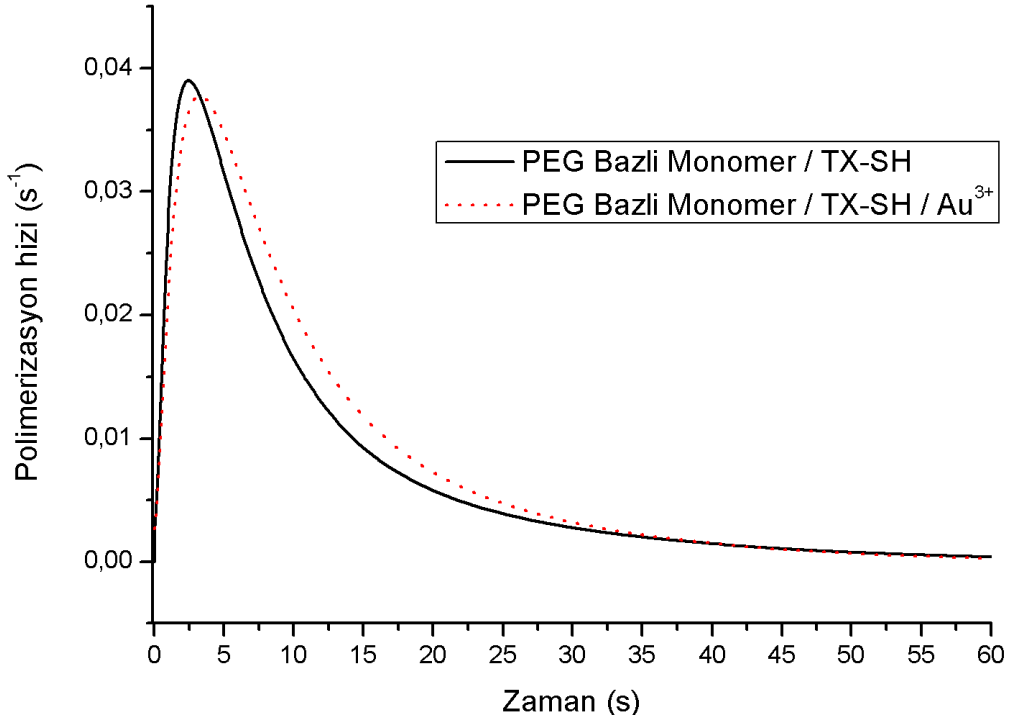
Çizelge 4.2 2-Merkaptotiyokzanton ile üretilen AuNP/Polimer nanokompozit filmlerin düzgün ve bozuk kısımlardaki atomlarının ağırlıkça (%wt) ve sayıca (%at) oranları

Düğüün Yüzey			Bozuk Yüzey		
Element	Wt%	At%	Element	Wt%	At%
C	47,63	76,9	C	42,85	75,89
O	15,6	18,89	O	14,13	18,78
Au	35,21	3,46	Au	41,67	4,5
S	0,13	0,08	S	0,27	0,18
Cl	1,43	0,78	Cl	1,08	0,65
Total	100	100	Total	100	100

Çizelge 4.2’de görüldüğü üzere nanokompozit filmin bozuk yüzeyinde altın atomlarının düzgün yüzeye nazaran daha fazla olduğu tespit edildi. Söz konusu bozulmaların el ile kaplama metodundan kaynaklanan bir hata sonucu altın tuzu miktarının, filmin bazı bölgelerinde fazlaca kaldığı ve dolayısıyla AuNP’ların bozuk yüzeyde daha yoğun olarak bulunduğu ve yığılma nedeniyle indigenme sonucunda sertleşen polimer matrisi ile beraber bu bölgelerin yüzeyinde bozulmalar meydana geldiği ispat edildi.

4.3.3 AuNP/Polimer Nanokompozit Filmlerin Polimerizasyon Kinetiğinin ve Dönüşümünün RT-FTIR ve Foto-DSC ile İncelenmesi

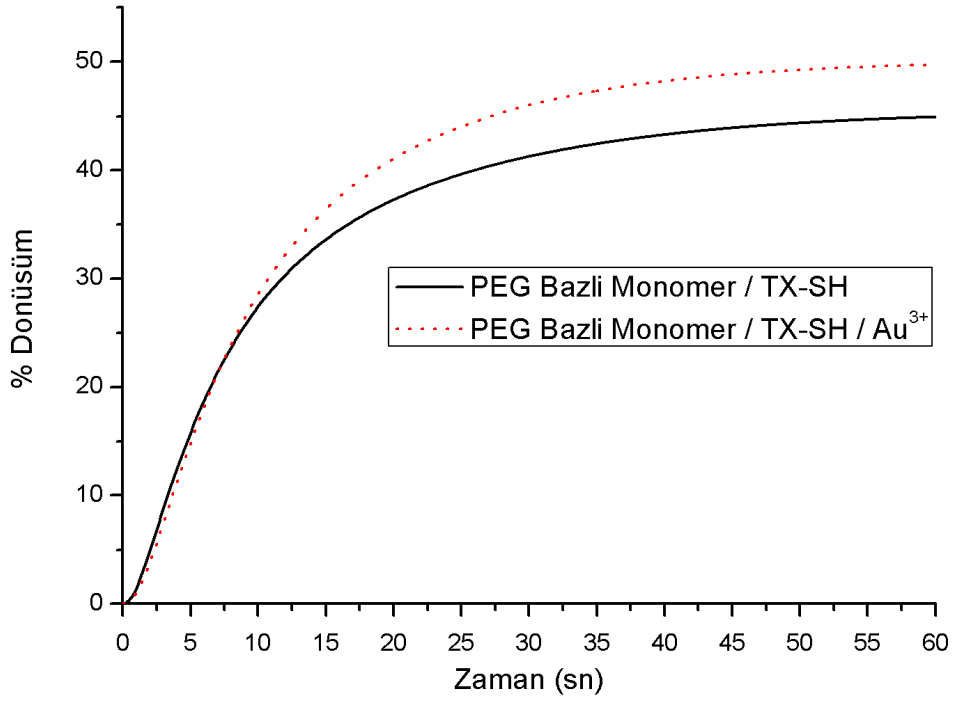
2-Merkaptotiyokzanton, poli(etilen glikol) metil eter akrilat, poli(etilen glikol) diakrilat ve H₂AuCl₄ kullanılarak hazırlanan formülasyonların, polimerizasyon kinetikleri foto-DSC (Şekil 4.22-4.23) ve RT-FTIR (Şekil 4.24) ile incelenmiştir. Fotopolimerizasyon hız grafiği incelendiğinde altın tuzu varlığında fotopolimerizasyon hızının çok az miktarda azaldığı görüldü (Şekil 4.22).



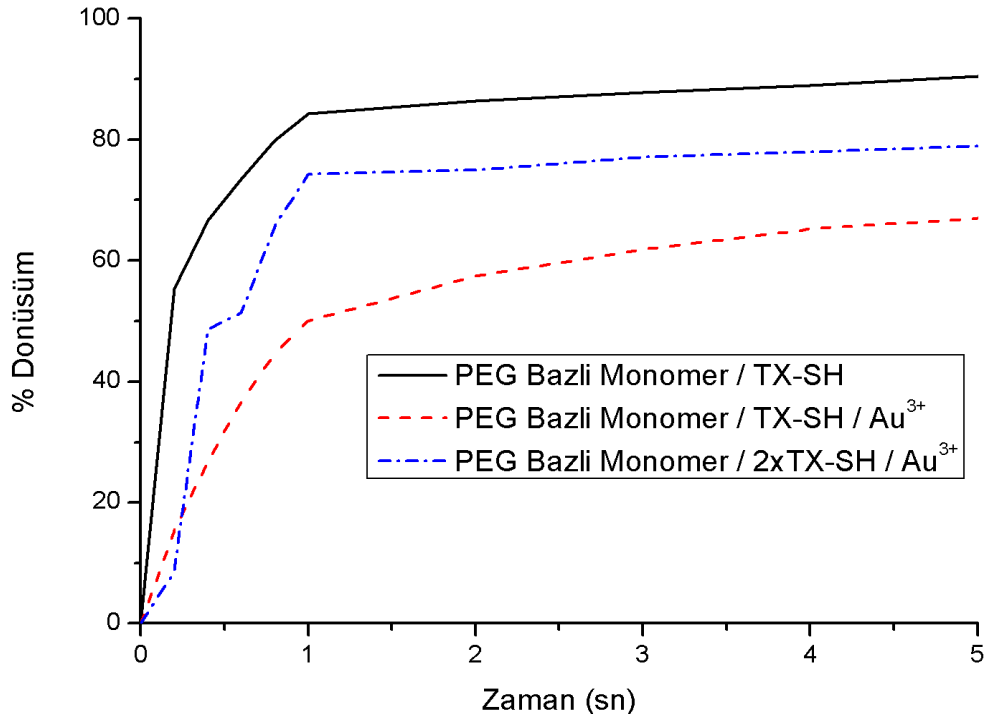
Şekil 4.22 PEGDA (%80), PEGMEA (%20) ve TX-SH içeren formülasyonun HAuCl_4 varlığında ve yokluğundaki polimerizasyon kinetiğinin foto-DSC ile incelenmesi

Fotopolimerizasyon dönüşüm grafiğine bakıldığında altın tuzunun içermeyen örneğin dönüşümü 60 saniye sonunda \approx %50 iken, altın tuzu varlığında bu değer %45'e düşmüştür (Şekil 4.23).

Fotopolimerizasyon kinetiği ayrıca 1668 cm^{-1} 'de ki C=C bağlarının transmittans değerindeki azalma izlenerek RT-FTIR ile de incelendi. Bu çalışma KBr tablet üzerinde ve hava atmosferde gerçekleştirildi. Örnekler altın tuzu varlığında ve yokluğunda, ve %0,5 wt ve % 1 wt oranında TX-SH kullanılarak incelendi. Bu çalışmada 5 saniye içerisinde monomerin polimere dönüşümünde maksimum değere ulaştığı görüldü. Altın tuzu olmadan hazırlanan formülasyonun dönüşümü %90,5 iken, altın tuzu varlığında bu değer %67'ye düştüğü görüldü. Daha sonrasında fotobaşlatıcı konsantrasyonunu 2 katına çıkarılmasıyla Au tuzu içeren formülasyonun dönüşümünün %79'a çıktığı gözlemlendi (Şekil 4.24).



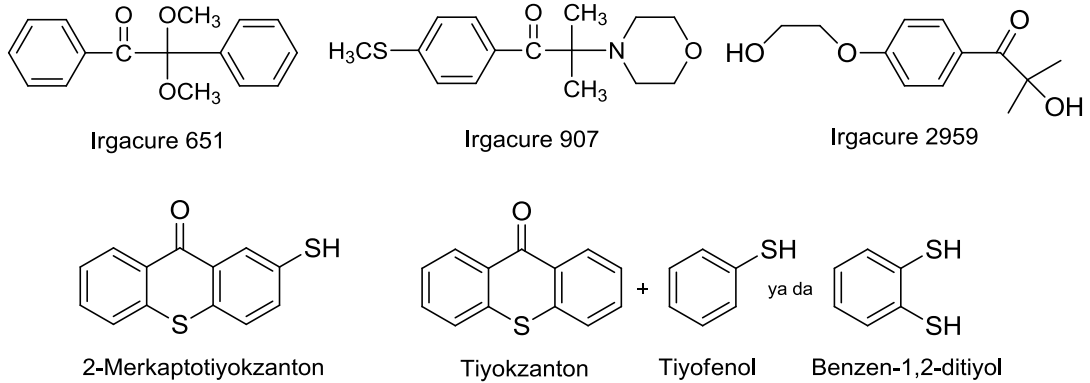
Şekil 4.23 PEGDA (%80), PEGMEA (%20) ve TX-SH içeren formülasyonun HAuCl₄ varlığında ve yokluğundaki polimerizasyon kinetiğinin foto-DSC ile incelenmesi



Şekil 4.24 PEGDA (%80), PEGMEA (%20) ve TX-SH içeren formülasyonun HAuCl₄ varlığında ve yokluğundaki polimerizasyon kinetiğinin RT-FTIR ile incelenmesi

4.3.4 I. Tip ve II. Tip Fotobaşlatıcılar Beraberinde AuNP/Polimer Nanokompozit Filmlerin Hazırlanmasında Tiyoil Grubunun AuNP Oluşumuna Etkisinin İncelenmesi

Bu çalışmada Çizelge 4.1'de verilen oranlarda ve Bölüm 3.11'de anlatılan yöntem kullanılarak Irgacure 651, Irgacure 907 ve Irgacure 2959 gibi ticari fotobaşlatıcılar, tiyokzanton ve tiyokzanton/tiyofenol ikili sistemi fotobaşlatıcı olarak seçildi (Şekil 4.25). Farklı I. ve II. Tip fotobaşlatıcılar varlığında AuNP/Polimer nanokompozit filmler üretildi ve fotobaşlatıcı etkisi karşılaştırmalı olarak incelendi. Nanokompozit filmlerdeki AuNP oluşumu absorpsiyon spektrumları incelenerek nanoparçacık boyut ve şekilleri karakterize edildi. Elde edilen sonuçlar ayrıca örneklerin SEM görüntüleri alınarak boyut, şekil ve nanoparçacık dağılımı hakkında sonuçlar elde edildi.



