

**Çevresel Etkilere Duyarlı Blok Kopolimerlerin
Yapılarının SAXS Yöntemi ile İncelenmesi**

**Structural Investigation of Stimuli-Responsive
Block Copolymers by Using SAXS Method**

Yusuf ÖZCAN

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı için Öngördüğü

DOKTORA TEZİ

olarak hazırlanmıştır.

2008

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

Bu çalışma jürimiz tarafından FİZİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI'ında
DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan (Danışman) :.....

Prof. Dr. Semra İDE

Üye :.....

Prof. Dr. Engin KENDİ

Üye :.....

Prof. Dr. Süheyla ÖZBEY

Üye :.....

Prof. Dr. Mehmet TOMBAKOĞLU

Üye :.....

Prof. Dr. Vural BÜTÜN

ONAY

Bu tez .../.../ 2008 tarihinde Enstitü Yönetim Kurulunca belirlenen
yukarıdaki jüri üyeleri tarafından tarihinde kabul edilmiştir.

... /... /2008

Prof. Dr. Erdem YAZGAN

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Sevgili Aileme,

ÇEVRESEL ETKİLERE DUYARLI BLOK KOPOLİMERLERİN YAPILARININ SAXS YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ

Yusuf ÖZCAN

ÖZ

Bu tez kapsamında, deterjanlardan ilaç taşıyıcı sistemlere kadar pek çok alanda uygulamaları olan, [2-(diethylamino) etil metakrilat]-*b*-[2-(dimethylamino) etil metakrilat] (DEA_n-*b*-DMA_m) çevresel etkilere duyarlı diblok kopolimerler üzerine çalışılmıştır. Bu kopolimerler genelde sulu çözeltilerinde misel yapılar oluşturmaktadırlar. Bu nano oluşumlar polimer konsantrasyonu, sıcaklık ve çözelti pH değerlerinden etkilenmektedirler. Bu nedenle bu tür örneklerin nano boyutta karakterizasyonlarının yapılmasının yanında, bu üç önemli parametrenin de oluşumlar üzerine etkisi, miselleşmenin kontrol altına alınması açısından oldukça önemlidir. Tez çalışmasında, bahsi geçen diblok kopolimerlerin sulu çözeltilerde oluşturdukları nano yapılar ile farklı fiziksel koşullar altında ortaya çıkan yapısal değişimler, SAXS (Küçük Açık X-Işını Saçılması) ve DLS (Dinamik Işık Saçılması) yöntemleri kullanılarak incelenmiştir.

Yapılan DLS/SLS çalışmalarına göre, DEA_n-*b*-DMA_m diblok kopolimerlerin ($n/m=1/2$) oluşturduğu misel yapılar, 23°C ve pH=7,7'de oldukça kararlıdır. Bu kararlılık oluşan misel büyüklüklerinin birbirine çok yakın (dar dağılımlı) olması ile kanıtlanmıştır. Ayrıca, T=22,0-25,5°C, pH=7,6-8,0 ve $n/m=0,25-0,73$ aralıklarındaki değerlere sahip örnekler için yapılan SAXS ölçümleri ile birim hacimde oluşan misel sayıları, misel boyutları, kabuk kalınlıkları, çekirdek yarıçapları v.b. gibi yapısal bilgiler de elde edilmiştir. Böylece örneklerin nano boyutta karakterizasyonları sistematik bir biçimde çalışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: DEA, DMA, SAXS, DLS, nano yapılar, diblok kopolimer, misel, çekirdek-kabuk.

Danışman: Prof. Dr. Semra İDE, Hacettepe Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Bölümü.

STRUCTURAL INVESTIGATION OF STIMULI-RESPONSIVE BLOCK COPOLYMERS BY USING SAXS METHOD

Yusuf ÖZCAN

ABSTRACT

In the content of the thesis, stimuli-responsive [2-(diethylamino) ethyl methacrylate]-*b*-[2-(dimethylamino) ethyl methacrylate] (DEA_n-*b*-DMA_m) diblock copolymers have been studied. Such diblock copolymers have applications in lots of area which is from detergents to drug delivery systems. These copolymers usually form core-shell micelles in their aqueous solutions. These nano aggregations (micellar) form are affected by sample concentration, temperature and solution pH. On this account, beside the characterization of these nano self organization, the effect of these three important parameters on the micelles is also very important to take misellization under control. Micelle formations of DEA_n-*b*-DMA_m diblock copolymer in aqueous solution and their structural changes depending on different physical conditions were investigated by using SAXS (Small Angle X-Ray Scattering) and DLS (Dynamic Light Scattering) methods.

According to the DLS/SLS studies, the micelle structures of DEA_n-*b*-DMA_m diblock copolymers with the comonomer ratio of $n/m=1/2$ are in stable forms at 23°C and pH=7,7. These results were supported by the small polydispersity index values of the micelles. Moreover, some information in the aqueous solutions of the samples such as the numbers of micelles per unit volume, sizes of micelles, thicknesses of shells, radii of cores were determined via SAXS measurements by choosing temperature, pH and n/m ratios in the range of 22,0-25,5°C, 7,6-8,0 and 0,25-0,73 respectively. Consequently, structural characterizations of the samples in nano scale have been systematically studied.

Key Words: DEA, DMA, SAXS, DLS, SLS, PM3, nano structures, micelle, diblock copolymer, core-shell.

Advisor: Prof. Dr. Semra İDE, Hacettepe University, Department of Physics Engineering.

TEŞEKKÜR

Doktora tez çalışmamın gerçekleşmesinde yapıcı eleştirisini, olumlu katkılarını, bilgi ve deneyimlerini paylaştığım, karşılaştığım maddi ve manevi güçlüklerin aşılmasında yardımlarını esirgemeyen çok değerli tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Semra İDE'ye,

Tezimin gerçekleşmesinde yapıcı eleştirilerinden, bilgi ve katkılarından yaralandığım Sayın Prof. Dr. Süheyla ÖZBEY'e ve Sayın Prof. Dr. Mehmet TOMBAKOĞLU'na,

Doktora tezimdeki polimer örnekleri sentezleyen, polimer çözeltilerini hazırlamayı öğreten, bilimsel desteğini esirgemeyen ve örneklerin DLS ölçümlerini yapabilmem için laboratuvarını bizlere açan, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü öğretim üyesi Sayın Prof. Dr. Vural BÜTÜN'e ve çalışma grubuna,

Tezimdeki örneklerin SAXS ölçümlerinin yapılması ve değerlendirilmesi aşamalarında sağladığı olanak ve desteklerinden dolayı, Tayvan'da bulunan NSRRC (National Synchrotron Radiation Research Center) sinkrotron ışın merkezindeki SAXS demet hattının kurucusu olan, Sayın Dr. U-Ser JENG ve çalışma grubuna,

Yurt dışındaki çalışmalarına maddi destek sağlayan SESAME Eğitim Komitesi' ne ve NSRRC Başkanı Sayın Prof. Dr. Keng S. LIANG'a

Diğer taraftan, çalışmalarım esnasında içten davranışlarıyla desteğini gördüğüm Sayın Doç. Dr. Betül KAYNAK'a ve Araştırma Görevlisi arkadaşlarım, Sayın İlnur ÜSTÜNDAĞ'a, Sayın Dr. Abdullah CEYLAN'a ve Sayın Pınar BATAT'a,

Maddi-manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen çok değerli aileme,

içtenlikle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZ.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. SAXS (KÜÇÜK AÇI X-IŞINI SAÇILMASI) YÖNTEMİ İLE İLGİLİ KURAMSAL BİLGİ	4
2.1. Giriş	4
2.1.1. Jirasyon Yarıçapı ve Guinier Yasası.....	9
2.1.1.1. Küçük q Yaklaşımı ile Guinier Yasasının Elde Edilmesi	11
2.1.2. Basit Geometrilere Sahip Oluşumlardan Saçılma.....	13
2.1.2.1. Küresel Yapılar	13
2.1.2.2. Uzun Çubuk Modeli	15
2.1.2.3. Disk Şekli Oluşumlar	18
2.1.3. Büyük q Yaklaşımı ile İlgili Porod Yasası.....	21
2.2. Polimerlerin Çözelti İçinde Oluşturdukları Yapılar ve Dayanılan SAXS Temelleri	25
2.2.1. Gaussiyen Zincir.....	30
2.2.1.1. Gaussiyen Zincirde Polidispersite Etkisi	33
2.2.2. Solucan Benzeri Zincir.....	34
3. SAXS YÖNTEMİ İLE İLGİLİ DENEYSEL DONANIM.....	38
3.1. X-Işını Kaynağı Olarak SR (Sinkrotron Işın) Kullanımı.....	38
3.1.1. Sinkrotron Işınının Temel Özellikleri.....	40
3.1.2. Sinkrotron Işınının Geçmişi ve Bu Gününü.....	41
3.2. Sinkrotron Işın Kaynaklı SAXS Donanımı	42
3.2.1. Yarık Kolimasyonu.....	48
3.2.1.1. Işın Yayılma (Smearing) Etkisi.....	49
3.2.1.2. Düzleştirme (Smoothing) ve Daraltma (Desmearing)	51
3.3. Saçılma Şiddeti-Yapı Faktörü İlişkisi.....	51
3.3.1. Özdeş Parçacık Sistemleri.....	52
3.3.2. Saçılma Fonksiyonunun Temel Yorumu.....	54

3.4. SAXS Verisi	55
3.4.1. Verilerde İlk Düzeltme İşlemi.....	58
3.4.2. Şiddet Kalibrasyonu ve Doğal Fonun Çıkarılması.....	59
3.4.2.1. Örnek Geçirgenliğinin Ölçülmesi.....	59
3.4.2.2. Veri Düzeltmede Son Durum	61
4. DİNAMİK IŞIK SAÇILMASI (DLS) YÖNTEMİ.....	65
4.1. Temel Bilgiler ve Deneysel Donanım.....	65
4.2. DLS Sisteminin Kullanımı ve Program Ara Yüzleri	67
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	73
5.1. İncelenen Örneklerle (DEA _n - <i>b</i> -DMA _m) İlgili Kimyasal Bilgiler	73
5.2. Sulu Ortamda Misel Oluşumu ve Örneklerin Hazırlanması.....	76
5.3. DEA _n - <i>b</i> -DMA _m Diblok Kopolimerlerin Misel yapılarının SAXS ve DLS Ölçümleri	77
5.3.1. Örneklerin SAXS Ölçümleri ve Modellemeler	77
5.3.1.1. DEA _{0,42} - <i>b</i> -DMA _{0,58} Diblok Kopolimer (Polimer Kodu: VB370, M _w =21604)	77
5.3.1.2. DEA _{0,33} - <i>b</i> -DMA _{0,67} Diblok Kopolimer (Polimer Kodu: VB65, M _w =23577)	88
5.3.1.3. DEA _{0,33} - <i>b</i> -DMA _{0,67} Diblok Kopolimer (Polimer Kodu: VB88, M _w =12177)	98
5.3.1.4. DEA _{0,30} - <i>b</i> -DMA _{0,70} Diblok Kopolimer (Polimer Kodu: VB259, M _w =22400)	106
5.3.1.5. DEA _{0,20} - <i>b</i> -DMA _{0,80} Diblok Kopolimer (Polimer Kodu: VB368, M _w =21592)	114
5.3.2. Örneklerin DLS Ölçümleri.....	117
6. ELDE EDİLEN SONUÇLAR.....	119
7. GENEL SONUÇ VE TARTIŞMA.....	127
8. KAYNAKLAR DİZİNİ.....	140
EKLER.....	143
EK1: Core-Shell Micellar Structures of Novel Tertiary Amine Methacrylate- Based Block Copolymers Studied by Small Angle X-ray Scattering and Dynamics Light Scattering	144
EK2: Structural Characterization and Developing a Suitable SAXS Model of Diblock (DEAEMA _n -DMAEMA _m) Polymers.....	146
EK3: X-Işını Kırınımı ve Saçılması Olaylarının Karşılaştırılması.....	148
ÖZGEÇMİŞ.....	151

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1	Küçük açı saçılımı sisteminin temel elemanları (T: X-ışını kaynağı, S: Örnek, θ : Saçılma açısı, D: Algıç)	5
Şekil 2.2	O ve P noktalarından saçılan dalgalar arasındaki faz farkının (δ 'nın) hesaplanması. \vec{q} saçılma vektörü, \vec{r} yerdeğiştirme (görelî konum) vektörü, S_0 ve S sırasıyla gelen ve saçılan ışınların dalga vektörleri, λ ise dalgaboyudur.	6
Şekil 2.3	R yarıçaplı küre için saçılma deseni.....	14
Şekil 2.4	Vektörlerin şematik gösterimi	15
Şekil 2.5	$L/2R=10$ olan homojen bir çubuk için tam form faktörünün (2.32) (Koyu çizgi) ve yaklaşım yapılmış form faktörünün (2.39) (Kesik çizgi) karşılaştırılması	18
Şekil 2.6	Silindirik form faktörü (sürekli çizgi) ve platelet yaklaşımli form faktörleri (kesikli çizgi)'nin qR 'ye göre değişimi.....	19
Şekil 2.7	Küre, çubuk ve disk modellerinin yapı karakteristikleri	20
Şekil 2.8	Örnek hacminin dört bölgeye ayrıldığını gösteren diyagram	22
Şekil 2.9	Küre için, yüzey alan kesiti.....	25
Şekil 2.10	Polimer çözeltilerindeki kısa (a) ve uzun (b) erimli etkileşimlerin şematik gösterimi. Çözücü moleküller açık renk dairelerle gösterilmiştir	25
Şekil 2.11	Saçılma şiddetinin qb çarpımına göre değişimi ve polimer zincir yapının farklı q bölgelerine göre incelenebilen kısımlarının gösterimi.....	28
Şekil 2.12	Polistren yapısının iki farklı durum çözünürlüğü.....	29
Şekil 2.13	Debye fonksiyonu: Çubuk ve disk için geçerli saçılma şiddeti fonksiyonu ile, gelişigüzel halka şeklindeki zincir yapıya ait saçılma şiddeti ifadesinin karşılaştırılması.....	32
Şekil 2.14	Bütün x aralığında, Debye fonksiyonuna ait grafik	32
Şekil 2.15	Farklı q bölgelerinde tek zincir saçılma fonksiyonu için beklenen karakteristik Kratky çizimi	36
Şekil 2.16	Bir atomistik polietilen modelinde hesaplanan saçılma fonksiyonunun Kratky grafiğine uyum.....	36
Şekil 3.1	Sinkrotron ışınının elektromagnetik spektrumdaki yeri.....	38
Şekil 3.2	NSRRC SR merkezinin uydu görünümü	43
Şekil 3.3	SAXS sisteminin fotoğrafik (üstte) ile şematik (altta) gösterimi	44
Şekil 3.4	Pinholler ve yuvaları	45
Şekil 3.5	Lazer sistemi, P1 ve zayıflatıcı.....	45
Şekil 3.6	20 Kanallı zayıflatıcı	46
Şekil 3.7	Örnek tutucu ve hücresi	47
Şekil 3.8	SAXS sisteminde kullanılan algıçlar.....	47
Şekil 3.9	Vakum için kullanılan Kapton film (a) ve demet sonlandırıcı ışın durdurucu (b).....	48
Şekil 3.10	Smearing etkisinin geometriksel gösterimi.....	50

Şekil 3.11	Üleşim korelasyon fonksiyonu $g(r)$, bir diğer parçacığın, tanımlanan saçıcıdan r kadar uzaklıkta ve $dV=4\pi r^2 \cdot dr$ hacim elemanında bulunabilme olasılığıdır.....	53
Şekil 3.12	Farklı saçılma vektörü \vec{q} bölgesinde saçılma şiddetinin yorumu. L tek boyutlu çubuğun uzunluğunu, R küre oluşumunun yarıçapını ve R_C ise silindirik oluşumun ara kesit çapını belirtir.....	54
Şekil 3.13	Yüksek özkütleli polietilen örneğinin mutlak saçılma şiddetine (büyük pik'e) göre kalibrasyon işlemi.....	57
Şekil 3.14	Tranpara ara yüzün penceresi	59
Şekil 3.15	Tm1_3.exe'nin çalıştırılmasında kullanılan ara yüz görüntüsü.....	60
Şekil 3.16	Geçirgenlik ölçüm verisinin görünümü	60
Şekil 3.17	Saxspara dosyası program ara yüzü.....	61
Şekil 3.18	SAXS_74.exe'nin çalıştırılması ve takip edilen ara yüz.....	62
Şekil 3.19	PE örneği için SAXS veri indirgemesinin sonuçları	63
Şekil 3.20	SAXSPARA dosyası	64
Şekil 4.1	DLS deney düzeneğinin şematik görünümü.....	65
Şekil 4.2	Işık saçılma deneyine bir örnek (T: İlk durum, T+t: İlk durumdan t zaman kadar sonraki durum)	66
Şekil 4.3	C $\lambda_0=632.8$ nm'de çalışan 22 mV Helyum-Lazeri ve ALV/LSE-5003 Multi-8-Serisi kolektör donanımlı bir Malvern ALV/CGS-3 spektrometre cihazı	67
Şekil 4.4	ALV paket programının başlangıç ara yüzü	68
Şekil 4.5	Örnek tanımlama program ara yüzü.....	69
Şekil 4.6	Programın çalıştırılmasını gösteren ara yüz.....	69
Şekil 4.7	Program ara yüzü.....	70
Şekil 4.8	Program ara yüzü.....	70
Şekil 4.9	Program ara yüzü.....	71
Şekil 4.10	Program çıktısının ara yüzü	71
Şekil 5.1	DMA'ya dayalı tersiyer amin metakrilat blok kopolimerlerin sulu ortamda, ortamın pH, tuz konsantrasyonu ve sıcaklığına bağlı olarak gösterdikleri miselleşme davranışları	74
Şekil 5.2	Kimyasal diyagramlar polimer örneklerimizde bulunan polimerik birimleri göstermektedir. DMA: [2-(dimetilamino) etil metakrilat], DEA: [2-(dietilamino) etil metakrilat]	75
Şekil 5.3	Sulu ortamda misel oluşumunun şematik görünümü.....	75
Şekil 5.4	Misel oluşumunun şematik gösterimi	76
Şekil 5.5	pH=7,6 ve C=5 mg/mL'de hazırlanmış VB370 çözeltisinin SAXS grafiği	78
Şekil 5.6	pH=7,7 ve C=5 mg/mL'de hazırlanmış VB370 çözeltisinin SAXS grafiği	79
Şekil 5.7	pH=7,6 ve C=10 mg/mL'de hazırlanmış VB370 çözeltisinin SAXS grafiği	79
Şekil 5.8	pH=7,8 ve C=10 mg/mL'de hazırlanmış VB370 çözeltisinin SAXS grafiği	80
Şekil 5.9	pH=7,6 ve C=20 mg/mL'de hazırlanmış VB370 çözeltisinin SAXS grafiği	80
Şekil 5.10	pH=7,6 ve C=5 mg/mL'de hazırlanmış VB370 çözeltisinin Guinier grafiği	81
Şekil 5.11	pH=7,7 ve C=5 mg/mL'de hazırlanmış VB370 çözeltisinin Guinier grafiği	82

Şekil 5.12	pH=7,6 ve C=10 mg/mL'de hazırlanmış VB370 çözeltisinin Guinier grafiği	82
Şekil 5.13	pH=7,8 ve C=10 mg/mL'de hazırlanmış VB370 çözeltisinin Guinier grafiği	83
Şekil 5.14	pH=7,6 ve C=10 mg/mL'de hazırlanmış VB370 çözeltisinin Guinier grafiği	83
Şekil 5.15	Polidispersite gösteren küresel parçacık modeli için uyum eğrisi ve ölçümle elde edilen SAXS verileri (C=5 mg/mL ve pH=7,6).....	86
Şekil 5.16	Polidispersite gösteren küresel parçacık modeli için uyum eğrisi ve ölçümle elde edilen SAXS verileri (C=5 mg/mL ve pH=7,7).....	86
Şekil 5.17	Polidispersite gösteren küresel parçacık modeli için uyum eğrisi ve ölçümle elde edilen SAXS verileri (C=10 mg/mL ve pH=7,6).....	87
Şekil 5.18	Polidispersite gösteren küresel parçacık modeli için uyum eğrisi ve ölçümle elde edilen SAXS verileri (C=10 mg/mL ve pH=7,8).....	87
Şekil 5.19	Polidispersite gösteren küresel parçacık modeli için uyum eğrisi ve ölçümle elde edilen SAXS verileri (C=20 mg/mL ve pH=7,6).....	88
Şekil 5.20	pH=7,7 ve C=2,5 mg/mL'de hazırlanmış VB65 çözeltisinin SAXS grafiği	89
Şekil 5.21	pH=7,6 ve C=5 mg/mL'de hazırlanmış VB65 çözeltisinin SAXS grafiği	90
Şekil 5.22	pH=7,8 ve C=5 mg/mL'de hazırlanmış VB65 çözeltisinin SAXS grafiği	90
Şekil 5.23	pH=7,6 ve C=10 mg/mL'de hazırlanmış VB65 çözeltisinin SAXS grafiği	91
Şekil 5.24	pH=7,6 ve C=20 mg/mL'de hazırlanmış VB65 çözeltisinin SAXS grafiği	91
Şekil 5.25	pH=7,7 ve C=2,5 mg/mL'de hazırlanmış VB65 çözeltisinin Guinier grafiği	92
Şekil 5.26	pH=7,6 ve C=5 mg/mL'de hazırlanmış VB65 çözeltisinin Guinier grafiği	93
Şekil 5.27	pH=7,8 ve C=5 mg/mL'de hazırlanmış VB65 çözeltisinin Guinier grafiği	93
Şekil 5.28	pH=7,6 ve C=10 mg/mL'de hazırlanmış VB65 çözeltisinin Guinier grafiği	94
Şekil 5.29	pH=7,6 ve C=20 mg/mL'de hazırlanmış VB65 çözeltisinin Guinier grafiği	94
Şekil 5.30	Polidispersite gösteren küresel parçacık modeli için uyum eğrisi ve ölçümle elde edilen SAXS verileri (C=2,5 mg/mL ve pH=7,7).....	96
Şekil 5.31	Polidispersite gösteren küresel parçacık modeli için uyum eğrisi ve ölçümle elde edilen SAXS verileri (C=5 mg/mL ve pH=7,6).....	96
Şekil 5.32	Polidispersite gösteren küresel parçacık modeli için uyum eğrisi ve ölçümle elde edilen SAXS verileri (C=5 mg/mL ve pH=7,8).....	97
Şekil 5.33	Polidispersite gösteren küresel parçacık modeli için uyum eğrisi ve ölçümle elde edilen SAXS verileri (C=10 mg/mL ve pH=7,6).....	97
Şekil 5.34	Polidispersite gösteren küresel parçacık modeli için uyum eğrisi ve ölçümle elde edilen SAXS verileri (C=20 mg/mL ve pH=7,6).....	98
Şekil 5.35	pH=7,6 ve C=10 mg/mL'de hazırlanmış VB88 çözeltisinin SAXS grafiği	99
Şekil 5.36	pH=7,7 ve C=10 mg/mL'de hazırlanmış VB88 çözeltisinin SAXS grafiği	100

Şekil 5.37	pH=7,6 ve C=20 mg/mL'de hazırlanmış VB88 çözeltisinin SAXS grafiği	100
Şekil 5.38	pH=7,6 ve C=10 mg/mL'de hazırlanmış VB88 çözeltisinin Guinier grafiği	101
Şekil 5.39	pH=7,7 ve C=10 mg/mL'de hazırlanmış VB88 çözeltisinin Guinier grafiği	102
Şekil 5.40	pH=7,6 ve C=20 mg/mL'de hazırlanmış VB88 çözeltisinin Guinier grafiği	102
Şekil 5.41	Çekirdek-kabuk yapıları küresel oluşum modeli (Riess, G., 2003)	104
Şekil 5.42	Çekirdek-kabuk yapıları küresel parçacıklar için model uyum eğrisi (C=10 mg/mL ve pH=7,6)	104
Şekil 5.43	Çekirdek-kabuk yapıları küresel parçacıklar için model uyum eğrisi (C=10 mg/mL ve pH=7,7)	105
Şekil 5.44	Çekirdek-kabuk yapıları küresel parçacıklar için model uyum eğrisi (C=20 mg/mL ve pH=7,6)	105
Şekil 5.45	pH=7,7 ve C=2,5 mg/mL'de hazırlanmış VB259 çözeltisinin SAXS grafiği	107
Şekil 5.46	pH=7,6 ve C=10 mg/mL'de hazırlanmış VB259 çözeltisinin SAXS grafiği	107
Şekil 5.47	pH=7,6 ve C=20 mg/mL'de hazırlanmış VB259 çözeltisinin SAXS grafiği	108
Şekil 5.48	pH=7,9 ve C=20 mg/mL'de hazırlanmış VB259 çözeltisinin SAXS grafiği	108
Şekil 5.49	pH=7,7 ve C=2,5 mg/mL'de hazırlanmış VB259 çözeltisinin Guinier grafiği	109
Şekil 5.50	pH=7,6 ve C=10 mg/mL'de hazırlanmış VB259 çözeltisinin Guinier grafiği	110
Şekil 5.51	pH=7,6 ve C=20 mg/mL'de hazırlanmış VB259 çözeltisinin Guinier grafiği	110
Şekil 5.52	pH=7,9 ve C=20 mg/mL'de hazırlanmış VB259 çözeltisinin Guinier grafiği	111
Şekil 5.53	Çekirdek-kabuk yapıları küresel parçacıklar için model uyum eğrisi (C=2,5 mg/mL ve pH=7,7)	112
Şekil 5.54	Polidispersite gösteren küresel parçacık modeli için uyum eğrisi ve ölçümle elde edilen SAXS verileri (C=10 mg/mL ve pH=7,6)	113
Şekil 5.55	Polidispersite gösteren küresel parçacık modeli için uyum eğrisi ve ölçümle elde edilen SAXS verileri (C=20 mg/mL ve pH=7,6)	113
Şekil 5.56	Polidispersite gösteren küresel parçacık modeli için uyum eğrisi ve ölçümle elde edilen SAXS verileri (C=20 mg/mL ve pH=7,9)	114
Şekil 5.57	pH=7,9 ve C=10 mg/mL'de hazırlanmış VB368 çözeltisinin SAXS grafiği	115
Şekil 5.58	pH=7,9 ve C=10 mg/mL'de hazırlanmış VB368 çözeltisinin Guinier grafiği	116
Şekil 5.59	Polidispersite gösteren küresel parçacık modeli için uyum eğrisi ve ölçümle elde edilen SAXS verileri (C=10 mg/mL ve pH=7,9)	117
Şekil 5.60	DEA _n -b-DMA _m 'nin sulu ortamda oluşturduğu misellerin hidrodinamik yarıçaplarına n/m oranının etkisi	118
Şekil 6.1	C=20 mg/mL; pH=7,6'da hazırlanmış olan VB65 ile VB88'in misel yapısında R _H ve N _{agg} 'ye M _w 'nin etkisi	122

Şekil 6.2	C=10 mg/mL; pH=7,6'da hazırlanmış olan VB65 ile VB88'in misel yapısında R_H ve N_{agg} 'ye M_w 'nin etkisi	122
Şekil 6.3	Aynı pH=7,6 ve komonomer oranında hazırlanmış olan VB65 ile VB88'in misel yapısında R_H 'ye C'nin etkisi	123
Şekil 6.4	Aynı pH=7,6 ve farklı komonomer oranında hazırlanmış olan VB370, VB65, VB88 ile VB259'un misel yapısında R_H 'ye C'nin etkisi	123
Şekil 6.5	Aynı pH ve konsantrasyonlarında hazırlanmış olan VB370, VB65 ile VB259'un misel yapısında R_H 'ye n/m'nin etkisi	124
Şekil 6.6	Aynı pH ve konsantrasyonlarında hazırlanmış olan VB370, VB65 ile VB259'un misel yapısında oluşum sayısına n/m'nin etkisi	124
Şekil 7.1	Çözelti içindeki bir miselin oluşum mekanizması ve R_c = çekirdek yarıçapı, a_0 = koni taban alanı, V = koni hacmi.....	127
Şekil 7.2	Çözelti SAXS verisinde hidrofobikliğin karşılaştırılması	129
Şekil 7.3	Oluşan misellerin çapraz bağlanmasını şematik olarak gösteren durumlar (Rodríguez-Hernández, 2005).....	130
Şekil 7.4	Moleküler ağırlığın miselleşme üzerine etkisi (SAXS desenleri)	131
Şekil 7.5	Aynı n/m oranında ve farklı moleküler ağırlıkta misel yapılara ait "polidispers küresel misel" ve "çekirdek-kabuk küresel misel" modellerinin uyum grafikleri	132
Şekil 7.6	R_H 'in, n/m oranı ile bağlantısı (10 mg/mL, pH=7,5-8,0).....	133
Şekil 7.7	DEA _n -b-DMA _m 'nin misel yapısı için SAXS, DLS ve SANS sonuçları arasındaki uyumluluk	134
Şekil 7.8	Aynı konsantrasyondaki farklı polimer çözeltilerinin pH değerlerine karşılık hidrodinamik yarıçaplar	138
Şekil 7.9	Farklı iki konsantrasyondaki VB259 çözeltisinin pH değerlerine karşılık gelen hidrodinamik yarıçaplar	138

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 3.1	SAXS sisteminin karakteristik özellikleri.....	43
Çizelge 5.1	Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan DEA _{0,42} - <i>b</i> -DMA _{0,58} (VB370)'in deneysel bilgileri.....	78
Çizelge 5.2	VB370 çözeltisi için Guinier grafiğinden elde edilen sonuçlar	84
Çizelge 5.3	Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan DEA _{0,33} - <i>b</i> -DMA _{0,67} (VB65)'in deneysel bilgileri.....	89
Çizelge 5.4	VB65 çözeltisi için Guinier grafiğinden elde edilen sonuçlar	95
Çizelge 5.5	Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan DEA _{0,33} - <i>b</i> -DMA _{0,67} (VB88)'in deneysel bilgileri.....	99
Çizelge 5.6	VB88 çözeltisi için Guinier grafiğinden elde edilen sonuçlar	103
Çizelge 5.7	Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan DEA _{0,30} - <i>b</i> -DMA _{0,70} (VB259)'un deneysel bilgileri.....	106
Çizelge 5.8	VB259 çözeltisi için Guinier grafiğinden elde edilen sonuçlar	111
Çizelge 5.9	DEA _{0,20} - <i>b</i> -DMA _{0,80} (VB368) çözeltisinin SAXS deney bilgileri	114
Çizelge 5.10	VB368 çözeltisi için Guinier grafiğinden elde edilen sonuçlar	116
Çizelge 5.11	Elde edilen misel hidrodinamik yarıçaplarının DLS ölçüm sonuçları.....	118
Çizelge 6.1	Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan DEA _n -DMA _m diblok kopolimerlerin misel oluşumlarının karakteristik bilgileri.....	119
Çizelge 7.1	Paketlenme ve koni yarıçapları ile ilgili çizelge	128
Çizelge 7.2	Elde edilen misel yapıların SAXS ve DLS ölçüm sonuçları	134

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SAXS	(Small Angle X-Ray Scattering) Küçük Açılı X-Işını Saçılması
SWAXS	(Small and Wide Angle X-Ray Scattering) Küçük ve Geniş Açılı X-Işını Saçılması
SANS	(Small Angle Neutron Scattering) Küçük Açılı Nötron Saçılması
DLS	Dinamik Işık Saçılması
SLS	Statik Işık Saçılması
GTP	Grup Transfer Polimerizasyonu
I	Işın (Saçılma) Şiddeti
2θ	Saçılma Açısı
q	Saçılma Vektörü
R_g	Jirasyon Yarıçapı
R_H	Hirodinamik Yarıçap
λ	Dalga Boyu
ρ	Elektron Yoğunluğu
M_w	Ağırlıkça Ortalama Mol Ağırlığı
M_n	Sayıcı Ortalama Mol Ağırlığı
$A(q)$	Saçılma Genliği
f_0	Atomik Form Faktörü
μ	Çizgisel Soğurma Katsayısı
η	Elektron Yoğunluğundaki Dalgalanma
$\gamma(r)$	r Komşuluğunda Bulunan Elektronlar
Q	Değişmez (Invariant)

S	Yüzey Alanı
V	Hacim
S_i	İç Ara Yüzey Alanı
$P(q)$	Form Faktörü
$S(q)$	Yapı Faktörü
N	Tanecik Sayısı
M	Segment (monomer) Sayısı
t	Tabakalı Yapının (Kabuk) Kalınlığı
l_c	Korelasyon Uzunluğu
L	İnce Çubuğun Uzunluğu
a	İnce Çubuğun Kesit Alanı
$p(r)$	Uzaklık Dağılım Fonksiyonu
$PD=M_w/M_n$	Polidispersite
PDI	Polidispersite İndeksi

1. GİRİŞ

Yeni sentezlenmiş ya da farklı yöntemlerle elde edilmiş bir bileşiğin atomik, moleküler ve nano boyutlu yapısı ile fiziksel ve kimyasal özellikleri doğrudan ilişkili olduğu için, bu tür örneklerin yapı analizi büyük önem taşımaktadır. Özellikle son 22 yılda polimerler ve polimer tabanlı malzemelerin yapısı X-ışını saçılma teknikleri kullanılarak incelenmekte ve bu malzemelerin üstün özelliklerini araştırmak üzere çalışmalar yapılmaktadır. Böylece üstün özellikleri olan pek çok polimer ve polimer tabanlı malzeme teknolojik uygulamalara kazandırılmıştır. X-ışınları, keşfedildikleri 1895 yılından beri, yapı analizinde etkin olarak kullanılmaktadır. Gelişen teknolojiye paralel olarak, dedektörlerin ve X-ışını kaynaklarının da gelişmesi, küçük açı saçılma deneylerinin önemini ve ölçüm yapabilme olanaklarını da artırmıştır. Son yıllardaki X-ışını saçılma çalışmalarında genellikle konvansiyonel X-ışını tüpü ya da sinkrotron kaynaklarından yararlanılmaktadır. Konvansiyonel X-ışını tüplerinin en büyük avantajı, büyük laboratuvarlara gerek olmaksızın küçük ortamlarda kullanılabilme özellikleridir. Bunun yanında konvansiyonel X-ışını kaynağından yayılan X-ışınının şiddetinin, sinkrotron ışınından (SR) çok daha küçük olması ise çalışmalar için bir dezavantajdır. Ayrıca çalışılan dalga boyu aralığının sınırlı olmasından dolayı da X-ışını tüpüne kıyasla, SR kaynakları genellikle tercih edilir.

Sinkrotron ışını, 1940'ların sonlarında keşfedilmiştir. Başlangıçta bu ışın, yüksek enerji depolama halkalarında istenmeyen ışın olarak ortaya çıkmaktaydı. Daha sonraları sinkrotron ışının üstün özellikleri keşfedilince, bu ışınları kullanmak üzere yeni depolama halkalarının inşasına başlandı. Günümüzde sinkrotron ışını, artık farklı bilim dallarında araştırmalar yapan bilim insanları tarafından yaygın olarak kullanılmaktadır.

Sinkrotron ışını, geniş dalga boyu aralığında sürekli spektruma sahip, şiddetli ve akısı yüksek ışınlardır. Bu ve benzeri özelliklerinden dolayı alışılmadık X-ışını kaynaklarına göre daha fazla tercih edilirler (Als-Nielsen & McMorro, 2000). Bu nedenle SR merkezinde deney yapmak isteyen, farklı disiplinlerde çalışan çok sayıda bilim insanı bulunmaktadır. Yine de, pahalı oluşu, resmi yazışmaların ve

projelerin kabul aşamasının zaman alması ve incelenecek örneklerin taşınma gerekliliği v.b. zorluklar da SR kullanımı için söz konusudur. Yüksek şiddetinden dolayı zayıf saçıcı örneklerle bile çalışma imkanı, en önemli avantajlarından. Örneğe zarar verilse bile kısa süreli ölçüm, kaliteli veri toplanmasına neden olur.

X-ışını yöntemlerinden biri olan X-ışını küçük açı saçılma (SAXS) yöntemi ile incelenen örnekten küçük açıda saçılan X-ışını şiddetleri, saçılma açısının bir fonksiyonu olan \bar{q} (saçılma vektörü) büyüklüğüne göre elde edilerek bu verilerden yapı ile ilgili bilgiye ulaşılır. Küçük açı saçılmalarında da, tıpkı X-ışınları kırınımında olduğu gibi, saçılma yapıdaki elektronlar tarafından gerçekleştirilir. SAXS'ı diğer yöntemlerden farklı kılan en önemli özellik, angstromdan mikromeye kadar uzanan büyüklükte, homojen olmayan elektron yoğunluklarına duyarlı olmasıdır. SAXS yöntemi ile sıvı, katı, toz ve jel formundaki örneklerin yapıları hakkında bilgi almak mümkündür. Kısaca SAXS, aralığı 0,07 nm ile 0,3 nm dalga boyuna sahip iyi yönlendirilmiş X-ışınları ile, büyüklüğü 0,1 nm ile 100 nm arasında nanoparçacıklar ve yoğunluk değişimleri (farklı oluşumlar) içeren maddelerin yapılarını incelemeye yarayan bir teknik olarak karşımıza çıkar. SAXS, polimer oluşumların iç yapısını, şeklini, büyüklüklerini ve dağılımlarını belirlemek için kolloid biliminde güçlü bir yöntem olmuştur (Glatter & Kratky, 1982). Böylece gelişi güzel yönelimlere sahip, çözelti içindeki lateksler, supramoleküller, bir araya toplanan miseller, proteinler ve sentetik polimerler de bu yöntem ile kolayca incelenebilmektedir (Kratky & Porod, 1949). Özetle nano boyutlu oluşumların yapısal analizinden başka SAXS yöntemiyle, parçacıkların uzaysal ve yönelime bağlı düzenlenimleri de incelenebilir (Hayter & Penfold, 1981). Ayrıca, SAXS uygulamalarıyla, polimerik çözeltide kimyasal yapı, polimerizasyon derecesi ve zincir konformasyonu da belirlenebilir. Kısaca bu yöntemin uygulanabilmesi için gerekli koşul, incelenecek örnekler içinde farklı elektron yoğunluklarına sahip nano boyutlu oluşumların bulunmasıdır. SAXS yönteminin bu özellikleri farklı örneklerle çalışma imkanı verdiği için, bu yöntem kullanılarak malzeme biliminin her alanında çalışma yapılabilir.

Polimerler, uygun fonksiyonel grup içeren ve monomer olarak bilinen, küçük ve basit moleküllerin birbirleri ile kimyasal olarak bağlanmasıyla oluşan, büyük moleküllü yapılardır. XX. Yüzyıldan beri hızla gelişen polimer kimyası günlük

hayatımızda en fazla uygulama alanı bulan kimya dalıdır (Baysal, 1981; Hamley, 1998).

Polimer maddelerin tarihi, yerkünün oluşumu, kullanımı ise, insan toplumunun tarihi kadar eskidir. Polimerler, yün, pamuk, deri ve ahşap gibi insanların yaşamlarında temel gereksinimlerini karşılayan doğal maddeler olmakla beraber, insan, hayvan ve bitki organizmalarının yaşamlarında da önemi büyük yapılardır (Basan, 2001). Öyle ki çağımızda insanlar barınma, beslenme, ulaşım, giyinme hatta eğlenme faaliyetlerinde bile polimerik ürünler ile karşı karşıyadır. Polistiren bir diş fırçası ile diş ve ağız sağlığımızı korurken, bozulan sağlığımızı yeniden kazanmak için yapılan tüm tedavilerde bir enjektör, saydam bir plastik boru, bir röntgen filmi ve hatta suni bir organ olarak çoğunlukla polimer malzemelerle karşılaşırız. Son zamanlarda dikkat çekici çalışmalarda canlı organizmaya uyumlu bazı polimerlerden mavi kan adıyla bilinen suni kan yapılabilen, ayrıca yapay hücre geliştirme çalışmaları da sürdürülmektedir (Baysal, 1981).

Bu tez kapsamında, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Kimya Bölümü, Öğretim Üyesi Vural Bütün ve araştırma grubu tarafından grup transfer polimerizasyonu (GTP) ile sentezlenen, suda tamamen çözünebilir tersiyer amin metakrilatlara dayalı yeni tip diblok kopolimerlerin bir serisi ile çalışılmıştır. 1990'lardan beri hidrofilik (ko)polimerlerin sentezi, türevlerinin elde edilmesi, karakterizasyonu ve sulu çözelti içindeki davranışlarının incelenmesi üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Suda çözülebilir polimerlerin bir sınıfını oluşturan tersiyer amin metakrilat bazlı, zayıf bazik karakterli (ko)polimerlerin sentezi ve karakterizasyonu üzerine son 10 yıldır Vural Bütün tarafından yoğun çalışmalar yürütülmektedir (Bütün et al., 1997, 1998, 1998b, 1999, 2000, 2001, 2001b; Lee et al., 1999, 2002; Hamley & Castelletto, 1998). Tersiyer amin metakrilatlara dayalı blok kopolimerlerin yüzey aktiviteleri oldukça yüksek olup, en ilginç özellikleri, polimer bloklarından birinin çözelti şartlarına bağlı olarak (pH, tuz konsantrasyonu, sıcaklık değişimi ile) tersinir bir şekilde dehidrasyona uğraması sonucu miselleşme davranışı göstermesidir (Liu et al., 2002). Suda çözünebilir blok kopolimerlerin ilaç, kozmetik ve ambalaj sanayiinde, disperasant, stabilizör, toplayıcı, taşıyıcı ve kopyalayıcı olarak kullanıldığı bilinmektedir. Ayrıca gen transfer ajanı olarak kullanımı üzerine de çalışmalar yürütülmektedir (Bogoeva-Gaceva & Andonova, 1993; Baines et al., 1996).

Vural Bütün ile DLS yöntemi kullanarak yaptığımız deneysel çalışmalarda, blok kopolimerlerin sulu ortamda tuz konsantrasyonu, pH ve sıcaklık etkisi ile nanometre boyutlu misel oluşumları gözlenmiştir. Ayrıca oluşan misellerin hidrodinamik yarıçapları ve polidispersite indeksleri (PDI) de bu çalışmalarda, SAXS çalışmaları öncesi belirlenmiştir. Ardından da Tayvan'da bulunan SR merkezi NSRRC de SAXS deneyleri yapılarak karakterizasyon tamamlanmış ve sonuçlar DLS sonuçları ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

2. SAXS (KÜÇÜK AÇI X-IŞINI SAÇILMASI) YÖNTEMİ İLE İLGİLİ KURAMSAL BİLGİ

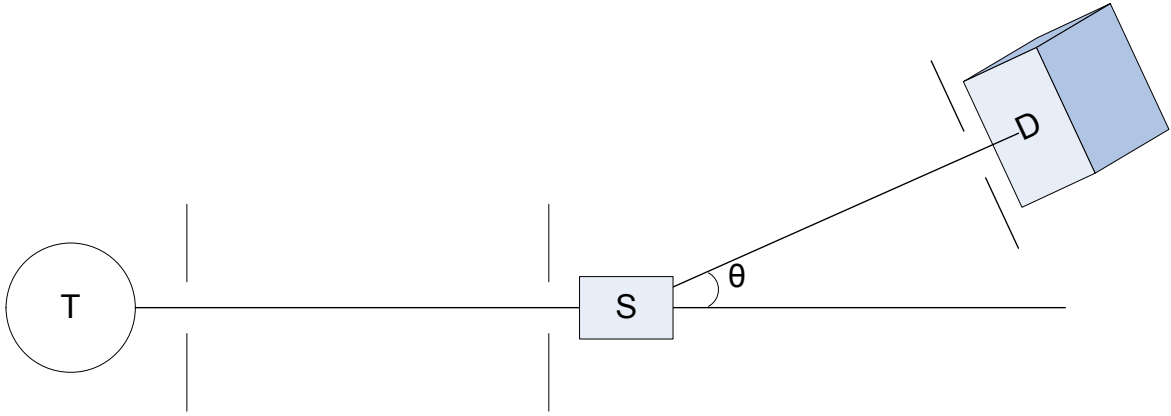
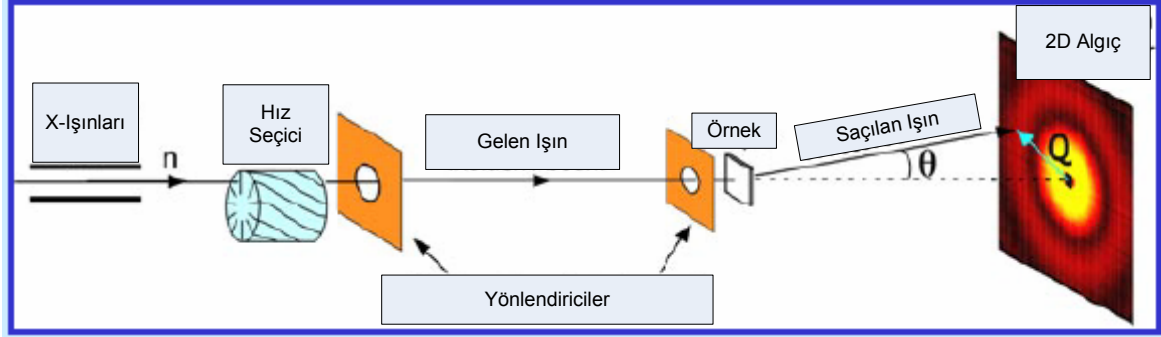
2.1. Giriş

SAXS (Small Angle X-ray Scattering) ve SANS (Small Angle Neutron Scattering) küçük açı saçılma yöntemleri koloidal yapıların incelenmesinde yaygın olarak kullanılırlar. SAXS, SANS ve SLS (Static Light Scattering) yöntemlerinin dayandığı fiziksel ilkeler birbirine oldukça benzerdir. Bir elektromanyetik dalganın elektrik alanı atomik yapıdaki elektronlarla etkileşerek onların salınım hareketi yapmasına, dolayısı ile ikincil bir dalganın üretimine yol açar. Böylece oluşan ikincil dalga gelen dalga ile aynı frekanslı ise saçılma koherent saçılma olarak adlandırılır (Schmidt, 1965). Hızlandırılmış yükler, büyük mesafelerdeki bütün saçılma genliklerin eklenmesiyle oluşan ikincil dalgaları üretir. Bütün ikincil dalgalar aynı frekanslıdır fakat farklı yol uzunluklarından kaynaklanan farklı fazlara sahiptirler.

SAXS ve DLS yöntemlerinde, sırası ile X-ışınları ve Laser ışın kullanılmasına karşın SANS yönteminde hızlandırılmış nötronlar kullanılır. Elektromanyetik dalgalar olarak X-ışını ve Laser ışın yapıdaki elektronlarla etkileşirler. Nötronlar ise çekirdek ile etkileşerek saçılma olayını gerçekleştirirler.

Özetle SAXS, SANS ve DLS yöntemleri birbirlerine göre avantaj ve dezavantajları olan yöntemler olmakla birlikte, üçü de nano oluşum içeren örneklerin

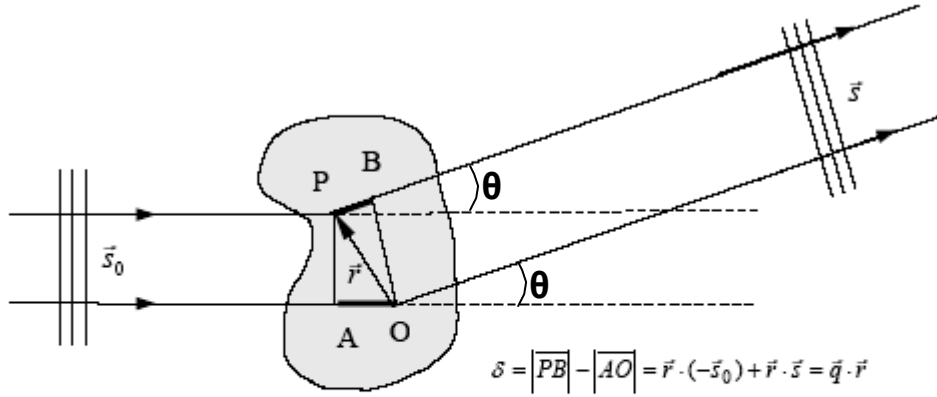
karakterizasyonlarında kullanılan birbirini tamamlayıcı unsurlar içerir. Bu tez kapsamında SAXS ve DLS yöntemleri kullanılmıştır.



Şekil 2.1 Küçük açı saçılımı sisteminin temel elemanları
(T: X-ışını kaynağı, S: Örnek, θ : Saçılma açısı, D: Algıç)

Şekil 2.1 de X-ışınları saçılma deneyinin üç ve iki boyutlu şematik gösterimleri verilmiştir. T kaynağından çıkan X-ışınları yarıklar tarafından ışın demeti olarak şekillendirilir ve örneğe çarparlar. Bu demetin küçük bir kısmı gelme doğrultusundan farklı yönlerde saçılır. Bu durum gelen ışının θ açısıyla örnekten yansımaya benzer. D, saçılma şiddetini saçılma açısına bağlı olarak kaydetmek için kullanılan bir algıdır. İncelenen S örneğinin yapısı hakkında bilgi, saçılma açılarının bir fonksiyonu olan saçılma şiddetinin analizinden elde edilir.

Şekil 2.2 de bir nano oluşumun O ve P noktalarından saçılan ışınlar ile ilgili geometrik ilişkiler resmedilmiştir.



$$\vec{q} = \vec{s} - \vec{s}_0$$

$$q = |\vec{q}| = 2 \cdot |\vec{s}| \cdot \sin(\theta) = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin(\theta)$$

Şekil 2.2 O ve P noktalarından saçılan dalgalar arasındaki faz farkının (δ 'nin) hesaplanması. \vec{q} saçılma vektörü, \vec{r} yerdeğiştirme (görel konum) vektörü, S_0 ve S sırasıyla gelen ve saçılan ışınların dalga vektörleri, λ ise dalgaboyudur.

Küçük açı saçılmalarında da kırınım olayında olduğu gibi Bragg yasası geçerlidir. Bragg yasası olarak bilinen

$$2d \sin(\theta) = n\lambda \quad (2.1)$$

eşitliğinden yararlanılarak, saçılma deneylerinde kullanılan saçılma vektörü büyüklüğü,

$$|\vec{q}| = 2|\vec{S}| \sin(\theta), \quad |\vec{S}| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (2.2)$$

ve koherent saçılmalar için $|\vec{S}| = |\vec{S}_0|$ şartı ile birlikte,

$$|\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta) \quad (2.3)$$

şeklinde elde edilir.

Saçılma deneylerinde $I(q)$ - q saçılma grafikleri kaydedilir ve yapı analizi bu saçılma desenleri kullanılarak yapılır.

Açıya bağlı saçılma genliği, elektron yoğunluğu dağılımı $\rho(\vec{r})$ 'nin Fourier dönüşümü ile ifade edilir. $\rho(\vec{r})$, \vec{r} konumunda bulunan birim hacim başına düşen elektron sayısıdır. dV hacim elemanı \vec{r} konumunda $\rho(\vec{r}).dV$ kadar elektron içerir. Işınlanan hacmin (V) tamamı tarafından saçılan dalga genliği,

$$A(\vec{q}) = A_e \cdot \int_V \rho(\vec{r}) \cdot e^{-i\vec{q}\vec{r}} d\vec{r} \quad (2.4)$$

ile verilir. Burada A_e bir elektrondan saçılma genliğini gösterir.

Tek bir parçacığın saçılma şiddeti $I_0(\vec{q})$, genliğin kompleks konjugesinin $A(\vec{r})^*$ kendisi ile çarpımı olarak verilir.

$$I_0(\vec{q}) = A(\vec{q}) \cdot A(\vec{q})^* = I_e \int_V \int_{V'} \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}') e^{-i\vec{q}(\vec{r}-\vec{r}')} d(\vec{r}) d(\vec{r}') \quad (2.5)$$

Elektrondan saçılma şiddeti (I_e)'nin bilinen Thomson formülü

$$I_e(\theta) = I_p (7,9 \cdot 10^{-26}) \left(\frac{1}{d^2} \right) \left(\frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \right) \quad (2.6)$$

şeklindedir (Kirste et al., 1982; Roe, 2000). Buradaki I_p birincil şiddet ve d örnek ile algıç arasındaki mesafedir. Nümerik faktör, klasik olarak adlandırılan elektron yarıçapının karesidir. Şiddet, polarizasyon faktörü ile θ saçılma açısına bağlıdır. Polarizasyon faktörü küçük açılar için pratikte 1'e eşittir. Elektron saçılma şiddeti, bundan sonraki bütün işlemlerde var olduğundan dolayı ihmal edilebilmektedir. Yani bir elektrondan saçılma şiddeti biriminde SAXS saçılma şiddeti ifade edilir.

Şimdiye kadarki tartışmamız, vakum içinde, belli bir yönetime sahip bir parçacığın saçıcılığı üzerinedir. Genelde SAXS yönteminin uygulanmasında izlenen adımlar aşağıdaki gibi özetlenebilir. Bu adımlar bazı kabullere dayanır.

- Parçacıklar istatistiksel olarak izotropiktir ve uzun erimli etkileşimler yoktur. Yani, büyük uzaysal mesafelerde parçacıklar arasında etkileşim yoktur. Zaman içinde yönelimdeki değişimler ihmal edilir.
- Parçacıklar bir hayali matris üzerine yerleştirilir. Matris, elektron yoğunluğu (ρ_0) ile homojen ortamlarda oluşturulmuştur. Bu durum katılardaki homojen olmayan dağılımlar için ya da çözültideki parçacıklar için geçerlidir.

Bu kabuller sonucunda, parçacıkların bütün yönelimlerinin ortalaması Debye eşitliği ile belirtilir (Debye, 1915).

$$\langle e^{-i\vec{q}\vec{r}} \rangle = \frac{\sin qr}{qr} \quad (2.7)$$

Eşitlik 2.5 deki şiddet ifadesinde ayrı ayrı alınan elektron yoğunlukları yerine, elektron yoğunluğundaki hesaplama ($\eta = \rho - \bar{\rho}$) dikkate alındığında işlemler daha da basitleşir. $\bar{\eta}^2 = V \cdot \gamma(r)$ ilişkisi ile korelasyon fonksiyonu ($\gamma(r)$), bir parçacığın saçıcı hacmi (V) ve Debye eşitliği kullanılarak eşitlik 2.5 aşağıdaki forma kavuşur.

$$I_0(q) = V \int_0^{\infty} 4\pi r^2 dr \gamma(r) \frac{\sin qr}{qr} \quad (2.8)$$

Eşitlik (2.8), herhangi bir sistem için saçılma şiddetinin en genel formülüdür. $\gamma(r)$ korelasyon (Debye & Bueche, 1949) fonksiyonu aynı zamanda karakteristik fonksiyon (Porod, 1951) olarak da adlandırılır. Korelasyon fonksiyonu eşitlik 2.9 da görülen ters Fourier dönüşümü ile elde edilebilir.

$$V \gamma(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{\infty} I_0(q) \frac{\sin qr}{qr} q^2 dq \quad (2.9)$$

$q=0$ ve $r=0$ için, Debye faktörü “1” değerine eşit olduğundan eşitlik (2.8) ve (2.9) en yalın formda,

$$I_0(0) = V \int_0^{\infty} 4\pi r^2 dr \gamma(r) \quad (2.10)$$

$$V \gamma(0) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{\infty} I_0(q) q^2 dq = V_p \overline{(\Delta\rho)^2} \quad (2.11)$$

şeklinde verilir. $q=0$ 'da bütün ikincil dalgalar aynı fazdadır. Bu durumda ki $I_0(0)$, toplam saçıcı hacim V , toplam elektron sayısı bilgisini içerir. Yine de bu değere deneysel olarak ulaşılamaz. Guinier yaklaşımı ya da Zimm eğrisi kullanılarak bu bilgi elde edilir.

(2.11) eşitliği ile bütün ters örgü uzayını kapsayacak şiddet integralinin, yapının özellikleri ne olursa olsun elektron yoğunluğundaki dalgalanma ortalamasıyla doğrudan ilişkili olduğu ifade edilir. Bu durumdaki en önemli nicelik “değişmez (invariant)” olarak tanımlanan Q niceliğidir (Eşitlik 2.12).

$$Q = \int_0^{\infty} I_0(q) q^2 dq = 2\pi^2 V \overline{(\Delta\rho)^2} = 2\pi^2 \phi(1-\phi) \overline{(\Delta\rho)^2} \quad (2.12)$$

Q , deforme olmuş bazı parçacıkların saçılma deseninin analizinde önemli bir rol oynar. Ayrıca yapıya bağlı değil, hacim kesrine ve kontrasta (elektron yoğunluğu farkına) bağlıdır (Roe, 2000).

2.1.1. Jirasyon Yarıçapı ve Guinier Yasası

Jirasyon yarıçapı, nano oluşumların elektron yoğunlukları tamamı ile özdeş olmadığı için tanımlanan ve parçacıkların etkin geometrisinin bir göstergesi olan yarıçaptır. Parçacık büyüklükleri ve dağılımları bilinen bir sistem için, eylemsizlik momenti yardımı ile bu yarıçap değeri hesaplanabilir. Jirasyon yarıçapının belirlenmesinde iki adımdan oluşan bir yöntem kullanılır. İlk önce, parçacığın tüm olası pozisyonlarının ortalaması alınır. Ardından parçacık içinde tanımlanan bir başlangıç noktasından r vektörel uzunluğu ile gidilebilecek tüm durumların olasılığı araştırılır.

Küçük q bölgesinde, yani, $q < 1$ için Debye faktörü $\sin(qr)/(qr) \cong 1 - (qr)^2/3! + \dots$, açılımı ile verilir. Böylece küçük q yaklaşımı ile

$$I_0(q) = V 4\pi \int_0^\infty \gamma(r) \left(1 - \frac{(qr)^2}{6}\right) r^2 dr \cong I_0(0) \left(1 - \frac{q^2 R_g^2}{3}\right) \quad (2.13)$$

eşitliği elde edilir (Guinier, 1939). Burada R_g bir parçacığın elektron yoğunluğu $\rho(r)$ ile ilişkili olan

$$R_g^2 = \frac{1/2 \int \gamma(r) r^4 dr}{\int \gamma(r) r^2 dr} \quad (2.14)$$

etkin dönme yarıçapıdır. Ayrıca R_g ,

$$R_g^2 = \frac{1/2 \int \rho(\vec{s}) s^2 d\vec{s}}{\int \rho(\vec{s}) d\vec{s}} \quad (2.15)$$

şeklinde de ifade edilebilir. Burada \vec{s} , $\rho(\vec{r})$ 'nin kütle merkezinden alınan bir konum vektörü olarak tanımlanır.

Homojen parçacıklar için, jirasyon yarıçapı sadece geometriye dayalı üç boyutlu parametreler ile ilişkilidir (Moonen & Vrij, 1988). Moonen'e göre, yarıçapı R olan bir küre için jirasyon yarıçapı, $R_g = \sqrt{3/5}R$ ise bu değer $R_g = [R^2/2 + R^2/12]^{1/2}$ olarak verilir. Uzunluğu H ve yarıçapı R olan silindirik parçacıklar için $e^{-x} \cong 1 - x$ açılımı ve $qr \ll 1$ yaklaşımı için eşitlik (2.13) aşağıdaki gibi ifade edilebilen genel ve basit forma ulaşılır.

$$I_0(q) = I_0(0) \exp\left[-\frac{R_g^2 q^2}{3}\right] \quad (2.16)$$

Bu eşitlik, **Guinier yasası** olarak da bilinir. SAXS yöntemi ile yapı analizinde oldukça önemli bu yasa ile nano oluşumların boyutları doğrudan belirlenebilir. Guinier yasasının geçerliliği bazı koşullara bağlıdır.

1. q , $1/R_g$ 'den çok küçük olmalıdır.
2. Sistem seyreltik olmalıdır. Böylece, sistemdeki parçacıkların her biri bağımsız saçıcı olarak kabul edilebilir.

3. Sistem, parçacıkların tesadüfî yönelimi sonucu izotropik kabul edilir (Roe, 2000).

2.1.1.1. Küçük q Yaklaşımı ile Guinier Yasasının Elde Edilmesi

$\rho(r)$ ile verilen parçacığın elektron yoğunluk dağılımı ile bu parçacıktan saçılan dalga genliği $A(q)$ arasındaki ilişki

$$A(q) = \int \rho(r) e^{-iqr} dr \quad (2.17)$$

şeklinde ifade edilir. Burada q çok küçük olduğu durumda ifadenin seri açılımı ile genlik, bazı terimler toplamı olarak yazılabilir.

$$A(q) = \int \rho(r) dr - i \int qr \rho(r) dr - \frac{1}{2!} \int (qr)^2 \rho(r) dr + \dots \quad (2.18)$$

Birinci terim $\rho_0 V$ 'ye eşittir. Burada ρ_0 , parçacığın $r=0$ konumundaki elektron yoğunluğu, r parçacığın kütle merkezinden orijine olan uzaklığı ve V de parçacık hacmi olarak tanımlanır. Denklemim imajiner terimi ihmal edilip, üçüncü terim düzenlenirse,

$$(qr)^2 = (q_x x + q_y y + q_z z)^2 \quad (2.19)$$

ve aşağıdaki ilişki kullanılacak olursa

$$\frac{\int xy \rho(r) dr}{\int \rho(r) dr} = \frac{\int xy \rho(r) dr}{\rho_0 V} \quad (2.20)$$

eşitlik 2.18 deki üçüncü terim,

$$\frac{1}{2!} \int (qr)^2 \rho(r) dr = \frac{\rho_0 V}{2} \left(q_x^2 \overline{x^2} + q_y^2 \overline{y^2} + q_z^2 \overline{z^2} + 2q_x q_y \overline{xy} + 2q_y q_z \overline{yz} + 2q_z q_x \overline{zx} \right) \quad (2.21)$$

formuna ulaşır.

Saçılma şiddet ifadesi, saçılan dalga genliğinin (eşitlik 2.18'in) mutlak karesinin alınmasıyla elde edilir. Böylece bir parçacık başına düşen ortalama saçılma şiddeti,

$$I(q) = \rho_0^2 v^2 \left[1 - q_x^2 \overline{x^2} + q_y^2 \overline{y^2} + q_z^2 \overline{z^2} + 2q_x q_y \overline{xy} + 2q_y q_z \overline{yz} + 2q_z q_x \overline{zx} + \dots \right] \quad (2.22)$$

olur. İzotropik bir sistem için

$$\langle \overline{x^2} \rangle = \langle \overline{y^2} \rangle = \langle \overline{z^2} \rangle = \frac{1}{3} R_g^2 \quad (2.23)$$

ve aynı zamanda,

$$\langle \overline{xy} \rangle = \langle \overline{yz} \rangle = \langle \overline{zx} \rangle = 0 \quad (2.24)$$

dir. x, y, z deki varyasyonlar birbirleriyle ilişkili olmadığından

$$\langle xy \rangle = \langle x \rangle \langle y \rangle = 0 \quad (2.25)$$

yazabiliriz. Eşitlik 2.22 düzenlenirse, saçılma şiddeti R_g 'ye basit bir şekilde bağlanabilir.

$$I(q) = \rho_0^2 v^2 \left(1 - \frac{1}{3} q^2 R_g^2 + \dots \right) = \rho_0^2 v^2 \exp\left(-\frac{1}{3} q^2 R_g^2 \right) \quad (2.26)$$

Bu ifade **Guinier yasası** olarak bilinmektedir. $I(q)$ 'nin logaritmasına karşı q^2 grafiği çizilirse, elde edilen doğrunun eğimi $R_g^2/3$ 'ü verir. Eşitlik 2.26 da $I(q)$, parçacık başına ortalama şiddet olduğundan, dolayı saçıcı hacimdeki parçacıkların konsantrasyonunun bilinmesi gerekliliği doğar. Gözlenen şiddet, $q \rightarrow 0 \Rightarrow I(0) = \rho_0^2 v^2$ olarak belirlenir. Genellikle parçacığın kimyasal bileşenlerinden bulunan ρ_0 değeri, hesaplanan ortalama parçacık hacmi (V) bilgisini de içerir. Jirasyon yarıçapı ve hacim bilgisi parçacığın şekli hakkında ön bilgi oluşturur. Ayrıca, seyreltik çözeltilerde Guinier yasasının ifadesi, polimer moleküllerin moleküler ağırlığını belirlemede kolaylık sağlar (Roe, 2000).

2.1.2. Basit Geometrilere Sahip Oluşumlardan Saçılma

Herhangi bir yaklaşım kullanmaksızın, basit geometrik şekillere sahip birçok parçacığın bütün q dizilimleri için şiddet grafiğinden eğim değerinin hesaplanması mümkündür. Tek parçacıktan saçılan dalga genliği eşitlik 2.17 ile verilmekte ve bu ifadedeki integrasyon yalnızca parçacık hacmi üzerinden alınır. Sürekli bir matriste kuşku duyulunan bir parçacık olduğu zaman $\rho(r)$ 'nin yerine $\rho(r)$ 'nin ortalaması üzerinden ifade edilen $\eta(r)$ fonksiyonu kullanılır. Çünkü seyreltik bir parçacık için $\rho(r)$ ve $\eta(r)$ birbirleriyle özdeşdir. $\eta(r)$,

$$\eta(r) = \rho(r) - \langle \rho \rangle \quad (2.27)$$

eşitliği ile tanımlanan ve elektron yoğunluğundaki dalgalanmaları ifade eden bir fonksiyondur. İzotropik bir örnekte parçacık başına saçılma şiddeti, $|A(q)|^2$ değeri kullanılarak elde edilir.

