

**DOĞAL VE YAPAY MEZOKRİSTALLER ÜZERİNE BİR ÇALIŞMA:  
SENTEZ, YAPISAL KARAKTERİZASYON VE FİZİKSEL ÖZELLİK  
ARAŞTIRMALARI**

**A STUDY ON THE NATURAL AND ARTIFICIAL  
MESOCRYSTALS: SYNTHESIS, STRUCTURAL  
CHARACTERIZATIONS AND RESEARCHES ON PHYSICAL  
PROPERTIES**

**MUSTAFA ZAFER BELİRGEN**

**PROF. DR. SEMRA İDE**

**Tez Danışmanı**

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Nanoteknoloji ve Nanotıp Anabilim Dalı için Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2014

**MUSTAFA ZAFER BELİRGEN'** in hazırladığı **“DOĞAL VE YAPAY MEZOKRİSTALLER ÜZERİNE BİR ÇALIŞMA: SENTEZ, YAPISAL KARAKTERİZASYON VE FİZİKSEL ÖZELLİK ARAŞTIRMALARI”** adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **“Nanoteknoloji ve Nanotıp Anabilim Dalı”** 'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Sevgi BAYARI

Başkan .....

Prof. Dr. Semra İDE

Danışman .....

Prof. Dr. Nilüfer AKSÖZ

Üye .....

Doç. Dr. Abdullah CEYLAN

Üye .....

Doç. Dr. Şükrü ÇAVDAR

Üye .....

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Fatma Sevin DÜZ  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversitede veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

29.12.2014

MUSTAFA ZAFER BELİRGİN

## ÖZET

### DOĞAL VE YAPAY MEZOKRİSTALLER ÜZERİNE BİR ÇALIŞMA: SENTEZ, YAPISAL KARAKTERİZASYON VE FİZİKSEL ÖZELLİK ARAŞTIRMALARI

**Mustafa Zafer BELİRGEN**

**Yüksek Lisans, Nanoteknoloji ve Nanotıp Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Semra İDE**

**Aralık 2014, 105 sayfa**

Birçok katı maddenin özelliği kristal yapısına, kristal şekline ve kalitesine bağlı olduğundan kristalleştirme ve kristal büyütme işlemleri hem bilimsel hem de teknolojik açıdan önemlidir. Atomik yapıdan başlayarak makroskopik boyuta doğru kendiliğinden atomik ve moleküler bağlar oluşarak gerçekleşen kristalleştirme evreleri, dış fiziksel parametrelerden de oldukça etkilenmektedir.

Bilimsel ve teknolojik çalışmalarda yeni ve güncel bir malzeme sınıfı olarak tanımlanan mezokristal yapılar pek çok eğri yüzey üzerine, paralel ve dik yönelimli farklı kristal ve amorf yapı katmanları içerirler. Kristal ve amorfardan farklı özellikler taşıyan bu yapılar ve katmanlar malzemelere üstün yetenekler de kazandırır.

Bu tez kapsamında yapılan çalışmalarda, doğada bulunan ve yeni sentezlenen yapay mezokristaller üzerine yoğunlaşmıştır. Doğal mezokristallerden denizkestanesi ile kayalar üzerine mezokristal yapı oluşumu şeklinde büyüyen Azurit ve Malahit kristalleri incelenmiştir. Yapay olarak sentezlenmeye çalışılan



örnekler, denizkestanesi dikenini ve gövdesi üzerine polimer kompozit katman (biyolojik yapı + membran katman) oluşturabilme amacı ile hazırlanan örnek ve denizkestanesi kabuğu üzerine hazırlanan hidroksiapatit oluşumudur. Ayrıca tezin bir diğer önemli bölümünde, gümüş, zirkonyum, kobalt ve titanyum nanotozlar üzerine antibakteriyel etkisi bilinen organik 2,2'-[(1E,2E)-hidrazine-1,2-diylidenedi(1E)eth-1-yl-1-ylidene] diphenol kristalinin mezokristal formda büyüyüp büyümediği incelenmiştir. Manyetik özellikleri bilinen bu kristal yapının, diyamanyetik özelliği olan gümüş nanotozları ile mezokristal yapı oluşturabildiği belirlenmiştir. Bu aşamada doğal mezokristal yapıların mükemmelliği ve model alınması gerektiğinden yola çıkılarak en iyi doğal mezokristal yapılar olan denizkestanesi örneklerine odaklanılmıştır. Yapılar Küçük Açık X-ışını Saçılma (SAXS), X-ışını Kırınım (XRD), Enerji Dağıtıcı X-ışını Spektroskopisi (EDS) ve Elektron Mikroskopisi (SEM) deneysel yöntemleri ile incelenmeye çalışılmıştır.

Çalışma sonunda, biyoaktif ve manyetik özellikleri belirlenmiş organik bileşiğin gümüş nanoparçacıklarla mezokristal oluşturabildiği, denizkestanesinin diken ve kabuk yapılarının birbirini tamamlayan modern deneysel yöntemlerle daha ayrıntılı incelenebildiği, mezokristal oluşumunda polimer ve hidroksiapatit malzemelerin kullanılabilirliği sonucuna varılmıştır.

Ayrıca denizkestanesi dikenini ve orijinal membran polimer ile hazırlanan mezokristalin akım gerilim karakteristiği, elektriksel iletkenliğin bir göstergesi olarak ölçülmüştür. Bu tür biyolojik alttaş üzerine hazırlanan mezokristallerin eş eksenli silindirik iletken olarak kullanılabilirliği de çalışma sonucunda ulaşılan bulgulardandır.

**Anahtar Kelimeler:** Mezokristal, SAXS, SEM, XRD, EDS

## **ABSTRACT**

### **A STUDY ON THE NATURAL AND ARTIFICIAL MESOCRYSTALS: SYNTHESIS, STRUCTURAL CHARACTERIZATIONS AND RESEARCHES ON PHYSICAL PROPERTIES**

**Mustafa Zafer BELİRGEN**

**Master's Degree, Department of Nanotechnology and  
Nanomedicine**

**Supervisor: Prof. Dr. Semra İDE**

**December 2014, 105 pages**

Crystallization and crystal growth processes are scientifically and technologically important. Because the feature of many solid materials depend on crystal structure, crystal shape and crystallite quality. Crystallization stages that occur by self-orientation of atomic and molecular bonding starting from atomic structure to macroscopic structure, are easily affected from external physical parameters.

The mesocrystal structures which are defined as the new and up-to-date material class for the scientific and technological studies include many parallel or vertically oriented / different crystal and amorfous structure layers over curvature surfaces. These structures and layers which have different features than crystal and amorfous give superior capabilities to materials.

In the content of this thesis, the investigations were focused on the natural and newly synthesized artificial mesocrystals. Sea urchins as natural mesocrystals and, Azurith and Malahit crystals which grow on rocks in the form of mesocrystal structures were studied. The samples that are tried to be synthesized artificially are: the polymer composite covered sea urchin spine/shell (biologic structure + membrane layer) and the hydroxyapatite formation growth on the surface of the sea urchin shell. In another important section of the thesis, growing ability of the antibacterial organic crystal (2,2'-[(1E,2E)-hydrazine-1,2-diylidenedi(1E)eth-1-yl-1-ylidene] diphenol) on silver, zirconium oxide, cobalt and titanium nanopowders were also examined. It was obtained that, the studied crystal structure which has magnetic property can form a mesocrystal structure with the silver nanopowder which has diamagnetic property. At this stage, the studies were focused on the sea urchins as the best natural mesocrystals, because of their perfect mesocrystal models. Structures are tried to be examined by using Small Angle X-ray Scattering (SAXS), X-ray Diffraction (XRD), Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS) and Scanning Electron Microscopy (SEM) experimental methods. At the end of the study, it is concluded that organic compound which have bioactive and magnetic features can form mesocrystal structure with silver (Ag) nanoparticles; sea urchin spines and shell structures can be examined more detailed by using complementary modern experimental methods; polymer and hydroxyapatite materials can be also used in the formation of mesocrystals.

Additionally, electric current and voltage characteristic of the new prepared mesocrystal form (including sea urchin spine and original membrane polymer) was measured as evidence of electrical conductivity. It is also found that these type mesocrystals prepared on the biological substrate may be used as new coaxial cylindrical conductor.

**Keywords:** Mesocrystals, SAXS, EDS, SEM, XRD

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma ve tezin gerçekleşmesinde,

Tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Semra İDE 'ye, engin bilgi, tecrübesi, ilgisi ve sabrıyla çalışmamın sonuca ulaştırılmasında, yardımları ve yol göstericiliği için,

Bilgi ve deneyimlerini paylaşan değerli jüri üyelerine,

Hacettepe Üniv. Mühendislik Fak. Fizik Mühendisliği Bölüm Başkanı, Sayın Prof. Dr. Şadan ÖZCAN'a ve SNTG Laboratuvarında XRD ölçümleri için Gökhan Gizer'e,

Hidroksiapatit toz örnek için Hacettepe Üniv. Mühendislik Fak. Fizik Mühendisliği Öğretim Üyesi, Sayın Prof. Dr. Sevgi Bayarı'ya,

Organik bileşiği sentezleyen Ahi Evran Üniv. Eğitim Fak. Fen Bilgisi Öğretmenliği Bölüm Başkanı, Sayın Doç.Dr. Neslihan Özbek 'e,

Manyetik ölçümler için, Anadolu Üniv. Fen Fakültesi Fizik Bölümü Öğretim Üyesi, Sayın Doç.Dr. Abidin Kılıç'a,

SEBS Polimer Membran Malzeme için, Hacettepe Üniv. Kimya Böl. Öğretim Üyelerinden Prof. Dr. Murat Şen ve araştırma grubuna,

Çalışmalarım süresince yanımda bir dost, bir nefes olan İlghar Orujalipoor'a ve Ahmet Bayırlı'ya,

Hayatımda sevgisini, çalışmalarımıda emeğini, eksik etmeyen sevgili eşim, Elektrik Elektronik Yüksek Mühendisi Hülya Belirgen' e,

Sevgisiyle, sabrıyla bana her zaman güç veren, beni bugünlere getiren, sevgili annem Suzan Belirgen ve babam Muzaffer Belirgen' e,

Ve Hayatımın Anlamı, bir tanecik oğlum Muzaffer Nebi Belirgen' e,

İçtenlikle Teşekkür Ederim.

# İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER .....	viii
ÇİZELGELER.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	xiii
1. GİRİŞ .....	1
2. MEZOKRİSTALLER ve KLASİK OLMAYAN KRİSTALLEŞTİRME .....	10
2.1. Tek Kristal ve Çoklu Kristal Özellikleri .....	15
2.2. Klasik Olmayan Kristalizasyon .....	16
2.3. Mezokristaller ve Özellikleri .....	19
2.3.1. Mezokristalleri Oluşturan Başlıca Mekanizmalar .....	19
2.4. Mezokristallerin Analizi .....	22
2.4.1. Çekirdiklenme ve Birincil Nanoparçacık Büyütülmesi .....	23
2.4.2. Hızlı Kümeleşme ve Rastgele Sıralanmış Kümelerin Oluşumu .....	23
2.4.3. Mezokristal Oluşumu .....	24
2.4.4. Mezokristallerin Füzyonu ile Tek Kristal Oluşumu / Olgunlaşma ve Tek Kristal Kabuğunun Dışına Doğru İyon Taşımalı Yeniden Kristalleştirme .....	24
3. KULLANILAN YÖNTEMLERLE İLGİLİ KURAMSAL BİLGİ .....	25
3.1. X-ışınları .....	25
3.2. Karakteristik X-ışınları ve Malzeme ile Etkileşimi .....	25
3.3. Laboratuvar Tipi X-ışını Kaynağı .....	27
3.4. Küçük Açılı X-ışını Saçılma Yöntemi .....	28
3.4.1. Küçük q Bölgesi .....	32
3.4.2. Jirasyon Yarıçapının Bulunması .....	33

3.4.3.	Orta q Bölgesi .....	35
3.4.4.	Büyük q Bölgesi ve <i>Porod</i> Yasası .....	36
3.4.5.	Basit Geometrilere Sahip Oluşumlar ile İlgili Bazı Yapısal Bilgiler ....	38
3.5.	X-ışınları Kırınımı Yöntemi .....	40
3.6.	Taramalı Elektron Mikroskobu Yöntemi.....	42
3.7.	Enerji-Dağıtıcı X-ışını Spektroskopisi Yöntemi .....	44
4.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....	47
4.1.	Doğal Mezokristaller.....	48
4.1.1.	Organik Mezokristal Örnekleri .....	48
4.1.2.	İnorganik Mezokristal Örnekleri .....	58
4.2.	Yeni Mezokristal Yapıların Sentezlenmesi .....	66
4.2.1.	SEBS-35 Membran Uygulaması .....	66
4.2.2.	Hidroksiapatit Uygulaması .....	82
4.2.3.	Gümüş Nanotozlar ve Organik Antibakteriyel Bileşik ile Yeni Mezokristal Sentezi.....	86
5.	TARTIŞMA VE SONUÇ .....	92
	KAYNAKLAR.....	98
	ÖZGEÇMİŞ .....	104

# ŞEKİLLER

## Sayfa

Şekil 1.1. Periyodik tablo, nonoteknoloji bakışıyla yeni boyutlar kazanmıştır. ....	3
Şekil 1.2. Denizkestanesi anatomisi .....	7
Şekil 2.1. Su içinde denizkestanesi .....	11
Şekil 2.2. Temizlenmiş denizkestanesi iskeleti kabukları .....	11
Şekil 2.3. <i>Ernst Haeckel</i> - Biyokristal sınıflandırma çalışması .....	12
Şekil 2.4. $\text{CaCO}_3$ kristal görüntüsü .....	13
Şekil 2.5. Çekiç şekilli kokolit yapı taşları .....	14
Şekil 2.6. Denizkestanesi iskeleti plakaları .....	14
Şekil 2.7. Kalsit'in tipik geniş açılı X-ışını saçılımı WAXS deseni .....	16
Şekil 2.8. a) Klasik ve b) Klasik olmayan kristalizasyonun şematik gösterimi.....	17
Şekil 2.9. Nanoyapıların kendiliğinden dizilimi için çeşitli organizasyon şemaları.	18
Şekil 2.10. Çift kırılım .....	19
Şekil 2.11 Nanokristallerin köprü şeklinde büyümesinin şematik gösterimi .....	20
Şekil 2.12. $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ mezokristallerinin oluşum sürecinin şematik gösterimi .....	21
Şekil 2.13. Zaman ve boyuta göre analiz teknikleri .....	23
Şekil 3.1. X-ışını Spektrumu .....	25
Şekil 3.2. X-ışınları oluşumu (sol: sürekli, sağ: karakteristik).....	26
Şekil 3.3. X-ışını tüpü .....	27
Şekil 3.4. SAXS düzeneğinin şeması .....	29
Şekil 3.5. Nano oluşum üzerine gelen ışın ile saçılan ışın arasındaki geometrik bağıntı .....	30
Şekil 3.6. Saçılan X-ışını şiddet ve genliğinin Fourier dönüşümleri ile elde edilen gerçek uzaya ait yapısal bilgiler.....	31
Şekil 3.7 SAXS eğrisinden bölgelere göre edinilen bilgiler. (Eksen değerleri örnekseldir).....	32
Şekil 3.8. Guinier bölgesini gösteren bir grafik .....	34
Şekil 3.9. <i>Porod</i> bölgesini gösteren $I(q).q^4 - q$ grafiği.....	36
Şekil 3.10. Q yapı değişiminin belirlenmesi için çizilen grafik .....	37
Şekil 3.11. R yarıçaplı küre için beklenen saçılma deseni şekli.....	38
Şekil 3.12. Silindir şeklinde bir parçacık için konum vektörleri ile saçılma vektörünün gösterimi .....	39

Şekil 3.13. R yarıçapı ve L uzunluğuna sahip silindir yapı için beklenen saçılma deseni.....	39
Şekil 3.14. SEM sisteminin temel elemanları.....	43
Şekil 3.15. <i>Rimicaris exoculata</i> karides ağzı mineral kabuğunun EDS spektrumu	45
Şekil 4.1. Deneysel çalışmaların özet çizelgesi .....	47
Şekil 4.2. İncelenen bazı fiziksel etki ve özellikler .....	48
Şekil 4.3. Kalem dikenli kestane - <i>The pencil urchin - Phyllacanthus imperialis</i> ....	49
Şekil 4.4. Yeşil denizkestanesi - <i>The green sea urchin -Strongylocentrotus droebachiensis</i> .....	49
Şekil 4.5. Mor Denizkestanesi - <i>Purple Sea Urchin -Strongylocentrotus purpuratus</i> .....	50
Şekil 4.6. Uzun dikenli kestane – <i>Long spined urchin - Diadema antillarum philippi</i> , 1845 .....	50
Şekil 4.7. Diken örnekleri sırası ile: Uzun Dikenli / Siyah Diken, Mor Kestane Dikeni, Uzun Dikenli / Beyaz Diken .....	51
Şekil 4.8. Mor kestane dikeni kesitinin SEM görüntüsü .....	51
Şekil 4.9. Mor kestane dikeni kesit (a-c-e) ve yanal (b-d-f) SEM görüntüleri .....	52
Şekil 4.10. Yeşil kestane iskeleti SEM görüntüsü .....	53
Şekil 4.11 Kalem Dikenli Kestane EDS Ölçümü .....	54
Şekil 4.12 Yeşil Kestane EDS Ölçümü .....	54
Şekil 4.13. Kalsit Cu-K $\alpha$ X-ışını kırınım deseni.....	55
Şekil 4.14. Uzun dikenli kestane beyaz dikeni XRD veri grafiği.....	57
Şekil 4.15. Uzun dikenli kestane siyah dikeni XRD veri grafiği .....	57
Şekil 4.16. Mor kestane dikeni XRD veri grafiği.....	57
Şekil 4.17. Denizkestanesi HRTEM görüntüsü.....	58
Şekil 4.18. Azurit ve Malahit örnekleri .....	58
Şekil 4.19. Azurit ve Malahit mezokristal oluşumlarının yakından görünümü .....	59
Şekil 4.20. Azurit ve Malahit SEM görüntüsü.....	60
Şekil 4.21. Azurit EDS .....	60
Şekil 4.22. Malahit EDS.....	61
Şekil 4.23. Azurit XRD ölçüm veri grafiği.....	62
Şekil 4.24. Malahit XRD ölçüm veri grafiği .....	62
Şekil 4.25. CELREF programı ile Azurit XRD veri incelemesi ekran .....	64
Şekil 4.26. CELREF programı ile Malahit XRD veri incelemesi ekranı .....	65



Şekil 4.27. SEBS yapısının film görünümü ve sülfonlama öncesi kimyasal diyagramı.....	66
Şekil 4.28. İletken silindirik yapıların dizilimleri .....	67
Şekil 4.29. Membran uygulanmamış (a-c-e) ve uygulanmış (b-d-f) uzun dikenli kestane/beyaz diken.....	68
Şekil 4.30. Membran uygulanmamış (a) ve uygulanmış (b) mor diken.....	69
Şekil 4.31. Yeşil kestane iskeleti üzerine membran uygulanmamış (a).....	69
Şekil 4.32. <i>Hecus</i> , <a href="http://www.swaxs.hacettepe.edu.tr/">http://www.swaxs.hacettepe.edu.tr/</a> .....	70
Şekil 4.33. Kalem dikenli kestane iskelet yapısına membran uygulanmış ve uygulanmamış SAXS verileri.....	71
Şekil 4.34. Yeşil kestane iskelet yapısına membran uygulanmış ve uygulanmamış SAXS verileri .....	71
Şekil 4.35. Mor kestane diken yapısına membran uygulanmış ve uygulanmamış SAXS verileri .....	72
Şekil 4.36. Uzun dikenli kestane beyaz diken yapısına membran uygulanmış ve uygulanmamış SAXS verileri.....	73
Şekil 4.37. Uzun dikenli kestane siyah diken yapısına membran uygulanmış ve uygulanmamış SAXS verileri.....	73
Şekil 4.38. Kalem dikenli kestane iskeleti PDD .....	75
Şekil 4.39. Kalem dikenli kestane iskeleti - membran ile kaplanmış PDD .....	75
Şekil 4.40. Yeşil kestane iskeleti .....	75
Şekil 4.41. Yeşil kestane iskeleti - membran ile kaplanmış PDD.....	75
Şekil 4.42. SAXS analizlerinde kullanılan silindirik oluşumu modellerinin mikro boyutta gösterimi .....	75
Şekil 4.43. Mor kestane dikenini PDD .....	76
Şekil 4.44. Mor kestane dikenini - membran ile kaplanmış PDD .....	76
Şekil 4.45. Uzun dikenli kestane beyaz dikenini PDD .....	76
Şekil 4.46. Uzun dikenli kestane beyaz dikenini - membran ile kaplanmış PDD .....	76
Şekil 4.47. Uzun dikenli kestane siyah dikenini PDD .....	76
Şekil 4.48. Uzun dikenli kestane siyah dikenini - membran ile kaplanmış PDD .....	76
Şekil 4.49. Kalem dikenli kestane iskeleti EDF grafiği .....	77
Şekil 4.50. Yeşil kestane iskeleti EDF grafiği.....	78
Şekil 4.51. Mor kestane dikenini EDF grafiği.....	78
Şekil 4.52. Uzun dikenli kestane beyaz dikenini EDF grafiği.....	79

Şekil 4.53. Uzun dikenli kestane siyah dikenli EDF grafiği .....	79
Şekil 4.54. Direnç ölçüm düzeneği .....	81
Şekil 4.55. Akım Gerilim Karakteristikleri.....	81
Şekil 4.56. Hidroksiapatit kristali.....	82
Şekil 4.57. Hidroksiapatit kristallerinin yığınlar halinde büyümesi.....	83
Şekil 4.58. Hidroksiapatit üçüncül büyüme ile ilgili SEM görüntüleri .....	84
Şekil 4.59. Onarım, koruma ve beyazlatma amaçlı <i>Sensodyne</i> marka diş macununun dentin diş dokusu üzerine hidroksi karbonat apatit oluşturması ile elde edilen SEM görüntüleri: Uygulama başlangıcı (sol), bir gün sonraki yapısal gelişim (sağ) .....	84
Şekil 4.60. İki farklı denizkestanesi iskeleti üzerine Hidroksiapatit uygulaması. Sağdaki kalem dikenli denizkestanesinin iskeleti üzerine başarılı hidroksiapatit oluşumunun makroskopik göstergesidir. ....	85
Şekil 4.61. Hidroksiapatit uygulanmamış kalem dikenli kestane iskeletine ait .....	85
Şekil 4.62. Kalem dikenli kestane iskeleti üzerine hidroksiapatit uygulanarak elde edilen yapıya ait dört farklı ölçekte SEM görüntüsü.....	86
Şekil 4.63. Değişken manyetik alanın kristalizasyon aşamasında etkilerinin incelendiği manyetik sistem.....	87
Şekil 4.64. Manyetik alan etkisinin çıplak gözle (mavi zemin) ve polarizasyon mikroskobu ile görüntülenmiş durumları .....	88
Şekil 4.65. 2,2'-[(1E,2E)-hydrazine-1,2-diylidenedi(1E)eth-1-yl-1-ylidene] diphenol bileşiğinin manyetik etki ile oluşumu sırasında gerçekleşen sentez aşaması (a), Moleküler yapısı (b) ve Kristal yapısı ile ilgili birim hücre içeriği (c). ....	88
Şekil 4.66. Antibakteriyel bileşik ile mezokristal oluşumları-1 polarizasyon mikroskobu görüntüsü .....	90
Şekil 4.67. Antibakteriyel bileşik ile mezokristal oluşumları-2 polarizasyon mikroskobu görüntüsü .....	90
Şekil 5.1. Doğal kalsit mezokristal yapı (üstte) ve Polimer katmanlı mezokristal yapıya ait PDD histogramları.....	96
Şekil 5.2. TUCr2014 Poster Sunumu .....	97