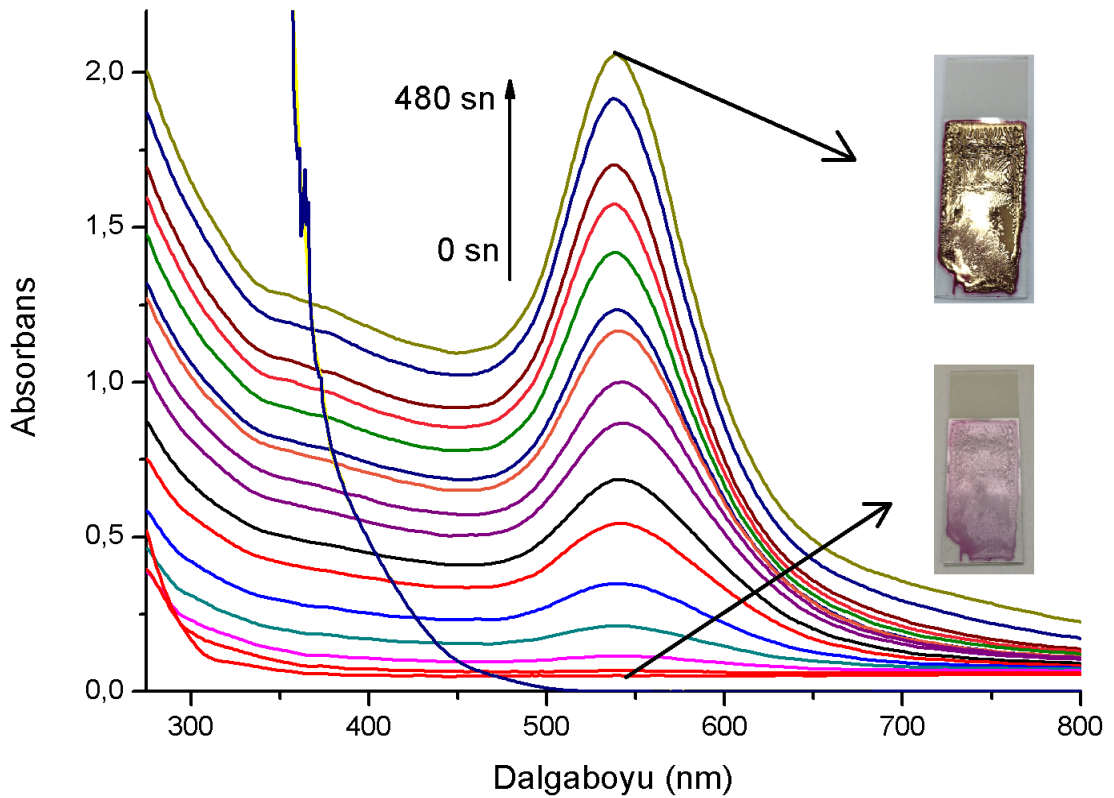
Şekil 4.25 Kullanılan fotobaşlatıcılar

4.3.4.1 Elde Edilen AuNP/Polimer Nanokompozit Filmlerin Absorpsiyon Spektrumları ve SEM Görüntüleri

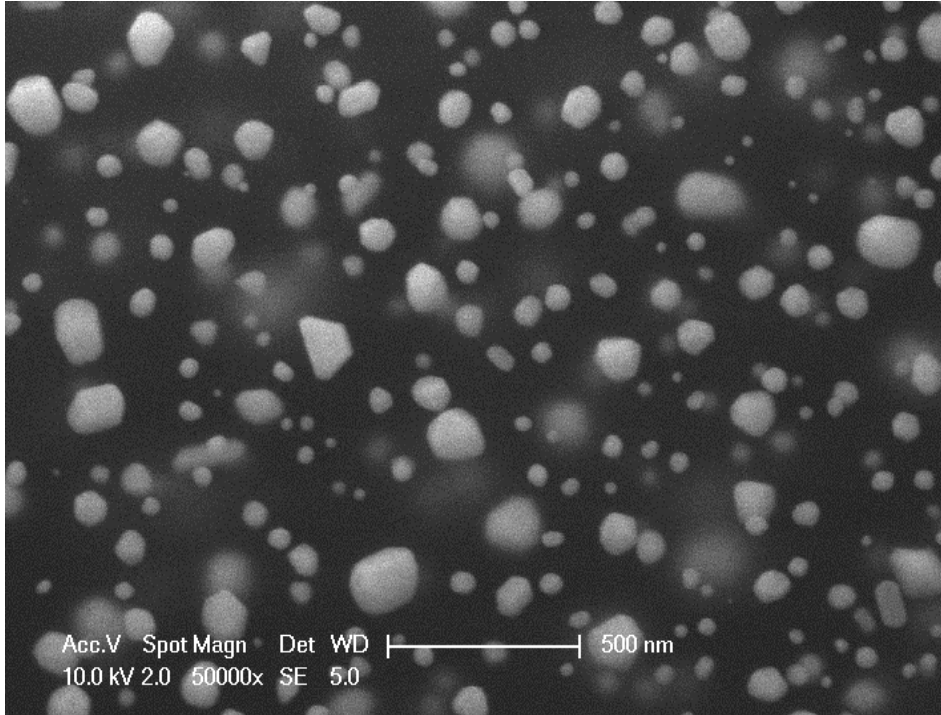
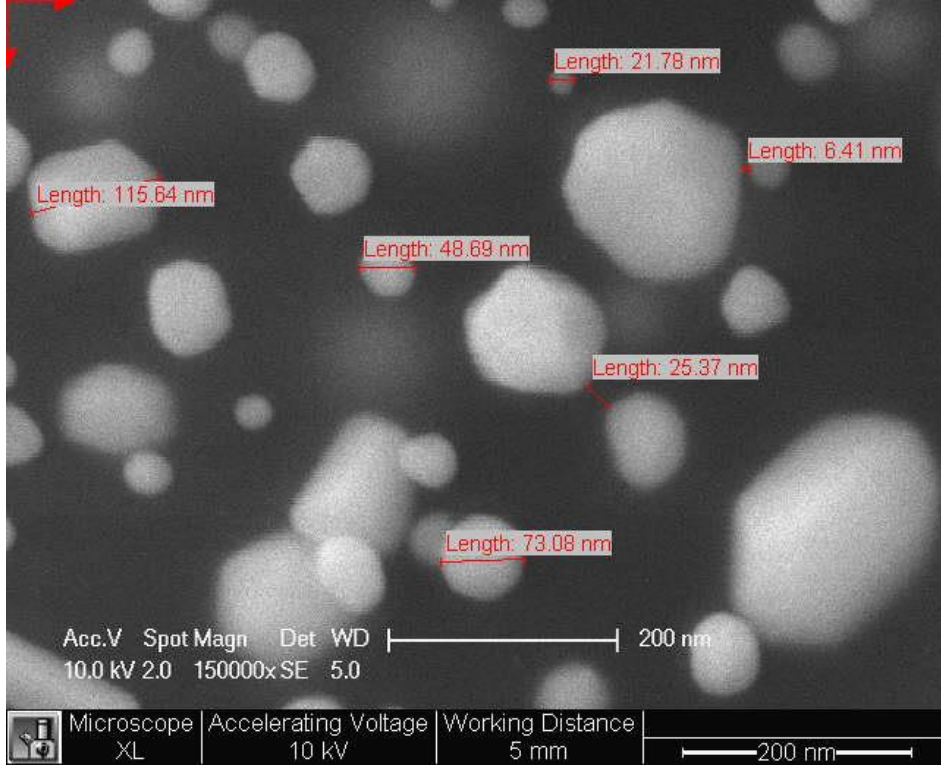
Şekil 4.26'daki absorpsiyon spektrumu incelendiğinde fotobaşlatıcı olarak Irgacure 651 kullanılan nanokompozit filmlerde in-situ olarak Au nanoparçacık oluşumunu, aydınlatma zamanına bağlı olarak 539 nm'de oluşan absorpsiyon bandı göstermiştir. Dar bir absorpsiyon bandının 539 nm'de ortaya çıkması tanecik boyut karalılığını göstermektedir ve 539 nm'deki absorpsiyon bandı 60 nm çapında parçacık büyüklüğüne işaret etmektedir.

Şeffaf formülasyon rengi aydınlatma zamanına bağlı olarak ilk önce pembe, mor ve 480 saniye sonunda tamamen altın rengine dönüştü.

Irgacure 651 fotobaşlatıcısı etkin bir fotoindirgen olarak PEGMEA+PEGDA'nın fotoçaprazbağlanmasını sağlarken aynı zamanda HAuCl_4 'ün Au nanoparçacıklara indirgenmesini sağlamıştır. SEM görüntülerine bakıldığında (Şekil 4.26) yaklaşık 116 nm büyüklüğünde nanoparçacıkların da var olduğu ve nanoparçacıklar arasındaki mesafelerin arttığı ve boşlukların olduğu gözlenmiştir. SEM görüntüsünde matrikse gömülü ve matriks yüzeyinde nanoparçacıklar net ve bulanık görüntüleri ile karakterize edilmiştir (Şekil 4.27).



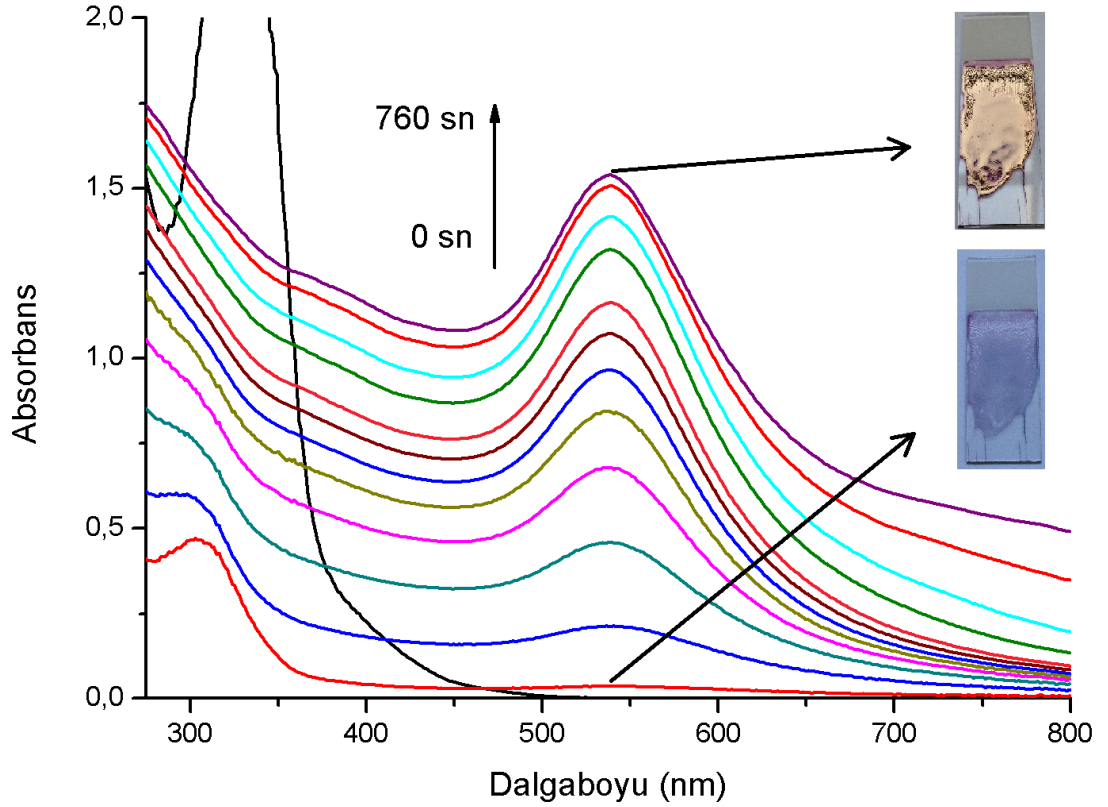
Şekil 4.26 Irgacure 651 ile üretilen AuNP/Polimer nanokompozit filminin aydınlatma zamanına bağlı olarak absorpsiyon spektrumu



Şekil 4.27 Irgacure 651 ile üretilen AuNP/Polimer nanokompozit filminin SEM görüntüleri

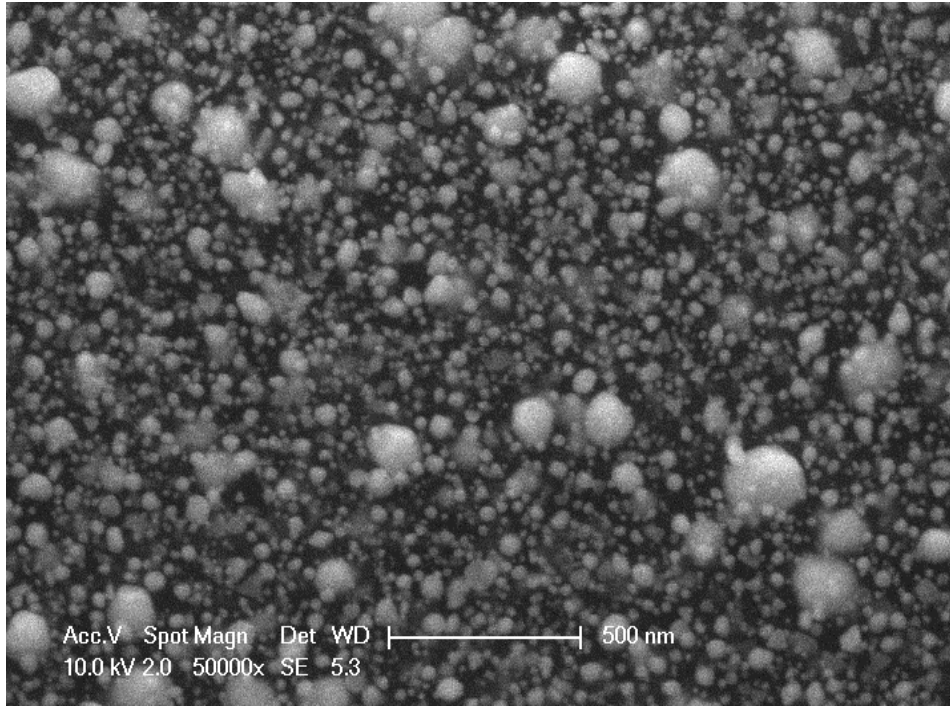
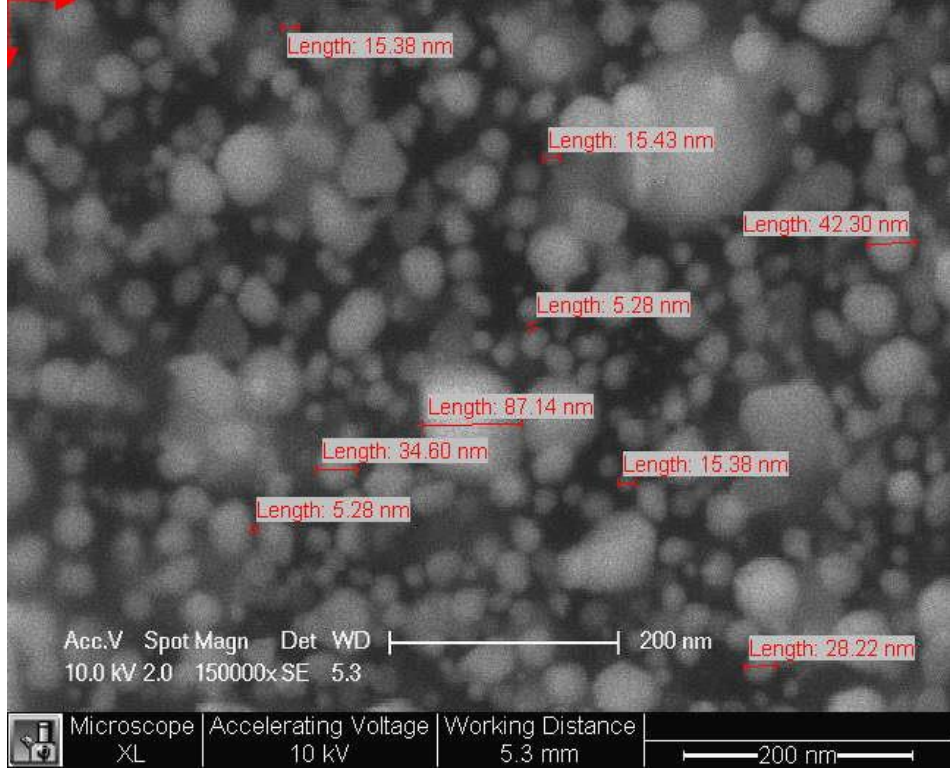
Bir diğer ticari fotobaşlatıcı olan Irgacure 907 kullanılarak elde edilen AuNP/Polimer nanokompozitlerin absorpsiyon spektrumu Şekil 4.28’de verilmiştir. Film üzerinden elde edilen UV spektrumunda 538 nm’de keskin bir pik oluştu. Buna göre AuNP’ların

çaplarının yoğunluklu olarak 55 nm civarında olduğunu göstermektedir. Başlangıçta şeffaf olan formülasyon birkaç saniye içerisinde mor renge dönüştü ve UV ışığa maruz kaldıkça rengi daha da koyulaştı ve tamamen altın rengine dönüştü. In-situ AuNP/Polimer nanokompozit film üretiminde Irg 907'nin kullanılabileceği açıkça görülmüştür.