2.1.2.1. Küresel Yapılar

Küresel simetriye sahip oluşumlarda yönelimin önem taşımamasından dolayı küre için saçılma fonksiyonunun elde edilmesi matematiksel olarak basittir. Değişmez ρ_0 yoğunluklu R yarıçaplı bir katı küre için,

$$\rho(r) = \begin{cases} \rho_0, & r \leq R \text{ için} \\ 0, & r > R \text{ için} \end{cases} \quad (2.28)$$

elektron yoğunluğu tanımlanır. Eşitlik 2.28 deki şartlar $A(q)$ 'da yerine yazılıp uygulandığı zaman Fourier dönüşümüne göre,

$$\begin{aligned} A(q) &= \int_0^{\infty} q(r) 4\pi r^2 \frac{\sin qr}{qr} dr \\ &= \frac{\rho_0}{q} \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \sin(qr) dr \end{aligned} \quad (2.29)$$

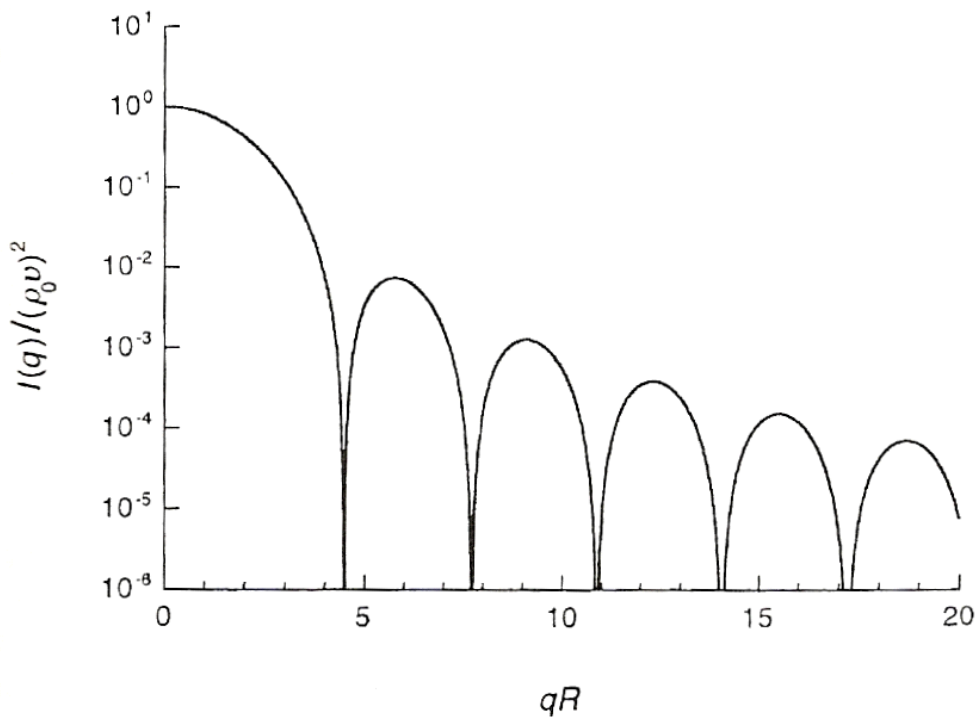
elde edilir. Kısmi integral hesabından,

$$A(q) = \rho_0 v \frac{3(\sin qR - qR \cos qR)}{(qR)^3} \quad (2.30)$$

bulunur. Burada küresel parçacığın hacmi $(4/3)\pi R^3$ kadardır. Böylece bir küre için saçılma şiddeti,

$$I(q) = \rho_0^2 v^2 \frac{3(\sin qR - qR \cos qR)^2}{(qR)^6} \quad (2.31)$$

ile verilir. Eşitlik 2.31'e göre şekil 2.3 de görülen dağılım elde edilir. Şekle bakıldığı zaman şiddetteki periyodik değişimler açıkça görülmektedir. Bu değişimler doğrudan incelenen örnek içinde küresel oluşumların varlığına işaret eder.



Şekil 2.3 R yarıçaplı küre için saçılma deseni

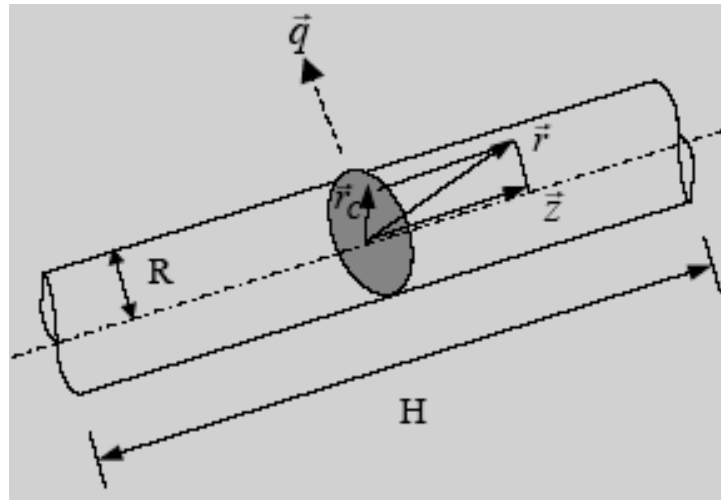
2.1.2.2. Uzun Çubuk Modeli

Yarıçapı R ve uzunluğu H olan herhangi bir tesir kesiti oranıyla gelişigüzel yönelmiş (iç yapısı homojen) silindirik parçacıklar için tanımlanan form faktörü,

$$P(q) = 4 \int_0^1 \frac{J_1^2[qR(1-x^2)^{1/2}] \sin^2(qHx/2)}{[qR(1-x^2)^{1/2}]^2 (qHx/2)^2} dx \quad (2.32)$$

şeklindedir (Guinier, 1955). Burada J_1 birinci dereceden Bessel fonksiyonunu gösterir. Bazı limit durumlarda [($H \gg R$) ya da ($R \gg H$) koşullarını sağlayan] çok uzun silindirik çubuk ve yassı silindirler için bu eşitlik farklı formlara dönüşebilir (Föster & Antonietti, 1998).

İlk olarak ($H \gg R$) koşulunu sağlayan ve A tesir kesitine sahip uzun bir çubuk yapı düşünelim. Bu yapıda tesir kesiti A 'daki yoğunluk dağılımı H 'ye bağlı değildir. Şekil (2.4)'de gösterildiği gibi \vec{r} vektörünün bileşkeleri vardır ($\vec{r} = \vec{z} + \vec{r}_c$). Böylelikle, üç boyutlu bu yapıdan saçılan dalganın şiddeti bir birinden bağımsız H ve A 'ya bağlı iki faktör ile ifade edilir.



Şekil 2.4 Vektörlerin şematik gösterimi

Saçılma genliği, $A(q)$ sembolü yerine daha genel bir gösterimle $F(q)$ ile ifade edilir (Guinier et all., 1955).

$$F(q) = \Delta\rho H \underbrace{\frac{\sin(qH\gamma/2)}{qH\gamma/2}}_{F_H} \underbrace{\iint dA e^{-iq\bar{r}_c}}_{F_C} \quad (2.33)$$

Burada $\gamma = \cos\alpha$, α ise, ters örgü uzayındaki saçılma vektörü (q) ile z eksenindeki arasındaki açıdır.

Uzunluk faktörü F_H 'nin, $qH > 2\pi$ için saçılma şiddetine katkısı

$$I_H(q) = \langle F_H^2 \rangle = H^2 \int_0^1 \frac{\sin^2(qH\gamma/2)}{(qH\gamma/2)^2} d\gamma \cong H \frac{\pi}{q} \quad (2.34)$$

değeri kadar olacaktır. Kalan faktör F_C 'nin, karesi ve ortalaması alındığında sadece tesir kesitine bağlı olan bir $I_C(q)$ fonksiyonu elde edilir.

$$I_C(q) = \langle F_C^2 \rangle = (\Delta\rho)^2 \iiint \iint dA_1 dA_2 e^{-iq\bar{r}_c} \quad (2.35)$$

Varyasyon iki boyutta olduğundan

$$\langle e^{-iq\bar{r}_c} \rangle = J_0(qr_C) \quad (2.36)$$

eşitliği dikkate alınır. Bessel fonksiyonunun seri açılımı [$J_0(qr_C) = 1 - q^2 r^2 / 4$] yardımıyla, (2.33) eşitliği $qR_C < 1$ için yaklaşık bir şekilde yeniden yazılabilir.

$$I_C(q) \cong (\Delta\rho)^2 A^2 \exp\left[-\frac{1}{2} R_C^2 q^2\right] \quad (2.37)$$

Burada A , çubuk benzeri parçacığın etkin tesir kesitini göstermektedir. Silindirik bir çubuk için $R_C = R/\sqrt{2}$ 'dir. Deneysel ölçüm yapıldığında R_C , R_g 'ye karşılık gelir.

Uzunluğu H , jirasyon yarıçapı R_C olan boyca uzun bir çubuğun saçılma şiddeti aşağıdaki eşitlikte görülmektedir.

$$I_0(q) = I_H(q)I_C(q) \cong H \frac{\pi}{q} (\Delta\rho)^2 A^2 \exp\left[-\frac{1}{2} R_C^2 q^2\right] \quad (2.38)$$

$I_C(q)$ faktörü hariç, çubuk benzeri parçacıkların saçılma şiddeti büyük q bölgesinde q 'dan bağımsızdır.

Sonuç olarak, V hacmine sahip bir sistem, N_p adet çubuk benzeri parçacıklar içeriyorsa, $2\pi H < q < 1/R_C$ aralığındaki saçılma şiddeti,

$$\frac{2\pi}{L} \langle q \rangle \frac{1}{R_C} \text{ için } I(q) = \frac{N_p}{V} I_0(q) \cong c \frac{\pi}{q} K_{XS} M_L \exp\left[-\frac{1}{2} R_C^2 q^2\right] \quad (2.39)$$

şeklinde olacaktır. Burada $H=1/L$ ile ifade edilir. $M_L=(M_w/H)$, çubuk benzeri parçacıkların bir birimdeki moleküler ağırlığını ve c örneğin yoğunluğunu göstermektedir. K_{XS} ise bir zıtlık faktörüdür ve SAXS için eşitlik 2.40 ile tanımlanır,

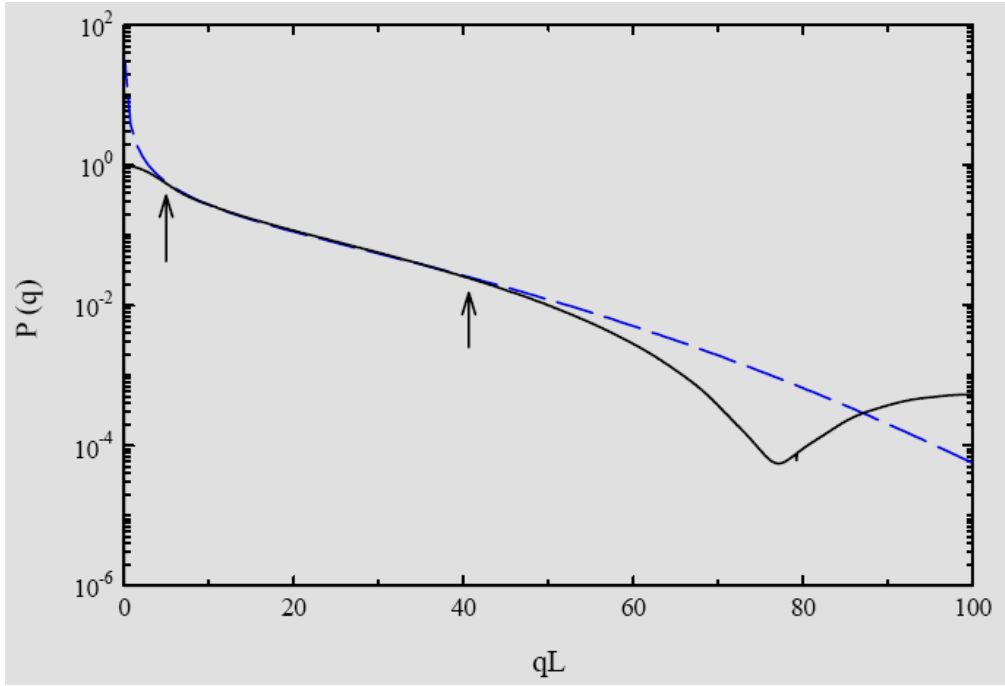
$$K_{XS} = N_A (\Delta z_2)^2 = N_A \left[\frac{n_e}{M_0} - \frac{\bar{v}_2 \rho_{0,e}}{N_A} \right]^2 \quad (2.40)$$

K_{XS} ifadesinde, N_A avagadro sayısı, n_e ve M_0 sırasıyla polimerin birim hücrede ki elektron sayısı ve moleküler ağırlığı, $\rho_{0,e}$ çözücünün elektronik yoğunluğunu ve \bar{v}_2 ise dağılmış parçacıkların yoğunluk ölçümlerinden elde edilebilen özel bir hacim değerini gösterir.

q^2 'ye karşı $\ln[I(q)q]$ grafiği çizildiğinde, çubuk-benzeri sistemler için elde edilen deneysel veriden M_L ve R_C değerine ulaşılabildiğinden eşitlik 2.39 çok kullanışlıdır. Eğer q yeteri kadar büyükse, çubuğun şeklindeki hafif bükülümler veri analizinde engel teşkil etmez. Bu durum çözültideki makro moleküller ile yakından ilgidir. Çünkü bütün lineer polimer zincirler nano boyutta çubuk-benzeri parçacıklar gibi davranır.

Şekil (2.5), tam formu eşitlik 2.32 ile ifade edilen ve yaklaşık formu eşitlik 2.39 ile verilen $L / 2R = 10$ geometrili tek bir çubuğun form faktörlerinin karşılaştırılması halini göstermektedir. İki eğrinin kesişmesi, eşitlik 2.39 yaklaşımı kullanılarak deneysel verileri hesaplamının güvenilir olduğu $2\pi/L < q < 1/R_C$ bölgesinde

gerçekleşmektedir. Şekil 2.5 deki iki ok arası bölge iki form faktörünün iyi uyuşum gösterdiği bu aralığı belirtmektedir.



Şekil 2.5 $L/2R=10$ olan homojen bir çubuk için tam form faktörünün (2.32) (Koyu çizgi) ve yaklaşım yapılmış form faktörünün (2.39) (Kesik çizgi) karşılaştırılması

2.1.2.3. Disk Şekilli Oluşumlar

$R \gg H$ olduğu durumda, (2.32) eşitliği ince bir kan pıhtı hücresinin nano boyutta görülen platelet formunda olduğu gibi geometrik formları işaret eder. Yani form faktörü uzun silindirik çubuklar için geçerli olan form faktörü olmakla birlikte, platelet (disk) formunu ifade etmek için $R \gg H$ yaklaşımı yapılır (Guinier & Fournet, 1955).

$$I_0(q) = I_A(q) I_T(q) \cong A^2 \frac{2\pi}{q^2} I_T(q) \quad (2.41)$$

eşitliği platelet formundaki yapılardan saçılan dalga şiddet ifadesi olarak kullanılır. Birinci terim $[I_A(q)]$ platelet yapının yüzey alanı ile ilgili, ikinci terim $[I_T(q)]$ ise

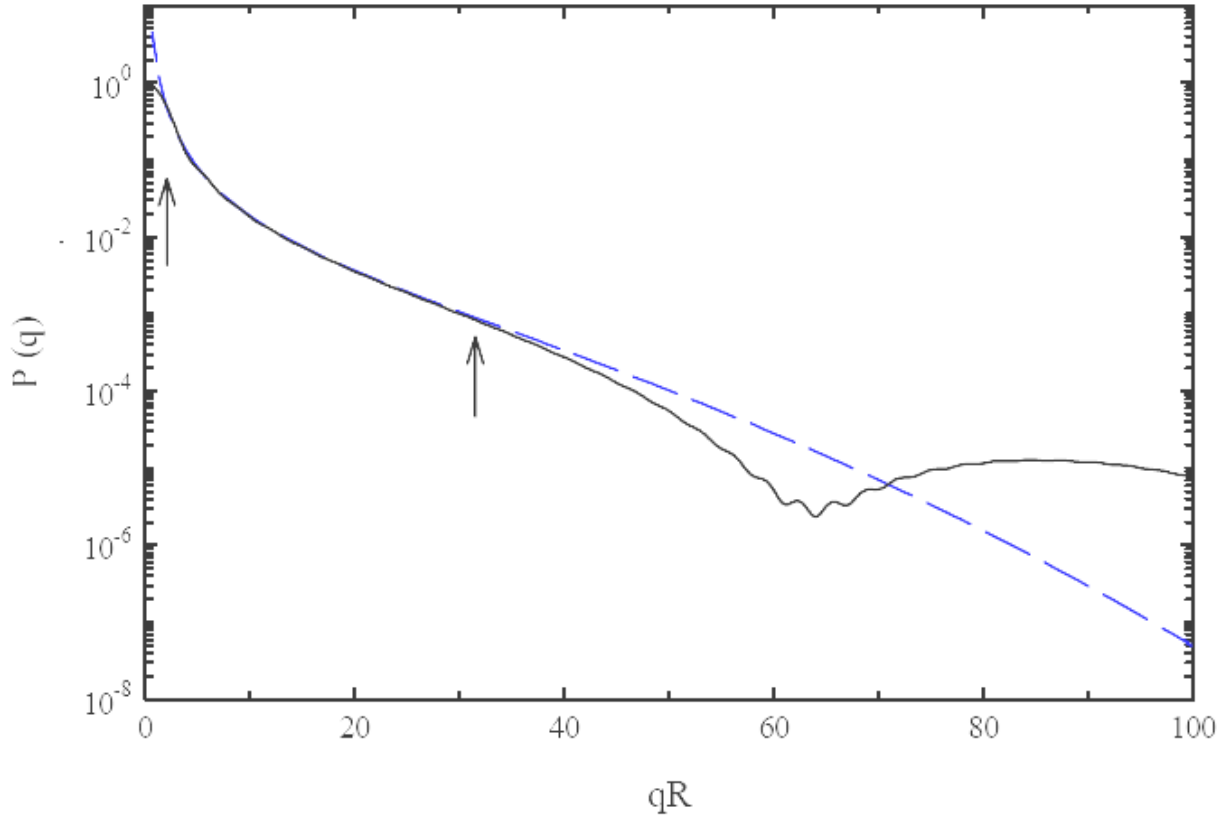
platelet yapının kalınlığı ile ilgili şiddet faktörleri olarak bilinir. Homojen kan pıhtı hücreleri için $I_T(q)$,

$$I_T(q) = \langle F_H^2 \rangle = H^2 \left[\frac{\sin(qH/2)}{qH/2} \right]^2 \quad (2.42)$$

eşitliği ile verilir. Eşitlik (2.42)'ye Guinier yaklaşımı uygulandığında, $qR_T < 1$

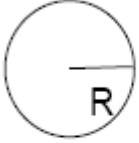
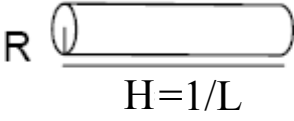
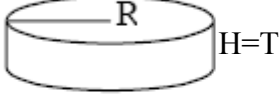
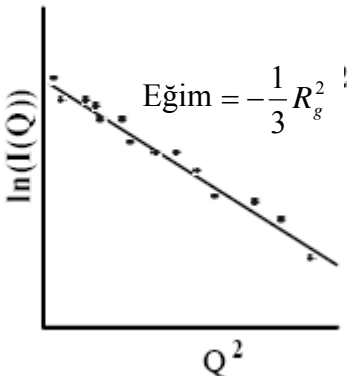
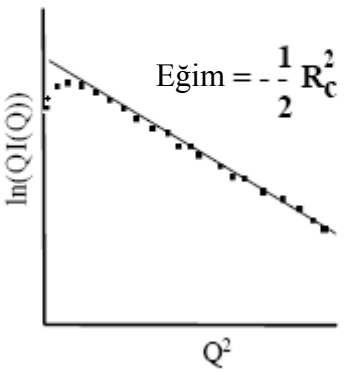
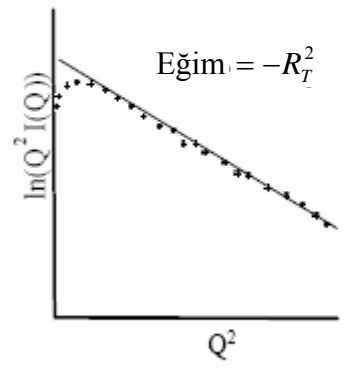
$$I_0(q) = A(\Delta\rho)^2 \frac{2\pi}{q^2} \exp\left[-\frac{1}{2} R_T^2 q^2\right] \quad (2.43)$$

elde edilir. Burada disk için jirasyon yarıçapı için $R_T = H/12^{1/2}$ değeri geçerlidir. Bu tür parçacıklar için sistemlerin saçılma vektörlerinden q^2 'ye karşı $\ln[I_0(q)q]$ grafiği çizilerek platelet yapıların H kalınlıkları kolayca bulunabilir. Şekil 2.6 da platelet yapı yaklaşımı yapılan ve yapılmayan silindirik yapıların form faktörleri karşılaştırmalı olarak çizilmiştir.



Şekil 2.6 Silindirik form faktörü (sürekli çizgi) ve platelet yaklaşımli form faktörleri (kesikli çizgi)'nin qR 'ye göre değişimi

Şekil 2.7 de şu ana kadar açıklanan temel geometrik şekillere sahip parçacıklar ve oluşumlar için SAXS yapı bilgileri tablo lanmıştır.

Küre	Çubuk	Disk
		
$qR < 1:$ $I(q) \propto \exp\left(-\frac{(q)^2 R_g^2}{3}\right),$ $R_g^2 = \frac{3}{5} R^2$	$2\pi/L < q < \pi/R :$ $I(q) \propto \frac{1}{q} \exp(-q^2 R_c^2/2)$ $R_c = \frac{R}{\sqrt{2}}$	$\pi/R < q < 2\pi/T:$ $I(q) \propto \frac{1}{q^2} \exp(-q^2 R_T^2)$ $R_T = \frac{T}{\sqrt{12}}$
		

Şekil 2.7 Küre, çubuk ve disk modellerinin yapı karakteristikleri

Böylece elde edilen saçılma desenleri kullanılarak basit geometrik yapılar hakkında, doğrudan bilgi edinmenin mümkün olabildiği görülmektedir.

2.1.3. Büyük q Yaklaşımı ile İlgili Porod Yasası

İki farklı faz içeren yapılar için durum biraz daha karmaşıktır. İdeal iki faz modeli için en önemli bilgiler büyük q bölgesinden elde edilir. Bu bölgede, $I(q)$, q^{-4} ile orantılıdır ve orantı başka bir ifade ile $q \rightarrow \infty$ limitinde

$$I(q) \rightarrow \frac{2\pi(\Delta\rho)^2 S}{q^4} \quad (2.44)$$

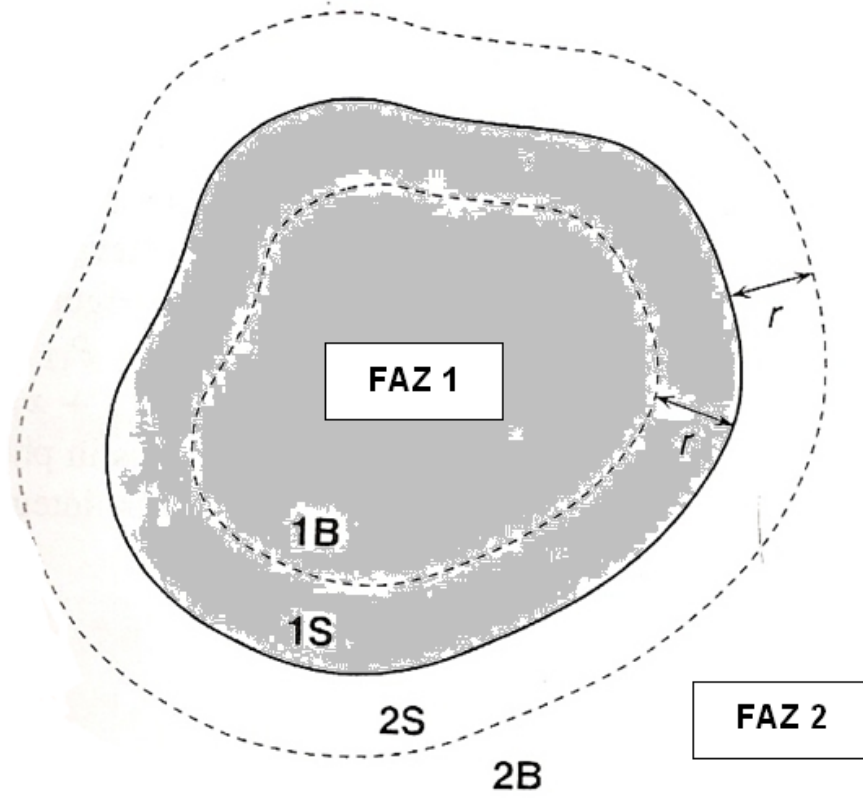
olur. Bu ifade Porod Yasası olarak adlandırılır (Debye et al, 1981). Yasanın türetilmesine geçmeden önce, çözelti içindeki küresel parçacıklardan saçılma durumunun incelenmesi daha öğretici olacaktır. Bu durumda, çözelti ρ_0 , katı küreler ρ_1 elektron yoğunluğuna sahip iki fazlı bir sistem oluşur.

R yarıçaplı katı kürelerden oluşan ve iki fazlı böyle bir sistem için saçılma şiddet ifadesi (2.31 eşitliğinden yararlanılarak) şu şekilde yazılabilir,

$$\begin{aligned} I(q) &= N(\Delta\rho)^2 \left(\frac{4}{3} \pi R^3 \right)^2 \frac{9(\sin qR - qR \cos qR)^2}{(qR)^6} \\ &= N(\Delta\rho)^2 8\pi \left[\frac{R^2(1 + \cos 2qR)}{q^4} - \frac{2R \sin 2qR}{q^5} + \frac{1 - \cos 2qR}{q^6} \right] \end{aligned} \quad (2.45)$$

Burada $\Delta\rho = \rho_1 - \rho_0$, iki fazlı yapının elektron yoğunlukları farklıdır. Büyük q değerleri için (2.45) eşitliğindeki kare parantezlerin içindeki ikinci ve üçüncü terimler anlamsız olur. Birinci terimde, $\cos 2qR$ 'deki q arttıkça, bu terim saçılmaya pozitif ya da negatif katkıda bulunur. Fakat küreler farklı yarıçaplara sahipse, bu durumda $\cos 2qR$ 'nin ortalaması sıfır olur. $S = \sum 4\pi R^2 = 4\pi N \langle R^2 \rangle$ ile (2.45) eşitliği kullanılarak büyük q yaklaşımında Porod yasası olarak bilinen 2.44 eşitliği elde edilir.

Porod yasasını türetmek için öncelikle $\Gamma_\eta(r)$ korelasyon fonksiyonu hesaplanır. İlk aşamada örnek hacminin 4 bölgeye ayrıldığı düşünülür. Öyle ki, "1" nolu ve "2" nolu faz sınırından r kadar uzaklıklardaki iki kabuk bölgesindeki elektron yoğunlukları birbirinden ayırt edilebilir olsun (şekil 2.8).



Şekil 2.8 Örnek hacminin dört bölgeye ayrıldığını gösteren diyagram

1B bölgesi Faz 1'in yığın bölgesi, 1S ve 2S sınırı (sürekli çizgi) iki fazın örtüştüğü bölgelerin ayrımı, 2B ise Faz 2'nin yığın bölgesidir. Sınırın eğrilik yarıçapına göre r kalınlığı küçük olduğu durumda 1S ve 2S bölgelerinin her ikisinin de hacimleri yaklaşık olarak $S.r$ ye eşittir. 1B ve 2B bölgelerinin hacimleri sırasıyla $V.\Phi_1-S.r$ ve $V.\Phi_2-S.r$ olur. Burada V örneğin toplam hacmi, Φ_1 ve Φ_2 , ayrı ayrı iki fazın kesirsel hacimleridir. İzotropik simetriye sahip bir örnek için $\Gamma_\eta(r)$ korelasyon fonksiyonu r 'nin büyüklüğünün bir fonksiyonu olur ve şöyle yazılır,

$$\Gamma_\eta(r) = V \langle \eta(r') \eta(r'') \rangle \quad (2.46)$$

burada köşeli parantez içinde kalan ifade, $r=|r'-r''|$ sabit kalırken örneğin tüm hacmi üzerinden ortalama alındığını gösterir. $\Gamma_\eta(r)$ dört ayrı bölgeden gelen katkıların toplamı olarak kabul edilebilir. Örneğin r' , 1B bölgesi içinde iken $\Gamma_\eta(r)$ 'e gelen katkı

$$\Gamma_{1B}(r) = V_{1B} \langle \eta(r') \eta(r'') \rangle_{1B} \quad (2.47)$$

olur. Burada V_{1B} , $1B$ bölgesinin hacmi ve $\langle \dots \rangle_{1B}$ ise, r' $1B$ bölgesinde iken alınan ortalamayı ifade eder. Ayrıca, r'' nün $1B$ bölgesinin dışına çıkmasına izin verilerek $r = |r' - r''|$ değeri sabit tutulur.

Şimdi ayırt edilebilir her bir bölgenin $\Gamma_\eta(r)$ 'ye olan katkılarını hesaplayalım. r' , $1B$ bölgesinde iken r'' birinci fazda olmalıdır ($1B$ ya da $1S$ bölgelerinde). Öyle ki $\Gamma_{1B}(r)$ şu şekilde olsun

$$\Gamma_{1B}(r) = (V\phi_1 - Sr)\eta_1^2 \quad (2.48)$$

Benzer şekilde,

$$\Gamma_{2B}(r) = (V\phi_2 - Sr)\eta_2^2 \quad (2.49)$$

yazılırsa r' , $1S$ bölgesinde iken r'' birinci ya da ikinci fazlardan birinde olabilir. Böylece

$$\Gamma_{1S}(r) = Sr(\eta_1^2 P_{11} + \eta_1 \eta_2 P_{12}) \quad (2.50)$$

ifadesine ulaşılır. Burada P_{11} ve P_{12} , r' $1S$ bölgesinde iken r'' nün sırasıyla birinci ve ikinci fazda olduğunu gösteren durumlara ait olasılıklardır. Dolayısıyla $P_{11} + P_{12} = 1$ olur. P_{11} ve P_{12} 'yi hesaplamak için düzlemsel bir sınır ve bu sınırdan x kadar uzakta ($1S$ bölgesinde) bir r' noktası düşünelim (şekil 2.9). $x=r$ olduğunda $P_{11}=1$ ve $P_{12}=0$; $x=0$ iken $P_{11}=P_{12}=0.5$ olur. r' noktasına r yarıçaplı bir küre çizilirse kürenin $(1/2)(1+x/r)$ kadarlık kısmı birinci fazda $(1/2)(1-x/r)$ kadarlık kısmı da ikinci fazda olur. $1S$ bölgesindeki bütün noktalar için ortalama P_{11} olasılığı $(1/2)(1+x/r)$ ifadesinde x 'in 0 ile r arasında integrasyonuna eşittir.

$$P_{11} = \frac{1}{r} \int_0^r \frac{1}{2} \left(1 + \frac{x}{r} \right) dx = \frac{3}{4} \quad (2.51)$$

böylece (2.50) eşitliği şu şekli alır.

$$\Gamma_{1S}(r) = Sr \left(\frac{3}{4} \eta_1^2 + \frac{1}{4} \eta_1 \eta_2 \right) \quad (2.52)$$

Benzer mantıkla aşağıdaki ifade elde edilir.

$$\Gamma_{2S}(r) = Sr \left(\frac{3}{4} \eta_2^2 + \frac{1}{4} \eta_1 \eta_2 \right) \quad (2.53)$$

(2.48), (2.49), (2.52) ve (2.53) eşitlikleri toplanırsa,

$$\begin{aligned} \Gamma_{\eta}(r) &= V(\eta_1^2 \phi_1 + \eta_2^2 \phi_2) - \frac{Sr}{4} (\Delta\rho)^2 \\ &= V \langle \eta^2 \rangle \left[1 - \frac{1}{4} \frac{S}{V} \frac{(\Delta\rho)^2}{\langle \eta^2 \rangle} r \right] \\ &= V \langle \eta^2 \rangle \left(1 - \frac{r}{l_p} \right) \end{aligned} \quad (2.54)$$

sonucuna ulaşılır. Bradaki l_p şöyle tanımlanır,

$$l_p = 4 \frac{V \langle \eta^2 \rangle}{S (\Delta\rho)^2} \quad (2.55)$$

$r \ll l_p$ için eşitlik (2.54) yaklaşık olarak,

$$\Gamma_{\eta}(r) = V \langle \eta^2 \rangle \exp\left(\frac{r}{l_p}\right) \quad (2.56)$$

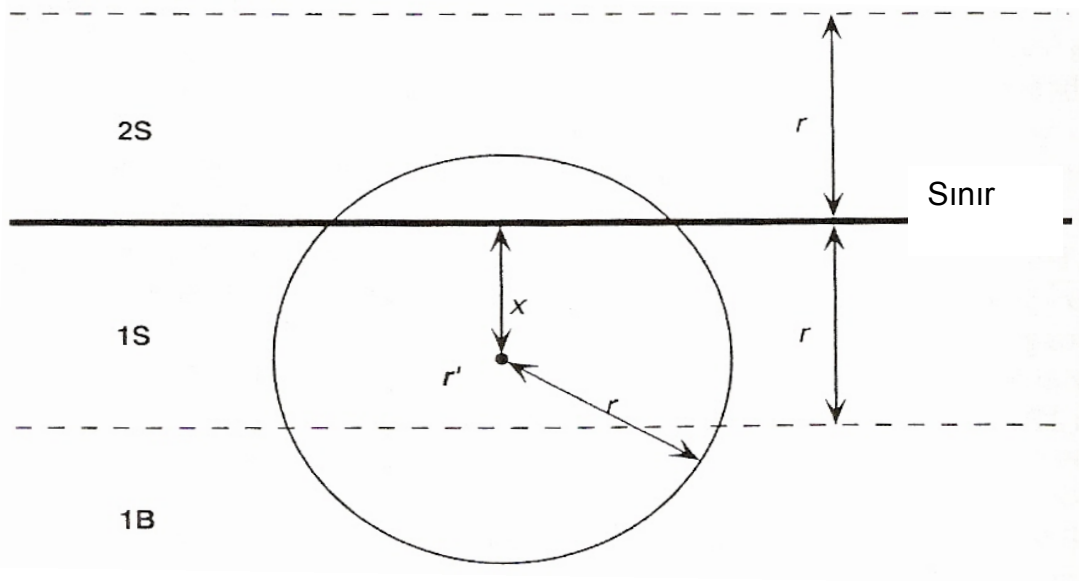
formundadır. Eşitlik (2.54) bütün r 'ler üzerinden yeniden düzenlenirse,

$$\begin{aligned} \Gamma_{\eta}(r) &= \int_0^{\infty} V \langle \eta^2 \rangle \exp\left(\frac{r}{l_p}\right) 4\pi r^2 \left(\frac{\sin qr}{qr}\right) dr \\ &= V \langle \eta^2 \rangle \frac{8\pi l_p^3}{(1 + l_p^2 q^2)^2} \end{aligned} \quad (2.57)$$

bulunur. $q \rightarrow \infty$ limitinde (2.57) eşitliği q^{-4} ile orantılı duruma gelir.

$$I(q) \rightarrow \frac{8\pi V \langle \eta^2 \rangle}{l_p} \frac{1}{q^4} \quad (2.58)$$

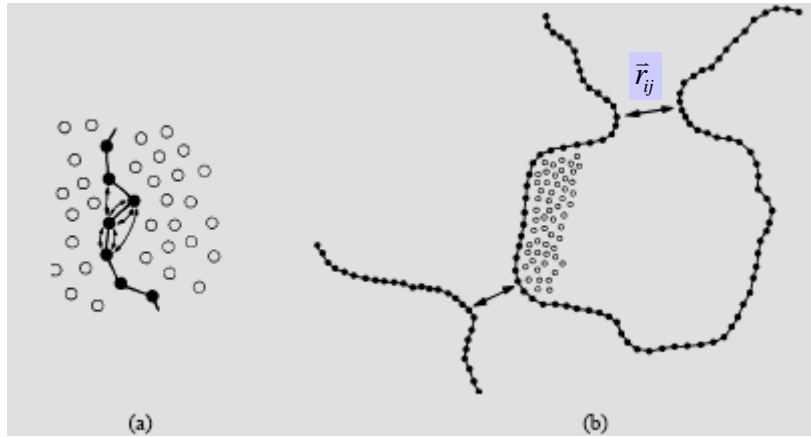
böylece Porod yasası türetilmiş olur. Türetme işlemi sırasında kullanılan küçük r yaklaşımı büyük q limiti ile doğrulanmıştır.



Şekil 2.9 Küre için, yüzey alan kesiti

2.2. Polimerlerin Çözelti İçinde Oluşturdukları Yapılar ve Dayanılan SAXS Temelleri

Bu bölümde, seyreltik çözeltiler içinde bulunan polimer zincirlerin saçılım fonksiyonları irdelenecektir. Öncelikle bu oluşumlar silindirik parçacıklarmış gibi düşünülür. Çünkü polimer zincirlerin esnekliğinin az ya da çok oluşuna bağlı olarak polimer zincirlerde kısmi sertlikler görülebilir.



Şekil 2.10 Polimer çözeltilerindeki kısa (a) ve uzun (b) erimli etkileşimlerin şematik gösterimi. Çözücü moleküller açık renk dairelerle gösterilmiştir

Bir polimer zinciri 1'den N'e kadar numaralandırılmış N tane bağdan oluşabilir. Şekil (2.10)'a gibi bu bağlar herhangi bir i ve j noktasını birbirine bağlayabilir. Ara yüzey terimlerinin tümünün ortalaması alındıktan sonra, bu zincirin form faktörü, Debye eşitliğine göre hesaplanabilir.

$$P(q) = \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left\langle \frac{\sin(qr_{ij})}{qr_{ij}} \right\rangle_{conf} \quad (2.59)$$

Burada N , saçıcı merkezlerin toplam sayısıdır. Eğer dağılım fonksiyonu $g(r_{ij})$ bilinirse, arayüzey teriminin ortalaması ile 2.60 eşitliğindeki köşeli parantez

$$\left\langle \frac{\sin(qr_{ij})}{qr_{ij}} \right\rangle_{conf} = \int_0^{\infty} g(r_{ij}) \frac{\sin(qr_{ij})}{qr_{ij}} r_{ij}^2 dr_{ij} \quad (2.60)$$

bir integral ile ifade edilebilir.

Polimer zincirlerin dağılım fonksiyonu $g(r_{ij})$ 'yi belirlemek için ilk olarak parçacıklar arasında aşağıdaki etkileşimler dikkate alınır (Kirste & Oberthür, 1982).

- Komşudan komşuya zincir yapı üzerinde faaliyet gösteren kısa erimli etkileşimler şekil 2.10(a) da gösterildiği gibi olur. Bu etkileşimler, çözücü etkisiyle her polimer zincirinde var olan dönme sınırı ve bağ kuvvetlerinin etkisi ile sınırlıdır.
- Karşı zincirde faaliyet gösteren uzun erimli etkileşimler şekil 2.10(b) ise, kısa erimli etkileşimlerden farklı olarak çözücü etkisi ile ortaya çıkar.

En basit durum bir çözelti içinde çözünen polimer zincirlerinin itme ve çekim kuvvetleri etkisi altında yapısal şekillenimlere karşılık gelir. Bu durumda, uzun erimli etkileşimler dikkate alınmaz. Polimer zincir pertürbe olmayan zincirler gibi davranırsa bu yapı **Gaussiyen zinciri** olarak adlandırılır. Çünkü genel yapının bütün parçalar arası uzaklıklar Gaussian dağılımına uyar. Bu dağılım için (2.60) eşitliğindeki integral analitik olarak çözülebilir ve bu çözüm,

$$\left\langle \frac{\sin(qr_{ij})}{qr_{ij}} \right\rangle_{conf} = \exp \left[-\frac{q^2 \langle r_{ij}^2 \rangle}{6} \right] \quad (2.61)$$

sonucunu verir. Eşitlik (2.59), eşitlik (2.62) daki forma dönüştürülerek Gaussiyen zincirler formundaki polimer yapılar için ilk kez 1947 yılında Debye tarafından kullanılmıştır.

$$P(q) = \frac{2(e^{-x} + x - 1)}{x^2} \quad x = R_g^2 \cdot q^2 \quad (2.62)$$

Büyük q değerleri için bu $P(q)$ ifadesinin karakteristik özelliği, (aşağıda verilen şekli ile) asimtotik davranış göstermesidir.

$$P(q) \underset{q \rightarrow \infty}{\propto} q^{-2} \quad (2.63)$$

Yapılardaki oluşumların dönme yarıçaplarının karesi, R_g^2 ile, zincir sayısı ise N ile belirlenir. Yapıdaki birim uzunluk başına parçacık uzunluğu l_o ile gösterilir.

$$R_g^2 = \frac{Nl_o^2}{6} \quad (2.64)$$

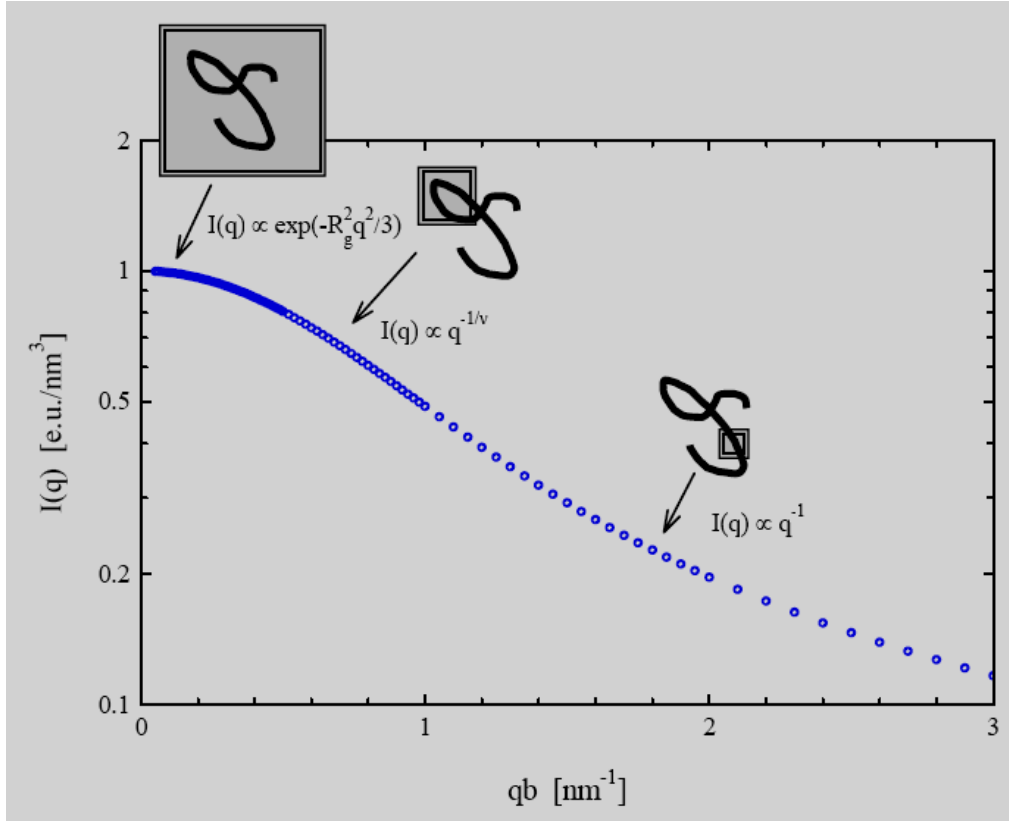
l_o Kuhn-model'deki (Klok et al, 2000) Kuhn uzunluğu b yerine alınabilir. Buradaki istatistiksel zincir element b ($b \geq l_o$), bağ ve dönme açısının serbestçe değişim ile olur. Herhangi bir zincir Gaussian zinciri dibi davranabilir.

Farklı q bölgesindeki polimer zincirinin saçılım fonksiyonu, şekil (2.11)'de gösterildiği gibi, uzaysal çözünürlükle ilişkilendirilebilir.

Küçük q bölgesi ($q < 1/R_g$) için saçılma, polimer zincirlerini bir bütün olarak algılar. Bu durumda büyüklük ve moleküler ağırlık gibi yapısal parametreler bu bölgeden yararlanılarak bulunabilir. Saçılma şiddeti Guinier yasasına uyar.

Orta q bölgesi ($1/R_g < q < 1/b$) için, saçılma "de Gennes" in evrensel ölçüm yasasıyla açıklanabilen, polimer zincirlerinin esnekliği üzerine bilgi verir.

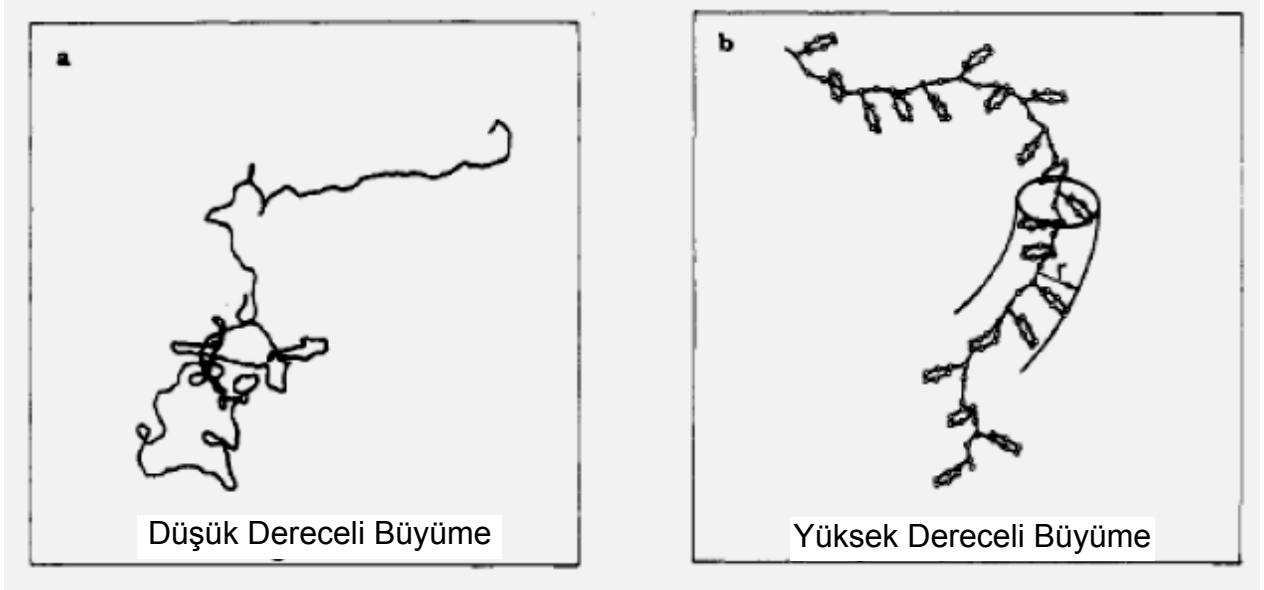
Büyük q bölgesi ($q > 1/b$) için, polimer zincirlerinin genel özelliği saçılma yöntemleri ile incelenir. Bu bölgede saçılma, katı bir çubuğu inceliyormuş gibi olur. Böylece saçılma yoğunluğu q^{-1} ile orantılı olacak şekilde ifade edilir.



Şekil 2.11 Saçılma şiddetinin qb çarpımına göre değişimi ve polimer zincir yapının farklı q bölgelerine göre incelenebilen kısımlarının gösterimi

Şimdiye kadar polimer zincirlerin belirli uzunlukta ince bir ip gibi davrandıkları kabul edilmiştir. Eğer uzaysal skala monomer boyutundan daha büyükse, bu iyi bir yaklaşım olabilir (Rawiso et al, 1987). Ancak, lokal bir ölçüm için, bunun yanlış olacağı açıktır. Çünkü monomer bir nokta saçıcısından daha uzun değildir.

Bir örnek olarak, şekil (2.12)'de polystyrene'e ait iki yapısal durum gösterilmektedir (Rawiso et al, 1987). Şekil (2.12)(a) da uzaysal ölçüm phenyl halkalarının boyutlarından çok daha büyüktür. Sonuç olarak zincir, uzayda ancak düzgün bir eğriyle gösterilebilir: Ancak, şekil (2.12)(b) deki lokal ölçümde, zincirin tesir kesiti daha fazla göz ardı edilemez ve zincirin yapısı yarıçapı 0,4 nm olan çembersel bir silindire modellenebilir.



Şekil 2.12 Polistiren yapısının iki farklı durum çözünürlüğü

Bir polimer zincirin saçılma fonksiyonu birim yapının kesiti ($I_c(q)$), ve sonlu ince ipin ($I_{0,\infty}(q)$) saçılım katkısına karşılık gelen iki terim ile karakterize edilebilir (Harnau & Hansen, 2002).

$$I_0(q) = I_{0,\infty}(q) I_c(q) \quad (2.65)$$

$qR_c \ll 1$ için, $I_c(q)$ terimi Guinier yaklaşımı olarak adlandırılan üstel terimi ile ifade edilebilir ve bu durumda bir zincirin saçılma fonksiyonu

$$I_0(q) = I_{0,\infty}(q) \exp\left[-\frac{1}{2} R_c^2 q^2\right] \quad (2.66)$$

olur. Burada R_c^2 kesitteki, jirasyon yarıçapının karesinin ortalamasıdır ve aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$R_g^2 = \frac{1/2 \int_0^\infty \bar{r}^2 \Delta\rho(r) d\bar{r}}{\int_0^\infty \Delta\rho(r) d\bar{r}} \quad (2.67)$$

Böylece hem zincir hem de kesit yapı ile ilgili saçılma ifadesi elde edilmiş olur.

2.2.1. Gaussiyen Zincir

Bu bölümde Gauss yaklaşımına uyan, N tane bağı olan, $N+1$ adet boncuktan (bead) oluşan gelişigüzel bir polimer yapı için saçılma şiddetini inceleyeceğiz. Bir boncuğun (bead) hacminin, V_u ve bir zincirin hacminin ise $V=(N+1)V_u$ olduğu kabul edilirse, herbir boncuk, boncuğun saçılma uzunluğuna $\rho_0 V_u$ kadar katkı getirir. Bu durumda saçılmanın genliği,

$$A(q) = \rho_0 v_u \sum_{j=0}^{N+1} e^{-qr_j} \quad (2.68)$$

ve şiddeti,

$$I(q) = \rho_0^2 v_u^2 \sum_{j=0}^{N+1} \sum_{k=0}^{N+1} e^{-qr_{jk}} \quad (2.69)$$

olacaktır. Burada, $r_{jk} = r_j - r_k$ dir. (2.69)'daki toplamı, integral formunda yazarsak,

$$I(q) = \rho_0^2 v_u^2 \int P(r) e^{-iqr} dr \quad (2.70)$$

elde edilir. Burada $P(r)$ herbir elemanı birbirinden r kadar uzakta olan boncuk çiftlerinin sayısını belirtmektedir ve integral saçılma hacminin tamamı üzerinden alınır. Bu durumda zincir kümeleri üzerinden (ya da zamana bağlı olarak) ortalama alınırsa $P(r)$ yalnızca r 'nin büyüklüğüne bağlı olur. Böylece uç uca eklenen bu yapı, uç uca uzaklık dağılımı $w(N, r)$ ile,

$$w(N, r) dr = \left(\frac{3}{2\pi N l^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3r^2}{2N l^2} \right) dr \quad (2.71)$$

şeklinde ifade edilir. $P(r)$ ifadesinde, yalnızca uç uca N bağlı boncuk çiftlerini değil, bir bağlı, iki bağlı, üç bağlı v.b. bütün boncuk çiftlerini ve bağısız olan çiftleri (yani boncuğun kendisi) de göz önüne almak gerekir. $(N+1)$ boncuktan oluşan bir zincirde, bir yönde ilerlenilirse, K tane bağı ile ayrılmış $(N+1-K)$ tane çift ve eşit

sayıda, yapı ters yönde bulunur. Böylece $P(r)$ şu forma kavuşur. Böylece $P(r)$ ile $w(K,r)$ arasındaki ilişki kurulmuş olur.

$$P(r) = 2 \sum_{K=0}^N (N+1-K)w(K,r) \quad (2.72)$$

(2.72)'yi (2.70)'de kullanarak Fourier dönüşümü uygulanırsa,

$$I(q) = \rho_0^2 v_u^2 2 \sum_{K=0}^N (N+1-K) \exp\left(-\frac{q^2 l^2}{6} K\right) \quad (2.73)$$

elde edilir. (2.73)'deki toplam, integral ile ifade edilebilir. N'in çok büyük olduğu durum için geçerli olan yaklaşım ile $u=K/N$ değişimi yapılarak, $N+1 \approx N$ kabulü ile (2.73) aşağıdaki şekli alır.

$$I(q) = \rho_0^2 v_u^2 2N^2 \int_0^1 (1-u) \exp\left(-\frac{q^2 N l^2}{6} u\right) du = \rho_0^2 v_u^2 D(x) \quad (2.74)$$

$$D(x) = \frac{2(e^{-x} + x - 1)}{x^2}, \quad x = \left(\frac{q^2 N l^2}{6}\right) = q^2 \langle R_g^2 \rangle \quad (2.75)$$

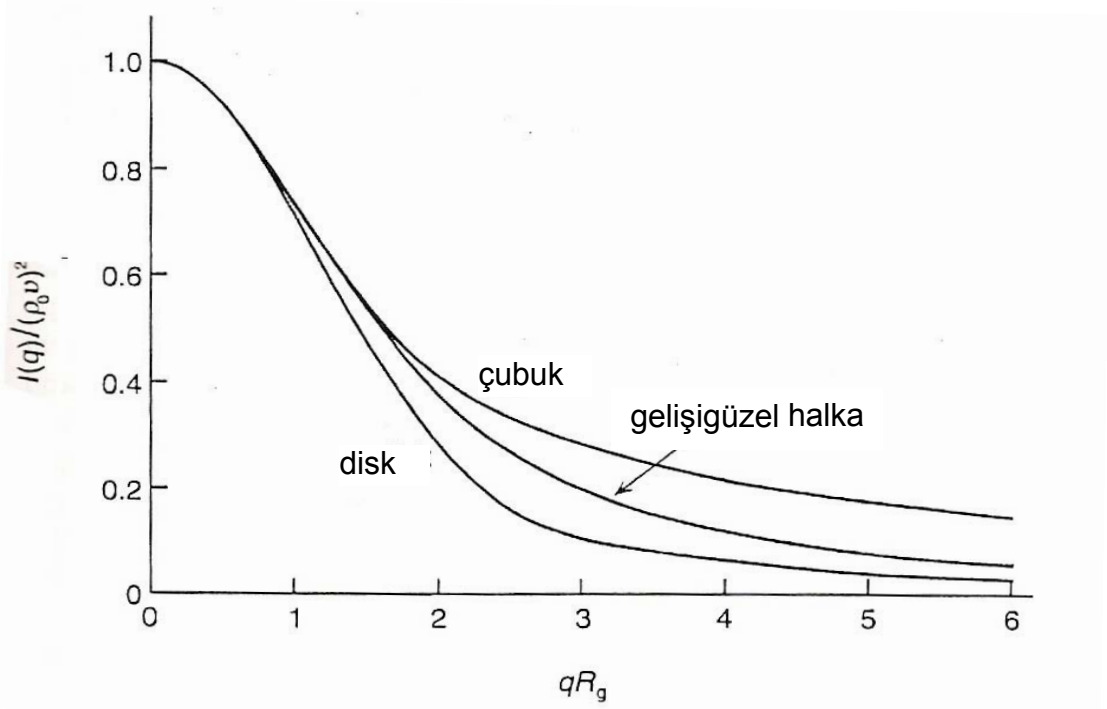
İlk defa Debye tarafından türetilen (2.75) eşitliği, Debye Fonksiyonu olarak bilinir. (2.13) grafiği, ince çubuk ve ince disk için verilen farklı bağımsız saçılma fonksiyonları için $D(x)$ davranışını karşılaştırmalı olarak göstermektedir. Debye fonksiyonu $q \rightarrow 0$ limit durumu için şu şekilde seri açılabilir,

$$D(x) = 1 - \frac{q^2 \langle R_g^2 \rangle}{3} + \dots \quad (2.76)$$

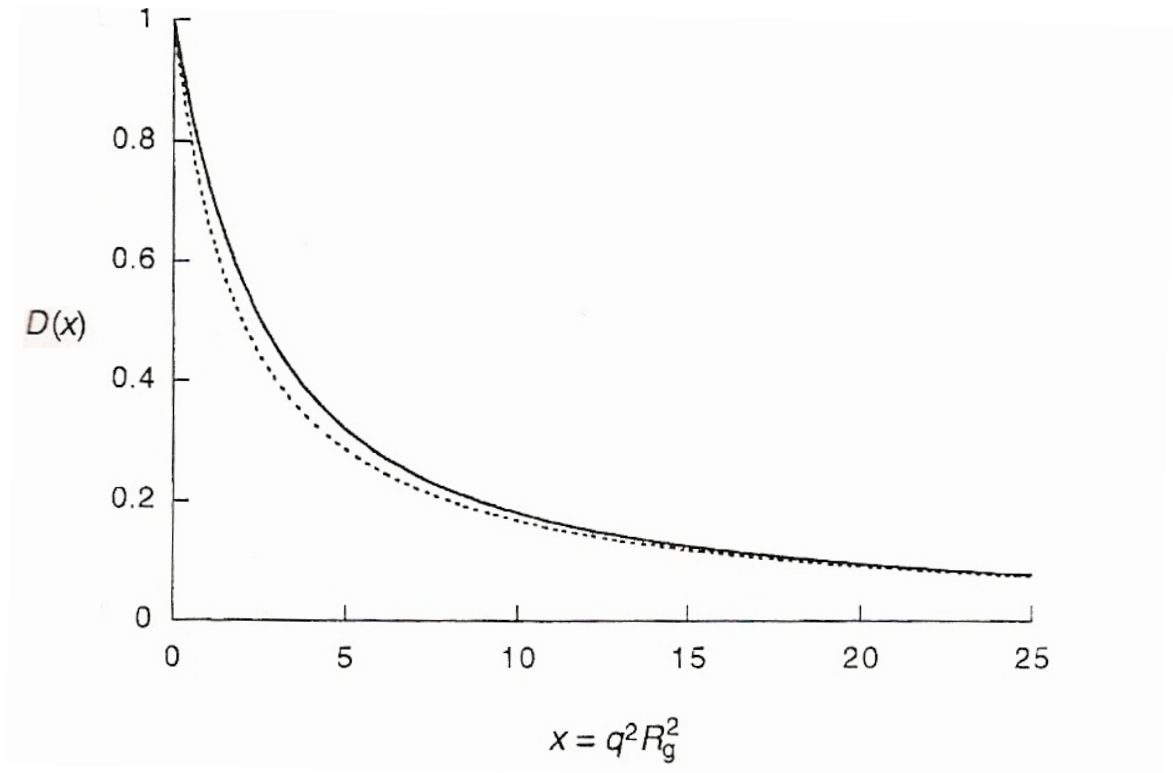
Öyleki, bu durum 2.1.1. ve 2.1.1.1. bölümünde tartışılan Guinier yaklaşımı ile uyumludur. q 'nun bütün değerleri için oldukça iyi (%15 den daha küçük) bir yaklaşımla,

$$D(x) \cong \frac{1}{1+x/2} \quad (2.77)$$

denkliği yazılabilir. $q \rightarrow \infty$ limit durumu için (2.14) grafiğinde görüldüğü gibi $D(x)$, q - α ile değişir ($\alpha=2$).



Şekil 2.13 Debye fonksiyonu: Çubuk ve disk için geçerli saçılma şiddeti fonksiyonu ile, genişgüzel halka şeklindeki zincir yapıya ait saçılma şiddeti ifadesinin karşılaştırılması



Şekil 2.14 Bütün x aralığında, Debye fonksiyonuna ait grafik

2.2.1.1. Gaussiyen Zincirde Polidispersite Etkisi

Polimerlerin birbirine özdeş zincirlerden oluştuğu kabul edilir. Şimdiye kadar, her bir polimer molekül zincirinin polimerizasyon derecesinin aynı olduğu yani her bir zincirin N tane monomerden meydana geldiği varsayılmıştı. Ancak pratikte sentetik olarak elde edilen polimerlerin büyük çoğunluğu polidispersite gösterir. Yani, aynı polimer örneğinde bulunan moleküllerin büyüklükleri, dolayısıyla da zincir uzunlukları farklıdır. Bu durumda, polimerizasyon dereceleri de birbirleriyle aynı değildir. Bu yüzden polidispersitenin yapı faktörüne olan etkisi mutlaka dikkate alınmalıdır.

Polimerlerin hem çok büyük kütleli, hem de yapıdaki moleküllerin büyüklüklerinin birbirlerinden farklı olması nedeniyle polimerler için tanımlanan mol kütlesi (M) kavramı diğer maddelere göre farklıdır. Tek bir mol kütlesi değeri yerine bir ortalama değer ve dağılım söz konusu olur (Basan, 2001).

Sayıcı ortalama mol kütlesi (M_n), bir polimer yapının içinde bulunan molekül kütlelerinin matematiksel ortalamasıdır. Kısaca, polimer yapının toplam kütlesinin, toplam mol sayısına oranıdır. Örnekeleyecek olursak, mol kütlesi M_i olan i tane tekrarlanan birim (monomer) içeren molekülden N_i tane varsa, bu polimerin sayıcı ortalama mol kütlesi,

$$\bar{M}_n = \text{Toplam Kütle} / \text{Toplam Mol Sayı} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{\sum W_i}{\sum N_i} \quad (2.78)$$

eşitliği ile verilir. Burada i tane monomere sahip molekülün mol kütlesi " M_i ", mol sayısı " N_i " ve moleküllerin kütlesi " W_i "dir. Kütlece ortalama mol kütlesi ise, bir polimer yapıda bulunan M_i kütleli moleküllerin kütlesinin yapının toplam kütlesine oranı şeklinde ifade edilir.

$$\bar{M}_w = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} \quad (2.79)$$

Burada i tane monomere sahip molekülün mol kütlesi " M_i " ve moleküllerin kütlesi " W_i "dir. Buna göre polidispersite indeksi (PI),

$$PI = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad (2.80)$$

eşitliği ile verilir. Polidispersite indeksi heterojenlik indisi olarak da bilinir. Polidispersite indeksi sentezlenen örneklere bağlı olarak 1'den biraz büyüktür. Polidispersite etkisi özellikle küçük q değerleri bölgesinde önem kazanır. Bir Gaussiyen zincirin yapı faktörü için polidispersitenin etkisini göz önüne alacak olursak, yapı faktörü eşitliği

$$S(q) = \frac{2}{x^2} (x-1 + (1+\varepsilon x)^{-1/\varepsilon}) \quad (2.81)$$
$$x = qR_g$$

ile tanımlanır (Higgins & Benoit, 1994).

2.2.2. Solucan Benzeri Zincir

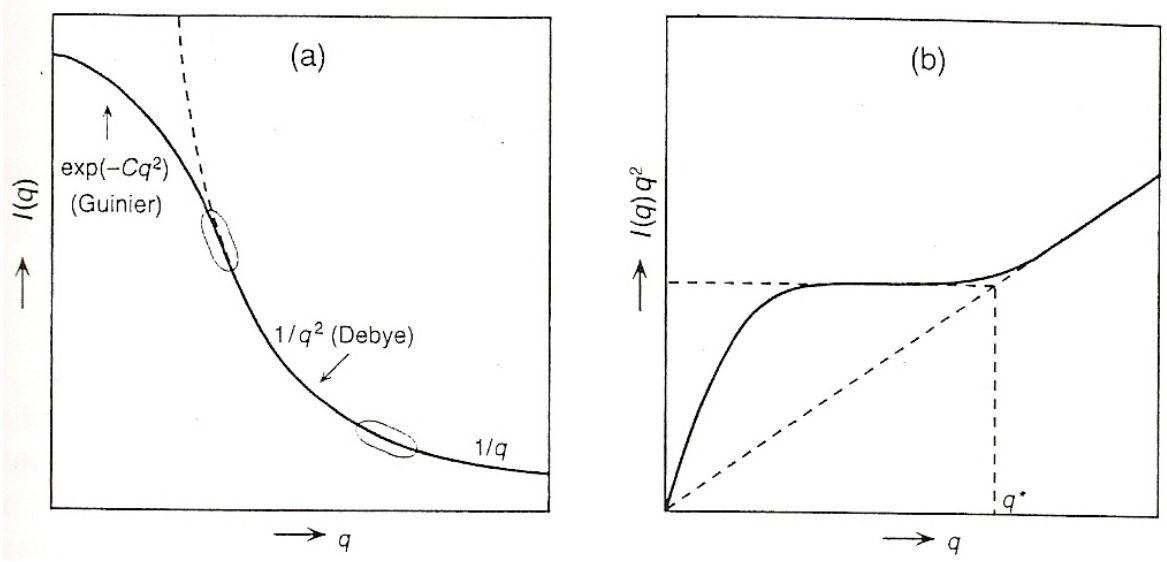
Açıktır ki Gaussiyen halka gerçekteki en basit halidir. Polimer halkasının şeklinin tanımlanması incelediğimiz büyüklük skalasına bağlı olarak oldukça değişebilir. Yani,

- I. Küçük skalada, sadece atomlar görülebilir.
- II. Biraz büyük bir skalada, monomerik birimler fark edilir.
- III. Büyüklük skalası artırıldıkça, kısa bir monomer dizisi yaklaşık olarak katı bir çubuk olarak tanımlanabilir.
- IV. Daha sonra, polimer molekülü esnek, gelişigüzel bir halka gibi görülür.
- V. Son olarak, molekülün tamamı jirasyon yarıçapı ile karakterize edilen bir parçacık olarak algılanır.