## ÇİZELGELER

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 1.1. CaCO <sub>3</sub> Biyomineraller, Mann'den uyarlama (2001).....	6
Çizelge 4.1. Deniz Kestanesi EDS Ölçümleri .....	54
Çizelge 4.2. Doğal Azurit ve Malahit'in kimyasal kompozisyonu (%).....	59
Çizelge 4.3. Örneklerin XRD yöntemi ile belirlenen kristal yapı içerikleri.....	63
Çizelge 4.4. SAXS analizi sonucunda belirlenen Polimer/Kalsit mezokristal yapı parametreleri (±0,1 nm).....	77
Çizelge 4.5. İletkenlik testi ölçüm değerleri .....	81

## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

$a$	Silindir kesit alanı
$A_e$	Bir elektrondan saçılan dalganın genliği
$A(q)$	Saçılma genliği
$\epsilon$	Soğurma katsayısı
$I$	Işın (saçılma) şiddeti
$L$	Silindir uzunluğu
$\lambda$	Dalga boyu
$n$	Düzlem sayısı
$N$	Tanecik sayısı
$\eta$	Elektron yoğunluğundaki dalgalanma
$P(q)$	Form faktörü
$\rho(r)$	Uzaklık dağınım fonksiyonu
$q$	Saçılma vektörü
$\vec{r}$	Yer değiştirme (görelî konum) vektörü
$R_g$	Jirasyon yarıçapı
$\rho$	Elektron yoğunluğu
$S$	Saçılan ışınların dalga vektörleri
$S$	Yüzey alanı
$S_i$	İç ara yüzey alanı
$S(q)$	Yapı faktörü

$S_0$	Gelen ışınların dalga vektörler
Q	Yapı değişmezi ( <i>Invariant</i> )
V	Hacim
$\gamma(r)$	“r” Komşuluğunda bulunan elektronlar
$2\theta$	Saçılma açısı

### **Kısaltmalar**

AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu ( <i>Atomic Force Microscope</i> )
ASTM	Test Maddeleri Amerikan Standardı ( <i>American Standarts of Testing Materials</i> )
EDF	Elektron Yoğunluğu Fonksiyonu ( <i>Electron Density Function</i> )
EDS	X-ışını Spektroskopisi ( <i>Energy-dispersive X-ray spectroscopy</i> ), EDX de kullanılabilir.
FEG	Alan Yayımlı Tabanca ( <i>Field Emission Gun</i> )
HRTEM	Yüksek Çözünürlüklü Transmisyon Elektron mikroskobu ( <i>High Reolution Transmission Electron Microscopy</i> )
IR	Kızılötesi ( <i>Infrared</i> )
JCPDS	Toz Kırınım Standartları Ortak Komitesi ( <i>Joint Committee on Powder Diffraction Standarts</i> )
PDD	Uzaklık Dağılım Fonksiyonu ( <i>Pair Distance Distribution</i> )
PDF	Toz Kırınım Dosyaları ( <i>Powder Diffraction Files</i> )
SAXS	Küçük Açılı X-ışını Saçılması ( <i>Small Angle X-Ray Scattering</i> )
SEBS	Sitiren Etilen Bütülen Stiren polimer yapı

SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu ( <i>Scanning Electron Microscope</i> )
SR-SAXS	Sinkrotron SAXS ( <i>Synchrotron Radiation-SAX</i> )
STEM	Taramalı Transmisyon Elektron Mikroskobu ( <i>Scanning Transmission Electron Microscopy</i> )
STM	Taramalı Tünelleme Mikroskobu ( <i>Scanning Tunneling Microscope</i> )
TEM	Transmisyon Elektron Mikroskobu ( <i>Transmission Electron Microscopy</i> )
UNAM	Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi
XRD	X-ışını Toz Kırınımı ( <i>X-Ray Diffraction</i> )
XRF	X-ışını Floresan Spektrometresi ( <i>X-Ray Fluorescence</i> )
WAXS	Geniş Açılı X-ışını Saçılması ( <i>Wide Angle X-Ray Scattering</i> )

# 1. GİRİŞ

İnsanoğlu evrimleşme sürecinde hayatını idame ettirebilmek üzere yaşam alanında bulunduğu maddeleri doğrudan veya amacına yönelik olarak bazı işlemlerden geçirerek kullanmıştır. Her zaman yeni ihtiyaçlarına karşı yeni malzeme arayışı içinde olmuş veya mevcut doğal maddeleri yeni yöntemler ile geliştirerek bu ihtiyaçlarını gidermeye çalışmıştır. Böylece, bilim ve teknolojiye, öncelikle var olanı anlamak ve incelemek, daha sonra ihtiyaca göre yeni düzenlemeler ve keşifler yapmak temel bir içgüdü haline gelmiştir. Bu anlamda doğal olarak var olan birçok sistem, eser ve olgu incelenmiş ve mükemmel verilere ulaşılmış, doğadaki ve canlılardaki incelemeler, birçok teknolojik gelişmenin yol göstericisi ve modeli olmuştur. Tarih boyunca elementlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki benzerlikler bu tür araştırmalarda dikkat çekmiştir. Başta simyacılık, sonrasında fizik ve kimya ile uğraşan bilim adamlarının bu yönde birçok çalışma yapması, farklı sınıflandırma yöntemlerini ortaya çıkarmalarına da neden olmuştur.

Arkeolojik çalışmalarla eski çağlardan beri altın, gümüş, kalay, bakır gibi elementlerin kullanıldığı biliniyordu. İlk kez bilimsel olarak bir elementin bulunması ise 1669 yılında *Henning Brand*'ın fosforu bulmasıyla başlamıştır [1, 2]. Bundan sonraki 200 yıl boyunca elementler ve onların bileşikleri hakkında pek çok bilgi elde edilmiştir. 1869 yılına kadar toplam 63 element bulunabilmiştir [1]. Genelde periyodik tablonun babası olarak ise Alman bilim adamı *Julius Lothar Meyer*, 1869 ve Rus bilim adamı *Dimitri Mendeleev*, 1870 kabul edilir [3]. Her ikisi de birbirinden habersiz olarak dikkate değer benzer sonuçlar ürettiler. 1871'da *Mendeleev*, atomların artan atom numaralarına göre sıralandığında belli özelliklerin tekrarlandığını görmüştür [3].

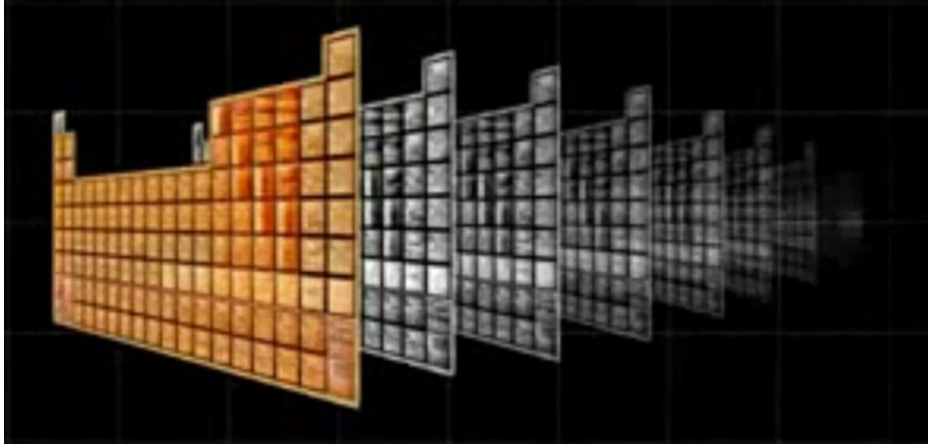
1913'te *Henry Moseley* bir grup elementin X-ışını spektral çizgilerinin dalga boylarını ölçerek, atom numaraları ile elementlerin X-ışınları dalga boylarının ilişkili olduğunu gösterdi [4]. Fakat neden periyodik özellikler gözleniyor sorusunun yanıtı ise *Niels Bohr*'un elementlerdeki elektronik yapıyı incelemesiyle başlar denilebilir. Periyodik tablodaki en son büyük değişiklik, 20. yüzyılın ortalarında *Glenn Seaborg*'un çalışmasıyla ortaya çıkmıştır, 1945 [5].

20. yüzyılın başlarında maddenin temel yapı taşları, elektrik, elektronik ve optiksel özellikleri hakkında farklı felsefik yorumlar ortaya atıldı. Bu konuda başta *Niels Bohr* olmak üzere *Albert Einstein*, *Werner Heisenberg*, *Erwin Schrödinger*, *Max*

*Planck, Max Born, John von Neumann, Paul Dirac, Wolfgang Pauli* gibi bilim adamları bazı kuramlar ortaya attılar. Kuantum fiziği olarak adlandırılan bu ön görümlere göre maddeyi oluşturan parçacıklar, örneğin elektronlar hem parçacık hem de dalga gibi davranırlar [6]. Bu şekilde atom altı ölçeklerde belirsizlik kuramının geçerli olduğu ortaya çıktı. Bu temel öğelerden doğan kuantum mekaniği sayesinde atom ve moleküller hakkındaki bilgi ve yorumlar daha gerçekçi bir şekilde algılanıp yorumlandı. 1959 yılında ünlü fizikçi *Richard Feynman* tarafından atomların direkt kontrolü aracılığıyla bir sentezin olasılığından bahsettiği konuşması “*There's Plenty of Room at the Bottom*” sırasında tartışılmıştır. 1970’li yıllarda moleküler yapıların incelenmesi, atomik dizilimlere ve moleküllerin yüzey etkileşmelerine yönelik bilimsel çalışmalar yoğunlaşmıştır. “**Nanoteknoloji**” terimi ilk kez 1974’te *Norio Taniguchi* tarafından kullanılmıştır. *Feynman*’ın kavramlarından etkilenen *K. Eric Drexler*, “nanoteknoloji” terimini bağımsız olarak 1986’da kitabında hem kendinin hem diğer kestirilmiş karmaşıklık maddelerinin atomik kontrol ile bir kopyasını oluşturabilecek nano-ölçek çevirici fikrini öne sürmüştür. 1980’lerde nanoteknolojinin bilim dalı olarak ortaya çıkması, teorik ve kamu işlerinin birleşmesiyle olmuştur. Bu birleşim, nanoteknoloji için ve maddenin atomik kontrolüne biraz daha dikkat çeken yüksek görünürlüklü deneysel gelişmeler için kavramsal bir çerçeve geliştirmiş ve yaygınlaştırmıştır. 1981’de tarama tünelleme mikroskopunun icadı atom ve bağların daha önce yapılandan farklı bir şekilde görüntülenmesini sağlamıştır ve 1989’da atomların kontrolünde başarılı bir şekilde kullanılmıştır [7].

Kuantum mekaniği sayesinde geliştirilen SEM, TEM, STM, AFM gibi fizik, kimya, biyoloji ve nanoteknolojik uygulamaların olmazsa olmaz deneysel tekniklerinin geliştirilmesi ile mümkün olmuştur [7]. Böylelikle atom-molekül-yüzey etkileri daha iyi anlaşılabilir hale gelmiştir. Geliştirilen bu yöntemler sayesinde nano ölçekli malzemeleri inceleme, atomun dizilimini kontrol etme ve malzemeyi istenebilen özelliğe sahip olacak yapıya getirebilme yeteneği kazanmıştır. Maddelerin boyutlarını değiştirdikçe her boyutta farklı özellikler gösteren yeni bir madde keşfedilmişçesine yeni yetenekler kazanılacağı anlaşılmıştır. Bu şekilde periyodik tablo yeni boyutlar kazanmıştır (Şekil 1.1.).





**Şekil 1.1.** Periyodik tablo, nanoteknoloji bakışıyla yeni boyutlar kazanmıştır.

Nanoteknoloji atom ve molekülleri tek tek manipüle ederek istenilen yapının oluşturulması ilkesine dayanır. Malzemenin özelliği atomların nasıl düzenlendiğine bağlı olarak değişir. Atom ve moleküllerin iyi bilinen fiziksel özelliklerini kullanarak, olağanüstü özelliklere sahip yeni moleküler aygıtların oluşturulmasını sağlar. Böylece, nanomalzemeler bilimsel araştırmaların ve teknolojinin gündeminde ilk sıraları almaya başlamıştır.

Boyutları 10-100 nm'ye inince maddenin enerjisi, iletkenliği, geometri ve büyüklüğe bağlı olarak değişmekte, böylece malzemeler olağanüstü özellikler kazanabilmektedir. 100 nm altında klasik fizik kanunlarının yerine kuantum fiziği kanunları geçerlidir (optik, elektriksel, manyetik özellikler). Bu sebeple nanoteknolojinin ilgi alanı olarak tanımlanan boyutsal sınır 100 nm olarak öngörülmüştür [7].

Nanoteknoloji, malzeme üretiminden başlayarak, elektronik, manyetik, optik, mekanik ve biyomedikal amaçlı işlemler gibi birçok disiplini de kapsayan geniş bir uygulama alanına sahiptir. Nano malzemeler, üstün özelliklerini, mikrometreden 10 ile birkaç yüz kat daha küçük boyuttaki yapılara borçludurlar. Yakın zamanda bu alanda yapılan çalışmalar, nano boyutlu malzeme, aygıt ve sistemlerin üretimi, karakterizasyonu ve uygulamaları üzerinde yoğunlaşmıştır.

Yapılan araştırmalar bir malzemenin boyutu küçüldükçe malzemeye ait yeni özelliklerin ortaya çıktığını göstermektedir. Boyutlar nanometre ölçeklerine yaklaşırken atomik ölçülere inildikçe kuantum özellikler daha belirgin bir hal almaktadır. Malzemenin fiziksel özellikleri kuantum mekaniğinin kontrolüne girmekte, elektron durumlarının fazı ve enerji spektrumunun kesikli yapısı daha belirgin bir hal almaktadır. Bunun en önemli sonuçlarından birisi atomların geometrik yapılarının ve dizilişlerinin maddenin bazı

fiziksel özelliklerini etkilemesidir. Atomal yapının geometrisi, hatta atom sayısının kendisi bile fiziksel özelliklerin belirlenmesinde etken rol oynuyor. Nano ölçeklerdeki bir yapıya yeni eklenen her atomun fiziksel özelliklerde neden olduğu değişiklikler, bu atomun cinsine, nano yapının türüne ve geometrisine bağlı olarak farklılık gösteriyor. Örneğin, nano yapının iletkenliği, o yapıya tek bir atom eklense bile değişebilmektedir. Benzer şekilde, nano ölçeklerde atomlar arası bağ yapısı da değişikliğe uğrayabilmekte; mekanik olarak malzeme güçlenirken ya da zayıflarken, elektronik olarak iletkenlik özelliği tümüyle değişebilmektedir.

Örnek olarak elmas ile kömürü birbirinden ayıran özellik, elmasta karbon atomlarının düzlemsel bir tabaka yerine üç boyutlu bir kristal oluşturacak şekilde dizilmeleri ve pozisyon almalarındandır. Dolayısıyla atom yapısı ve atom sayıları aynı olan bu iki maddenin fiziksel özelliklerinin tamamen farklı olmasının sebebi atom dizilişlerinin farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Aynı şekilde başka elementlerden oluşmuş yapıların da boyutları küçülünce benzer şekilde makro yapıya göre çok farklı özellikler göstermektedir.

Nanoteknoloji ile çok daha küçük boyutlarda daha fazla işlem yapma kapasitesine sahip işlemciler üretilebilecek, daha küçük hacimlerde daha fazla veri depolanabilecek, insan vücudunda hastalıklı dokuyu bulup iyileştiren, ameliyat yapan nano robotlar kullanılabilir, birim ağırlık başına şu andakinden çok daha hafif ve çok daha dayanıklı malzemeler üretilebilecektir. Yine günlük yaşamda kullanılan tekstil ürünleri gibi ürünlerin değişebileceği gibi, uzay araştırmalarında ve havacılıkta da daha hafif ve daha dayanıklı malzemelerle yeni tip yakıtlarla yeni roket ve uçak tasarımlarının ortaya çıkması mümkün olacaktır. Bütün bu gelişmeler dünyayı yeniden şekillendirebilecek bilimsel ve teknolojik devrim niteliğindedir. Yani yeni dönem, nanobilim ve nanoteknoloji dönemi olarak başlamıştır. Nanoteknoloji ilaç, elektronik, biyomalzeme ve enerji üretiminde olduğu gibi geniş uygulama yelpazesıyla birçok araç ve madde yaratabilir. Diğer yandan, nanoteknoloji her yeni teknolojinin yarattığı sorunların çoğunu yaratabilir; bunlara zehirlilik, nanomaddelerin çevresel etkisi ve bunların küresel ekonomiye olası etkisi ve çeşitli kıyamet günü senaryoları şüpheleri gibi kaygılar örnek verilebilir.

Nano boyuttaki sistemleri üretmenin yanında bu sistemlerin karakterizasyonu da önemlidir. Sadece yapı analizleri ile sınırlı kalınmayıp, teknolojiye kullanılabilirlik için bu sistemlerin dinamik davranışlarının da analiz edilmesi gerekmektedir. Bu nedenle,

TEM, SEM gibi görüntüleme yöntemlerinin yanında, yapıyı daha ayrıntılı, daha geniş alanda inceleyebilmek için X-ışınlarının ve nötronların kullanımı ile SAXS ve WAXS gibi saçılma yöntemleri de önem kazanmıştır [8].

Günümüzde kullanılan mühendislik malzemelerinin birçok özelliği mikrometreden büyük boyuttaki içyapılarından (tane, kristal) kaynaklanmaktadır. Doğal biyominareller incelendiğinde yapılarının, üç boyutlu mükemmel düzende tek-kristal yapılardan farklı olarak eğik yüzeyler içerdiği ve kristal/kristalin/amorf katmanların bu eğik yüzeyler üzerinde üst üste farklı yönelimlerle büyüdüğü gözlenir. Kendiliğinden düzenlenen eğri yüzeyli katmanları ve nano boyutlu öbikleşmeleri de içeren bu tür biyomineraller, klasik kristal yapı analizlerinden daha farklı olan SAXS ve WAXS gibi X-ışını saçılma deneyleri sonrasında yapılan analizlerle daha ayrıntılı incelenebilmektedir [9 - 11]. Bu kristal yapıların analizleri ile edinilen bilgiler, mineral hetero yapıların sentezinde ve organik/inorganik nanohibrit yapıların oluşturulmasında da yol gösterici olabilmektedir [12 - 14].

Bilimsel çalışmaların birçoğu doğadan benzetim yolu ile öğrenmek, yorumlamak ve yeniden amaca yönelik olarak üretmek üzerine gerçekleşmektedir. Mezokristal analizi ve sentezi amacıyla başlanılan çalışmalarda, literatür taraması ile doğal mezokristallerin belirlenerek yapılarının incelenmesi ilk adımı oluşturmuştur.

Doğa birçok maddeyi biyomineralizasyon ile sentezlemektedir. Biyomineralizasyon yaşayan organizmaların inorganik katı yapılar oluşturması olarak tanımlanabilir. Doğadaki biyomineralizasyon süreci, karmaşık morfolojiye sahip çoklu hiyerarşik seviyede birçok hassas yapı oluşturur. Üstün optik, elektrik, manyetik ve mekanik özelliklere sahiplerdir [15].

Canlı organizmalar biyomineralizasyon yöntemi ile mineralleri sert doku, kabuk, kemik, diş, doğal inci, deniz kabukları gibi yapılar veya magnetotaktik bakterilerin manyetik parçacıklar oluşturmaktadırlar. Genellikle bu biyomineraller organik yapılarda gerçekleşir. Doğanın dikkat çeken bu kontrol mekanizması ile kristalin boyutu, şekli, kristalografik dizilimini değiştirebilmektedir. Bu şekilde de materyalin sertliği, kırılmaya karşı dayanıklılığı, estetiği bilim insanları için laboratuvarında araştırılması açısından cazip hale gelmektedir. Bu yapılar incelendiğinde de fiziksel dayanıklılık, kendini onarma özelliği ve kas dokuyu koruma yönünde özellikler sağladığı görülmektedir. Malzemeleri incelerken biyomineralizasyon sürecinde canlı yapının biyolojik bileşenleri, kimyasal yapıları ve fiziksel özelliklerini değerlendirmek gerekir.

Biyominerallerin yapısı, tek kristal yapılardan çok farklı özelliklere sahiptir. Temel sebebi ise biyolojik olması yani organik kaynaklı olmasıdır [16].