Şekil 4.28 Irgacure 907 ile üretilen AuNP/Polimer nanokompozit filminin aydınlatma zamanına bağlı olarak absorpsiyon spektrumu

Ancak SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 4.29) birbirinden farklı boyutta; 15,38 nm; 28,22 nm ve 87,14 nm çaplarında genellikle küresel şekilli nanoparçacıklar gözlemlendi. Ancak yer yer üçgen şekilli nanoparçacıkların da olduğu görüldü. TX-SH ile karşılaştırıldığında, SEM görüntüsünde yüzeye yakın olarak disperse olduğu görülse de nanoparçacıklar arasındaki mesafeler daha büyüktür ve yer yer boşluklar mevcuttur. Ancak Irgacure 651 ile karşılaştırıldığında nanoparçacıklar arası mesafelerin azaldığı görülmektedir. SEM görüntüsünde daha parlak nanoparçacıklar yüzeye yakın olanlardır. Bulanık olan nanoparçacıkların üzerindeki polimer örtüsünü göstermektedir ve dolayısıyla matriks içerisinde gömülü vaziyette olduğunu belirtmektedir.

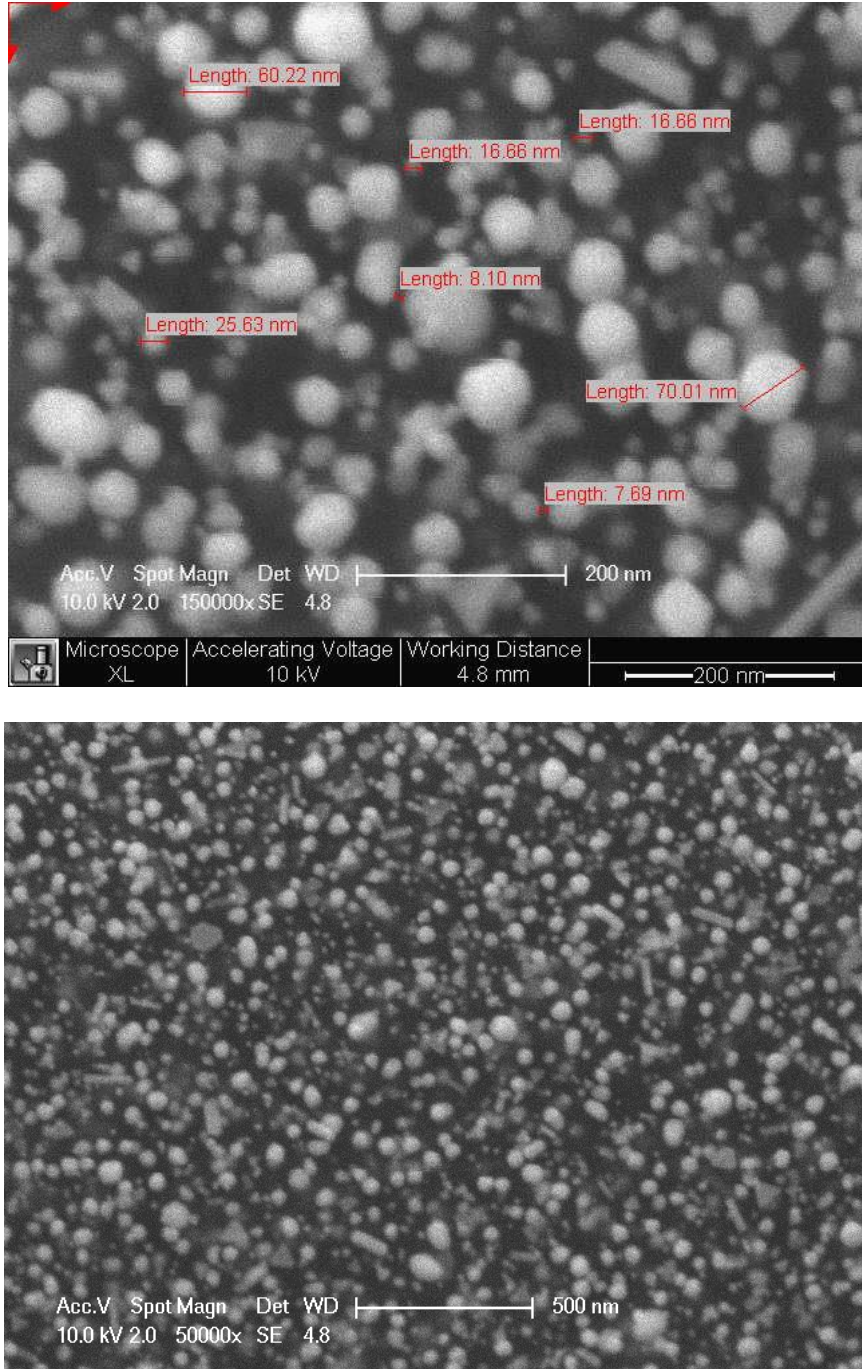


Şekil 4.29 Irgacure 907 ile üretilen AuNP/Polimer nanokompozit filminin SEM görüntüleri

Bir diğer ticari fotobaşlatıcı olan Irgacure 2959 ile hazırlanan filmlerin SEM görüntüleri Şekil 4.30'da verilmiştir. Irg 651, Irg 907 ve TX-SH'lı örneklerden farklı olarak polimer matriks içerisinde gömülü vaziyette bulunan nanoparçacıkların farklı nanoşekillere ve

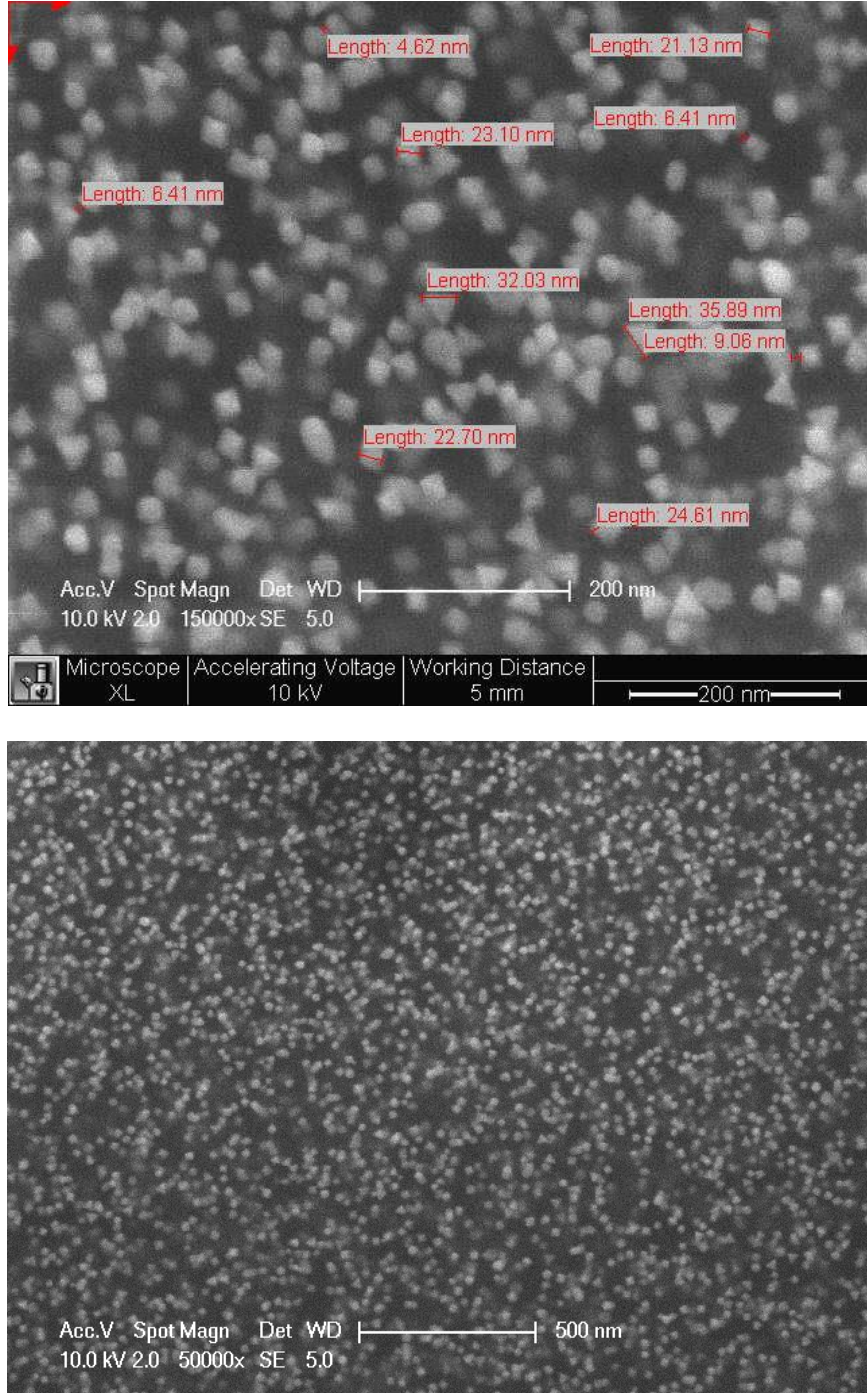
farklı yapısal özelliklere daha fazla sahip olduğu görülmüştür. Bu nanoparçacıkların farklı uygulama alanlarında kullanım alanı bulacağı düşünülmektedir.

Irg 2959 ile üretilen filmlerin SEM görüntülerinde nanoparçacıkların boyutları 25,63, 60 ve 70 nm gibi farklı çaplarda olduğu görülmektedir. Bunların yanında 138 nm uzunluğunda yer yer nanoçubuklar olduğu da gözlenmiştir (Şekil 4.30).

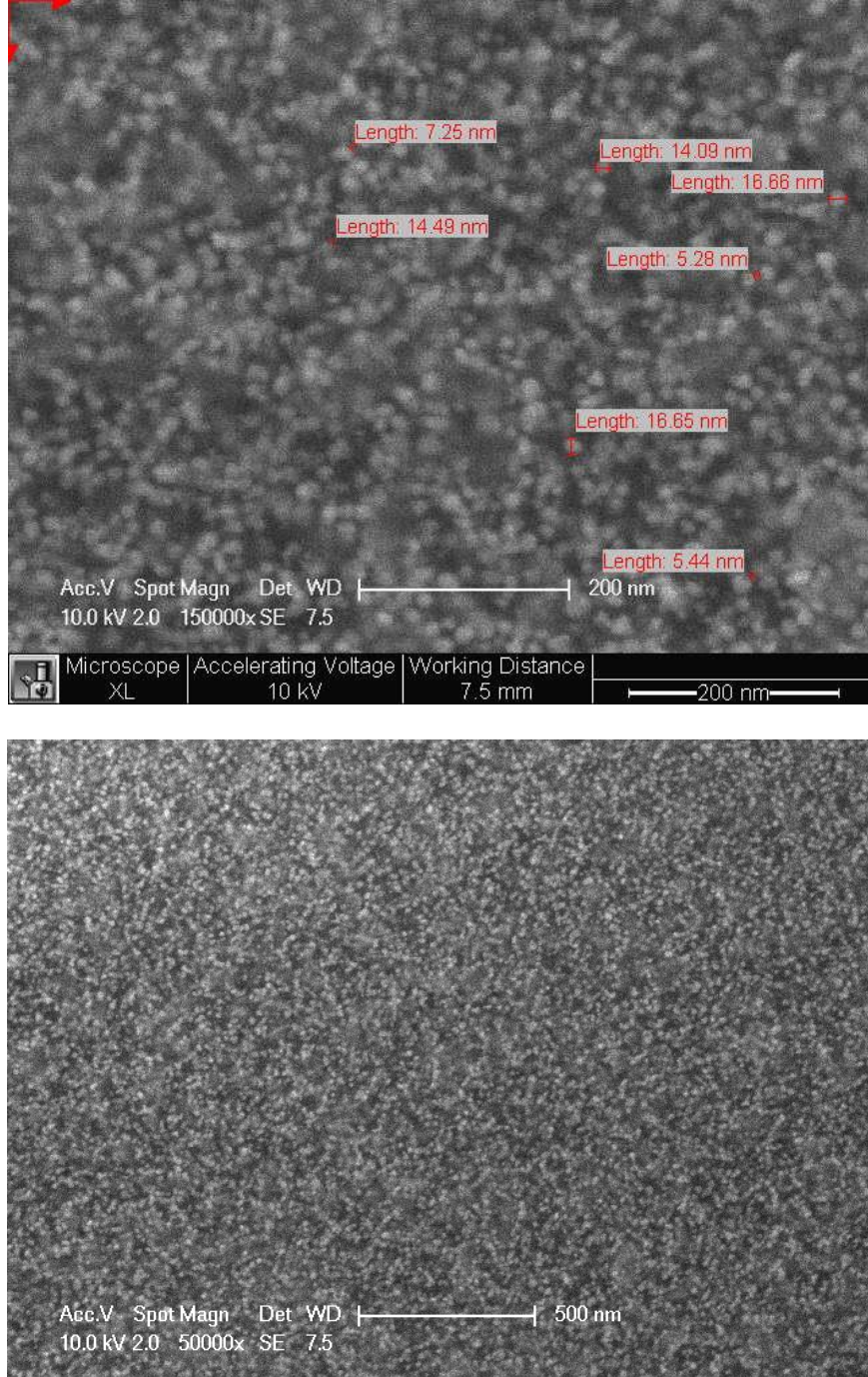


Şekil 4.30 Irgacure 2959 ile üretilen AuNP/Polimer nanokompozit filminin SEM görüntüleri

Tiyokzanton kullanılarak üretilen filmlerin SEM görüntülerine (Şekil 4.31) bakıldığında keskin kenarlı nanoşekiller görülmektedir. Polimer matriksin etkisi ile disperse olmuş olan bu nanoşekiller 20-30 nm çap aralığında sıralanmıştır. Ayrıca nanoparçacıklar arasında da yer yer boşluklar mevcuttur. TX-SH ile kıyaslandığında benzer dispersiyon özelliğindedirler ancak şekil açısından farklılıklar göstermektedir.