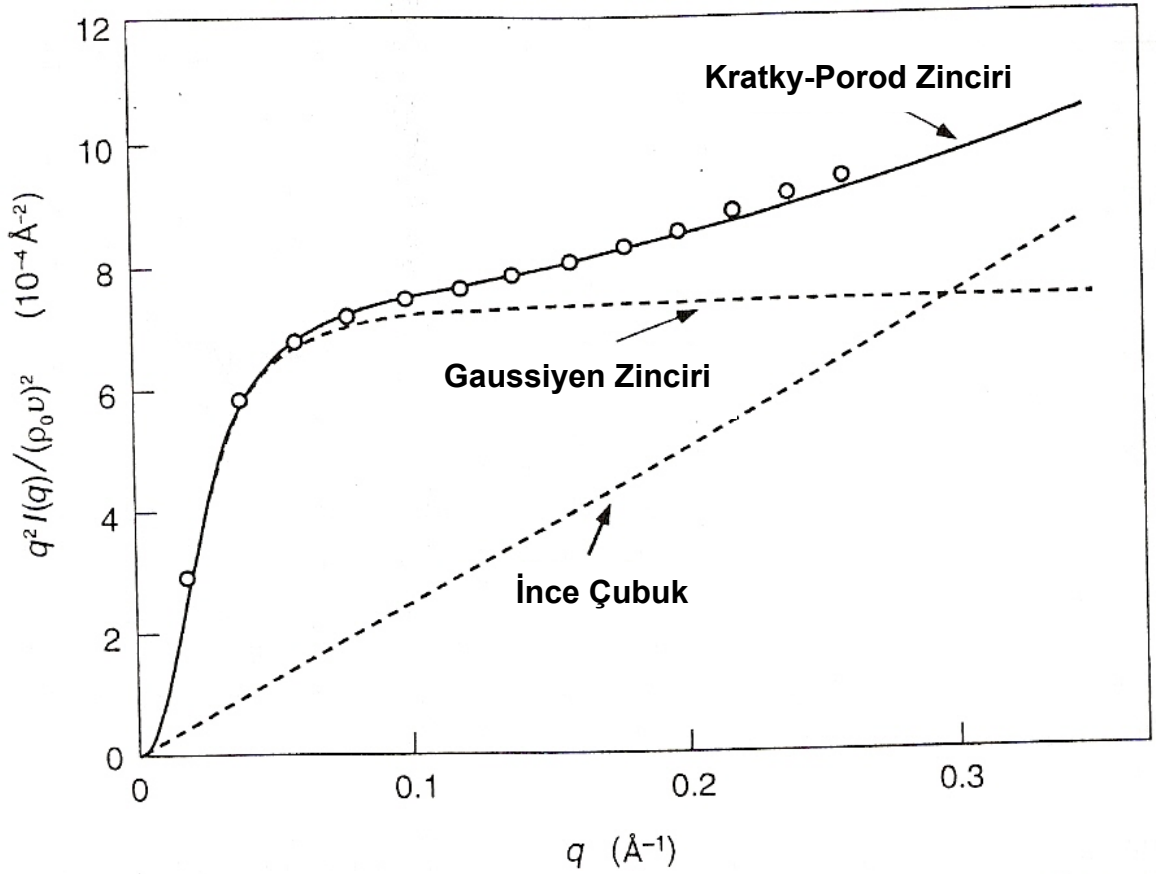
Burada, “esneklik” ve “katılık” kavramı halkanın dinamik esnekliğinden bağımsız bir şekilde yapıdaki eğriliğin bir ölçüsü olarak kullanılmaktadır. Yukarıdaki sıralama, saçılma eğrilerinin incelenmesi ile farklı q değerlerinden elde edeceğimiz farklı yapısal bilgilere karşılık gelmektedir. Gaussiyen zincir çok esnek bir zinciri temsil etmektedir ve (IV) de ifade edilen gelişigüzel halka modeli ile uyumludur. (III) deki durum ise zincir esnekliğinin sınırlı olması ile ortaya çıkar. Fakat Gaussiyen halka modeli ile temsil edilemez. Bunu düzeltmek için Kratky ve Porod, *solucan benzeri zincir modelini* önermişlerdir. Bu modelin temel özelliği aşağıdaki gibi açıklanır.

Gaussiyen yaklaşımın türetildiği gelişigüzel yapı modelinde, peş peşe gelen iki adımın yönü birbirinden tamamen bağımsız olur. Sonuç olarak, N adımlı bir zincirde, eğer N yeterince büyük ise, zincirin nerede sonlandığı ilk adımın yönünden bağımsızdır. Fakat beklentimiz odur ki, zincir bir miktar katılık derecesine sahip ise ilk adımın yönü (zincir uzunluğundan bağımsız olarak) aynı kalır. Solucan benzeri zincir modeline, bu beklenti adapte edilmiştir. Öyle ki, bir uçtan bir uca ortalama yerdeğiştirme vektörünün ilk bağ yönündeki iz düşümü sifıra gitmez, sonlu bir limite yaklaşır ve bu durum “kalıcı uzunluk” olarak adlandırılır. Modelin nasıl kurulduğu ile ilgili ayrıntılı bilgi için Kratky ve Porod (Kratky & Porod, 1949)’un çalışmaları oldukça yararlıdır. Solucan benzeri zincir modelini birçok araştırmacı hem analitik olarak, hem de zincir üretimi (Monte Carlo yöntemi) ile (Glatter & Kratky, 1982) incelemişlerdir.

Kratky-Porod zincirinin şiddet eğrisinin temel özelliği şekil (2.15)’te şematik olarak gösterilmektedir. Çok küçük q değerleri için şiddet eğrisi Guinier yasasına uygun olarak exponansiyel formdadır ve yapı R_g jirasyon yarıçapı ile karakterize edilir. q arttıkça eğrideki davranış molekülün gelişigüzel halka yapısını yansıtır ve q^{-2} ile azalarak formu Debye fonksiyonuna uyar. Büyük q değerlerindeki saçılma, molekülün yaklaşık olarak katı kabul edilebilecek küçük bölümleri tarafından kontrol edilir ve şiddet eğrisi ince çubuğun davranışını (q^{-1}) gösterir. Saçılma eğrisinin farklı bölgelerindeki şekil farklılıkları $I(q)q^2 - q$ grafiği çizildiği zaman, daha belirgin hale gelir. Böyle bir değişime Kratky Grafiği denir. Bu grafikte Debye davranışı yatay bir çizgi olurken q^{-1} bölgesi, orijine extrapole olan eğimli düz bir çizgi haline gelir. Bu iki q bölgesi arasındaki geçişe karşı gelen q^* ’ın değeri kalıcı uzunluk değeri ile ters orantılıdır.



Şekil 2.15 Farklı q bölgelerinde tek zincir saçılma fonksiyonu için beklenen karakteristik Kratky çizimi



Şekil 2.16 Bir atomistik polietilen modelinde hesaplanan saçılma fonksiyonunun Kratky grafiğine uyum

Bir polimer yapı için gerçeğe daha yakın saçılma eğrisi Monte Carlo metodu ile (atomistik bir model) ya da moleküler dinamik simülasyon teknikleri ile hesaplanabilir. Şekil (2.16)'deki noktalar 14000 moleküler ağırlığına sahip polietilen halkası için, Monte Carlo metodu ile dönme izomerik durum modelinin birleştirilmesi sonucunda elde edilen saçılma fonksiyonuna karşı gelmektedir. Sürekli eğri Kratky-Porod zinciri ile elde edilmiş fit sonucunu göstermektedir. Şekil 2.16'dan polietilen zincirinin yaklaşık olarak Kratky-Porod zinciri gibi davrandığı görülmektedir.

3. SAXS YÖNTEMİ İLE İLGİLİ DENEYSEL DONANIM

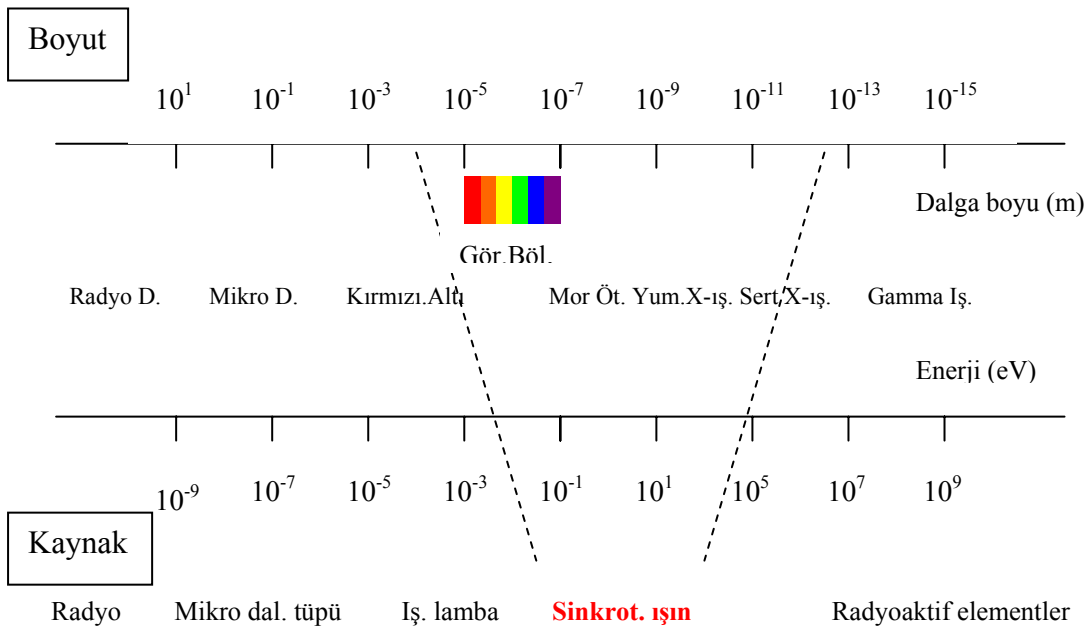
3.1. X-Işını Kaynağı Olarak SR (Sinkrotron Işın) Kullanımı

Bu tez kapsamında gerçekleştirilen SAXS deneylerinde X-ışını kaynağı olarak “Sinkrotron ışınından” yararlanılmıştır.

Sinkrotron ışınının doğasını anlayabilmemiz için öncelikle, “ışık” hakkında bazı temel bilgilerin verilmesi gerekir.

Işık, insanın doğayı keşfinde daima vazgeçilmez bir araştırma konusu olmuştur. Elektromanyetik spektrumun bütün dalgaboyları “ışık” olarak adlandırılabilir (şekil 3.1). Sinkrotron ışın (SR) merkezlerinde elde edilen ışık aralığı elektro manyetik spektrumun büyük bir bölümünü kaplar.

Yüksek hızlarla dairesel yörüngelerde hareket ettirilen yüklü parçacıklar tarafından yörüngeye teğet, ileri doğrultuda yayılan ışınlar SR ışın olarak tanımlanırlar. Bu ışınlar, sert X-ışını bölgesinden kırmızı-altı (IR) bölgesine kadar geniş bir spektral dağılım gösterir ve yüksek şiddete sahiptirler (şekil 3.1).



Şekil 3.1 Sinkrotron ışınının elektromanyetik spektrumdaki yeri

Bu ışın, Amerikada 1947 yılında, "General Electric" Şirketi tarafından, elektron sinkrotronu kullanılarak, ilk kez keşfedilmiştir. Bu ışın ile ilgili, özde aynı, fakat açıklamada farklı, pek çok tanımlama yapılmıştır. Bu tanımlamalar şu şekilde sıralanabilir.

1. Bir yörünge bükücü mıknatıstan geçerken, hızlı (görelî hızlarda) bir elektron, sınırları belirli dar bir katı açıda, ileri doğrultuda elektromanyetik ışın yayar. Sinkrotron ışınım olarak tanımlanan bu ışının foton yoğunluğu çok çok fazladır ve çok keskin spektrum verir. Yayılan ışık, ışın hatlarından geçerek ilgili deneysel istasyonlara, (demet hatları ile) yönlendirilir.
2. Bazen Sinkro-sayklotron olarak da adlandırılan sinkrotron, parçacıkları ivmelendirmeye yarayan, elektromanyetik salınımın gerçekleştiği ve çembersel bir hat boyunca düzenli aygıtların yer aldığı bir ortam olarak tanımlanır. Manyetik alandaki değişim ile enerji değişimi çok iyi bir şekilde sinkronize edilmelidir. Aksi durumda parçacık demeti kaybedilir. Böyle bir sistemde oluşan ışınım sinkrotron ışınımı denir.
3. Elektron ve pozitron gibi yüklü parçacıkların ivmelendirilmesi ile elde edilen, yüksek vakumlarda çalışan, çembersel halka şeklindeki yapılarda oluşan ışınım, sinkrotron ışınım denir. Parçacıkların izlediği çembersel yörünge, pek çok elektromıknatıs kullanımı ile oluşturulur. Parçacıklar ışık hızına yakın hızlarda ivmelendirilirler ve çembersel yörüngeden ileri doğrultuda, polarize olmuş ışın yayarlar. Bu ışınım sonucunda elde edilen ışının spektrumu, mikro dalga bölgesinden, çok girici X-ışınlarına kadar olan geniş bir aralıkta keskin spektral bant verir.

Bu tanımlamaların sonucunda özet olarak sinkrotron ışını şu şekilde elde edilir:

Öncelikle elektron ya da protonların çembersel ivmelendiriciler (radyo frekans (RF) boşluklar) kullanılarak yüksek vakum altında görelî hızlarda dolaşmaları gerekir. Parçacıkların dairesel yörüngede kalmaları (yörünge bükmeğe yarayan) çok sayıda elektromıknatıs sistem ile sağlanır. Böylece demet hareketi doğrultusunda, çembersel yörüngeye teğet olacak şekilde, dar bir katı açı bölgesine, kutuplanmış

ışın yayımı sağlanmış olur. Bu ışın yukarıdaki son tanımda belirtildiği gibi, mikro dalgalardan başlayarak sert X-ışınları bölgesini de kapsayan dalgaboyu aralığında geniş bir spektrum içerir. Sahip oldukları üstün özellikler bir sonraki alt başlıkta açıklanacaktır.

3.1.1. Sinkrotron Işınının Temel Özellikleri

Sinkrotron ışınımının bazı temel ve üstün özellikleri aşağıda sıralanmıştır.

- Yüksek şiddet
- Sürekli spektrum
- Mükemmel yönelim
- Düşük kayıplar
- Puls'lu ve zaman aralıklı yapı
- Doğal kutuplanma

Sinkrotron ışınının şiddeti hakkında bir görüş elde edilmesi için bir karşılaştırma yapılacak olursa, bir sinkrotron X-ışın şiddetinin, laboratuvar tipi bir X-ışını tüpünde elde edilen şiddetin bir milyon katı kadar olduğu söylenebilir. Laboratuvar ortamında yapılan ve günlerce süren deneysel ölçümler, Sinkrotron ışını kullanılarak bir kaç dakika içinde yapılabilmektedir. Böylece, makromoleküler yapıların incelenmesinde bu ışınların kullanımı ile bir çığır açılmıştır.

Günümüzde, yukarıda belirtilen özelliklerinden dolayı, bu ışın, temel araştırmaların ve teknik uygulamaların yapılabilmesinde önemli bir araç olmuştur. Bu ışın için gereken görelî parçacık demeti, modern parçacık hızlandırma teknikleri ile oluşturulmuştur. Günümüzde sinkrotron ışınının elde edilebildiği en başarılı hızlandırıcı sistemler depolama halkalarıdır. Yüksek kalitede ışın elde etmek için, elektron demetinin çembersel yörüngede çok iyi odaklanması gerekir. Bunun için çok çeşitli mıknatıs örgüleri oluşturulur.

3.1.2. Sinkrotron Işınının Geçmişi ve Bu Günü

Sinkrotron hızlandırıcılar, öncelikle, yüksek enerji fizikçilerinin temel parçacıklarla deney yapabilmeleri amacı ile kullanılmıştır. Bu hızlandırıcılar keşfedildikten hemen sonra çeşitli deneyler için sinkrotron ışınının kullanılmasına da başlanmıştır. Kısmen sinkrotron ışını araştırmalarının yapıldığı ama genelde yüksek enerji fizikçilerinin çalışmalarına hitap eden bu hızlandırıcılar *birinci kuşak sinkrotron ışınım kaynakları* olarak adlandırılmıştır. Depolama halkaları orijinal olarak dizayn edilerek yüksek enerji fizikçilerinin kullanımına sunulmuştur. Bu merkezler sinkrotron ışınım kaynakları olarak da kullanılmaktaydı. Ama ışın kalitesi, birçok açıdan düşük performanslı deneylere olanak sağlayabilmiştir.

1970'li yıllar boyunca bilim adamları, sinkrotron ışınının birden çok yararlı yönünü ve özelliklerini keşfettiler. Öncelikle, ışık kaynakları adı altında özel hızlandırıcılar geliştirilmeye başlandı. Bu ışın kaynakları, ikinci kuşak sinkrotron ışık kaynakları olarak adlandırıldı. Bükücü mıknatıslara ek olarak yüklü parçacıklar için yörünge zikzaglayıcı (Wiggler) ve salındırıcı (undulator) mıknatıs sistemleri tasarlanıp işler hale getirildi. Bu mıknatıs sistemleri ile birlikte kullanılacak diğer aygıt ve sistemler de tasarlanmaya başlandı.

1980'li yıllar boyunca, daha parlak sinkrotron ışını elde edebilmek için çeşitli yöntemler geliştirilmeye başlandı. Tasarlanan ve geliştirilen yeni mıknatıs sistemleri depolama halkalarına eklenerek, elektron demetinin bu halkalarda, kesintisiz ve çok sayıda çembersel hareket yapmaları sağlandı. Böylece, parlaklıkta bin kat kadar bir artım gerçekleştirilerek bu ışının birikimi sağlanmış oldu. Bu tip sinkrotron ışın kaynakları üçüncü kuşak kaynaklar olarak adlandırıldı. 90'lı yıllar boyunca, birçok üçüncü kuşak ışın kaynakları inşa edildi ve ışının demet hatlarına geçişi öncesinde kullanılan aygıtları (insertion devices) içerecek şekilde depolama halkaları oluşturuldu.

Dördüncü (yeni) kuşak sinkrotron ışın kaynakları çoktan geliştirilmeye başlandı. Bir angstromdan daha kısa dalgaboylu çok girici X-ışınlarının elde edilebilmesini sağlayan, çok uzun salındırıcıların (undulators) kullanıldığı doğrusal hızlandırıcılar

olan Serbest Elektron Lazer (FEL)'lerinin kurulumu en kayda değer gelişmelerdendir. Benzeri aygıtlarla üçüncü kuşak merkezlerde elde edilen ışıdan pek çok kat daha parlak pikler elde edilebilir. Ayrıca, puls uzunluğu 100 fs ya da daha kısa olabilmekte ve tam koherentlik sağlanabilmektedir. Bu yeni sistemle ilgili araştırma ve geliştirme çalışmaları dünyanın birçok yerinde sürdürülmektedir. Parlak elektron demetlerinin oluşturulması, şekillenimi, taşınması ve gözlenmesi, bu çalışmaların temel amacını oluşturmaktadır. Kısaca yeni kuşak kaynaklarda ilerleme çalışmaları, serbest elektron lazerleri ve değişebilir enerjili doğrusal hızlandırıcılar hakkında olacaktır.

Depolama halkalarında yapılan modernizasyon çalışmalarında, daha yüksek parlaklık, kısa dalga boylarında daha koherent ışınım, daha yüksek foton enerjisi, daha kısa pulslar elde edilmeye çalışılmaktadır. Bu modernizasyon çalışmalarına paralel olarak bazı zorluklar da ortaya çıkmaktadır. Bu zorluklar, öncelikle depolama halkalarında tekrarlanan örgü elemanları ile ilgilidir. Bu aygıtların modernizasyonu mümkündür ama işletim ve sisteme uyum zorlukları göz ardı edilemeyecek kadar çoktur.

Ayrıca var olan SR merkezlerinden çoğu, üçüncü jenerasyon ışın kaynakları olabilmek için modernize edilmektedirler ve bu modernizasyonların çoğunda başlangıçta amaçlanandan çok daha fazla şiddet ve parlaklık değerlerine ulaşılabilmektedir. Var olan kaynaklar için kusursuzluğa ulaşma ve çok çeşitli çalışmaların yapılabilmesini sağlama amacı modernleşme çalışmalarına hız kazandırmaktadır (Laclare, 1985; <http://www.sri2003.lbl.gov>).

3.2. Sinkrotron Işın Kaynaklı SAXS Donanımı

Tayvan'da bulunan, Ulusal Sinkrotron Işını Araştırma Merkezi (National Synchrotron Radiation Research Center, NSRRC), bu tezde incelenen kopolimer örneklerinin deneysel verilerinin toplandığı, çoğu analizlerinin yapıldığı ve modern araştırmalarda öncülük etmeyi görev edinmiş dünyadaki önemli SR merkezlerinden birisidir. NSRRC'nin 1993'de kurulumu tamamlanmış olup, kapıları

1994 yılında ulusal ve uluslararası bilimsel araştırmalara açılmıştır. Bu merkezin sahip olduğu ve en çok kullanıcı potansiyeline sahip demet hatlarından biri, Küçük Açı X-İşını Saçılması (Small Angle X-Ray Scattering, SAXS) demet hattıdır. Bu demet hattında bulunan SAXS sisteminin başlıca karakteristik özellikleri izelge (3.1)'de özetlenmiştir.

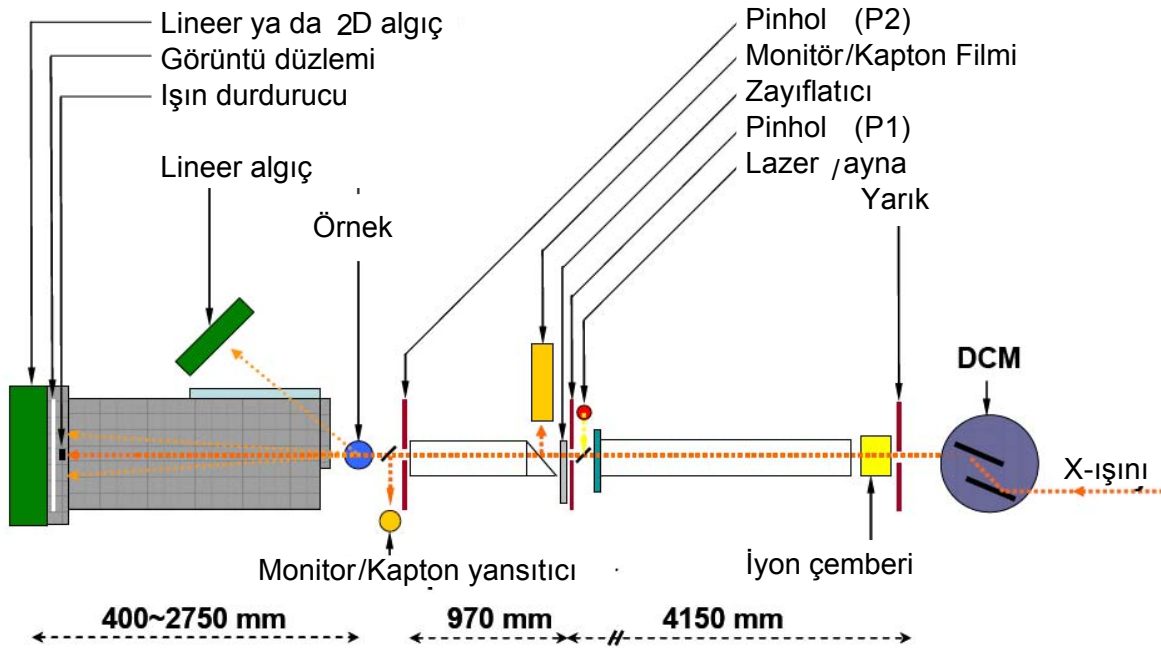
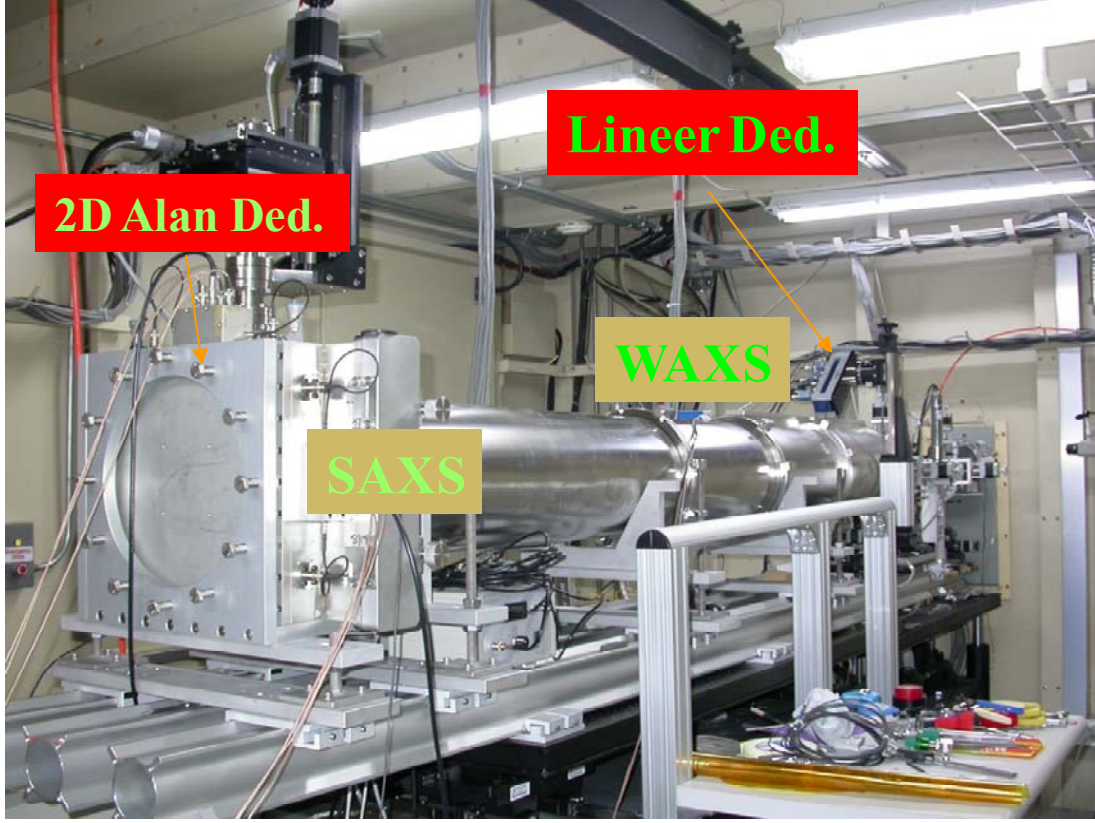


şekil 3.2 NSRRC SR merkezinin uydu görünümü

izelge 3.1 SAXS sisteminin karakteristik özellikleri

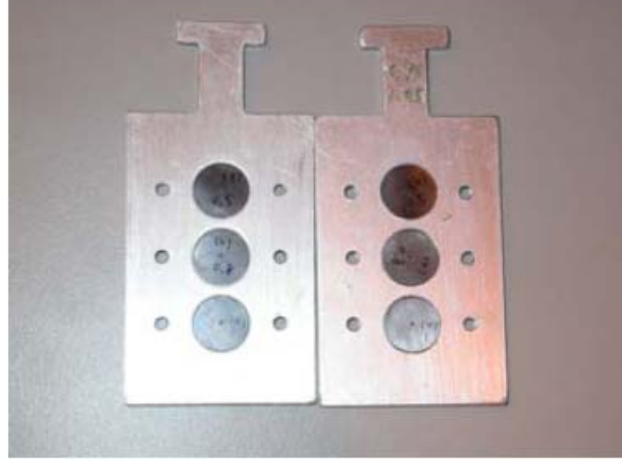
Enerji Aralığı	5 -14 keV
Enerji znrlė	DE/E ~ 2*10 ⁻⁴
Monokromatör	DCM , Si (111)
Yarık Büyüklüğü	50 – 40 mm
Delik Genişliği	0,5; 0,8; 1,0; 1,25 mm
Akı (0.5*0.6 mm ²)	~10 ⁹ foton/s
rnek-Detektör	250 mm – 2800 mm
llebilir Q Aralığı	0,004 – 5,5 Å ⁻¹
Saptanabilir Yapılar	0,5 nm – 100 nm
rnek Ortamı	Sıcaklık: -30 °C – 300 °C , Basınç: 50 mtorr – 1 Atm Gaz: He, N ₂ , Ar, O ₂
rnek Tipi	Film, zelti, jel ve katı rnekler

SAXS sistemi temel olarak ışın yönlendirici sistem, lazer ayar (kontrol) sistemi, ışın zayıflatıcı sistem, monitör, örnek tutucu, ışın durdurucu ve algıç sisteminden oluşur. Şekil 3.3 de NSRRC de bulunan SAXS deney donanımının fotoğrafik (üstte) ve şematik (altta) görünümü verilmiştir.



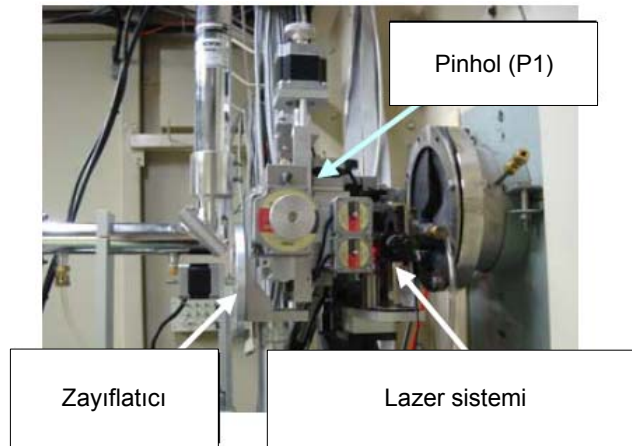
Şekil 3.3 SAXS sisteminin fotoğrafik (üstte) ile şematik (altta) gösterimi

Işın yönlendirici sistem, iki tane pinholden oluşur (şekil 3.4 – 3.5). Bunlar 1mm kalınlığında Tantalum (Ta) diskten yapılmıştır. Kullanılan sisteme göre değiştirilen pinhollerin yuvaları 0,4, 0,5, 0,6, 0,8, 1,0 ya da 1,2 mm çapındadır. Birinci pinhol (P1) ışın yönlendirmede, ikinci pinhol (P2) ise istenmeyen saçılmaları önlemede kullanılır.



Şekil 3.4 Pinholler ve yuvaları

Lazer sistemi, yarıiletken lazer ve yansıtıcıdan oluşur. Bu sistem, foton ışınının pinhol yolu boyunca ilerleyerek örnek üzerine uygun bir biçimde düşürülmesi için kullanılır (şekil 3.5).



Şekil 3.5 Lazer sistemi, P1 ve zayıflatıcı

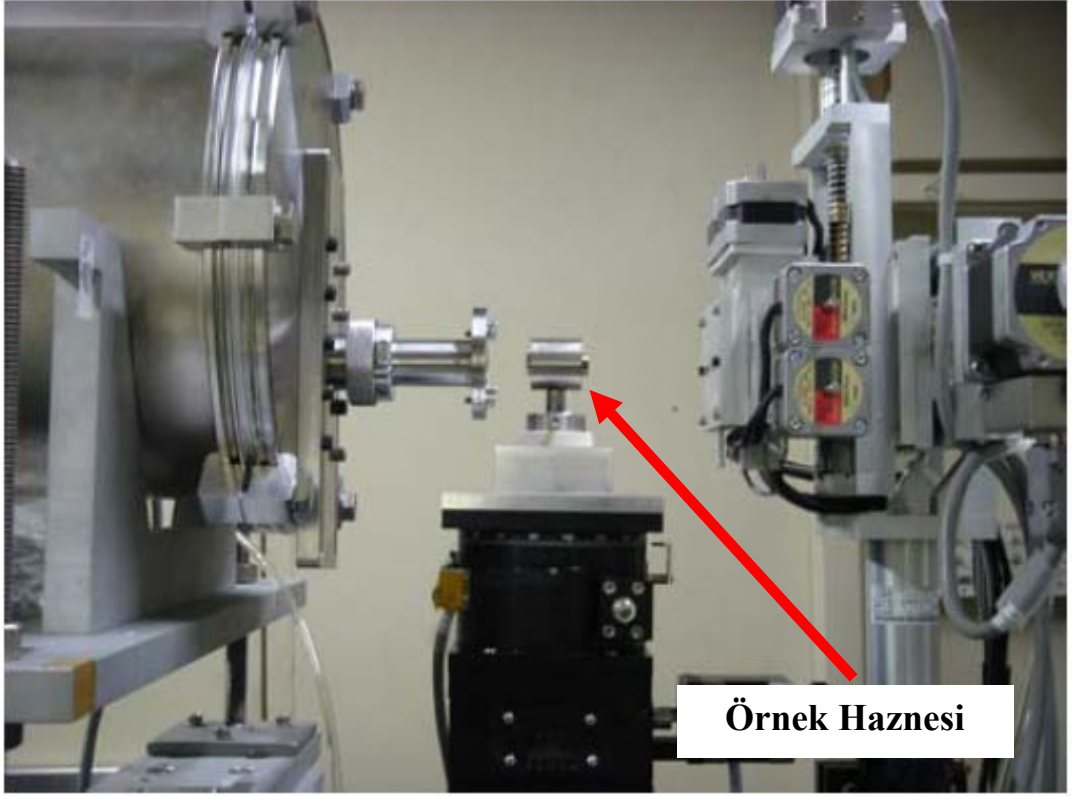
Zayıflatıcı, birinci pinhol (P1)'ün 20 kanallı ek sistemidir (şekil 3.5 – 3.6). Zayıflatıcı kullanılarak ışının, incelenen örnek ve algıç sistemi için uygun hale getirilmesi sağlanır. Dolayısıyla kanallar çok iyi ayarlanmalıdır. Aksi halde kuvvetli bir ışın algıca zarar verebilir.



Şekil 3.6 20 Kanallı zayıflatıcı

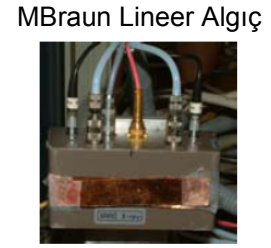
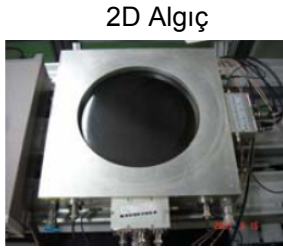
Kontrol edilen foton şiddeti için bir iyon çemberi ve iki tane NaI kesitli sintilasyon sayacından oluşan üç tane sayaç sistemi vardır. Birinci sayaç, P1 ve P2 arasında ince (8 μ m) kapton filmi ile kapatılarak vakum edilmiş iyon çemberidir. İkinci NaI sintilasyon sayacı, en yüksek şiddeti elde edebilmek ve P1'i ayarlamak için kullanılır.

Kullanılan örnek tutucu, farklı sıcaklıklarda jel, sıvı, katı ve toz örneklerin farklı büyüklük ve kalınlıklarda ölçümlerinin alınabilmesi için tasarlanmıştır (şekil 3.7) (Lai et al., 2005).

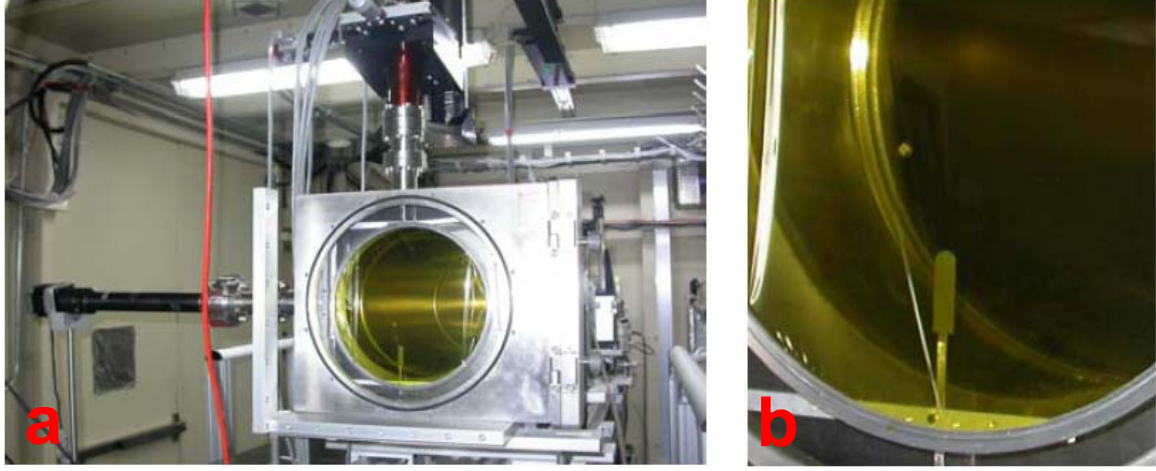


Şekil 3.7 Örnek tutucu ve hücresi

SAXS sisteminde algıç olarak üç tane gaz destekli, bir tane de 2-D çoklu orantılı algıç kullanılmıştır. Kullanılan algıçlar şekil 3.8'de görülmektedir.



Şekil 3.8 SAXS sisteminde kullanılan algıçlar



Şekil 3.9 Vakum için kullanılan Kapton film (a) ve demet sonlandıran ışın durdurucu (b)

3.2.1. Yarıklı Kolimasyonu

Küçük açı saçılması ile ilgili deneysel yöntemlerde dikkate alınması gereken en önemli konu, çok iyi kolime edilmiş bir demete olan ihtiyaçtır. Küçük açılarda saçılma şiddetinin ölçülebilmesi için demetin yayılma açısı en küçük saçılma açısından daha büyük olmamalıdır. Bu şu demektir, örneğin pinhol kolimasyonu kullanılıyorsa pinhol (delik) çapı son derece küçük olmalıdır. Küçük pinhol ile kaynaktan yayılan ışımının sadece küçük bir kısmının delikten geçip örneği aydınlatması sağlanır. Dolayısıyla, saçılan demet oldukça zayıftır ve güvenilirliği yüksek verinin toplanabilmesi için uzun süreli ölçüm alınması gerekir. Kolimasyonda, pinhol sisteminden başka yarıklı sistemi de kullanılır. Yarıklı kolimasyon sistemleri arasında Kratky (Glatter & Kratky, 1982) ve Bonse-Hart (Bonse & Hart, 1968)' in çalışmaları en önemlileridir. Büyük açıklığa sahip bir yarıklı, yatay bir doğru üzerinde sıkı paketlenmiş birçok pinhole'den oluşan bir sisteme eşdeğerdir. Birincil demetten örneğe ulaşan toplam enerji bir pinhole'den gelen enerjiden kat kat fazladır ve yine de ölçüm, algıç dikey doğrultuda hareket ettirilerek yapılırsa dahi demetin saçılmasından kaynaklanan bozulma tek bir pinhole'inkinden daha kötü değildir. Diğer taraftan demetin yatay doğrultuda

yayılması da başka bir istenmeyen durumdur ki bu durum yarıktaki yayılmanın (smearing'in) mantığı tam olarak anlaşıldıktan sonra ortadan kaldırılabilir.

3.2.1.1. Işın Yayılma (Smearing) Etkisi

Yaygın bir şekilde "smearing" olarak tanımlanan, saçılma şiddetindeki birincil ışın demetinin sınırlı boyut etkisi, saçılma fonksiyonunda yapı bilgisinin az da olsa kaybına yol açar. Şekil 3.10 da bu smearing etkisi, geometri kullanılarak tanımlanmıştır. Smearing düzeltmesi yapılmış saçılma şiddeti

$$\tilde{I}(m) = \int \int_{-\infty}^{\infty} I_0(x,t) I(\sqrt{(m-x)^2 + t^2}) dx dt \quad (3.1)$$

şeklindedir. Bu bağıntıda,

x , yarığın eni,

t , yarığın boyu,

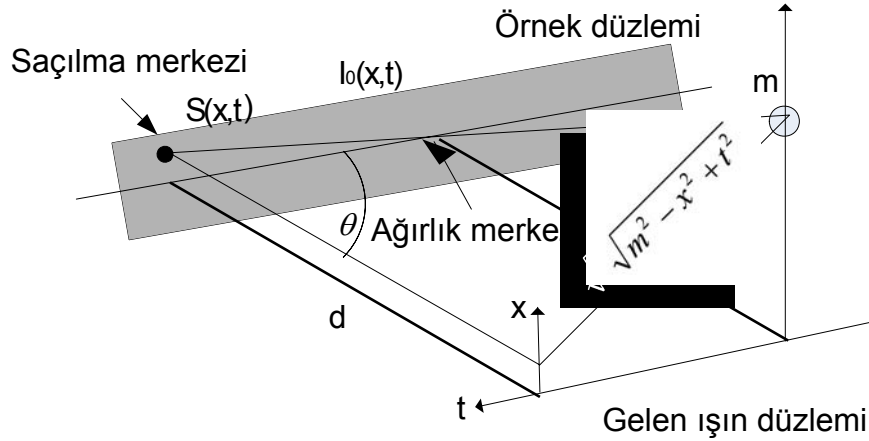
$x-t$, ölçüm düzlemi,

$I_0(x,t)$, yarık düzleminin merkezindeki birincil ışın şiddeti,

$I(m)$, S noktasından saçılan dalganın ölçüm düzlemindeki (m noktasındaki) şiddeti,

olarak tanımlanmaktadır.

Burada yükseklik m . $I_0(x,t)$, örnek düzleminde iki boyutlu birincil şiddet dağılımı ve $I(m)$, nokta yönlendirilmesinde ölçüldüğü zamanki sonucun saçılma şiddetidir.



Şekil 3.10 Smearing etkisinin geometriksel gösterimi

Böylece yükseklik (m) de algıçta kaydedilen saçılma şiddeti, θ açısına ya da şekilde görülen $[(m-x)^2+t^2]^{1/2}$ uzunluğuna bağlı olur. Çünkü genelde $t>x$ durumu sözkonusudur. $Q(x)$ (x doğrultusundaki yarık form faktörü) ve $P(t)$ (t doğrultusundaki yarık form faktörü) dağılımları birbirlerinden bağımsızdır. Genel şiddet dağılımı

$$I_0(x,t) = P(t).Q(x) \quad (3.2)$$

ile ifade edilir. İki kısma ayrılan smearing şiddeti $I(m)$, uzunluk-genişlik etkisiyle ayrı ayrı ilişkilendirilirse sırasıyla,

$$\tilde{I}(m) = \int_{-\infty}^{\infty} P(t).I(\sqrt{m^2 + t^2})dt \quad (\text{kolimasyonda yarık boyutunun etkisi}) \quad (3.3)$$

$$\tilde{I}(m) = \int_{-\infty}^{\infty} Q(x).I(m-x)dx \quad (\text{kolimasyonda yarık genişliğinin etkisi}) \quad (3.4)$$

ile verilir. İşlemlerde integrallerin sırası değiştirilemez. Yani, uzunluk (boy) etkisi genişlik (en) etkisinden önce dikkate alınmalıdır.

3.2.1.2. Düzleştirme (Smoothing) ve Daraltma (Desmearing)

Yarık uzunluk (boy) etkisini dikkate almak için desmearing (daraltma) işlemi yapılır. Büyük q değerlerinde büyük statik hatalar bulunduğu bu düzeltme çok önemlidir. Bu uygulama genellikle küresel sistemler için geçerlidir. Fakat polimer zincirlerde daraltma işleminden önce smoothing (düzleştirme) yapılmalıdır. Uzunluk skalası genişlik skalasından çok daha büyük olduğu için $Q(x)$ genişlik etkisi, $P(t)$ uzunluk etkisinden önce düzeltilmelidir. Ayrıca uzunluk etkisi deneysel verilerde daha önemlidir. Osilasyon yapmayan sistemler için sadece küçük q bölgesindeki eğim ile mutlak saçılma şiddeti artarken, küresel sistemler için uzunluk desmearing etkisi ile hem saçılma fonksiyonunun eğimi hem de büyük q bölgesindeki saçılma grafiğinin formu değişir (Roe, 2000).

Özetle, incelenecek örnek üzerine gönderilen ışın yarık sistemi ile kolime edilirken, şiddette meydana gelen değişimler düzleştirme ve daraltma etkileri dikkate alınarak bir seri düzeltilmeden geçirilir.

3.3. Saçılma Şiddeti-Yapı Faktörü İlişkisi

Nano oluşumlar içeren seyreltik bir çözelti dikkate alındığında, saçılma şiddet deseni, tüm saçıcılar tarafından oluşturulan toplam kırınım deseninden oluşur. Çözeltinin konsantrasyonu artarsa, oluşumların bir biri ile etkileşmesi de bu kırınım deseninde kendini gösterecektir. Bu etkileşim iki fazlı yapılarda ara yüzey olarak tanımlanan bölgede oluşacaktır. Bu ara yüzeylerde, elektrostatik Coulomb etkileşmesi ile, tamamı ile geometrik yakınlaşmadan kaynaklanan birbiri içine geçme şeklinde tanımlanan etkileşmeler söz konusu olacaktır. Form faktörü, seyreltik çözeltilerde etkin olup oluşumların şeklini ifade ederken, yapı faktörü ise parçacıklar arası etkileşmenin olduğu yoğun sistemlerde etkin olur. Bu faktör ile oluşumlar birbirine göre dağılımları ve yapılanmaları matematiksel olarak ifade edilir. Form faktörü ifadesi $P(q)$, yapı faktörü ifadesi ise $S(q)$ ile gösterilir.

3.3.1. Özdeş Parçacık Sistemleri

En basit durum, N adet özdeş parçacık içeren, V hacminde bir sistemle ifade edilebilir. Bu durumda saçılma şiddeti iki önemli terim içerir. Bu iki terim sırası ile,

1. Özdeş parçacıklardan dolayı, tek bir kürenin $I_0(q)$ ortak saçılma faktörü,
2. Ara yüzeydeki ara parçacıkların durumunu ifade eden ve bütün muhtemel dizilişleri içeren yapı faktörü $S(q)$ ile gösterilir.

$$I(q) = \frac{N}{V} I_0(q) \cdot S(q) = \frac{N}{V} \Delta n_e^2 P(q) \cdot S(q) \quad (3.5)$$

Burada $P(q)$ form faktörü olarak adlandırılır. Bir tek parçacığın saçılma şiddetine bağlı olan faktörü form faktörüdür. Fakat bir parçacığın geçiş elektronlarının sayısına normalize edilir.

$$P(q) = \frac{I_0(q)}{I_0(0)} = \frac{I_0(q)}{\Delta n_e^2} \quad (3.6)$$

(2.39 ve 3.5) deki işlemler tekrarlandığında (3.7) elde edilir.

$$I(q) = c K M_w P(q) S(q) \quad (3.7)$$

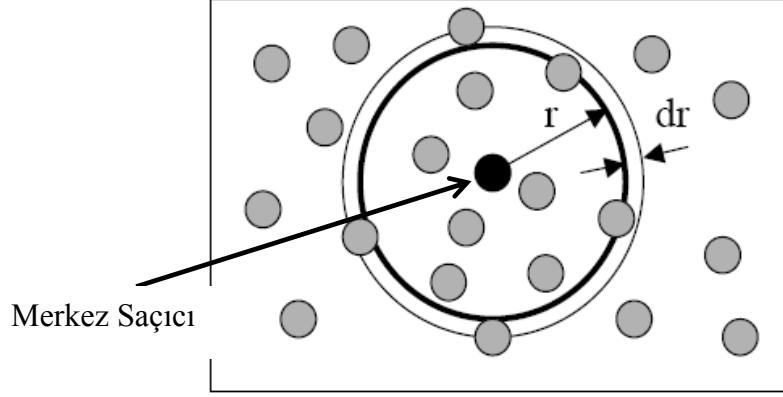
Eşitlik (3.7), özdeş parçacıklar içeren nano sistemlerin saçılma şiddeti için genel bir bağıntıdır. Burada c (g/L) çözeltinin ağırlık konsantrasyonuna karşılık gelmektedir. K zıtlık faktörüdür (Eşitlik 2.40).

R yarıçapında özdeş küreler içeren sistem için, yapı faktörü $S(q)$, Guinier ve Fournet (Guinier & Fournet, 1955) tarafından ilk kez ifade edilmiştir.

$$S(q) = 1 + \overline{\sum_k \sum_{j \neq k} \cos(\vec{q} \cdot \vec{r}_{jk})} \quad (3.8)$$

Burada j, k farklı parçacıklarda iki saçılma merkezlerini gösterir (Zernicke & Prins, 1927; Hansen & McDonald, 1976).

Yapı faktöründe, Şekil (3.11)'de görüldüğü gibi, merkez saçıcıdan r kadar uzaktaki dV hacim elemanında bulunabilecek tüm olasılıklar dikkate alınmalıdır. dV , r ile $r+dr$ arasında ifade edilen küresel kabuğun hacmidir. Bu durumda üleşim korelasyon fonksiyonu olarak tanımlanan $g(r)$ fonksiyonu kullanılır.



Şekil 3.11 Üleşim korelasyon fonksiyonu $g(r)$, bir diğer parçacığın, tanımlanan saçıcıdan r kadar uzaklıkta ve $dV=4\pi r^2 \cdot dr$ hacim elemanında bulunabilme olasılığıdır

Eşitlik (3.8)'de üleşim korelasyon fonksiyonu $g(r)$ kullanılırsa, aşağıdaki düzenlemeler bütün olası pozisyonları tanımlar (Guinier & Fournet, 1955)

$$\left\langle \sum_k \sum_{j \neq k} \cos(\vec{q} \cdot \vec{r}_{jk}) \right\rangle = 4\pi \left(\frac{N}{V}\right)^2 \int_0^\infty (g(r) - 1) \frac{\sin(qr)}{qr} r^2 dr \quad (3.9)$$

Yapı faktörü klasik formda,

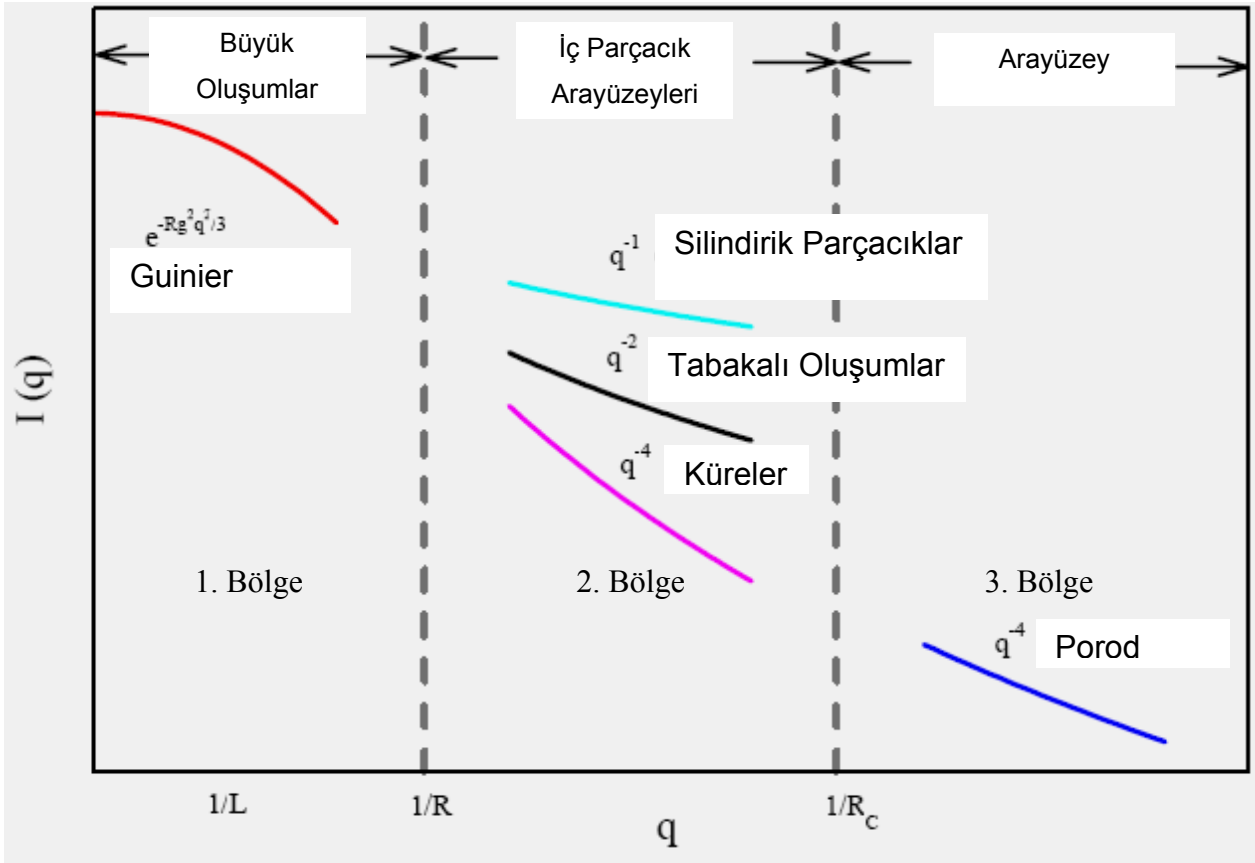
$$S(q) = 1 + 4\pi \frac{N}{V} \int_0^\infty (g(r) - 1) \frac{\sin(qr)}{qr} r^2 dr \quad (3.10)$$

eşitliği ile verilir.

İstatiksel olarak belirlenebilen $g(r)$ fonksiyonu yardımı ile benzer bir yaklaşım koloidal sistemlere uygulanabilir (Harnau & Hansen, 2002; Als-Nielsen & McMorrow, 2000; Svergun, 1987; Hamley & Castelletto, 1998).

3.3.2. Saçılma Fonksiyonunun Temel Yorumu

DeneySEL bakış açısından saçılma fonksiyonunun yorumu şekil 3.12 yardımı ile özetlenebilir. Bu şekilde, saçılma vektörünün büyüklüğüne göre saçılma şiddet değişimi görülmektedir. Üç bölge üzerinden inceleme yapılacak olursa aşağıdaki bilgilere ulaşılır.



Şekil 3.12 Farklı saçılma vektörü \bar{q} bölgesinde saçılma şiddetinin yorumu. L tek boyutlu çubuğun uzunluğunu, R küre oluşumunun yarıçapını ve R_c ise silindirik oluşumun ara kesit çapını belirtir.

- 1. Bölge:** Guinier aralığında, yani küçük q aralığında, parçacık etkileşiminin olduğu ara yüzey alanı birçok durumda deneysel olarak ölçülebilir. Sonuçta tek tip parçacıkların saçılma şiddetinden yararlanılarak parçacıkların jirasyon yarıçapını belirlemek bu aralıkta mümkün olur. Ayrıca polimer yapılar için geliştirilen zincir modellemeler kullanılarak da R_g değerleri

bulunabilir. Böyle bir çalışma ile, Flory (Flory, 1953), jirasyon yarıçapının karesi ve moleküler ağırlık arasındaki genel bir ilişkiyi,

$$R_g^2 = K_{r,\varepsilon} M^{1+\varepsilon} \quad (3.11)$$

şeklinde vermiştir. Burada $K_{r,\varepsilon}$, polimerlerin karakteristik bir parametresi olup ε ise, polimer zincirleri ve çözücü arasındaki etkileşimleri temsil eder.

2. Bölge: Orta q bölgesinde, uzaysal kararlılık gelişmeye başlar ve parçacıklar arası korelasyonlar gözlenir. Şekil 3.12 de görüldüğü gibi düzlem yapılar için q^{-2} ve silindir şeklindeki oluşumlar için q^{-1} ile orantılı şiddet değişimi ayırt edilebilir hal alır.

3. Bölge: Büyük q bölgesinde, ara yüzeyin yapısı gözlenmeli ve iyi belirlenmiş iç yüzeyin varlığı dikkate alınmalıdır. Debye (Debye, 1915) ve Porod (Porod, 1951) bu bölgedeki eğim için, saçılma şiddetini, q 'nın 4.dereceden bir serisi olarak ifade etmişlerdir.

$$I_o = (\Delta\rho)^2 \frac{2\pi}{q^4} S \quad (3.12)$$

Burada S çözelti içindeki parçacıkların yüzey alanlarını, $\Delta\rho$ ise çözelti ile oluşumların elektron yoğunluk farkını gösterir (Li, 2005).

Tüm bu analizler için en genel uygulama, incelenen örneğin yapısı ile bir model yapı oluşturmak ve bu model yapıdan elde edilen kuramsal saçılma şiddetlerini, deneysel şiddet verilerine fit etmek şeklindedir. Böylece aynı anda pek çok yapısal parametre daha ayrıntılı ve hassas bir biçimde belirlenebilir.

3.4. SAXS Verisi

Mutlak saçılma şiddeti $I(Q)$, incelenen örneğin birim kesitinde, birim hacimden saçılmış SAXS verisinin normalize edilmesiyle elde edilir. Mutlak saçılma şiddeti, diğer örneklerin saçıcı güçlerini, başka sistemlerden alınmış saçılma verilerini veya

başka hacimlerden alınmış saçılma verilerini karşılaştırmakda kolaylık sağlar ve ayrıca model yapı oluşturmada da bu şiddet verilerinden yararlanır.

SAXS verisi (mutlak saçılma şiddeti skalasında) kaydedilirken ölçüm sürecinde dikkat edilmesi gereken birçok ayrıntı vardır. Pratikte algıçtan birim saniyede toplanan foton sayısı $I_s(Q)$ saçılma şiddeti olarak kaydedilir. I_0 ise gelen ışın şiddeti ve hacim başına tesir kesiti ile orantılıdır. Pratik ifadeyi yazacak olursak,

$$I(Q) = \frac{d \sum(Q)}{d\Omega} \frac{1}{V} \quad (3.13)$$

şiddet tanımınıda vermiş oluruz. Burada, $I(Q)$, mutlak şiddet olarak tanımlanır ve (cm^{-1}) birimindedir. A ışınlanan alan, t örnek kalınlığı, T örnek geçirgenliği, $\Delta\Omega$ algıç yarığının gördüğü açı ve e 'yi algıç etkinliği olarak tanımlayıp, şiddet eşitliğimizi yeniden yazacak olursak,

$$I_s(Q) = I_0 I(Q) A t T \Delta\Omega e \quad (3.14)$$

ifadesi elde edilir. $I_s(Q)$ ölçülen şiddet, “ t, T ” geometrik düzeltme faktörleri, “ $I_0, A, \Delta\Omega, e$ ” ise, sistemle ilgili parametrelerdir.

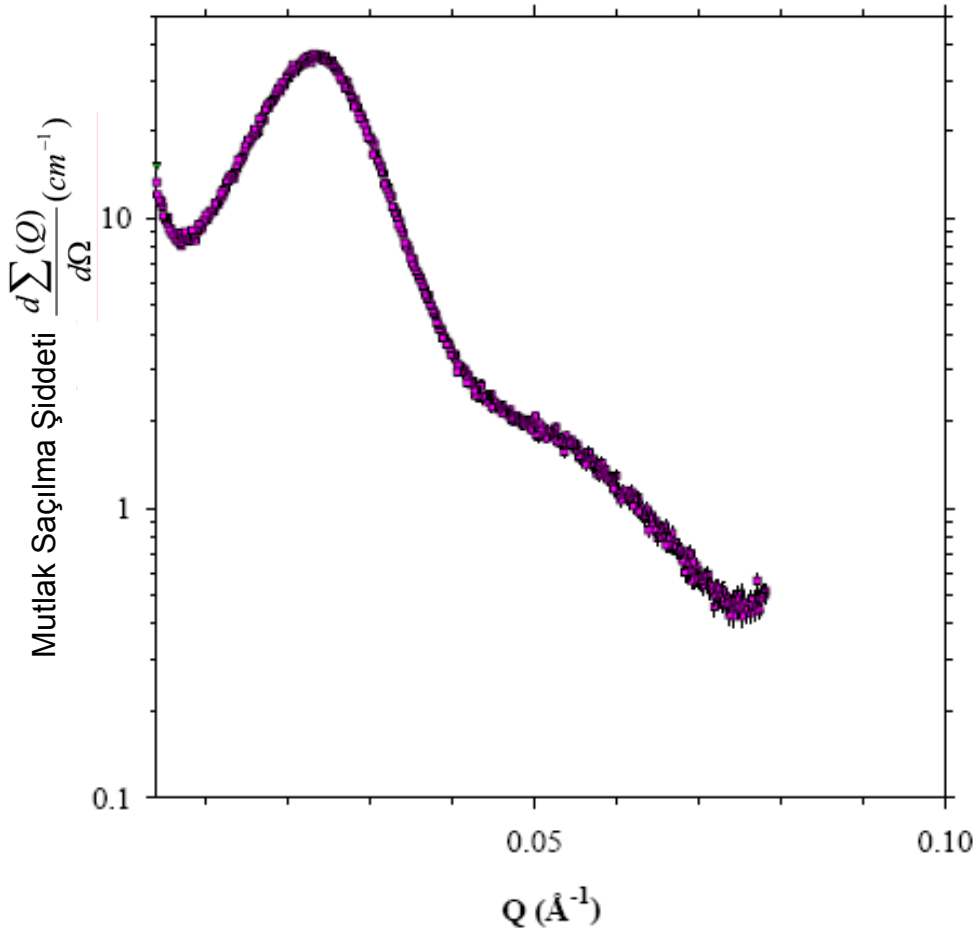
Böylece hem geometrik hem de deneysel düzeltmeler yapılarak pratikte elde edilen şiddet değeri gerçek formuna kavuşur.

Veri çözümü sırasında, örneğin kalınlığı ve geçirgenliği kolayca ölçülebilir. Sistem ile ilgili parametreler (gelen ışın akısı, ışın boyutu, görüş açısı, algıç etkinliği v.b.) standart örnekler yardımı ile belirlenir. Ayrıca $I_s(Q)$ 'ya bağlı parametreler de (örnek algıç mesafesi, ışınım boyutu, dalga boyu algıç etkinliği, her bir piksel için algıç görüş açısı) kullanılan düzeneden özel aygıtlar yardımı ile belirlenir. Veri indirgemesi için örnek geçirgenliği bilgisine ihtiyaç vardır (eşitlik 3.14). Bunun için,

$$\frac{dI_s}{dt} = 0 \quad (3.15)$$

eşitliği yazılabilir ve en iyi saçılma $T=e^{-1}$ koşulunda gerçekleşir. Böylece, optimum örnek kalınlığı $t = \frac{1}{\mu}$ değerinden bulunur. Burada μ soğurma katsayısıdır.

Yapıları bilinen bazı maddeler için karakteristik saçılma şiddetleri bilinmektedir. Bunlar test maddesi olarak tanımlanabilir. Örneğin, bizim çalışmamızda polietilen (PE) için $I(Q)=36.6 \text{ cm}^{-1}$, $Q=0.023\text{Å}^{-1}$ değeri kullanılmıştır. Bu şekilde standart $I(Q)$ 'su bilinen bir örnek için diğer bilinmeyen yapılara ait deneysel veriler ölçeklendirilebilir. SAXS sistemi ile ilgili düzeltme faktörü de ($f = I_0 A \Delta\Omega e$) böylece bulunabilir.



Şekil 3.13 Yüksek özkütleli polietilen örneğinin mutlak saçılma şiddetine (büyük pik'e) göre kalibrasyon işlemi

$I(Q=0.023\text{Å}^{-1})=36.6 \text{ cm}^{-1}$ (Şekil 3.13) de gözlenen karakteristik pikin konum ve şiddet değerleri kalibrasyon işlemlerinde kullanılır.

Bu yapılan işlemler verilerin çözümlenebilmesi için hala yeterli değildir. Elde edilen şiddet kesitinden doğal fon (background) değerlerinin de çıkarılmasına ihtiyaç duyulur. Daha sonra elektrik akımı ve algıcın verimliliği de hesaba katılır. Ayrıca zamana bağlı akı ifadesi normalize edilerek (3.14) eşitliği tekrar düzenlenirse,

$$I(Q) = \frac{d\sum(Q)}{d\Omega} = \left(\frac{1}{fT_m t} \right) \left[(I_s(Q) - cI_d(Q)) / i_s - \frac{T_m}{T_{emp}} (I_{emp}(Q) - c''I_d(Q)) / i_{emp} \right] / I_{sen}(Q) \quad (3.16)$$

Düzenlenmiş bu ifade de, i_s ve i_{emp} sırasıyla örneğe gelen ve doğal fon kaynaklı ışının şiddet değeridir. c ve c'' , örnekten ve doğal fondan saçılmalarının akıma oranlarıdır. T_m ve T_{emp} ise sırasıyla örnekli ve örneksiz (hava veya çözücü için) ölçülen ışın geçirgenlikleridir. Ayrıca $I_{sen}(Q)$, algıç verimi olarak ifade edilir.

3.4.1. Verilerde İlk Düzeltme İşlemi

Bir SAXS deneyinde saçılma verisinden yararlanılarak yapı analizine gidişte aşağıdaki yol izlenir.

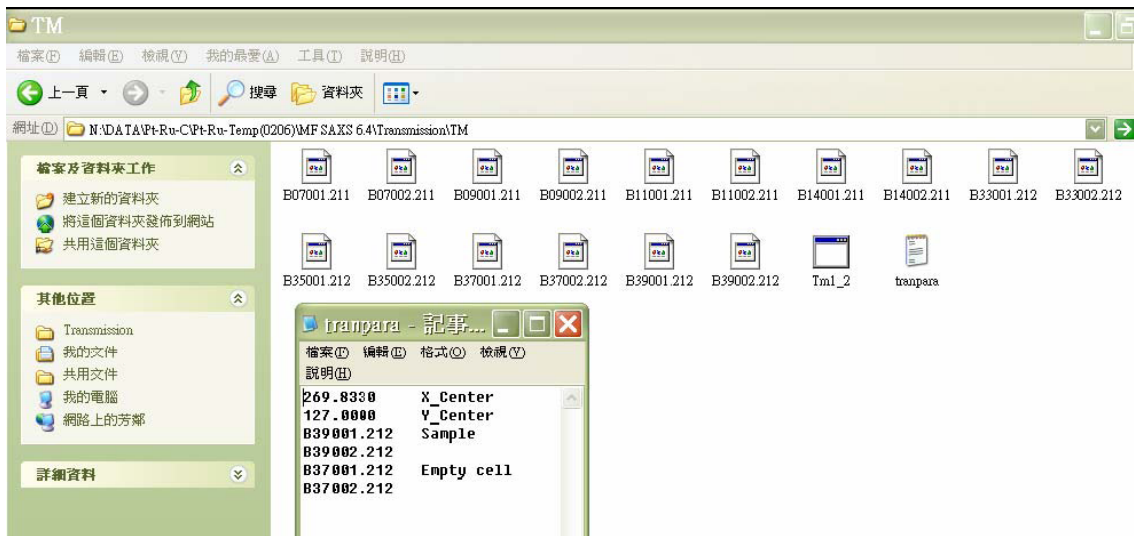
- İlk ölçümler yapılır.
- Gelen ışın demetine ve geçen ölçüm zamanına göre saçılma şiddet verileri normalize edilir.
- Doğal fon kaynaklı şiddet, örnekten saçılan ışın şiddetinden çıkarılır.
- Işının yayılma etkisi (smearing) için şiddet düzeltmesi (desmearing) yapılır.
- Deney sistemi özelliklerinden ve geometriden kaynaklanan genel düzeltme işlemi saçılma şiddet verilerine uygulanır.