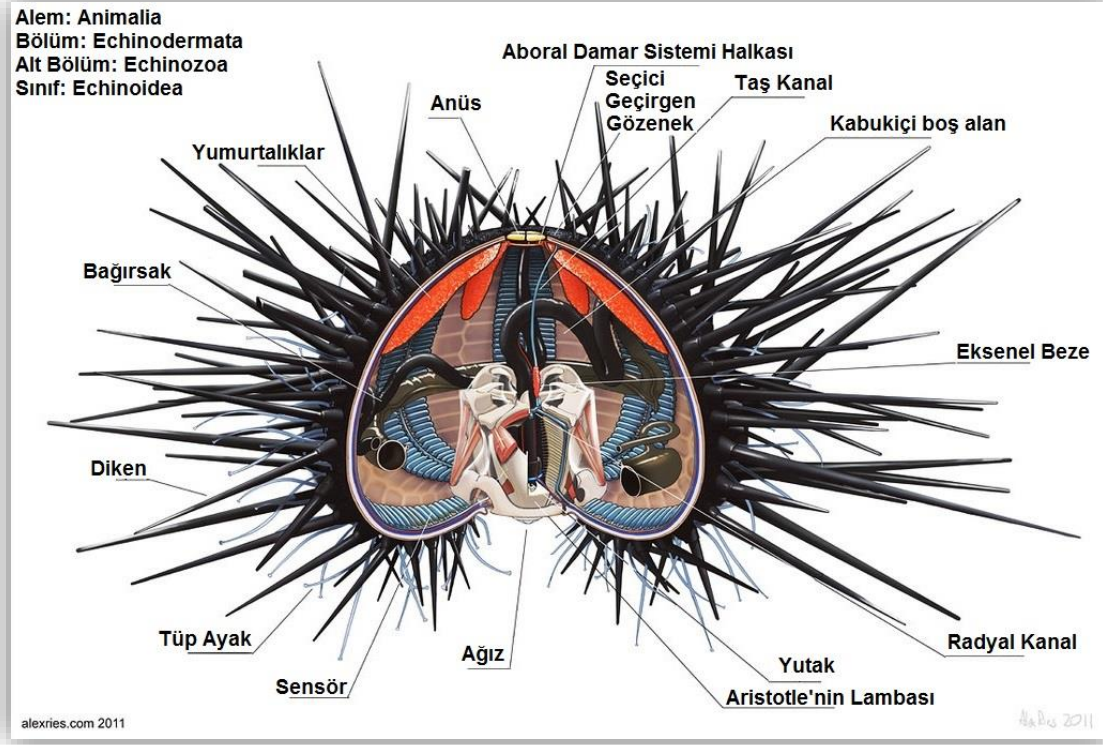
Çok çeşitli biyomineral olması sebebiyle çalışmalar için belirli bir mineral ve belirli bir organizma seçmek gereklidir. Bilinen biyominerallerin yarısından fazlası  $\text{CaCO}_3$ 'tür. Çizelge 1.1.'de görüldüğü üzere kalsit üç temel polimorfa sahiptir. Kalsit, aragonit, vaterit ve amorf  $\text{CaCO}_3$ . Fakat en kararlı olanı kalsittir.

**Çizelge 1.1.**  $\text{CaCO}_3$  Biyomineraller, Mann'den uyarlama (2001)

Mineral	Formül	Organizma	Bölgesi	Fonksiyonu
<b>Kalsit</b>	$\text{CaCO}_3$	Kuş	Yumurta kabukları	Korunma
<b>Mg-Kalsit</b>	(Mg, Ca) $\text{CO}_3$	Denizkestanesi	Kabuk, Dikenler	Sertlik, Korunma
<b>Aragonit</b>	$\text{CaCO}_3$	Balık	Kafa	Yerçekimi Algılayıcısı
<b>Vaterit</b>	$\text{CaCO}_3$	Salyangoz, Sümüklüböcek	Kabuk	Dış Kabuk
<b>Amorfius</b>	$\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Bitki	Yapraklar	Kalsiyum Depolama

Örnek olarak midye kabuğu, salyangoz kabuğu ve denizkestanesi iskeleti ve dikeni verilebilir. Kolay oluşabilmesi dolayısıyla  $\text{CaCO}_3$  çalışmak için uygun bulunmuştur. Bu çalışmada "*Echinoderm*" olarak tanımlanan denizkestanesi üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu doğal örneklerin özellikle diken yapılarının %92 kadarının kalsit, %8'i ise "*amorf lime*" den oluştuğu bilinmektedir. Alışlagelmiş kristal yapıdan uzaklaşan "*lime*" yapısında, yine %99,9 oranında kalsit, %0,1 oranında ise protein yapının barındığı bir kompozit oluşumundan bahsedilir. Kalsit kristalleri etrafında ~1-2 nm kalınlığında oluşan protein içerikli yapı bu doğal kalsit yapının mekanik özelliğini güçlendirici etki yapar. Bulgulara göre 100-200nm büyüklüğünde, açılma yayılması  $0,13^\circ$  olan koherent bloklardan oluşan bu yapılar diğer birçok biyogenetik kalsit yapılarla kıyasla daha mono kristal formda, ancak inorganik kalsite göre ise, daha fazla mozaik yapıdadır.

Denizkestaneleri minik kalsit ( $\text{CaCO}_3$ ) reaktörleridir. Kalsit anizotropik kristal kafes yapısına sahiptir ve ışık ile izotropik kristallerden tamamen farklı şekilde etkileşir. Denizkestanesi genel anatomisi Şekil 1.2.'de verilmiştir [17].



**Şekil 1.2.** Denizkestanesi anatomisi

Malzeme bilimcileri dikenlerin kimyasal kompozisyonu ile ilgilenmektedirler. Mekaniksel etkiye dikenin nasıl tepki vereceği konusunda araştırma yapmaktadırlar. Denizkestanesi dikeninin yapısı magnezyumca zengin kalsit kristallerdir [(Mg, Ca)( $\text{CO}_3$ )] (% 2-25 mol Mg iyonları, % 75-98 mol Ca) [18, 19]. İskelet yapısı  $\text{CaCO}_3$ 'ün aragonite kristal yapı formunu kullanır. Yapılan çalışmalarda dikenlerin Mg içeriği miktarı bir şekilde suyun sıcaklığı ile değişken olduğu belirlenmiştir. Dikenin ucundan köküne % 2 mol Mg miktarı değiştiği ve kökün daha güçlü yapıda olmasına neden olduğu belirlenmiştir. Denizkestaneleri, diken oluşturmak üzere gerekli kalsit biriktirmek için Ca ve alkalikliği (bazlığını) direk olarak sudan temin eder. Halen salgılanan Ca ve karbonat iyonlarının diken şeklini nasıl oluşturduğu tam olarak bilememektedir. Denizkestanesinin kalsit yapısının oluşumunda düzineden fazla protein tespit edilmiştir. Proteinlerin birçoğu (asidik glikoproteinler) diken gözeneklerinde hapsedilir.

İlişkili bir deneyde, denizkestanesi kalsitinde bulunan bazı proteinler (asidik glikoproteinler) çıkarılmış ve etkisini görmek için (test tüplerinde) in-vitro olarak kalsit kristalleri tekrar eklenmiş ve etkileri incelenmiştir. Bu proteinler, kalsitin belirli kristal yüzeylere tutunduğu ve kristalizasyonu bu yüzeylere yönlendirdiği görülmüştür [20].

Diğer bir deneyde, *Paracentrotus lividus* dikenlerinden alınan proteinler sadece tek kristal yüzeylerine eklenmiş ve bu yüzeyin diğer yüzeylere göre daha etkin olarak büyümesi gözlenmiştir. İlginç olarak karışıma Mg eklendiğinde proteinler büyümenin diğer yüzeylere doğru olmasına sebep olduğu belirlenmiştir [21, 22].

Bu şekilde denizkestaneleri birçok çeşit organik ve inorganik malzemeleri kullanarak, dikenlerin belirli boyutlarda ve şekillerde büyümesini, yüzeylere salgılanan materyale göre seçtiği gözlemlenmiştir.

Denizkestanesinin çalışmalarda kullanmak üzere seçilmesinin sebebi, bütün denizlerde ve derinliklerde bulunabilmesi; ayrıca deneyler için kolay örnek hazırlanabilmesidir. Diğer bir sebep ise birçok çalışmaya konu olmuş ve halen aktif olarak araştırılan bir alandır [23]. Biyolojik mezokristaller olarak tanımlanan denizkestanesinin yapı özellik ilişkileri son yıllarda gelişen deneysel yöntemler kullanılarak daha ayrıntılı incelenmeye başlanmıştır [24].

Literatürde denizkestanesinin özel yapısı ile ilgili birçok güncel çalışmaya rastlamak mümkündür. Bu doğal yapılar, polarize ışık ile incelendiğinde Koherent Kristal olarak tanımlanmışlardır (*Schmidt*, 1930). X-ışını ile yapılan ilk çalışmalarda tek kristal olarak sınıflandırılmıştır (*West*, 1937). Kompleks yapısı incelendiğinde kristalitesindeki problem sebebi ile birçok çalışmaya konu olmuştur. Birçok diğer çalışma denizkestanesi dikenini tek kristal olarak raporlamıştır (*Raup*, 1966; *Donnay & Pawson*, 1969; *Currey & Nichols*, 1967; *Paquette & Reeder*, 1990; *Su*, 2000). Bazı araştırmacılar ise polikristaline bileşik olarak belirtmişlerdir (*Garrido & Blanco*, 1947; *Nissen*, 1963; *O'Neill*, 1981; *Tsipursky & Buseck*, 1993). Tek kristal ve çoklu kristal kümeleşmelerin birleşimi olarak *Towe* (1967); *Blake* ise kendi değerlendirmesini yaparken, HRTEM analizi ile mozaik karakteristikte tek kristal olarak değerlendirmiştir (1984). Sinkrotron çalışmaları ile *Berman* (1990) ve *Aizenberg* (1997) aynı şekilde tek kristal olarak belirlemişlerdir [19].

Denizkestanesi türü biyomineral yapılar, modern kristalografi biliminde, “mezoskopik olarak yapılanmış kristaller”in kısaltması olan “doğal mezokristaller” olarak

tanımlanmaktadır [25]. *Helmut Cölfen* 2005 yılında mezokristal ve klasik olmayan kristalizasyon yöntemi tanımlayarak bu çalışmalarda denizkestanelerini incelemiş ve mezokristal olarak değerlendirmiştir [11,26-30].

Doğal olmayan mezokristal yapıların sentezlenmesi, paralel kristalleştirme işlemlerine ve kendiliğinden gelişen koloidal oluşumların biçimlendirilmesine bağlıdır. Mezokristalizasyon olarak adlandırılan bu yöntemle, karmaşık morfolojiye sahip, hiyerarşik sıralı, üstün özellikler taşıyan, kontrol altına alınmış, mükemmel tasarlanmış organik–inorganik hibrit malzemelerin oluşturulması mümkün olabilmektedir [31, 32]. Pek çok yeni malzeme bu doğal mezokristal yapılardan esinlenerek tasarlanmaktadır. Yani bu doğal mezokristal malzemelere, protein ve benzeri makromoleküler yapılar katılarak oluşturulan tebeşir benzeri ilginç kompozit yapılar elde edilebilmektedir. Bu yapıların örneğin, implant arayüzeylerinde yara örtülerinde kullanılabilmesi biyo uyumlulukları açısından denenmektedir.

Fotokatalistler ve fotovoltaik aygıtlar için geliştirilen çok fonksiyonlu işlevsel malzemelerin sentezi için mezokristaller önemli bir platform oluşturmaktadır [33].

Günümüzde elementlerin nanoboyutta kullanımları üstün özelliklere sahip kompozitlerin oluşturulmasına ve teknolojiye son 20 yıl içinde önemli gelişmeler olmasına neden olmuştur. Doğa aslında, günümüz bilim dünyasında nano devrimi olarak adlandırılan bu gelişmeyi zaten kendiliğinden gelişen fiziksel, kimyasal, biyolojik olaylarla doğrudan, gerçekleştirmektedir.

Tez kapsamında yapılan araştırma faaliyetlerinde bu gelişmelerin mezokristal oluşumlar üzerine etkileri incelenmiş ve nanometre mertebesini de kapsayan geniş ölçekte yapısal özellikler, modern deneysel yöntemlerle anlaşılmaya çalışılmıştır. Benzer yapısal etkiler, yarıyapay ve tamamıyla yapay mezokristal oluşumlarının sentezlenme faaliyetleri ile de modellenmeye çalışılmıştır.

SAXS yöntemi ile yeni mühendislik malzemelerine model olan doğal mezokristal yapılardan Denizkestanesi (*sea urchin*) yapıları incelenmiştir. Ayrıca bu doğal yapılar üzerine çeşitli metalik (*Ti*, *ZrO<sub>2</sub>*, *Co* ve *Ag*) nanotozlar ve biyoaktif organik bileşikler kullanılarak kendiliğinden düzenlenen kristal nano-oluşum-tabakaları sentezlemeye çalışılmıştır. Sentez sonrası SAXS, XRD, EDS ve SEM yöntemleri yapıları ayrıntılı olarak inceleyebilme amacı ile kullanılmıştır. Yapı-özellik araştırmalarında elektriksel ve manyetik özellikler de ayrıca incelenmeye çalışılmıştır.

## 2. MEZOKRİSTALLER ve KLASİK OLMAYAN KRİSTALLEŞTİRME

Kristalleştirme bilimsel uygulamalarda çok fazla çalışılan işlem olması ve pratik uygulama alanı olması açısından oldukça önemlidir. Çünkü birçok katı yapı ve maddenin özelliği kristal yapısına, kristal şekline ve dokusuna bağlıdır. Ayrıca kristalleştirme atomik yapıdan makroskopik boyuta doğru kendiliğinden bağ oluşturarak sıralanması prosesi olarak temel ayırma tekniğidir. Kristalizasyon saflaştırma ve ayırıştırma için kullanıldığı gibi güzelliği ve yapı düzeniyle de oldukça görkemlidir.

18. yüzyıldan beri simyacılıktan başlayarak sistematik olarak birçok çalışma yapılmıştır. Bilimsel ve teknolojik olarak kristalleştirme prosesi tam olarak anlaşılmiş ve çözülmüş diye düşünmek hatalı olur.

Kristalleştirme için deneysel olarak klasik bir metot oluşturulmuştur. Kristal, bir çekirdek yüzeyinde atom, iyon ve moleküllerin katmanlı bir yapı oluşturacak şekilde sıralanması ve birim kristal hücrenin belirlediği sınırlar içerisinde artırılması ile büyütülür. Bu klasik model gerçek hayatta birçok kristalleştirme prosesi için uygulanabilir değildir. Hala nicel olarak kristalleştirme süreçlerini ve yanı sıra meydana gelen ara maddeleri tahmin etmek çoğunlukla mümkün değildir.

Kristalleştirme teorileri ve modellemeleri basit yapılar için dahi sıklıkla başarısız olabilmektedir 200 yıllık sistematik çalışmalara rağmen kristalleştirme konusunda atomik seviyeden başlayarak, bir kristalin çözücüsü ve diğer çözücü bileşiklerle ilişkisi hakkında kısıtlı bilgi mevcuttur.

Sentetik kristalleştirme işlemlerinden farklı olarak, biyominareller incelendiğinde tek kristal kavramı ile neredeyse ortak yanlarının çok sınırlı olduğu bilinir. Fiziksel tek kristal özelliğinden farklı olarak eğikliğin temel özellik olarak ortaya çıktığı görülür örneğin, su içinde denizkestanesi dikenleri (Şekil 2.1.) ve temizlenmiş denizkestanesi iskeleti (Şekil 2.2.) incelendiğinde tek kristallerin mükemmel parlak, ışıltılı ve tek tip yapıları bu tür örneklerde görülmez. Bu biyolojik yapıların günümüze kadar, nasıl oluştukları ile ilgili ayrıntılı bilgiler hala tam olarak elde edilmiş değildir. Bu tür yapılar klasik deneysel yöntemlerle tam anlamı ile açıklanamaz.





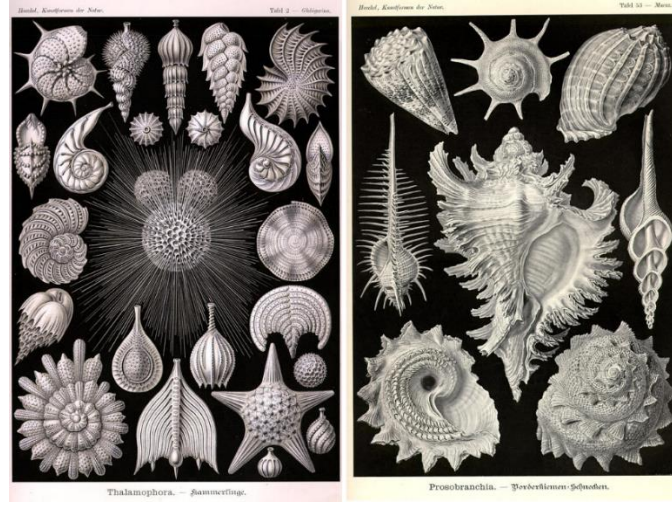
**Şekil 2.1.** Su içinde denizkestanesi



**Şekil 2.2.** Temizlenmiş denizkestanesi iskeleti kabukları

Kristal olmayan katı yapılar genel anlamda amorf yapılar olarak adlandırılır. Eğer bir cismin atomlarının dizilişinde rastgele düzensizlikler varsa bu yapıya amorf yapı denir. Amorf öncü fazları ve nanoparçacık tabanlı kristalleştirme ileti yolları son zamanlarda biyominerallerin oluşumu süreçlerinin belirlenmesine katkı sağlamaktadır. Bu bilgi sentetik kristallerin büyütülmesine yönelik yol gösterici olacaktır. Biyomorflar, kristal kümeleri ve biyominerallerin yapıları değerlendirildiğinde, araştırmacılar yalın üç boyutlu molekül düzeni konseptinden farklı düşünmeye yönlendiren gözlemler bulunmaktaydı.

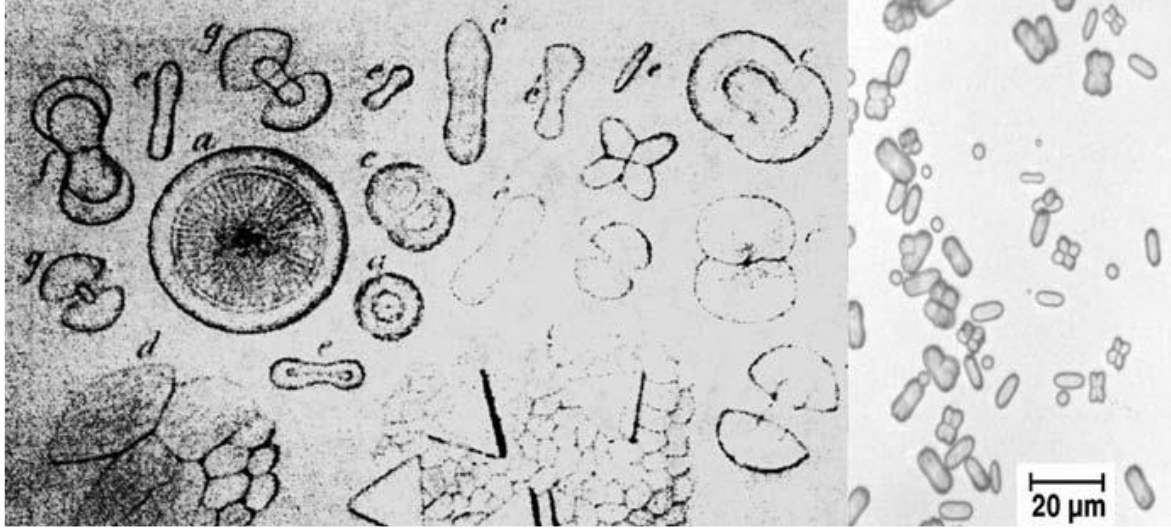
Literatürü yeniden taradığımızda klasik kristalizasyon modeline uymayan birçok orijinal gözlemin eski literatürde gizli kaldığı, unutulmaya yüz tuttuğu görülebilmektedir. Geriye dönük olarak yapılan çalışmalar incelendiğinde yapılan çalışmalarda aslında bu tür farklılıklara ait izlerin olduğu fakat çalışmaları yapanların bu izleri tam olarak okuyamadıkları görülmektedir. Örneğin Filozof Biolojist *Ernst Haeckel -Kristallseelen* kitabında kristalografi ile biyolojik yapı oluşumunu arasında yaklaşım yapmaya çalışmış, kristallerin karmaşık yapısını incelerken biyominarellerin olduğu ve olmadığı yapıları “*living crystal field*” ve “*diseased crystals*” olarak sınıflandırmıştır (Şekil 2.3.) [34].



**Şekil 2.3.** *Ernst Haeckel* - Biyokristal sınıflandırma çalışması

Kimya alanındaki ilk çalışmalarda, insanların görüşleri biyoloji ile inorganik kimya arasında çok az farklılık olduğu yönündeydi. Biyominerallerle ilk kimyasal çalışmaları 1873'te *Peter Harting* gerçekleştirmiştir. İstiridye iliğindeki  $\text{CaCO}_3$  kristallerini sentezleyerek biyominerallerin karmaşıklığı hakkında çalışma yapmıştır. Yaptığı çalışmalarda düz yüzeylerin olmadığını eğimlerin olduğunu farketmiştir (Şekil 2.4.). Bu da klasik teoriyle değerlendirildiğinde malzemenin kristal özelliğe sahip olmayan bir malzeme olduğunu gösterir. Bu tip yapıların gözlemlenmesi, insanların biyolojik ve inorganik madde arasında açıkça görülebilen sınırlar olmadığı konusunda şüphelenmelerine neden olmuştur.

Şekil 2.4.'te solda midye kabuğunda çift düfüzyon deneyi ile elde edilen  $\text{CaCO}_3$  kristalleri görülmektedir [35]. Sağda ise 1 g/l (PEG-b-PEI-COC<sub>17</sub>H<sub>35</sub> (CH<sub>2</sub>-COOH)<sub>n</sub>) varlığında çift jet reaktöründe sentezlenen  $\text{CaCO}_3$  görülmektedir [36].



**Şekil 2.4.** CaCO<sub>3</sub> kristal görüntüsü

İskoç zoolog *D'Arcy Thompson* "On Growth and Form" adlı kitabında *Ernst Haeckel*'in çalışmalarını geliştirmiştir. Klasik kristalizasyon ve mathematical eğitimini bütünleşmiş olarak kullanarak, biyolojik yapısal motifleri ve biyomineralleri tanımlamaya çalışmıştır. Birçok biyolojik karmaşık yapının sıkı biyokimyasal kuralları izlediğini göstermiştir.

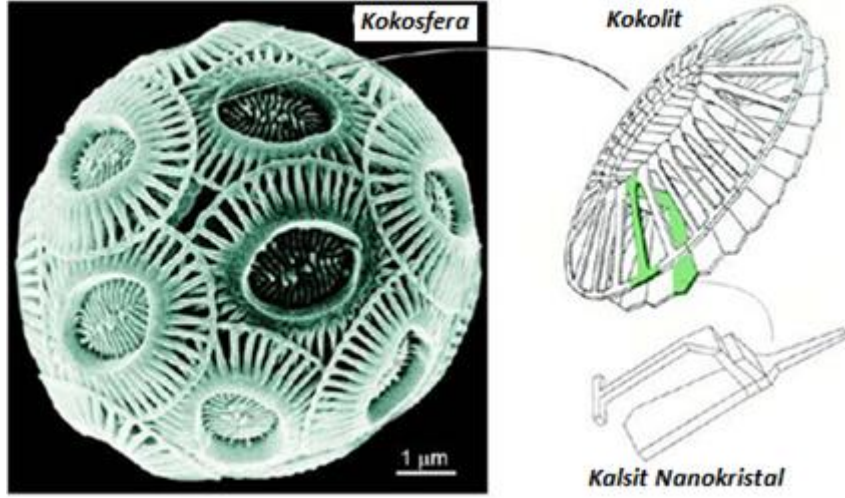
Yapılan çalışmalara göre, kitaplarda bahsedilen klasik kristalizasyonun ötesinde ikinci bir reaksiyon kanalının varlığı öngörülür. Bu kanal, paralel kristalizasyon ile amorf ara geçişlere, sonrasında malzeme tortuları veya ara geçişleri olarak çalışan kristal nanoyapıları oluşturarak, nihai yapılara doğru dizilimleri ve yoğunlaşmayı sağlar. Bahsedilen bu ikinci yöntem ile kristalizasyon, karmaşık yapılar üretme kabiliyeti kazanmaktadır. Ayrıca mineral hetero yapılar, meyilli yapılar ve organik/inorganik nano hibritler insanların kullanımına açık hale gelmektedir.