Şekil 4.31 Tiyokzanton ile üretilen AuNP/Polimer nanokompozit filminin SEM görüntüleri



Şekil 4.32 Tiyokzanton/Tiyofenol ile üretilen AuNP/Polimer nanokompozit filminin SEM görüntüleri

Şekil 4.32'ye bakıldığında Tiyokzanton/Tiyofenol ikili sistemi ile elde edilen AuNP/polimer nanokopozit filmlerin SEM görüntüleri görülmektedir. Nanoparçacıkların boyutları uniform bir şekilde dağılmış vaziyette 14-15 nm aralığındadır. Nanoparçacıklar arası mesafeler Irg 651, 907 ve 2959 ve Tiyokzanton ile elde edilenlere nazaran daha yakındır. Ancak TX-SH ile benzer bir şekilde nanoparçacıklar birbirine

benzer boyutlarda, küresel şekilde ve yüzeye yakın bir şekilde istiflenmiş haldedirler. SEM görüntülerine bakıldığında ilginç bir şekilde TX/Tiyofenol ikili sistemi ile oluşturulan nanokompozit filmleri içerisinde gömülü vaziyette bulunan nanoparçacıkların çok daha küçük boyutta olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.3 Elde edilen nanokompozit filmlerde bulunun altın nanoparçacıkların özellikleri

	AuNP		Nanoşekiller					
	Çap	Paketlenme	Küre	Üçgen	Çubuk	Diğer	Küresel	Keskin
TX-SH	50-60 nm	Sıkı	✓	✓	✗	✗	✓	✗
TX	20-30 nm	Orta	✗	✓	✗	✓	✗	✓
TX ve Tiyofenol	14-15 nm	Sıkı	✓	✓	✗	✗	✓	✗
Irgacure 651	45-115 nm	Az	✓	✗	✗	✓	✓	✗
Irgacure 907	15-90 nm	Orta	✓	✓	✗	✗	✓	✗
Irgacure 2959	25-70 nm	Orta	✓	✓	✓	✗	✓	✗

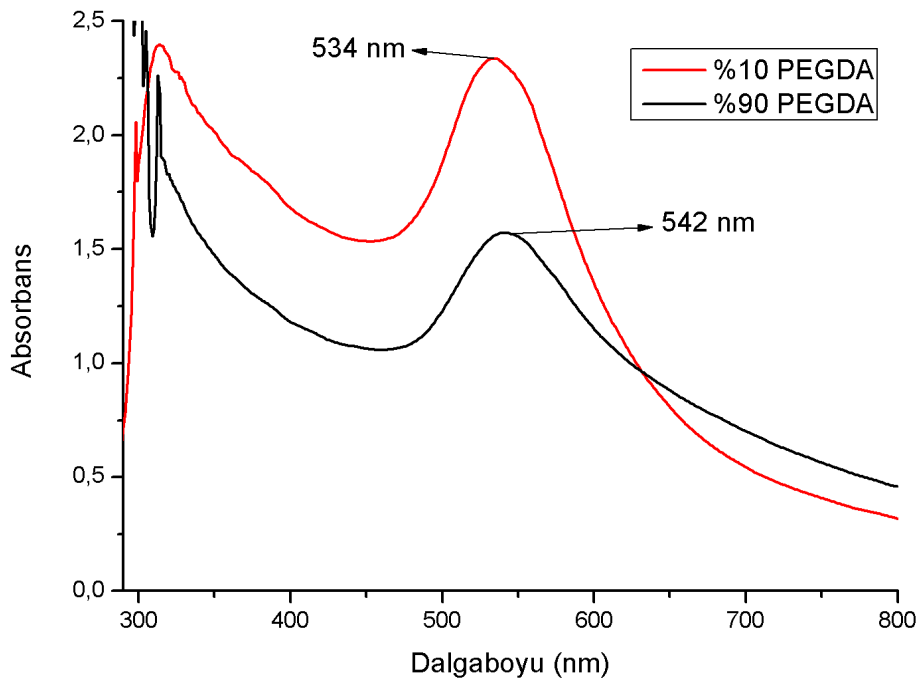
4.3.5 AuNP/Polimer Nanokompozit Filmlerin In-situ Olarak Üretilmesinde Polimer Matriksin Çapraz Bağ Oranının Etkisi

Bu çalışmada AuNP/Polimer nanokompozit filmler 2-Merkaptotiyokzanton kullanılarak, polimer matriksin çapraz bağ oranı değiştirilerek Çizelge 4.1’de verilen oranlarda ve bölüm 3.11’de anlatılan yöntemle elde edildi. Örneklerden bir tanesinde yalnızca çapraz bağlayıcı ajan olan PEGDA kullanıldı. Diğer örneklerde ise PEGDA %90, %80 ve %10 oranlarında kullanılarak karşılaştırma yapıldı. UV spektrumları ve SEM görüntüleri incelendi.

4.3.5.1 Elde Edilen AuNP/Polimer Nanokompozit Filmlerin Absorpsiyon Spektrumları ve SEM Görüntüleri

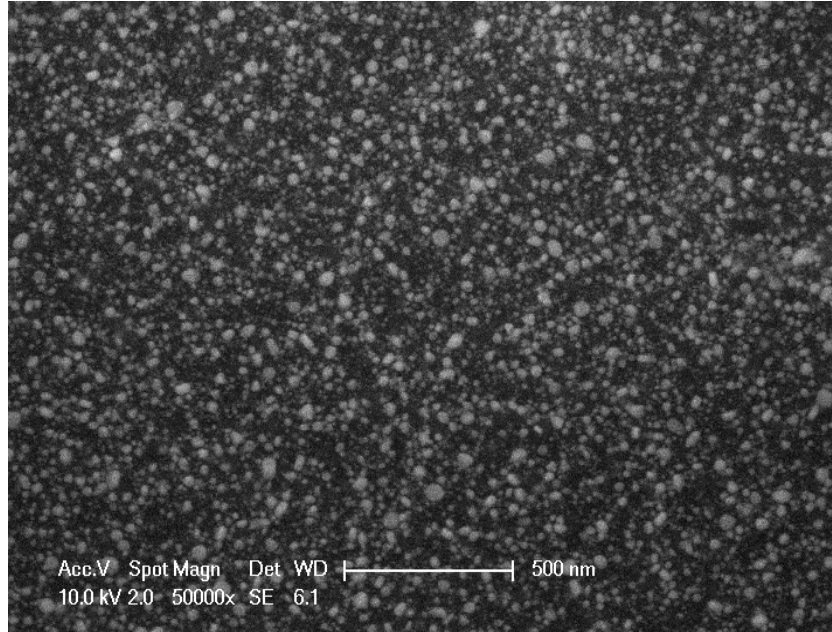
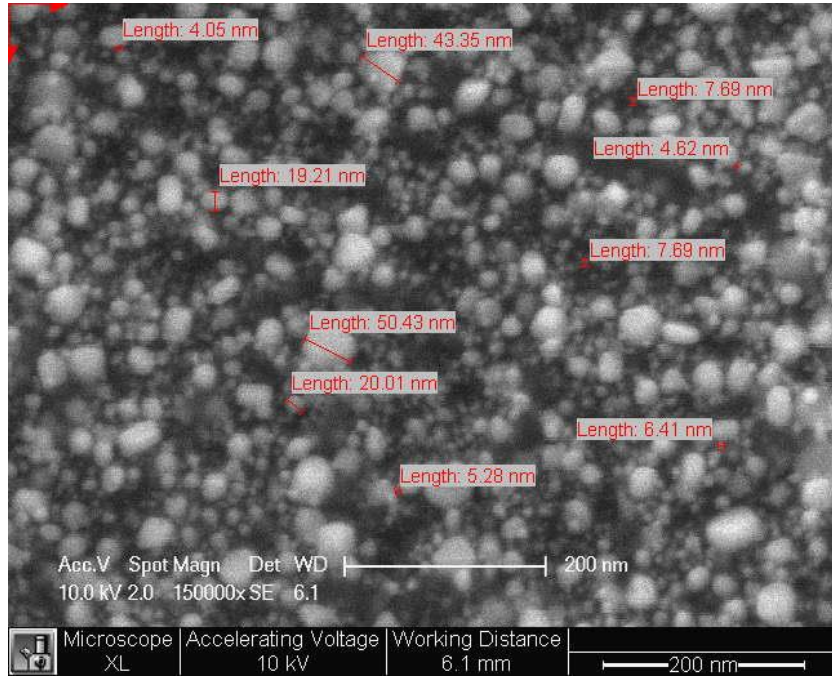
Şekil 4.33’de farklı çapraz bağ oranına sahip polimer matriksler ile elde edilmiş nanokompozit filmlerin UV spektrumları verilmiştir. %90 oranında çapraz bağlayıcı olarak kullanılan PEGDA ile elde edilen filmlerin absorpsiyon spektrumu, %10 oranında PEGDA kullanılan örneğe göre daha geniş bantda absorpsiyona sahip

olduğunu göstermektedir. AuNP'ların SPR özelliklerinden kaynaklanan UV absorpsiyonları altın nanoparçacıkların polimer matrisi içerisinde oluştuğunu gösterirken, polimer matrisin çapraz bağ oranının AuNP'lar üzerinde etkisi olduğu açıkça görülmektedir. Çapraz bağ oranının nanoparçacıkların stabilizasyonu üzerine olumlu etkisi olduğu bilinmektedir. Şekil 4.17'de verilen %80 oranında PEGDA'nın kullanıldığı örnekte ise yine %10 PEGDA'lı örneğe nazaran daha geniş bantta absorpsiyon sergilemektedir.



Şekil 4.33 Farklı çapraz bağ oranına sahip polimer matrisi ile üretilen nanokompozit filmlerin UV spektrumları (%90 wt PEGDA / %0,5 wt TX-SH, %10 wt PEGDA / %0,5 wt TX-SH ve toplam aydınlatma zamanı 400 saniye)

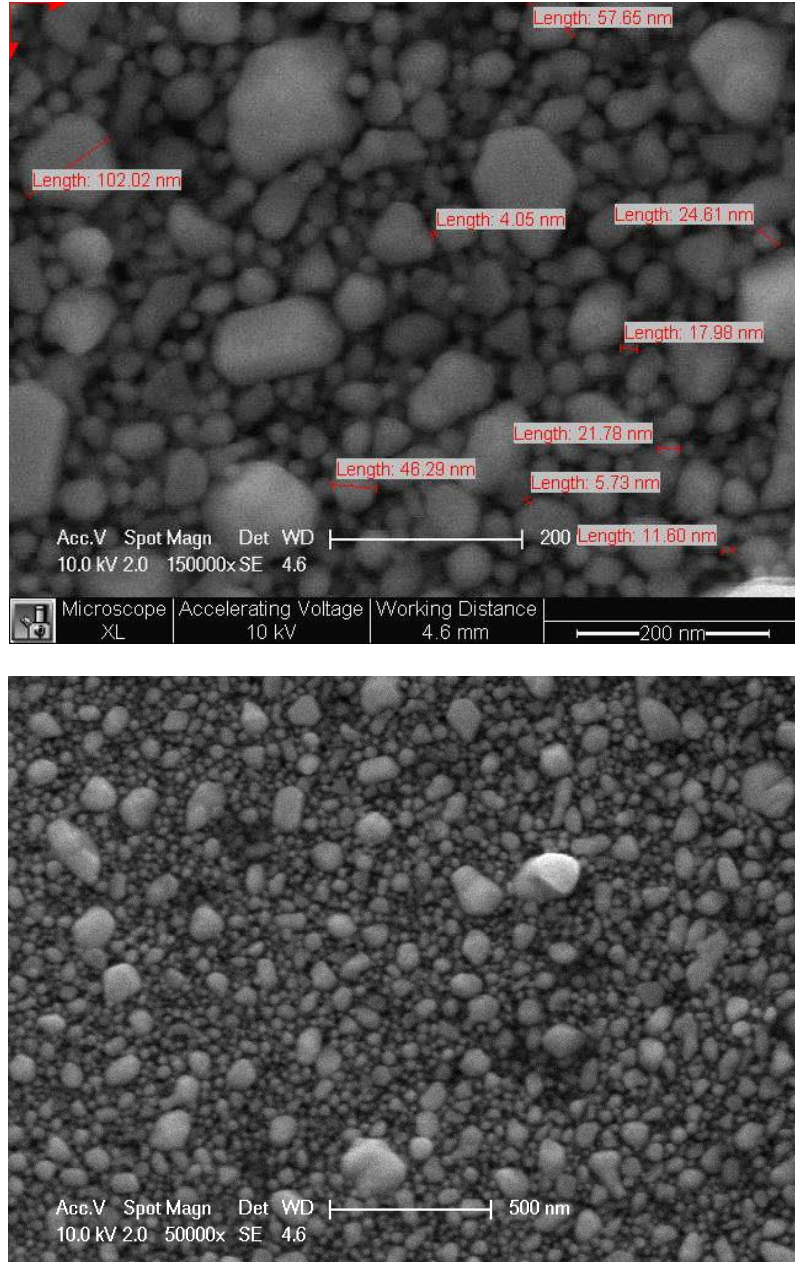
Şekil 4.34'de verilen %90 PEGDA kullanılan örneğin SEM görüntüsüne bakıldığında AuNP'ların boyutları 43,5 nm ve 50,43 nm çapında olduğu görülmektedir. Ancak boyutsal kararlılık yoktur ve 19,21 nm gibi daha küçük nanoparçacıklar mevcuttur. Şekil 4.19'da verilen %80 PEGDA kullanılan örnek ile karşılaştırıldığında, %80 PEGDA içeren örnekteki AuNP'ların bir birlerine daha benzer boyutta olduğu ve nanoparçacık çaplarının uniform bir dağılım gösterdiği görülmektedir. Buna ek olarak AuNP'lar arası mesafelerin dar olduğu ve nanoparçacıkların sıkı bir şekilde istiflendiklerini söylemek SEM görüntülerine bakarak söylemek mümkündür (Şekil 4.34).