3.4.2. Şiddet Kalibrasyonu ve Doğal Fonun Çıkarılması

3.4.2.1. Örnek Geçirgenliğinin Ölçülmesi

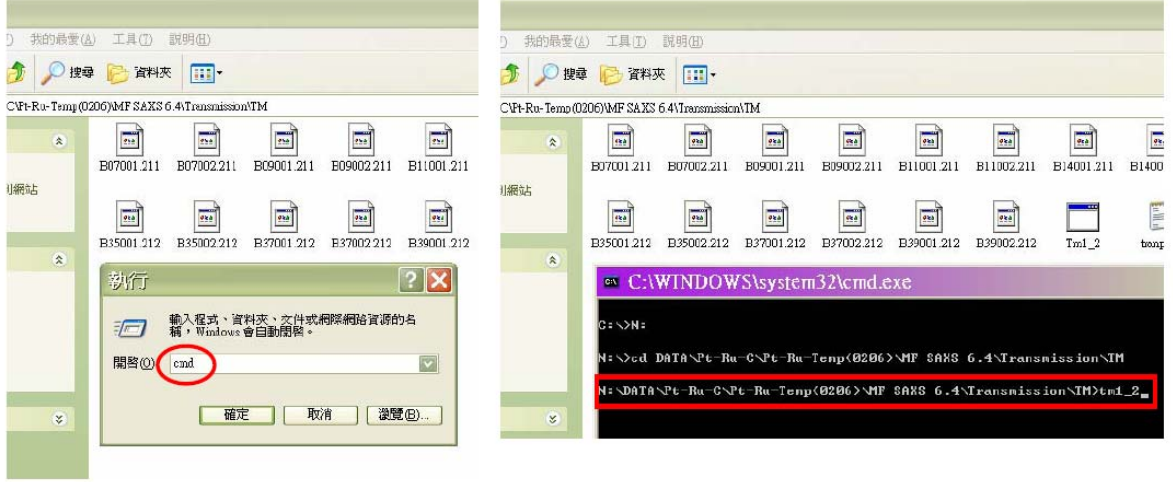
Örneğin X-ışını geçirgenliğini belirlemek için öncelikle, örnek yokken ışın durdurucu yolu boyunca algıcın ışına maruz kalması ile şiddet ölçülür. Ardından örnek varken algıç tarafından toplanan şiddetler kaydedilir. Bu iki şiddet birbirine oranlanarak geçirgenlik bulunur. Deneysel ölçümlerde sırası ile,

1. Örnek (PE) ışına maruz kalacak şekilde konulur.
2. Geçirgenlik modunda (do tm.do ↵) ışın görüntüsü direkt olarak alınır ve ışın şiddeti (Ic3) eş zamanlı olarak kaydedilir.
3. Bu iki dosya geçirgenliğin belirlenmesi için geçirgenlik dosyasına kopya edilir.
4. Tranpara dosyası not defteri yardımıyla açılır ve aşağıdaki şekilde görüldüğü üzere, ilgili bütün parametreler açılan dosyaya bakılarak doğrulanır (şekil 3.14). Çünkü tranpara ara yüzünde görülen x-merkez ve y-merkez değerleri SAXS veri indirilmesi yapılırken kullanılacaktır.

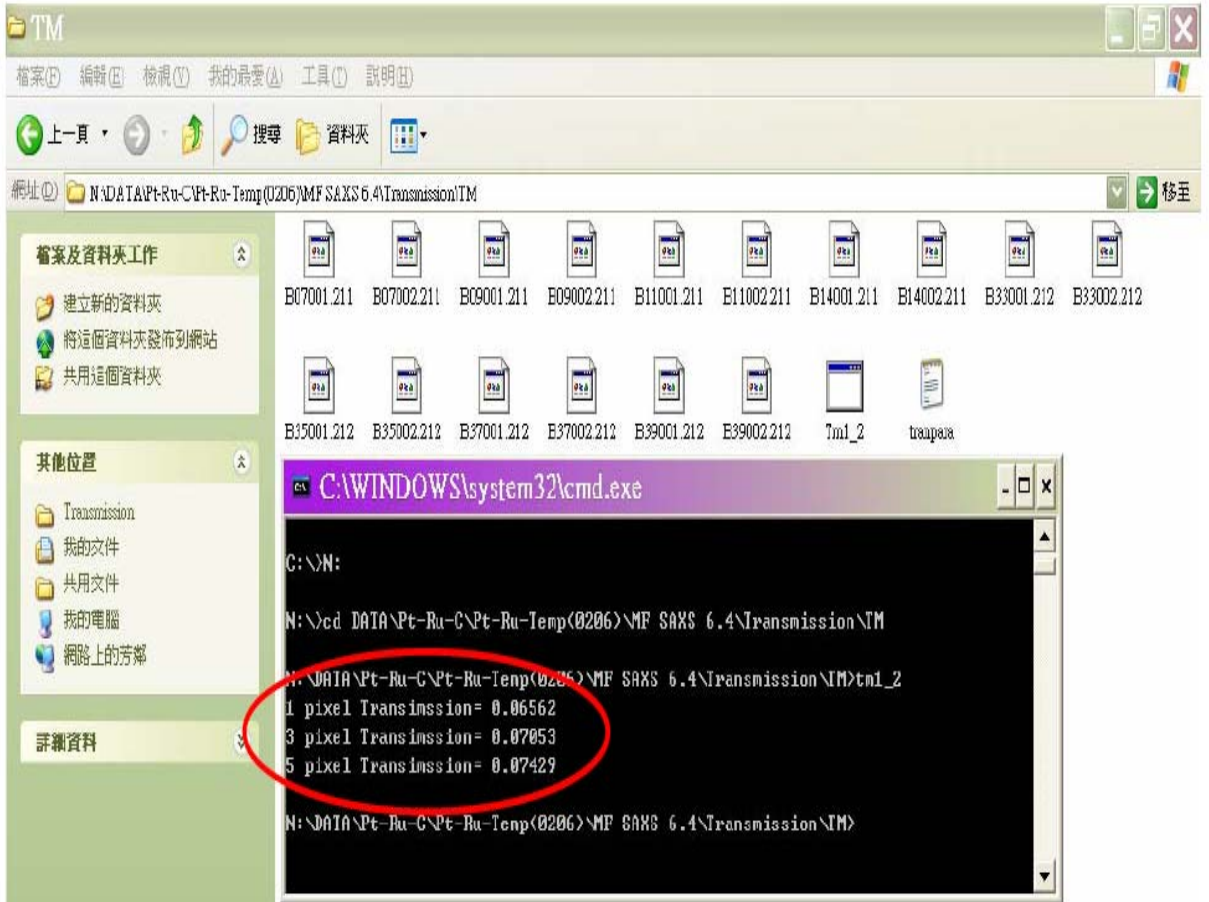


Şekil 3.14 Tranpara ara yüzünün penceresi

5. Örnek geçirgenliğini elde etmek için cmd ile Tm1_3.exe çalıştırılır (şekil 3.15). Daha sonra açılan cmd penceresinden kullanılan örnek geçirgenliği değerleri SAXS veri indirilmesi yapmak için not edilir (şekil 3.16).



Şekil 3.15 Tm1_3.exe'nin çalıştırılmasında kullanılan ara yüz görüntüsü

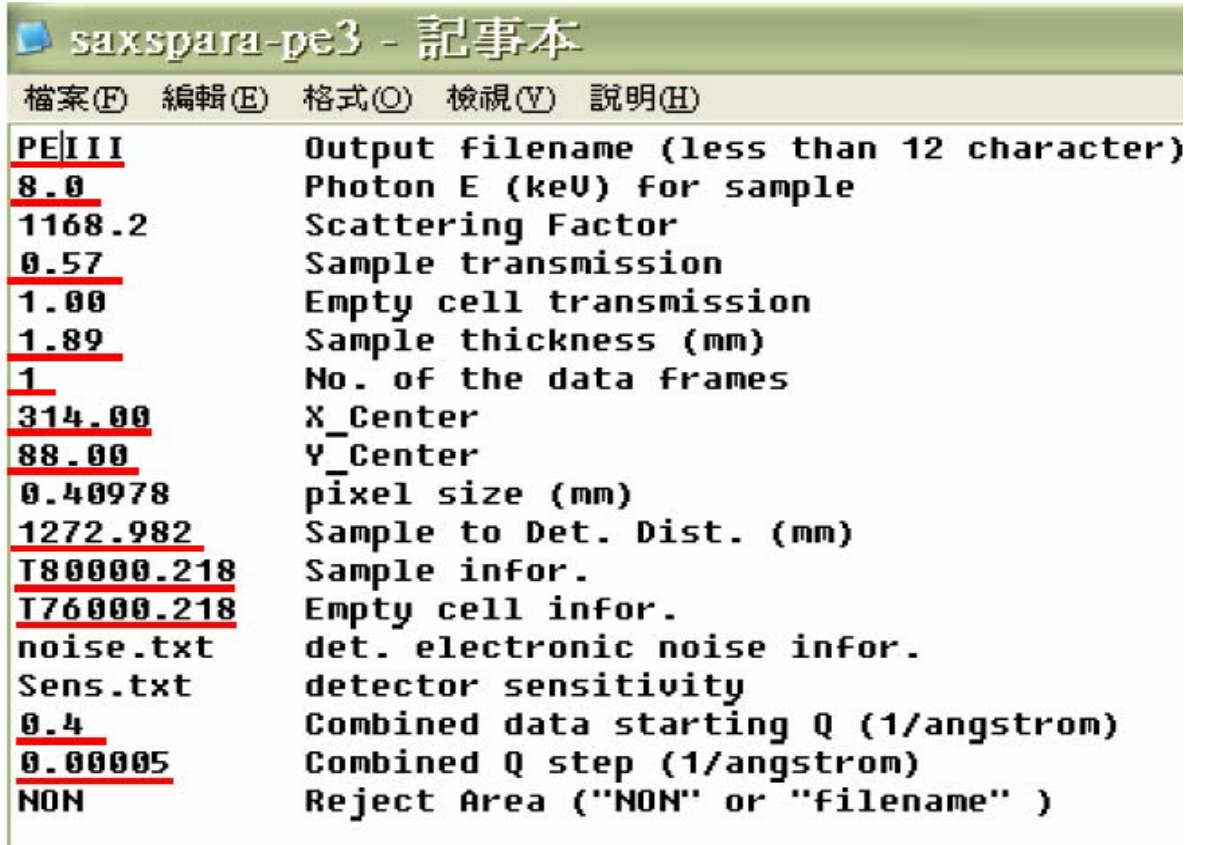


Şekil 3.16 Geçirgenlik ölçüm verisinin görünümü

3.4.2.2. Veri Düzeltmede Son Durum

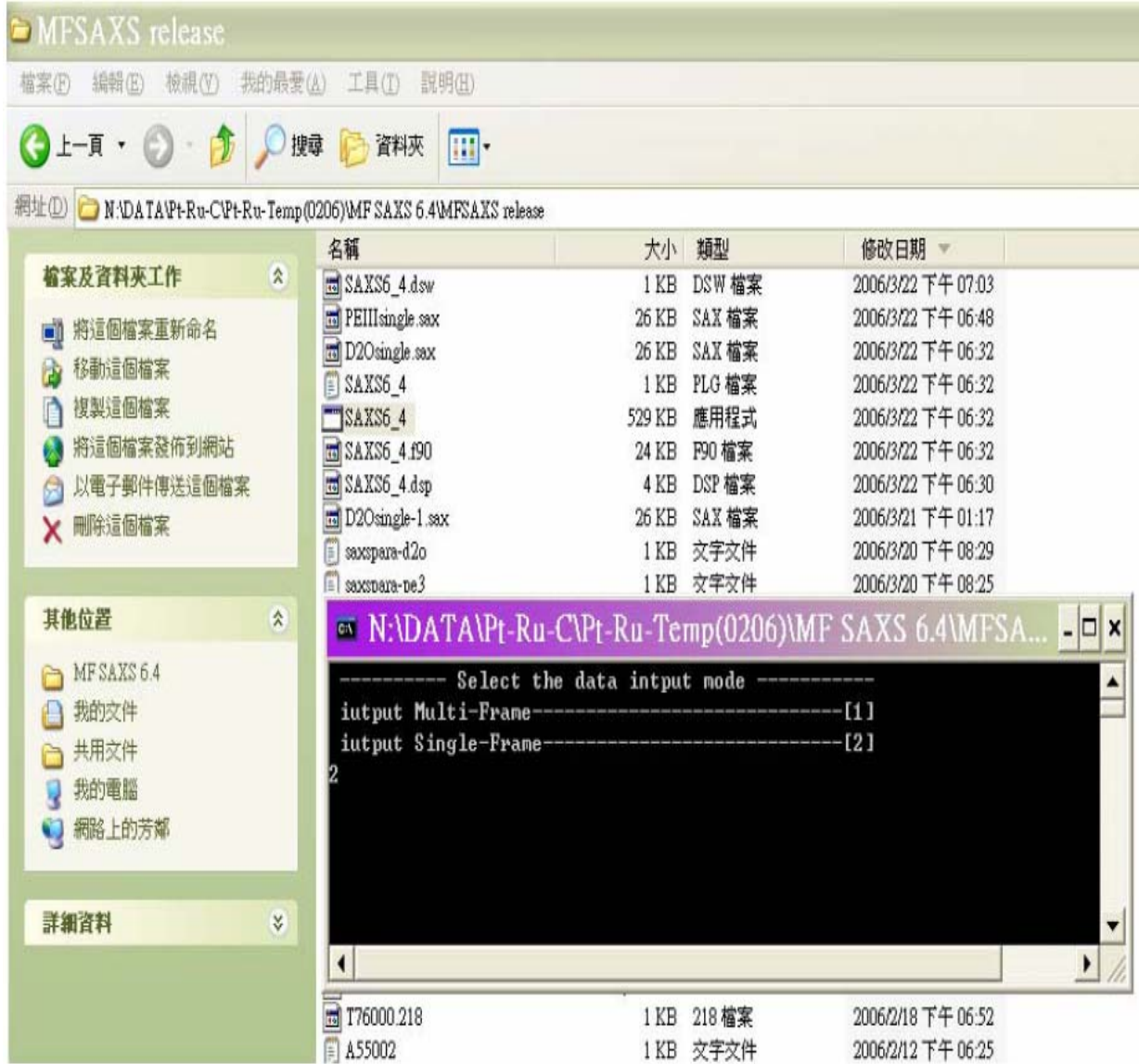
Bu aşamada, polimer örnek PE için kullanılan MFSAXS programına ait adımlar açıklanmaktadır.

1. Öncelikle, SAXS için üç farklı dosya SAXS veri indirgeme dosyasına kopyalanır. Bunlar enerji değeri, örnek ve boş örnek haznesine ait dosya isim bilgileridir.
2. Saxspara dosyası açılır ve ilgili bütün parametreler doğrulanır. Daha önceden elde edilen değerler saxspara dosyası program ara yüzünde (şekil 3.17) görülen altı çizili olan yerlere yazılarak kaydedilir. Sonrada SAXS_74.exe dosyası çalıştırılır.



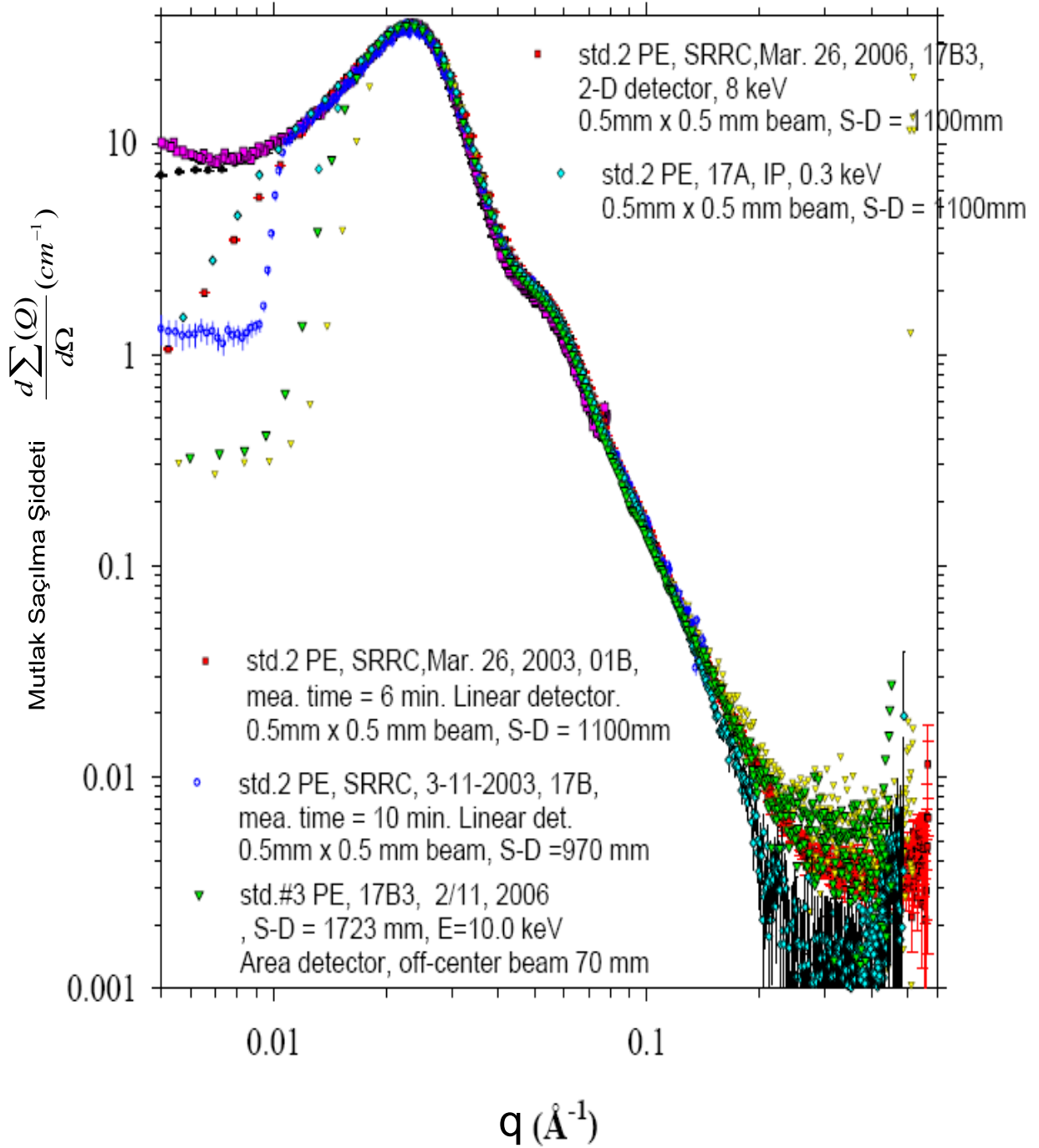
Şekil 3.17 Saxspara dosyası program ara yüzü

3. Veri indirgemesinin dosya çıktısını elde etmek için SAXS_74.exe çalıştırılır. Kullanılan programın çalıştırılmasıyla birlikte otomatik olarak q parametresine karşılık gelen şiddet değerleri kaydedilir.



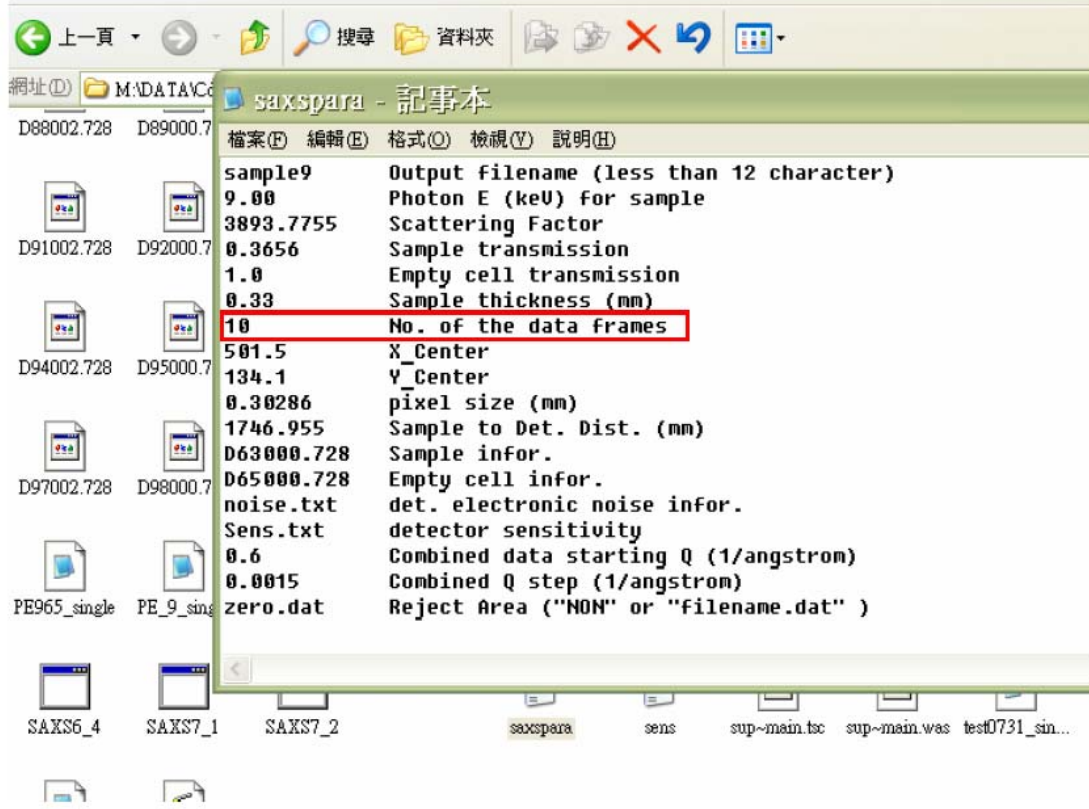
Şekil 3.18 SAXS_74.exe'nin çalıştırılması ve takip edilen ara yüz

4. Sonuçta, PE örneği için SAXS veri indirgemesi tamamlanarak (şekil 3.19) grafik elde edilir.



Şekil 3.19 PE örneği için SAXS veri indirgemesinin sonuçları

5. SAXSPARA dosyasında aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi sadece bir kez olmak koşulu ile birim numarasının doldurulmasına gereksinim vardır. Bu işlemler, her işlem öncesi yeniden tekrarlanmalıdır.



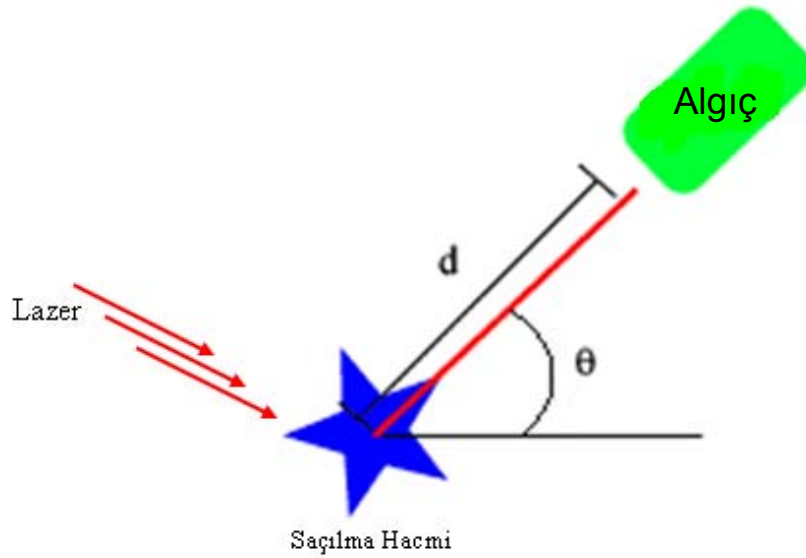
Şekil 3.20 SAXSPARA dosyası

Elde edilen bu veriler, saçıcı örneğe ait yapı modelleri kurulduktan sonra fit (uyum) işlemlerinde doğrudan kullanılabilirler.

4. DİNAMİK IŞIK SAÇILMASI (DLS) YÖNTEMİ

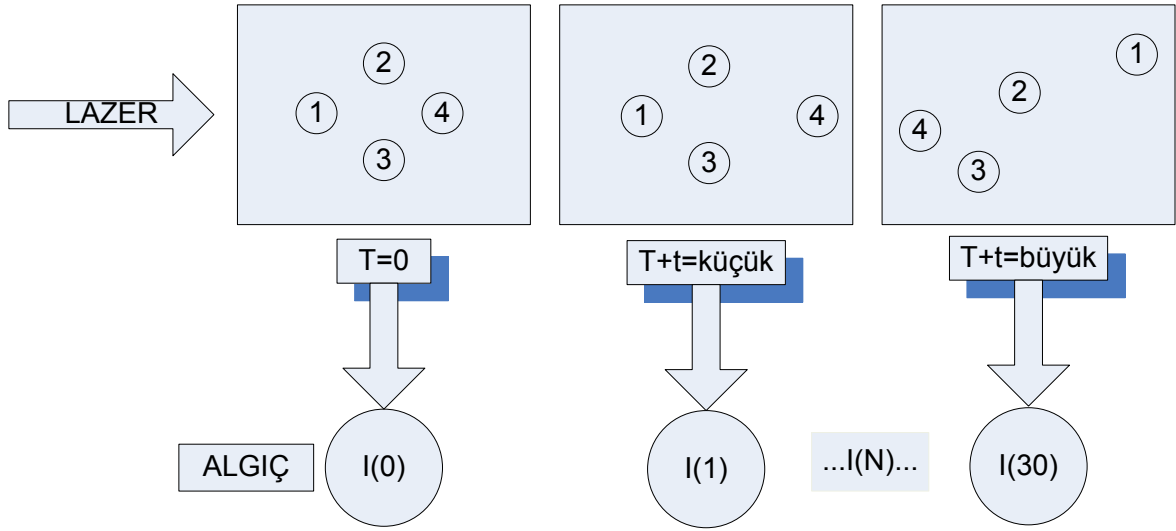
4.1. Temel Bilgiler ve Deneysel Donanım

Tez çalışmasında kullanılan bir diğer deneysel yöntem “dinamik ışık saçılması” yöntemidir. Polimerlerin karakteristik moleküler hareketleri ve buna bağlı dinamik özellikleri dinamik saçılma yöntemleri ile yaygın olarak incelenmektedir. Polimerik moleküllere mikroskobik ölçeklerde bakıldığı zaman, ısı hareketleri (titreşim, ötelenme, dönme v.b. gibi hareketler) nedeniyle sürekli olarak yapısal şekillenimlerde ve konumlarda gelişigüzel değişimler görülür. Bu durum, polimerlerin difüzyon (D), mobilite (μ), viskoelastiklik ve hidrodinamik yarıçap gibi dinamik özelliklerini etkiler (Hamley, 1998). Bu tür ısı hareketleri Dinamik Işık Saçılması (DLS, Dynamic Light Scattering) gibi dinamik saçılma deneyleri ile incelenebilmektedir. Dinamik Işık Saçılması tekniği, çözelti içindeki nano parçacıkların boyutlarını belirlemede ve bunların boyut dağılım analizlerinde uygulama kolaylığı olan güçlü bir yöntemdir. Bu yöntem, foton korelasyon spektroskopisi yöntemi olarak da bilinir. Bu teknikte tek dalga boyu (λ) ve ω_0 frekansında lazer ışığı örnek üzerine gönderilir (şekil 4.1). Örnekten saçılan ışınlar algıç ile algılanır.



Şekil 4.1 DLS deney düzeneğinin şematik görünümü

Örnekteki iç hareketlilik nedeniyle saçılan ışık, farklı frekansları da içerir. Saçılan ($\omega_0 + \omega$) frekanslarındaki ışın şiddeti zamana bağlı olarak ölçülür (şekil 4.2). DLS tekniğinde frekans kayması olarak tanımlanan ω değeri, 1 ile 10^6 Hertz arasında değişir.



Şekil 4.2 Işık saçılma deneyine bir örnek
(T: İlk durum, T+t: İlk durumdan t zaman kadar sonraki durum)

Bu yöntemle saçıcı malzemede nano oluşumların büyüklükleri, şekilleri ve etkileşimleri ile titreşim frekansları, gelişigüzel dağılımlar, ışığın polarizasyonu ve saçılan ışının şiddeti belirlenir. Saçılan ışın şiddeti

$$, \lim_{t \rightarrow 0} I(T + t) = I(T) \quad (4.1)$$

eşitliği ile tanımlanır.

4.2. DLS Sisteminin Kullanımı ve Program Ara Yüzleri

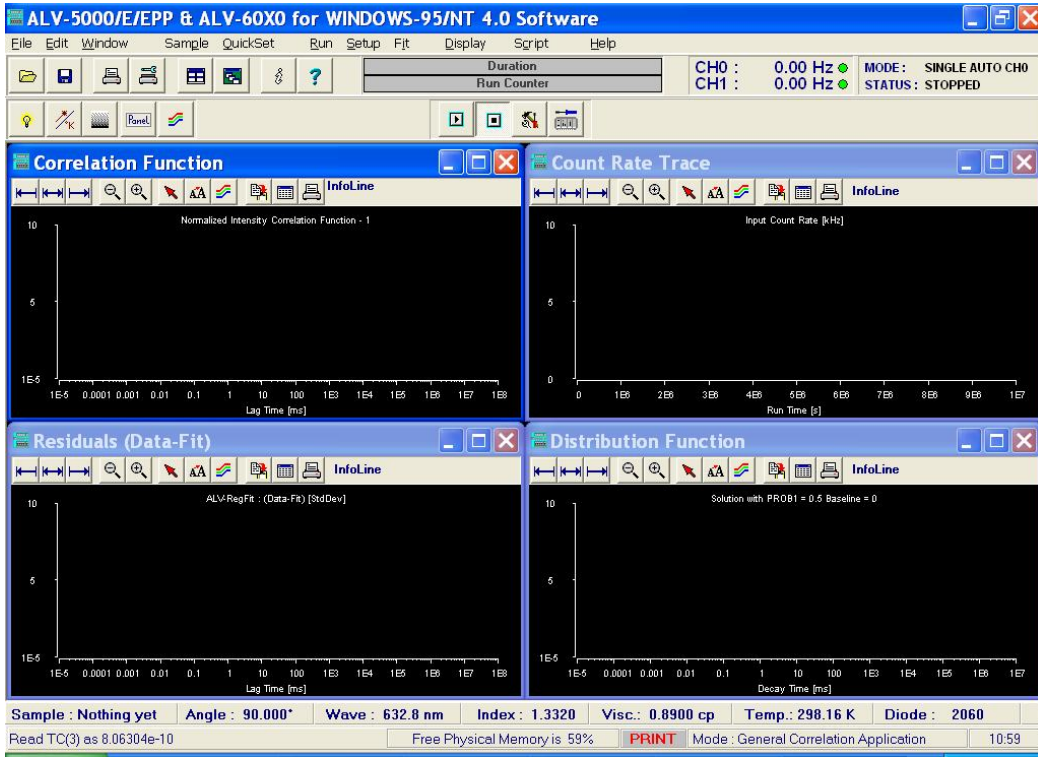
Eskişehir, Osmangazi Üniversitesi, Fen Edebiyat fakültesi, Kimya Bölümü Öğretim üyelerinden Prof. Dr. Vural Bütün tarafından kurulan laboratuvar donanımı olan DLS sistemi şekil (4.3)'de görülmektedir. Bu tez kapsamında çalışılan örnekler de yine hocamız ve araştırma grubu tarafından sentezlenmiş olup ayrıca örneklerin DLS ölçümleri için de bu laboratuvar bizlerin kullanımına açılmıştır.



Şekil 4.3 $C \lambda_0=632.8 \text{ nm}$ 'de çalışan 22 mV Helyum-Lazeri ve ALV/LSE-5003 Multi-8-Serisi kolektör donanımlı bir Malvern ALV/CGS-3 spektrometre cihazı

Kullanılan DLS sisteminin bilgisayar paket program ara yüzündeki işlemler sırasını kısaca gösterecek olursak, şekil 4.4'ü izlemek yerinde olur. Şekilden de görüldüğü üzere korelasyon ve dağılım fonksiyonu bu yöntemle elde edilebilir (VB370 örneği için uygulama).

- ALV-500 ↵ yes ↵ ok ↵



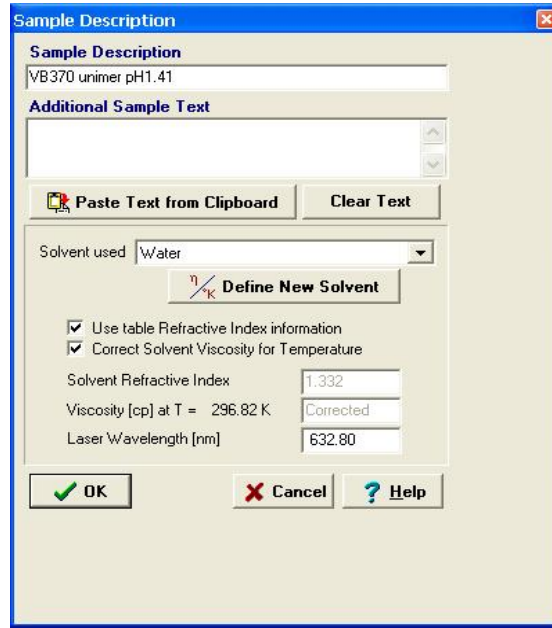
Şekil 4.4 ALV paket programının başlangıç ara yüzü

İlk aşamada örnek adlandırma ve tanımlama işlemleri yapılır.

- Angle=90⁰ ↵

SAMPLE:.....

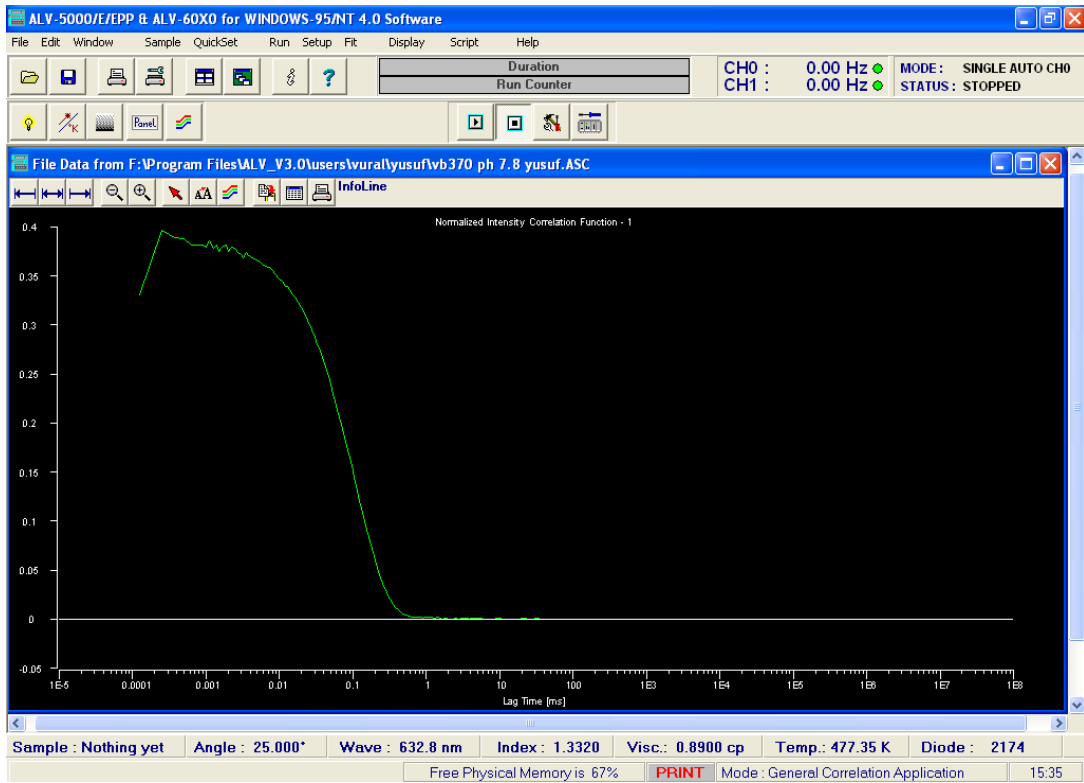
Sample ↵ ok ↵



Şekil 4.5 Örnek tanımlama program ara yüzü

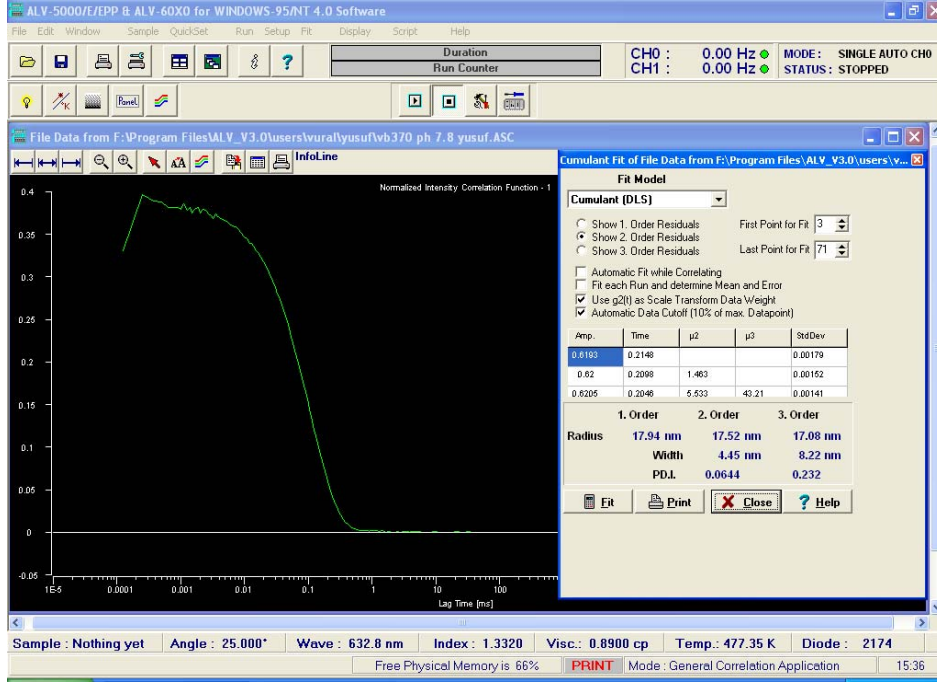
Ardından deney sisteminin yazılımı etkin biçimde çalıştırılarak şekil 4.6-4.9 program ara yüzleri takip edilir.

- Run (Gözlemlendikten sonra)



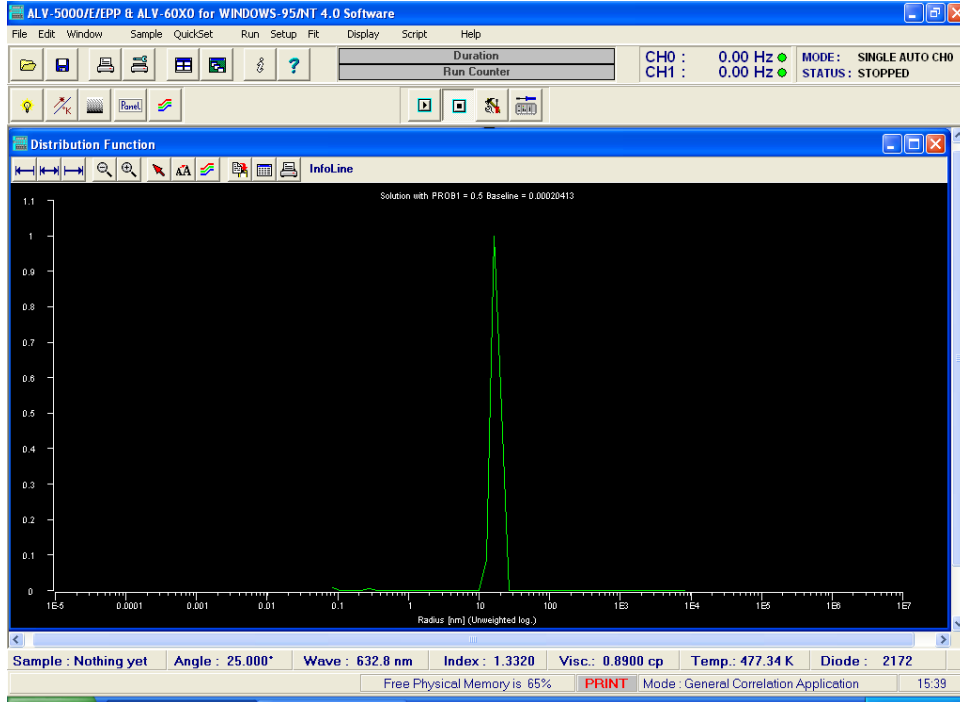
Şekil 4.6 Programın çalıştırılmasını gösteren ara yüz

- Fit



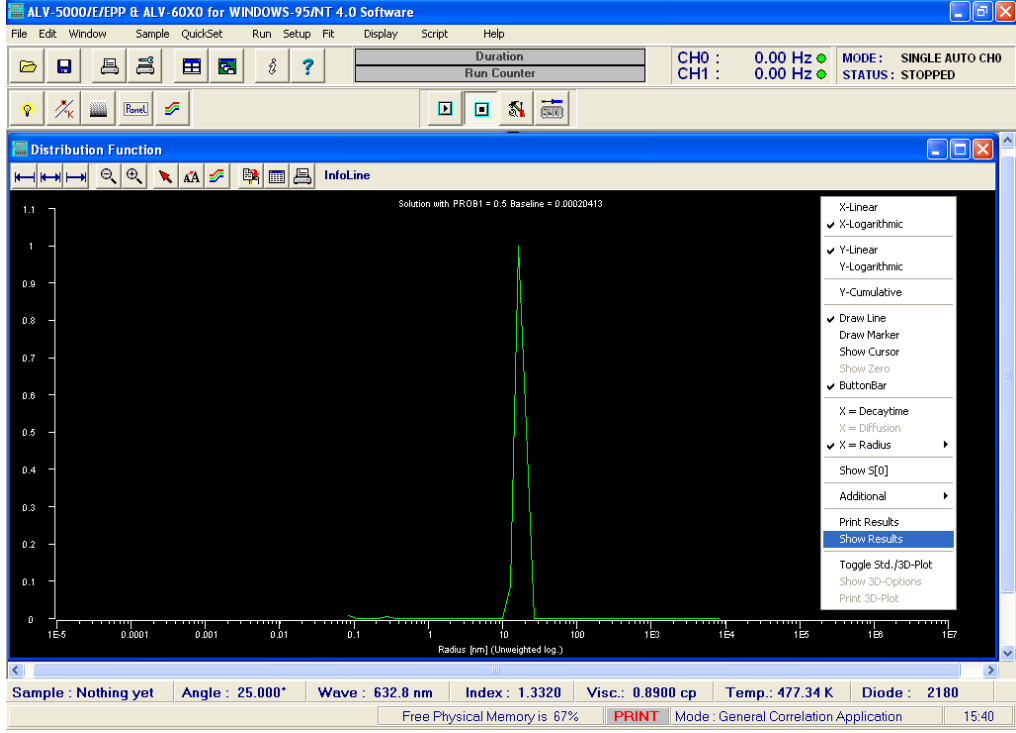
Şekil 4.7 Program ara yüzü

- Sample Fit



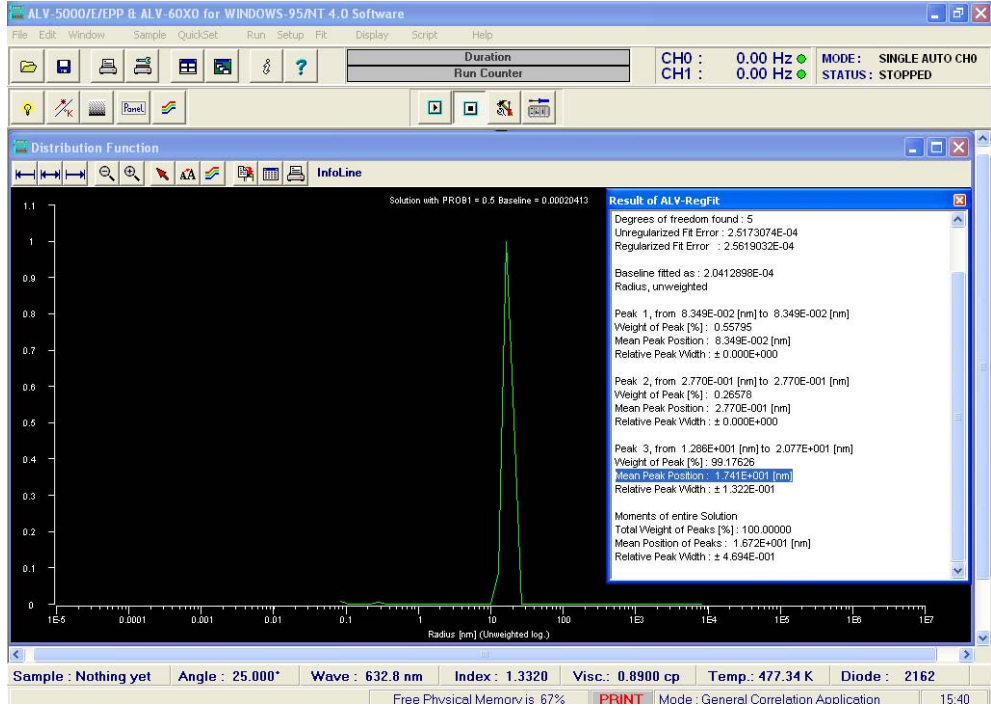
Şekil 4.8 Program ara yüzü

- Show Results ↵ ok ↵



Şekil 4.9 Program ara yüzü

- Sonuç olarak program çıktısı, şekil 4.10 deki şekli ile elde edilir.



Şekil 4.10 Program çıktısının ara yüzü

DLS ölçümlerinde elde edilen dağılım fonksiyonları tek tip ve yaklaşık boyutlu (örneğin küresel) parçacıklar için belirli bir konum değerinde pik şeklinde ortaya çıkar. Pikin konumu oluşumların büyüklüğü, genişliği ise oluşumların boyut dağılımı hakkında bilgi verirken, oluşum sayısı ise şiddet değeri ile ilişkilendirilir.

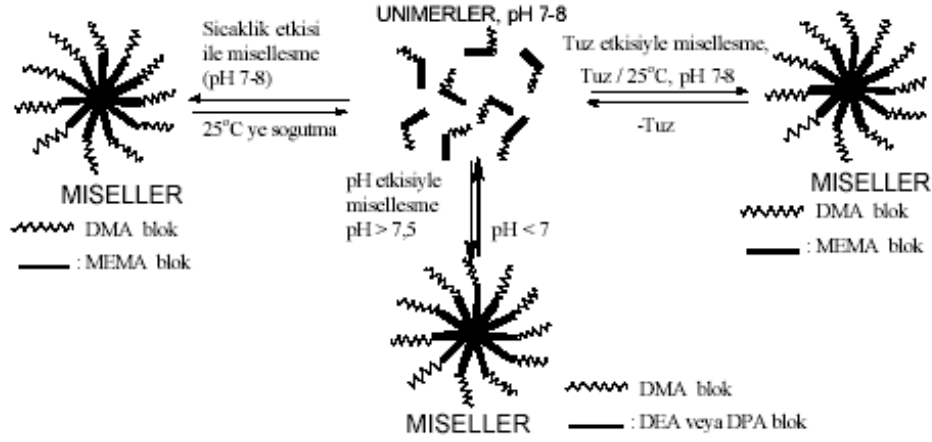
Piklerin tepe noktasına karşılık gelen yarıçap değerleri, yapı içinde en fazla sayıda bulunan oluşumların yarıçaplarına karşılık gelir. Pikin genişliği arttıkça farklı yarıçaplarda bulunan oluşumların varlıklarından bahsedilir. Kısaca elde edilen grafik en olası yarıçap etrafındaki boyut dağılımını göstermektedir.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. İncelenen Örneklerle (DEA_n-*b*-DMA_m) İlgili Kimyasal Bilgiler

1990'lerden beri hidrofilik kopolimerlerin sentezi, türevlerinin elde edilmesi, karakterizasyonu ve çözelti içindeki davranışlarının incelenmesi üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Suda çözülebilen polimerlerin bir sınıfını oluşturan tersiyer amin metakrilat bazlı zayıf bazik karakterli (ko)polimerler üzerine bu tür çalışmalar Vural Bütün tarafından etkin bir şekilde sürdürülmektedir (Bütün et al., 1997, 1998, 1998b, 1999, 2000, 2001, 2001b; Lee et al., 1999, 2002; Hamley, 1998). Bu çalışmalara bağlı olarak, suda tamamen moleküler olarak çözünebilen, tersiyer amin metakrilatlara dayalı yeni tip diblok kopolimerlerin bir serisi grup transfer polimerizasyonu (GTP) ile sentezlemiştir (Bütün et al., 1997a). Bu yöntemle elde edilen blok kopolimerlerin komonomer oranları, mol ağırlıkları ve moleküler ağırlık dağılımları çok iyi kontrol edilebilmektedir (Zhang et al., 1995). DMA ve DEA monomerleri yapı olarak birbirlerine benzer olmalarına rağmen onların homopolimerlerinin sudaki davranışları farklılık göstermektedir. DMA geniş pH aralığında suda çözülebilirken, DEA bazik suda çözünmemektedir. DEA_n-*b*-DMA_m polimeri asidik ortamda hidrofilik-hidrofilik davranış, bazik ortamda ise hidrofobik - hidrofilik davranış sergilemektedir. Tersiyer amin metakrilatlara dayalı blok kopolimerler, oldukça yüzey aktif olup, en ilginç özellikleri, polimer bloklarından birinin çözelti şartlarına (pH, tuz konsantrasyonu ve sıcaklığa) bağlı olarak tersinir bir şekilde dehidrasyona uğramaları ve dar dağılımlı miselleşme davranışı göstermeleridir (Liu et al., 2002a, 2002b). Sınırlı pH aralığında misel oluşumunun gözlemlendiği bu tür diblok kopolimerler yüksek pH'larda ve yüksek sıcaklıklarda çökelmektedir (Banez et al., 2001). Blok kopolimerleri, pH=6,5 - 9,0 aralığında miselleşme vermektedir (Bütün et al., 2001a). Tüm bu türevsel blok kopolimerlerin miselleşme davranışları şekil (5.1)'de gösterilmiştir. Daha önceki, Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) yöntemi kullanılarak yapılan çalışmalarda bu tür blok kopolimerlerin mol oranları ve onların sulu ortamdaki miselleşme davranışları incelenebilmiştir. Sentezlenen blok kopolimerler NMR Spektroskopisi

ile karakterize edilmiş ve kuaterizasyon (benzillenme) dereceleri bulunmuştur (Bütün et al., 2001a).



Şekil 5.1 DMA'ya dayalı tersiyer amin metakrilat blok kopolimerlerin sulu ortamda, ortamın pH, tuz konsantrasyonu ve sıcaklığına bağlı olarak gösterdikleri miselleşme davranışları

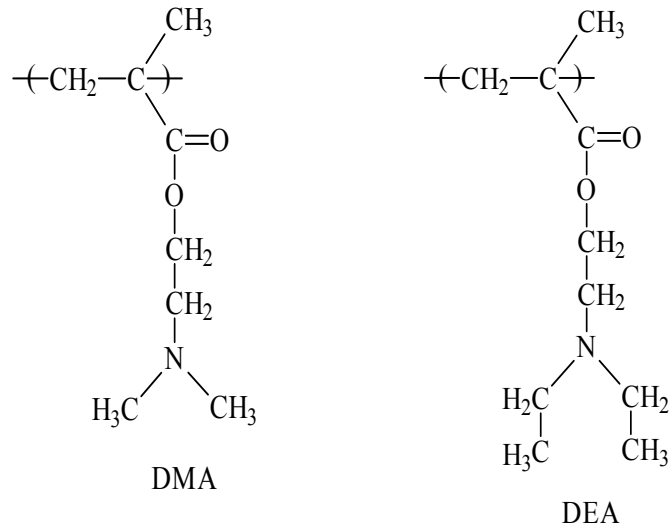
Suda çözünebilir blok kopolimerlerin ilaç, kozmetik ve ambalaj sanayiinde, disperasant, stabilizör, toplayıcı, taşıyıcı ve kopyalayıcı olarak kullanıldıkları bilinmektedir. Ayrıca, gen transfer ajanı olarak kullanımı üzerine de çalışmalar sürdürülmektedir (Bogoeva-Gaceva, 1993; Baines, 1996).

Bu tez kapsamında, [2-(dimetilamino) etil metakrilat]-*b*-[2-(dietilamino) etil metakrilat] (DEA_n-*b*-DMA_m) (şekil 5.2) tersiyer amin metakrilatlara dayalı yeni tip diblok kopolimer çözeltilerinin (aynı ve farklı hidrofobik oranlarda) suda moleküler olarak tamamen çözünebilir bir serisi incelendi. Bu ölçümlerde, diblok kopolimerlerin miselleşmesi, örnek konsantrasyonuna, sıcaklığa ve pH değerine bağlı olarak kontrol altında tutulmaya çalışıldı. Misel yapıların büyüklüğü, şekli, oluşum sayısı ve polidispersitesi SAXS ve DLS yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Diblok kopolimer (DEA_n-*b*-DMA_m),

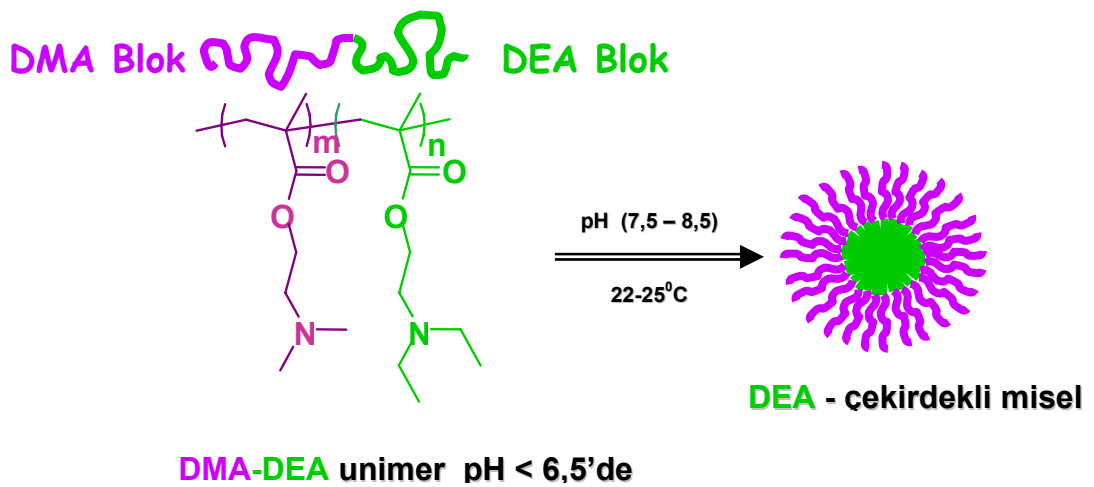
- Suda, komonomer oranı (n/m) kontrol edilebilir misel çözeltiler halinde,
- n/m =0,25-0,75 değerlerine sahip olacak şekilde,
- Farklı moleküler ağırlıklarda (M_w)

elde edilebilmektedirler.

Şekil (5.3)'de, polimerik birimlerin bir araya getirilmesi ile oluşan $DEA_n-b-DMA_m$ diblok kopolimerinin hangi şartlarda DEA çekirdekli misel yapı oluşturduğu özetlenmektedir.



Şekil 5.2 Kimyasal diyagramlar polimer örneklerimizde bulunan polimerik birimleri göstermektedir. DMA: [2-(dimetilamino) etil metakrilat], DEA: [2-(dietilamino) etil metakrilat]

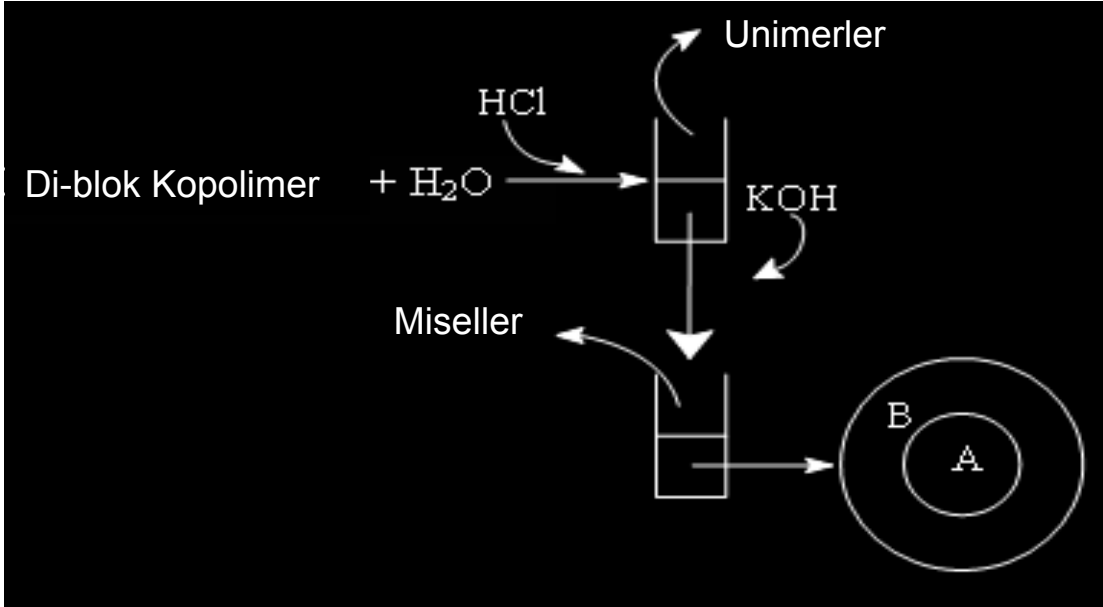


Şekil 5.3 Sulu ortamda misel oluşumunun şematik görünümü

5.2. Sulu Ortamda Misel Oluşumu ve Örneklerin Hazırlanması

Blok kopolimerlerin deneysel olarak misel oluşturmalarının şematik olarak hazırlanma aşamaları şekil (5.4) gösterilmiştir. Blok kopolimerler;

- Suda, 22-24⁰C sıcaklıkta,
- 0,02, 0,01 ve 0,005 g/mL konsantrasyonlarında hazırlanmıştır.



Şekil 5.4 Misel oluşumunun şematik gösterimi

Diblok kopolimerden misel elde edilmesine yönelik izlenen prosedür aşağıda verilmiştir. Diğer misel oluşumları için de aynı işlemler geçerlidir. DEA_n-b-DMA_m (VB370 DEA_n-b-DMA_m, M_n=20400, PD=1,059, DP=59/81 (DEA=59, DMA=81 tane var)) kullanılarak misel oluşumlu örnek hazırlama:

0,05 gram DEA_n-b-DMA_m (VB370) bir behere konur ve 10 mL saf su katılır. Daha sonrada DEA_n-b-DMA_m'nın suda çözünmesi için iyice karıştırılır. Çözünmenin gerçekleşmesi için önceden hazırladığımız 2M HCl aşırıya kaçmamak kaydıyla

yavaşça ve damlalar halinde karışıma ilave edilir (takriben 10 damla). Bu arada karıştırma işlemi devam eder. VB370'in tamamen çözündüğü görüldükten sonra pH değeri ölçülür. pH =2-3 aralığında olmalıdır. Bu durumda moleküler olarak çözünme gerçekleşmiş demektir. Çözünmeden sonra ne kadar HCl ilave edilmişse, ortalama o kadar hazırlanmış olan KOH'da (2M) çözeltiye ilave edilir. Çözelti açık mavimsi bir renk alıncaya kadar da baz ilavesine devam edilir. Hazırlanan çözeltinin ölçülen pH değeri 7,5-8,0 aralığında ise misel oluşmuştur diyebiliriz.

5.3. DEA_n-*b*-DMA_m Diblok Kopolimerlerin Misel yapılarının SAXS ve DLS Ölçümleri

Daha öncede belirtildiği gibi, misel yapıların büyüklüğü, şekli, oluşum sayısı ve polidispersitesi SAXS ve DLS yöntemleri kullanılarak karakterize edilebilmektedir. Tezin bu bölümünde öncelikle SAXS analizlerinden, ardından da DLS ölçümlerinden bahsedilecektir.

5.3.1. Örneklerin SAXS Ölçümleri ve Modellemeler

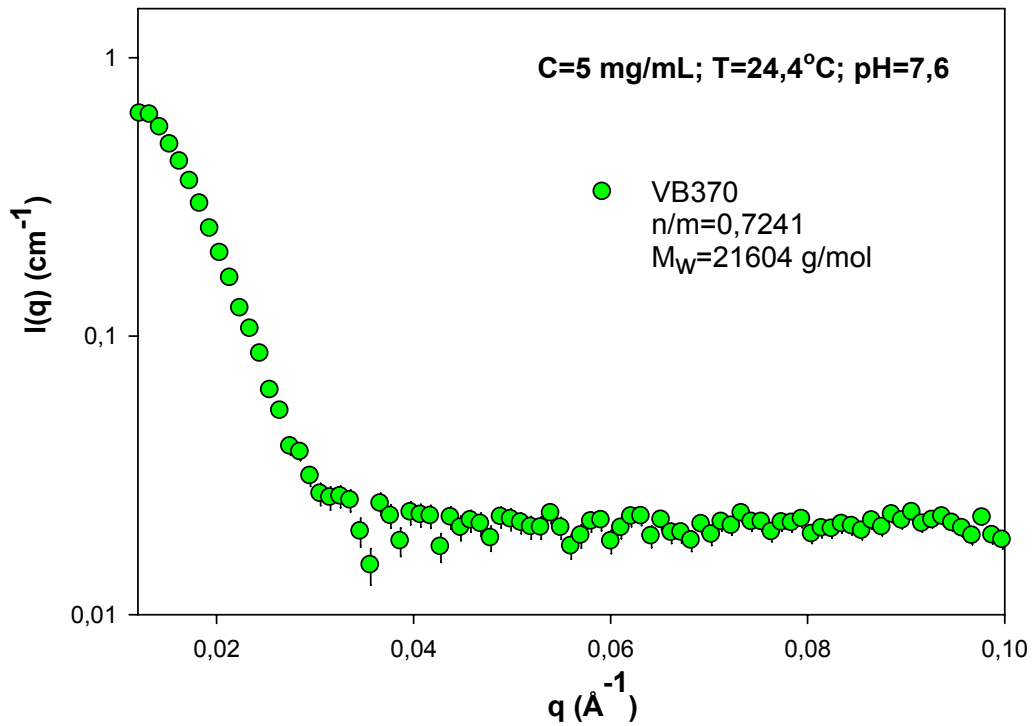
5.3.1.1. DEA_{0,42}-*b*-DMA_{0,58} Diblok Kopolimer (Polimer Kodu: VB370, M_w=21604)

Hidrofilik (n/m, komonomer oranı) blok kopolimerin sulu ortamda oluşturdukları miselleri elde etmek için, n/m=0,7241 hidrofilikliğine sahip farklı konsantrasyonlar da DEA_{0,42}-*b*-DMA_{0,58} diblok kopolimer çözeltisi hazırlanmıştır. Bu örnekle ilgili SAXS analizi ile deneyini ifade eden sonuçlar, çizelge (5.1)'de verilmiştir.