Organize şekilde kendiliğinden düzenlenme olabilmesi ve organize mezofazların oluşumuna benzemesi sebebiyle bu yapılara, mezoskopik olarak yapılanmış kristal'in kısaltması olan "mezokristal" denmektedir [11]. Bu paralel kristalleştirme işlemine, koloidal düzenlenme, kontrollü yapı biçimlendirmeye de mezokristalizasyon denmektedir.

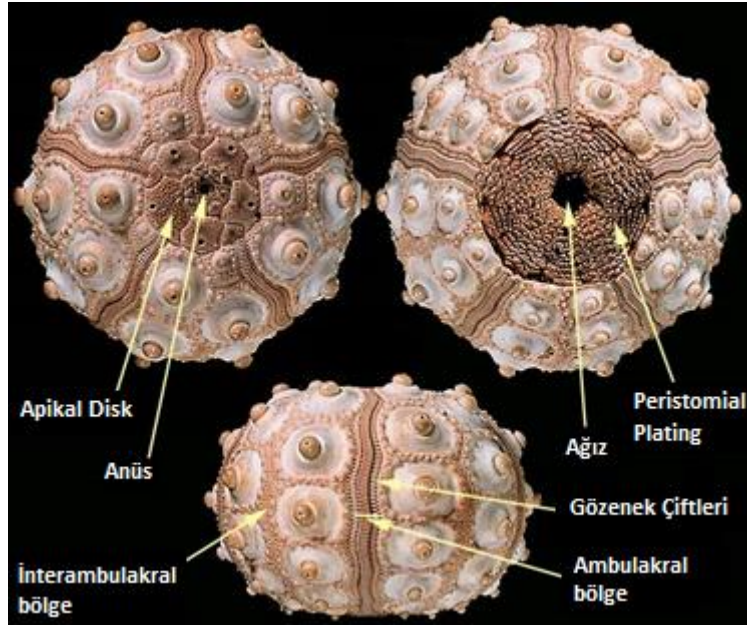
Bu yöntemle kompleks morfolojiye sahip, hiyerarşik sıralı, superior material özelliklere sahip iyi tanımlanmış organik–inorganik hybrid materyaller oluşturulması mümkün olabilir.



Biyomineraller, şaşırtıcı şekilde kompleks morfolojiler olup, çoğunlukla eş yönlü kristal yapılardır. Örnek olarak çekiç şekilli kokolit yapı taşları (Şekil 2.5.) [37, 38] veya denizkestanesi iskeleti plakaları (Şekil 2.6.) [39, 40] verilebilir.



Şekil 2.5. Çekiç şekilli kokolit yapı taşları



Şekil 2.6. Denizkestanesi iskeleti plakaları

Mezokristalizasyonun koloidal oluşum yolları ile de biyomineralizasyon sonucu oluştuğu yönünde de kuvvetli bulgular vardır. Koloidal yapılarda, bir birim yapı çözelti ortamında birbirleri ile doğaçlama etkileşerek topaklanır ve bir araya gelerek daha büyük ikincil, üçüncül yapılar oluşturabilirler. Amorf öncü parçacıklar (*Amorf precursor particles*) olarak da adlandırılabilen bu koloidal yapı birimleri, kristalleşmenin

gerçekleştiği sınırlı reaksiyon bölgesinde tam olarak kararlı halde bulunmazlar. Böylece biyolojik yapılanmanın merkezinde yer alırlar.

Bu tür koloidal kristalizasyon yönteminin üstün yönleri;

- iyon ürünlerinden bağımsız son derece verimli kütle taşımaları
- yüksek kristalleştirme hızı
- ozmotik basınç ve pH seviyesinde değişiklik olmadan kristalleştirme (biyolojik sistemlerde mineralizasyon oluşumu)

olarak sıralanabilir.

Bu durum, kritik kristal çekirdeğine tek tek iyon taşınması veya tek bir molekül bağlanması yönüyle çözünme ve difüzyon sınırlamalarına bağlı klasik kristalleştirme ile tamamen farklılık gösterir.

Partikül taşınmalı kristalizasyon yolu ile kendiliğinden düzenlenen, metastabil veya amorf öncü parçacıkların mezoskopik transformasyonu ile nanoçarçacıklı süperyapılı yapılara dönüşümü **klasik olmayan kristalizasyon yöntemi** olarak tanımlanır [11].

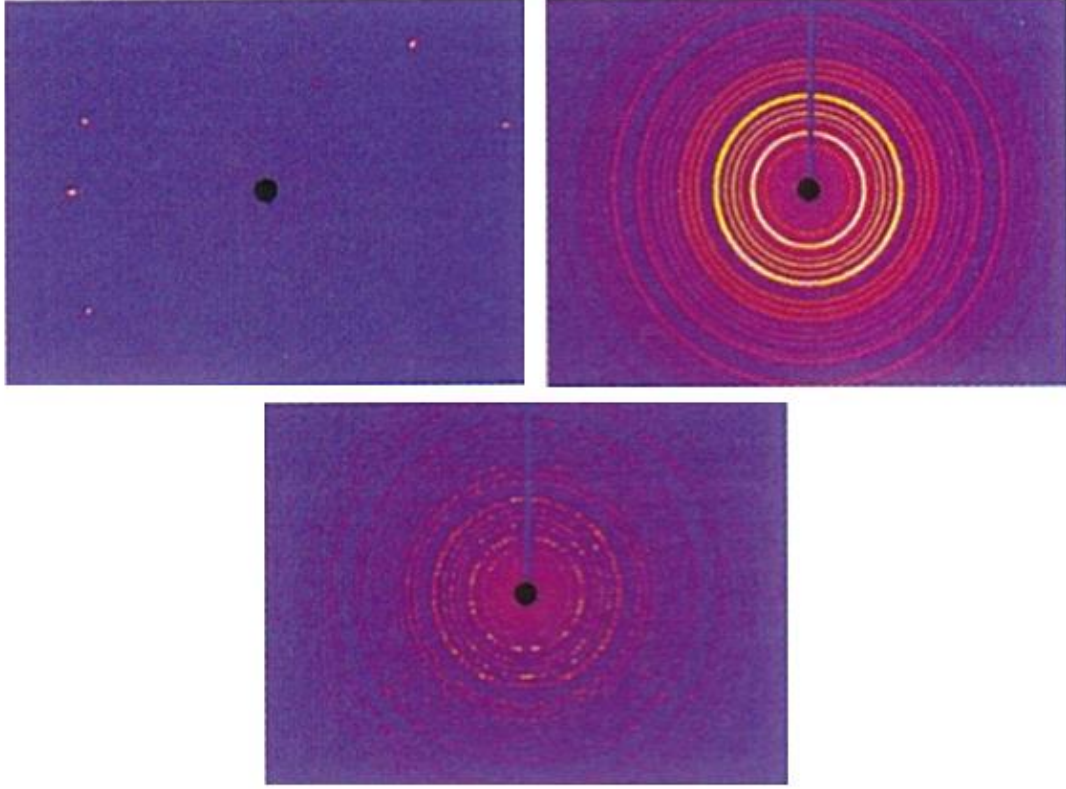
Mezo ölçekli dönüşüm ile sadece kompleks morfolojiye sahip tek sıralı kristaller değil, organik katkı maddeleri ile eş aralıklı, nanoparçacıklı süperyapılar oluşur. Bu füzyon, organik katkının veya ön amorf fazların kusur bıraktığı, tek kristal gibi görünen eş yönlü yapılar ortaya çıkarır.

Genellikle kristal komplelerinin klasik olmayan tabiatı sebebiyle X-ışını ve elektron saçılımları yöntemlerinde tek kristal gibi davrandığından tanınmazlar. Bu sebeple literatürde mezokristalizasyon deneyi olarak tanımlanması zorlaşmaktadır.

## 2.1. Tek Kristal ve Çoklu Kristal Özellikleri

Tek kristallerin ve çoklu kristallerin özellikleri, boyut farkı ve yapı birimlerinin farklı oriyantasyonu sebebiyle önemli ölçüde farklılık gösterir. Tek kristallerin yapı birimleri atom veya moleküller iken çoklu kristaller daha büyük kristal parçacık bloklarından oluşur. En büyük farklılıkta X-ışını veya elektron kırınımındaki saçılım karakteristiğidir. Tek kristal'in yapı taşları olan atomların uzaydaki pozisyonları düzenli ve tekrar eden bir dizilime sahiptir (*long-range translational order*) [41]. Bu sebeple X-ışını veya elektron kırılımında tipik tek kristal deseni oluşur. Desen, örgü yüzey aralıklarının hesaplamalarına ve ışın eksenine göre örgü yüzey oryantasyonlarının hesaplanmasına olanak sağlar. Diğer yandan çoklu kristal kümeleşme, kristal tozunun

tipik halka benzeri kırınım desenine sahiptir. Çünkü çoklu kristallerin kristal yapıtaşları gelişi güzel oriyantasyona sahiptir (Şekil 2.7.) [11]. Buna rağmen merkezden itibaren kırınım halkaları aralıkları, çoklu kristal kümelerini oluşturan kristal birimlerin kafes yüzey aralıklarının hesaplanmasına olanak sağlar ('*Bragg halkaları*').



**Şekil 2.7.** Kalsit'in tipik geniş açılı X-ışını saçılımı WAXS deseni

Şekil 2.7.'de üst solda tek kristalin tipik kırınım deseni; üst sağda çoklu kristal pudrasına ait tipik kırınım deseni; alt ortada pudra örneğinin *Gandolfi* modu ile görüntüsü görülmektedir. Goniometer eksenini  $\omega$  ve  $\phi$  maruz bırakılma anında kalıcı olarak kaldırılmıştır. Bu görüntü, tek bir kristal kırınım deseninden gelen noktalar polikristal örnek halkaları oluşturmaktadır.

## 2.2. Klasik Olmayan Kristalizasyon

Amorf kümelerin ve parçacıkların ara safha oluşturmasının yanı sıra; nanoparçacıkların çoklu, paralel oluşumları ve bir oriyantasyona göre hizalanarak mezokristal oluşturması klasik olmayan kristalizasyon olarak tanımlanmaktadır.

Basit çekirdeklenme ve büyütme yerine kristalleşme reaksiyon kanallarında parçacık esaslı olarak gerçekleşir. Bu reaksiyon kanallarında moleküler süpersatürasyon önce materyalin arasafhası olarak hizmet eden ve kütle taşınması ve büyümesi için taşıyıcı

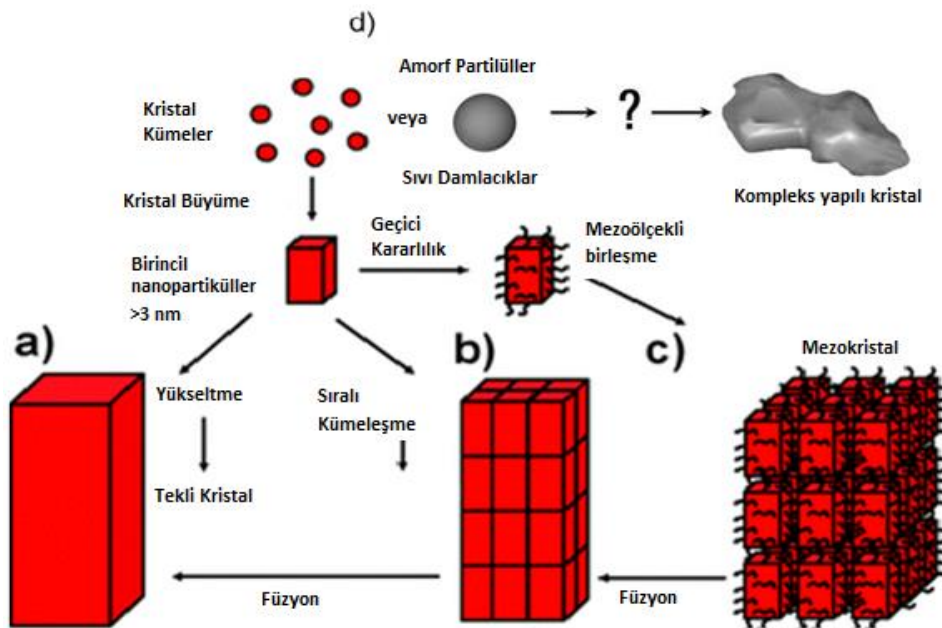
rolü oynayan kümelerin veya genellikle amorf olan küçük birincil nanoparçacıkların yapılanması ile indirgenir. İyonlar, atomlar ve moleküller yoluyla gerçekleşen klasik kristal büyüme sürecini, nanoparçacık kümeleşmesi, kümeleşmenin dizilim oluşturması ve nihai mezoskopik dönüşüm tamamlar.

Klasik olmayan kristalizasyon mekanizması şu adım veya olasılıklar ile gerçekleşir;

- Temel yapı taşları olan geçiş kümeleşmelerinin oluşumu
- Mezoskopik dönüşüme uğrayacak amorf geçiş elementlerinin kristalleşmesi
- Nanoparçacık yapıtaşlarının düzenli bir şekilde birleşmesi. Nanopartüllerin yönlü olarak kümeleşmesi ve yüksek enerjili kristal yüzeylerinin olası kristal alt kümeleri olarak birleşmesi.
- Nanoparçacıkların üç boyutlu olarak kendiliğinden düzene girerek oldukça düzenli mezokristallerin oluşumu.

Klasik olmayan kristalizasyon, paralel ve çoklu olarak nanoparçacıkların oluşmasını, daha sonra da superyapının oluşması adımlarını tanımlar. Bu yönüyle tek kristal oluşumu için gerekli tek çekirdeklenme sürecinden oldukça farklıdır.

Şekil 2.8.'de görüldüğü üzere klasik olmayan kristalizasyon sürecinde birçok ürün oluşmaktadır. Bunlar geçici karakteristik özelliğe sahip ve mezoskopik dönüşümle değişmektedir [11].

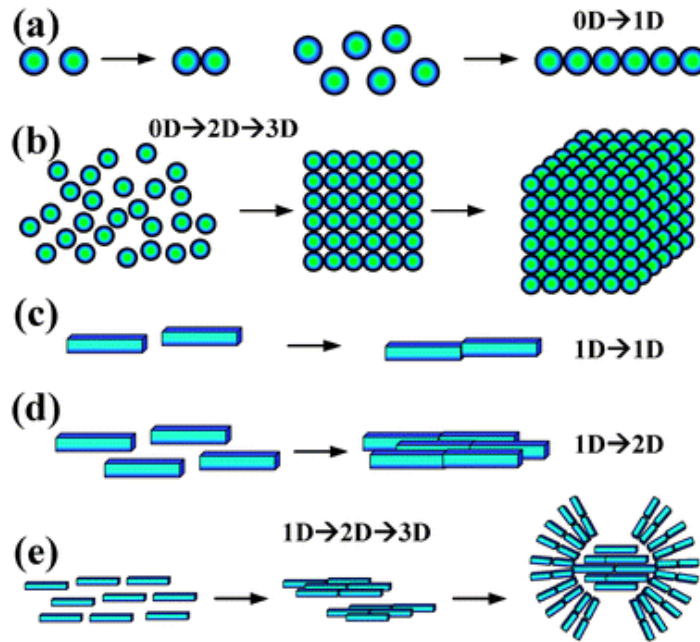


**Şekil 2.8. a) Klasik ve b) Klasik olmayan kristalizasyonun şematik gösterimi**

Eş yönelimli öncü nanoparçacıklar bir araya gelerek yine eş yönelimli bir kristal oluşumunun çekirdeğini oluşturabilirler (Şekil 2.8.b.). Ayrıca nano kristalleşen bölümlerin kritik kristal boyutunu belirleyip kristal oluşumunu durdurabilmeleri de mümkündür. Hem kilit hem anahtar görevi görebilirler. Kristallenmenin başlangıcı veya sonu şeklinde davranabilirler. Eğer bahsi geçen nanoparçacıklar, polimer ya da diğer katkı maddeleri ile kaplanırsa, mezokristal oluşumuna geçiş daha rahat olur. Nanoparçacıkların bir araya gelerek katmanlı mezokristal faz oluşturmaları, hem kristal hem de amorf yapı birimleri ile de mümkündür.

Şekil 2.8.d.'de görülen soru işareti bu karmaşık oluşumların karmaşık ve henüz anlaşılamayan yapılarına işaret etmek için kullanılmıştır.

Partikül taşımali klasik olmayan kristalizasyon yolu, pratik olarak kristalizasyonu iyon ürünleri (*ion products Qsp*) ve moleküler çözünürlükten (*molecular solubility Ksp*) bağımsız hale getirmektedir. Kristalizasyon ortamında pH veya osmotik basıncı değiştirmeden kristalizasyonun gerçekleşmesini sağlar. Klasik olarak küçük patiküllerin harcanarak büyük parçacıkların büyümesi, kristalin irileşmesi sıralı bağlanma (*oriented attachment*) olarak adlandırılır. Sıralı bağlanma Şekil 2.9.'da belirtildiği üzere farklı boyutlarda gerçekleşir. Sıralı bağlanmanın üç boyutlu olarak görüldüğü durum mezokristal konseptini oluşturur. Sıralı bağlanma yöntemi ile nanoyapıların kendiliğinden dizilimi için çeşitli organizasyon şemaları Şekil 2.9.'da verilmiştir [42].

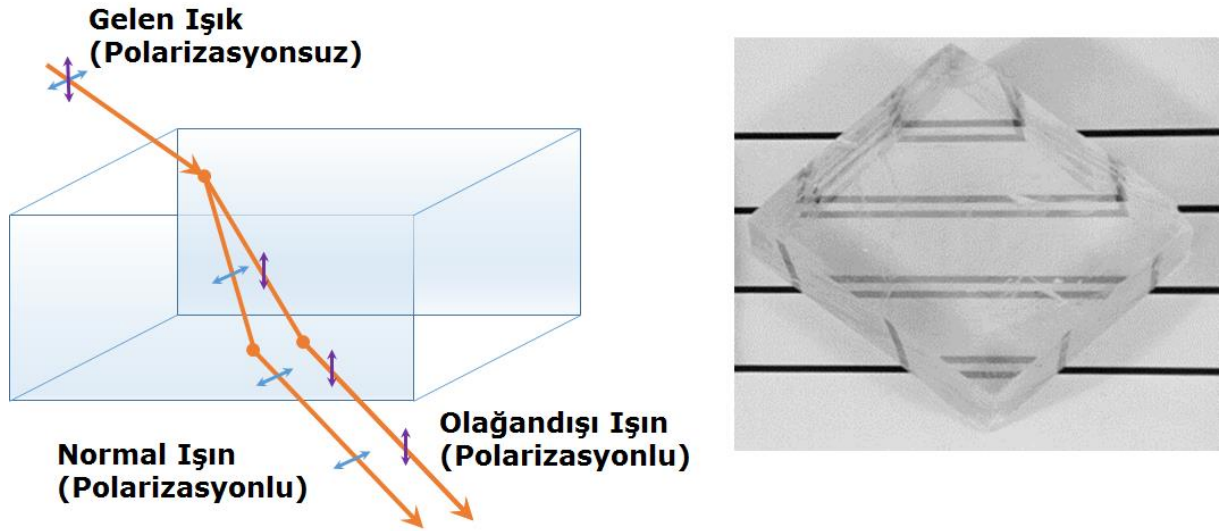


**Şekil 2.9.** Nanoyapıların kendiliğinden dizilimi için çeşitli organizasyon şemaları



### 2.3. Mezokristaller ve Özellikleri

- Mezokristaller, genellikle kristal komplekslerinin klasik olmayan tabiatı sebebiyle X-ışını ve elektron saçılımları yöntemlerinde tek kristalin tipik üç boyutlu saçılma desenini gösterir.
- Çift kırılım (*Birefringence-Double Refraction*) özelliği göstermektedir. Madde içerisinde polarizasyona göre farklı yollar izlediğinden ışık farklı hızlarda ilerler ve çift kırılım görülür (Şekil 2.10.).
- Mezokristaller, camlar gibi kırılma yüzeyleri gösterirler, ancak benzer tek kristal yapıya göre bükülme özelliği daha fazla daha dayanıklıdır. Bu yönüyle biyomineral çalışmalarının gözdesi denilebilir.
- Doğasında gözenekli olması sebebiyle termal ve yalıtkanlık özellikleri iyidir. Gözenek özelliği ilaç taşıma çalışmalarında ön plana çıkmaktadır.



Şekil 2.10. Çift kırılım

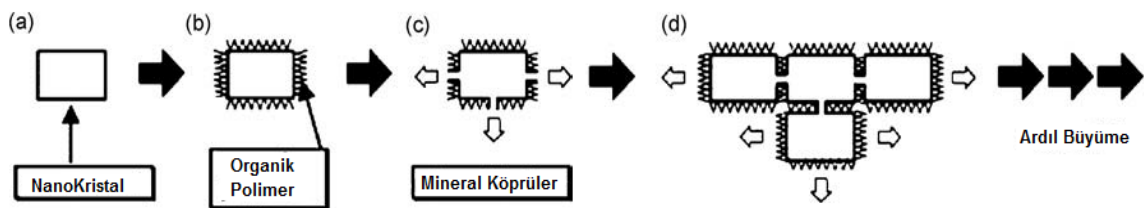
- Nano ölçekte kesinlikle karışmayan oldukça farklı iki malzemenin, mezo ölçekte kombinasyonu, manyetik ve optik özelliği olan bir sistem veya mekanik olarak sert ve yalıtkan bir film gibi çok fonksiyonlu hibrid materyal ortaya çıkabilir.

#### 2.3.1. Mezokristalleri Oluşturan Başlıca Mekanizmalar

Mezokristal oluşumu için en basit mekanizma, mercanlarda olduğu gibi nanoboyuttaki bölmelere organik matrisler tarafından yönlendirilmiş kristalin maddelerle doldurmaktır. Çözelti içerisindeki nanoparçacıklardan mezokristal oluşumundaki diğer bir yöntem nanoparçacıkları bir araya getirmek ve kristalografik düzende sıralamaktır.