Şekil 4.34 %90 PEGDA %10 PEGMEA kullanılarak elde edilen nanokompozit filminin SEM görüntüsü

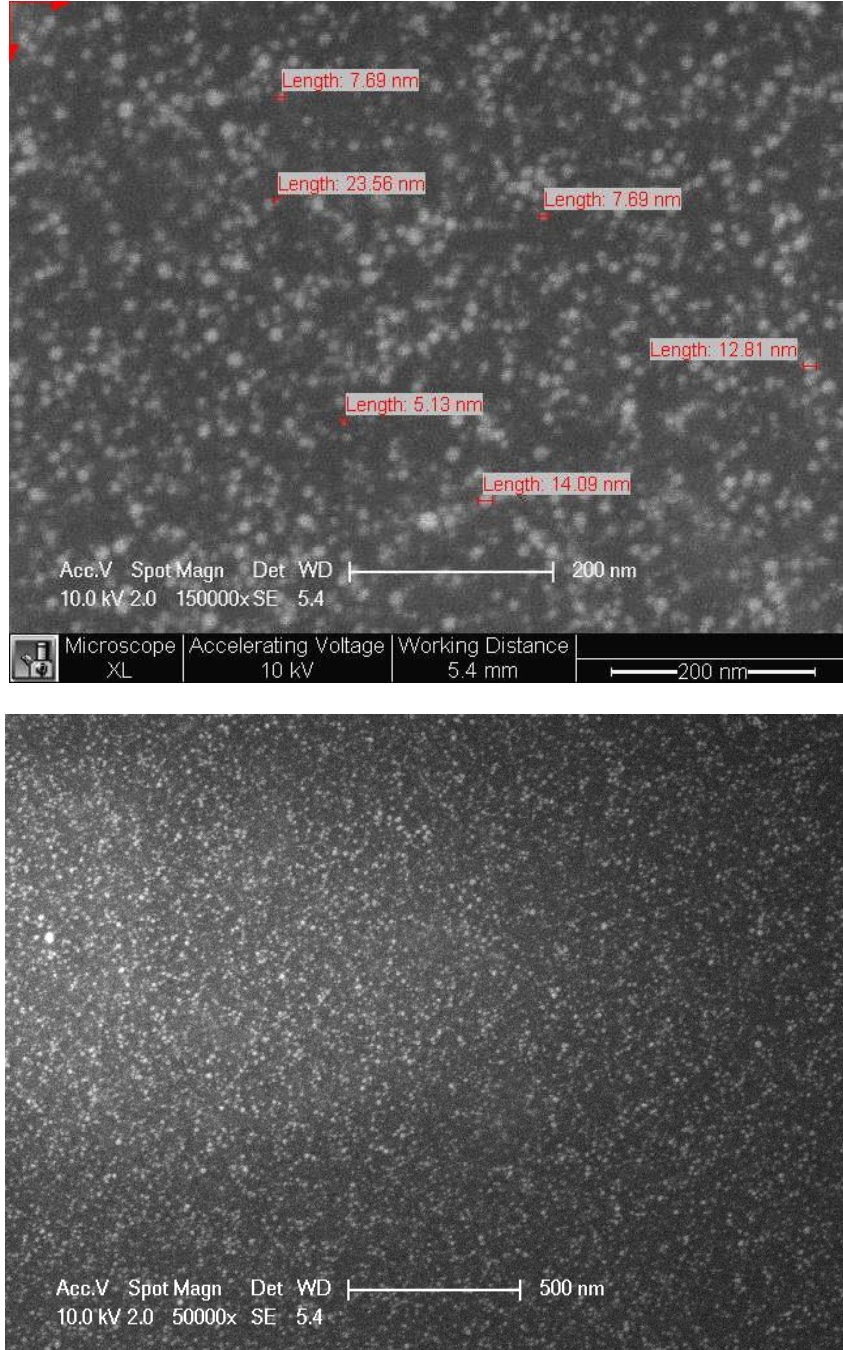
Şekil 4.35'te %100 PEGDA kullanılarak hazırlanan nanokompozit filmin SEM görüntüsü verilmiştir. AuNP'lar 102 nm çapında büyük parçacıkların yanında 20-30 nm çapında küçük nanoparçacıkların da mevcut olduğu görülmektedir. Bu durum, polimer

matriksin tamamen çapraz bağlı bir yapıya sahip olduğunda AuNP'lerin boyutlarının uniform olmadığını göstermektedir. Ancak parçacıklar arası mesafeler az ve parçacıklar sıkı istiflenmiştir. Ayrıca polimer matriks olarak %100 PEGDA içeren filmlerde nanokürelerin yanı sıra nanoüçgen gibi farklı şekillerin de mevcut olduğu görülmektedir (Şekil 4.35).



Şekil 4.35 %100 PEGDA kullanılarak elde edilen nanokompozit filminin SEM görüntüsü
Şekil 4.36'da %10 PEGDA kullanılarak hazırlanan nanokompozit filmin SEM görüntüsü verilmiştir ve AuNP'lerin 5,13 nm; 7,69 nm ve 12,81 nm gibi daha küçük boyutlarda bulunduğu görülmektedir. Bu durum, polimer matriksinin çapraz bağ oranının düşük

olduğu durumda AuNP'ların boyutları bakımından uniform bir şekilde dağılımda olduğunu göstermektedir. Ayrıca parçacıklar arası mesafelerde yer yer boşluklar olacak şekilde istiflenmişlerdir ve nanokürelerin AuNP şekli olarak baskın olduğu görülmüştür.



Şekil 4.36 %10 PEGDA %90 PEGMEA kullanılarak elde edilen nanokompozit filminin SEM görüntüsü

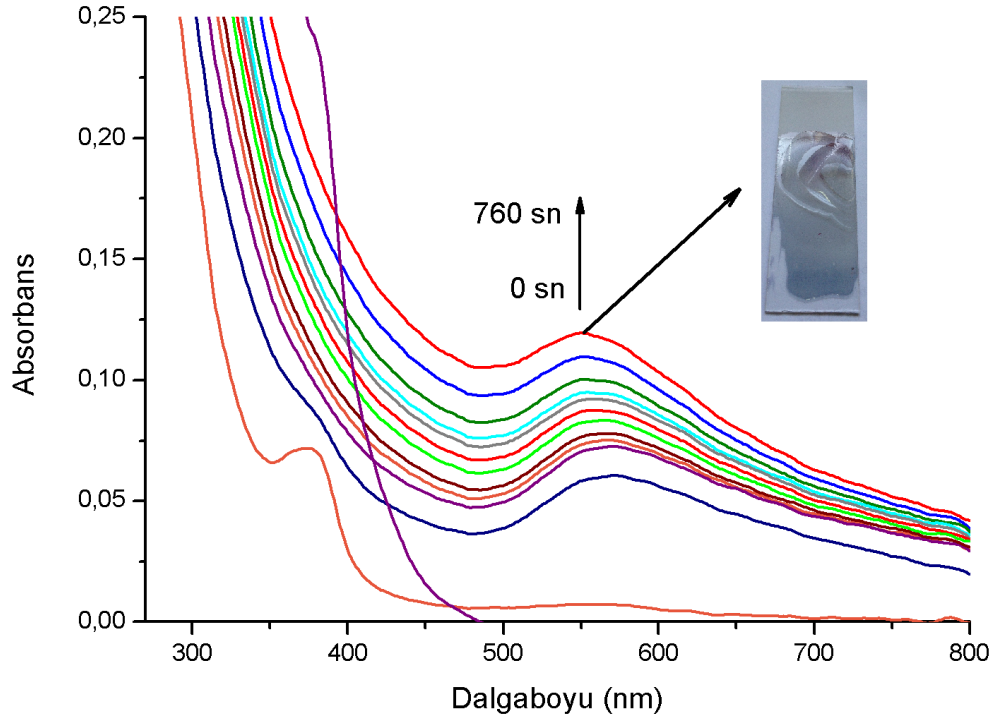
4.3.6 AuNP/Polimer Nanokompozit Filmlerin In-situ Olarak Üretilmesinde Akrilatların Etkisi

Bu bölümde; akrilat sistemi olarak üç fonksiyonlu bir akrilat olan TMPTA kullanılarak elde edilen nanokompozit filmler PEGMEA+PEGDA ile kıyaslanmıştır. Ayrıca Bölüm 4.1.1’de verilen prosedüre uygun bir şekilde Irgacure 651 varlığında hazırlanan %10 wt PEGDA $M_n=700$ ve %90 PEGMEA kullanılan nanokompozit filmler ile %10 PEGDA $M_n=2000$ ve %90 PEGMEA kullanılarak hazırlanan filmlerin SEM görüntüleri ve UV spektrumları incelendi.

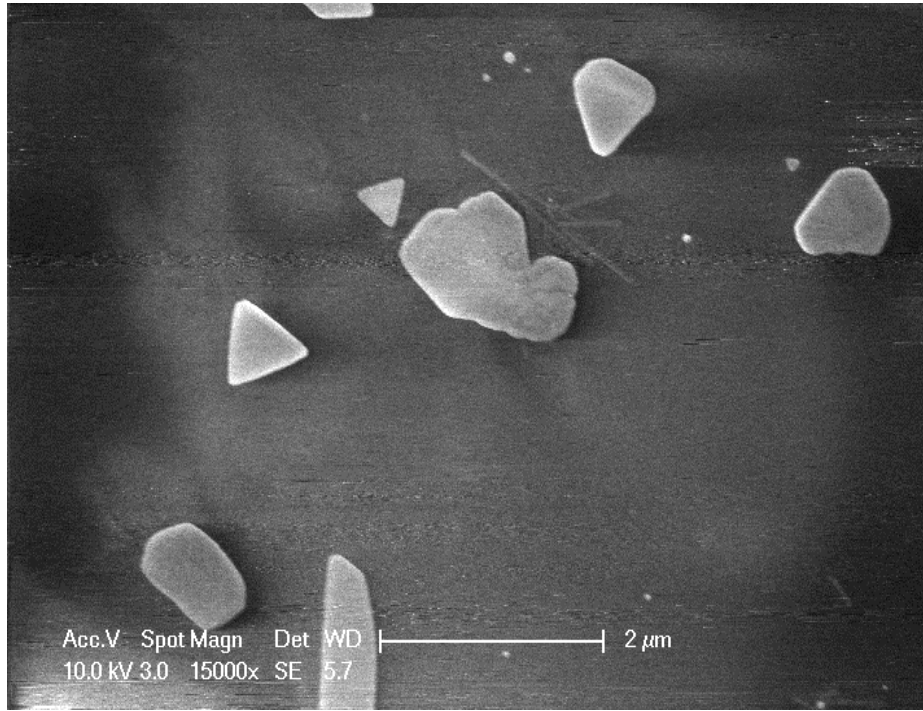
4.3.6.1 Elde Edilen AuNP/Polimer Nanokompozit Filmlerin Absorpsiyon Spektrumları ve SEM Görüntüleri

Şekil 4.37’de polimer matriks olarak TMPTA kullanılmış nanokompozit filmin UV spektrumu verilmiştir. UV spektrumunda geniş absorpsiyona sahip olduğu görülmektedir. Başlangıçta 570 nm’de maksimum absorpsiyona sahipken, 760 saniye sonunda absorpsiyon bandının 548 nm’ye kaydığı görülmektedir. PEG bazlı bir polimer kullanılmadığında da AuNP oluşumu gözlenmesine rağmen, yüzeye istiflenmediği gözlenmiştir. AuNP’ların absorpsiyon değeri TMPTA ile hazırlanan filmlerde 0,13 iken PEG’li filmlerde aynı fotobaşlatıcı ile 2’nin üzerine çıkmaktadır. Bu da polimer matriksi ile nanoparçacık oluşum oranı arasında kesin bir ilişkinin varlığını ortaya koymaktadır. Ayrıca 760 saniye sonunda oldukça kırılğan olan nanokompozit filmin rengi şeffaftan maviye doğru kaymıştır (Şekil 4.37).

TMPTA ile elde edilen polimer kompozit filmin SEM görüntüsüne bakıldığında altın parçacıkların mikrometre boyutunda olduğu görülmektedir (Şekil 4.38). Bu mikro boyutlu yapılar filmin üzerinde aralarında çok geniş boşluklar olacak şekilde sıralanmış üçgen, çubuk gibi farklı şekillere sahip parçacıklardır.

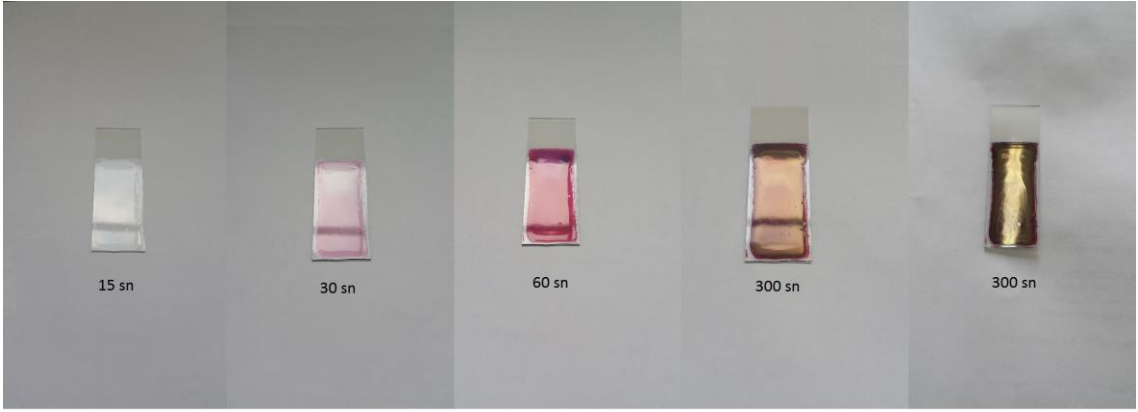


Şekil 4.37 Polimer matrisi olarak TMPTA ile üretilen AuNP/Polimer nanokompozit filminin zamana bağlı UV spektrumu

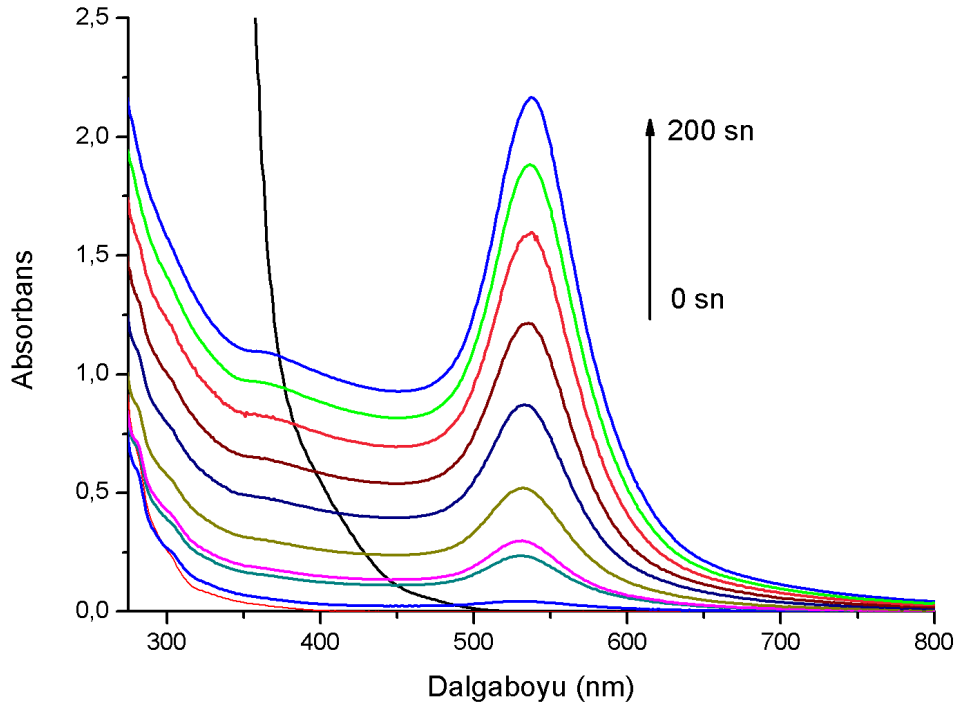


Şekil 4.38 TMPTA kullanılarak elde edilen nanokompozit filminin SEM görüntüsü

AuNP sentezinde PEG bazlı matrislerin pozitif etkisi olduğu ve yüksek molekül ağırlıklı PEG'lerin ekstrasdan olumlu etkileri olduğu bilinmektedir. Bu kapsamda Irg 651, HAuCl₄ ve %90 wt PEGMEA varlığında, %10 wt PEGDA M_n=2000 ve %10 wt PEGDA M_n=700 kullanılarak elde edilen nanokompozit filmlerin UV spektrumları incelenmiştir ve PEGDA M_n=2000 ile hazırlanan örneğin 538 nm'de dar bantlı bir absorpsiyonun varlığı saptanmıştır (Şekil 4.40). Bu durum AuNP'ların polimer matris içerisinde homojen bir şekilde dağılım gösterdiğini ispatlamaktadır.