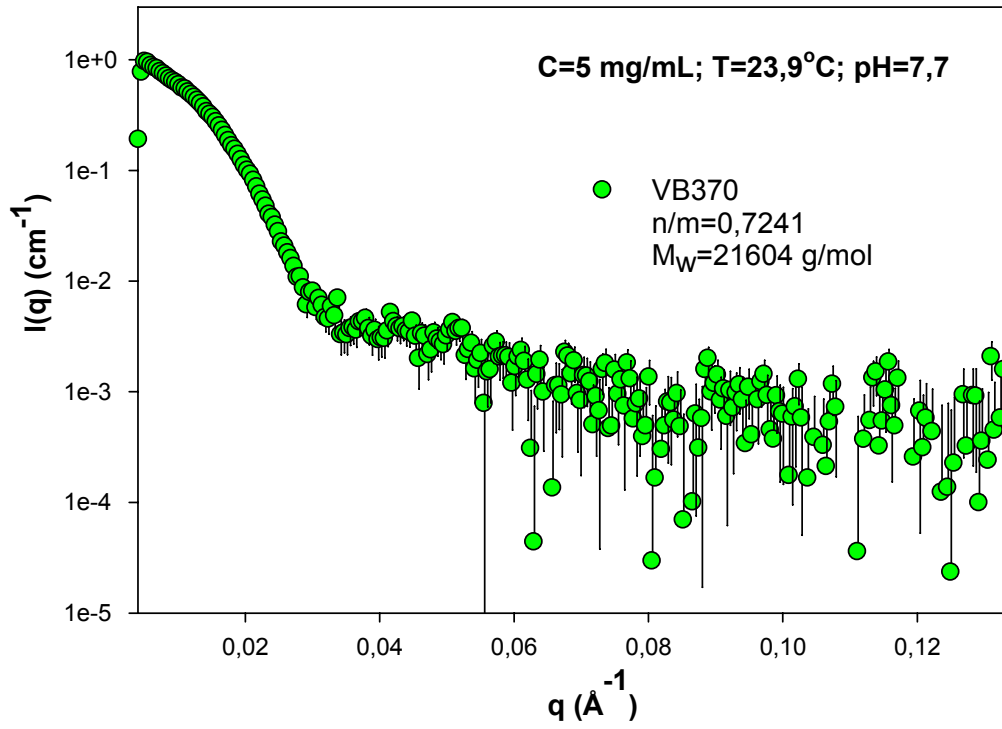
Çizelge 5.1 Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan DEA_{0,42}-*b*-DMA_{0,58} (VB370)'in deneysel bilgileri

Polimer Konsantrasyonu (mg/mL)	pH	Sıcaklık (°C)	E (keV)	Kullanılan Algıç
5	7,6	24,4	11,0	CCD Algıç
5	7,7	23,9	10,5	
10	7,6	24,1	11,0	
10	7,8	25,4	9,0	
20	7,6	24,9		

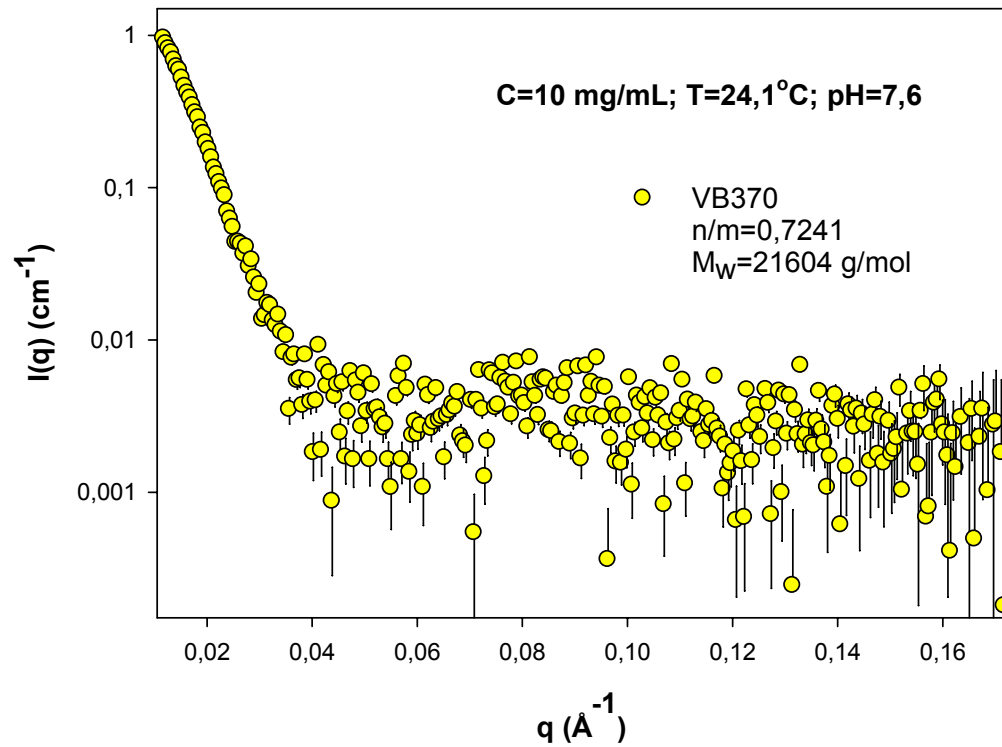
Ölçümler sonucunda, farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış VB370 çözeltileri için SAXS eğrileri, $I(q)$ - q (saçılma şiddeti - saçılma vektörünün büyüklüğü), SigmaPlot paket programı yardımıyla elde edilerek şekil (5.5-5.9)'da verilmiştir.



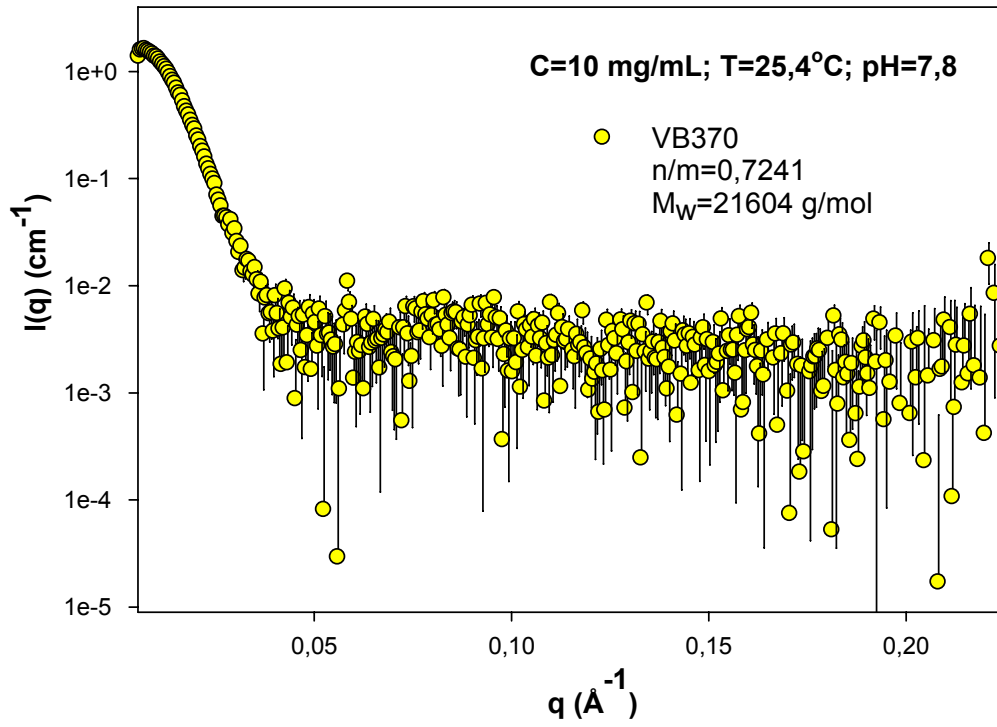
Şekil 5.5 pH=7,6 ve C=5 mg/mL'de hazırlanmış VB370 çözeltisinin SAXS grafiği



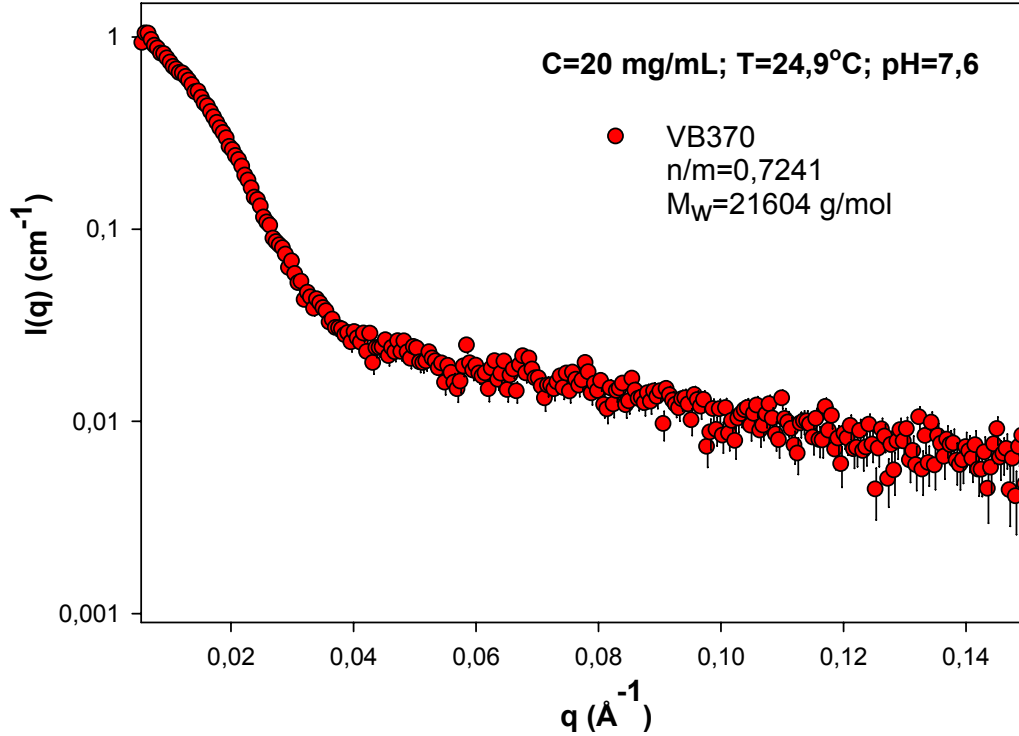
Şekil 5.6 pH=7,7 ve C=5 mg/mL'de hazırlanmış VB370 çözeltisinin SAXS grafiği



Şekil 5.7 pH=7,6 ve C=10 mg/mL'de hazırlanmış VB370 çözeltisinin SAXS grafiği



Şekil 5.8 pH=7,8 ve C=10 mg/mL'de hazırlanmış VB370 çözeltisinin SAXS grafiği



Şekil 5.9 pH=7,6 ve C=20 mg/mL'de hazırlanmış VB370 çözeltisinin SAXS grafiği

Öncelikle, VB370 için jirasyon yarıçapını bulmak amacıyla, $\ln I(q)-q^2$ (bağıl saçılma şiddeti-saçılma vektörünün karesi), Guinier grafiği çizildi. Bu grafikten (eğim bilgisi kullanılarak) VB370'in sulu ortamda oluşturduğu misel yapıların jirasyon yarıçapı (R_g) bulunmuştur (Şekil 2.7).

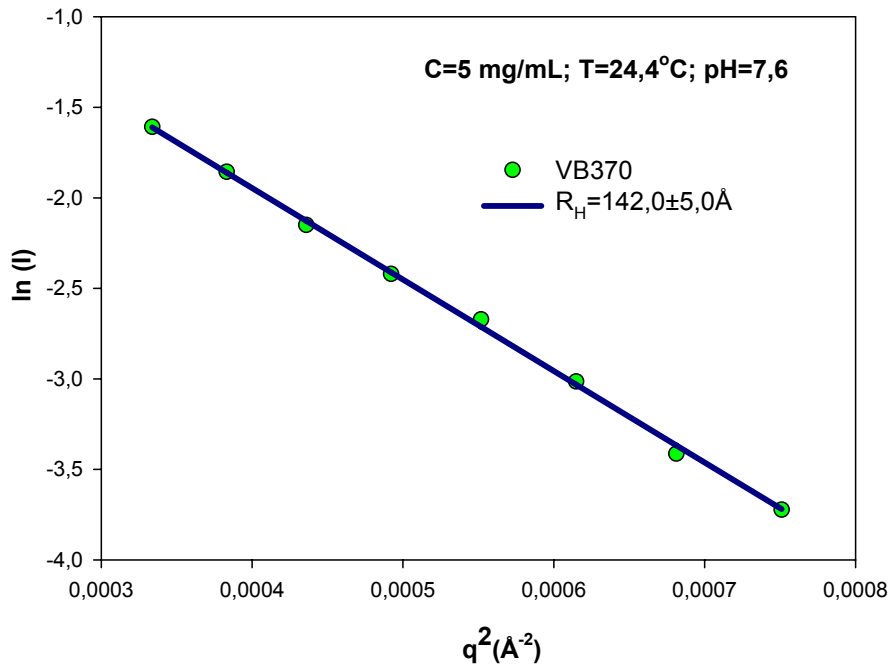
$$I(q) = I(0) \exp\left[-\frac{q^2 R_g^2}{3}\right] \quad (2.16)$$

Bu eşitlik gereğince $\ln I(q)-q^2$ grafiklerinin eğimleri $m = -\frac{R_g^2}{3}$ değerini vermektedir.

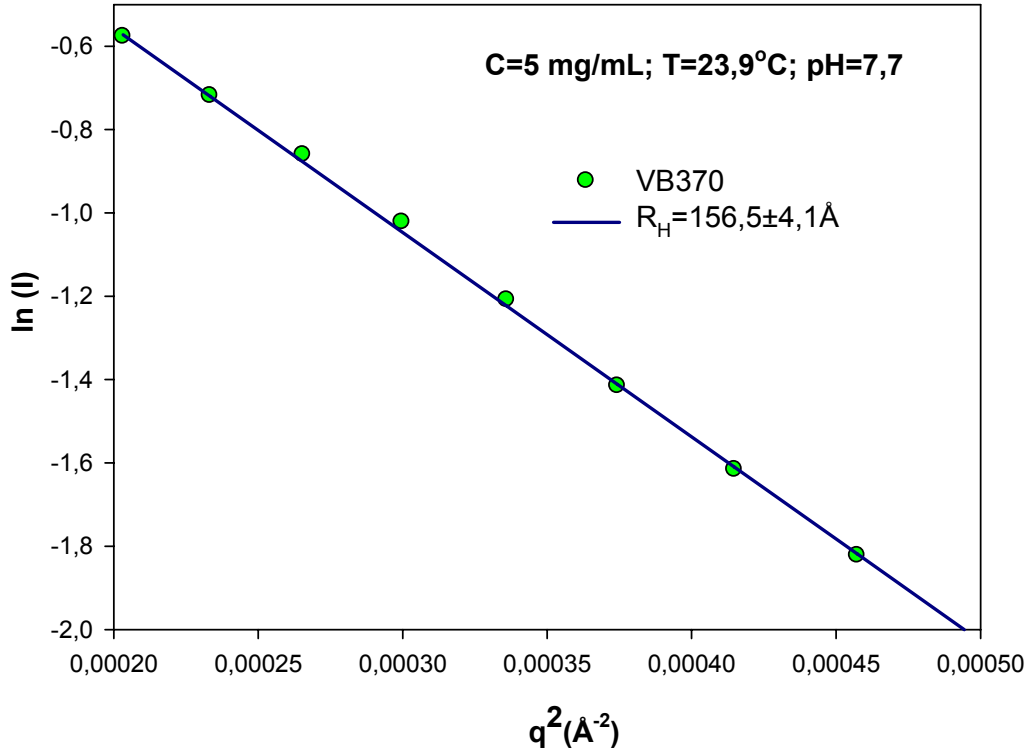
Oluşumların bir diğer boyut göstergesi olan hidrodinamik yarıçap ise

$$R_H = \sqrt{\frac{5}{3}} R_g \quad (5.1)$$

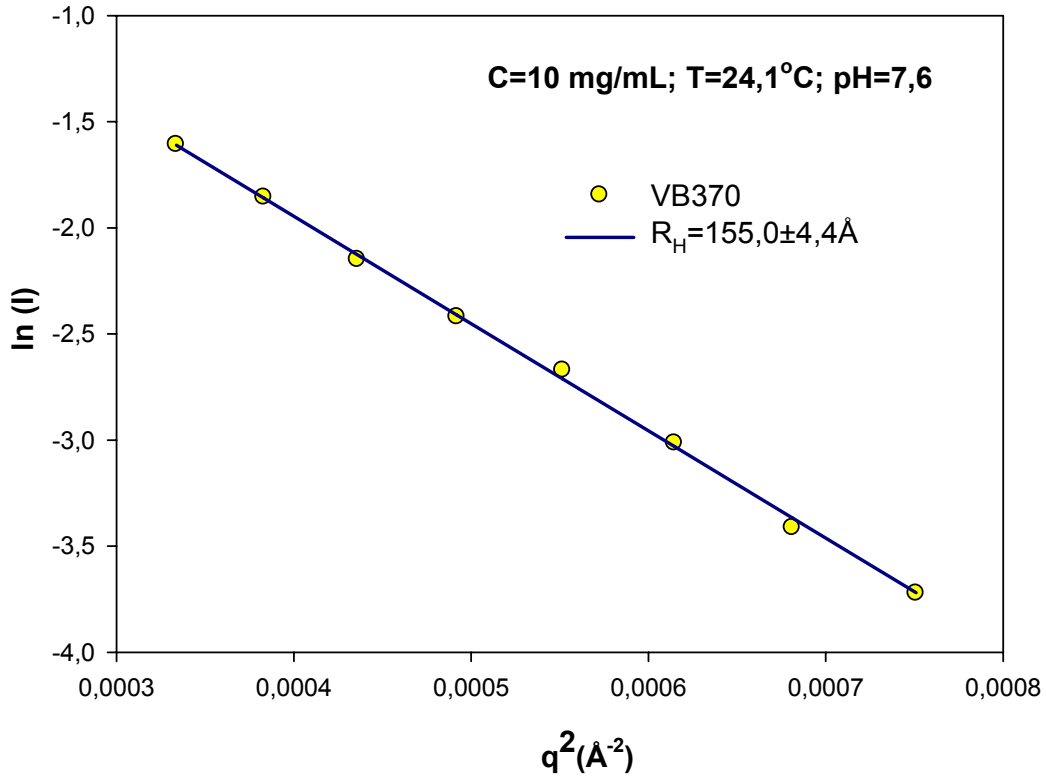
eşitliği ile hesaplanır (Roe, 2000). Bu bilgiler ışığında farklı konsantrasyonlara sahip örneklerimiz için R_g ve R_H değerleri hesaplanmıştır. Guinier grafikleri “SigmaPlot” programı yardımıyla çizilmiştir ve bu grafikler şekil (5.10-5.14)’de gösterilmiştir. “TableCurve” programı kullanılarak SAXS grafiğinin eğiminden R_g ve R_H ’ler hesaplanmış ve sonuçlar çizelge (5.2)’de tablolanmıştır.



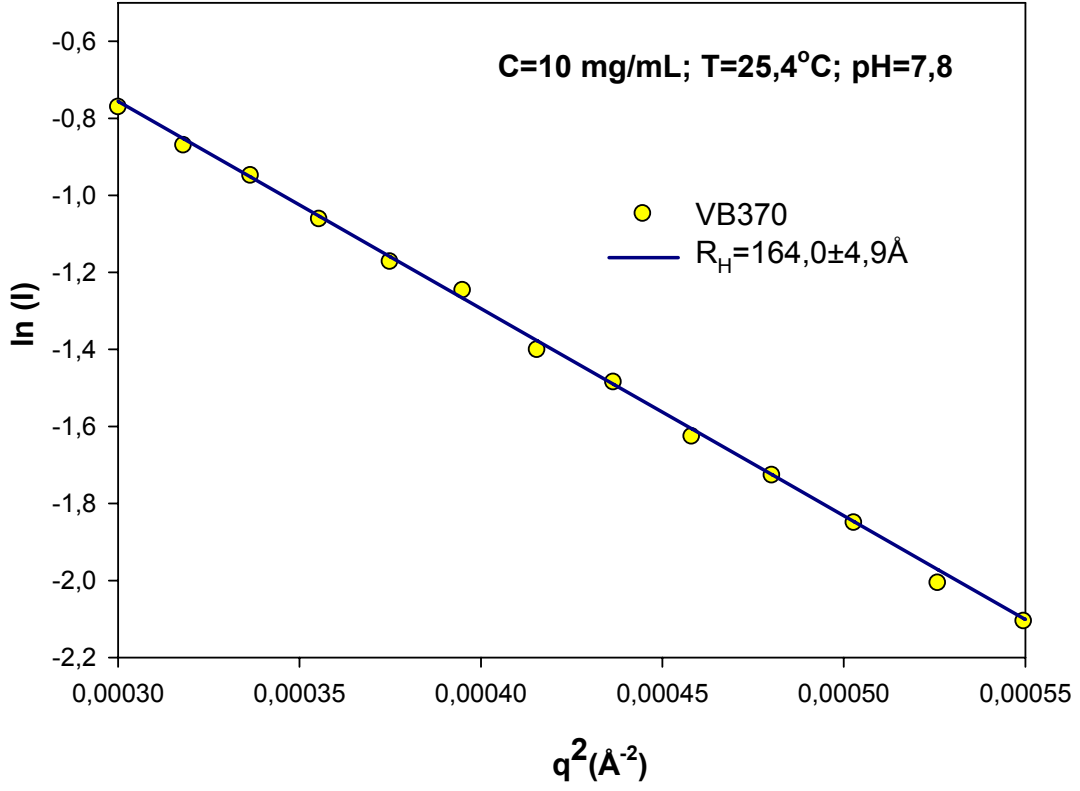
Şekil 5.10 pH=7,6 ve C=5 mg/mL’de hazırlanmış VB370 çözeltisinin Guinier grafiği



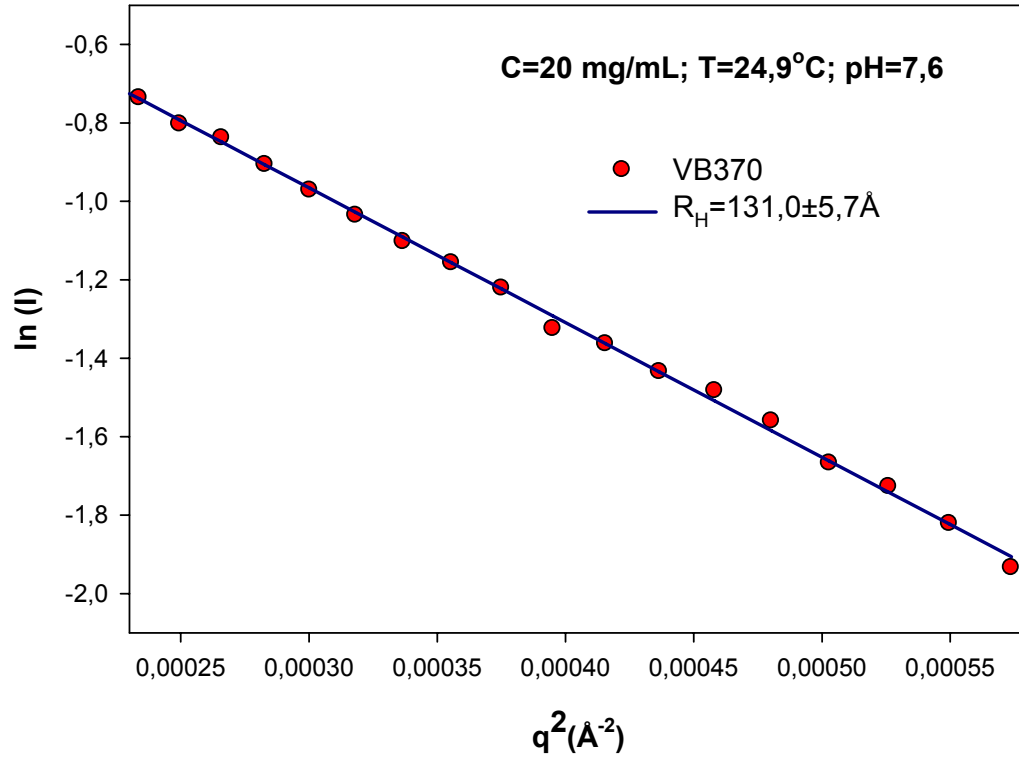
Şekil 5.11 pH=7,7 ve C=5 mg/mL'de hazırlanmış VB370 çözeltisinin Guinier grafiği



Şekil 5.12 pH=7,6 ve C=10 mg/mL'de hazırlanmış VB370 çözeltisinin Guinier grafiği



Şekil 5.13 pH=7,8 ve C=10 mg/mL’de hazırlanmış VB370 çözeltisinin Guinier grafiği



Şekil 5.14 pH=7,6 ve C=10 mg/mL’de hazırlanmış VB370 çözeltisinin Guinier grafiği

Çizelge 5.2 VB370 çözeltisi için Guinier grafiğinden elde edilen sonuçlar

Polimer Konsantrasyonu (mg/mL)	pH	R _g (Å)	R _H (Å)
5	7,6	110,1±3,9	142,0±5,0
5	7,7	121,3±3,2	156,5±4,1
10	7,6	120,1±3,4	155,0±4,4
10	7,8	127,1±3,8	164,0±4,9
20	7,6	101,5±4,4	131,0±5,7

- $I(0)$, kontrast ve konsantrasyonla ilişkili olan şiddet faktörüdür.
- Misellerin jirasyon yarıçapları, DEA_{0,42}-b-DMA_{0,58} çözeltisinin farklı konsantrasyonlarında küçük q bölgesindeki SAXS verilerinin bir doğruya fit edilmesi sonucunda elde edilmiştir. Ayrıca bu bilgiler kullanılarak misellerin hidrodinamik yarıçapları da hesaplanmıştır.

Bu sisteme ait modelin form faktör fonksiyonu TableCurve (TableCurve, 1989-1993) programı uygulamalarına göre yazılmış olup, daha sonra da bu fonksiyon TableCurve programı yardımıyla verilerin çözümlenmesinde kullanılmıştır.

DEA_{0,42}-b-DMA_{0,58}'nın sulu ortamda oluşturduğu miseller için ilk önce "basit küresel parçacıklardan" oluşan bir model yaklaşımı yapıldı ve bu yaklaşımın verilerle uyumlu sonuç vermediği görüldü. En iyi uyum ki^2 'nin $\approx 10^{-3}$ olduğu durumlar için gözlenmektedir. Daha sonra misel yapı için form faktörünün, polidispersite gösteren küresel parçacıklardan oluşan bir modelle verilebileceği düşünülerek verilerin uyumluluğuna bakıldı. Bunun sonucunda ise polidispersite yapılı küresel parçacıklardan oluşan modelin deneysel verilerle uyum gösterdiği gözlemlendi. Burada polidispers yapılarla kastedilen, farklı yarıçaplarda küresel misellerin varlığıdır. Polidispersite yok ise oluşumların boyutu aynı kabul edilir.

Polidispersite gösteren küresel parçacıklardan oluşan bir model için form faktörü,

$$\langle \tilde{P}(q) \rangle = 8\pi\alpha^{(z+1)} \left\{ \begin{array}{l} \alpha^{-(z+1)} - (4 + \alpha^2)^{-(z+1)/2} \cos(\xi_1) \\ + (z+1)(z+2) \left[\alpha^{-(z+3)} + (4 + \alpha^2)^{-(z+3)/2} \cos(\xi_3) \right] \\ - 2(z+1)(4 + \alpha^2)^{-(z+2)/2} \cos(\xi_2) \end{array} \right\} \quad (5.2)$$

ile tanımlanmış olup, burada

$$\alpha = \frac{(z+1)}{qR} \quad (5.3)$$

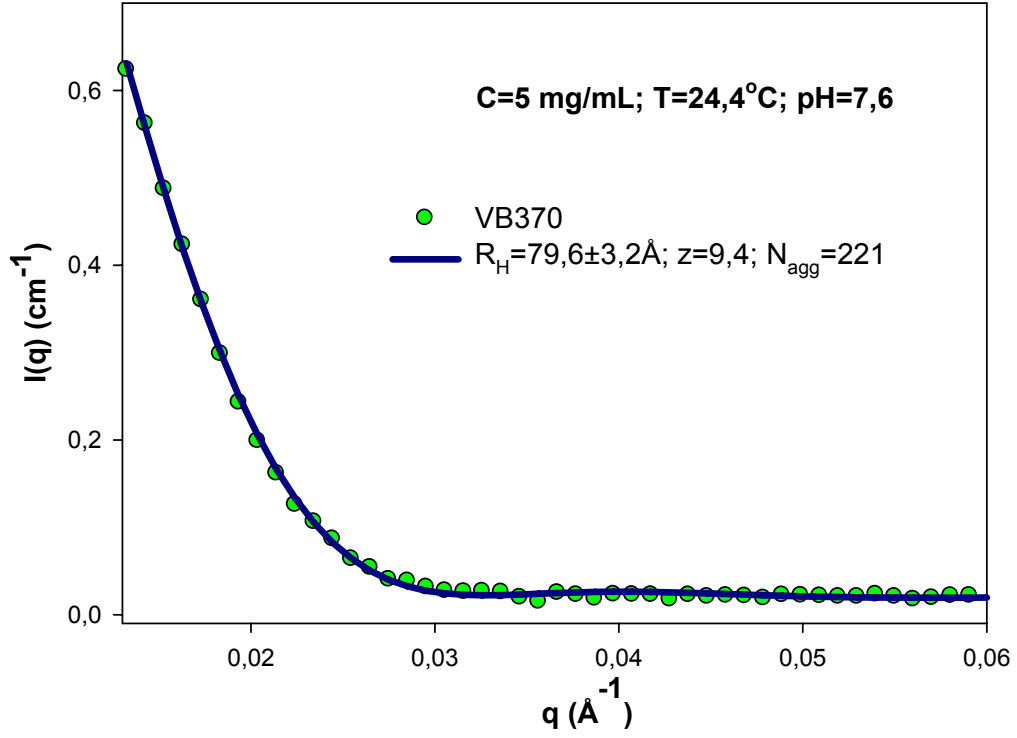
ve

$$\xi_1 = (z+i) \tan^{-1}(2/\alpha) \quad (5.4)$$

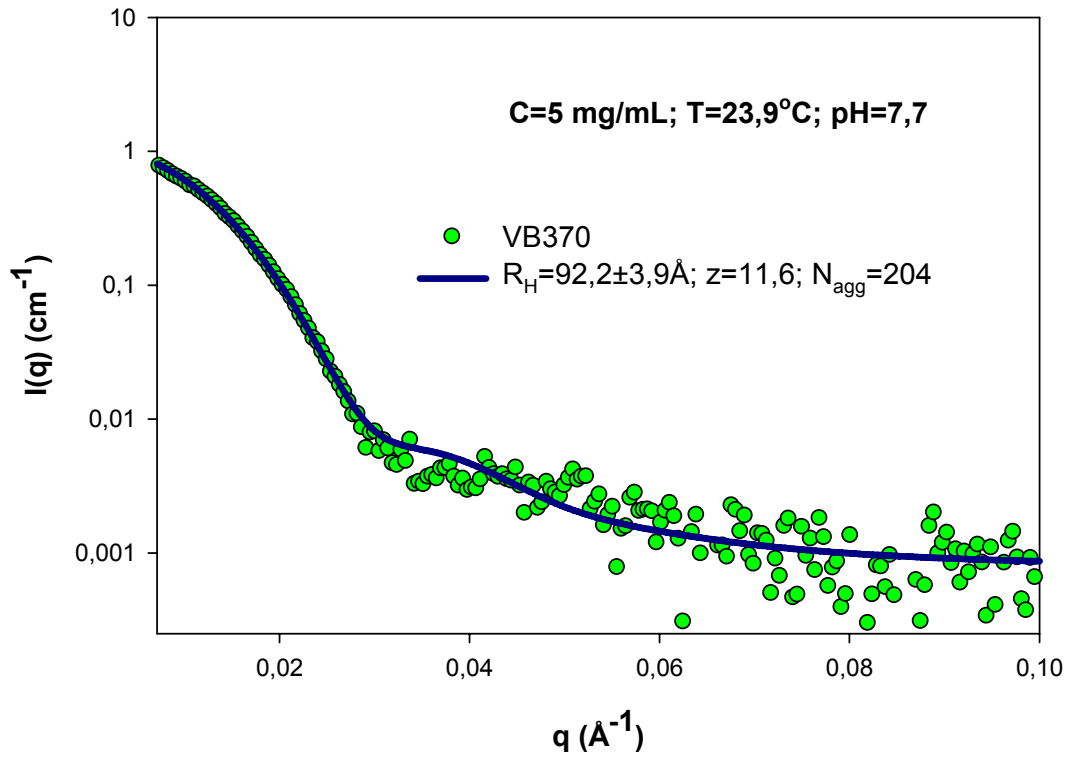
eşitlikleri ile verilmektedir (Sheu et al, 1992; Jeng et al, 2004). Mutlak saçılma şiddeti ise

$$I(q) = I(0).P(q) + \text{doğal fon (Bkg.)} \quad (5.5)$$

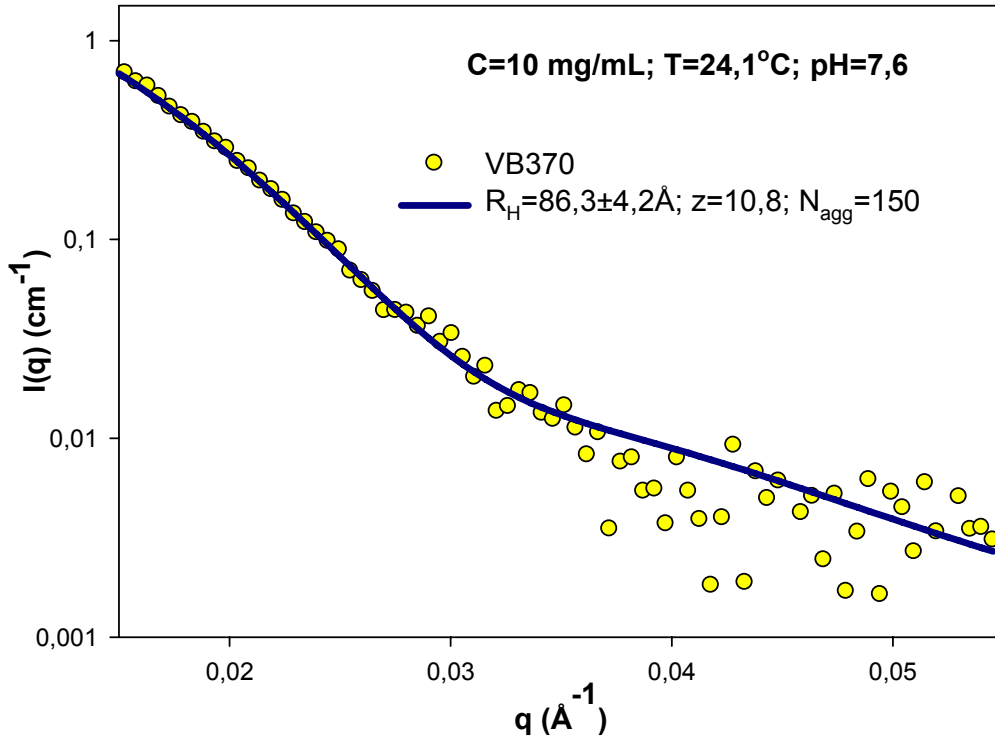
eşitliği yardımıyla hesaplanmıştır. Kuramsal olarak yukarıda tanımlanan “polidispersite gösteren küresel parçacık” modeli için hesaplanmış olan saçılma eğrisi ile deneysel olarak elde edilen SAXS eğrisinin uyumluluğu şekil (5.15-5.19)’da gösterilmiştir. Aynı şekil üzerinde fit işlemi sonucunda belirlenen R_H (hidrodinamik yarıçap) değerleri ile N_{agg} (birim hacimdeki misel oluşum sayısı) değerleri de görülmektedir.



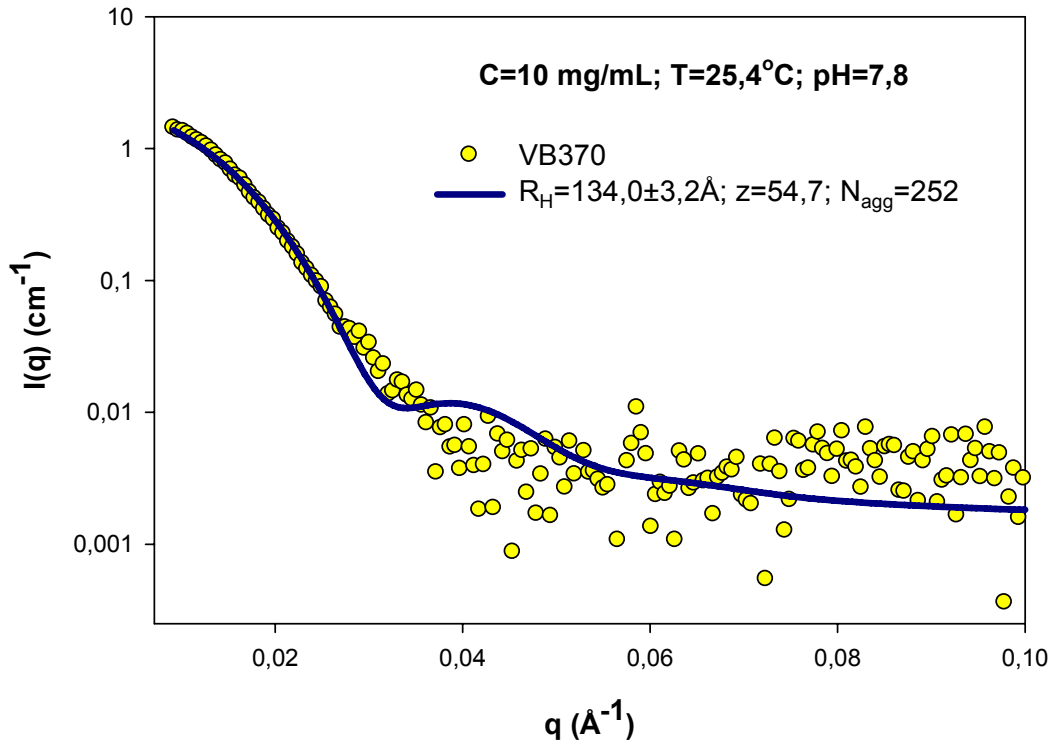
Şekil 5.15 Polidispersite gösteren küresel parçacık modeli için uyum eğrisi ve ölçümle elde edilen SAXS verileri (C=5 mg/mL ve pH=7,6)



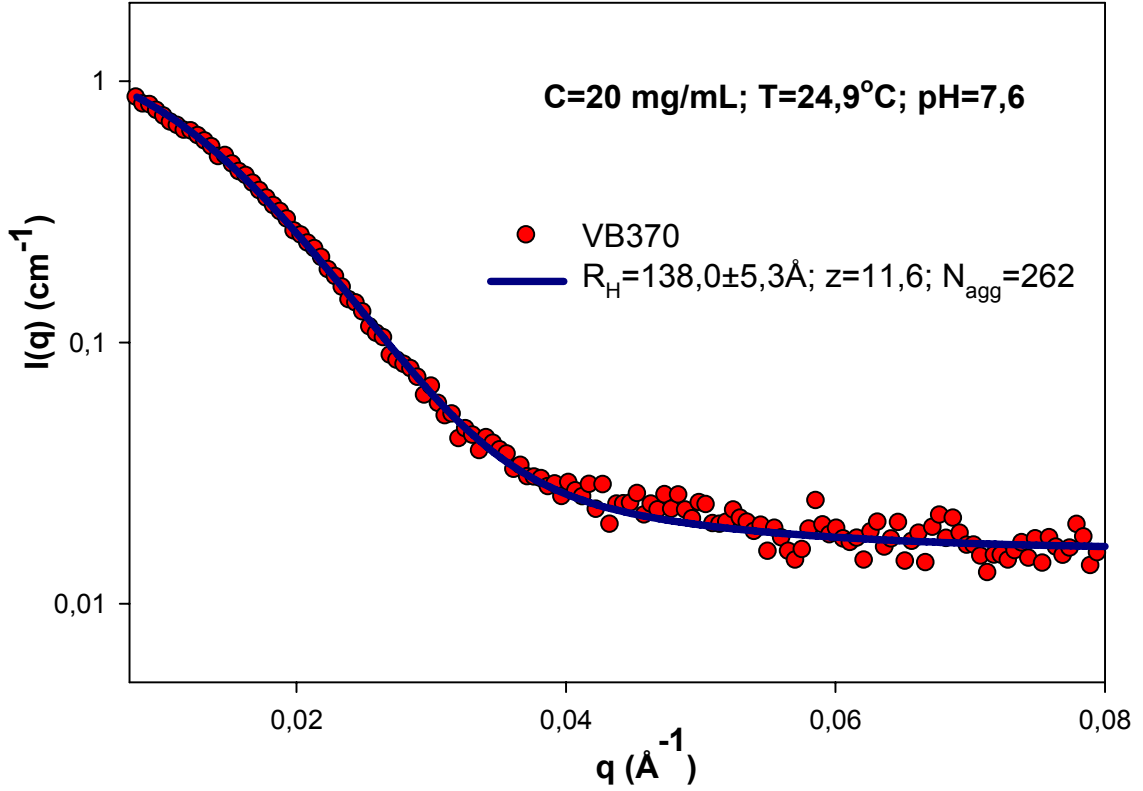
Şekil 5.16 Polidispersite gösteren küresel parçacık modeli için uyum eğrisi ve ölçümle elde edilen SAXS verileri (C=5 mg/mL ve pH=7,7)



Şekil 5.17 Polidispersite gösteren küresel parçacık modeli için uyum eğrisi ve ölçümle elde edilen SAXS verileri (C=10 mg/mL ve pH=7,6)



Şekil 5.18 Polidispersite gösteren küresel parçacık modeli için uyum eğrisi ve ölçümle elde edilen SAXS verileri (C=10 mg/mL ve pH=7,8)



Şekil 5.19 Polidispersite gösteren küresel parçacık modeli için uyum eğrisi ve ölçümle elde edilen SAXS verileri (C=20 mg/mL ve pH=7,6)

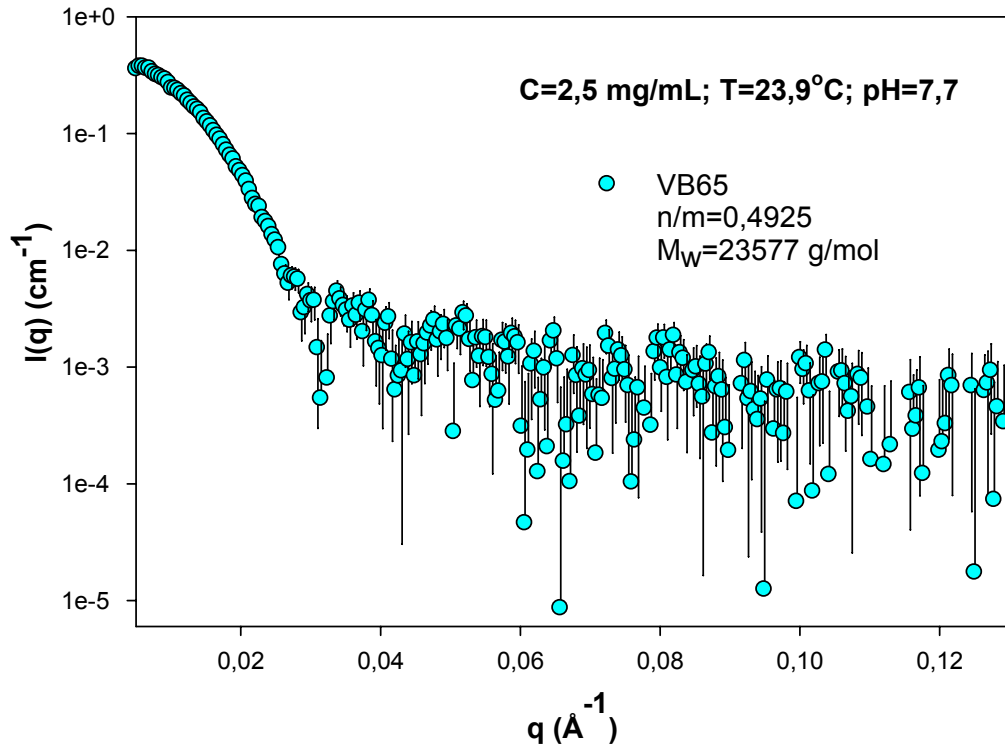
5.3.1.2. DEA_{0,33}-b-DMA_{0,67} Diblok Kopolimer (Polimer Kodu: VB65, M_w=23577)

n/m=0,4925 oranlı hidrofilik özelliğe sahip farklı konsantrasyonlar da hazırlanmış olan DEA_{0,33}-b-DMA_{0,67} diblok kopolimer çözeltisi için SAXS deneyi parametreleri, çizelge (5.3)'de verilmiştir.

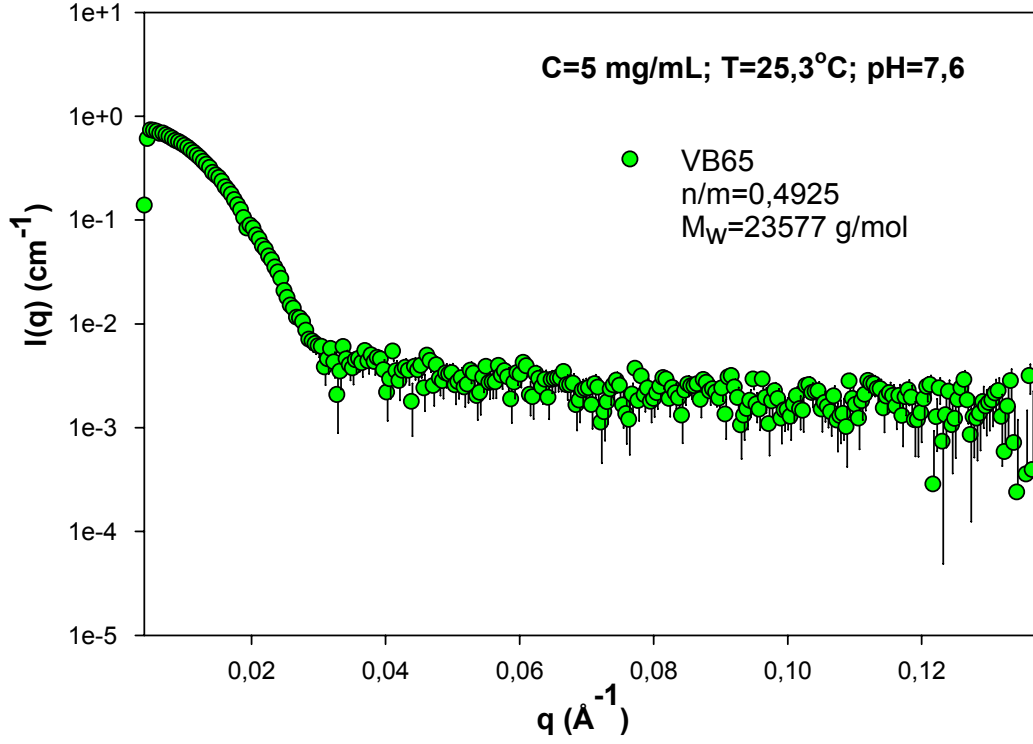
VB65 çözeltisi için farklı konsantrasyonlarda elde edilen SAXS desenleri, SigmaPlot (SigmaPlot, 2004) çizim programı yardımıyla şekil (5.20-24)'de görüldüğü gibi elde edilmiştir.

Çizelge 5.3 Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan DEA_{0,33}-b-DMA_{0,67} (VB65)'in deneysel bilgileri

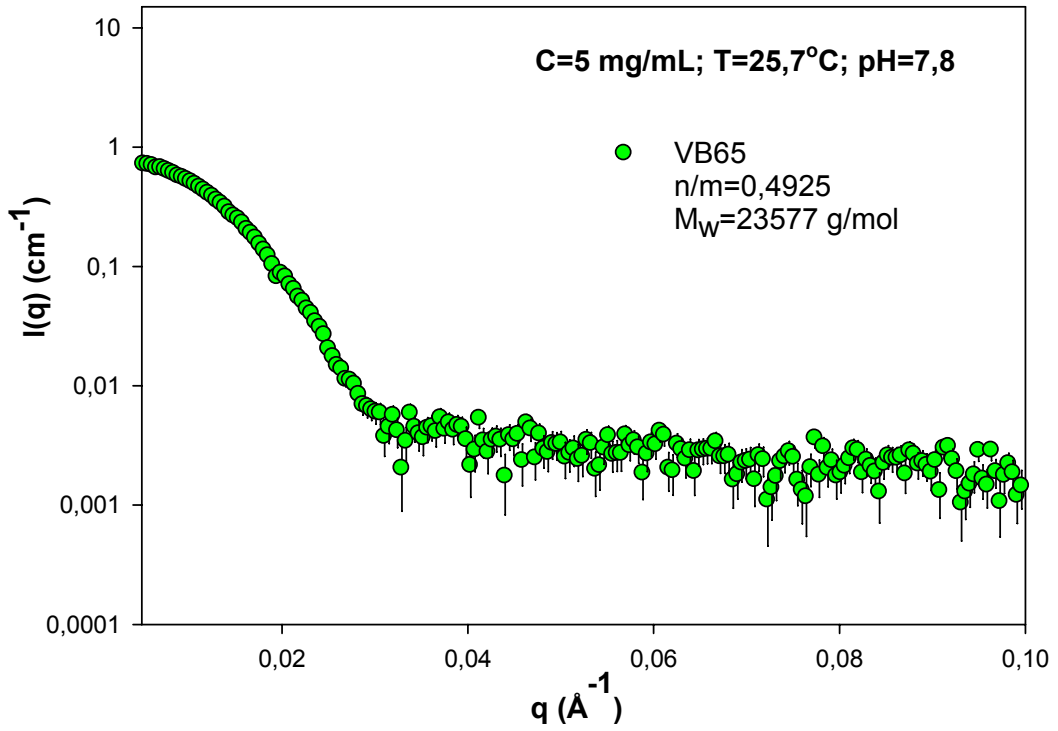
Polimer Konsantrasyonu (mg/mL)	pH	Sıcaklık (°C)	E (keV)	Kullanılan Algıç
2,5	7,7	23,9	11,0	CCD ve Alan Algıcı
5,0	7,6	25,3	10,5	
5,0	7,8	25,7	9,0	
10,0	7,6	25,4		
20,0	7,6	25,1		



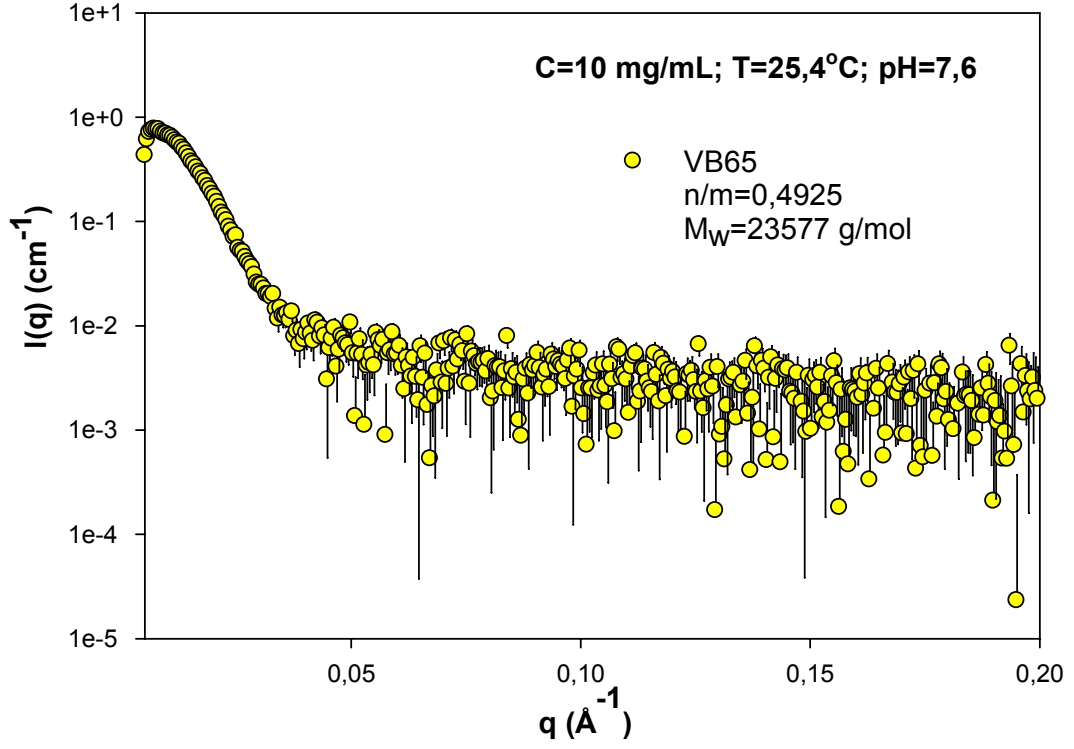
Şekil 5.20 pH=7,7 ve C=2,5 mg/mL'de hazırlanmış VB65 çözeltisinin SAXS grafiği



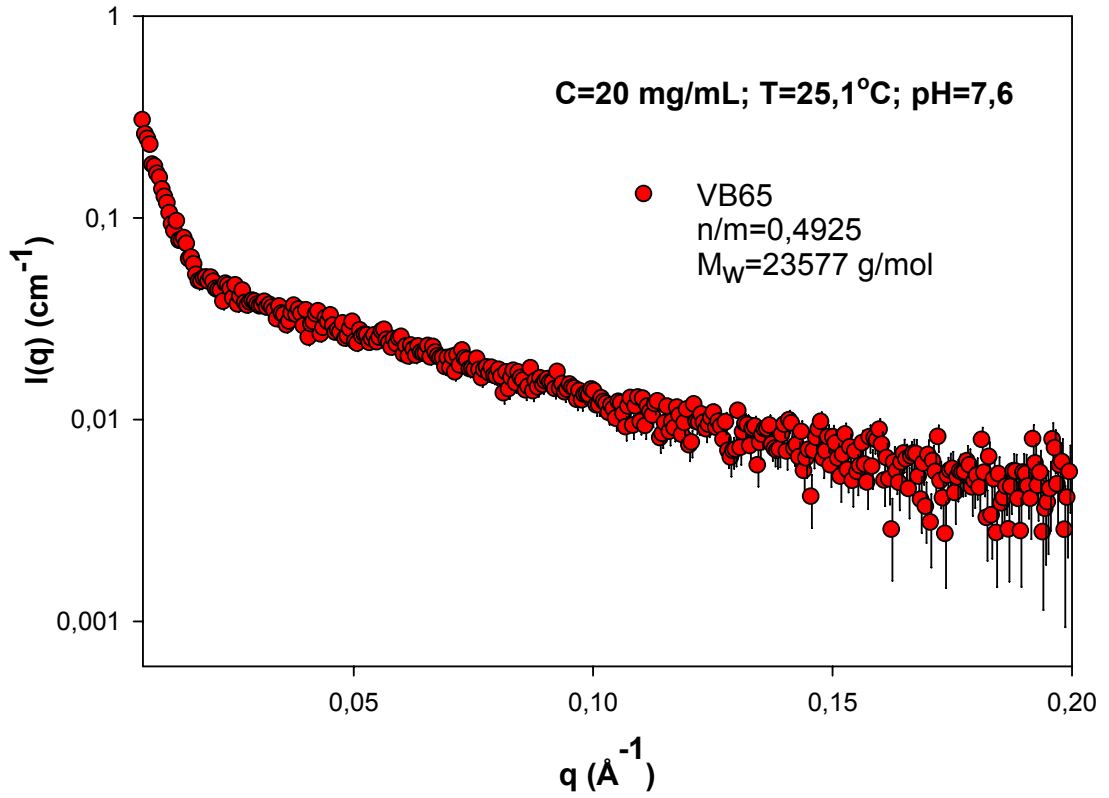
Şekil 5.21 pH=7,6 ve C=5 mg/mL’de hazırlanmış VB65 çözeltisinin SAXS grafiği



Şekil 5.22 pH=7,8 ve C=5 mg/mL’de hazırlanmış VB65 çözeltisinin SAXS grafiği

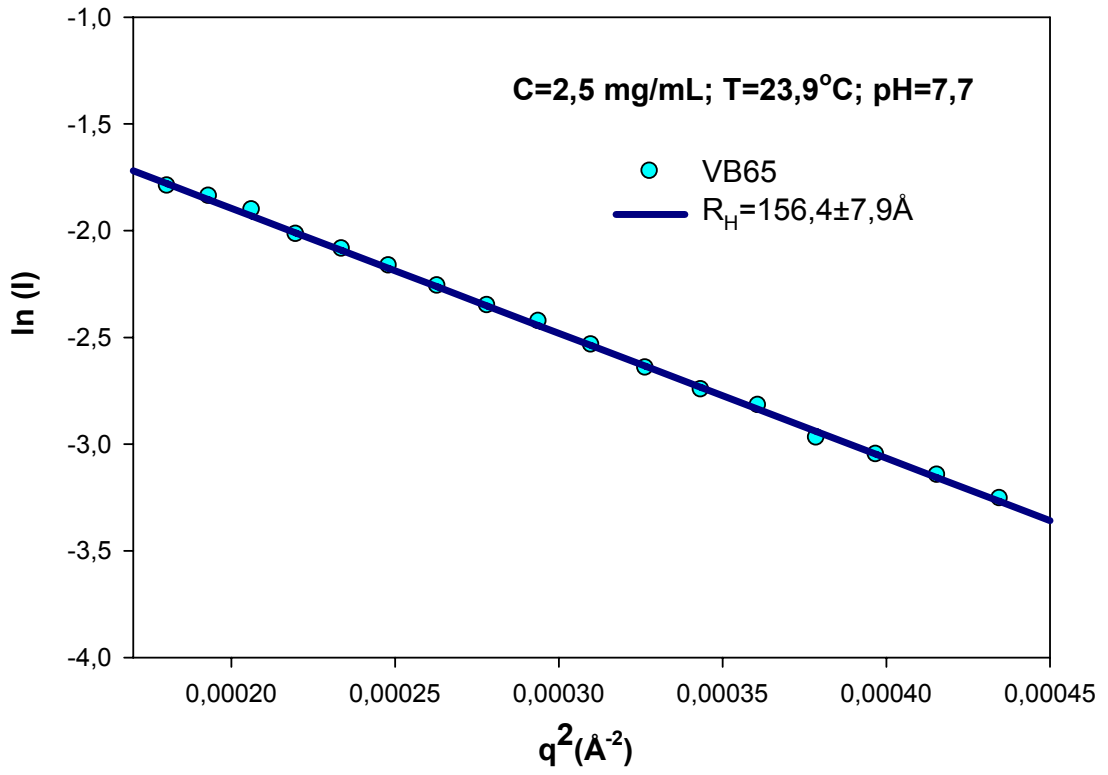


Şekil 5.23 pH=7,6 ve C=10 mg/mL’de hazırlanmış VB65 çözeltisinin SAXS grafiği

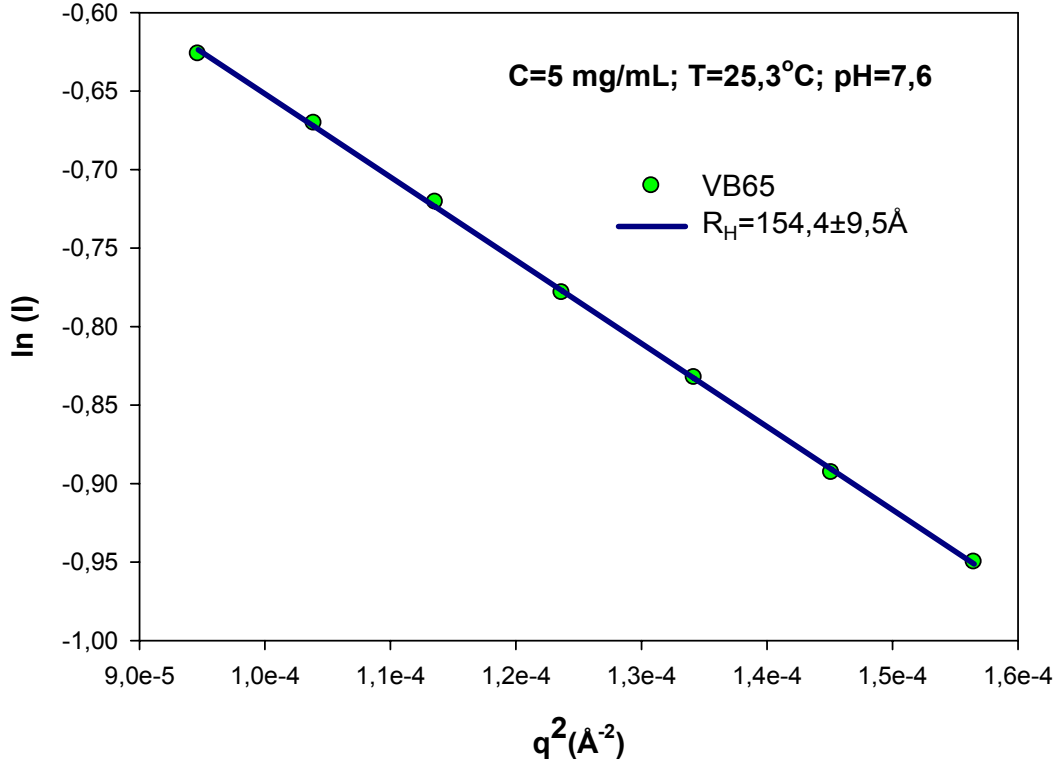


Şekil 5.24 pH=7,6 ve C=20 mg/mL’de hazırlanmış VB65 çözeltisinin SAXS grafiği

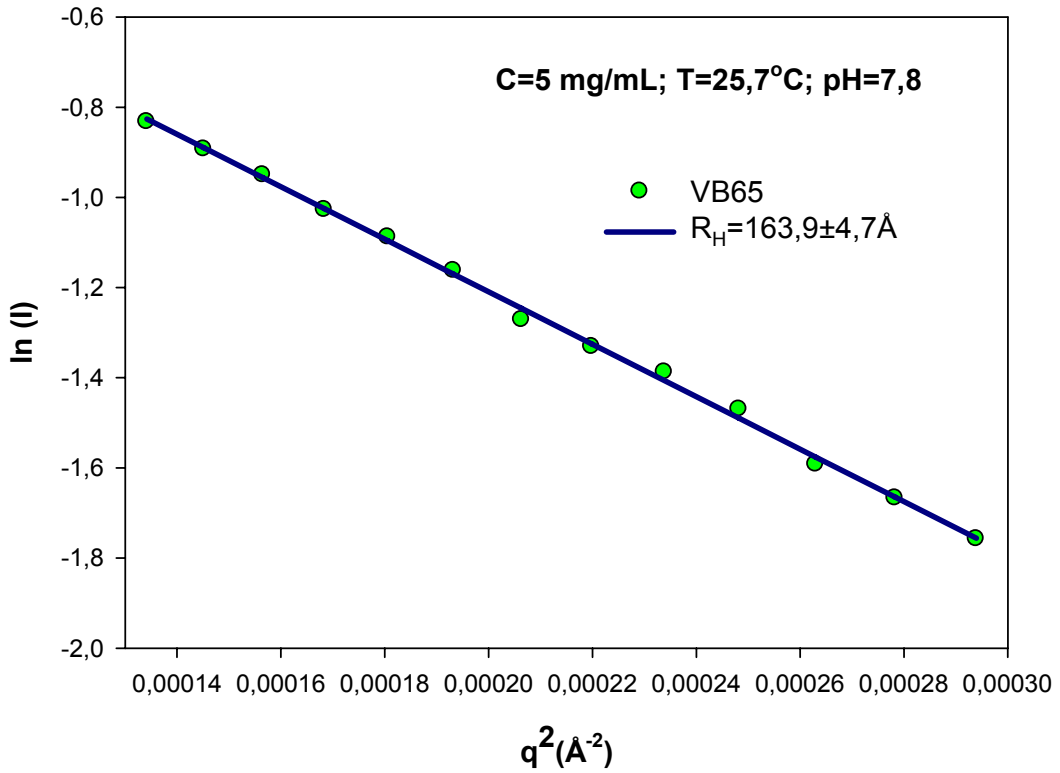
VB65 için jirasyon yarıçapını bulmak amacıyla yine bir önceki örnekte olduğu gibi, $\ln I(q)-q^2$ Guinier grafiği çizildi. Bu grafik yardımıyla VB65'in sulu ortamda oluşturdukları misellerin jirasyon yarıçapları, ardından hidrodinamik yarıçapları belirlendi. SigmaPlot programı yardımıyla çizilen Guinier grafikleri şekil (5.25-5.29)'da gösterilmiştir. Belirlenen R_g ve R_H değerleri ile birlikte elde edilen sonuçlar çizelge (5.4)'de verilmiştir.