Kristalografik bölmelere üç boyutlu nanotanecik sıralama yapabilmek için üç yöntem vardır:

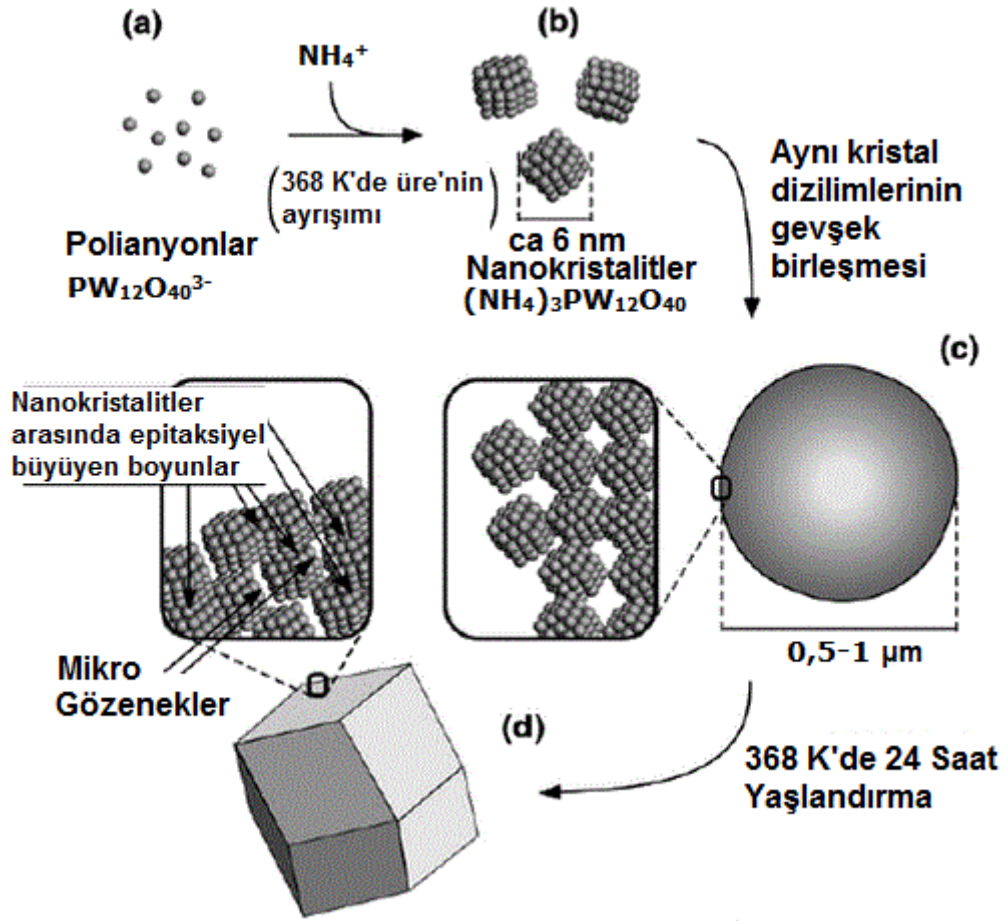
- Fiziksel alanların (Elektrik, Manyetik) etkisi ile nanoparçacık dizilimi veya benzer kristal yüzeylerinin karşılıklı dizimleri: İlk yöntemde yönlendirilmiş elektriksel, manyetik ya da dipol alanlara ihtiyaç vardır. Sıralamanın gerçekleşebilmesi için etkileşim potansiyeli olmalıdır. Bu nedenle nanoparçacık anisotropik olmalıdır. Kristalografik bölgeler içerisinde, dipol veya manyetik momentlere sahip nanoparçacıklar, lokal manyetik dipol alanlar oluşturarak kendi aralarında birbirini de çekerek sıralanabilirler. Anisotropik parçacık polarizasyonun diğer bir sebebi de *van der Waals* kuvvetleri olabilir. Bu yöntemin uygulanabilmesi için ortamda yaklaşık aynı boyuta sahip birçok nanoparçacığın bulunması gerekmektedir.
- İki nanoparçacığın biraraya gelmesi ile oluşan mineral köprüyü kullanarak, nanoparçacıkların epitaksiyel olarak büyümesi: İkinci yöntem ise mineral köprüleri olarak da adlandırılan taneciklerin aralarındaki kristalografik bağlantı ile karşılıklı etkileşmesidir. Mineral köprü ile bağlanmış kristallerin aslında bir tek kristal olması dolayısı ile bu yöntem, nanokristallerin karşılıklı kristalografik sıralanmasını açıklamaktaki en anlaşılır girişimdir. Mineral köprüler nanokristal üzerindeki büyümenin azaldığı/durduğu katmanlarındaki hasar görmüş bölgelerde çekirdekleşmekte ve bu mineral köprü üzerinde yeni bir nanokristal büyümektedir. Mineral köprüleri elektron mikroskopunda saptamak çok zordur. Serbest kristalizasyona göre mezokristal oluşumunun kinematiği oldukça yavaştır.
- Nanokristallerin köprü şeklinde büyüyerek sıralı yapı haline dönüşümünün şematik gösterimi Şekil 2.11'de verilmiştir (a) Nanokristal oluşumu, b) polimer emilimi sebebi ile büyüme engellenmesi, c) mineral köprüsünün oluşumu ile büyümenin tekrar başlaması d) komşu nanokristaller ile çekirdeklenecek büyüme). Bu büyüme modu, nanoskopik ölçekte ardışık olarak adım adım oluşur ve belirli bir makroskopik şekle sahip yönelimli bir mimariye neden olur.



**Şekil 2.11** Nanokristallerin köprü şeklinde büyümesinin şematik gösterimi

Hacimsel kısıtlar sebebi ile nanoparçacıkların dizilimi: Üçüncü yöntem ise Şekil 2.12.'de bahsedilen basit geometrik görüştür. Parçacıklar önce göreceli olarak düzensiz ve serbest yapıdaki bir krislal nanoparçacık oluştururlar. Büyüme devam ettikçe, kritik hacime ulaştıktan sonra parçacıklar birbirlerine göre hizalı hale gelirler. Hacim sıkışıklığı arttıkça, sıralama parametrelerini düzenleyen entropik kuvvet de artmaktadır, bu sebeple de daha düzgün paketler ortaya çıkmaktadır. Mezokristal oluşum için bu yöntem, reaktanların sürekli akışı ile kısıtlı bir tepkime ortamının olmasını gerektirir.

(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> mezokristallerinin oluşum sürecinin şematik gösterimi Şekil 2.12.'de görünmektedir [43].



**Şekil 2.12.** (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> mezokristallerinin oluşum sürecinin şematik gösterimi

## 2.4. Mezokristallerin Analizi

Mezokristallerin, aşağıdaki sebepler yüzünden analiz edilmesi güçtür;

1) Mezokristaller tek kristal oluşumunda ara safhadır. Gözenek oluşturucu ek maddeler uygulanmasa bile sonuç olarak genellikle gözenekli tek kristal yapı oluşturur.

2) Her bir mezokristal oluşturma süreci, çok adımlı olup aşağıdaki adımlardan en az iki tanesini içerir:

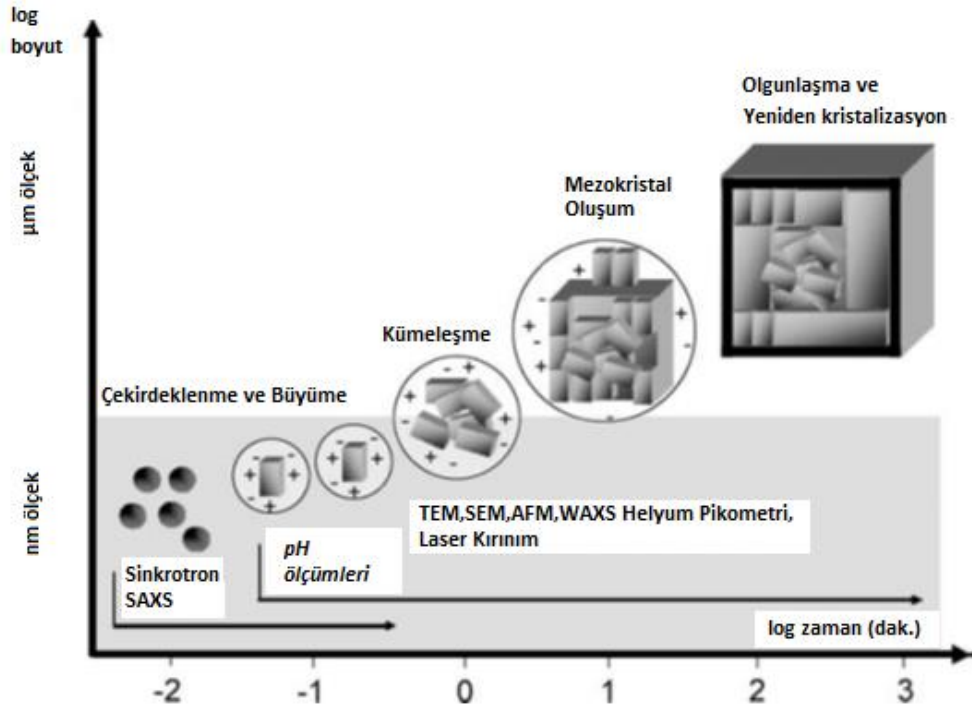
- a) Nanoparçacık çekirdeklenmesi
- b) Mezokristal birleşme
- c) Amorf öncülerin (*Precursors*) oluşumu
- d) Mezokristal içindeki nanoparçacıklar arasında mineral köprülerinin oluşumu
- e) Kristalografik olarak dizilmiş nanokristallerin birleşerek tek kristal yapısı oluşturması

Süreç, solüsyondaki molekül/iyon mertebesinden mikron mertebesine değişen seviyede olduğundan ( $10^{-9} - 10^{-4}m$ ), gerekli süre de mikrosaniyelerden saatlere kadar değişmektedir ( $10^{-3} - 10^5s$ ). Bu yüzden zamana bağlı process yapmak gerekmektedir ve tek bir analiz yöntemi kullanmak zordur.

Farklı tekniklerin kombinasyonu kullanılır. Bunlar:

- Görüntüleme Teknikleri
- Kinetik Teknikler
- Çözölmüş Türlerine Hassas Teknikler
- Mezokristal Yapısına Uygun Teknikler

Zamana bağlı olarak, bakır oksalat oluşumu sırasındaki çökeltme mekanizmasının, başlangıç evresinden, son parçacık evresine kadar uygulanan analiz tekniklerin, zaman ve boyut rejimlerine göre şematik gösterimi Şekil 2.13.'te verilmiştir [44].



**Şekil 2.13.** Zaman ve boyuta göre analiz teknikleri

Mezokristal ara geçişle bakır oksalat kristal oluşum sürecindeki büyüme mekanizması dört aşamada anlatılabilir. Bu aşamalarda kullanılabilecek analiz yöntemleri sırasıyla aşağıda verilmiştir.

#### 2.4.1. Çekirdiklenme ve Birincil Nanoparçacık Büyütülmesi

Yüksek zaman çözünürlüklü SAXS, çekirdeklenme sürecinin en erken safhaları için çok uygundur. Reaksiyon ürünleri ise, X-ışını saçılma teknikleriyle ya da elektron mikroskopunda kullanılan çok hızlı örnekleme teknikleri ile tespit edilebilirler.

Ayrıca, Solüsyon kompozisyonu içerisindeki aşağıdaki parametrelere bakmak da faydalıdır:

- Basit pH değerine
- İletkenliğine
- İyon konsantrasyonu
- Birincil nanoparçacıkların hızlı büyümesi sinkrotron SAXS ile tespit edilebilir.

#### 2.4.2. Hızlı Kümeleşme ve Rastgele Sıralanmış Kümelerin Oluşumu

İki yöntemle ölçülür:

- Parçacık çekirdeğinin TEM kesit alanı,
- Kristallerin helyum piknometresi ile yoğunluk ölçümü

İlave olarak durağan ışık saçılımı (*static light scattering*) ve dinamik ışık saçılımı (*dynamic light scattering*) de kullanılabilir.

### 2.4.3. Mezokristal Oluşumu

Partikül sayısı ve buna bağlı olarak çarpışma frekansı düştükçe parçacıklar daha düzenli bir davranışla tuğla-tuğla toplanmaya başlar. Bu daha düzenli bağlanma supersaturasyonun düşmesi ile desteklenir, bu da elektriksel çift katmanlı kalınlığı arttırmaktadır. Bu durum genel enerjiyi minimum yapacak şekilde tutunan nanoparçacıkların yeniden düzenlenmesine sebep olmaktadır. Bu dizilim kristalografik olarak iyi hizalanmış oriyantasyona karşılık gelmektedir. Bu da mezokristalizasyona yol açmaktadır.

Mezokristalin tek kristalin kırınım deseni, TEM kesit yüzeyi ile bulunur. Mezokristalin çoklu kristal doğası ise şu yöntemlerle incelenebilir:

- Yüzey parçasının veya tamamının SEM yöntemi ile,
- Eğer mezokristalin nanoparçacık birimlerinin büyüklüğü <100nm ise kristalit büyüklüğü WAXS ile *Scherrer* denklemi kullanılarak.

Nanoparçacık tabakaları yüksekliği kullanılarak AFM ile partikül boyutu belirlenebilir.

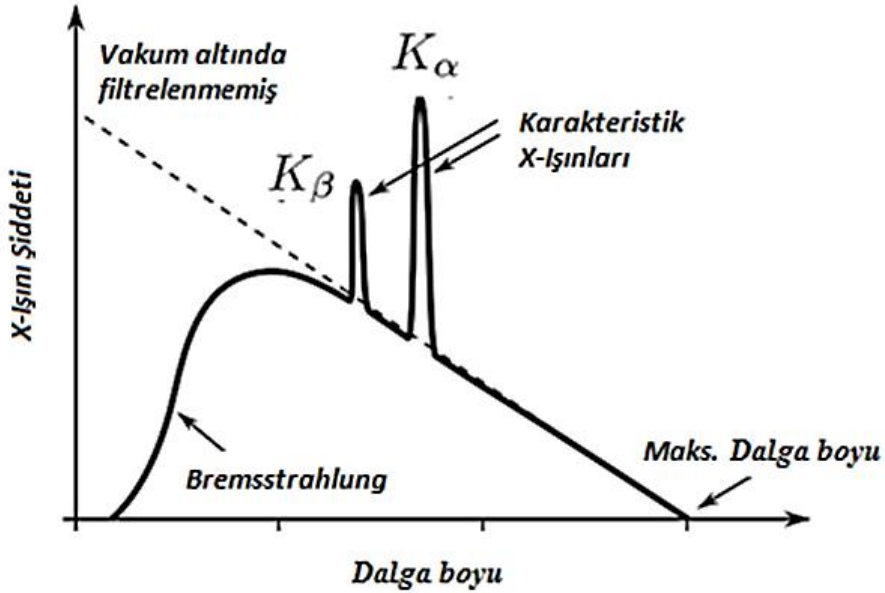
### 2.4.4. Mezokristallerin Füzyonu ile Tek Kristal Oluşumu / Olgunlaşma ve Tek Kristal Kabuğunun Dışına Doğru İyon Taşımalı Yeniden Kristalleştirme

Son olarak, kristalografik olarak düzenlenmiş nanoparçacıklar, temas noktalarında genel kristal yüzlerini saf dışı bırakarak tek kristal sınırında birarada yoğunlaşırlar. Bu da sistemin yüzey enerjisini azaltır ve düzensiz çekirdek çevresinde tek kristal domainler oluşturur. Klasik ve klasik olmayan kristalizasyon, aynı kristalizasyon mekanizmasında fakat farklı zamanlarda gerçekleşir. Sürecin tamamını izleyebilmek için SEM, TEM, Elektron Kırınımı, AFM, SAXS, WAXS, XRD, FT-IR, RAMAN vb. deneysel analizleri ile pH Ölçümleri ve Yoğunluk Ölçümleri yapılabilir. Bahsi geçen yöntemler kullanılarak birbirini tamamlayıcı yapısal bilgilere ulaşılabilir. Bu tez çalışması kapsamında, SEM, XRD ve X-ışını Saçılma yöntemleri kullanılmıştır. FT-IR analizleri de başlatılmış olup, tabakalı sentez aşamasında yüzeyden yansımanın fazla olması ile yapının derinliğine IR ışınlar ile inilemediği için elde edilen spektrumlar yorumlanabilecek bilgiler içermemiştir.

### 3. KULLANILAN YÖNTEMLERLE İLGİLİ KURAMSAL BİLGİ

#### 3.1. X-ışınları

X-ışınları yüksek enerjili elektronların yavaşlatılması veya atomların iç yörüngelerindeki elektron geçişleri ile meydana gelen, dalga boyları 0,1-100 Å arasında değişen elektromanyetik dalgalar. En önemli özellikleri, kısa dalga boylu ve yüksek enerjili olmalarıdır. X-ışınları hem dalga hem de tanecik özelliği gösterirler. Tanecik karakteri (foton) söz konusu olduğunda, X-ışınlarının şiddeti birim zamanda birim yüzeye düşen foton sayısı ile belirlenir. Dalga özelliğini ortaya çıkaran deneyler gerçekleştirildiğinde şiddet, elektromanyetik ışınımın dalga genliğinin karesi ile orantılı biçimde tanımlanarak yapı incelemelerinde bu ifadeler üzerinden analiz yapılır. X-ışınları ile pek çok fiziksel olay gerçekleştirilebildiği için, yapı incelemelerinde bu ışınların kullanımı öncesinde genel özelliklerinin ve madde ile etkileşimlerinin bilinmesi önem taşımaktadır. Spektrumda geniş dağılıma sahip bölge sürekli spektrum ve diğer iki pik karakteristik spektrumlar olarak adlandırılır.  $K_{\beta}$  karakteristik piki ikincil kırınım etkilerinden uzaklaşmak ve tek dalga boyu kullanmak amacı ile filtrelenir. SAXS deneylerinde genelde, Şekil 3.1.'de görülen  $K_{\alpha}$  karakteristik X-ışınları kullanılır. Sürekli ve karakteristik X-ışını oluşumu Şekil 3.2.'de daha anlaşılır biçimde görselleştirilmiştir.



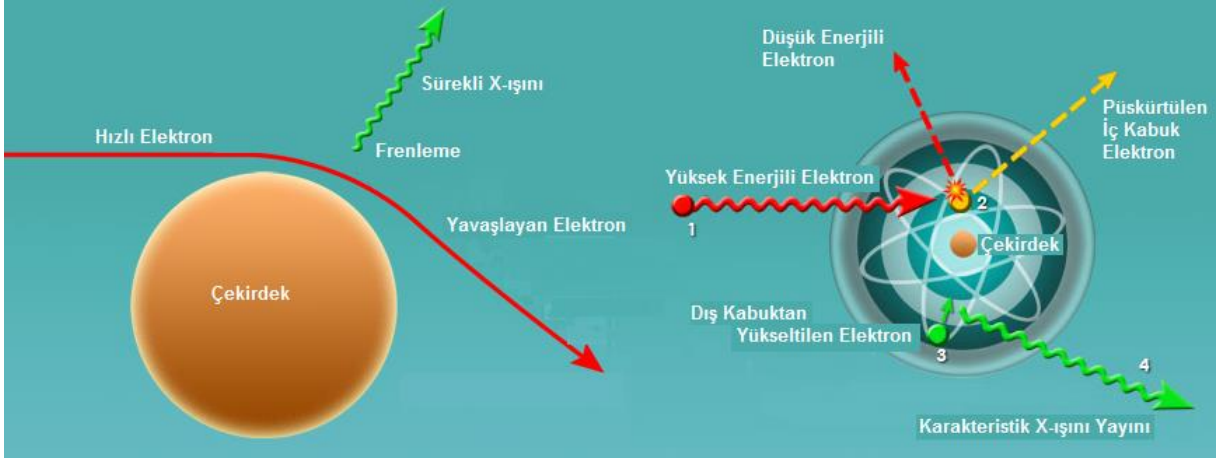
Şekil 3.1. X-ışını Spektrumu

#### 3.2. Karakteristik X-ışınları ve Malzeme ile Etkileşimi

Atomun L ve M gibi iç yörünge elektronlarının yüksek gerilimlerde hızlandırılan elektronlarla koparılması sonucu oluşan elektron boşluklarının üst yörüngelerde bulunan



elektronlar ile doldurulması sonucu yayınlanırlar. Çekirdek içerisinde bulunan protonlardan bir tanesi hareketi esnasında atomun ilk halkalarındaki bir elektronu yakalayıp nütürleşebilir. Yakalanan bu elektronun bıraktığı boşluğa yine üst yörüngelerden bir elektron atlayarak da X-ışını oluşabilir. Bu ışınlar yayınlanan malzemenin atomları ile doğrudan ilgili oldukları için o malzemenin karakteristik X-ışınları olarak tanımlanırlar. Atomik yörüngeler arası enerjiler söz konusu olduğu için, yayınlanan karakteristik X-ışınları belirli, kesikli enerjilere sahip olurlar.



**Şekil 3.2.** X-ışınları oluşumu (sol: sürekli, sağ: karakteristik)

X-ışınlarının gözlemlenmesi onların enerji spektrumlarının ve madde ile etkileşmelerinin incelenmesi ile mümkündür. Bu ışınların madde ile etkileşmelerini, etkileşme alanlarına göre aşağıdaki gibi gruplandırmak mümkündür.

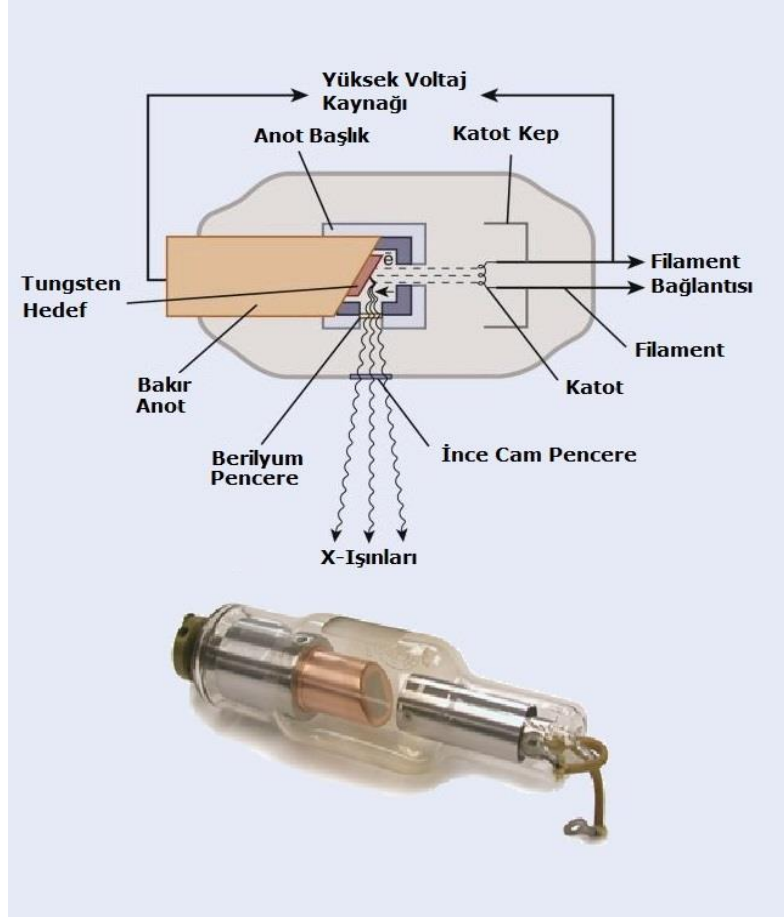
- Atomun elektronu ile etkileşme.
- Çekirdekle etkileşme.
- Çekirdek ve elektronların etrafındaki elektrik alanla etkileşme.
- Çekirdek çevresindeki mezon alanı ile etkileşme.