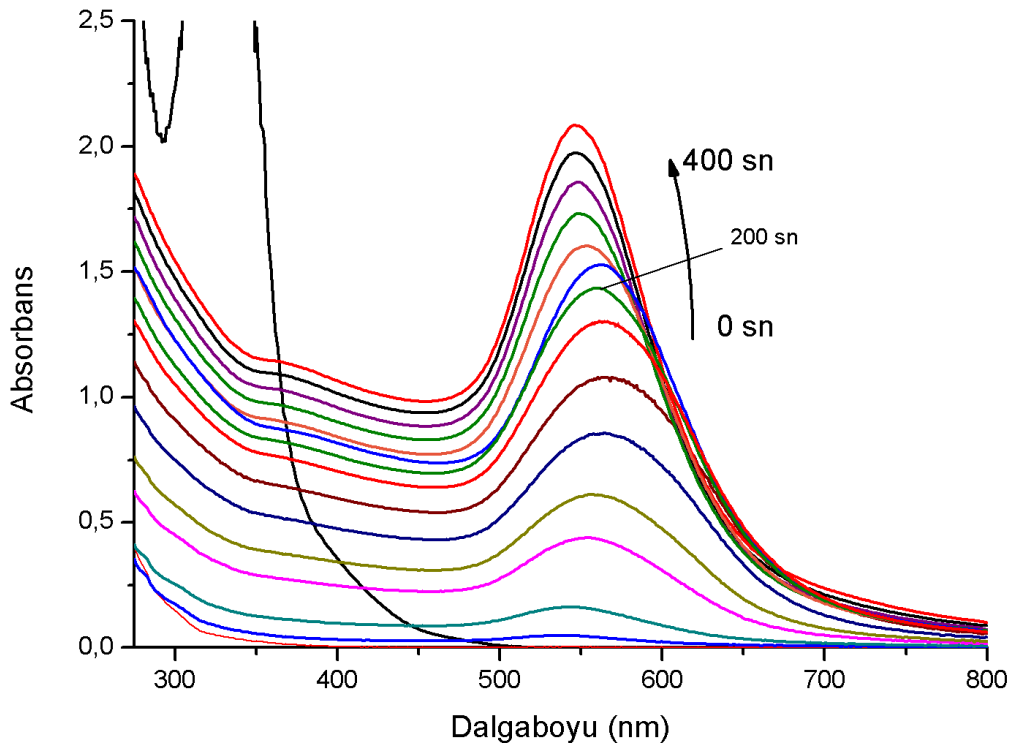


Şekil 4.39 Polimer matris olarak %10 wt PEGDA M_n=2000 ile üretilen AuNP/Polimer nanokompozit filminin zamana bağlı fotoğrafları (UV ışık altında)



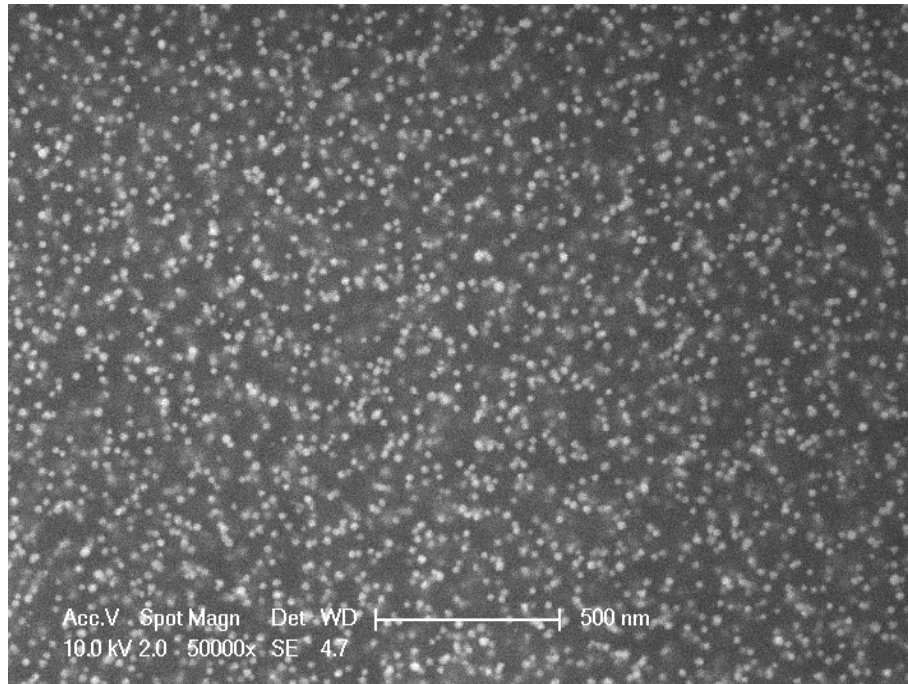
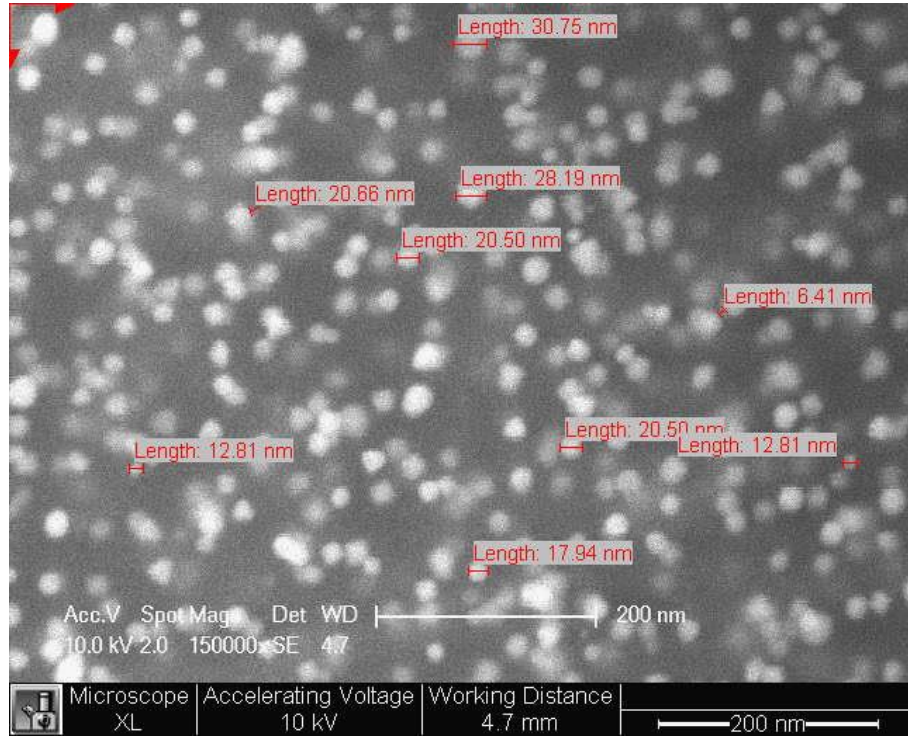
Şekil 4.40 Polimer matris olarak %10 wt PEGDA M_n=2000 ile üretilen AuNP/Polimer nanokompozit filminin zamana bağlı UV spektrumu

Film kalitesi ise çapraz bağ oranı düşük ve çaprazbağlayıcının molekül ağırlığı yüksek olduğundan oldukça iyi olarak gözlenmiştir. PEGDA $M_n=700$ kullanarak elde edilen nanokompozit filmin absorpsiyon spektrumu (Şekil 4.41) ile karşılaştırıldığında her iki örneğinde iyi bir şekilde disperse olmasına rağmen %10 PEGDA $M_n=2000$ kullanılarak elde edilen örneğin daha homojen bir şekilde dağılım gösterdiği görülmüştür.



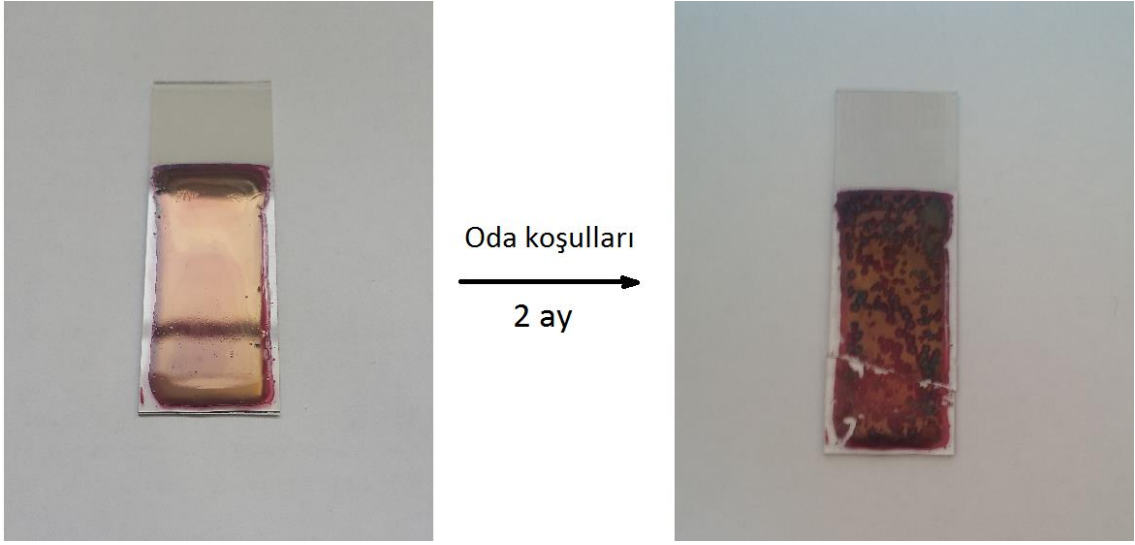
Şekil 4.41 Polimer matriks olarak %10 wt PEGDA $M_n=700$ ile üretilen AuNP/Polimer nanokompozit filmin zamana bağlı UV spektrumu

Şekil 4.42'de %10 wt PEGDA $M_n=2000$ kullanılarak elde edilen nanokompozit filmin SEM görüntüsü verilmiştir. AuNP'ların çapları 12,81 nm, 20,50 nm ve 28,10 nm değerlerindedir. SEM görüntüsünden de görüldüğü üzere AuNP'lar oldukça iyi bir şekilde dağılım göstermişlerdir. Baskın olarak nanoküre şeklinde olan nanoparçacıklar içerisinde keskin kenarlı nanoşekiller de mevcuttur.



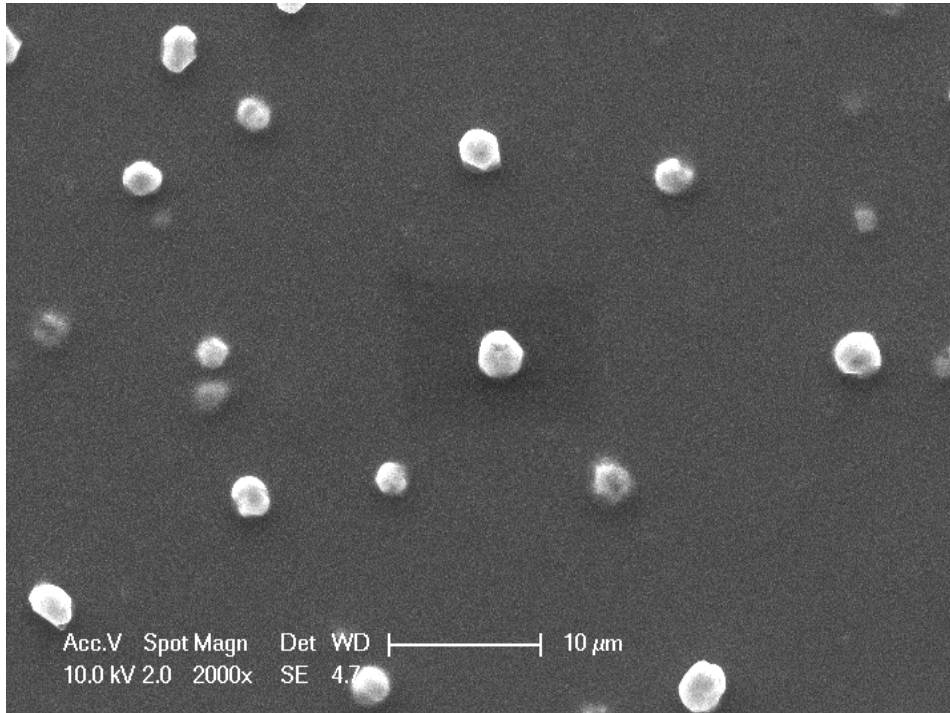
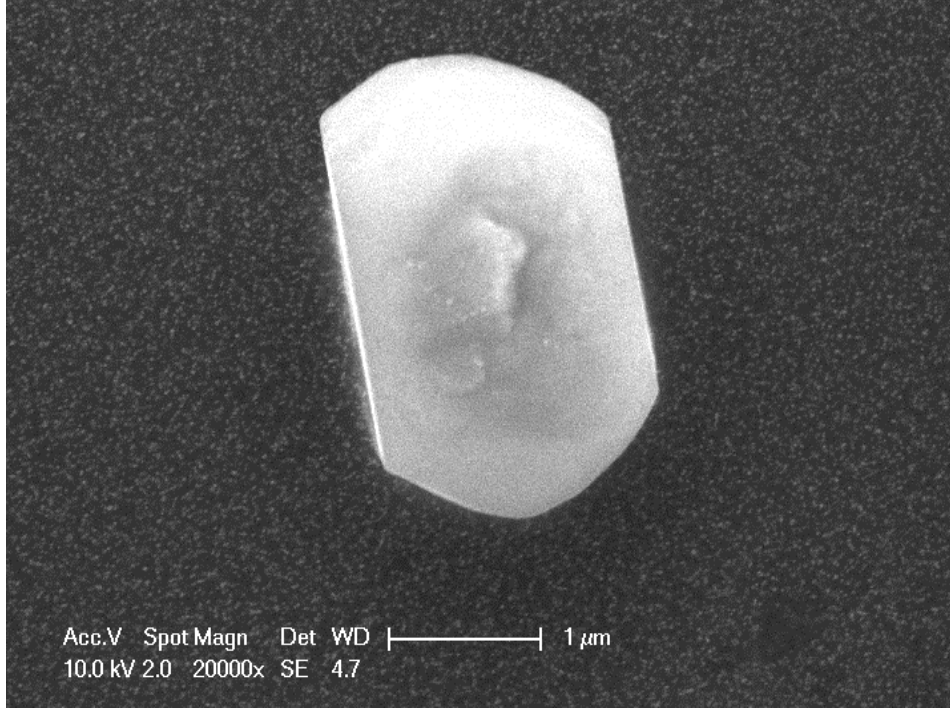
Şekil 4.42 Polimer matrisi olarak %10 wt PEGDA $M_n=2000$ ile üretilen AuNP/Polimer nanokompozit filmin SEM görüntüsü

AuNP oluşumunda molekül ağırlığı büyük olan PEGDA'nın %10 oranında kullanılması ile oldukça etkin sonuç vermiştir. Ancak yüksek molekül ağırlıklı PEGDA ile elde edilen çapraz bağlar daha uzun olduğundan AuNP'lerin stabilizasyonunda uzun vadede problem yaratmaktadır. Örnek hazırlandıktan 2 ay sonra pürüzsüz film yüzeyinin delikli bir film yüzeyine dönüştüğü görülmüştür. Bu durum oda koşullarında, AuNP'lerin çekirdek büyümesi sürecinin film yüzeyinin bazı bölgelerinde devam etmesinden kaynaklanmaktadır (Şekil 4.43).