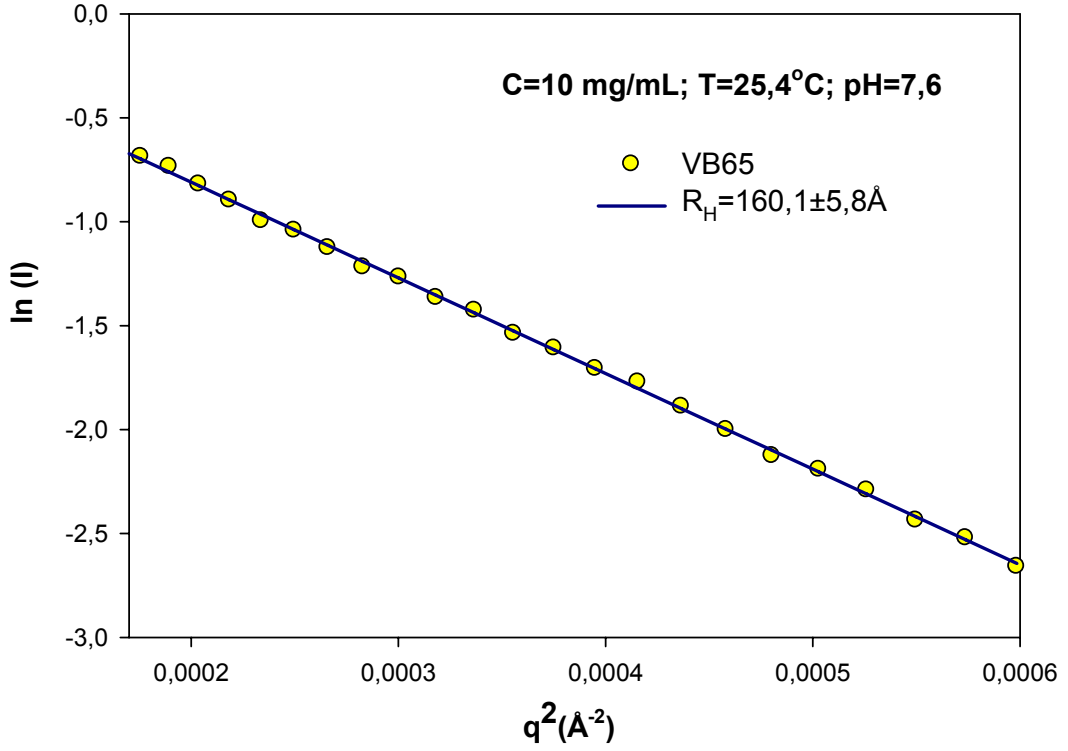
Şekil 5.25 pH=7,7 ve C=2,5 mg/mL'de hazırlanmış VB65 çözeltisinin Guinier grafiği



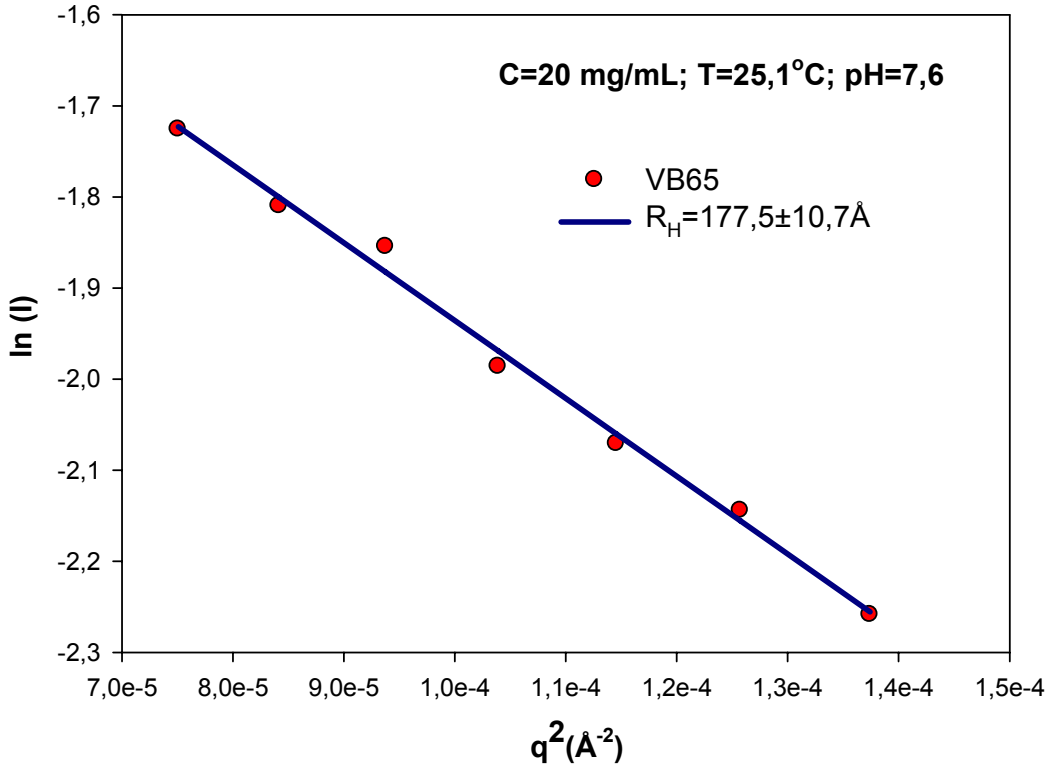
Şekil 5.26 pH=7,6 ve C=5 mg/mL'de hazırlanmış VB65 çözeltisinin Guinier grafiği



Şekil 5.27 pH=7,8 ve C=5 mg/mL'de hazırlanmış VB65 çözeltisinin Guinier grafiği



Şekil 5.28 pH=7,6 ve C=10 mg/mL'de hazırlanmış VB65 çözeltisinin Guinier grafiği



Şekil 5.29 pH=7,6 ve C=20 mg/mL'de hazırlanmış VB65 çözeltisinin Guinier grafiği

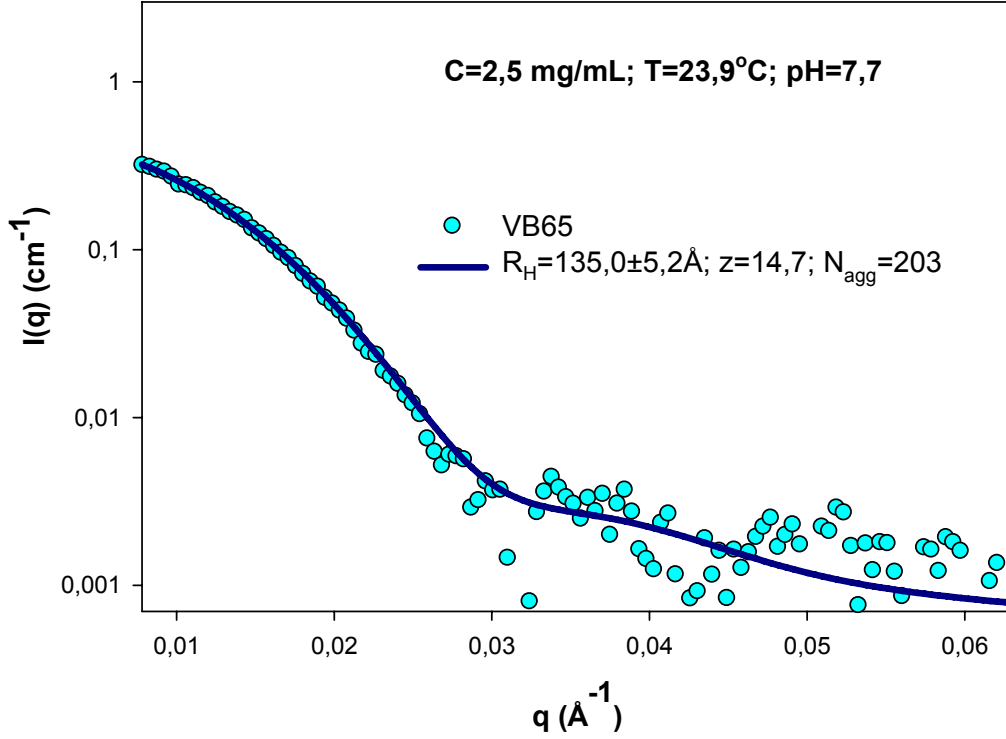
Çizelge 5.4 VB65 çözeltisi için Guinier grafiğinden elde edilen sonuçlar

Polimer Konsantrasyonu (mg/mL)	pH	R _g (Å)	R _H (Å)
2,5	7,7	121,3±6,1	156,4±7,9
5,0	7,6	119,7±7,4	154,4±9,5
5,0	7,8	127,1±3,6	163,9±4,7
10,0	7,6	124,0±5,0	160,1±6,0
20,0	7,6	137,6±8,2	177,5±10,7

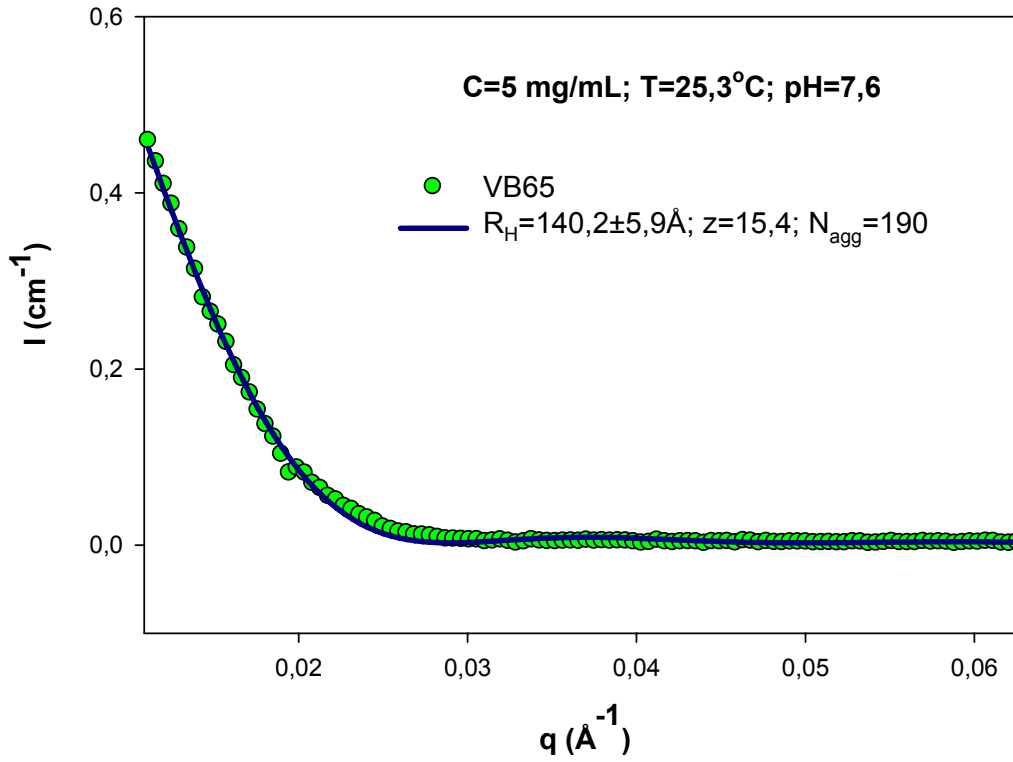
- VB370 örneğinde olduğu gibi aynı işlemler, VB65 (DEA_{0,33}-*b*-DMA_{0,67})'in farklı konsantrasyonları için de yapılmıştır.

Bu sisteme ait form faktörü fonksiyonu için TableCurve programı uygulamalarında önerilen modeller denenmiştir. TableCurve programı yardımıyla verilerin çözümlenmesi başlatılmıştır. DEA_{0,33}-*b*-DMA_{0,67}'nin sulu ortamında oluşan miseller için ilk önce basit küresel parçacıklardan oluşan bir model kullanılmıştır. Yine ilk örneğimizde olduğu gibi bu model yapıya uyum göstermemiştir. Bir adım sonrasında daha önce bahsi geçen polidispersite yapılı küresel parçacıklardan oluşan bir yapı modeli kullanılmıştır. Bu işlemler sonucunda polidispersite gösteren küresel parçacıklardan oluşmuş modelin deneysel verilerle iyi uyum gösterdiği belirlenmiştir.

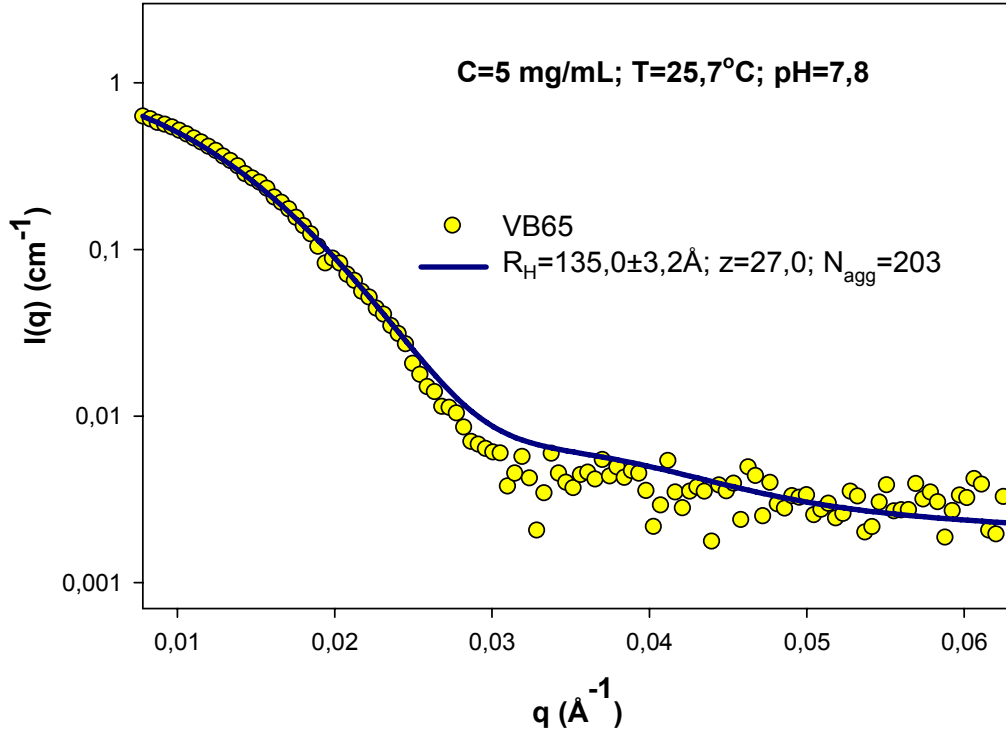
Polidispersite yapılı küresel parçacıklardan oluşan bir yapı modeli için form faktörü, eşitlik (5.2)'de tanımlanmıştır. Bu form faktörü kullanılarak elde edilen kuramsal saçılma deseni, deneysel saçılma desenine fit edilmiştir. Sonuçlar, şekil (5.30-5.34)'de görülmektedir.



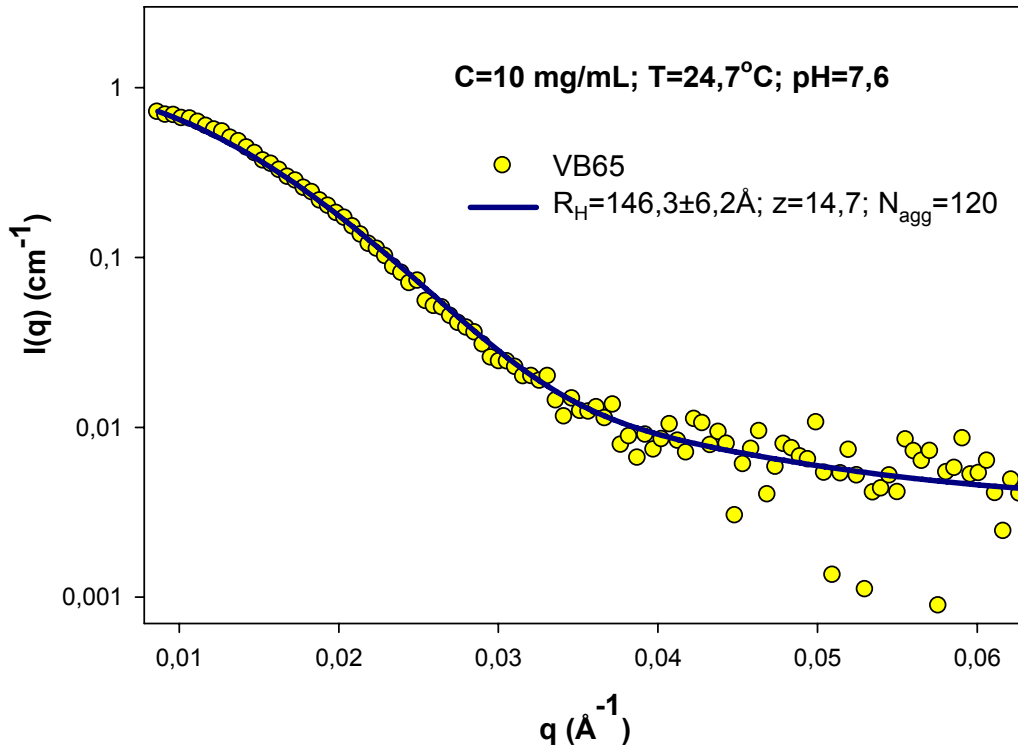
Şekil 5.30 Polidispersite gösteren küresel parçacık modeli için uyum eğrisi ve ölçümle elde edilen SAXS verileri (C=2,5 mg/mL ve pH=7,7)



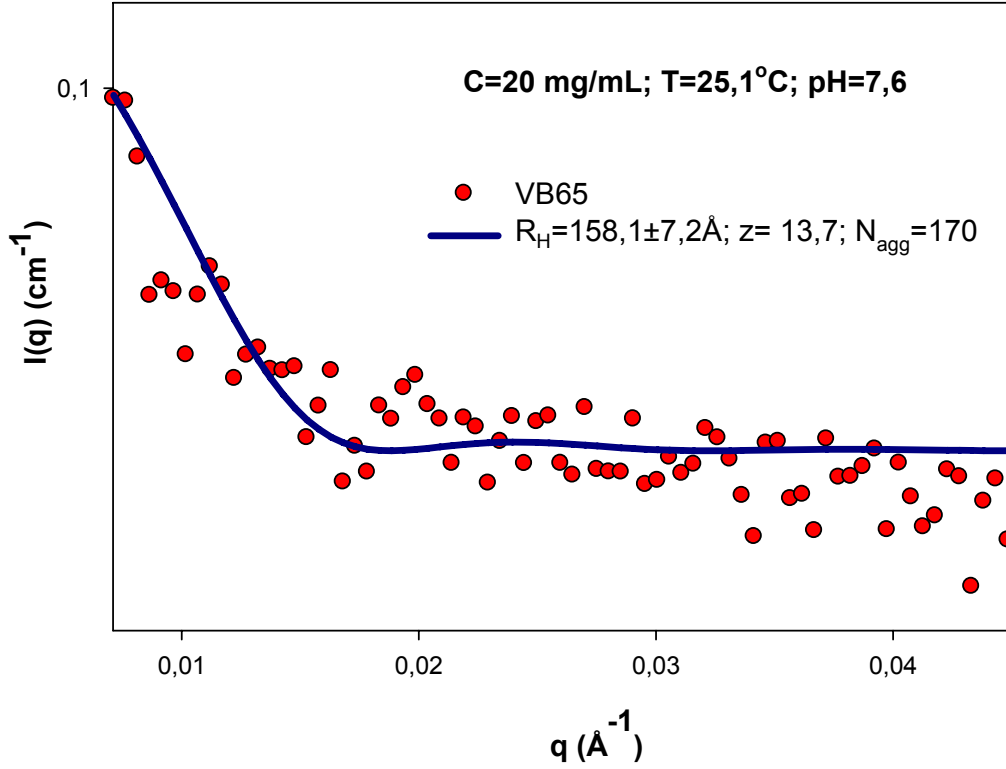
Şekil 5.31 Polidispersite gösteren küresel parçacık modeli için uyum eğrisi ve ölçümle elde edilen SAXS verileri (C=5 mg/mL ve pH=7,6)



Şekil 5.32 Polidispersite gösteren küresel parçacık modeli için uyum eğrisi ve ölçümle elde edilen SAXS verileri (C=5 mg/mL ve pH=7,8)



Şekil 5.33 Polidispersite gösteren küresel parçacık modeli için uyum eğrisi ve ölçümle elde edilen SAXS verileri (C=10 mg/mL ve pH=7,6)



Şekil 5.34 Polidispersite gösteren küresel parçacık modeli için uyum eğrisi ve ölçümle elde edilen SAXS verileri ($C=20 \text{ mg/mL}$ ve $\text{pH}=7,6$)

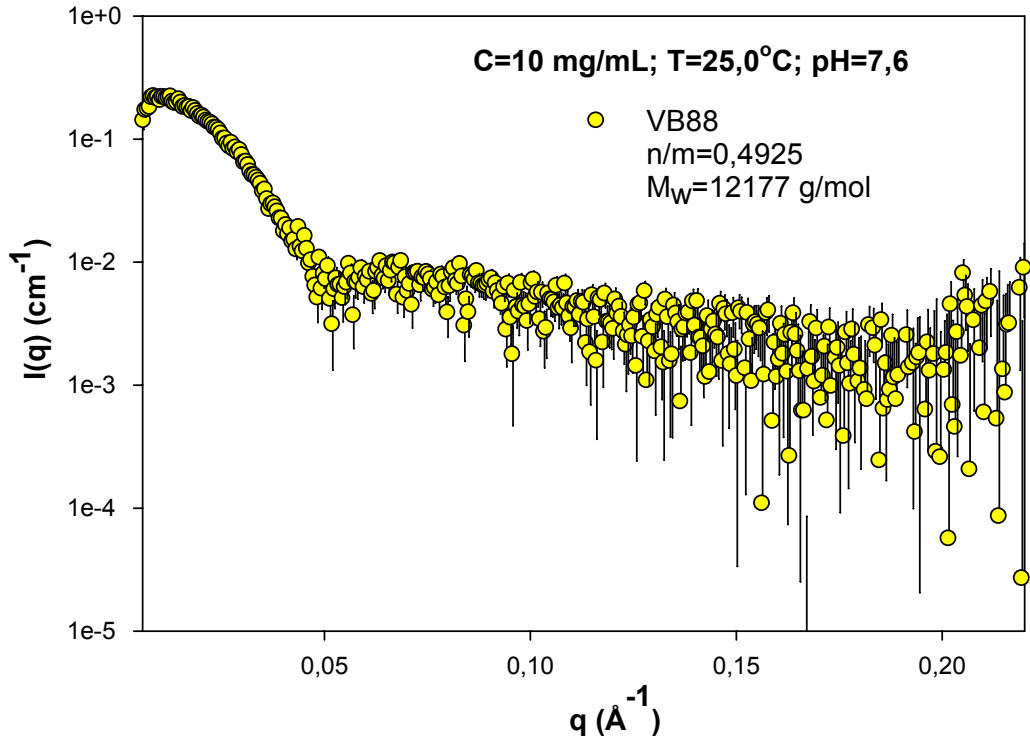
5.3.1.3. $\text{DEA}_{0,33}$ - b - $\text{DMA}_{0,67}$ Diblok Kopolimer (Polimer Kodu: VB88, $M_w=12177$)

Üçüncü örnek grubunda, VB88 kodlu diblok kopolimerlerle çalışılmıştır. Bu örnekler ($n/m=0,4925$), yine bir önceki örneklerde olduğu gibi hidrofilik özellik göstermektedirler. Bu örnek grubu ile ilgili bilgiler çizelge 5.5 ve şekil (5.35-5.37)'de verilmiştir.

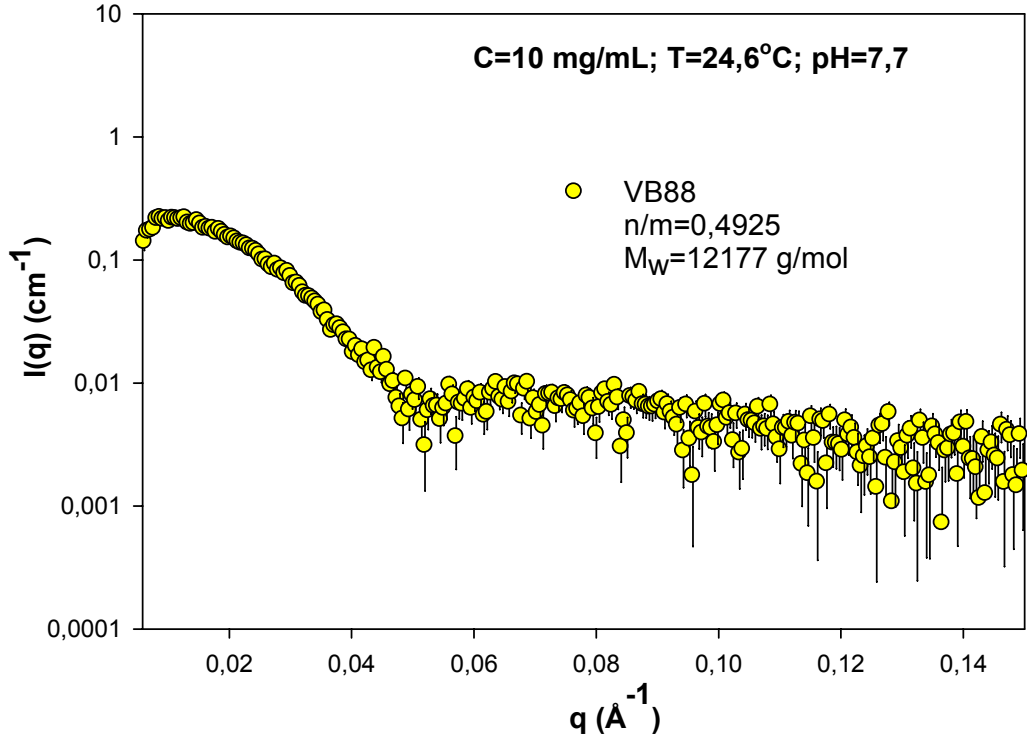
SAXS desenlerinin çiziminde yine SigmaPlot çizim programından yararlanılmıştır. Önceki örnek gruplarından farklı olarak, bu gruptaki örnekler üç yerine iki farklı konsantrasyonda hazırlanabilmişlerdir. 5 mg/mL konsantrasyonunda da örnek hazırlanmaya çalışılmış ama misel oluşum sayısı az olduğu için ve demet hattındaki o an kullanılan deney düzeneğinde $9,0 \text{ keV}$ 'lik enerjide çalışıldığından, incelenebilecek desen gözlenememiştir.

Çizelge 5.5 Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan DEA_{0,33}-b-DMA_{0,67} (VB88)'in deneysel bilgileri

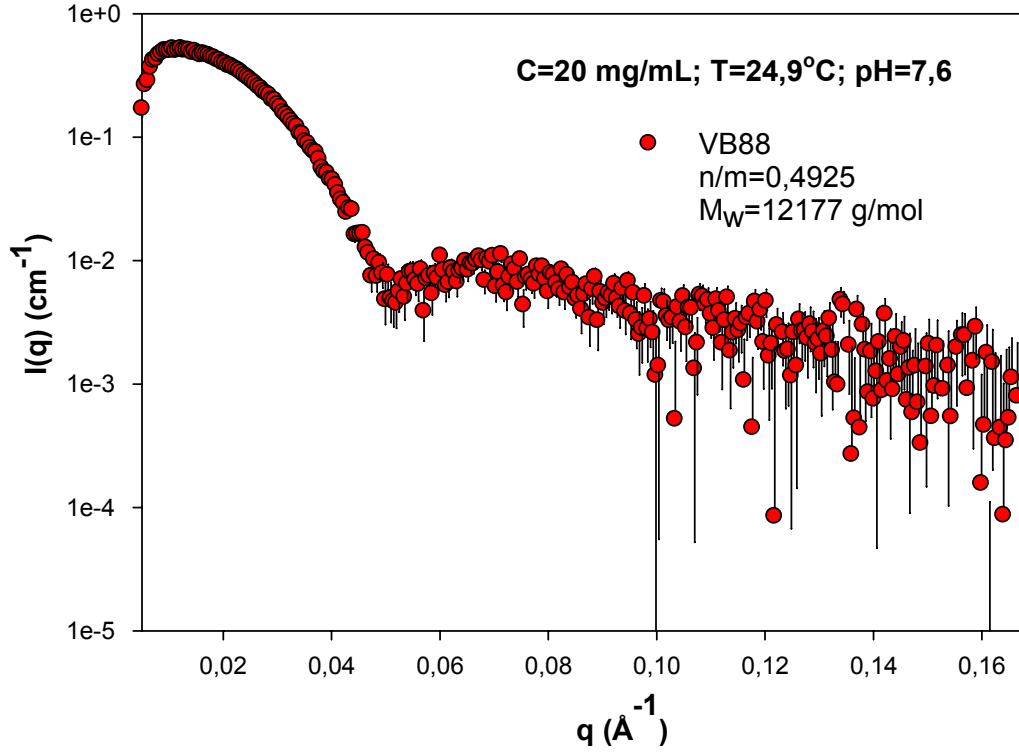
Polimer Konsantrasyonu (mg/mL)	pH	Sıcaklık (°C)	E (keV)	Kullanılan Algıç
10	7,6	24,6	9,0	Alan Algıcı
10	7,7	25,0		
20	7,6	24,7		



Şekil 5.35 pH=7,6 ve C=10 mg/mL'de hazırlanmış VB88 çözeltisinin SAXS grafiği

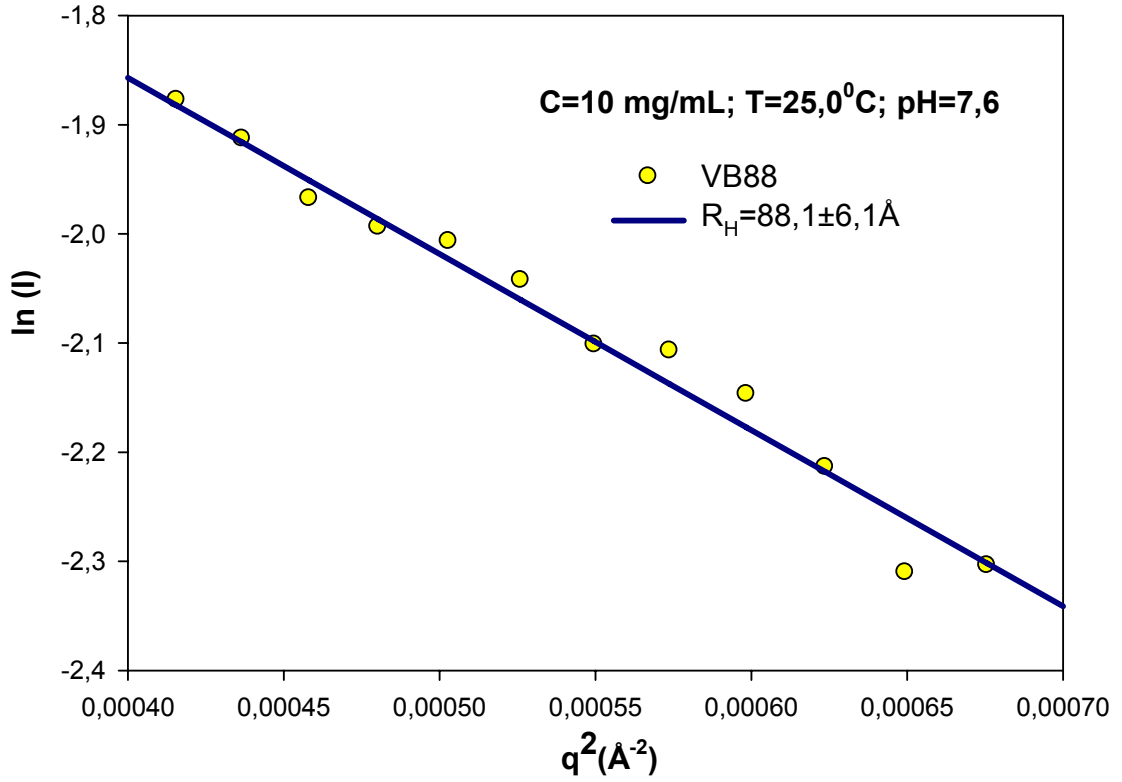


Şekil 5.36 pH=7,7 ve C=10 mg/mL'de hazırlanmış VB88 çözeltisinin SAXS grafiği

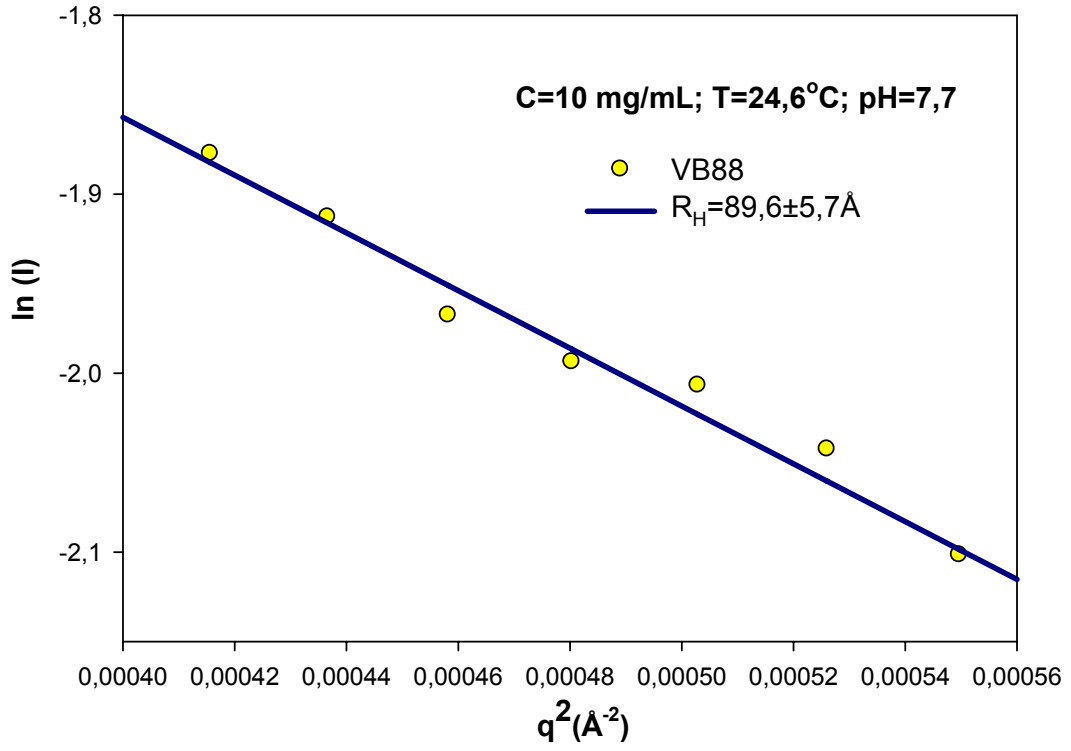


Şekil 5.37 pH=7,6 ve C=20 mg/mL'de hazırlanmış VB88 çözeltisinin SAXS grafiği

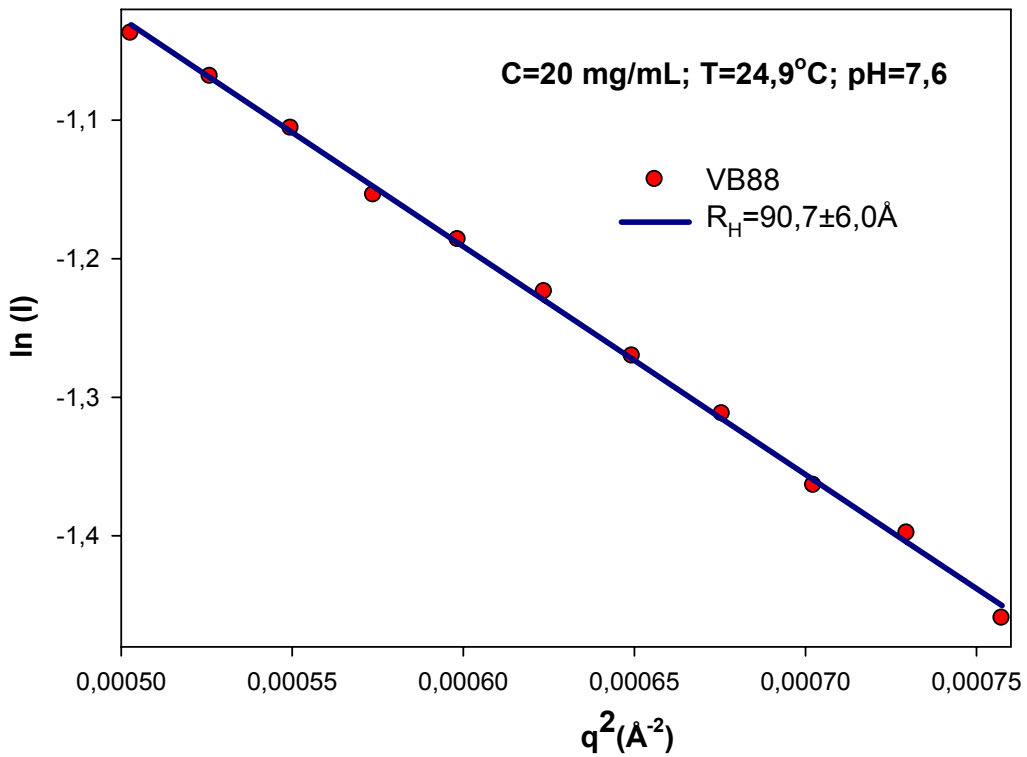
Jirasyon yarıçapları daha önce bahsedilen yöntemle, şekil (5.38-5.40) deki veriler kullanılarak yapılan doğruya fit işlemi ile Guinier bölgesinden elde edilmişlerdir. Şekil (5.38-5.40) incelendiğinde, 10 mg/mL'lik örneğin fit işlemi 20 mg/mL'lik örneğine kıyasla daha hassas görünüyor olmasına karşın, fit işlemine katılan veri sayısının 20 mg/mL'lik örnekte daha fazla oluşu ve negatif-pozitif sapmaların birbirini dengelemesi, her iki örnek için uygun ki-kare değerine neden olmuştur.



Şekil 5.38 pH=7,6 ve C=10 mg/mL'de hazırlanmış VB88 çözeltisinin Guinier grafiği



Şekil 5.39 pH=7,7 ve C=10 mg/mL'de hazırlanmış VB88 çözeltisinin Guinier grafiği



Şekil 5.40 pH=7,6 ve C=20 mg/mL'de hazırlanmış VB88 çözeltisinin Guinier grafiği

Çizelge 5.6 VB88 çözeltisi için Guinier grafiğinden elde edilen sonuçlar

Polimer Konsantrasyonu (mg/mL)	pH	R _g (Å)	R _H (Å)
10	7,6	68,3±4,7	88,1±6,1
10	7,7	69,5±4,4	89,6±5,7
20	7,6	70,3±5,0	90,7±6,0

- Şekil (5.5-5.9), (5.20-5.24) ve (5.35-5.37)'deki üç gruba ait SAXS desenleri incelendiğinde, şekil (5.35-5.37)'deki VB88'e ait desenlerin farklı bir yapı modeline sahip olabileceği öngörüsü kolayca ortaya çıkar. Öyleki, VB88'in SAXS deseninde, en küçük q değerinde var olan ana saçılma pikinden hemen sonra bir hörgücün oluşumu dikkat çekicidir. Gerçekten de bu örneğe ait yapı modeli olarak önce basit küresel parçacık modeli, ardından da polidispers küresel yapı modeli denenmiş ve bu modellerin gerçek yapı ile uyuşmadığı görülmüştür.

Daha sonra bu tür yapılar için sıcaklıkla gözlenen ve daha kararlı oluşumları işaret eden çekirdek-kabuk modeli incelenmiştir. Çekirdek-kabuk yapıllı küresel parçacıklar için tanımlanan bu modelde form faktörü,

$$P(Q, R) = \frac{4}{3} \pi \left[R_c^3 (\rho_c - \rho_s) F_0(Q, R_c) + R_s^3 (\rho_s - \rho_{\text{solv.}}) F_0(Q, R_s) \right] \quad (5.6)$$

ile tanımlanmış olup (Castelletto, 2002), burada

$$F_0(Q, R_c) = \frac{3}{(Q, R_c)^3} [\sin(Q, R_c) - (Q, R_c) \cos(Q, R_c)] \quad (5.7)$$

$$F_0(Q, R_s) = \frac{3}{(Q, R_s)^3} [\sin(Q, R_s) - (Q, R_s) \cos(Q, R_s)]$$

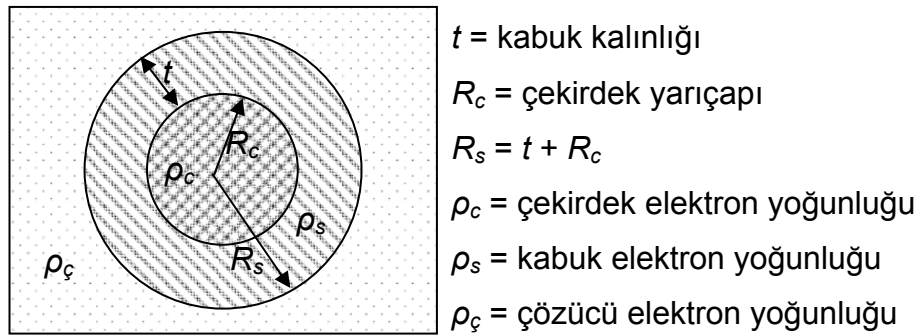
ve

$$I(0) = (C - C_0) N_{\text{agg}} \left[V_c^2 (\rho_c - \rho_s)^2 + V_s^2 (\rho_s - \rho_{\text{çözücü}})^2 \right] \quad (5.8)$$

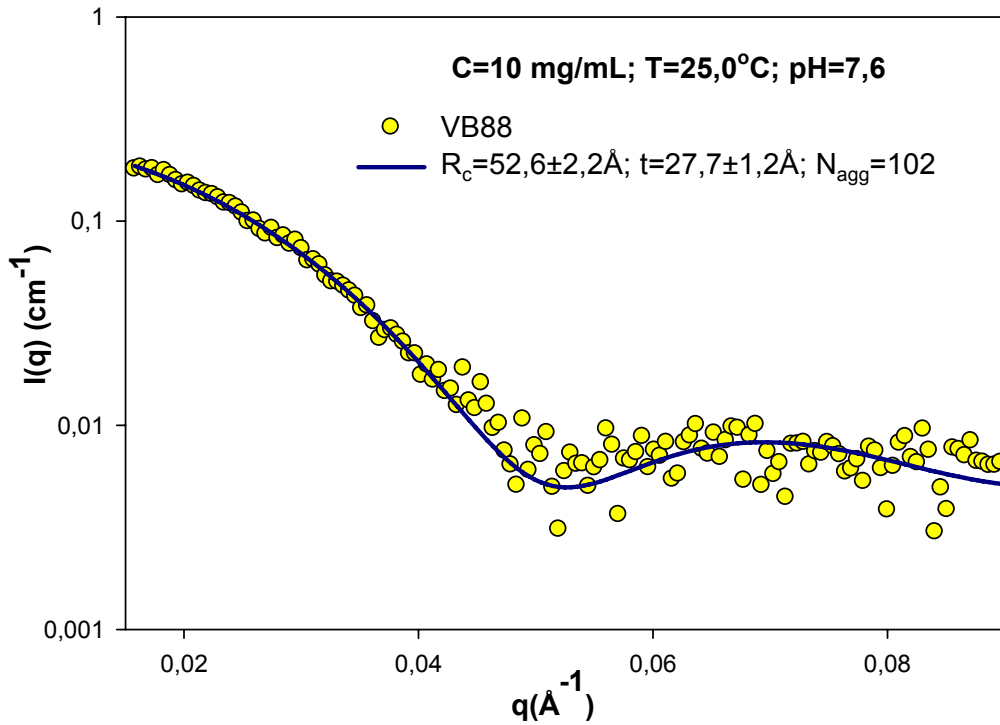
eşitlikleri ile geçerlidir. Eşitlikteki V_c çekirdek ve V_s kabuk hacmi olarak tanımlanmıştır. Mutlak saçılma şiddeti ise

$$I(Q) = I(0).P(Q) + \text{doğal fon (Bkg.)} \quad (5.5)$$

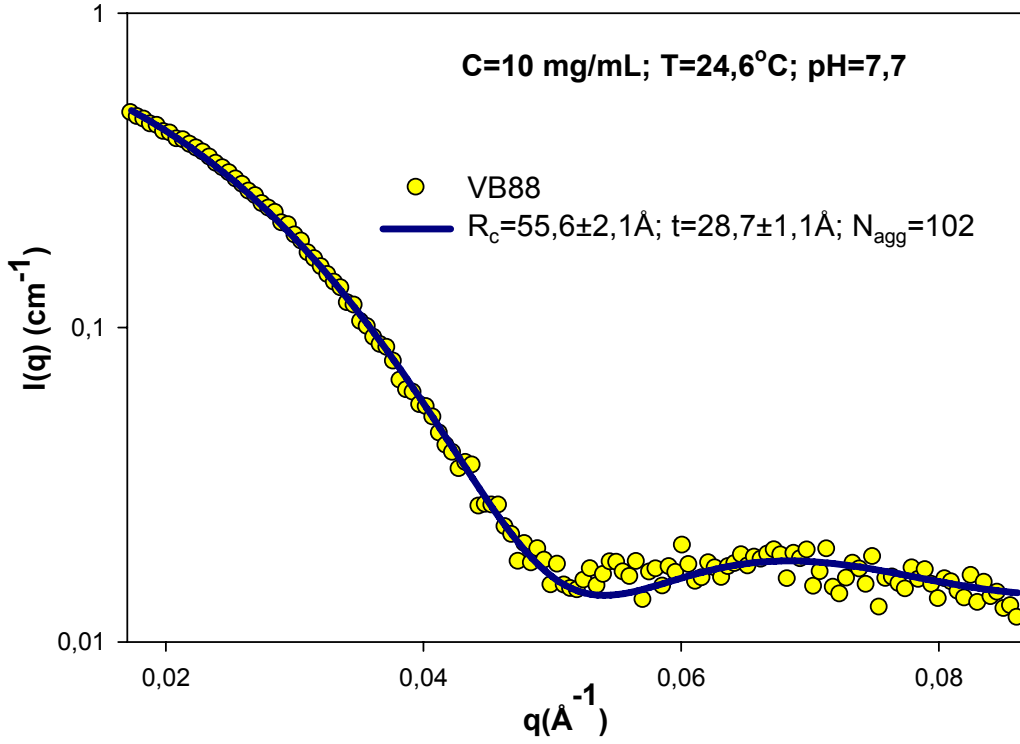
ile verilir (Sun et al., 2006; Castello et al., 2002; Wignall, 1999; Celso et al., 2002; Zulauf et al., 1985). Tanımlanan eşitliklerdeki bazı yapısal parametreler şekil 5.41 ile açıklanmaya çalışılmıştır. Kuramsal olarak yukarıda Çekirdek-kabuk yapıları küresel parçacıklar için tanımlanan form faktörüne göre hesaplanmış olan saçılma eğrisi ile VB88'in SAXS verisinin uyumluluğu şekil (5.42-5.44)'de gösterilmiştir.



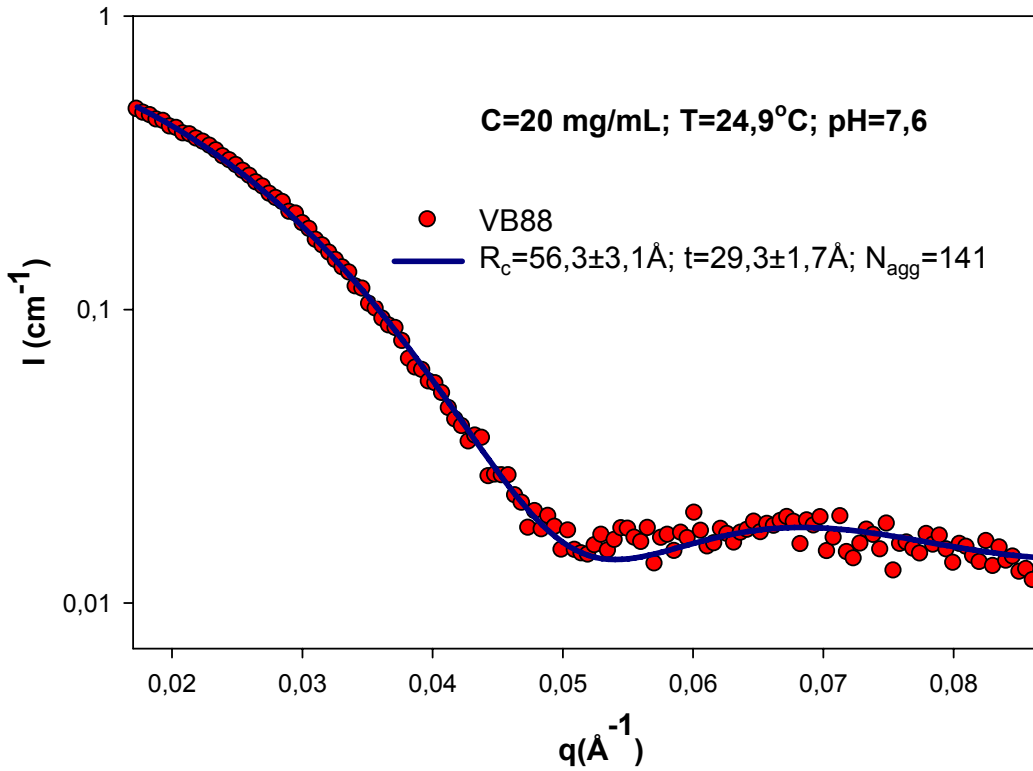
Şekil 5.41 Çekirdek-kabuk yapıları küresel oluşum modeli (Riess, G., 2003)



Şekil 5.42 Çekirdek-kabuk yapıları küresel parçacıklar için model uyum eğrisi (C=10 mg/mL ve pH=7,6)



Şekil 5.43 Çekirdek-kabuk yapıları küresel parçacıklar için model uyum eğrisi (C=10 mg/mL ve pH=7,7)



Şekil 5.44 Çekirdek-kabuk yapıları küresel parçacıklar için model uyum eğrisi (C=20 mg/mL ve pH=7,6)

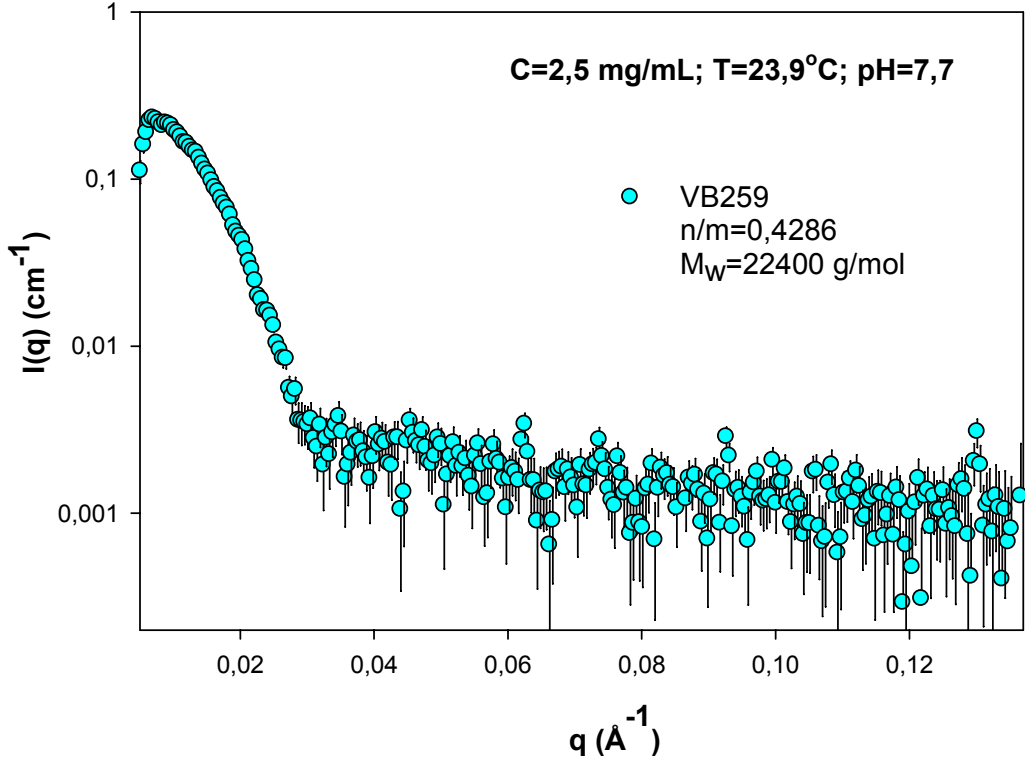
Şekil (5.42-5.44)'den de takip edilebileceği üzere, farklı konsantrasyonlarda tabakalı misel oluşumlarının büyüklükleri hemen hemen aynı kalmakta sadece oluşum sayıları değişmektedir.

5.3.1.4. DEA_{0,30}-*b*-DMA_{0,70} Diblok Kopolimer (Polimer Kodu: VB259, M_w=22400)

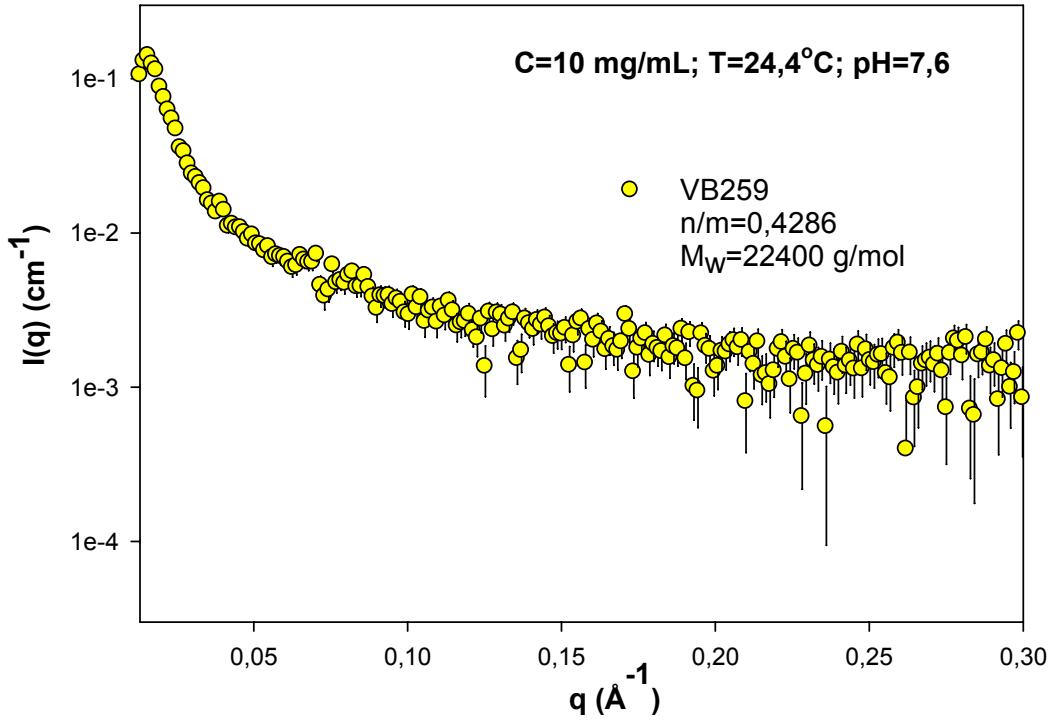
$n/m=0,4286$ olup hidrofilik özelliğe sahip, farklı konsantrasyonlar da hazırlanmış olan DEA_{0,30}-*b*-DMA_{0,70} diblok kopolimer çözeltisinin SAXS desenleri ve ölçüm bilgileri şekil (5.45-5.48) ve çizelge (5.7)'de verilmiştir.

Çizelge 5.7 Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan DEA_{0,30}-*b*-DMA_{0,70} (VB259)'un deneysel bilgileri

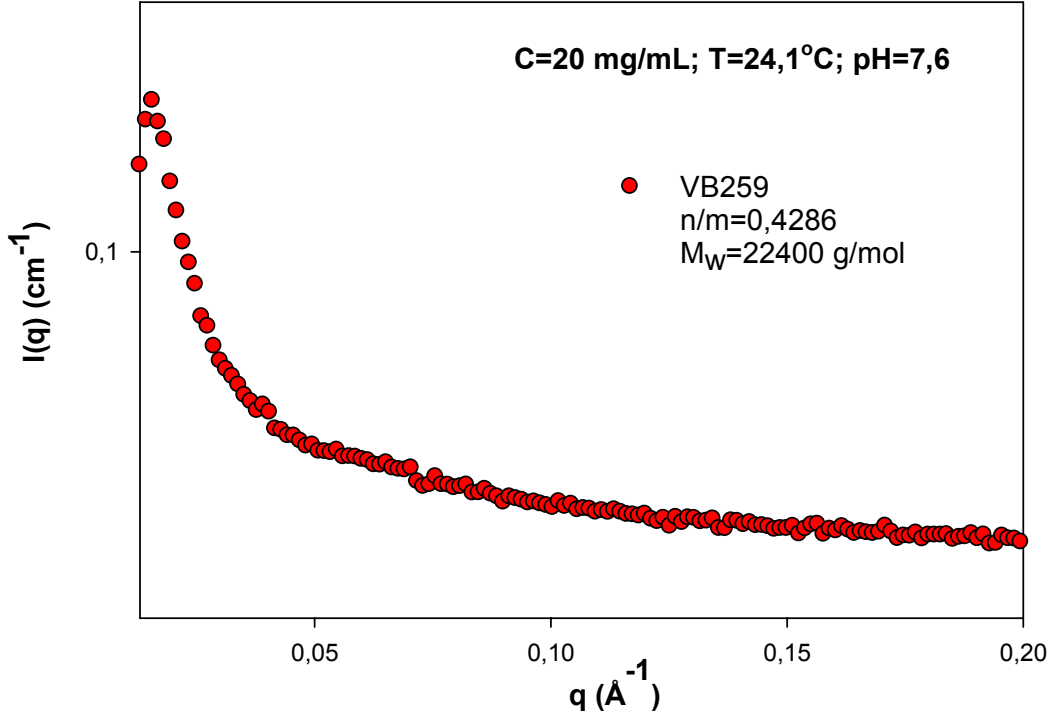
Polimer Konsantrasyonu (mg/mL)	pH	Sıcaklık (°C)	E (keV)	Kullanılan Algıç
2,5	7,7	23,9	11,0	CCD ve Alan Algıcı
10,0	7,6	24,4	10,5	
20,0	7,6	24,1	9,0	
20,0	7,9	25,3		



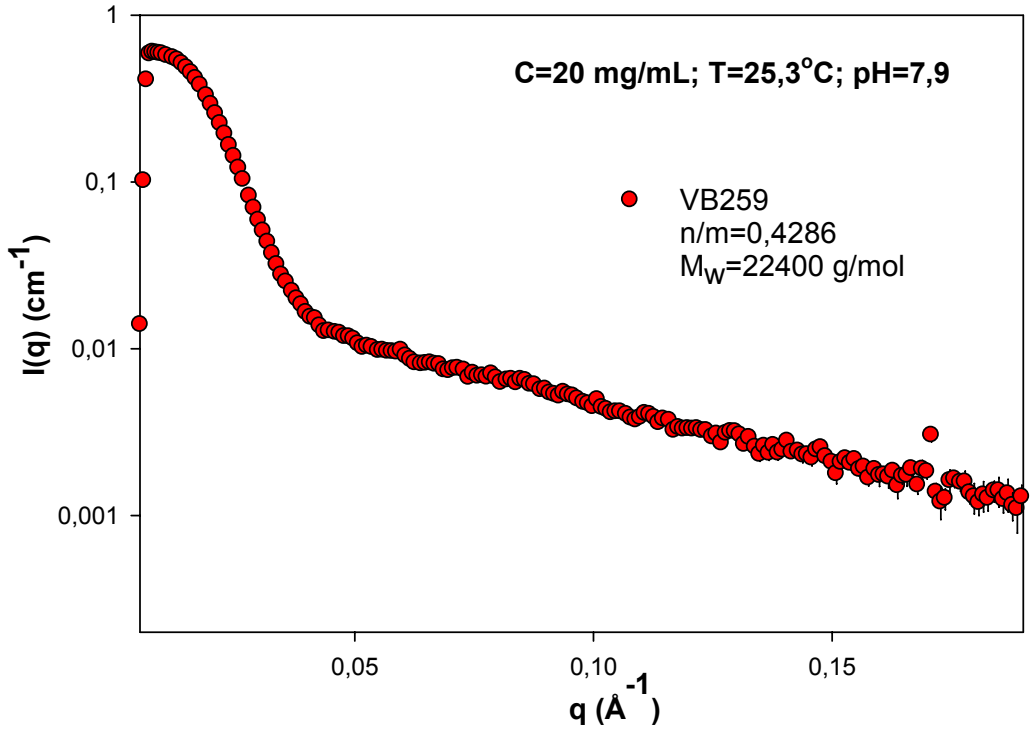
Şekil 5.45 pH=7,7 ve C=2,5 mg/mL'de hazırlanmış VB259 çözeltisinin SAXS grafiği



Şekil 5.46 pH=7,6 ve C=10 mg/mL'de hazırlanmış VB259 çözeltisinin SAXS grafiği

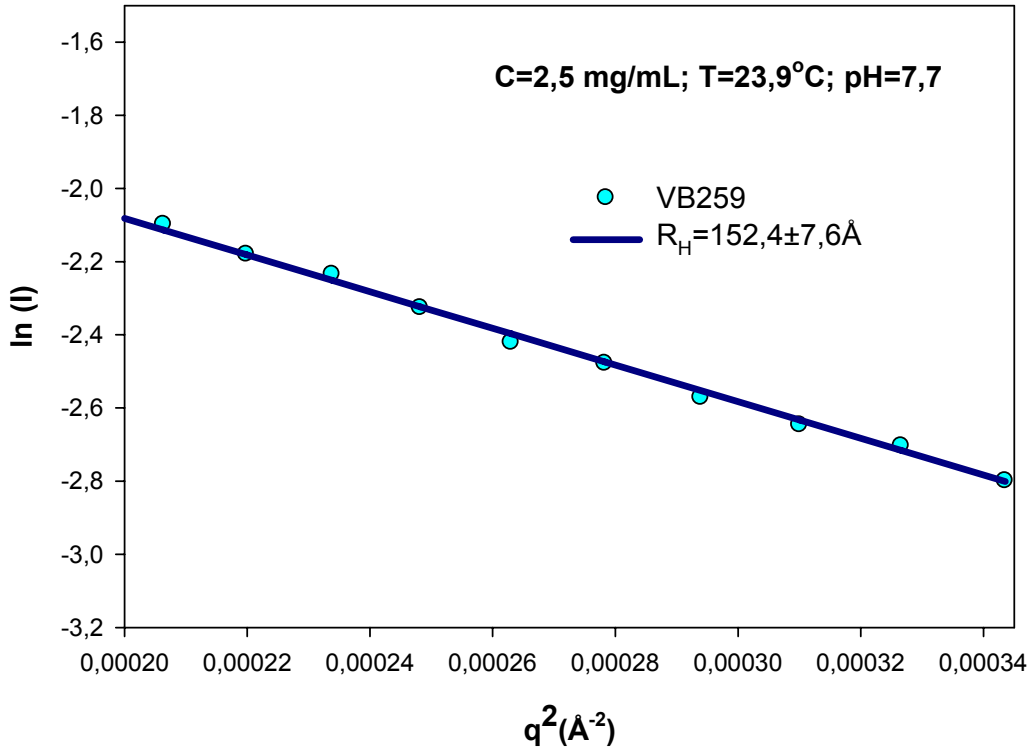


Şekil 5.47 pH=7,6 ve C=20 mg/mL'de hazırlanmış VB259 çözeltisinin SAXS grafiği

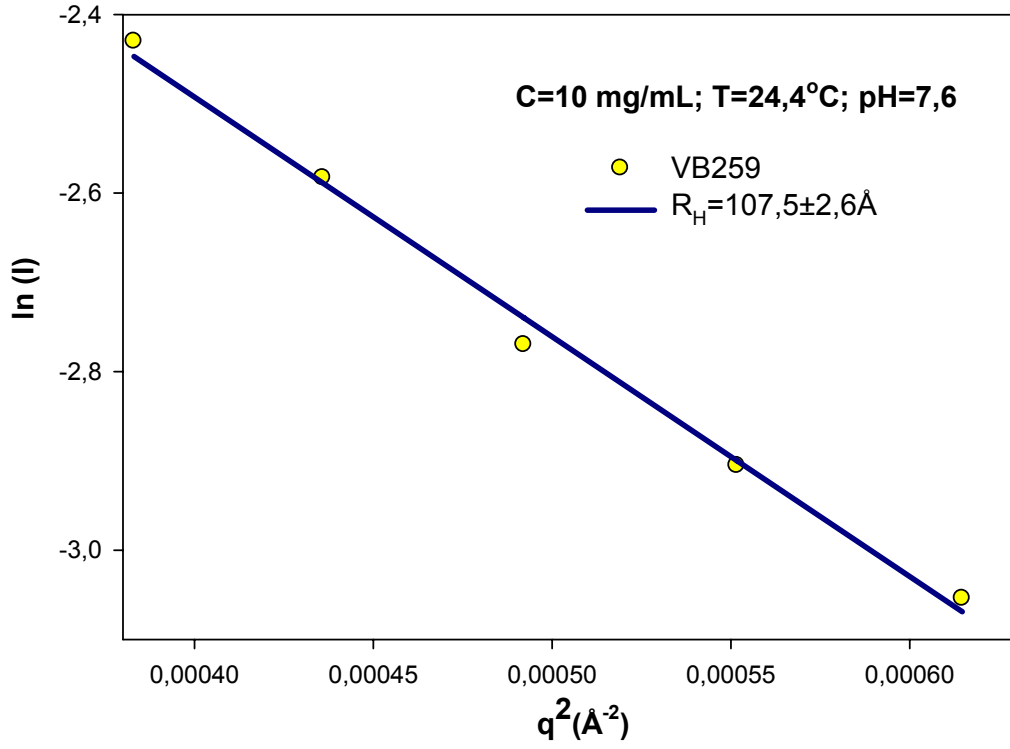


Şekil 5.48 pH=7,9 ve C=20 mg/mL'de hazırlanmış VB259 çözeltisinin SAXS grafiği

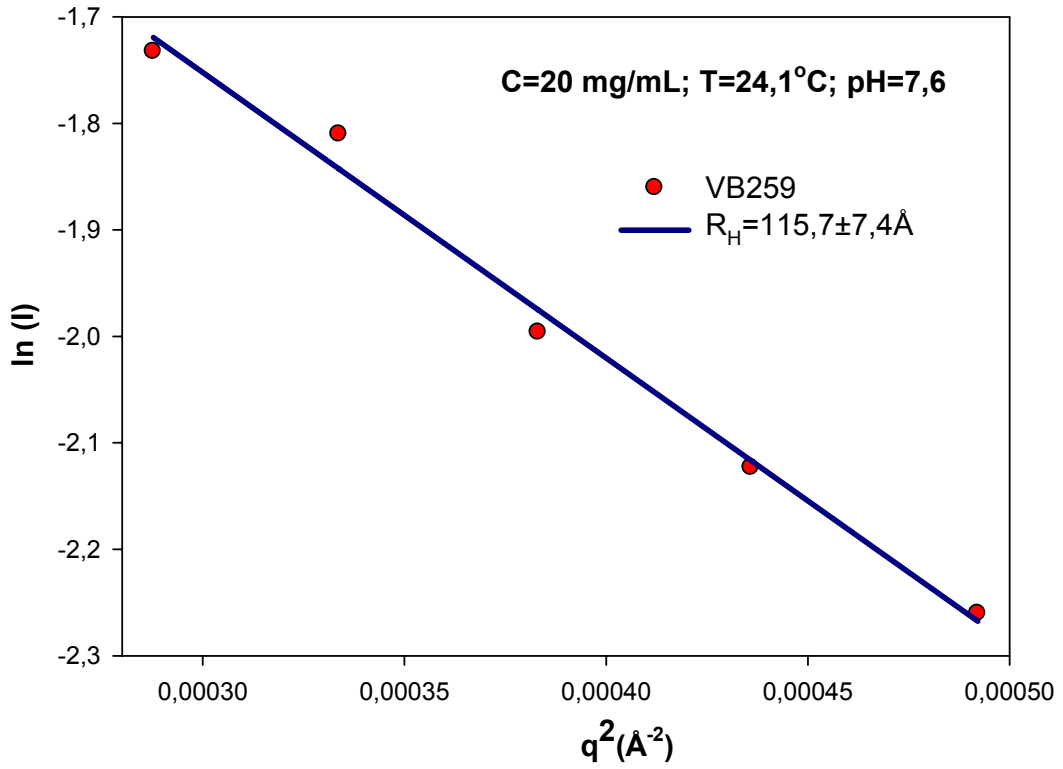
VB259 çözeltisi için jirasyon yarıçapını bulmak amacıyla, küçük q bölgesi $\ln(q)-q^2$ grafiğinden yararlanılmıştır. Elde edilen yarıçap bilgileri çizelge (5.8)'de Guinier grafikleri ise şekil (5.49-5.52)'de verilmiştir. Konsantrasyonu küçük örneklerde saçıcı etkinin kaydedilebilir olması için, örneğe gönderilen X-ışınının enerjisi artırılarak örnek içerisine giricilik artmakta, dolayısı ile daha fazla sayıda oluşumdan saçılma gerçekleşmektedir. Buna rağmen inkoherent saçılmaların da artması nedeni ile büyük q bölgelerinde, saçılma desenindeki istenmeyen dalgalanmalar çoğalmaktadır. R_g ve R_H 'ler hesaplanmış ve sonuçlar çizelge (5.8)'de verilmiştir.