X-ışınlarının madde ile etkileşmeleri, koherent saçılma ve kırınım deneylerinde doğrudan yapıdaki elektronlarla gerçekleşir. X-ışınlarının elektrik alan bileşeni elektronların ivmeli hareketine, dolayısı ile bu elektronun eş zamanlı ikincil bir X-ışını kaynağı gibi davranmasına neden olur. Bu durumda, bahsi geçen elektron X-ışınının koherent saçılmasına neden oldu denilebilir. Bu etkileşim sonucunda, X-ışınlarının yapıdaki elektron yoğunluğu farklarına duyarlı olduğu gerçeği ortaya çıkar.



### 3.3. Laboratuvar Tipi X-ışını Kaynağı

Alışlagelmiş kapalı X-ışını tüpleri kullanılarak, XRD ve SAXS analizleri için gereken X-ışınları doğrudan laboratuvar ortamında elde edilebilir. Bir X-ışını tüpü, temelde metal korunak, havası alınmış cam tüp, metal anot ve katoddan oluşan elektron iletimi sağlayan vakumlu bir diyot yapı olarak tanımlanabilir (Şekil 3.3.).



Şekil 3.3. X-ışını tüpü

X-ışını, havası boşaltılmış bu tüp içinde ısıtılan katoddan çıkan elektronların, yüksek gerilim ile hızlandırılarak, Cu, Co, Mo vb. maddeden yapılmış anot metaline çarptırılması sonucu oluşur. Bu tez kapsamında kullanılan tüm X-ışını kaynakları bakır anota sahip kaynaklardır. X-ışını tüpünün temel görevi hızlandırılan elektronların kinetik enerjisinin bir kısmını elektromanyetik enerji olan X-ışınına dönüştürmektir. Filamandan düşük bir akım geçirilerek ısıtılır. Isıtılan filamanda tungsten atomlarına ait dış yörünge elektronları serbest kalarak metal yüzeyden ayrılır. Bu olaya termo-iyonik emisyon adı verilir. Maruz kalma anında akım yükseltilecek termo-iyonik emisyon artırılır ve elektronlar hızlandırılır, odaklayıcı başlıkla anoda yönlendirilir.

Hedef madde elektronlarının yörüngeden ayrılmadan uyarılması termal enerjiye; çekirdek ve yörünge elektronları ile etkileşimi ise X-ışını oluşumuna yol açmaktadır. Elektron bombardımanında kinetik enerjinin büyük bir kısmı ısı enerjisine dönüşmektedir. Elektronlar, hedefin dış yörünge elektronlarına aynı yörüngede daha yüksek enerji düzeyine uyardırmakta ancak onları yörüngeden koparamamaktadır. Anottan, X-ışınları elektron geliş yoluna 90 derece açıyla salınır. Bu nedenle X-ışınlarının istenen bir yönde çıkmasını sağlamak için katot belli bir eğimde yapılır.

### **3.4. Küçük Açılı X-ışını Saçılma Yöntemi**

SAXS ile katı, sıvı, jel, yoğun gaz gibi örneklerin yapı analizleri 1-100nm aralığında yapılabilir. Yani analizler için malzeme içerisinde nano boyutta elektron yoğunluk farklılıklarının bulunması gereklidir. Ayrıca sıcaklık ve basınca bağlı yapısal değişimler de çok kısa sürelerde zaman çözünürlü deneylerle incelenebilmektedir.

X-ışını saçılma deneylerinin en önemli üstünlüğü küçük ve geniş açılı bölgelerine ait saçılma verilerinin aynı anda kaydedilebilmesi ile hem moleküler boyuta hem de nano boyuta ait yapısal bilgilere eş zamanlı ulaşılabilmesidir. Böylece incelenecek örneğe ait faz diyagramları ve yapısal dinamikler de ayrıntısı ile araştırılabilmektedir.

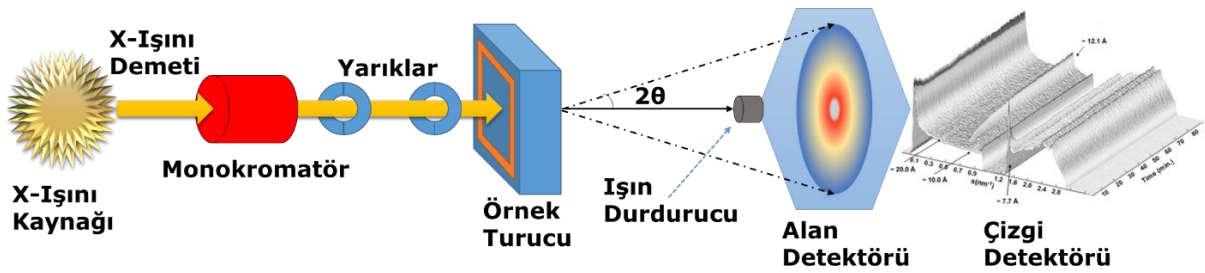
X-ışını saçılma deneylerinde en önemli bölüm, yapının tamamına ait elektron yoğunluğu değişiminin uygun modeller kurularak elde edilebilmesi aşamasıdır. Bu aşamada, örnekleri sentezleyen, elde eden ve farklı amaçlarla yapıları incelemek isteyen bilim insanlarının görüşlerinin/beklentilerinin bilinmesi ve güncel literatürün yakından takip edilmesi gerekir. İncelenecek her bir veri karakteristik bir örnektir ve veri analizi için özel modeller oluşturulması gerekir. Oldukça uzun sürebilen bir aşamadır. Bilinçli bir çalışma ve kaliteli veri ile ayrıntılı analizler örneğe bağlı olarak 1-6 ay gerektirebilmektedir. Bununla birlikte, incelenecek örneklerin üç boyutlu yapılarına ait ayrıntılı elektron yoğunluklarının elde edilmesi yerine, çok karmaşık yapıya sahip olmayan örneklerin yapılarında bulunan küresel, çubuk, plaka formundaki oluşumların sayıları, boyutları, dağılımları çok kısa sürede kolayca belirlenebilmektedir. Bunun için gereken en önemli koşul örnek içeriğinde en az iki farklı elektron yoğunluğuna sahip bölgelerin olması ve bu bölgelerin 1-500 nm boyut aralığında kaydedilebilir geometrik şekillenimlerinin olması gerekir.

Yapı analizinde kullanılan X-ışını yöntemlerinden biri olan, SAXS yöntemi ile incelenen örnekten küçük açıda saçılan X-ışını şiddetleri, saçılma açısının bir fonksiyonu olan, saçılma vektörünün büyüklüğüne göre elde edilerek bu verilerden yapı ile ilgili bilgiye

ulaşılır. X-ışınları kırınımında olduğu gibi, saçılma yapıdaki elektronlar tarafından gerçekleştirilir. Bu nedenle yöntem elektron yoğunluğu farkının algılanması temeline dayanır.

X-ışını yöntemleri arasında SAXS yöntemini öne çıkaran en önemli özellik, angstromdan (Å) nanometreye (nm) kadar uzanan büyüklükte ve homojen olmayan elektron yoğunluklarına duyarlı olmasıdır. X-ışınları kırınımı yöntemi ile katı kristal, kristalin, film, toz, sıkıştırılmış toz v.b. örnekler incelenebilirken, X-ışını saçılma yöntemi ile sıvı, jel, yoğun gaz gibi farklı tiplerde örnekler ve biyolojik dokular ayrıntılı olarak incelenebilmektedir. SAXS, 0,07 nm ile 0,3 nm aralığında dalga boyuna sahip, iyi yönlendirilmiş X-ışınlarını kullanarak; büyüklüğü 0,1 nm ile 100 nm arasında olan nano oluşumlar içeren maddelerin yapılarını incelemeye yarayan bir yöntemdir.

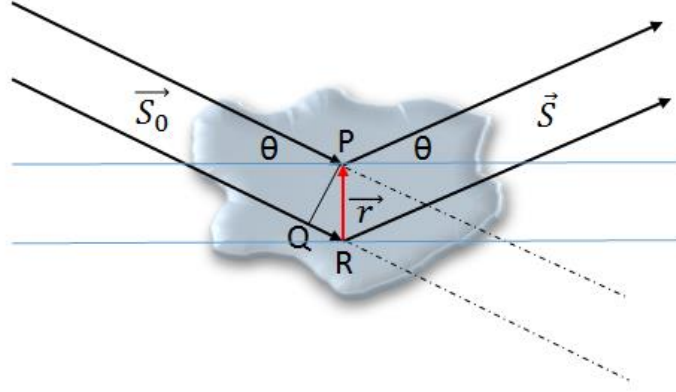
Küçük açı saçılması deney sisteminin temel elemanları Şekil 3.4.'te görülmektedir.



**Şekil 3.4.** SAXS düzeneğinin şeması

X-ışını kaynağından çıkan X-ışını demeti monokromatör ile tek dalga boyuna indirgenir. Düzenekte yer alan yarıklar kullanılarak istenen boyut ve dağılımda örnek üzerine düşmesi sağlanır. Bu demetin büyük bir kısmı doğrudan örnekten geçmekte ve küçük bir kısmı geliş doğrultusundan farklı yönlerde saçılmaktadır. Saçılma şiddetini saçılma açısına bağlı olarak kaydetmek için dedektör kullanılır. Saçılma açılarının bir fonksiyonu olan saçılma şiddetinin analizi örneğin yapısı hakkında bilgi verir.

Elektron yoğunluğu homojen olan bir nano oluşumun, P ve R noktalarından saçılan ışınlar ile ilgili geometrik ilişkileri Şekil 3.5.'te gösterilmiştir.



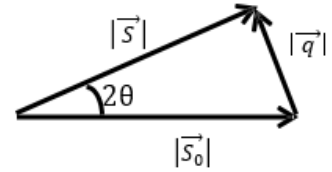
**Şekil 3.5.** Nano oluşum üzerine gelen ışın ile saçılan ışın arasındaki geometrik bağıntı

Bir nano oluşumun iki noktasından saçılan ışınlarla ilgili geometrik ilişkiler ( $\vec{r}$  görelî konum vektörü,  $\vec{S}_0$  ve  $\vec{S}$  sırasıyla gelen ve saçılan ışınların dalga vektörleri).

$$\delta \text{ (iki ışının yol farkı)} = |\overline{PR}| - |\overline{QR}| = \vec{r} \cdot (-\vec{S}_0) + \vec{r} \cdot \vec{S} = \vec{q} \cdot \vec{r} \quad (3.1)$$

$$\vec{q} = \vec{S} - \vec{S}_0, \quad |\vec{S}| = |\vec{S}_0| \quad (3.2)$$

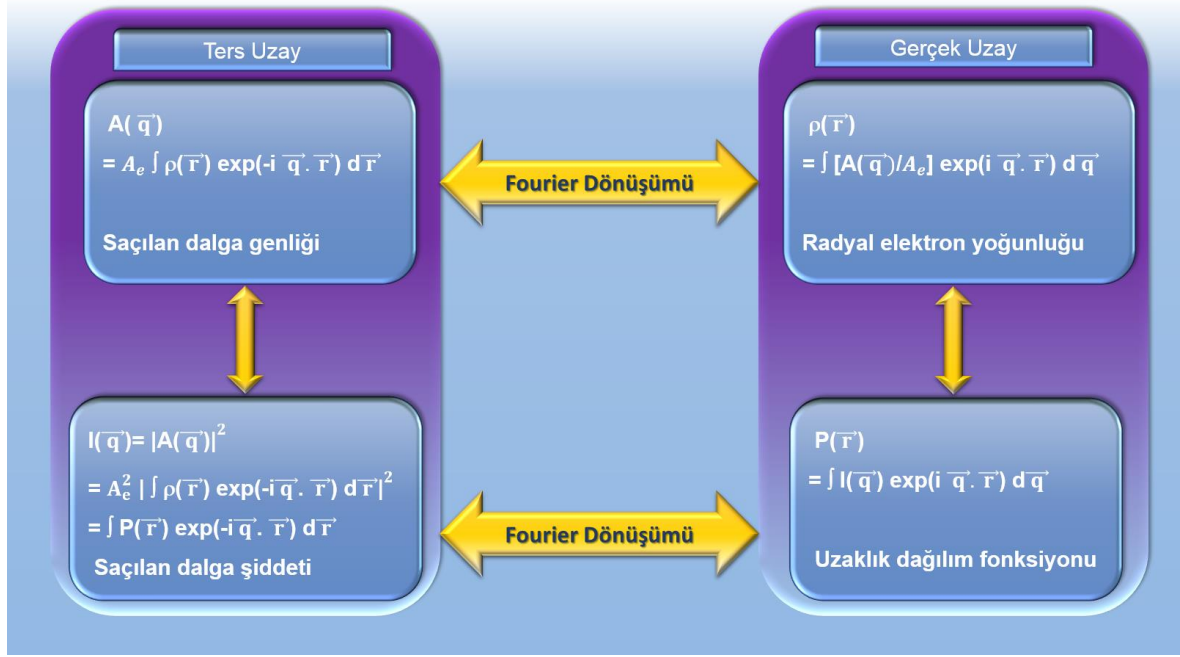
$$q = |\vec{q}| = 2 \cdot |S| \cdot \sin \theta = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin \theta \quad (3.3)$$



Böylece, R ve P noktalarından saçılan ışınlar arasındaki,  $\delta$  yol farkından yararlanarak  $\vec{q}$  saçılma vektörünün  $\theta$  ya bağımlılığı elde edilmiş olur. Eşitlikten de anlaşılacağı üzere küçük açılar küçük q ya ve aynı zamanda büyük boyutlu oluşumlara karşılık gelir. Küçük açı saçılmalarında, nano oluşumlar belirli düzen içerdiklerinde, *Bragg Yasası* (Eşitlik 3.4) geçerliliğini korur. Örneğin düzlemler arası mesafeleri nanometre mertebesinde olan büyük tabakalı (d mesafeli) düzlemlerden olan saçılma,  $\theta$  yansıma açısı,  $\lambda$  kullanılan X-ışını dalga boyu ve n *Bragg Yansıma* mertebesi olmak üzere aşağıdaki *Bragg Kırınım* koşulu ile ifade edilir.

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (3.4)$$

Saçılma deneylerinde öncelikle,  $I(q) - q$  saçılma grafikleri çizilir. Ardından yapı analizi, bu saçılma desenleri kullanılarak gerçekleştirilir. 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  $\rho(\vec{r}) \cdot dV$  kadar elektron içerir.  $A_e$ , bir elektrondan saçılan dalganın genliğini ifade etmektedir.



**Şekil 3.6.** Saçılan X-ışını şiddet ve genliğinin Fourier dönüşümleri ile elde edilen gerçek uzaya ait yapısal bilgiler

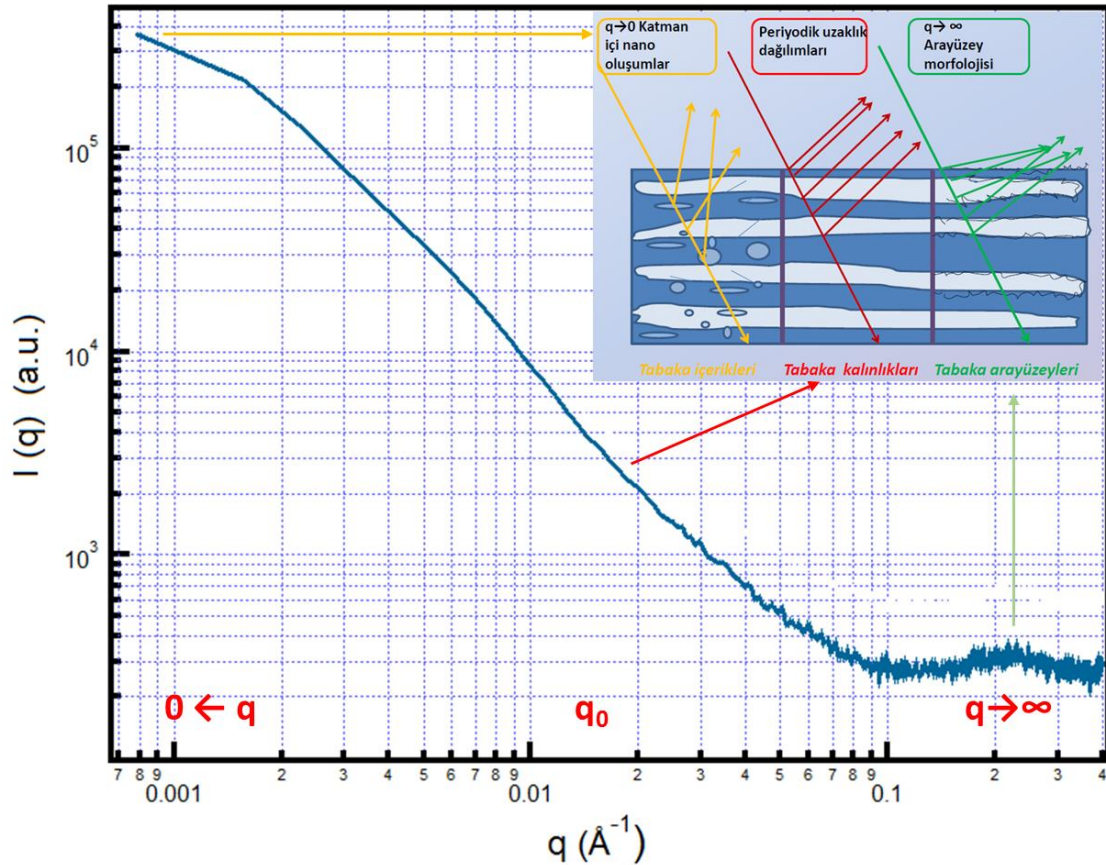
Saçılma verisi ters uzaya ait bilgi içerdiğinden, *Fourier* analizi ile gerçek uzaya geçişin yapılması, nano oluşumların boyut ve şekilleri (radyal elektron yoğunluğu) ile birbirlerine olan uzaklıklarının (uzaklık dağılım fonksiyonunun) belirlenmesi gerekir (Şekil 3.6.). Böylece, gerçek uzayda incelenen örneğin yapısına ait oluşum şekilleri, büyüklükleri, sayıları, uzaklık dağılımları, ara yüzey alanları ve kalınlıkları, elektron yoğunluk değerleri gibi önemli yapısal bilgilere ulaşılır.

Bir SAXS eğrisinin genel görünümünden elde edilecek yapısal bilgiler, üç bölge için Şekil 3.7'de belirtildiği gibidir.

Küçük  $q$  bölgesinde büyük nano oluşumlar, büyük  $q$  bölgesinde farklı faz arayüzleri ve geri kalan bölümde ise orta boyutta oluşumlar, etkileşimleri ve şekilleri hakkında bilgi edinilir.

Bilindiği üzere  $q$ ,  $1/\text{Å}$  biriminde, gerçek uzayda tanımlı mesafelerin tersi ile orantılı bir niceliktir. Yani yapıya  $D = \frac{2\pi}{q}$  uzunluk ölçüsüne sahip zahiri bir pencereden baktığımız söylenebilir. Bu pencere, incelenen örneğin iç yapısını, matematiksel olarak görmemize olanak tanır. Saçılma vektörünün büyüklüğü  $q$  küçüldükçe pencerenin boyutu artmaktadır. Büyüdükçe tersi durum söz konusu olur.

- $q$  değeri küçüldükçe, örneği incelemeye olanak tanıyan pencere büyüyeceğinden örnek içindeki saçıcıların birbirleriyle etkileşmesi hakkında da bilgi alınır.
- $q$  değeri büyüdükçe, pencere küçülecektir. Böylece saçıcıların kendi büyüklükleri ve şekilleri hakkında bilgiye ulaşılabilecektir. Daha da büyük  $q$  değerleri, saçıcılar ile içinde buldukları ortam arasındaki ara yüzey yapısı hakkında bilgi verir.



**Şekil 3.7** SAXS eğrisinden bölgelere göre edinilen bilgiler. (Eksen değerleri örnekseldir).

SAXS ile incelenen örneğin yapısındaki küçük oluşumlardan saçılan X-ışınlarının şiddeti, görece daha büyük oluşumlardan saçılanlardan daha azdır. Yani, elektron yoğunluğu az olan yapılar daha az saçıcıdır denilebilir.

Saçılma eğrisi üç bölgede incelenmektedir. Bu bölgeler, sırası ile aşağıda verilmektedir.

### 3.4.1. Küçük $q$ Bölgesi

Bu bölgede, örneklerin yapısını görmeye çalıştığımız zahiri pencere oldukça büyüktür. Böylece, saçıcıların konumu ile birbirlerine uzaklıklarının dağılımları da bulunabilir.

Analizler için öncelikle, deneysel saçılma eğrisine uygun kuramsal eğri belirlenmeye çalışılır. Eğriyi tanımlamada kullanılan en önemli fonksiyon, S(q) yani yapı faktörüdür. S(q) yapı faktörü, saçıcı oluşumların yapı içinde birbirlerine göre nasıl dağıldıklarının göstergesi olan matematiksel bir ifadedir. Parçacıkların birbirlerine göre konumu çözelti içinde zamanla değişiklik göstereceği için S(q) yapı faktörünün zamana göre ortalaması alınır. Yapı faktörünün genel ifadesi eşitlik 3.5 de verilmiştir.

$$\langle s(q) \rangle = s(q) = 1 + 4\pi n_p \int_0^{\infty} [y(r) - 1] \frac{\sin qr}{qr} r^2 dr \quad (3.5)$$

Burada  $n_p$  incelenen örnekteki saçıcı tanecik sayısı ve  $y(r)$ , r komşuluğunda bulunan elektronlardır. Eğer incelenen örnek seyreltik bir sistem ise, o zaman parçacıkların birbiriyle etkileşimi ihmal edilebilecektir. Bu durumda parçacıkların görelî konumları anlamını yitirerek, yapı faktörü değeri "1" alınabilir.

Etkileşimin ihmal edilemediği, yeterince yoğun bir sistem ele alındığında saçılma şiddetinin, P(q) form faktörü ve S(q) yapı faktörüne bağımlılığı, aynı şekilde sahip oluşumlar için,

$$I(q) = N[P(q)]^2 S(q) \quad (3.6)$$

ifadesi ile verilir.