Şekil 4.43 Polimer matrisi olarak %10 wt PEGDA $M_n=2000$ ile üretilen AuNP/Polimer nanokompozit filmin hazırlandıktan 2 ay sonraki görüntüsü

Şekil 4.44'de %10 wt PEGDA $M_n=2000$ ile üretilen AuNP/Polimer nanokompozit filmin hazırlandıktan 2 ay sonraki SEM görüntüleri verilmiştir. Özellikle oda koşulları ve atmosfer şartlarından etkilenen nanokompozit filmlerde, nanoparçacıklar büyüklük olarak başlangıçta 10 nm - 30 nm çap arasında iken 2 ay sonunda 1 mikrometreden büyük kontrolsüz şekle sahip altın parçacıklar oluştuğu gözlenmiştir. Oluşan bu mikro altın parçacıklar polimer matrisin üstünde direkt olarak atmosfer koşullarıyla temas ettiği noktada meydana gelmiştir. SEM görüntüsündeki parlaklık parçacıkların film yüzeyinin üst tabakasında olduğunu göstermektedir.



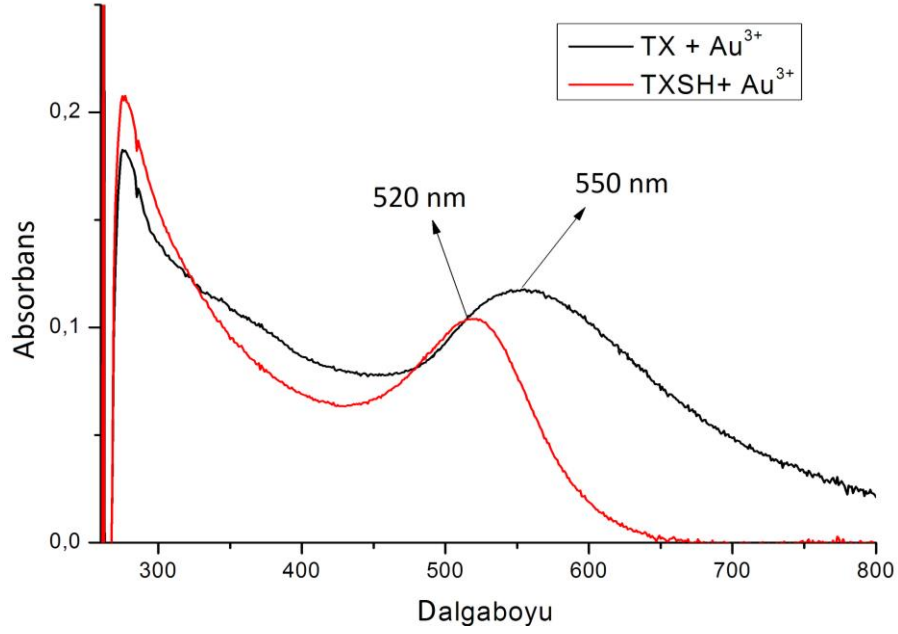
Şekil 4.44 Polimer matrisi olarak %10 wt PEGDA $M_n=2000$ ile üretilen AuNP/Polimer nanokompozit filmin yapıldıktan 2 ay sonraki SEM görüntüsü

TARTIŞMA VE SONUÇ

Elde edilen AuNP/Polimer nanokompozit filmlerin SEM görüntülerine bakıldığında Au nanoparçacıkların polimer matriks içinde gömülü vaziyette, yüzeye yakın bir konumda çok iyi disperse olduğu görüldü. I.Tip fotobaşlatıcılardan Irg 651, Irg 907, Irg 2959 ve II.Tip fotobaşlatıcılardan TX ve TX+Tiyofenol ile karşılaştırıldığında, Au nanoparçacık sentezinde kullanılan fotobaşlatıcılar arasında boyut, şekil ve dağılım açısından en etkin fotobaşlatıcının TX-SH olduğu görülmüştür. Bunun nedeni; H₂AuCl₄'ün TX-SH beraberinde indirgenmesini farklı metotlarla incelediğimizde, absorpsiyon spektrumu dikkate alındığında 600 nm üzerinde absorpsiyonun gözlenmemesine, nanoparçacık boyutu açısından sağlanan kararlılık ve filmde düzgün dağılımın TX-SH'un nanoparçacıkların stabilizasyonuna yapısındaki tiyol grubu nedeniyle katkı sağladığı görülmektedir.

Şekil 5.1'de verilen TX ve TX-SH'un Au nanoparçacık oluşumuna yönelik absorpsiyon spektrumu görülmektedir. TX-SH'un kullanıldığı formülasyonlardaki Au nanoparçacıkların daha küçük boyutta olduğu Au nanoparçacıkların dalga boyundan anlaşılmaktadır.

Au nanoparçacıkların TX-SH ile bağlanma mekanizmasını doğrulamak amacıyla DMF içindeki formülasyonların floresans emisyon spektrumları alındı (Bkz Şekil 4.7). TX-SH'un floresans emisyonunun Au nanoparçacıklar tarafından söndürüldüğü görüldü, bağlanmanın gerçekleştiği anlaşıldı.



Şekil 5.1 TX-SH ve TX ile DMF içinde sentezlenen Au nanoparçacıkların absorpsiyon spektrumları

Polimer matris (PEGMEA+PEGDA) içinde Au nanoparçacık eldesi değişen çapraz bağlayıcı oranıyla incelendiğinde polimer filmlerin orana bağlı olmaksızın renginin şeffaftan pembeye dönüştüğü görüldü. Au nanoparçacıkların altın film oluşturarak yüzeye deponit olması ancak belli oranlarda gerçekleşti. Formülasyonda %100 PEGDA kullanıldığında, çapraz bağ oranının yükselmesi nedeniyle film yüzeyinde büzüşmeler gözlemlendi. Nanoparçacık boyutlarının uniform olmadığı ve boyutlarının arttığı saptandı. Polimer filmde oluşan kırıkmayı açıklamak amacıyla aynı filmin düzgün ve kırık olan kısımlarında EDS analizleri yardımıyla Au nanoparçacık yüzdesinin yüksek olması nedeniyle filmde bozulmaların oluşturduğu görüldü.

İn-situ olarak farklı fotobaşlatıcılar varlığında Au nanoparçacık eldesi boyut kararlılığı ve iyi dispersiyonu sağlanarak sentezlendi ve altın film elde edildi. Farklı fotobaşlatıcıların fotoindirgeme mekanizmaları ve molekül yapısındaki fonksiyonel gruplardan kaynaklanan, AuNP'ların şekil, boyut ve kararlılığına olan etkisine göre kontrollü bir şekilde üretilen AuNP/Polimer nanokompozitler farklı fiziksel özellikler gösterdiğinden farklı mühendislik çalışmalarında kullanılabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Khalid, M., Pala, I., Wasio, N., Bandyopadhyay, K., (2009). "Functionalized surface as template for in situ generation of two-dimensional metal nanoparticle assembly", *Colloids Surf., A* 348 263–269.
- [2] Zhang, Q., Xu, J.-J., Liu, Y., Chen, H.-Y., (2008). "In-situ synthesis of poly(dimethylsiloxane)-gold nanoparticles composite films and its application in microfluidic systems", *Lab Chip* 8: 352-357.
- [3] Zhao, W., Sun, S.-X., Xu, J.-J., Chen, H.-Y., Cao, X.-J., Guan, X.-H., (2008), "Electrochemical identification of the property of peripheral nerve fiber based on a biocompatible polymer film via in situ incorporating gold nanoparticles", *Anal. Chem.* 80: 3769-3776.
- [4] He, H., Cai, W., Lin, Y., Chen, B., (2010). "Surface decoration of ZnO nanorod arrays by electrophoresis in the Au colloidal solution prepared by laser ablation in water", *Langmuir* 26: 8925-8932.
- [5] Kisailus, D., Najarian, M., Weaver, J.C., Morse, D.E., (2005). "Functionalized gold nanoparticles mimic catalytic activity of a polysiloxane-synthesizing enzyme", *Adv. Mater.* 17: 1234-1239.
- [6] Grabar, K.C., Freeman, R.G., Hommer, M.B., Natan, M.J., (1995). "Preparation and characterization of Au colloid monolayers", *Anal. Chem.* 67: 735-743.
- [7] Sreeprasad, T.S., Pradeep, T., (2011). "Reversible assembly and disassembly of gold nanorods induced by EDTA and its application in SERS tuning", *Langmuir* 27: 3381-3390.
- [8] Henry, A.C., McCarley, R.L., (2001). "Selective deposition of metals on plastics used in the construction of microanalytical devices: photo-directed formation of metal features on PMMA", *J. Phys. Chem. B*, 105: 8755–8761.
- [9] Guo, B., Zhao, S., Han, G., Zhang, L. (2008). "Continuous thin gold films electroless deposited on fibrous mats of polyacrylonitrile and their electrocatalytic activity towards the oxidation of methanol", *Electrochim. Acta*, 53: 5174–5179.

- [10] Kreitz, S., Penache, C., Thomas, M., Klages, C.P., (2005). "Patterned DBD treatment for area-selective metallization of polymers-plasma printing", *Surf. Coat. Technol.*, 200: 676–679.
- [11] Qiu, J., Guo, M., Feng, Y., Wang, X., (2011). "Electrochemical deposition of branched hierarchical ZnO nanowire arrays and its photoelectrochemical properties", *Electrochim. Acta*, 56: 5776–5782.
- [12] Ng, J.H.G., Desmulliez, M.P.Y., Prior, K.A., Hand, D.P., (2008). "Ultra-violet direct patterning of metal on polyimide", *Micro Nano Lett.* 3: 82–89.
- [13] Huo, S.-J., Xue, X.-K., Li, Q.-X., Xu, S.-F., Cai, W.-B., (2006). "Seeded-growth approach to fabrication of silver nanoparticle films on silicon for electrochemical ATR surface-enhanced IR absorption spectroscopy", *J. Phys. Chem. B* 110: 25721–25728.
- [14] Gillian, W., Ivan, P.P., (2008). "The incorporation of noble metal nanoparticles into host matrix thin films: synthesis, characterisation and applications", *J. Mater. Chem.*, 14: 574-590.
- [15] Korotcenkov, G., Tolstoy, V., Schwank, J., (2006). "Successive ionic layer deposition (SILD) as a new sensor technology: synthesis and modification of metal oxides", *Meas. Sci. Technol.*, 17: 1861–1869.
- [16] Li, W.-C., Park, S.-E., Kim, J., Lee, S.-W., (2009). "Self-assembled two-dimensional array of gold nanoparticles with different size for the sensing application", *Jpn. J. Appl. Phys.* 48: 06FF14.
- [17] Huo, S.-J., Xue, X.-K., Li, Q.-X., Xu, S.-F., Cai, W.-B., (2006), "Seeded-growth approach to fabrication of silver nanoparticle films on silicon for electrochemical ATR surface-enhanced IR absorption spectroscopy", *J. Phys. Chem. B* 110: 25721-25728.
- [18] Turkevich, J., Stevenson, P.C., Hillier, J., (1953). "The formation of colloidal gold", *J. Phys. Chem.* 57: 670-673.
- [19] Discipio, R.G., (1996). "Preparation of colloidal gold particles of various sizes using sodium borohydride and sodium cyanoborohydride", *Anal. Biochem.* 236: 168-170.
- [20] Daniel, M.-C., Astruc, D., (2004). "Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis and nanotechnology", *Chem. Rev.* 104: 293-346.
- [21] Liu, Y., Cheng, S.Z.D., Wen, X., Hu, J., (2002). "Preparing and stabilizing colloidal nanoparticles with a helical synthetic polymer", *Langmuir* 18: 10500-10502.
- [22] Yağcı, Y., Sangermano, M., Rizza, G., (2008). "In situ synthesis of gold-cross-linked poly(ethylene glycol) nanocomposites by photoinduced electron transfer and free radical polymerization processes", *Chem. Commun.*, 2771–2773.

- [23] Cook, D., (1991), "Kinetics and Properties of Photopolymerized Dimethacrylate Oligomer", *Journal of Applied Polymer Science*, 42: 2209-2222.
- [24] Ledwith, A., Purbrick, M.D., (1973). "Polymer", 14: 521-522.
- [25] Ledwith, A., Purbrick, M.D., Bosley J.A., (1978). "J. Oil Colour Chem. Assoc.", 61:95-104.
- [26] Davidson, R.S., (1983). "Adv. Phys. Org. Chem.", 19: 1-130.
- [27] Tung, C.H., Wu, L.Z., Zhang, L. P., Li, H. R., Yi, X. Y., Ming, K. S., Yuan, Z. Y., Guan, J. Q., Wang, H. W., Ying Y. M., Xu, X. H., (2000). "Microreactorcontrolled selectivity in organic photochemical reactions", *Pure Appl. Chem.* 72: 2289-2298.
- [28] Lee, S. S., Rideau A. M., McGown, L. B., (1996), "Toward building a better microreactor: Increasing microenvironmental diversity in AOT reversed micelles using a bile salt cosurfactant", *J. Phys. Chem.* 100: 5880-5887.
- [29] Clennan, E. L., Zhou W. H., Chan, J., (2002). "Mechanistic organic chemistry in a microreactor. Zeolite-controlled photooxidations of organic sulfides", *J. Org. Chem.* 67: 9368-9378.
- [30] Tung, C. H., Wu, L. Z., Zhang, L. P., Chen, B., (2003). "Supramolecular systems as microcreators: Control of product selectivity in organic phototransformation", *Acc. Chem. Res.* 36: 39-47.
- [31] Sun, H. B., Kawata, S., (2004). "Two-photon photopolymerization and 3D lithographic microfabrication", *Advances in Polymer Science*, 170: 169-273.
- [32] Schenabel W., (2007). "Polymers and light: Fundamentals and technical application", Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA.
- [33] Drobny, J.G., (2003), "Radiation Technology for Polymers", CRC Press LLC.
- [34] Davidson, R.S., (1999), "Exploring the Science, Technology and Applications of UV and E.B. Curing", SITA Technology Ltd., London.
- [35] Arsu, N., (2002). "Use of 2-(N-methyl-N-phenylamino)-1-phenylethanol as Synergist in UV-Curing Applications", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 153: 129-133.
- [37] Turro, N. J., Ramamurthy, V., Scaiano, J. C., (2009). "Principles of molecular photochemistry: An introduction", University Science Books, Sausalito, California.
- [38] Rabek, J. F., (1996). "Photodegradation of polymers", Springer, Berlin and New York.
- [39] Dietliker K., (1991). "Chemistry and technology of UV and EB formulation for coating, inks and paints, Vol III photoinitiator for free radical and cationic polymerization", Ed. P.T. Oldring, SITA.
- [40] "Radiation". *Encyclopedia Britannica Online*. Retrieved (2009).