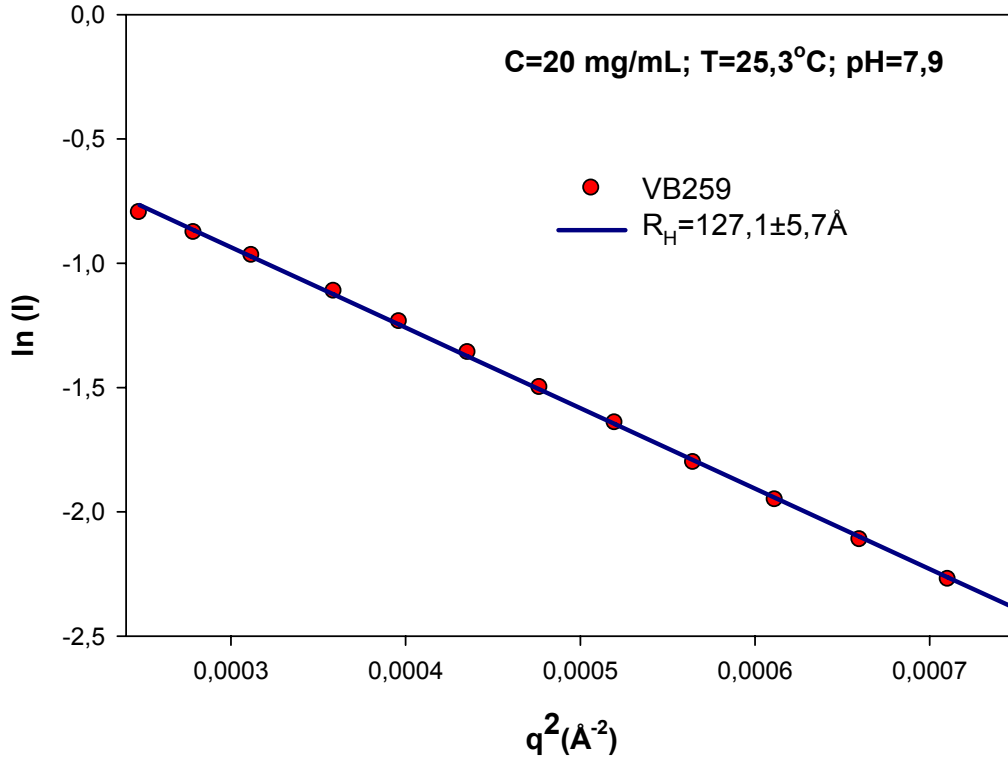
Şekil 5.49 $\text{pH}=7,7$ ve $C=2,5 \text{ mg/mL}$ 'de hazırlanmış VB259 çözeltisinin Guinier grafiği



Şekil 5.50 pH=7,6 ve C=10 mg/mL'de hazırlanmış VB259 çözeltisinin Guinier grafiği



Şekil 5.51 pH=7,6 ve C=20 mg/mL'de hazırlanmış VB259 çözeltisinin Guinier grafiği



Şekil 5.52 pH=7,9 ve C=20 mg/mL’de hazırlanmış VB259 çözeltisinin Guinier grafiği

2,5 mg/mL konsantrasyonlu örneğin Guinier aralığı inkohherent saçılma etkilerinden dolayı dar tutulmuştur.

Çizelge 5.8 VB259 çözeltisi için Guinier grafiğinden elde edilen sonuçlar

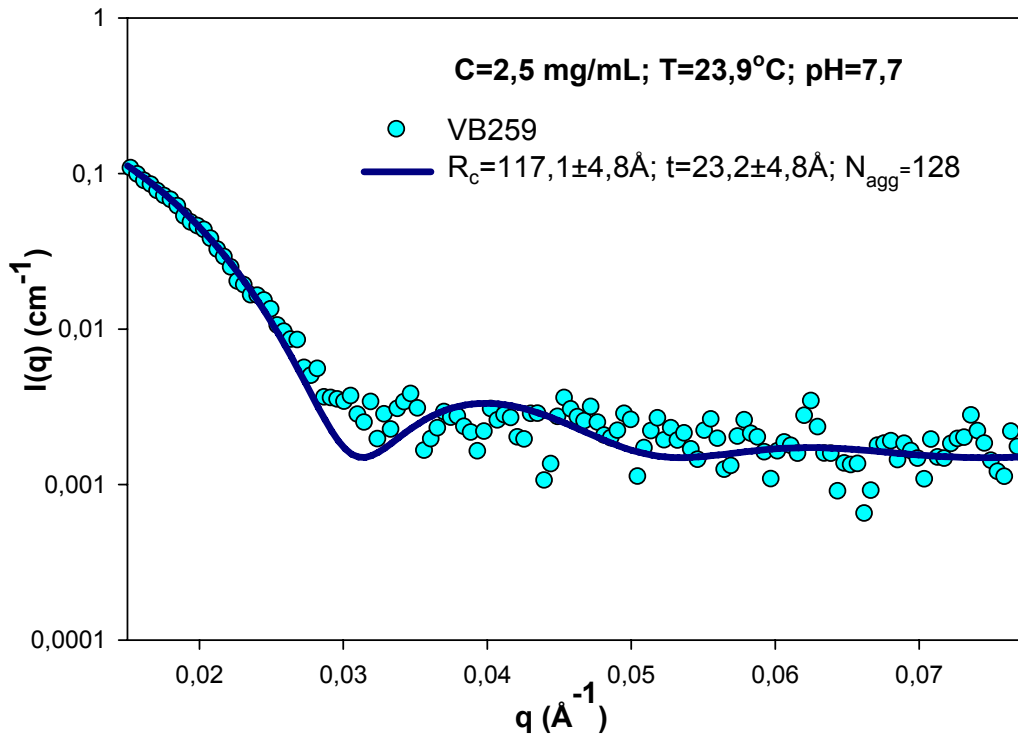
Polimer Konsantrasyonu (mg/mL)	pH	R_g (Å)	R_H (Å)
2,5	7,7	118,3±5,6	152,4±7,6
10,0	7,6	83,3±2,0	107,5±2,6
20,0	7,6	89,7±5,7	115,7±7,4
20,0	7,9	98,5±4,4	127,1±5,7

- Misellerin jirasyon yarıçapları, DEA_{0,30}-b-DMA_{0,70} çözeltisinin farklı konsantrasyonlarında SAXS verilerinin, önerilen yapı modeline uyumundan

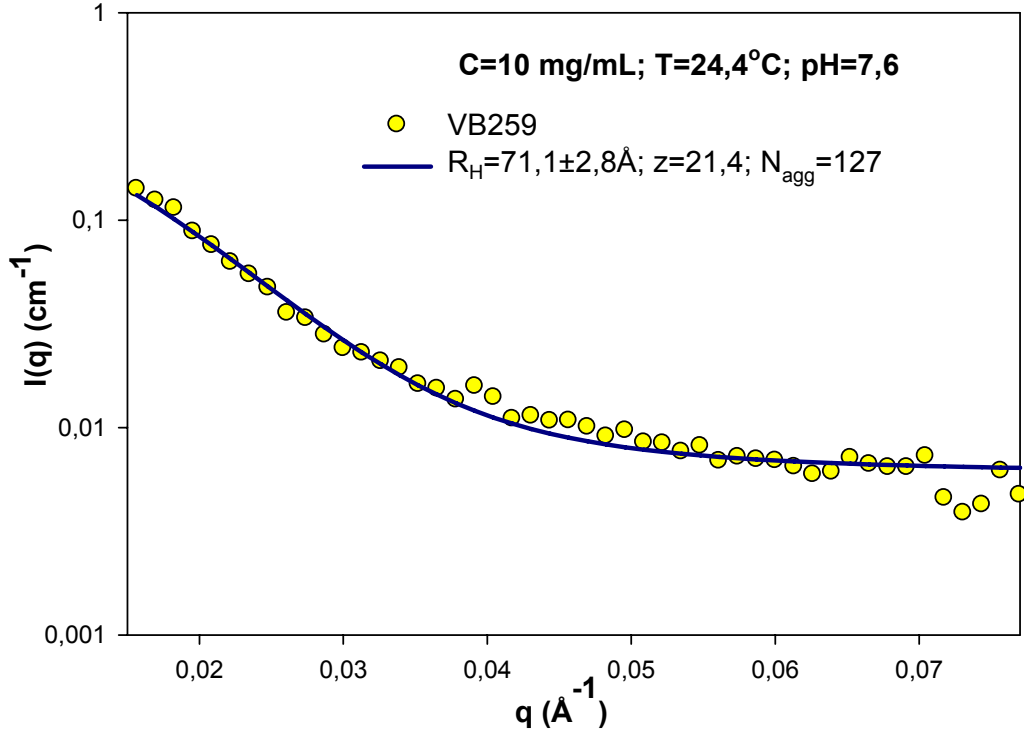
yola çıkılarak da belirlenmiştir. Bu veriler kullanılarak misellerin hidrodinamik yarıçapları da ayrıca hesaplanmıştır.

Bu sisteme ait modelin form faktör ifadesi TableCurve programı uygulamalarına göre yazılmıştır. Daha sonra bu ifade yine TableCurve programı yardımıyla verilerin çözümlenmesi için kullanılmıştır. $DEA_{0,30}$ - b - $DMA_{0,70}$ 'in sulu ortamda oluşturduğu miseller için ilk önce basit küresel parçacıklardan oluşan bir model yaklaşımı yapıldı ve bu yaklaşımın uygun olmadığı görüldü. Daha sonrada misel için form faktörü, polidispers küresel parçacıklardan oluşan bir modele göre yazılarak yine verilerin uyumluluğuna bakıldı. Bunun sonucunda polidispers yapılı küresel parçacıklardan oluşmuş modelin deneysel verilerle uyum içinde olduğu gözlemlendi.

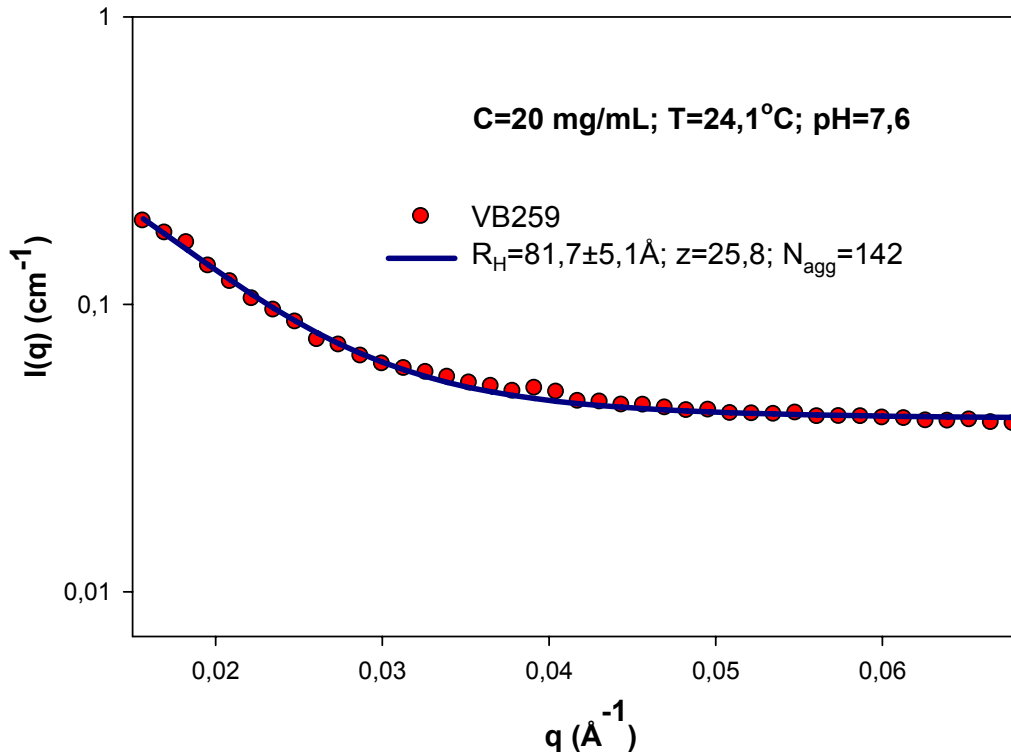
Polidispers yapılı küresel parçacıklardan oluşan model için form faktörü eşitlik (5.2)'de daha önce tanımlanmıştı. Bu gruptaki örneklerden 2,5 mg/mL konsantrasyona sahip olan yapının, diğer iki konsantrasyon için hazırlanandan farklı olarak küresel çekirdek-kabuk modeline uyduğu görülmüştür. Bu örnekte çekirdek yarıçapı 117Å iken, kabuk kalınlığı 23Å olarak belirlenmiştir.



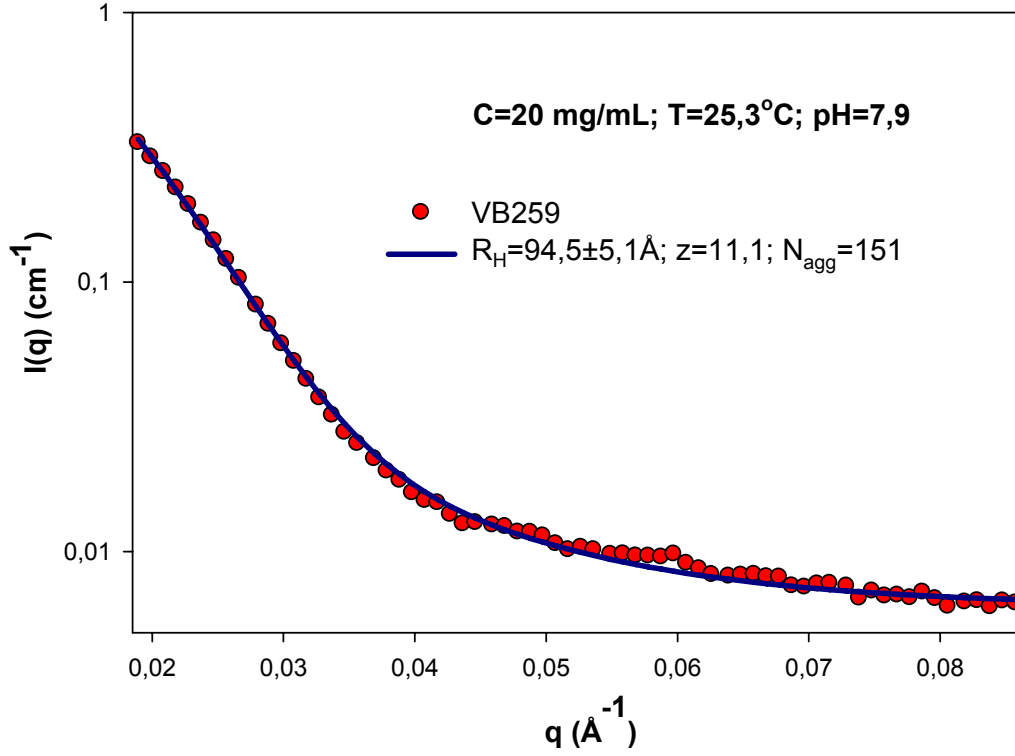
Şekil 5.53 Çekirdek-kabuk yapılı küresel parçacıklar için model uyum eğrisi (C=2,5 mg/mL ve pH=7,7)



Şekil 5.54 Polidispersite gösteren küresel parçacık modeli için uyum eğrisi ve ölçümle elde edilen SAXS verileri (C=10 mg/mL ve pH=7,6)



Şekil 5.55 Polidispersite gösteren küresel parçacık modeli için uyum eğrisi ve ölçümle elde edilen SAXS verileri (C=20 mg/mL ve pH=7,6)



Şekil 5.56 Polidispersite gösteren küresel parçacık modeli için uyum eğrisi ve ölçümle elde edilen SAXS verileri (C=20 mg/mL ve pH=7,9)

5.3.1.5. DEA_{0,20}-b-DMA_{0,80} Diblok Kopolimer (Polimer Kodu: VB368, Mw=21592)

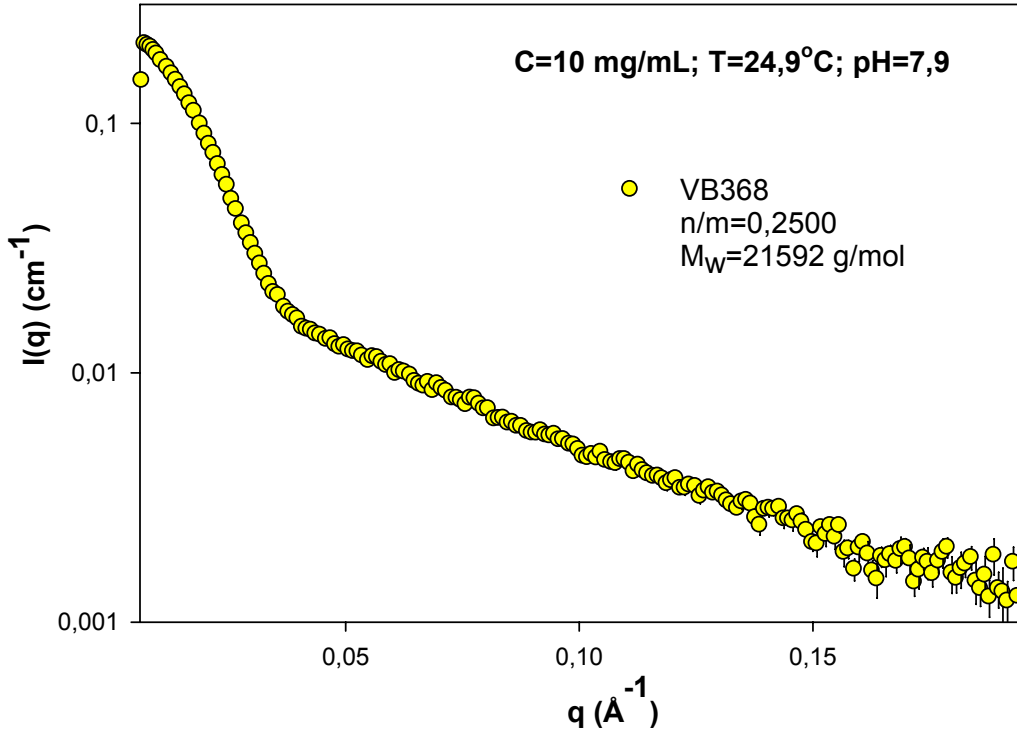
n/m=0,2500 değerine sahip C=10 mg/mL'de hazırlanmış olan DEA_{0,20}-b-DMA_{0,80} diblok kopolimer çözeltisinin SAXS deneyi aşağıdaki koşullarda (çizelge 5.9) yapılmıştır.

Çizelge 5.9 DEA_{0,20}-b-DMA_{0,80} (VB368) çözeltisinin SAXS deney bilgileri

Polimer Konsantrasyonu (mg/mL)	pH	Sıcaklık (°C)	E (keV)	Kullanılan Algıç
10	7,9	24,9	11,0	CCD Algıç

Sonuç olarak elde edilen 10 mg/mL konsantrasyonundaki VB368 çözeltisi için SAXS verisi saçılma eğrisi şeklinde SigmaPlot çizim programı yardımıyla şekil (5.57)'de görüldüğü gibi çizilmiştir.

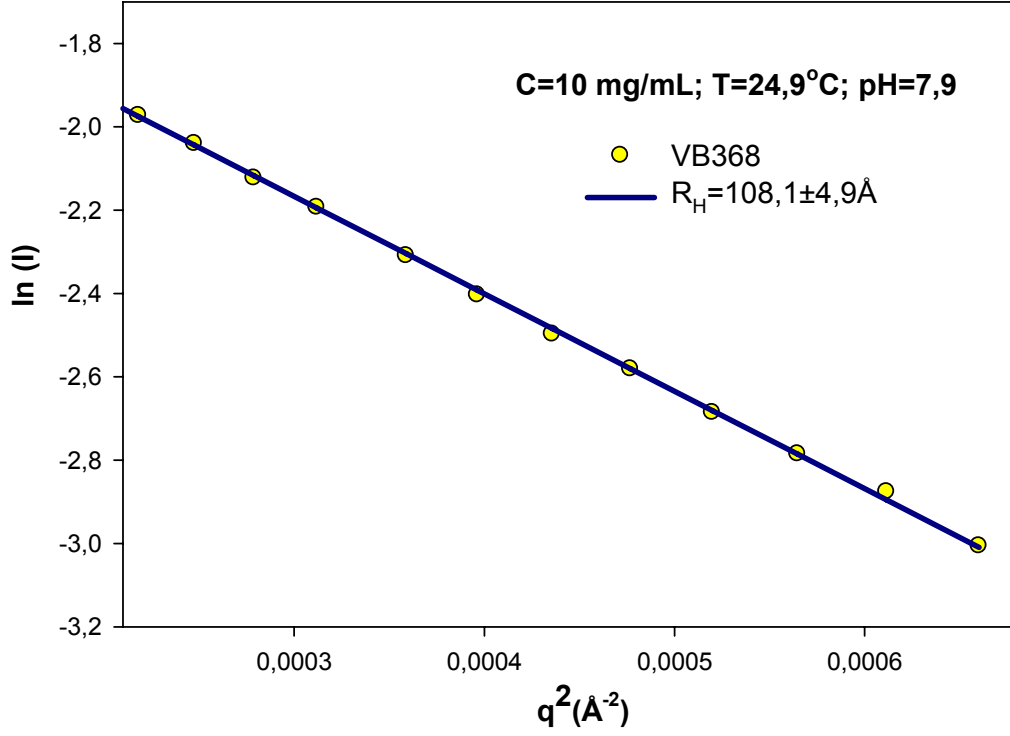
Demet hattında yüksek enerjide çalışma imkanı kısa süreli olduğu için bu örneğin sadece 10 mg/mL'lik konsantrasyonu incelenebilmiştir. Yüksek enerjide çalışma avantajı büyük q bölgesindeki inkoherent saçılmaları da önlediği için tercih edilmektedir. Ancak yüksek enerji gerektiren demet süresi genelde sınırlı olduğu için ve deney düzeneğinin hazırlanması daha fazla emek ve maliyet gerektirdiğinden bu örnek ile istediğimiz sürede çalışmak mümkün olmamıştır.



Şekil 5.57 pH=7,9 ve C=10 mg/mL'de hazırlanmış VB368 çözeltisinin SAXS grafiği

VB368 çözeltisi için jirasyon yarıçapını bulmak amacıyla, $\ln I(q)-q^2$, Guinier grafiği çizildi. Bu grafik yardımıyla VB368'in sulu ortam çözeltisinden oluşturulan misel için grafiğin eğiminden eşitlik (2.16) kullanılarak jirasyon yarıçapı (R_g) bulunmuştur. Hidrodinamik yarıçap ise eşitlik (5.1)'den hesaplanmıştır. SigmaPlot programı

yardımla çizilen Guinier grafikleri şekil (5.58)'de gösterilmiştir. R_g ve R_H 'ler hesaplanmış ve sonuçlar çizelge (5.10)'da tablanmıştır.



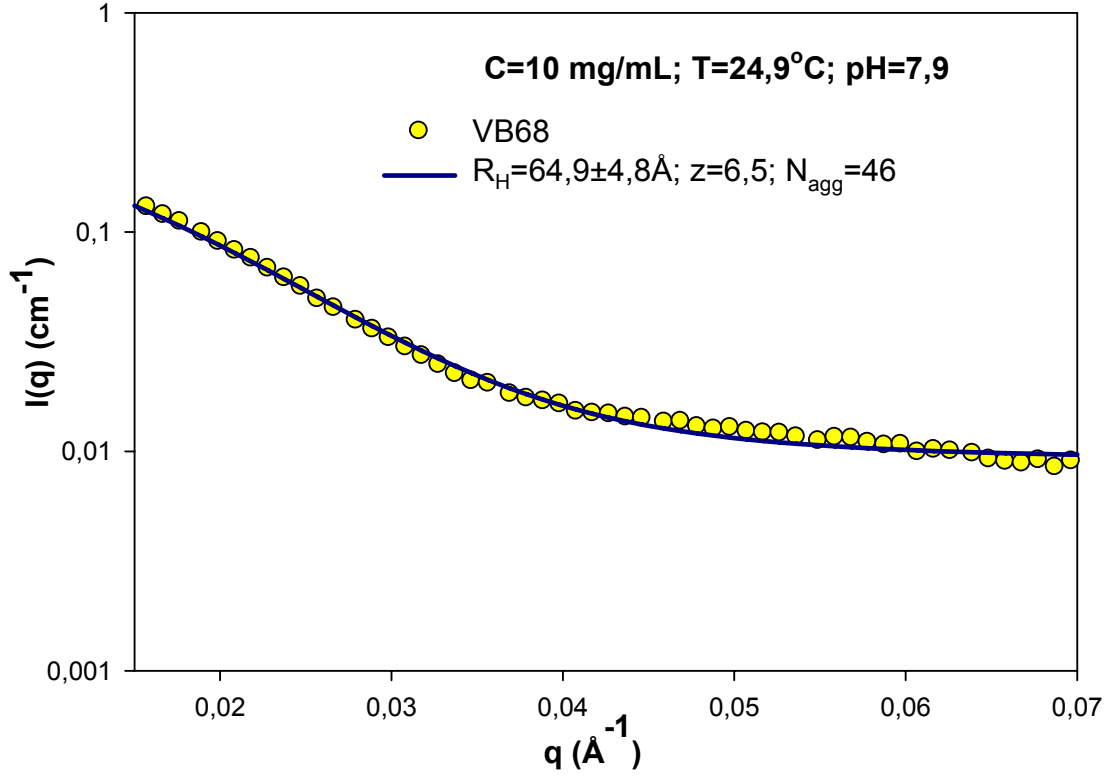
Şekil 5.58 $\text{pH}=7,9$ ve $C=10 \text{ mg/mL}$ 'de hazırlanmış VB368 çözeltisinin Guinier grafiği

Çizelge 5.10 VB368 çözeltisi için Guinier grafiğinden elde edilen sonuçlar

Polimer Konsantrasyonu (mg/mL)	pH	R_g (Å)	R_H (Å)
10	7,9	$83,8 \pm 3,8$	$108,1 \pm 4,9$

- Misellerin jirasyon yarıçapları, $\text{DEA}_{0,20}\text{-}b\text{-DMA}_{0,80}$ çözeltisi belirtilen konsantrasyonunda SAXS verilerinin bir doğruya uyumundan elde edilmiştir. Böylece bu veriler kullanılarak da misellerin hidrodinamik yarıçapları hesaplanmıştır.

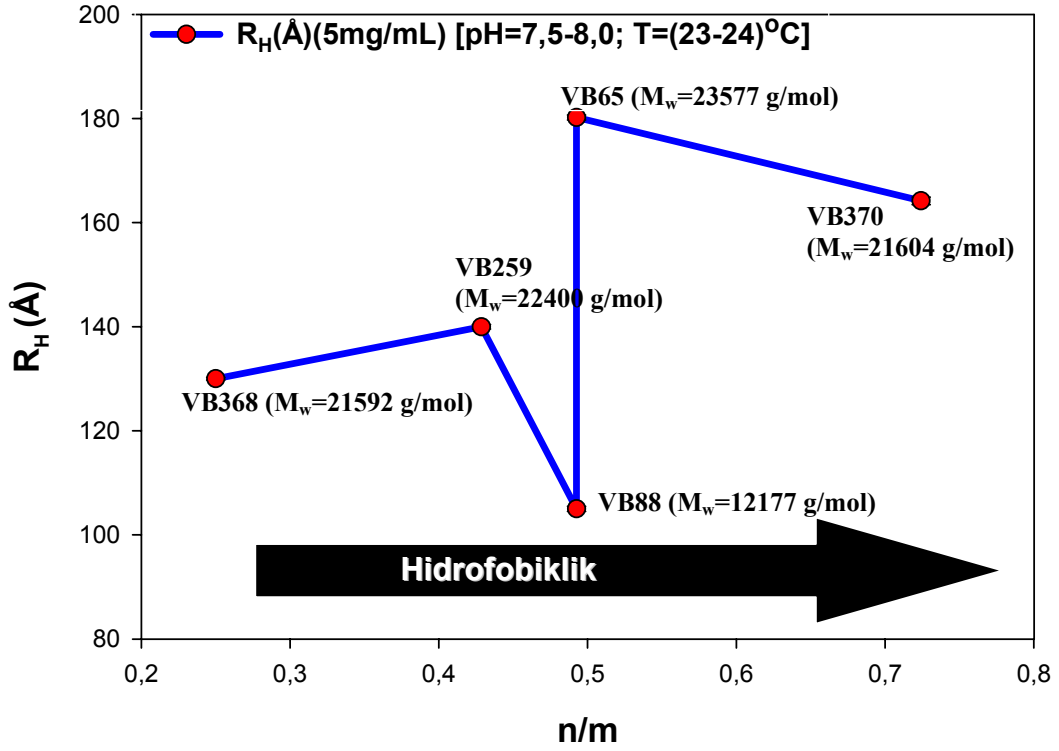
Bu örnek için de yine benzer yollarla farklı modeller denendi. Artık saçılma deseninin alışılabilir şeklinin de bir gösterge olduğu düşünülerek polidispers küresel oluşum modelinin yapıya uygunluğu öngörüldü. Sonuçta beklenildiği gibi SAXS verisinin model için elde edilen saçılma eğrisi ile uyduğu görüldü (Şekil 5.59).



Şekil 5.59 Polidispersite gösteren küresel parçacık modeli için uyum eğrisi ve ölçümle elde edilen SAXS verileri ($C=10 \text{ mg/mL}$ ve $\text{pH}=7,9$)

5.3.2. Örneklerin DLS Ölçümleri

Çalışılan $\text{DEA}_n\text{-}b\text{-DMA}_m$ diblok kopolimerlerin misel oluşumlarının DLS deneysel sonuçları, komonomer oranlarına karşılık hidrodinamik yarıçaplar Şekil 5.60'da çizilmiş ve Çizelge 5.11'de tablolanmıştır.



Şekil 5.60 DEA_n-b-DMA_m'nin sulu ortamda oluşturduğu misellerin hidrodinamik yarıçaplarına n/m oranının etkisi

Çizelge 5.11 Elde edilen misel hidrodinamik yarıçaplarının DLS ölçüm sonuçları (Polimer Konsantrasyonu=5 mg/mL)

Polimer Kodu	İsim	M _w (g/mol)	pH	R _H (Å)
VB370	DEA _{0,42} -b-DMA _{0,58}	21604	7,8	164,2
VB65	DEA _{0,33} -b-DMA _{0,67}	23577	7,8	180,2
VB88		12177	7,7	105,0
VB259	DEA _{0,30} -b-DMA _{0,70}	22400	7,5	140,0
VB368	DEA _{0,20} -b-DMA _{0,80}	21592	7,9	130,0

6. ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Deneysel çalışmaların bir sonucu olarak elde ettiğimiz ve hesaplamalarını yaptığımız işlemler doğrultusunda hem kuramsal hem de deneysel bulgular çizelge (6.1)'de ayrıntısı verilmiştir. SAXS ve DLS yöntemleri kullanılarak yapılan incelemeler doğrultusunda elde edilen bu sonuçlar, farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış $DEA_n-b-DMA_m$ diblok kopolimerlerin oluşturdukları misellerin büyüklüğü, şekli ve oluşum sayıları hakkında bilgi vermektedir. Dinamik ışık saçılması deneylerinde, misel yapıların çözelti içinde Lazer ışınına çok güçlü saçılmasından dolayı misellerin çekirdek ve kabuk yapıları hakkında bilgi edinilmesi engellenir. Bu bilgi için giriciliği daha yüksek olan X-ışınları ile yapılan saçılma deneylerinden yararlanılır (Bütün et al., 2001a).

Çizelge 6.1 Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan $DEA_n-b-DMA_m$ diblok kopolimerlerin misel oluşumlarının karakteristik bilgileri

Polimer Kodu (Konsantrasyon)	M _w (g/mol)	ρ (g/cm ³)	N _{DEA} / N _{DMA}	M _{DMA} (g/mol)	M _{DEA} (g/mol)	N _{DMA}	N _{DEA}	Ne ⁻ _{DMA}	Ne ⁻ _{DEA}	ΣNe ⁻
VB370 (5 mg/mL)	21604	1,0640	0,7241	157	185	74,3	53,8	86	102	11869
VB370 (10 mg/mL)										
VB370 (20 mg/mL)										
VB65 (2,5 mg/mL)	23577	1,0685	0,4925			95,0	46,8			12946
VB65 (5 mg/mL)										
VB65 (10 mg/mL)										
VB65 (20 mg/mL)	12177	1,0515	0,4925			49,1	24,2			6686
VB88 (10 mg/mL)										
VB88 (20 mg/mL)	22400	1,0700	0,4286			94,8	40,6			12297
VB259 (2,5 mg/mL)										
VB259 (10 mg/mL)										
VB259 (20 mg/mL)	21592	1,0750	0,2500			106,2	26,6			118445
VB368 (10 mg/mL)										

* M_w, molekül ağırlığı; ρ, katı yoğunluk; N, monomer sayısı; M, monomer ağırlığı, Ne⁻, elektron sayısı; ΣNe⁻, toplam elektron sayısı; N_{agg}, oluşum sayısı; R_g, jirasyon yarıçapı; R_H, hidrodinamik yarıçap; ρ_{SLD}, birim uzunluk başına yoğunluk.

Devam Ediyor... Çizelge 6.1 Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan DEA_n-b-DMA_m diblok kopolimerlerin misel oluşumlarının karakteristik bilgileri

Polimer Kodu (Konsantrasyon)	$\rho_{(DMA)}$ (g/cm ³)	$\rho_{(DEA)}$ (g/cm ³)	ρ_{SLD} (Å ⁻²)	$\rho_{SLD(DMA)}$ (Å ⁻²)	$\rho_{SLD(DEA)}$ (Å ⁻²)
VB370 (5 mg/mL)	1,082	1,035	9,92E-06	1,00920E-05	9,65361E-06
VB370 (10 mg/mL)					
VB370 (20 mg/mL)					
VB65 (2,5 mg/mL)			9,96E-06	1,00859E-05	9,64775E-06
VB65 (5 mg/mL)					
VB65 (10 mg/mL)					
VB65 (20 mg/mL)					
VB88 (10 mg/mL)					
VB88 (20 mg/mL)					
VB259 (2,5 mg/mL)			9,97E-06	1,00838E-05	9,64576E-06
VB259 (10 mg/mL)					
VB259 (20 mg/mL)					
VB368 (10 mg/mL)					

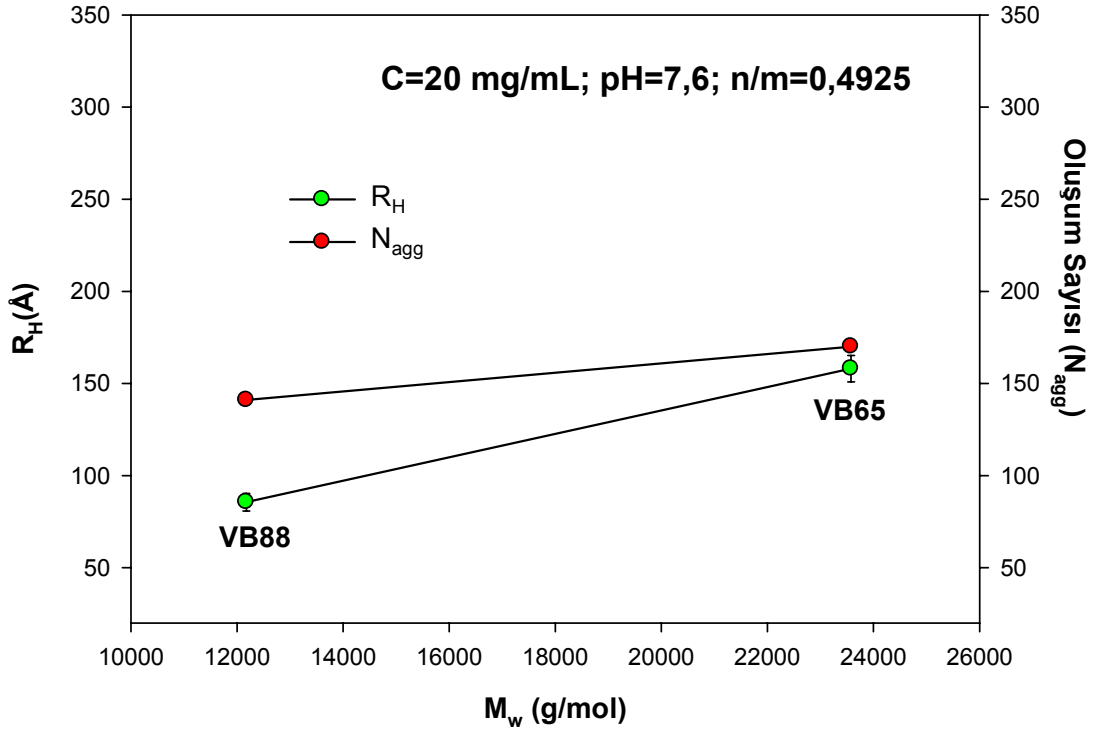
Devam Ediyor... Çizelge 6.1 Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan DEA_n-b-DMA_m diblok kopolimerlerin misel oluşumlarının karakteristik bilgileri

Polimer Kodu (Konsantrasyon)	V_{DMA} (Å ³)	V_{DEA} (Å ³)	$V_{DRY(DMA)}$ (Å ³)	$V_{DRY(DEA)}$ (Å ³)	V_{DRY} (Å ³)
VB370 (5 mg/mL)	221,7	269,8	16463,8	14506,0	30969,8
VB370 (10 mg/mL)					
VB370 (20 mg/mL)					
VB65 (2,5 mg/mL)			21069,9	12627,0	33696,9
VB65 (5 mg/mL)					
VB65 (10 mg/mL)					
VB65 (20 mg/mL)					
VB88 (10 mg/mL)					
VB88 (20 mg/mL)					
VB259 (2,5 mg/mL)			21021,1	10961,7	31982,7
VB259 (10 mg/mL)					
VB259 (20 mg/mL)					
VB368 (10 mg/mL)					

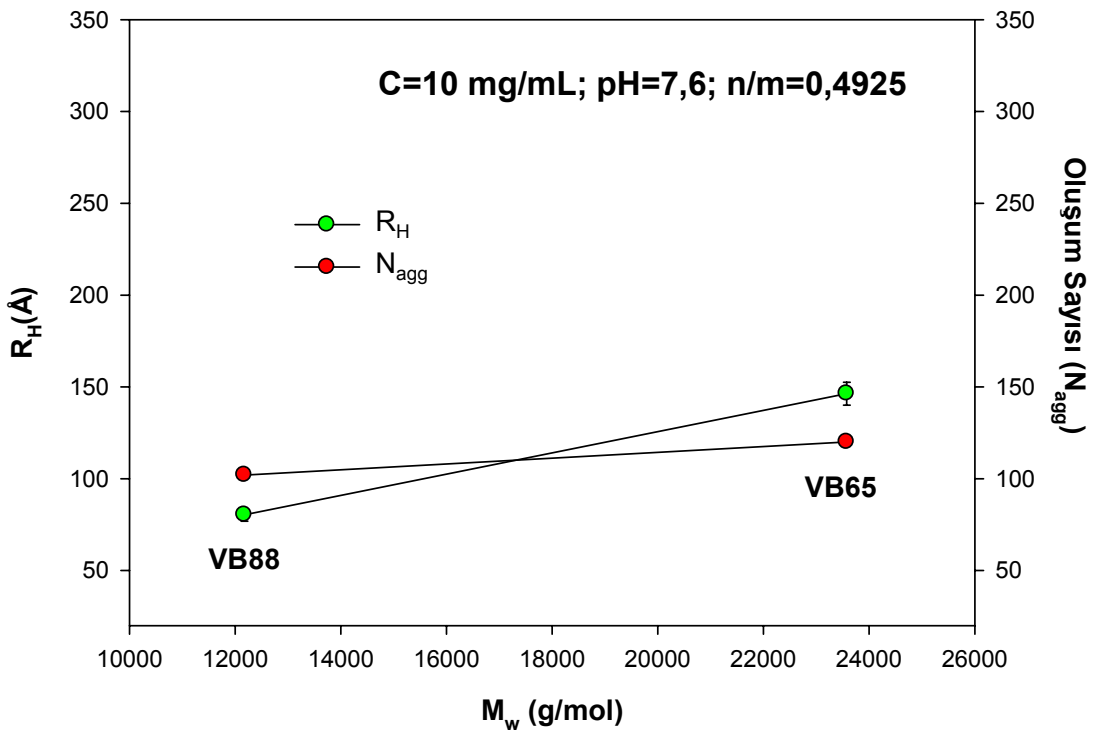
Devam Ediyor... Çizelge 6.1 Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan DEA_n-b-DMA_m diblok kopolimerlerin misel oluşumlarının karakteristik bilgileri

Polimer Kodu (Konsantrasyon)	Mw (g/mol)	n/m	pH	Sıcaklık (°C)	R _g (Å) (Guinier)	R _H (Å) (Guinier)	R _H (Å) (Fit)	Z* (%)	N _{agg} (SAXS)
VB370 (5mg/mL)	21604	0,7241	7,6	24,4	110,1±3,9	142,0±5,0	79,6±3,2	9,4	221
VB370 (5mg/mL)			7,7	23,9	121,3±3,2	156,5±4,1	92,2±3,9	11,6	204
VB370 (10mg/mL)			7,6	24,1	120,1±3,4	155,0±4,4	86,3±4,2	10,8	150
VB370 (10mg/mL)			7,8	25,4	127,1±3,8	164,0±4,9	134,0±3,2	54,7	252
VB370 (20mg/mL)			7,6	24,9	101,5±5,0	131,0±6,0	138,0±5,3	11,6	262
VB65 (2,5mg/mL)	23577	0,4925	7,7	23,9	121,3±6,1	156,4±7,9	135,0±5,2	14,7	164
VB65 (5mg/mL)			7,6	25,3	119,7±7,4	154,4±9,5	140,2±5,9	15,4	190
VB65 (5mg/mL)			7,8	25,7	127,1±3,6	163,9±4,7	135,0±3,2	27,0	203
VB65 (10mg/mL)			7,6	25,4	124,0±5,0	160,1±6,0	146,3±6,2	14,7	120
VB65 (20mg/mL)			7,6	25,1	137,6±8,2	177,5±10,7	158,1±7,2	13,7	170
VB88 (10mg/mL)	12177	0,4925	7,6	25,0	68,3±4,7	88,1±6,1	80,3±3,4	-	101
VB88 (10mg/mL)			7,7	24,6	69,5±4,4	89,6±5,7	84,3±3,2	-	102
VB88 (20mg/mL)			7,6	24,7	70,3±5,0	90,7±6,0	85,6±4,8	-	141
VB259 (2,5mg/mL)	22400	0,4286	7,7	23,9	118,3±5,6	152,4±7,6	140,3±9,6	-	128
VB259 (10mg/mL)			7,6	24,4	83,3±2,0	107,5±2,6	71,1±2,8	21,4	127
VB259 (20mg/mL)			7,6	24,1	89,7±5,7	115,7±7,4	81,7±5,3	25,8	142
VB259 (20mg/mL)			7,9	25,3	98,5±4,4	127,1±5,7	94,5±5,1	11,1	151
VB368 (10mg/mL)	21592	0,2500	7,9	24,9	83,8±3,8	108,1±4,9	64,9±4,8	6,5	46

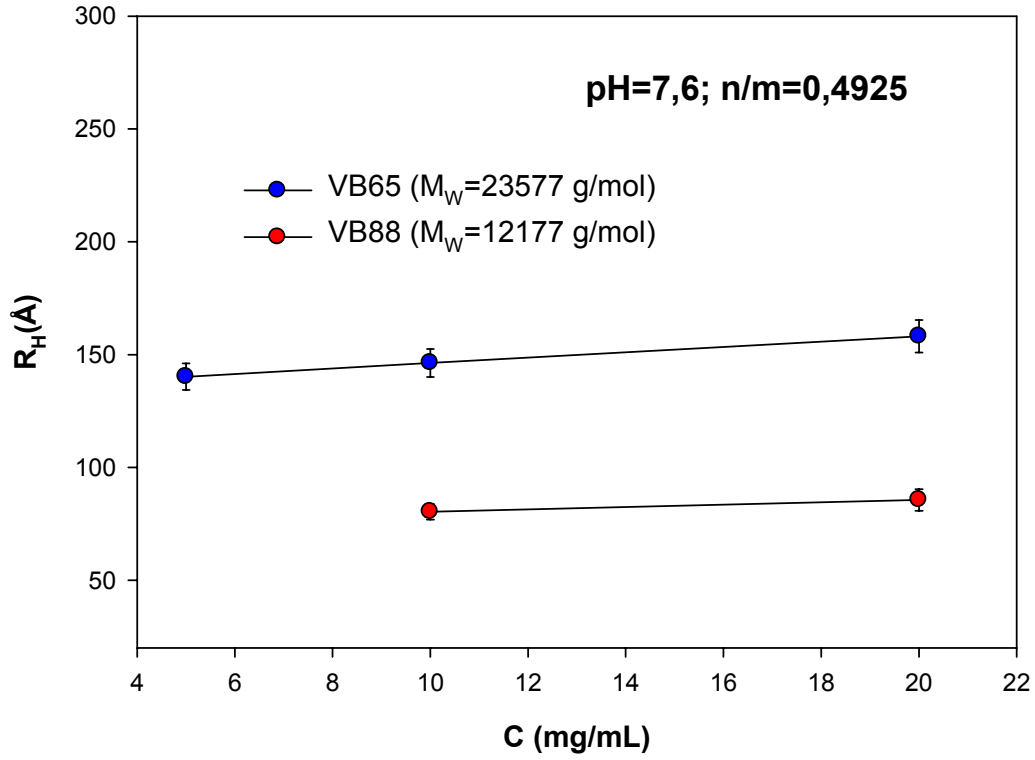
* z, polidispersite.



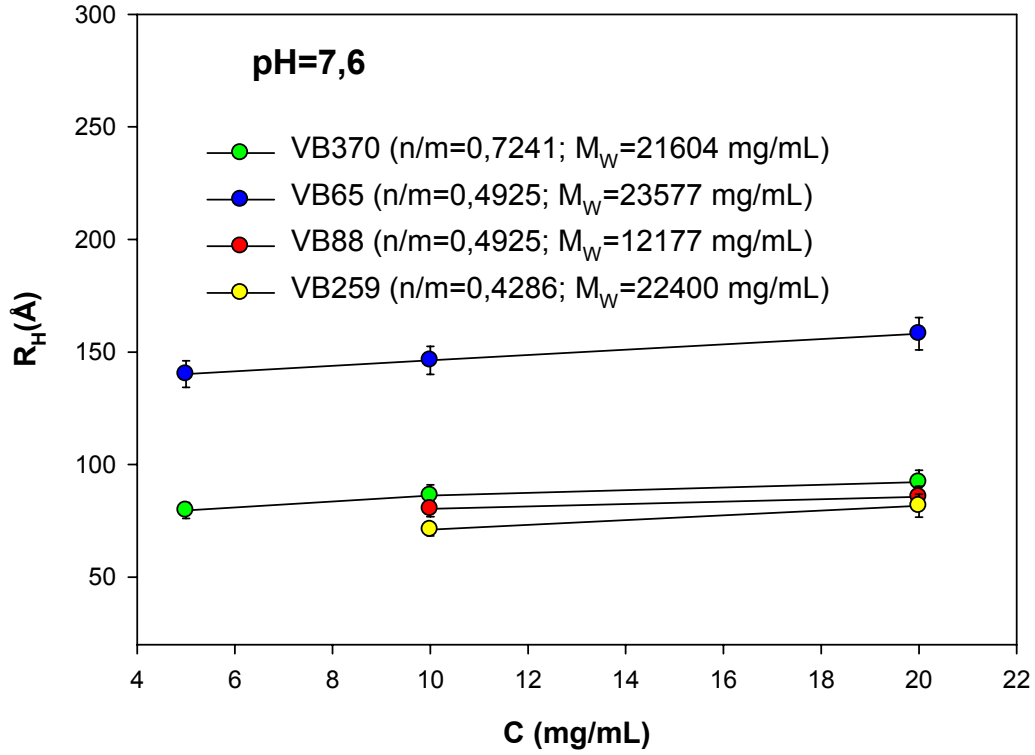
Şekil 6.1 C=20 mg/mL; pH=7,6'da hazırlanmış olan VB65 ile VB88'in misel yapısında R_H ve N_{agg}'ye M_w'nun etkisi



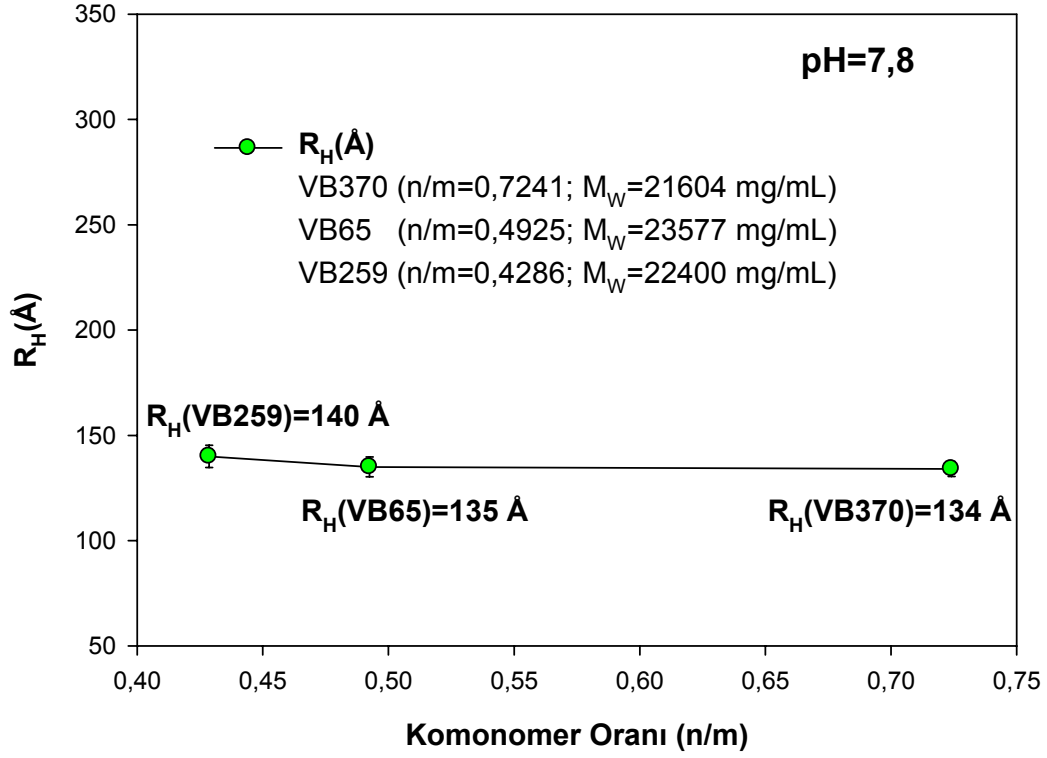
Şekil 6.2 C=10 mg/mL; pH=7,6'da hazırlanmış olan VB65 ile VB88'in misel yapısında R_H ve N_{agg}'ye M_w'nun etkisi



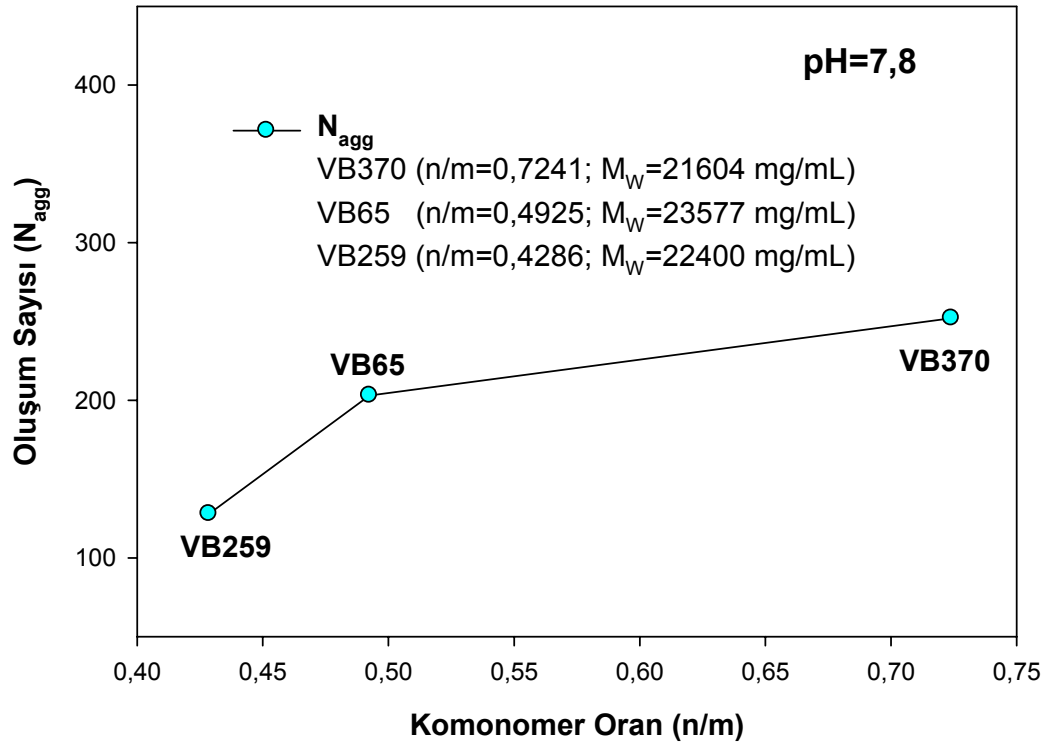
Şekil 6.3 Aynı pH=7,6 ve komonomer oranında hazırlanmış olan VB65 ile VB88'in misel yapısında R_H 'ye C'nin etkisi



Şekil 6.4 Aynı pH=7,6 ve farklı komonomer oranında hazırlanmış olan VB370, VB65, VB88 ile VB259'un misel yapısında R_H 'ye C'nin etkisi



Şekil 6.5 Aynı pH ve konsantrasyonlarında hazırlanmış olan VB370, VB65 ile VB259'un misel yapısında R_H'ye n/m'nin etkisi



Şekil 6.6 Aynı pH ve konsantrasyonlarında hazırlanmış olan VB370, VB65 ile VB259'un misel yapısında oluşum sayısına n/m'nin etkisi

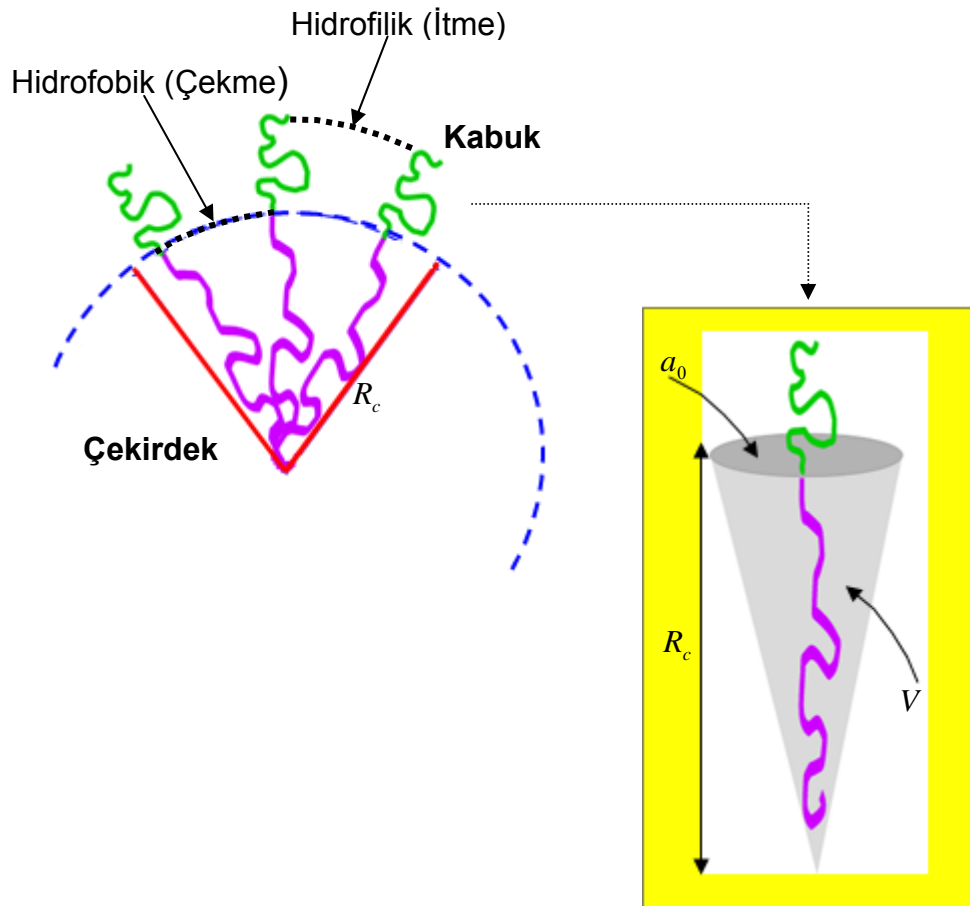
Çizelge 6.1 ile Şekil (6.1-6.6) kullanılarak elde edilen genel sonuçlar aşağıda sırası ile özetlenmiştir.

1. Aynı pH, n/m ve C değerlerinde mol ağırlık arttıkça (şekil 6.1) hidrodinamik yarıçap ve misel oluşum sayılarının arttığı görülmektedir. Bu ölçüm sadece VB65 ve VB88 örnekleri için yapılabilmektedir. Yine de bu sonuç beklenen bir duruma işaret eder. Moleküler ağırlığın artması polimerin zincir uzunluğunun artması demektir. Bu durumda, oluşan miselin hidrodinamik yarıçapında artış olması beklenen bir olaydır. Yine, n/m sabit iken hidrofobik blok uzunluğu da M_n ile artacağından çekirdek alanının artışına paralel olarak daha fazla zincir bir araya gelebilecek ve böylelikle oluşum sayısında artış gözlenecektir.
2. Bir önceki grafikte elde edilen benzer sonuçlar, incelenen örneklerin sadece konsantrasyonları (C) düşürüldüğünde de elde edilmiştir (şekil 6.2). Yani artan moleküler ağırlık yine hidrodinamik yarıçapta ve oluşum sayısında lineer artışa neden olmuştur. Tek farklı durum, oluşum sayılarında ve hidrodinamik yarıçap değerlerinde düşük konsantrasyon nedeni ile beklenen bir azalmanın ortaya çıkmasıdır.
3. Aynı pH ve n/m oranında, C konsantrasyonu arttıkça hidrodinamik yarıçapta çok az lineer bir artış gözlenmektedir (şekil 6.3-6.4). Bu durum, birim hacimde bulunan madde miktarının artması ile miseller arası etkileşmenin başlaması veya önem kazanması ile açıklanabilir.
4. Şekil 6.3 deki değişime farklı n/m ve M_w değerlerine sahip VB259 ve VB370 kodlu örnekleri de taşıyacak olursak hidrodinamik yarıçaptaki değişimde, n/m oranında ve M_w değerlerindeki değişimin bu iki örnekte, hatta VB88'i de içine alan grupta fazla etkin olmadığı görülür. Yani lineer artışta bu üç örnek için kaydedilir büyük bir fark görülmemektedir.
5. Hidrofobik kısım olarak DEA'nın hidrofilik kısım olan DMA'dan daha az olması durumunda yani küçük n/m oranında oluşan misel yapılar çok kararlıdır. Bunun nedeni suyu seven kısmın daha fazla olmasından dolayı hidrofobik blokların bir araya gelmesinin daha kolay olması ile açıklanır (Celso, et al., 2002). Şekil 6.5 de sabit pH=7,8'de artan komonomer oranına göre hidrodinamik yarıçaptaki değişim kaydedilmiştir. Ancak daha sağlıklı bir sonuç M_w değerlerinin de sabit

tutulabildiği durumda elde edilebilir. n/m oranı arttıkça, hidrofobik blok uzunluğu artar, hidrofilik blok uzunluğu azalır. Bu durumda (M_w sabit) çekirdekte büyüme, kabukta ise küçülme görülür. Aynı zamanda n/m artışı ile oluşum sayısında arttığından (şekil 6.6) misel ebadında artış gözlenir. Şekil 6.5'e bakıldığında ebat n/m ile sabit denebilir. Bunun anlamı hidrofilik blok uzunluğundaki azalma ile kabuk daralması sonucu ebattaki küçülmeyi gerek hidrofobik blok uzunluğun artışı ve gerekse oluşum sayısı artışı ile çekirdek ebadındaki büyüme dengelenmektedir. Dolayısıyla misel çap sabit M_w 'da n/m ile değişmemektedir.

7. GENEL SONUÇ VE TARTIŞMA

Tez kapsamında yapılan çalışmalarda, farklı konsantrasyon ve moleküler ağırlıklarda $DEA_n-b-DMA_m$ 'nin sulu ortamda oluşturdukları nano mertebesinde büyüklüklere sahip misel yapılar SAXS ve DLS yöntemleri kullanılarak incelenmeye çalışıldı. Elde edilen SAXS ve DLS sonuçlarına bakıldığında, $n/m=1/2$, $23^\circ C$ 'de ve $pH=7,5-7,9$ değerlerinde $DEA_n-b-DMA_m$ 'nin kararlı misel yapılar oluşturduğu görülmektedir. SAXS incelemesinden elde edilen sonuçlara göre $DEA_n-b-DMA_m$ 'nin sulu ortamda oluşturdukları nano boyutlu misel yapılarının şeklinin küresel olduğu görülmüştür. Bu küresel parçacıklar için hesaplanan hidrodinamik yarıçap değerleri, Guinier yaklaşımı ve uygulanan yapı modellerinden elde edilen sonuçlar ile uyumluluk göstermektedir. Bu sonuçlar aynı zamanda DLS ile alınan ölçümlerle de uyumludur.



Şekil 7.1 Çözelti içindeki bir miselin oluşum mekanizması ve R_c = çekirdek yarıçapı, a_0 = koni taban alanı, V = koni hacmi

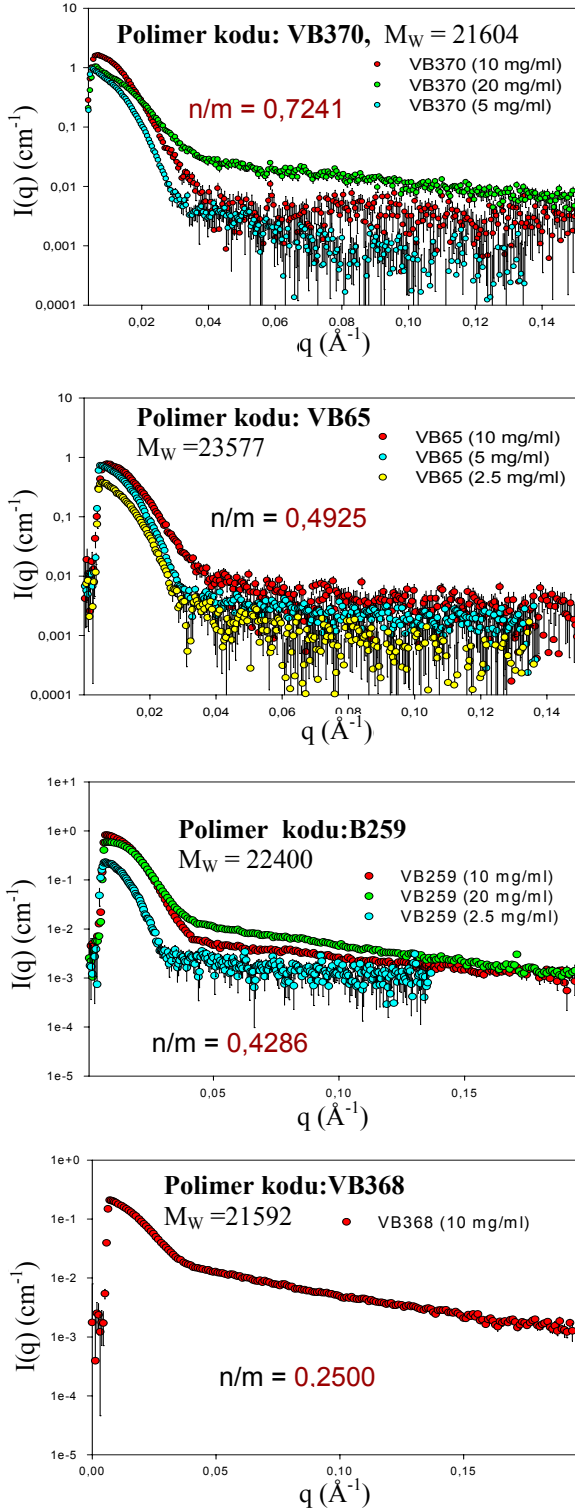
Şekil 7.1 de görsel olarak açıklanmaya çalışıldığı gibi misel yapının oluşumunda hidrofobik çekme ve hidrofilik itme kuvvetlerinin etkisi büyüktür. Misel yapılar ile ilgili bir diğer tartışılması gereken yapısal parametre paketlenme parametresi ya da şekil faktörü olarak tanımlanan “ $P = V / (a_0 R_c)$ ” parametresidir (Rodrı’guez-Herna’ndez et al., 2005). Küresel miseller için P parametresi “ $P < 0,33$ ” koşulunu sağlar. Bu parametre bizim, misel yapıyı oluşturan saçakların (DMA’ların) serbestlik derecesi ile ilgili a_0 değerine ulaşmamızı sağlar. Çizelge 7.1. de misel yapıdaki hayali konilerin alanlarından yani a_0 değerlerinden bulunan “ r ” yarıçap değerleri, farklı polimer konsantrasyonları, jirasyon yarıçapları ve çözelti içerisindeki oluşan paketlenmedeki misellerin kol sayılarına göre tablo halinde verilmiştir. Aşağıdaki tabloda, oluşan paketlenmedeki misellerin kol sayısı $V = \frac{4}{3} \pi R_g^3 = V_p \cdot n'$ eşitliği ile hesaplanmıştır. Burada, V küre hacmi, V_p paketlenme hacmi (hidrofobik ve hidrofilik kısımdan oluşan birtek kolun hacmi) ve n' ise miseldeki kol sayısıdır.