### 3.4.2. Jirasyon Yarıçapının Bulunması

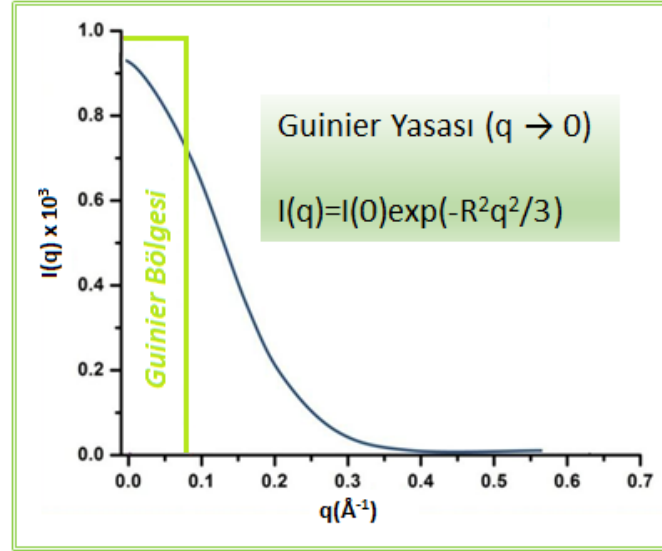
Nano oluşumların sahip olduğu elektron yoğunluklarının tamamı ile özdeş olmaması ve örnek içinde farklı yönelimlere sahip olmaları nedeni ile jirasyon yarıçapı, parçacıkların etkin büyüklüklerini ifade etmek için tanımlanan yapısal bir parametredir. Parçacık büyüklükleri ve dağılımları öngörülen bir örnek için, eylemsizlik momenti yardımı ile bu yarıçap değerleri hesaplanabilir.

Jirasyon yarıçapının hesaplanmasında, iki adımlı bir yöntem kullanılmaktadır.

- İlk adımda, parçacığın tüm olası konumlarının ortalaması alınır.
- Daha sonra parçacık içinde, tanımlanan bir başlangıç noktasından  $\vec{r}$  konum vektörü ile gidilebilecek tüm yönelimlerin olasılığı araştırılır.

Bu yapısal parametrenin belirlenebilmesi için, Şekil 3.8.'deki grafikte görülen Guinier bölgesi verisinden yararlanır.





**Şekil 3.8.** Guinier bölgesini gösteren bir grafik

Küçük  $q$  bölgesinde tanımlanan *Guinier* bölgesi için limit durumunda ( $q < 1$  için) Eşitlik (3.5) de yer alan Debye faktörü [45],

$$\sin(\vec{q} \cdot \vec{r}) / (\vec{q} \cdot \vec{r}) \cong 1 - (\vec{q} \cdot \vec{r})^2 / 3! + \dots \quad (3.7)$$

açılımı ile verilir.

Böylece küçük  $q$  yaklaşımı ile

$$I(q) = V \int_0^\infty 4\pi r^2 dr \cdot y(r) \left[ \frac{\sin(\vec{q} \cdot \vec{r})}{\vec{q} \cdot \vec{r}} \right] = V \int_0^\infty 4\pi r^2 \left[ 1 - \frac{(\vec{q} \cdot \vec{r})^2}{3} + \dots \right] y(r) dr = I(0) \left( 1 - \frac{q^2 R_g^2}{3} \right) \quad (3.8)$$

eşitliği elde edilir [46].

Burada  $R_g$  bir parçacığın elektron yoğunluğu  $\rho(r)$  ile ilişkili olan

$$R_g^2 = \frac{1/2 \int \gamma(r) r^4 dr}{\int \gamma(r) r^2 dr} \quad (3.9)$$

Etkin yarıçapı değeridir ve 3.10'daki şekilde de verilebilir.

$$R_g^2 = \frac{1/2 \int \rho(\vec{s}) s^2 ds}{\int \rho(\vec{s}) ds} \quad (3.10)$$

Burada  $\vec{s}$ ,  $\rho(\vec{r})$  'nin kütle merkezine göre konum vektörü olarak tanımlanır.

Jirasyon yarıçapı homojen parçacıklar için, sadece geometriye dayalı üç boyutlu parametreler ile ilişkilidir [47].

*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 oluşumlar için,  $e^{-x} \cong 1 - x$  açılımı ve  $qr \ll 1$  yaklaşımı yapılarak eşitlik (3.8), aşağıdaki basit forma dönüşür.

$$I(q) = I(0) \exp \left[ -\frac{q^2 R_g^2}{3} \right] \quad (3.11)$$

Bu eşitlik, Guinier yasası olarak da bilinir.

SAXS yöntemi ile yapı analizinde oldukça önemli bu yasa ile nano oluşumların etkin boyutları verilerin tamamı analiz edilmeden kolayca belirlenebilir. Bu bilgiler ışığında, saçılma eğrisinin tamamı ile ilgili yapısal model oluşturmak için, önemli ipuçları elde edilmiş olur.

Küçük q bölgesinde  $\ln I(q) - q^2$  grafiğinde elde edilen eğim,  $\left[ \frac{R_g^2}{3} \right]$  değerine karşılık gelir.

*Guinier* yasasının geçerliliği, aşağıda sıralanan bazı koşullara bağlıdır.

- Eğim alınan veri,  $1/R_g$  den küçük q değerlerini içermelidir.
- Sistem seyreltik olmalıdır. Böylece, sistemdeki parçacıkların her biri bağımsız saçıcı olarak kabul edilebilir ve etkileşimler önemsiz olur.
- Sistem, parçacıkların tesadüfü yönelimi sonucu izotropik kabul edilir [48].

### 3.4.3. Orta q Bölgesi

Küçük açı saçılması yöntemiyle boyut ve şekil analizi yapılırken, yine saçıcı malzeme içindeki elektron yoğunluklarının farkından yararlanır. Eğer incelenen sistem seyreltik ve farklı şekilde oluşumlar içeriyorsa, saçılma eğrisi şu şekilde yazılabilir;

$$I(q) = N_1 [P_1(q)]^2 + N_2 [P_2(q)]^2 + \dots + N_N [P_N(q)]^2 \quad (3.12)$$

Burada N, incelenen birim hacim içindeki P(q) form faktörüne sahip parçacık sayısıdır. P(q) ise tek bir parçacığın şeklini matematiksel olarak karşılayan form faktörüdür. Orta q bölgesinde etkin pencere, örneği oluşturan saçıcıların boyutundadır. Böylece, saçıcının boyutu, şekli ve içyapısı bilgilerine ulaşılabilir.

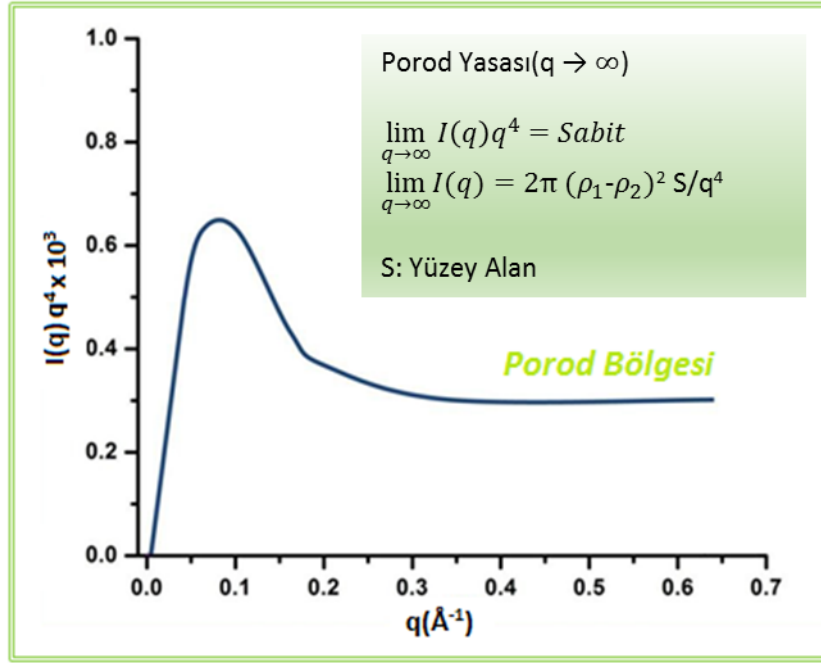
Tek tip dağılıma sahip sistemlerde parçacıklar form faktörüne doğrudan bağlıdır. Çoklu dağılıma sahip sistemlerde her bir parçacığın ayrı ayrı form faktörü vardır. Parçacıklar şekil, boyut, şekillenim farklılıkları gösterebilir. Bu yüzden form faktörleri belirlenirken ortalama bir form faktörü bulma yaklaşımına dikkat edilir.

Gerçek hayatta tek dağılıma sahip sistemlere sadece biyolojik makromoleküllerin oluşturduğu bazı sistemler dışında rastlanmaz. Genelde incelenecek yapılarda

nano sistemler oldukça karmaşıktır. Bu karmaşıklığı gidermek için pek çok basite indirgenmiş matematiksel model geliştirilerek bunların farklı kombinasyonları ile gerçek yapıya yakın bir üst model tanımlanır.

### 3.4.4. Büyük q Bölgesi ve Porod Yasası

Bu bölge ile ilgili analizlerde, öncelikle  $I(q) \cdot q^4 - q$  grafiği (Şekil 3.9.) çizilerek, Porod bölgesinde sabit kalan bir değere ulaşılmaya çalışılır.



Şekil 3.9. Porod bölgesini gösteren  $I(q) \cdot q^4 - q$  grafiği

İki farklı fazdan oluşan bir sistem için, saçılma eğrisi büyük q bölgesinde,

$$I(q) = Aq^{-4} + B \quad (2.13)$$

Matematiksel ifadesine uygun olacak şekilde değişir.

A ve B değerleri  $I(q) \cdot q^4 - q$  grafiğinden (Şekil 3.9.) doğrudan bulunabilir.  $I(q) \cdot q^4$  değerinin büyük q bölgesinde hemen hemen sabit kaldığı değer, iki fazlı yapının arayüzey alanı S hakkında bilgi edinilmesini sağlar.

Bir başka grafik yardımı ile

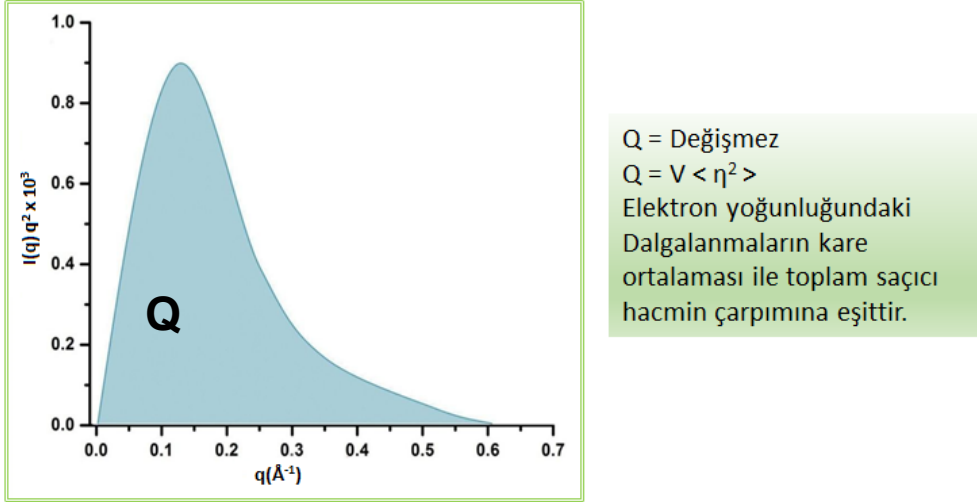
$$Q = \int_0^\infty q^2 dq \cdot I(q) \quad (2.14)$$

Şeklinde ifade edilen bir Q (yapı değişmezi) değeri hesaplanabilir. Bu ifade daha genel hali ile

$$Q = \int_0^{\infty} q^2 d(q) I(q) = 2\pi^2 \Delta\rho^2 V \quad (2.15)$$

şeklinde de yazılabilir.

Şekil 3.10.'da çizilen grafiğin altında kalan alan Q değerini vermektedir. Bu değer toplam saçıcı hacim ile orantılıdır. Örnek içinde bulunan farklı elektron yoğunluğuna sahip saçıcı hacim ne kadar büyük ise, bu alan değeri de orantılı bir biçimde büyüyecektir.



**Şekil 3.10.** Q yapı değişiminin belirlenmesi için çizilen grafik

Q değeri elektron yoğunluğundaki değişimin karesiyle orantılıdır. Büyük q limitinde saçılma şiddeti için *Porod* yasası ile yapıdeğişmezi bilgisi birlikte kullanıldığında,

$$I(q)_{\lim q \rightarrow \infty} = (\Delta\rho^2) \frac{2\pi}{q^4} S \quad (3.16)$$

eşitliği elde edilir. Burada S yüzey alanıdır [45] ve [49].

Eşitlik (3.16), *invarianta* (Q) bölünecek olursa *Porod* yaklaşımında sonuç aşağıdaki gibi olur.

$$\frac{I(q)}{Q} \rightarrow \frac{1}{\pi} \cdot \frac{S}{V} \cdot \frac{1}{q^4} \quad (3.17)$$

Bu sonuç iç ara yüzey olarak tanımlanan  $S_i$  değerine ulaşılmasını sağlar.

$$S_i = \frac{S}{V} = \pi \frac{I(q)q^4_{q \rightarrow \infty}}{Q} = \pi \frac{k}{Q} \quad (3.18)$$

Birim olarak bakarsak  $S_i$  'nin birimi  $\text{Å}^{-1}$  dir.

$S_i$  değerinin büyük olması iki fazlı yapılarda arayüzey alanının büyük olmasına, dolayısı ile yüzeylerin çok fazla girinti çıkıntılı olduğuna işaret eder.

Bu ifadenin yardımıyla hesaplanabilecek yapısal parametrelerden biri de toplam saçıcı hacimdir.

Büyük  $q$  (*Porod*) bölgesinde hacim ifadesi

$$V = 2\pi^2 \frac{I(0)}{q} \quad (3.19)$$

şeklindedir.

$I(0)$  örnekten doğrudan geçen X-ışını demetinin şiddetini ifade eder.

Sonuç olarak, en küçük  $q$  değerinde elde edilen veri  $I(0)$  değerinin bir göstergesi olup, bu değer ne kadar büyükse, örnek içindeki saçıcı elektron yoğunluğunun da o kadar büyük olduğu belirlenir.

### 3.4.5. Basit Geometrilere Sahip Oluşumlar ile İlgili Bazı Yapısal Bilgiler

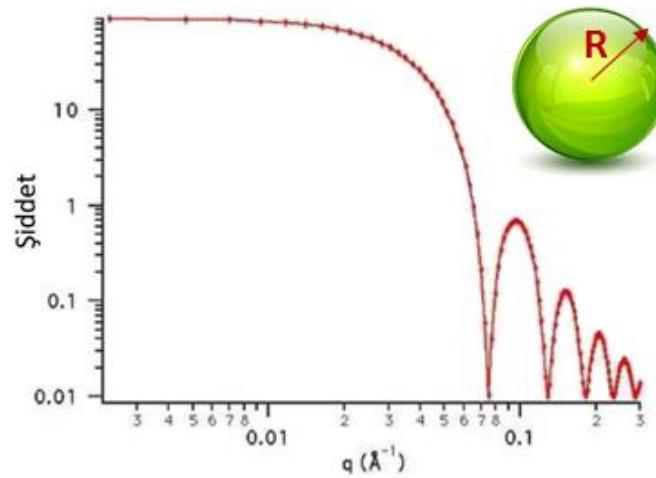
#### 3.4.5.1. Küresel Oluşumlar

$R$  yarıçaplı küre için beklenen saçılma deseni şekli Şekil 3.11.'de verilmiştir.  $R$  yarıçapına sahip bir kürede form faktör olarak

$$P(q) = \frac{3 \sin qR \cdot qR \cdot \cos qR}{(qR)^3} \quad (3.20)$$

ve jirasyon yarıçapı aşağıdaki eşitlikle bulunmaktadır.

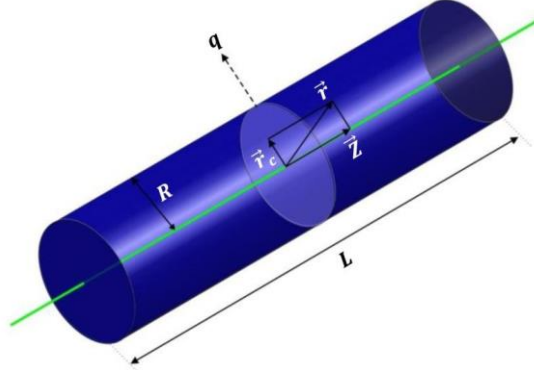
$$R_g = \sqrt{\frac{3}{5}} R \quad (3.21)$$



**Şekil 3.11.**  $R$  yarıçaplı küre için beklenen saçılma deseni şekli

### 3.4.5.2. Uzun Çubuk ve Silindirik Yapılar

Silindirik ya da çubuk formuna sahip yapıların form faktörünün belirlenmesinde Şekil 3.12.'de görülen yapısal parametreler kullanılır.



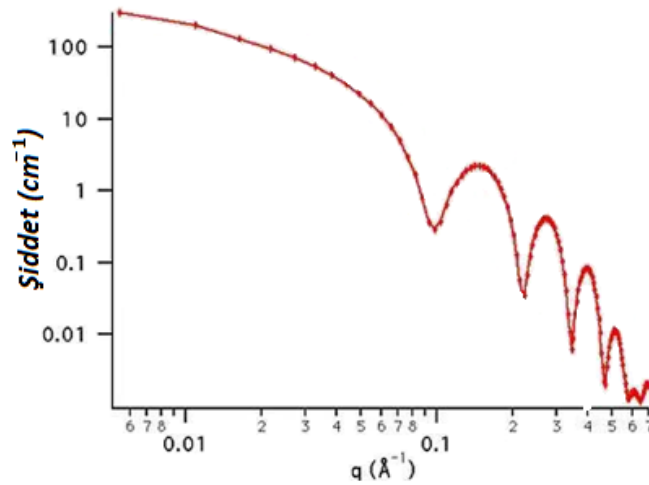
**Şekil 3.12.** Silindir şeklinde bir parçacık için konum vektörleri ile saçılma vektörünün gösterimi

R yarıçapı ve L uzunluğuna sahip silindir yapı için beklenen saçılma deseni Şekil 3.13.'te verilmiştir. Yarıçapı R, boyu L olan silindir şeklinde bir oluşum için form faktörü eşitlik 3.22 ile verilir.

$$P(q) = 4 \int_0^1 \frac{J_1^2 \left[ qR(1-z^2)^{1/2} \right]}{\left[ qR(1-z^2)^{1/2} \right]^2} \cdot \left[ \frac{\sin^2 \left( \frac{qLz}{2} \right)}{\left( \frac{qLz}{2} \right)} \right] dz \quad (3.22)$$

$J_1$ , birinci mertebeden *Bessel* fonksiyonudur [50].

$$R_g = \left[ \frac{R^2}{2} + \frac{L^2}{3} \right]^{1/2} \quad (3.23)$$



**Şekil 3.13.** R yarıçapı ve L uzunluğuna sahip silindir yapı için beklenen saçılma deseni

### 3.4.5.3. İnce Çubuk Şekilindeki Yapılar

Bir silindirin uzun eksenine dik “a” kesit alanı, silindirin boyu olan “L” değerine göre çok küçük ise yapının çubuk formuna sahip olduğu kabul edilir. Çubuğun çizgisel yoğunluğu  $\rho_0$ , q saçılma vektörüyle çubuğun kütle merkezinden boyuna geçen eksen arasındaki açı  $\theta$  olmak kaydı ile bu tür yapılar için form faktörü eşitlik (3.24) ile verilir.

$$P(q) = \rho_0^2 a \left( \frac{2}{qL \cos \theta} \right) \sin \left( \frac{qL}{2} \cos \theta \right) \quad (3.24)$$

Bu durumda jirasyon yarıçapı

$$R_g = \frac{L}{\sqrt{12}} \quad (3.25)$$

şeklinde ifade edilir.

### 3.5. X-ışınları Kırınımı Yöntemi

XRD, toz formunda veya tek kristal formunda malzemelerin atomik ve moleküler yapısını, nicel ve nitel yönden incelemek için yaygın olarak kullanılır. Yöntem, her bir kristal fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, tek dalga boyulu (monokromatik) X-ışınlarının atomik dizilimlerin oluşturduğu kristalografik düzlemlerden kırınımına uğraması ilkesine dayanır. Elde edilen kırınım desenleri her bir örnek için karakteristiktir. Kırınımına uğrayan bu demetlerin açılarını, şiddetlerini ve sönümlerini ölçerek incelenen yapıya ait elektron yoğunluklarının ve dağılımlarının üç boyutlu görüntüsü elde edilebilir. Bu elektron yoğunluğu haritalarından kristaldeki atomların kimyasal bağları, kristal yapıdaki düzensizlikler ve bazı başka bilgilerle birlikte ortalama konumları tespit edilebilir. Analizler için örnek kristalinitesinin yüksek olması ve elde edilen X-ışını toz kırınım deseninin yeterli kalite ve sayıda pik içermesi gerekmektedir. X-ışını Kırınım yöntemleri, kısa süreli ölçümlerde analiz sırasında numuneyi tahrip etmez ve çok az miktardaki numunelerin dahi analizlerinin yapılmasına olanak sağlar. X-ışını Kırınım cihazıyla kayaçların, kristalin malzemelerin, ince filmlerin ve polimerlerin nitel ve nicel incelemeleri yapılabilir. Tuzlar, metaller, mineraller ve yarıiletkenlerde olduğu kadar çeşitli inorganik, organik ve biyolojik moleküller de kristal oluşturabildikleri için X-ışını kristalografisi pek çok bilimsel alana temel teşkil etmiştir.

X-ışını kırınım desenlerinin yorumlanması işleminin zorluğu veya basitliği elde edilen verilerin miktarına, numuneyi oluşturan fazların karmaşıklığına ve sayısına bağlıdır.