- [41] "Photochemical equivalence law". Encyclopedia Britannica Online. Retrieved 2009.
- [42] Guillet, J., (1985). "Polymer photophysics and photochemistry", Cambridge University Press, Cambridge.
- [43] Cowan, D. O., Drisko, R. L., (1976). "Elements of organic photochemistry", Plenum Press. New York and London.
- [44] Odian, G., (1981). "Principles of polymerization", Wiley- Interscience Press.
- [45] Pappas, S. P., (1987). "UV curing science and technology, Vol I, technology marketing corporation", Standford, C.A.
- [46] Kemp, W., (1987). "Organic spectroscopy", Second Edition, Mac Millan.
- [47] Braun, D., Kuchler, U., Pietsch, G., (1991)., J. Phys. D: Appl. Phys: 24, 564-72.
- [48] Turro, N. J., (1991). "Modern molecular photochemistry", University Science Books, Sausalito.
- [49] Klan, P., Wirz, J., (2009). "Photochemistry of organic compounds: From concept to practice", A John Wiley and Sons Ltd.
- [50] Mishra, M.K., Yağcı, Y., (1988). "Handbook of Radical Vinyl Polimerization", 7.Kısım, New York.
- [51] Çokbağlan, L., Arsu, N., Yağcı, Y., Jockush, S., Turro, J.N., (2003). "2-Mercaptothioxa-nthone as a Novel Photoinitiator for Free Radical Polymerization", *Macromolecules*, 36: 8.
- [52] Dabbousi, B.O., Rodriguez-Viejo, J., Mikulec, F.V., Heine, J.R., Mattoussi, H., Ober, R., Jensen, K.F., Bawendi, M.G., (1997). "(CdSe) ZnS Core-Shell Quantum Dots: Synthesis and Characterization of a Size Series of Highly Luminescent Nanocrystallites", *J. Phys. Chem.*, 101 (46): 9463-9475.
- [53] El-Sayed, M.A., (2001). "Some interesting properties of metals confined in time and nanometer space of different shapes", *Acc. Chem. Res.* 34 (4): 257-264.
- [54] Rosi, N. L., ve Mirkin, C. A., (2005). "Nanostructures in Biodiagnostics", *Chem. Rev.*, 105 (4): 1547-1562.
- [55] Kostoff, R.N., Koytcheff, R.G., ve Lau, C.G.Y., "Structure of the nanoscience and nanotechnology applications literature", *The Journal of Technology Transfer*, 1-13.
- [56] Andrievskii, R.A. (2003). "Directions in Current Nanoparticle Research", *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 42 (11): 624-629.
- [57] Perttula, J., (2001). "Reproduced wootz Damascus steel", *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 30 (2): 65-68.
- [58] Ahmadi, T.S., Wang, Z.L., Green, T.C., Henglein, A., ve El-Sayed, M.A., (1996). "Shape-Controlled Synthesis of Colloidal Platinum Nanoparticles", *Science*, 272 (5270): 1924-1925.

- [59] Harriman, A., Millward, G.R., Neta, P., Richoux, M.C., ve Thomas, J.M., (1988). "Interfacial electron-transfer reactions between platinum colloids and reducing radicals in aqueous solution", *The Journal of Physical Chemistry*, 92 (5): 1286-1290.
- [60] Turkevich, J., Stevenson, P.C., ve Hillier, J., (1953). "The Formation of Colloidal Gold", *Journal of Physical Chemistry*, 57 (7): 670-673.
- [61] Narayanan, R., ve El-Sayed, M.A, (2005). "Catalysis with Transition Metal Nanoparticles in Colloidal Solution: Nanoparticle Shape Dependence and Stability", *J. Phys. Chem. B*, 109 (26): 12663-12676.
- [62] Kurniawan, F., (2008). "New Analytical Applications of Gold Nanoparticles", University of Regensburg, Germany.
- [63] Turkevich, J., Garton, G., ve Stevenson, P.C., (1964). "The color of colloidal gold", *J. Colloid Sci.*, 9 (Supplement 1): 26-35.
- [64] Turkevich, J., Stevenson, P.C., ve Hillier, J., (1951). "A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold", *Discuss. Faraday Soc.*, 11: 55- 75.
- [65] Turkevich, J., (1985). Colloidal Gold. Part I. *Gold Bull.*, 18 (3): 86-91.
- [66] Brust, M., Bethell, D., Kiely, C.J., ve Schiffrin, D.J., (1998). "Self-Assembled Gold Nanoparticle Thin Film with Nonmetallic Optical and Electronic Properties", *Langmuir*, 14 (19): 5425-5429.
- [67] Brust, M., Walker, M., Bethell, D., Schiffrin, D., ve Whyman, R., (1994). "Synthesis of Thiol-derivatised Gold Nanoparticles in a Two-phase Liquid-Liquid System", *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 801-802.
- [68] Brust, M., Schiffrin, D.J., Bethell, D., ve Kiely, C.J., (1995). "Novel gold-dithiol nanonetworks with non-metallic electronic properties", *Adv. Mater.*, 7 (9): 795- 797.
- [69] Brust, M., Fink, J., Bethell, D., Schiffrin, D. J., ve Kiely, C., (1995). "Synthesis and reactions of functionalised gold nanoparticles", *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1655-1656.
- [70] Yee, C. K., Jordan, R., Ulman, A., White, H., King, A., Rafailovich, M., ve Sokolov, J., (1999). "Novel One-Phase Synthesis of Thiol-Functionalized Gold, Palladium, and Iridium Nanoparticles Using Superhydride", *Langmuir*, 15 (10): 3486-3491.
- [71] Chen, S., Templeton, A.C., Murray, R.W., (2000). "Monolayer-Protected Cluster Growth Dynamics", *Langmuir*, 16 (7): 3543-3548.
- [72] Frenkel, A. I., Nemzer, S., Pister, I., Soussan, L., Harris, T., Sun, Y., Rafailovich, M.H., (2005). "Size-controlled synthesis and characterization of thiol-stabilized gold nanoparticles", *J. Chem. Phys.*, 123 (18): 18470/1-6.
- [73] Hussain, I., Graham, S., Wang, Z., Tan, B., Sherrington, D.C., Rannard, S.P., Cooper, A. I., (2005). "Brust, M., Size-Controlled Synthesis of Near-

- Monodisperse Gold Nanoparticles in the 1-4 nm Range Using Polymeric Stabilizers", *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (47): 16398-16399.
- [74] Jana, N. R., Gearheart, L., ve Murphy, C.J., (2001). "Wet Chemical Synthesis of Silver Nanorods and Nanowires of Controllable Aspect Ratio", *Chem. Commun.*, 617-618.
- [75] Eustis, S., (2006). "Gold And Silver Nanoparticles: Characterization of Their Interesting Optical Properties and The Mechanism of Their Photochemical Formation", Georgia Institute of Technology.
- [76] Bonet, F., Delmas, V., Grugeon, S., Urbina, R.H., Silvert, P.Y., ve TekaiaElhsissen, K., (1999). "Synthesis of monodisperse Au, Pt, Pd, Ru and Ir nanoparticles in ethylene glycol", *Nanostruct. Mater.*, 11 (8): 1277-1284.
- [77] Fievet, F., Lagier, J.P., Blin, B., Beaudoin, B., ve Figlarz, M., (1989). "Homogeneous and Heterogeneous Nucleations in the Polyol Process for the Preparation of Micron and Sub-Micron Size Metal Particles", *Solid State Ionics*, 32-3: 198-205.
- [78] Caruso, R.A., Ashokkumar, M., ve Grieser, F., (2002). "Sonochemical Formation of Gold Sols", *Langmuir*, 18 (21): 7831-7836.
- [79] Huang, S., Ma, H., Zhang, X., Yong, F., Feng, X., Pan, W., Wang, X., Wang, Y., ve Chen, S., (2005). "Electrochemical Synthesis of Gold Nanocrystals and Their 1D and 2D Organization", *J. Phys. Chem. B*, 109 (42): 19823-19830.
- [80] McLeod, M.C., McHenry, R.S., Beckman, E.J., ve Roberts, C.B., (2003). "Synthesis and Stabilization of Silver Metallic Nanoparticles and Premetallic Intermediates in Perfluoropolyether/CO₂ Reverse Micelle Systems", *J. Phys. Chem. B*, 107 (12): 2693-2700.
- [81] Esumi, K., Suzuki, A., Aihara, N., Usui, K., ve Torigoe, K., (1998). "Preparation of Gold Colloids with UV Irradiation Using Dendrimers as Stabilizer", *Langmuir*, 14: 3157-3159.
- [82] Zhao, C. J., Qu, S. L., Qiu, J. R., ve Zhu, C.S., (2003). "Photoinduced formation of colloidal Au by a near-infrared femtosecond laser", *J. Mater. Res.*, 18 (7): 1710-1714.
- [83] Qu, S., Zhao, C., Jiang, X., Fang, G., Gao, Y., Zeng, H., Song, Y., Qiu, J., Zhu, C., ve Hirao, K., (2003). "Optical nonlinearities of space selectively precipitated Au nanoparticles inside glasses", *Chem. Phys. Lett.*, 368 (3-4): 352-358.
- [84] Zhou, Y., Wang, C. Y., Zhu, Y.R., ve Chen, Z.Y., (1999). "A Novel Ultraviolet Irradiation Technique for Shape-Controlled Synthesis of Gold Nanoparticles at Room Temperature", *Chem. Mater.*, 11: 2310-2312.
- [85] Hada, H., Yonezawa, Y., Yoshida, ve A., Kurakake, A., (1976). "Photoreduction of silver ion in aqueous and alcoholic solutions", *J. Phys. Chem.*, 80 (25): 2728-2731.
- [86] Thompson, L.F., Willson, C.G., (1994). "Bowden. Introduction to Microlithography", American Chemical Society, Washington, DC.

- [87] Small, R.D., ve Scaiano J.C., (1977). *J. Phys. Chem.* 81: 828.
- [88] Scaiano J.C., (1981). *J. Phys. Chem.* 85: 2851.
- [89] Scaiano J.C., (1973). *J. Photochem.* 2: 81 (74).
- [90] Shaw, C. F., (1999). *Chem. Rev.*, 99: 2589.
- [91] LeBlanc, D. J., Smith, R. W., Wang, Z., Howard-Lock, H. E., Lock, C. J. L. (1997). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3263.
- [92] Negishi, Y., Nobusada, K., Tsukuda. T. (2005). "Glutathione-Protected Gold Clusters Revisited: Bridging the Gap between Gold(I)-Thiolate Complexes and Thiolate-Protected Gold Nanocrystals", *J. Am. Chem. Soc.*, 127: 5261-5270.
- [93] Poirier, G.E., (1997). *Chem. Rev.*, 97: 1117.
- [94] Stettner, J., (2010). "Self assembled monolayer formation of alkanethiols on gold: Growth from Solution Versus Physical Vapor Deposition", Graz University of Technology.
- [95] Carl S. Weisbecker, Margaret V. Merritti and George M. Whiteside, (1995). "Molecular Self-Assembly of Aliphatic Thiols on Gold Colloids", 12: 3763-3772.
- [96] Abdelhalim, M.A.K., Mady, M., ve Ghannam, M.M., (2012). "Physical Properties of Different Gold Nanoparticles: Ultraviolet-Visible and Fluorescence Measurements", *J. Nanomedicine & Nanotechnology*, 3.
- [97] Zheng, J., Zhang, C., Dickson, R. M., (2004). "Highly Fluorescent, Water-Soluble, Size- Tunable Gold Quantum Dots", *Phys. Rev. Lett.*, 93 (7): 077402.
- [98] Eustis, S., El-Sayed, M. A., (2005). "The Aspect Ratio Dependence of the Enhanced Fluorescence Intensity of Gold Nanorods: Experimental and Simulation Study", *J. Phys. Chem. B*, 109 (34): 16350-16356.
- [99] Hyett, G., Green, M. A., Parkin, I. P., (2007). *J. Am. Chem. Soc.*, 129: 15541–15548.
- [100] Amendola, V., Polizzi, S., Meneghetti, M. (2007). *J. Phys. Chem. B*, 110: 7232–7237.
- [101] Gurin, V. V., Alexeenko, A. A., Prakapenka, V. B., Kovalenko, D. L., Yumashev, K. V., Prokoshin, P. V., (2002). *Mater. Sci.*, 20: 2.
- [102] Houg, B., Huang, C.H., (2006). *Surf. Coat. Technol.*, 201: 3188–3192.
- [103] Huang W. ve Shi J., (2004). *Superficies y Vacio*, 17(1): 13–16.
- [104] Ko, H.Y.Y., Mizuhata, M., Kajinami, A., Deki, S., (2005). *Thin Solids Films*, 491: 86–90.
- [105] Silva, M.F.V. ve Nicholls, J.R., (2001). *Surf. Coat. Technol.*, 142–144: 934–938.
- [106] György, E., Sauthier, G., Figueras, A., Giannoudakos, A., Kompitsas, M., Mihailescu, I.N., (2006). *J. Appl. Phys.*, 100: 114302.
- [107] Liao, H., Wen, W., Wong, G.K.L., (2006). *J. Opt. Soc. Am. B*, 23(12), 2518–2521.

- [108] Kao, T.H., Song, J.M., Chen, I.G., Wu, H.H., Dong, T.Y., (2006). *Nanotechnology*, 17: 1416–1420.
- [109] Dabbousi, B.O., Rodriguez-Viegjo, J., Mikulec, F.V., Heine, J.R., Mattoussi, H., Ober, R., Jensen, K.F., Bawendi, M.G., (1997). *J. Phys. Chem. B*, 101: 9463–9475.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Tolga Çeper
Doğum tarihi : 25.07.1988
Doğum yeri : İzmit
Yabancı Dil : İngilizce
E-posta : tolgaceper@gmail.com

ÖĞRENİM BİLGİLERİ

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2015
Lisans	Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2013
Lise	Fen	Merkez Bankası Derince Anadolu	2006

İŞ TECRÜBELERİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2014	Chiba University	Araştırmacı
2011	Koroza Ambalaj San. ve Tic. A.Ş.	Stajyer
2012-2011	Balmumcu Kimya San. Tic. A.Ş.	Part-time çalışan
2010-2009	AkSedef Plastik Ambalaj San.	Part-time çalışan