Çizelge 7.1 Paketlenme ve koni yarıçapları ile ilgili çizelge

Polimer Kodu (Konsantrasyon)	R_g (Å)	n' (Miseldeki Kol Sayısı)	r (Å) Koni Yarıçapı
VB370 (10 mg/ml)	127,1	19103	1,8
VB370 (20 mg/ml)	101,5	9729	2,1
VB65 (10 mg/ml)	124,0	17739	1,9
VB65 (20 mg/ml)	141,5	26359	1,8
VB88 (10 mg/ml)	69,5	3123	2,5
VB88 (20 mg/ml)	70,3	3232	2,5
VB259 (10 mg/ml)	104,3	10556	2,0
VB259 (20 mg/ml)	98,5	8891	2,1
VB368 (10 mg/ml)	83,8	5475	2,3

Çizelge 7.1 incelendiğinde farklı konsantrasyonlar için saçaklardaki titreşim serbestliğinin fazla değişmediği görülür. VB370 için farklı iki konsantrasyonda belirlenen koni yarıçapındaki 0,3 Å'luk değer (2,1-1,8 Å) maksimum fark olarak belirlenmiştir. Böylece, sonuç olarak VB370'in 20 mg/mL'lik konsantrasyonundaki jirasyon yarıçapı, 10 mg/mL'lik konsantrasyonundakine göre küçük olmasına rağmen saçakların titreşimi 20 mg/mL'lik örnekte daha serbesttir.

Sulu çözeltilerde oluşan misel yapıların çekirdekleri (DEA) hidrofobik, kabukları (DMA) ise hidrofilik özellik göstermektedir. Bu özelliklerin yapıya yansması şekil 7.2 de verilen SAXS desenleri kullanılarak özetlenmiştir.



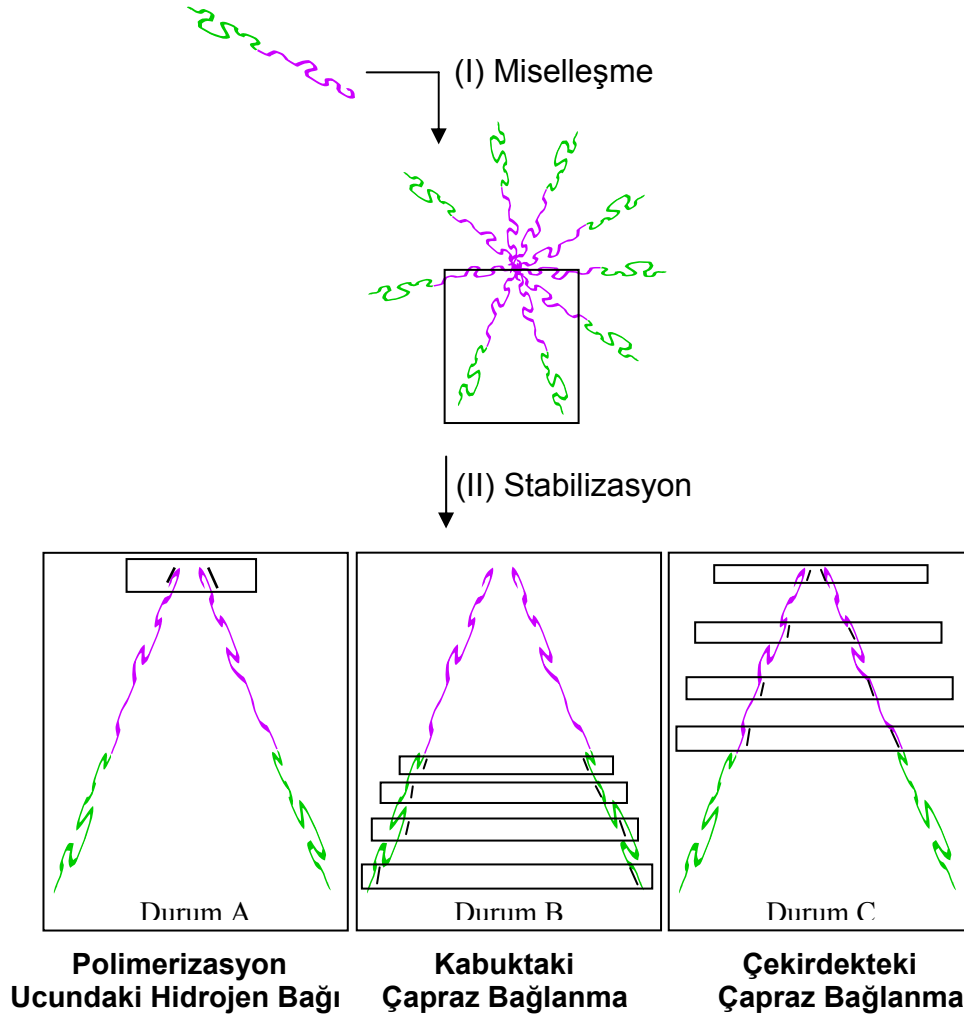
SAXS sonuçları:

1. Misel oluşumları sonucunda saçılma desenleri kolayca gözlenmiştir.
2. Konsantrasyona bağlı çalışmalar gösteriyor ki: (1) 20 mg/mL örnekler için oluşan miseller de miseller arası etkileşimler başlamıştır (2) Bu etkileşimlerden dolayı kritik misel konsantrasyonu önemlidir.
3. Blok kopolimerlerin hidrofobikliğin artmasıyla veya n/m 'in büyümesiyle $I(0)$ değerinin arttığı görülmektedir.

⇒ Çok küçük misel oluşumlarda yüksek çözünürlük sözkonusudur.

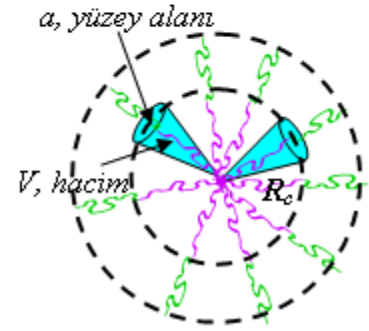
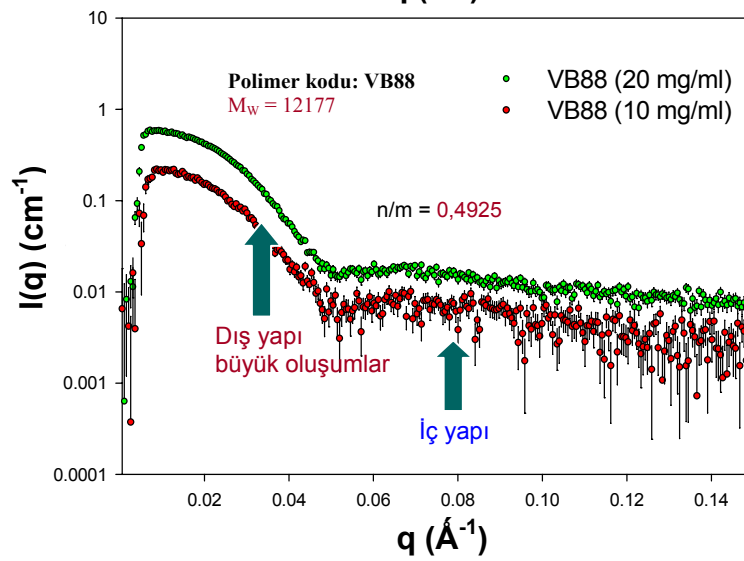
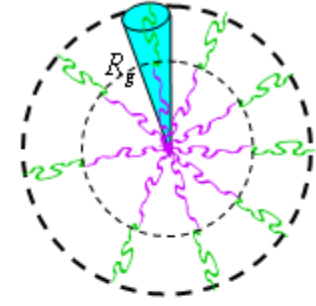
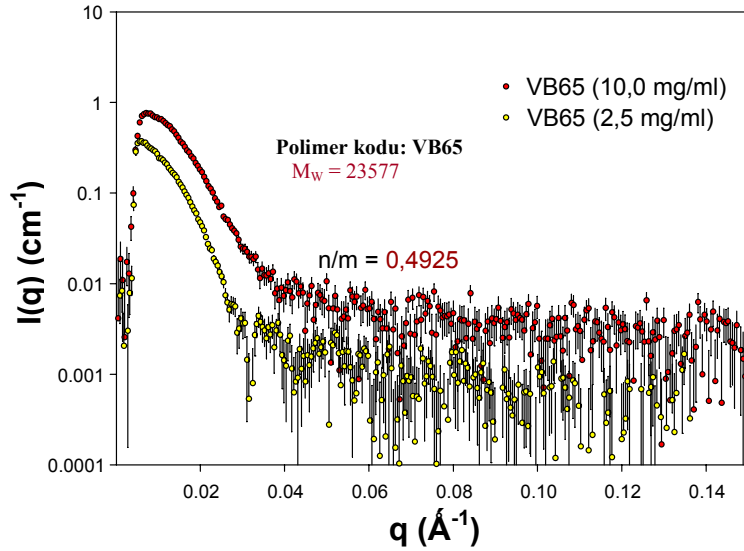
Çekirdek oranı (n/m): Hidrofobiklik

Şekil 7.2 Çözelti SAXS verisinde hidrofobikliğin karşılaştırılması



Şekil 7.3 Oluşan misellerin çapraz bağlanmasını şematik olarak gösteren durumlar (Rodríguez-Hernández, 2005)

Misel yapıların oluşumunda molekül ağırlığının etkisi dikkate alındığında, aynı n/m oranında daha küçük molekül ağırlıklı yapının, çekirdek-kabuk modelinde misel yapı oluşturduğu görülmektedir (şekil 7.4). Bu da örneklerimizde en iyi uzun erimli düzen için daha küçük molekül ağırlıklı yapıların uygun olduğunu gösterir. Aynı $n/m=1/2$ oranına ve farklı moleküler ağırlığa sahip (şekil 7.4) diblok kopolimerlerden moleküler ağırlığı büyük olanın oluşturduğu misel yapı polidispersite yapı modeliyle uygunluk içerisinde olmasına rağmen, küçük olanın oluşturduğu misel yapı ise çekirdek-kabuk yapı modeliyle uygunluk içerisinde. Çekirdek-kabuk yapı modeli moleküler paketlenme için en iyi modeldir. Dolayısıyla moleküler paketlenmede moleküler ağırlığın öneminden bahsedebiliriz.



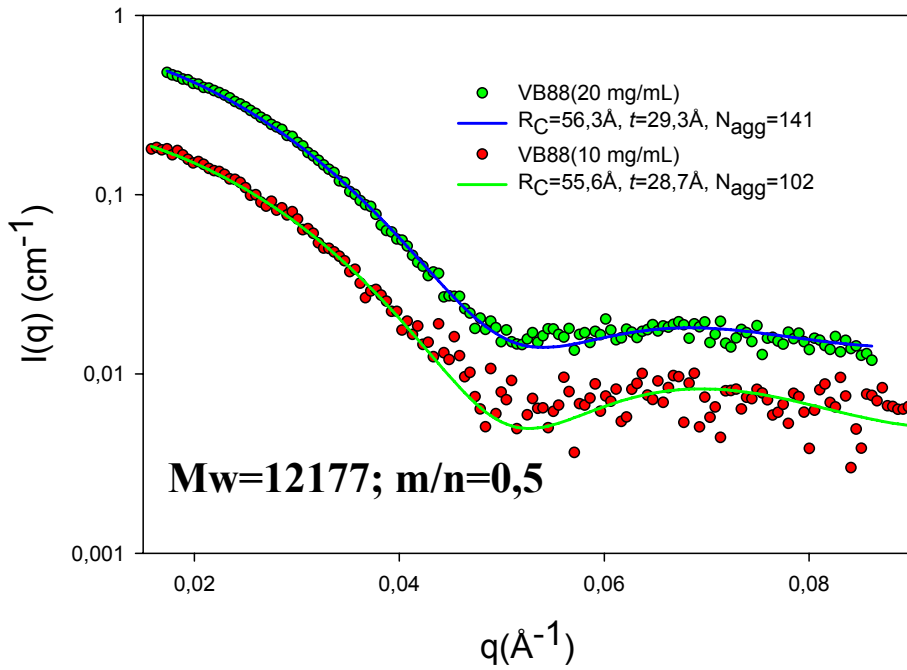
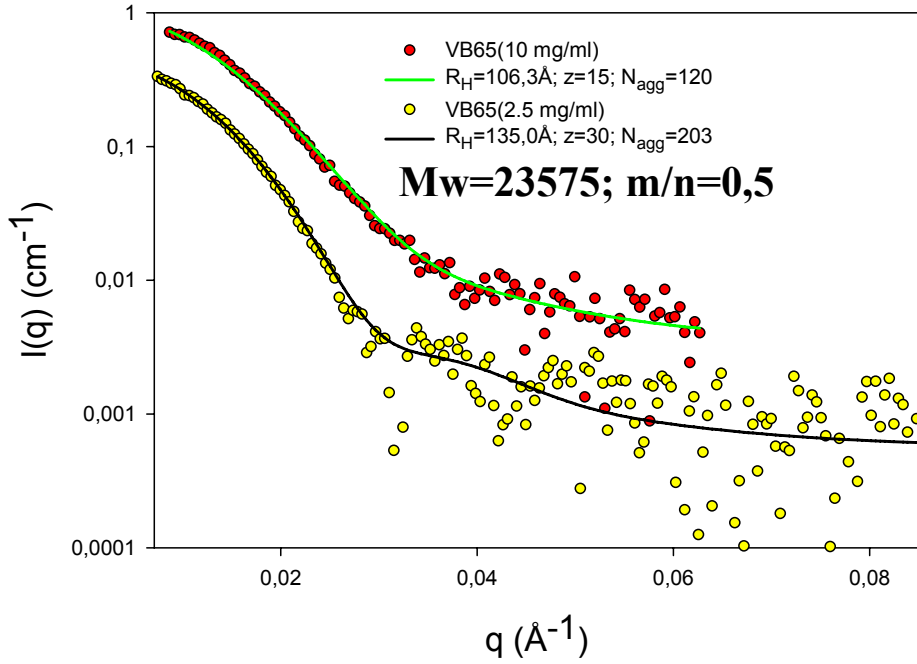
⇒ Moleküler ağırlığın, misel yapıların paketlenme parametresine (p) etki ettiği şekilde görülmektedir.

Şekil 7.4 Moleküler ağırlığın miselleşme üzerine etkisi (SAXS desenleri)

Şekil 7.4 de VB65 (10 mg/mL) ile VB88 (10 mg/mL) doğrudan karşılaştırılabilir. VB88 için elde edilen desen nano oluşumun (çekirdek kabuk modelinin), VB65'in oluşturduğu polidispers misel yapıdan çok daha kararlı yapıda olduğunu göstermektedir. Özellikle 20 mg/mL konsantrasyonlu VB88 için bu kararlılık veri noktalarındaki uyumdan da kolayca görülmektedir. n/m oranı $1/2$, molekülün ağırlığı 12177 g/mol olan ve 20 mg/mL den daha büyük konsantrasyonlarda da karşılaştırılmalı çalışılırsa etkileşme (moleküler ağırlık- n/m) çok daha iyi gözlenebilecektir.

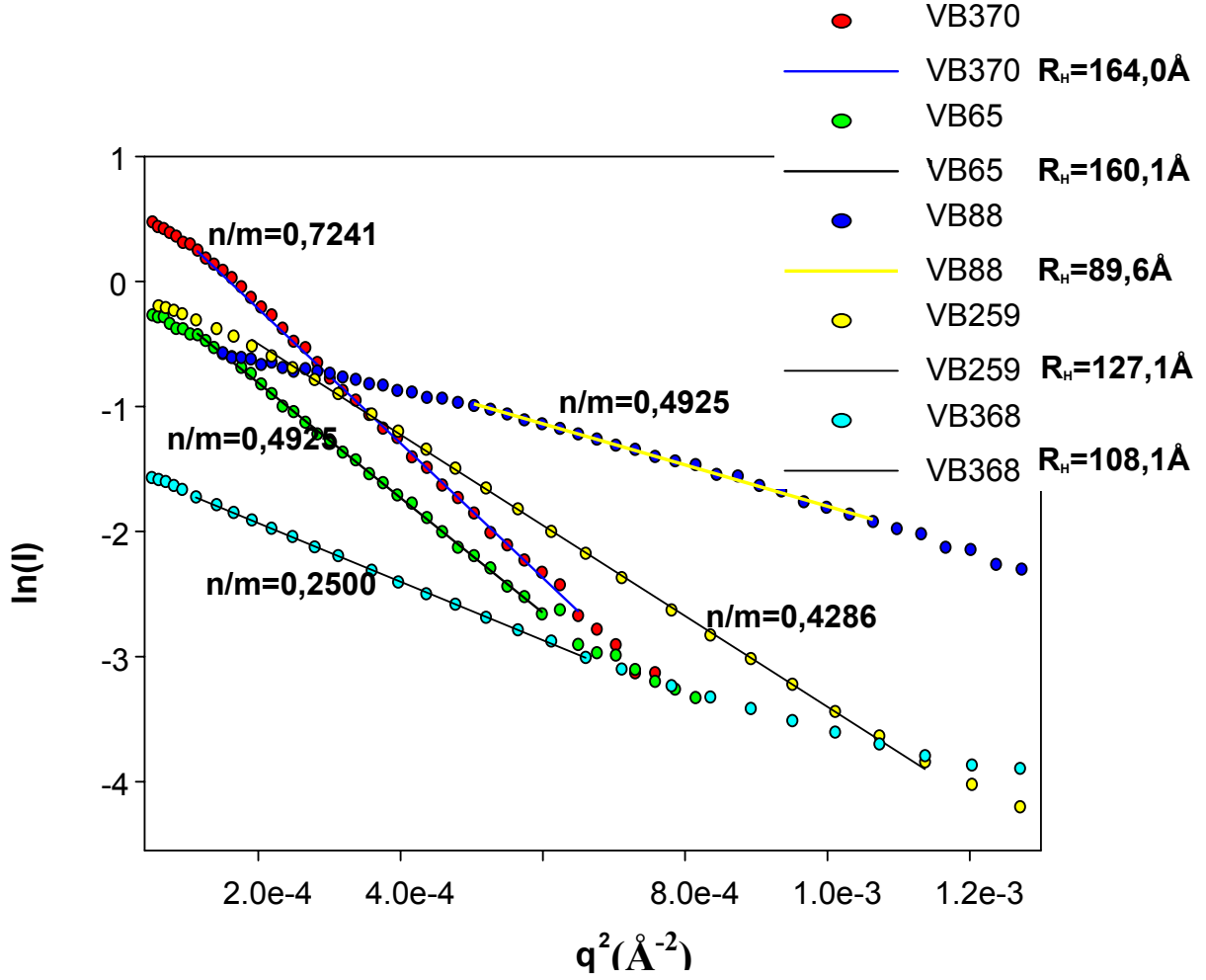
Şekil 7.5 incelendiğinde fit işlemi sonucunda elde edilen R_H , R_c , t ve N_{agg} yapısal parametreleri dikkat çekicidir. Düşük konsantrasyonlarda R_H , R_c , t değerlerinin,

yüksek konsantrasyona göre daha büyük olması nano oluşum içindeki moleküler yapının daha serbest hareket edebileceğini göstermektedir. Yüksek konsantrasyonlarda daha sıkı paketlenme gözlemlendiğinden R_H , R_c , t değerleri küçülmekte ve oluşum sayıları da azalmaktadır.



Şekil 7.5 Aynı n/m oranında ve farklı moleküler ağırlıkta misel yapılara ait “polidispers küresel misel” ve “çekirdek-kabuk küresel misel” modellerinin uyum grafikleri

DEA_n-b-DMA_m misellerin jirasyon yarıçaplarının (R_g) belirlenmesinde Guinier yaklaşımının uygulanması sonucunda elde edilen hidrodinamik yarıçapların (R_H), büyüyen n/m oranı ile arttığı şekil 7.6'dan görülmektedir.



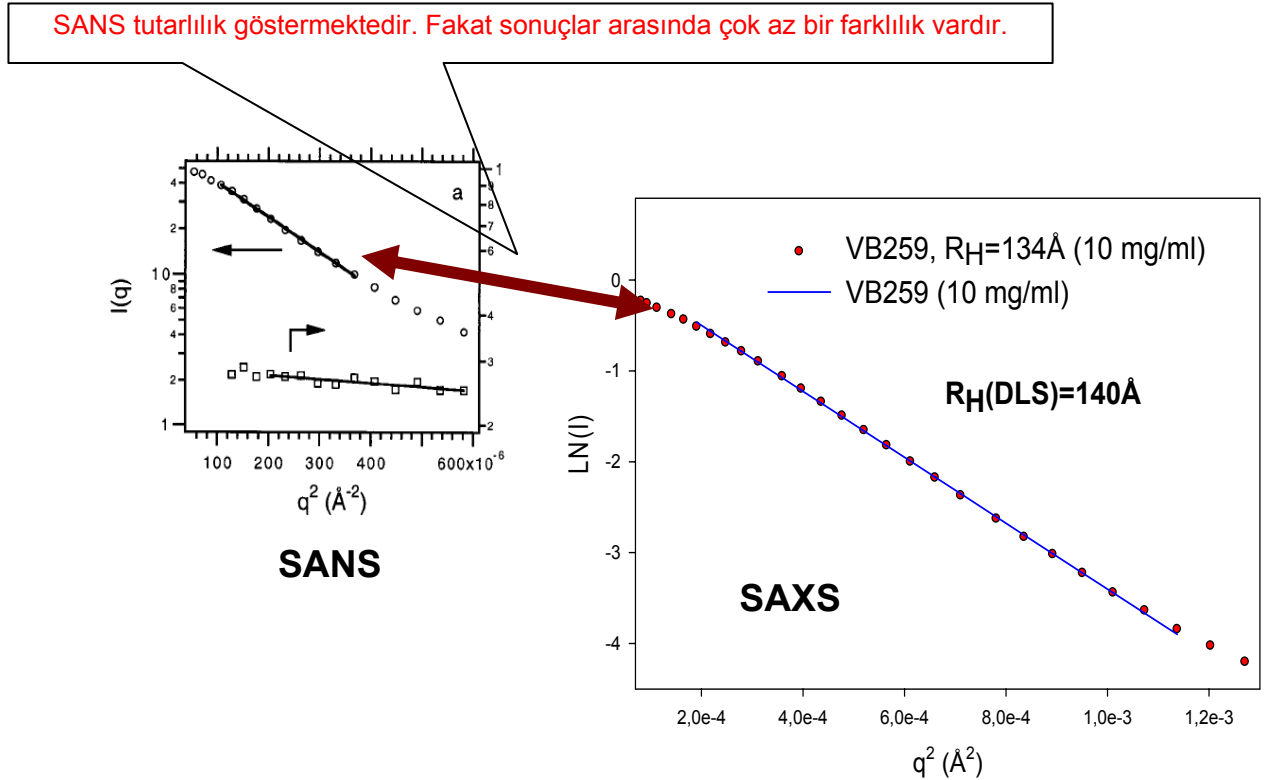
Şekil 7.6 R_H 'ın, n/m oranı ile bağlantısı (10 mg/mL, pH=7,5-8,0)

Sonuç olarak, DLS ve SAXS analizlerinden elde edilen deneysel sonuçlar karşılaştırıldığında (çizelge 7.2) sonuçların oldukça uyumlu olduğu görülmektedir. Gözlenen çok az farklılıklar, DLS ölçümlerinde kullanılan örneklerin konsantrasyonundaki farklılık ile Lazer ışınının enerji ve akısı gereği, X-ışınları kadar yapı ile daha fazla etkileşim göstermemesi ile açıklanabilir. SAXS ve DLS analizleri yanında, birbirini bu tür analizlerde destekleyen bir diğer yöntem olan SANS (Küçük Açılı Nötron Saçılması) yöntemi de yaygın olarak kullanılmaktadır.

DEA_n-b-DMA_m'nın misel yapısı için SANS sonuçları (Lee et al., 1999) ile SAXS ve DLS çalışmaları ile elde edilen hidrodinamik yarıçapların birbirini destekleyecek şekilde uyumlu olduğu görülmüştür (şekil 7.7).

Çizelge 7.2 Elde edilen misel yapıların SAXS ve DLS ölçüm sonuçları

Polimer Kodu	İsim	n/m	N _{agg} (SAXS)	R _H (Å) (SAXS-Guinier)	R _H (Å) (DLS) (5mg/mL)
VB370 (10 mg/mL)	DEA _{0,42} – DMA _{0,58}	0,72	252	164,0	164
VB65 (10 mg/mL)	DEA _{0,33} – DMA _{0,67}	0,49	120	160,1	180
VB65 (20 mg/mL)			170	182,7	
VB88 (10 mg/mL)			102	89,6	105
VB259 (10 mg/mL)	DEA _{0,30} – DMA _{0,70}	0,43	127	127,1	140
VB368 (10 mg/mL)	DEA _{0,20} – DMA _{0,80}	0,25	46	108,1	130



Şekil 7.7 DEA_n-b-DMA_m'nın misel yapısı için SAXS, DLS ve SANS sonuçları arasındaki uyumluluk

SAXS desenlerini kuramsal olarak elde etmek için kullandığımız en uygun yapı modelleri, polidispers ve çekirdek-kabuk yapılı küre modelleri olmuştur. Bu modellemeler sonucunda örneklerimizin içerdiği nano oluşumların jirasyon yarıçapları (dolayısı ile hidrodinamik yarıçapları), polidispersiteleri, çekirdek-kabuk modelinde, çekirdek yarıçapı ve kabuk kalınlığı, tüm modellerde toplam oluşum sayısı gibi yapısal parametreler belirlenmiştir.

VB88 diğer örneklerle göre daha ilginçtir. Çünkü dar dağılımlı küresel miseller bu örnekte çekirdek-kabuk yapıdadırlar. Çekirdek yarıçapı ($56 \pm 2 \text{ \AA}$), kabuk kalınlığı ($29 \pm 1 \text{ \AA}$)'dan büyük olması tartışılabilir bir durumdur. Öyleki çekirdeği oluşturan DEA moleküler yapısı ile kabuğu oluşturan DMA'nın moleküler yapısı büyüklük olarak hemen hemen 1-2 Å'luk farka sahiptir. Oysa çekirdek yarıçapı, kabuk kalınlığının yaklaşık iki katı kadardır. Bunun nedeni çekirdek içi oluşan sıkı paketlenmenin kabuğa doğru kayması ve çekirdek içinde etkin hale gelmesi düşünülen çapraz bağlanmanın DMA'nın bir bölümünü de etki altına alması ile (yüksek oluşum sayısı ile) açıklanabilir (şekil 7.3). Bu durumun diğer örneklerinde yüksek konsantrasyonları çalışılırsa daha açık bir şekilde araştırılabileceği düşünülmektedir.

Ayrıca yapısal olarak belirlenen bir diğer sonuç ise çekirdek-kabuk yapıdaki elektron yoğunluk bilgileridir. VB88 için sırası ile 10 mg/mL ve 20 mg/mL konsantrasyonlarında belirlenen çekirdek ve kabuk elektron yoğunlukları, (yine sırası ile) $9,79 \times 10^{-6}$, $10,01 \times 10^{-6}$ ve $9,92 \times 10^{-6}$, $9,97 \times 10^{-6} \text{ \AA}^2$ olarak belirlenmiştir. Konsantrasyon arttıkça çekirdek elektron yoğunluğu ile kabuk elektron yoğunluğu değerleri birbirine yaklaşmaktadır. Bunun nedeni miseller arası etkileşmelerin ortaya çıkması olabilir. Fakat bu değer tek başına anlam ifade etmez. Çünkü hem çekirdek, hem kabuk kalınlığındaki değişimler ile elektron yoğunluğu da doğrudan etkilenecektir. Farklı konsantrasyonlarda,

- Diblok kopolimerin misel yapılarının R_H ve N_{agg} değerleri aynı n/m oranının etkisinde yaklaşık olarak birbirleri ile aynı büyüklüklere sahiptirler. Fakat n/m oranının artışıyla R_H ve N_{agg} değerlerinde (VB88 ve VB65 özel durumu dışında) bir artış gözlenmektedir.

- Diblok kopolimerin misel yapılarındaki polidispersite yüzdeleri (aynı n/m oranının etkisinde) konsantrasyon arttıkça azalmaktadır.
- Diblok kopolimerin sulu ortamda oluşturdukları misel yapıların $V_{\text{kabuk}}/V_{\text{çekirdek}}$ oranları da R_H ve N_{agg} değerlerini etkilemektedir. $V_{\text{kabuk}}/V_{\text{çekirdek}}$ oranındaki artış ile R_H ve N_{agg} değerlerinde bir azalma kaydedilmiştir.
- Benzer etkilenme, konsantrasyon ile polidispersite yüzdeleri arasında da gözlenmiştir. Sabit $V_{\text{kabuk}}/V_{\text{çekirdek}}$ oranında, konsantrasyon arttıkça polidispersite yüzdeleri azalmaktadır.

Yukarıda bahsedilen sonuçlardan anlaşılacağı üzere, R_H ve N_{agg} değerlerinin kontrol altında tutulması, n/m oranının ayarlanması ile mümkündür. Örneklerde, kabuk hacmini azaltarak (yani çekirdek kısmındaki çapraz bağlanmayı artırarak) R_H ve N_{agg} değerlerini artırarak daha büyük ve daha çok sayıda misel yapı elde edebiliriz.

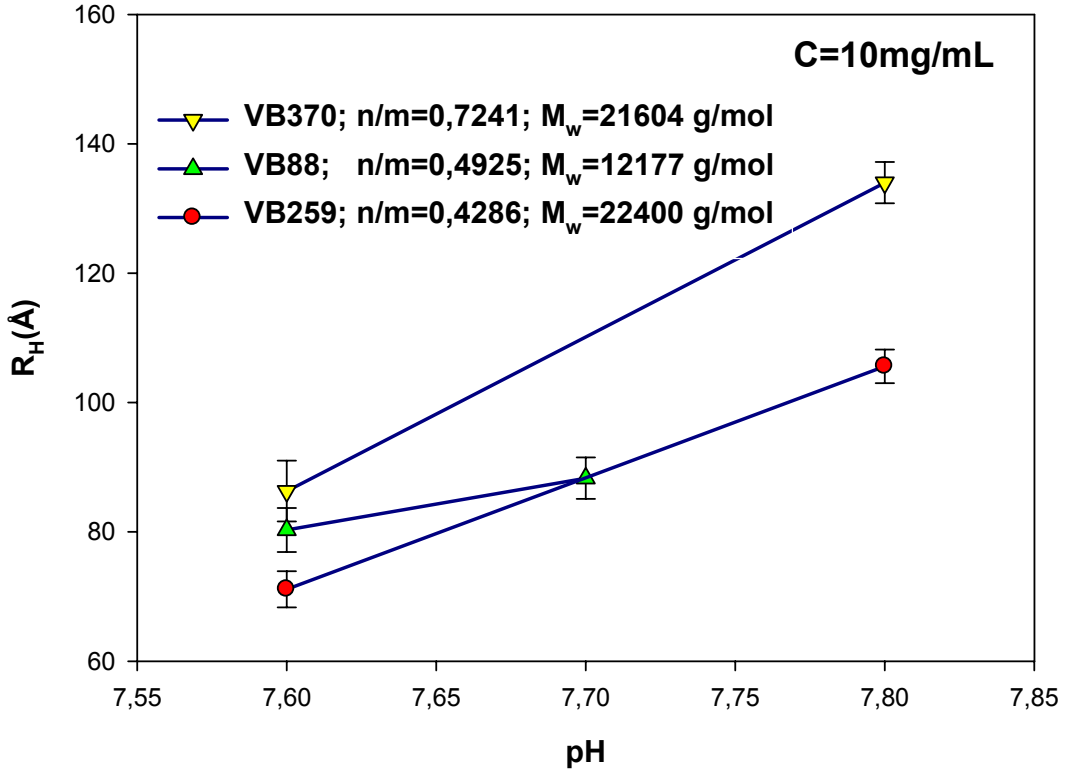
Eylül 2008 sonu Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fizik Mühendisliği Bölümü X-Işınları Laboratuvarı'nda kurulumu gerçekleştirecek olan SWAXS deney sistemi ile daha önceden tasarlanan, ancak Tayvan'da gerçekleştirilemeyen ölçümler de tamamlanacaktır. Bu ölçümler de özellikle VB88 için n/m=1/2, 20 mg/mL, $M_w=12177$ g/mol ve $T=23^{\circ}\text{C}$ koşullarında pH değerlerini (3-11 aralığında) değiştirerek yapısal değişimleri gözleme yerinde olacaktır. Yapılan deneysel çalışmalarda pH=3 içinde sulu çözeltilerdeki polimer davranışı incelenmiş olmasına karşın unimer yapının her hangi bir nano oluşum göstermediği belirlenmiştir. Amacımızda misel yapıların incelenmesi öncelikli olduğu için pH aralığı 7,5-8,0 aralığında değiştirilmiştir. Yine de tek bir örnek alınarak o örneğe ait pH değerleri farklı sulu çözeltiler için daha sistematik bir inceleme yapılmamıştır. Yine deney sistemimiz kurulduğunda bu çalışmaya da öncelik tanınacaktır.

Genel tartışma olarak pH değerinin yapı üzerine etkilerinin incelenmesi öncelikli önem taşımaktadır. Bu tür örneklerde pH değeri yük derecesini kontrol eder, elektrostatik itmeden dolayı misel yapıda büyüme gözlenebilir. Nötral kopolimerlerde kritik misel konsantrasyonu oldukça önemlidir. Belirli bir pH değerinde misel yapının çekirdek bölümü sıvı ortamda çözünerek misel yapıdan uzaklaştırılabilir. Bu durumda geri kalan içi boş misel yapı nano kapsül halinde,

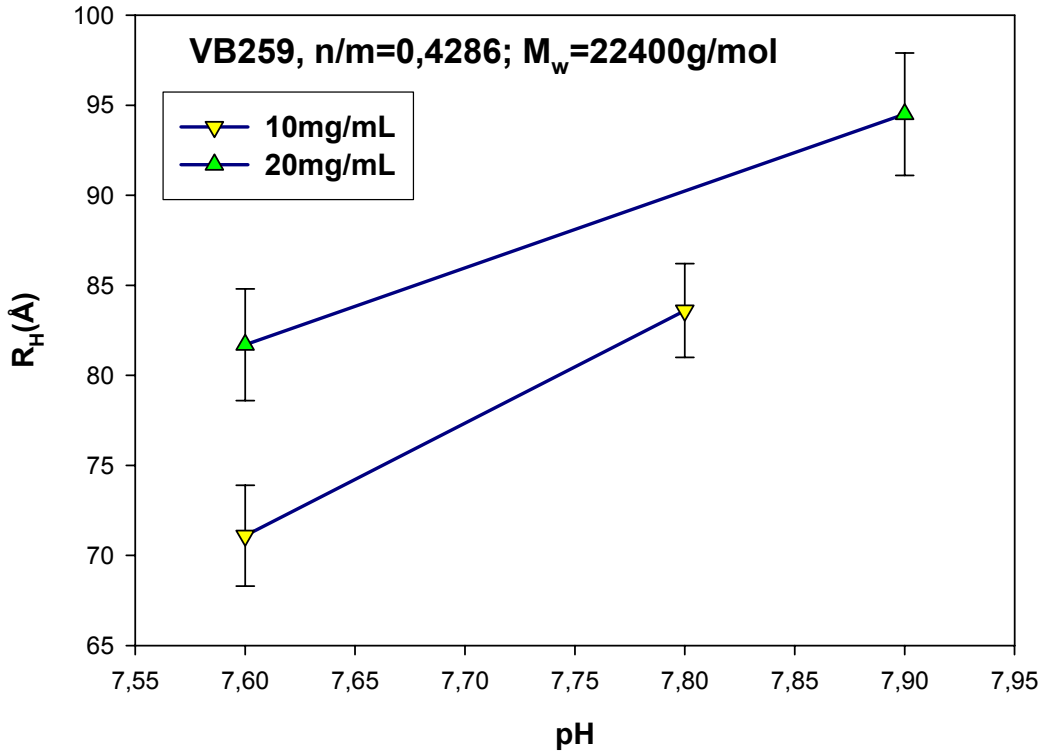
özellikle ilaç taşıyıcı sistemlerde kullanılabilir. Bu nedenle pH'a bağlı yapısal davranışların incelenmesi dikkat çekici çalışmalar olarak izlenir (Lee et al., 2002).

pH değerine bağlı yapısal değişimler genelde misel yapıdaki yük ve iyonik gerilmelerden kaynaklanır. Misel yapının kabuk kalınlığı kesirsel yüke ve iyonik gerilmelere bağlıdır. Bu tür etkiler şekil 7.1 de gösterilmeye çalışıldığı gibi hidrofilik itme ve hidrofobik çekme ile kendini gösterir (Riess, 2003).

Bu tez kapsamında çalışılan örneklerde çözeltinin pH değerinin değişimi polimer blokların proton alıp vermelerini, dolayısı ile asidik bazik durumlardaki çözünürlük değişimi sağlayacaktır. Bu durumda farklı pH değerlerine sahip sulu çözeltilerde ters misel oluşumu da sağlanabilir. Ayrıca proton alarak suya olan ilgisi artan korona kısmı bu ilgiden ve kollar arası hidrofilik itmeden dolayı, oluşan miseller için hidrodinamik yarıçapın artmasına neden olurlar. Kısaca aşağıdaki grafiklerden de görüldüğü üzere pH değerinin artması hidrodinamik yarıçapta artışa neden olmaktadır.



Şekil 7.8 Aynı konsantrasyondaki farklı polimer çözeltilerinin pH değerlerine karşılık hidrodinamik yarıçaplar



Şekil 7.9 Farklı iki konsantrasyondaki VB259 çözeltilisinin pH değerlerine karşılık gelen hidrodinamik yarıçaplar

Ayrıca n/m oranı büyük olan VB370 için pH'ye bağlı hidrodinamik yarıçap değerlerindeki artış diğer örneklere nazaran biraz daha fazladır (şekil 7.8). Bunun nedeni ise çekirdek kısmındaki polimer blokların (DEA'nın) fazla olması ve bu yoğunluktan dolayı çekirdeğin büyüyerek misel yapıyı da beraberinde büyütmesidir.

Konsantrasyon değerlerindeki değişimi, pH değerlerindeki değişimi de içine alacak şekilde inceleyecek olursak hidrodinamik yarıçap üzerine bu değişimlerin etkisi şekil 7.9 ile açıkcası gözlemlenebilir. Şekilde, aynı n/m ve M_w değerlerine sahip VB259 için, C=10 mg/mL ve C=20 mg/mL olan iki tür örnek hazırlanarak bunların farklı pH değerlerinde oluşturdukları misel yapıların hidrodinamik yarıçapları kaydedilmiştir. Düşük konsantrasyonda artan pH ile birlikte hidrodinamik yarıçaptaki artış büyük konsantrasyona göre daha fazladır. Bunun nedeni çözeltinin doyuma ulaşmaması neticesinde düşük konsantrasyonlar için büyümenin daha kolay olmasıdır. Konsantrasyon arttığında doyuma yaklaşma olduğundan misel yapılardaki büyüme yavaşlayacak ve misel oluşum sayısı sabit kalmaya eğilimli olacaktır.

8. KAYNAKLAR DİZİNİ

- Als-Nielsen, J. and McMorrow, D., 2000, Elements of Modern X-ray Physics, John Willey&Sons, New York
- Baines, F.L., Dionisio, S., Billingham, N.C. and Armes, S.P., 1996, Macromolecules, 29, 3096-3102
- Banez, M.V., Robinson, K.L., Bütün, V. and Armes S.P., 2001, Polymer., 42, 29
- Basan S, Polimer Kimyası, Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları, 2001
- Baysal B, Polimerizasyon Reaksiyonları, Polimer Kimyası, Çağlayan Basımevi, 1981
- Bogoeva-Gaceva, G. and Andonova, A., 1993, Polymer, 34(18), 3934
- Benoit, H., Doty, P., 1953, J. Phys. Chem., 57, 958
- Bonse, U. and Hart, M., 1968, Appl. Phys. Lett., 7, 238
- Bütün, V., Armes, S.P. ve Billingham, N.C., 1997a, Chemical Communications, 671
- Bütün, V., Billingham, N.C., Armes, S.P., 1998, J. Am. Chem. Soc., 120, 11818-9
- Bütün, V., Billingham, N.C., Armes, S.P., 1998b, J. Am. Chem. Soc., 120, 12135-6
- Bütün, V., Loew, A.B., Billingham, N.C., Armes, S.P., 1999, J. Am. Chem. Soc., 121, 4288-9
- Bütün, V., Vamvakaki, M. ve Billingham, N.C., 2000, Polymer, 41, 3173-82
- Bütün, V., Armes, S.P. ve Billingham, N.C., 2001a, Polymer, 42, 5993
- Bütün, V., Armes, S.P., Billingham, N.C., Tuzar, Z., Rankin, A., Eastoe, J. and Heenan, R.K., 2001b, Macromolecules, 34, 1503
- Castelletto, V. and Hamley, I.W., 2002, Current Opinion in Colloid & Interface Science 7, 167-172
- Celso, F.L., Triolo, A., Bronstein, L., Zwanziger, J., Strunz, P., Lin, J.S., Crapanzano, L. and Triolo, R., 2002, Applied Physics A, 74, S540-S542
- Debye, P., 1915, Ann. Phys., 46, 809
- Debye, P. , 1947, J. Phys. Colloid. Chem., 51, 18-32
- Debye, P. and Bueche, A. M., 1949, J. Appl. Phys., 20, 518

- Elleau, P., Present limits and Future Storage Ring Synchrotron Sources, <http://www.sri2003.lbl.gov/pdf/ELLEAU~1.PDF>
- Flory, P. J., 1953, *Journal of Chemical Physics*, 21, 162-3
- Föster, S., Antonietti, M., 1998, *Adv. Mater.*, 10, 195
- Glatter O., Kratky O., 1982, *Small Angle X-Ray Scattering*, Academic Press, London
- Guinier, A., 1939, *Ann. Phys.*, 12, 161
- Guinier, A and Fournet, G., 1955, *Small Angle Scattering of X-Rays*, Wiley, New York
- Hamley, Ian W., *The Physics of Blok Copolymers*, Oxford University Press, New York, 1998
- Hamley, Ian W., and Castelletto, V., 2004, *Progress in Polymer Science*, 29, 909–948
- Hansen and McDonald, 1976, *Theory of Simple Liquids*, Academic Press
- Harnau, L., and Hansen, J.-P., 2002, *J. Chemical Physics*, 116, 20, 9051
- Hayter, J. B. and Penfold, J., 1981, *J. Mol. Phys.*, 42, 109
- Higgins, J.L. ve Benoit, H.C., 1994, *Polymers and Neutron Scattering*, Oxford University Press, Oxford, U.K.
- Jeng, U., Sun, Y., Lee, H., Hsu, C., and Liang, K.S., 2004, *Macromolecules*, 37, 4517-4622
- Kholodenko, A. L., 1993, *Macromolecules*, 26, 4179
- Kirste, R. G. and Oberthür, R. C., In *Small Angle X-ray Scattering*, edited by Glatter, O. and Kratky, O., 1982, academic press, 387
- Klok, H.-A., Langenwalter, J. F., Lecommandoux, S., 2000, *Macromolecules*, 33, 7819
- Kratky, O. and Porod, G., 1949 , *J. Colloid Interface Sci.*, 68, 1106
- Laclare, J.L., 1985, *Proc. CERN Accelerator School, Advanced Accelerator Physics*, Oxford, 1985, edited by S. Turner (CERN, Geneva, 1987), CERN Report No. CERN 87-03, p. 264.
- Lai, Y.H., Sun, Y.S., Jeng, U., Huang, Y.-S., Song, Y.F., Dronyak, R., Tsang, K.L. and Liang, K.S., 2005, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B*, 238, 205–213
- Lee, A.S., Gast, A.P., Butun, V. and Armes, S.P., 1999, *Macromolecules*, 32, 4302-4310

- Lee, A.S., Gast, A.P., Butun, V., Vamvakaki, M., Armes, S.P., Pople, J.A., Gast, A.P., 2002, *Macromolecules*, 35, 8540-8551
- Li Li, M., 2005, *Structural Analysis of Cylindrical Particles by Small Angle X-ray Scattering*, Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. Nat.) in Fach Chemie der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Universität, Bayreuth
- Liu, S.Y., Ma, Y.H. and Armes, S.P., 2002a, *Langmuir*, 18(21), 7780-4
- Liu, S.Y., Weaver, J.V.M., Save, M. and Armes, S.P., 2002b, *Langmuir*, 18(22), 8350-7
- Moonen, J. and Vrij, A., 1988, *Colloid Polym. Sci.*, 266, 1068
- Peterlin, A., *J. Polymer Science* 1960, 47, 403
- Porod, G., 1951, *Kolloid-Z.*, 124, 83
- Pötschke, D. and Ballauff, M., 2002, *Structure and Dynamics of Polymer and Colloidal System*
- Rawiso, M., Duplessix, R. and Picot, C., 1987, *Macromolecules*, 20, 630
- Riess, G., 2003, *Progress in Polymer Science*, 28, 1107–1170
- Rodri'guez-Herna'ndez, J. Che'cot, Y. Gnanou, F. and Lecommandoux, S., 2005, *Progress in Polymer Science*, 30, 691–724
- Roe, R. J., 2000, *Methods of X-Ray and Neutron Scattering in Polymer Science*, Oxford University Press, Oxford
- Schmidt, P. W., 1965, *Acta Cryst.*, 19, 938
- Sheu, E., 1992, *Physical Review A*, V45, N4, 2428-2438
- SigmaPlot, 2004, Copyright © 2004 Systat Software, Inc., Version 9.01
- Svergun, D. I., 1987, *Structure Analysis by Small-angle X-ray and Neutron Scattering*, Plenum Pres, New York
- Sun, Y., Jeng, U., Huang, Y., Liang, K.S., Lin, T. and Tsao, C., 2006, *Physica B*, 385-386, 650-652
- TableCurve, Copyright 1989-1993, AISN Software, Version 1.10
- Wignall, G.D., 1999, *J. Physics: Condens. Matter*, 11, R157-R177
- Zernicke, F. and Prins, J. A., *Physik* 1927, 41, 184
- Zulauf, M., Weckström, K., Hayter, J.B., Degiorgio, V. and Corti, M., 1985, *The Journal of Physical Chemistry*, 89, 3411-3417

EKLER

EK1: Yusuf Ozcan, U-Ser Jeng, Vural Butun, Ying-Huang Lai, Chiu-Hun Su, Keng S. Liang, Semra Ide “Core-Shell Micellar Structures of Novel Tertiary Amine Methacrylate-Based Block Copolymers Studied by Small angle X-ray Scattering and Dynamics Light Scattering” 4-7 NovemberThe 2007, 8th Conference of Asian Crystallographic Association, Taipe, TAIWAN. (Sözlü Sunum)

EK2: Semra Ide, U-Ser Jeng, Yusuf Ozcan, Vural Butun, Ying-Huang Lai, Chiu-Hun Su, Pınar Batat, Keng S. Liang “Structural Characterization and Developing a Suitable SAXS Model of Diblock (DEAEMA_n-DMAEMA_m) Polymers” 23-31 August 2008 XXI Congress and General Assembly of The International Union of Crystallography, Osaka, JAPAN. (Poster Sunumu)

EK3: X-Işını Kırınımı ve Saçılması Olaylarının Karşılaştırılması

EK1: Core-Shell Micellar Structures of Novel Tertiary Amine Methacrylate-Based Block Copolymers Studied by Small Angle X-ray Scattering and Dynamics Light Scattering

(The 8th Conference of Asian Crystallographic Association, 2007, Taipei, TAIWAN)

Core-Shell Micellar Structures of Novel Tertiary Amine Methacrylate-Based Block Copolymers Studied by Small angle X-ray Scattering and Dynamics Light Scattering

Yusuf Ozcan,^{a,b} U-Ser Jeng,^{a,*} Vural Butun,^c Ying-Huang Lai,^a Chiu-Hun Su,^a Keng S. Liang,^a Semra Ide^b

^a National Synchrotron Radiation Research Center, Hsinch 30049 Taiwan. ^bDepartment of Physics Engineering, Hacettepe University, 06800, Beytepe, Ankara, TURKEY. ^cFaculty of Arts and Science, Department of Chemistry, Eskisehir Osmangazi University, Campus of Meselik, 26480, Eskisehir, TURKEY.

We have studied the solution structure of couple novel amphiphilic block polymers, with the same hydrophobic end of 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate (DMA) block-copolymerized with, respectively, two polyelectrolyte ends of tertiary amine methacrylate copolymers of 2-(diethylamino)ethyl methacrylate (DEA) and 2-(N-morpholino)ethyl methacrylate (MEMA). The micellization of the polyelectrolyte block copolymer is controlled by the sample concentration, temperature, and pH value. In contrast to the traditional micelles formed by small surfactant molecules, whose inverted micelle structure is achieved by selected solvents, the novel polyelectrolyte block copolymer of $DEA_n-(DMA-MEMA)_m$ can invert the micelle structure in aqueous solution simply by changing pH value from 6.7 to 8. The micelle structures, including the size, shape, aggregation number, and polydispersity, are characterized using small angle X-ray scattering and dynamic light scattering. The result indicates that a more stable micelle structure of DEA_n-DMA_m can be achieved with $n:m \sim \sim 1:2$ at 23 °C and pH= 7.7. At which condition, the narrowly disperse spherical micelles have a core-shell structure with a core radius of $54 \pm 5 \text{ \AA}$, a shell thickness of $28 \pm 3 \text{ \AA}$, and an aggregation number of 105 ± 5 . Interestingly, the volume ratio 1:2 of the hydrophobic core (DEA) to the hydrophilic shell (DMA swelled with water) is nearly the same as the ratio of n/m , and the packing parameter p of the micelle structure is ~ 0.2 which satisfies the criterion of $p < 1/3$ for stable spherical micelles of common amphiphilic molecules.

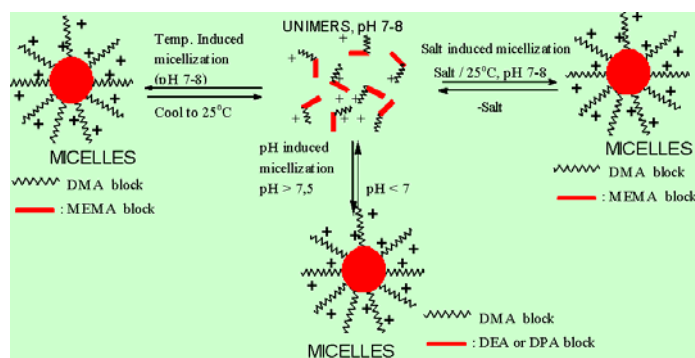


Fig. 1: Micelle formations of polyelectrolyte block copolymers in various solution conditions.

EK2: Structural Characterization and Developing a Suitable SAXS Model of Diblock (DEAEMA_n-DMAEMA_m) Polymers

Structural Characterization and Developing a Suitable SAXS Model of Diblock (DEAEMA_n-DMAEMA_m) Polymers

Semra Ide^{a,*}, U-Ser Jeng^b, Yusuf Ozcan^a, Vural Butun^c, Ying-Huang Lai^b, Chiu-Hun Su^b, Pinar Batat^a, Keng S. Liang^b,

^a Hacettepe University, Faculty of Engineering, Department of Physics Eng. 06800 Beytepe-Ankara, Turkey

^b National Synchrotron Radiation Research Center, Hsinch 30049 Taiwan

^c Faculty of Arts and Science, Department of Chemistry, Eskisehir Osmangazi University, Campus of Meselik, 26480, Eskisehir, Turkey.

*E-Mail: side@hacettepe.edu.tr

Keywords: DEA, DMA, Core-shell, SAXS, DLS, SLS, PM3, Nano structures.

Small Angle X-ray Scattering (SAXS) is a powerful method to investigate nano-aggregations formed by self-assembly of block copolymers in melt, solution or crystal state [1].

In this study, theoretical scattering models such as spherical core-shell and ellipsoidal core shell micelle models were described and discussed after the performed SAXS measurements at NSRRC-Taiwan beside the determination of the morphologies. The studied di-block copolymers [2-(diethylamino)ethyl methacrylate (**DEAEMA_n**) – [2-(dimethylamino) ethyl methacrylate (**DMAEMA_m**)] had been synthesized by Vural Bütün as a part of a serial research on pH dependent-water soluble block copolymers [2-3]. Our previous studies have been showed that micellar aggregations are expected due to hydrophobic and polyelectrolyte ends of polymeric units [4]. Two samples which have 23576 and 12177 g/mol molecular weights were prepared for SAXS measurements. Model-independent approximations with Guinier, Porod and Kratky plots together with the results of static and dynamic light scattering (SLS and DLS) are used to extract morphology characteristics, on which basis, a suitable model shape is chosen to fit the SAXS profiles. Beside of these investigations, a semi-empirical calculation method (PM3 [5]) was also used to examine crosslink effect of free polymeric units. So, electron densities in the layered thicknesses were also predicted before construction of the models. At the end of the study, the details related with mathematical and physical explanation for the models are also described in this presentation.

[1] Hamley, I.W., Castelletto, V., 2004, *Prog.Polym.Sci.* 29, 909-948.

[2] Lee, A.S., Bütün, V., Vamvakaki, M., Armes, S.P., Pople, J.A., Gast, A.P., 2002, *Macromolecules*, 35, 8540-8551.

[3] Bütün, V., Armes, S.P., Billingham, N.C., Tuzar, Z., Rankin, A., Eastoe, J., Heenan, R.K., 2001, *Macromolecules*, 34, 1503-1511.

[4] Yusuf Ozcan, U-Ser Jeng, Vural Butun, Ying-Huang Lai, Chiu-Hun Su, Keng S. Liang, Semra Ide, AsCA'07 (8th Conference of the Asian Crystallographic Association), 2007, Taipei, TAIWAN.

[5] ALCHEMY 2000, A computational Chem. Prog. Tripos, Inc. USA, 1996.

EK3: X-Işını Kırınımı ve Saçılması Olaylarının Karşılaştırılması

Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü X-Işınları Laboratuvarı'nda yapılan deneysel çalışmalar bu tez kapsamına kadar kırınım olayı ile ilgiliydi. Bu nedenle X-ışını kırınımı ile saçılmalarının temel bir karşılaştırmasını yapmak yerinde olacaktır.

X-ışınlarının bir malzemeden kırınıma uğraması ile saçılması oldukça benzerlikler taşır. Kırınım, daha geniş skalada girişim etkisini de içeren özel bir saçılma şeklidir. Buna rağmen önemli fiziksel olaylar olarak kırınım ile saçılma arasındaki temel farklılıklar göz ardı edilemez. Bu farklılıklardan en temel olanları aşağıda sıralanmaktadır.

- Kırınım olayı ile incelenecek bir malzemenin periyodik olarak sıralanmış atomlardan yada moleküllerden oluşması gerekir. Saçılma olayında ise böylesi düzenli yapılara ihtiyaç duyulmaz. Genel olarak dalgalar veya fotonlar uzaysal olarak farklı konumlarda bulunan oluşumlardan saçılabilirler. Tabiki bu oluşumlar atomlar ve moleküllerden meydana gelir. Saçılma olayında saçılan ışının görüntüsü kaydedilecek olursa, sürekli bir desen elde edilir.
- Kırınım olayında ise yapıda bir düzen içerisinde sıralanmış atomlar bulunduğundan, saçılma olayı ile birlikte girişim etkisi ile özel doğrultularda yapıcı ve yıkıcı girişimler meydana gelecek ve kırınım deseni farklı şiddetlerden kaynaklanan kesikli ve bir birinden kolayca ayırt edilebilen belirgin desenler verecektir.
- Bir kristalden elde edilen kırınım deseninde düzlemler arası mesafelerin önemli olduğu belirli doğrultularda gerçekleşen özel yansımaların (Bragg yansımalarının) oluşturduğu şiddet değerleri etkindir. Saçılma olayında ise yapıdaki bir oluşumun içinde bulunan ve belirli uzaklıklarda olmayan saçıcıların da etkisi söz konusudur.

- Saçılma ve kırınım olaylarının her ikisinde de ışın maddenin atomları (özellikle elektronları) ile etkileşerek yönünü değiştirir. Koherent saçılma ve kırınım olayında saçılan dalganın dalga boyu (enerjisi) değişmez.
- Saçılan X-ışınının şiddeti, kırınıma uğrayan X-ışını şiddetine nazaran gelen ışına göre çok daha zayıftır. Bu nedenle saçılma olaylarında küçük açının ve incelenecek örnek üzerine gönderilen X-ışını akısının önemi büyüktür.
- Kırınım olayında sadece Bragg koşulunu sağlayan yansımalar dikkate alınır. Saçılma olayında ise sıvı ortamda bile gözlenen oluşumlar kristal benzeri bir yapı oluşturduklarında Bragg kırınım koşulu sağlanabilir ve hem saçılma hem de kırınım deseni kaydedilerek yapı hakkında ayrıntılı bilgiye ulaşılabilir.

Bu karşılaştırmalar sadece bu başlıklarla sınırlı olmayıp daha genel bakışla geliştirilebilir.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Yusuf ÖZCAN

Doğum Yeri : Wesel-ALMANYA

Doğum Yılı : 11,06,1973

Medeni Hali : Bekar

Eğitim ve Akademik Durumu:

1992-1996:

Atatürk Ü. Fen-Edebiyat Fk., Fizik Bölümü, Lisans

1999-2002:

Hacettepe Ü. Fen Bilimleri Ens., Fizik Müh. Bölümü, Bilim Uzmanlığı

2002-:

Hacettepe Ü. Fen Bilimleri Ens., Fizik Müh. Bölümü, Doktora

İş Tecrübesi:

1997-1999:

Pamukkale Üniv. Fen Edebiyat Fak.

Araştırma Görevlisi

1999-....:

Hacettepe Üniv. Fizik Müh.

Araştırma Görevlisi

Katıldığım Ulusal Ve Uluslar Arası Toplantılar:

1. First Hellenic-Turkish International Physics Conference, 2001, Bodrum/TURKEY-Kos/GREECE.
2. SESAME User Meeting, 2003, Isfahan Univ. Of Technology, Isfahan, IRAN.
3. 1th. National Crystallography Meeting, 2004, 19 Mayıs Univ., Samsun, TURKEY.
4. 22th National Physics Conference, 2004, Bodrum –TURKEY.
5. SESAME User Meeting, 2004, Antalya-TURKEY.
6. XX Congress of the International Union of Crystallography Conference, 2005, Florence, ITALY.
7. 23rd European Crystallographic Meeting, 2006, Leuven, BELGIUM.
8. Taiwan – US Soft Materials Symposium, 2007, Taipe, TAIWAN.
9. The 8th Conference of Asian Crystallographic Association, 2007, Taipe, TAIWAN.

Sözlü ve Poster Bildiriler

1. **Yusuf Özcan**, Semra İde, Mehmet Karakuş and Hamza Yılmaz “Crystal and Molecular Structure of Bis[O-propyl]-(*p*-methoxyphenyl) dithiophosphonato] Nickel(II)” 10-15 Sept. (2001). First Hellenic-Turkish International Physics Conference, Bodrum-Turkey and Kos-Greece.
2. **Yusuf Özcan** and Semra İde “Conformational Study of Some Adamantane Compounds” 10-15 Sept. (2001). First Hellenic-Turkish International Physics Conference, Bodrum-Turkey and Kos-Greece
3. Ömer Çelik, **Yusuf Özcan**, E. Gazi Sağlam, Hamza Yılmaz and Semra İde “Crystal and Molecular Structure of Organometalic nicel(II) complexes with dithiophosphinato” 22-24 May (2004). First National Crystallography Meeting, 19 Mayıs Univ., Samsun, TURKEY

4. Ömer Çelik, **Yusuf Özcan**, Semra İde, E. Gazi Sağlam, M. Karakuş, Hamza Yılmaz “Crystallographic Studies on Dithiophosphonato Complexes of Different Coordinated Ni(II): Experimental Difficulties and SR Advantages on Small Molecule Crystallography” SESAME User Meeting, 2004, Antalya, TURKEY
5. **Yusuf Özcan**, İffet Şakıyan, Semra İde “Crystal Structure of a histidine Schiff Base” 23-31 August 2005, XX Congress of the International Union of Crystallography, Florence, ITALY
6. **Y. Özcan**, H. Malkaş, T. Ayerden, S. Bayarı, S. İde “Investigation of different substituents’s effects to the crystal and molecular structures in some anesthetic compounds” 6-11 August 2006, 23rd European Crystallographic Meeting, Leuven, BELGIUM
7. **Yusuf Ozcan**, U-Ser Jeng, Vural Butun, Ying-Huang Lai, Chiu-Hun Su, Keng S. Liang, Semra İde “Core-Shell Micellar Structures of Novel Tertiary Amine Methacrylate-Based Block Copolymers Studied by Small angle X-ray Scattering and Dynamics Light Scattering” 4-7 NovemberThe 2007, 8th Conference of Asian Crystallographic Association, Taipei, TAIWAN
8. Semra İde, U-Ser Jeng, **Yusuf Ozcan**, Vural Butun, Ying-Huang Lai, Chiu-Hun Su, Pınar Batat, Keng S. Liang “Structural Characterization and Developing a Suitable SAXS Model of Diblock (DEAEMA_n-DMAEMA_m) Polymers” 23-31 August 2008 XXI Congress and General Assembly of The International Union of Crystallography, Osaka, JAPAN

Yayınlar

1. **Yusuf Özcan**, Semra İde, Mehmet Karakuş, Hamza Yılmaz “Crystal and Molecular Structures or trans-Nickel(II)-bis[(O-propyl)-(p-methoxyphenyl)dithiophosphonate]”, ANALYTICAL SCIENCES November 2002, vol.18(11), 1285-1286.

2. **Yusuf Özcan**, Semra İde, Mehmet Karakuş, Hamza Yılmaz “trans-Bis[O-2,4-di-tert-butylphenyl(4-methoxyphenyl)dithiophosphonato- K^2S,S']nickel(II)”, ACTA CRYSTALLOGRAPHICA (2002) C58, m388-m389.
3. İsmail Çelik, Ahmet Tutar, Mehmet Akkurt, **Yusuf Özcan** and Osman Çakmak “5,7,7,8,10-Pentabromo-7,8-dihydrobenzocyclooctene”, ACTA CRYSTALLOGRAPHICA (2002) E58, o314-o316.
4. N. Rrdemoglu, B. Sener, **Y. Ozcan**, S. İde “Structural and spectroscopic characteristics of two new dibenzylbutane type lignans from *Taxus baccata* L.”, JOURNAL OF MOLECULAR STRUCTURE 655 (2003) 459-466.
5. **Yusuf Özcan**, Semra İde, İffet Şakiyan, Elif Logoglu “Structure and Characterization of N-(2-Hydroxy-1-naphthylidene)threonine”, JOURNAL OF MOLECULAR STRUCTURE 658 (2003) 207-213.
6. **Yusuf Özcan**, Şemsettin Osmanoğlu, and Semra İde, “Crystal Structure of 2,2-Dimethyl Succinic Acid”, ANALYTICAL SCIENCES August 2003, vol. 19(8), 1221-1222.
7. Mehmet Karakus, Hamza Yilmaz, **Yusuf Ozcan** and Semra İde “Bis{ μ -[O-cyclopentyl(4-methoxyphenyl)dithiophosphonato]1 $K:S$ 2 K S ·-[O-cyclopentyl(4-methoxyphenyl)dithiophosphonato]-1 K^2S,S }dicadmium(II)”, APPLIED ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, 2004, 18, 141-142.
8. Nefise Dilek, Bilal Güneş, Semra İde, **Yusuf Özcan** and Habibe Tezcan “Structure of 2-Phenyl-2H-phthalazine-1-one”, ANALYTICAL SCIENCES November 2004, vol. 20, x157-x158.
9. **Y. Özcan**, I. Şakiyan, S. İde “Crystal Structure of a histidine Schiff Base” ACTA CRYST., 2005, A61, C289.
10. İffet Şakiyan, **Yusuf Özcan**, Semra İde “Synthesis and Crystal Structural Analysis of a [n-(2-Hydroxy-1-Naphthylidene)Histidine Schiff Base” C.B.U. JOURNAL of SCIENCE, 2.2 (2006), 99-105.