X-ışını kırınım ölçümünde bir açıölçerin üzerine yerleştirilen kristalin örnek, yavaş yavaş döndürülürken üzerine monokromatik X-ışınlarıyla bombardımana tabi tutulur. Örnekte farklı yönelimlere sahip kristalin bölgelerden kırınım olayı gerçekleştirilir. Kırınımaya uğrayan ışınlar yansımalar olarak bilinen düzenli aralıklarla dizilmiş bir spot deseni oluşturur. Örnek üzerine gönderilen X-ışını doğrultusu ile  $2\theta$  kırınım açısına sahip olacak şekilde doğrultusu değişen ışınların şiddetleri, kırınım açısına bağlı olarak kaydedilir. Değişik açılardan elde edilen iki boyutlu görüntüler, matematiksel *Fourier* dönüşüm yöntemi kullanılarak ve kullanılan numunenin bilinen kimyasal verileri de dikkate alınıp bu bilgiler birleştirilerek kristaldeki elektronların üç boyutlu yapı modeli elde edilir. Kristalografide parmak izi olarak da tanımlanan bu desenlerdeki piklerin  $2\theta$  konumları ve birbirine göre bağlı şiddetleri, daha önce tanımlanan bir malzeme örnek içinde karışım olarak bulunuyorsa değişmez. Yani örnek içeriğinde bulunan bileşiklerin yapısı bu karakteristik piklerden belirlenebilir.

En basit yorumlama, elde edilen verilerin daha önceden yapıları belirlenerek uluslararası veri tabanına kaydedilmiş, bilinen bir referans malzemeye ait verilerle karşılaştırmak suretiyle yapılandır. 1970'li yıllara kadar ASTM dosyaları veya kartları adı verilen ve saf kristal fazlara ait deneysel XRD desen değerlerinin yer aldığı bu arşivler daha sonra JCPDS ismi altında uluslararası kullanıma sunulmaktadır.

Günümüzde on binlerce doğal ve sentetik olarak inorganik, organik ve organo- metalik kristallere ait JCPDS dosyaları mevcut olup her yıl 500-1000 yeni referans örneklere ait JCPDS dosyaları bu arşive eklenmektedir. JCPDS arşiv sistemi başlıca iki kısımdan oluşmaktadır.

Bunlar;

- PDF dosyaları.
- Sistemik arama kılavuzları.

XRD ile mineralojik tanımlamalarda esas itibarıyla numuneden elde edilen XRD desenlerinin bu referans JCPDS arşivindeki dosyalarla karşılaştırma ilkesine dayanmaktadır.

Ayrıca numuneyi oluşturan her bir faza ait kırınımın Miller indislerinin hesaplanması ile fazlara ait yapısal özellikler hakkında da bilgiler sağlanabilir. Bu tür bilgilere bazı paket programlar kullanılarak topluca ulaşılabilir. Yani hem *Fourier* analizlerinin

yapılabilceği, hem de veri tabanına ait bilgilerle karşılaştırmaların yapılabilceği yazılımlar günümüzde etkin biçimde kullanılmaktadır.

Toz Kırınım Yönteminden şu bilgiler elde edilebilir:

- Pik konumları – düzlemler arası d-mesafesi Kristal sistemi, uzay grup simetrisi
- Pik şiddetleri – yapı faktörleri *structure factors*
- Pik genişlikleri
- Birim hücrenin boyutları
- Birim hücrenin içeriği
- Kristalit Boyutu
- Gerinim, *Stress*
- Nicel faz hesapları

XRD'de elde edilen bu kırınım desenin, küçük açı saçılma deseninden en önemli farkı, kırınım verilerinin doğrudan saçılma açısına göre kaydedilmesi ve çok küçük açı bölgesinde sınırlı sayıda veri toplanabilmesidir. Eğer kristaller çok küçükse ya da içyapıları yeterince düzenli değilse düşük çözünürlük (bulanıklık) gibi hatalar oluşabilir.

### **3.6. Taramalı Elektron Mikroskobu Yöntemi**

SEM, çok küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronlarla yüzeyin taranması prensibiyle çalışır. SEM, yüksek çözünürlüklü görüntü oluşturmak için vakum ortamında oluşturulan ve aynı ortamda elektromanyetik lenslerle odaklanan ince elektron demeti ile incelenerek malzemeyi analiz etme imkânı sunar.

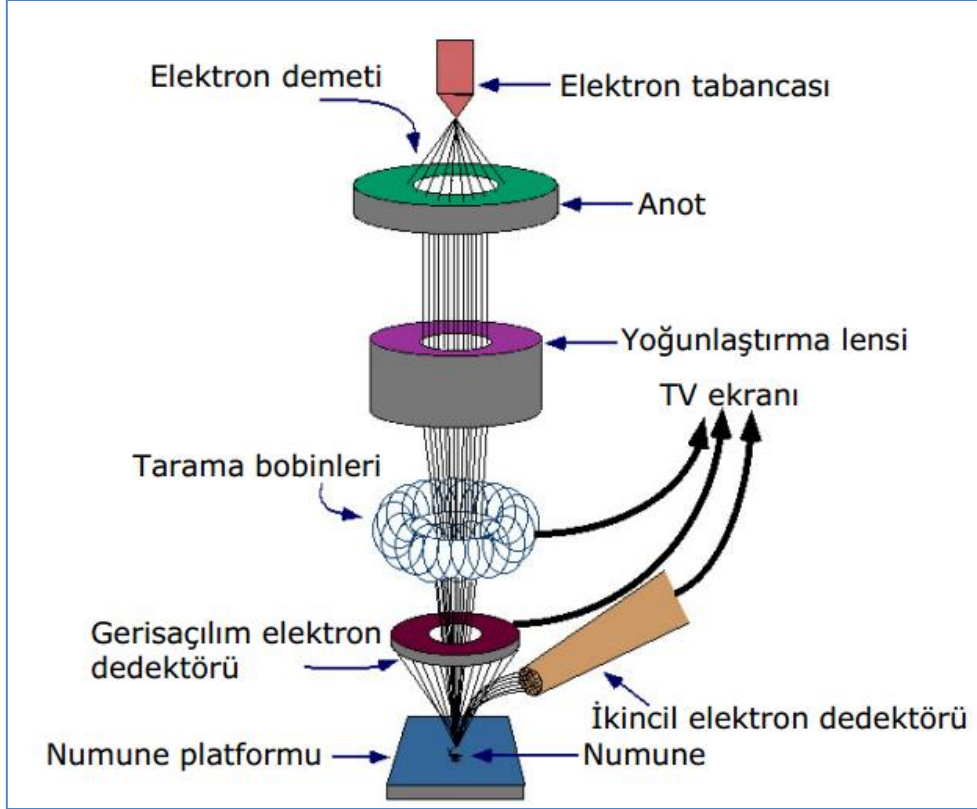
Temelde, tungsten, lantan hekza borit katottan veya alan yayımlı tabancadan (FEG) ortaya çıkan elektronların, incelenecek malzeme yüzeyine gönderilmesi sonucu oluşan etkileşimlerden yararlanılması esasına dayanır. SEM' de genel olarak elektron enerjisi 200-300 eV dan 100 keV' a kadar değişebilir. Bu amaçla, yoğunlaştırıcı elektromanyetik mercekle toplanan ve objektif mercekle odaklanan elektron demeti, yine elektromanyetik saptırıcı bobinlerle örnek yüzeyinde tarama işlemini gerçekleştirir.

Eğer bir numune elektron mikroskobunda incelenmek isteniyorsa ilk kısıt, öncelikle numunenin katı olması gerekmektedir. Ayrıca incelenecek olan numunenin iletken olması gerekmektedir. Numunenin kendisi iletken değilse veya iletkenliği zayıf ise SEM numuneleri genellikle karbon veya altın ile kaplanır. Bu kaplama için ek olarak bir



kaplama cihazı kullanılır. Ancak bu kaplama oldukça ince bir tabaka olduğundan, numune incelenirken bu kaplamanın alınan görüntülerde herhangi bir etkisi bulunmamakta, sadece elektronların numune üzerinde kolaylıkla hareket etmesine yardımcı olmaktadır.

Tipik bir SEM'in temel elemanları Şekil 3.14.'te görülmektedir.



**Şekil 3.14.** SEM sisteminin temel elemanları

Bir taramalı elektron mikroskobunda görüntü oluşumu temel olarak; elektron demetinin incelenen örneğin yüzeyi ile yaptığı fiziksel etkileşmelerin sonucunda ortaya çıkan sinyallerin toplanması ve incelenmesi prensibine dayanır.

Yüksek enerjili demet elektronları numune atomlarının dış yörünge elektronları ile girişimi sonucunda düşük enerjili *Auger* elektronları oluşur. Bu elektronlar numune yüzeyi hakkında bilgi taşır ve *Auger* spektroskopisinin çalışma prensibini oluşturur. Yine yörünge elektronları ile olan girişim sonucunda yörüngelerinden atılan veya enerjisi azalan ışın demeti elektronları numune yüzeyine doğru hareket ederek yüzeyde toplanırlar. Bu elektronlar ikincil elektron olarak tanımlanır. İkincil elektronlar numune odasında bulunan sintilatörde toplanarak ikincil elektron görüntüsü sinyaline çevrilir. İkincil elektronlar numune yüzeyinin 10 nm veya daha düşük derinlikten geldiği

için numunenin yüksek çözünürlüğe sahip topografik görüntüsünün elde edilmesinde kullanılır.

Elektron demeti ile incelenen örnek yüzeyindeki malzeme arasındaki etkileşimde ortaya çıkan diğer bir elektron grubu ise geri saçılma elektronları (*backscattered electrons*) adı verilen elektronlardır (bu elektronlar, yüzeye gelen elektron demeti ile yaklaşık 1800 açı yapacak biçimde saçılırlar). Geri saçılma elektronları, yüzeyin derin bölgelerinden (yaklaşık 300 nm'ye kadar) gelen daha yüksek enerjili elektronlardır. Bu enerjideki elektronlar bir fotoçoğaltıcı tüp tarafından tespit edilemeyecek kadar yüksek enerjiye sahip olduklarından, genellikle quadrant foto dedektörlerle (yani katihal dedektörleri) yardımıyla tespit edilir. Bilindiği üzere bu tür dedektörler üzerine gelen elektronların indüklediği elektrik akımının şiddetine göre çıkış sinyali verirler (kısaca hatırlatmak gerekirse, incelenecek örnekteki yüksek atom numarasına sahip bir atomdan saçılan elektronun enerjisi küçük atom numaralı bir atomdan saçılana göre daha yüksektir). Sonuç olarak ikincil elektronlar incelenen örneğin kompozisyonu hakkında bilgi verir.

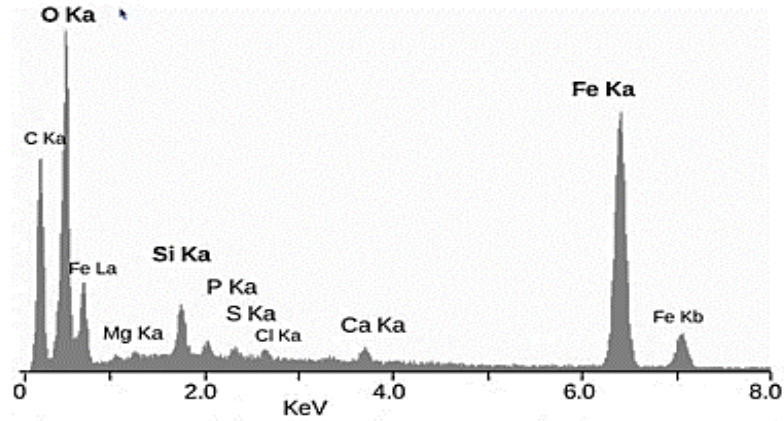
Gelen elektron demetinin incelenen örnek yüzeyi ile yapmış olduğu diğer bir etkileşime ise (yaklaşık 1000 nm derinlik civarında), karakteristik X ışınlarının çıktığı durumdur (enerjileri keV mertebesindedir). Buna göre örneğe çarpan elektron, örnekteki atomun iç yörüngesinden bir elektron kopmasına neden olunca, enerji dengelenmesi gereği bir üst yörüngedeki elektron bu seviyeye geçer ve geçerken de ortama bir X ışını yayar ve buna da karakteristik X ışını adı verilir. Bu X ışını örneğin 10 mm<sup>2</sup> çapındaki bir Si (Li) dedektörle algılanır, ortaya çıkan sinyal yükselticiye, oradan çok kanallı analizöre ve daha sonra da SEM sistemin bilgisayarına gönderilir. Sonuçta ortaya çıkan karakteristik X ışını (ki bu ışının enerjisi her atoma özeldir), SEM'de incelenen malzemenin element bakımından içeriğinin nitel ve nicel olarak tespit edilmesine yardımcı olur.

### **3.7. Enerji-Dağıtıcı X-ışını Spektroskopi Yöntemi**

EDS, bir örneğin elemental analizinde ya da kimyasal karakterizasyonunda kullanılan analitik tekniktir.

Bu teknik, herhangi bir X-ışını kaynağı uyarımı ile örneğin etkileşimi esasına dayanır. Bu tekniğin karakterizasyon kabiliyetleri, her bir elementin X-ışını yayılım spektrumunda benzersiz bir dizi tepe noktası çıkaran özgün atomik yapısı prensibine dayanmaktadır. Örnekten yayılan X-ışını yayılım karakteristiğini arttırmak için elektron

ya da proton gibi yüklü parçacıkların yüksek enerji huzmesi veya X-ışını huzmesi örneğin üzerine odaklanır. Örneğin içindeki bir atom, farklı enerji seviyelerinde durağan elektronlar ya da çekirdeğe bağlı elektron kabukları içermektedir. Gelen huzme iç kabuktaki bir elektronu harekete geçirip elektronun olduğu yerde bir delik bırakarak kabuktan fırlatabilir. Daha yüksek enerjili, dış kabuktaki bir elektron bu boşluğu doldurabilir ve yüksek enerjili kabuk ile düşük enerjili kabuk arasındaki enerji farkı X-ışını şeklinde serbest kalabilir. Numuneden yayılan X-ışını sayısı ve enerjisi enerji-dağıtıcı spektrometre ile ölçülebilir. X-ışınının enerjisi kabuklar arası enerji farkının ve yayılım yapan elementin atomik yapısının karakteristiği olduğundan bu sayede numunenin temel bileşimi ölçülebilir. Şekil 3.15.'te K elektron kabuğundan dönen, elektron olarak yayılan X-ışınlarından kaynaklanan tepeler ve demirin L kabuğundan kaynaklanan tepe görülmektedir [51].



**Şekil 3.15.** *Rimicaris exoculata* karides ağız mineral kabuğunun EDS spektrumu

EDS kurulumunun dört temel elemanı şunlardır:

- Uyarım kaynağı (elektron huzmesi ya da X-ışını huzmesi)
- X-ışını detektörü
- Darbe işleyici
- Analizör

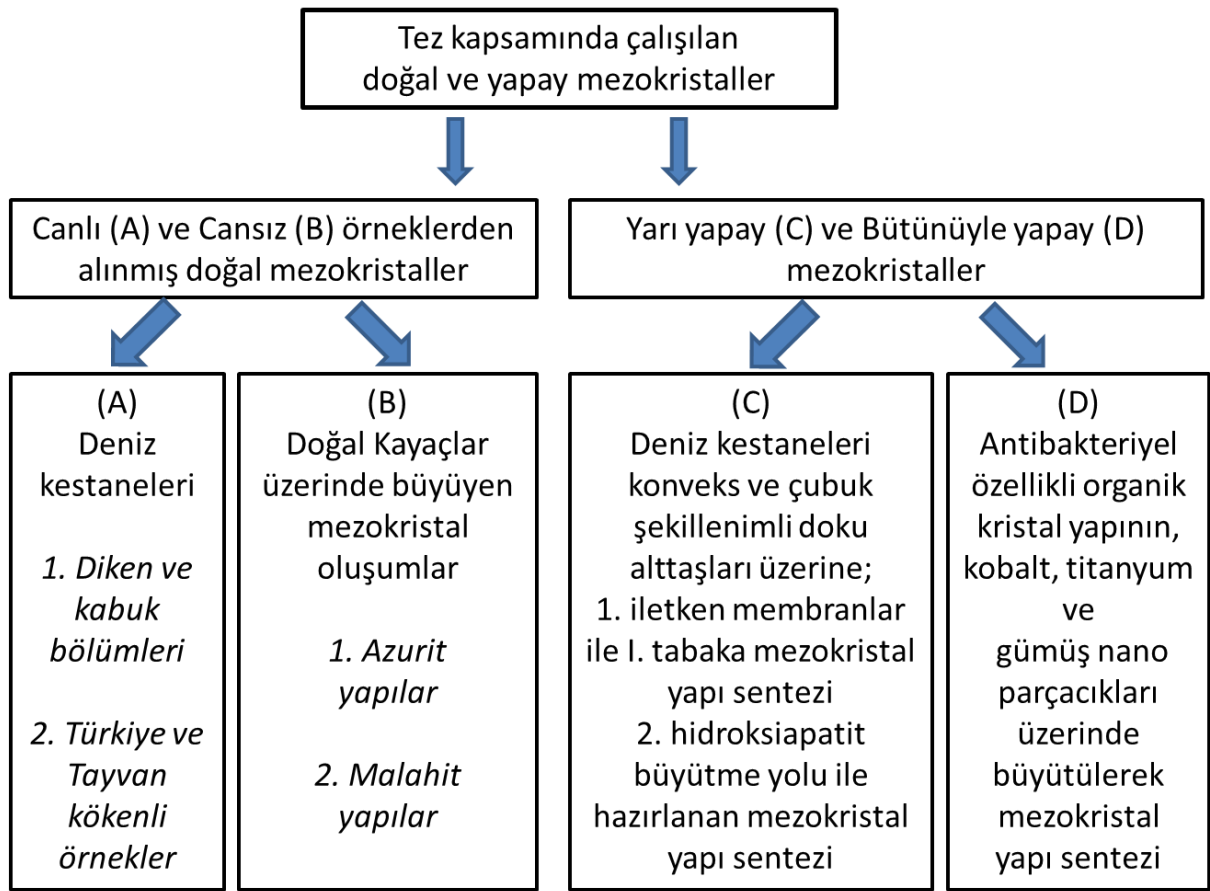
Elektron ışın demeti uyarımı, elektron mikroskoplarında, SEM ve STEM'de kullanılmaktadır. X-ışını demeti uyarımı ise XRF spektrometrelerinde kullanılır. X-ışını enerjisini gerilim sinyallerine dönüştürmek için bir detektör kullanılmaktadır. Gerilim sinyalinin taşıdığı bilgi, darbe işlemcisi ile ölçülür ve veri görüntüleme/analiz için analizöre aktarılır. Günümüzde en yaygın olarak kullanılan detektör Si (Li) detektör

olup sıvı nitrojen ile kriyojenik sıcaklıklara soğutulmaktadır. Buna rağmen yeni sistemler *Peltier* soğutma sistemli silikon sürüklemeli detektörlerden yapılmışlardır.

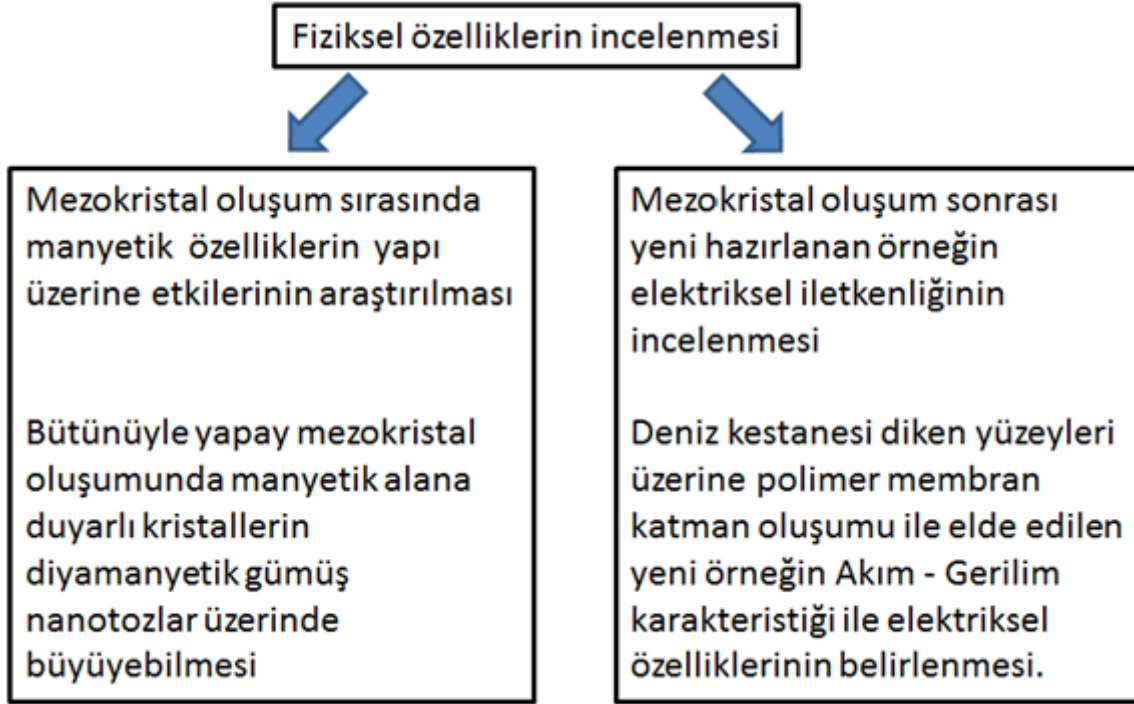
EDS spektrumunun doğruluğu birçok değişkenden etkilenebilmektedir. Birçok element üst üste binen tepe değerlere sahiptir (Ti-K $\beta$  ve V-K $\alpha$ , Mn-K $\beta$  ve Fe-K $\alpha$  gibi). Ölçüm doğruluk aynı zamanda örneğin doğasından da etkilenebilmektedir. X-ışının kaynağı, gelen ışın demeti ile yeterli derecede uyarılmış örnekte bulunan herhangi bir atomdan olabilir. Bu X-ışınları herhangi bir yöne yayılabilmekte olup, örnekten tam olarak ayrılmayabilirler. Bir X-ışınının örnekten kaçma olasılığı, dolayısıyla tespit edilip ölçülebilmesi X-ışınının enerjisine ve içinden geçmesi gereken örneğin miktar ve yoğunluğuna bağlıdır. Bu da homojen olmayan ve pürüzlü örneklerde doğruluğu azaltmaktadır.

## 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Tez kapsamında yapılan deneysel çalışmalarda, doğada bulunan ve yeni sentezlenen yapay mezokristaller üzerine yoğunlaşmıştır. Doğal mezokristallerden denizkestanesi ile kayaçlar üzerine mezokristal yapı oluşumu şeklinde büyüyen Azurit ve Malahit kristalleri incelenmiştir. Yapay olarak sentezlenmeye çalışılan örnekler, denizkestanesi diken ve gövdesi üzerine polimer kompozit katman (biyolojik yapı + membran katman) oluşturabilme amacı ile hazırlanan örnek ve denizkestanesi kabuğu üzerine hazırlanan hidroksiapatit oluşumudur. Deneysel çalışmaları özetleyecek iki çizelge, Şekil 4.1. ve Şekil 4.2. ile görselleştirilmiştir.



Şekil 4.1. Deneysel çalışmaların özet çizelgesi



Şekil 4.2. İncelenen bazı fiziksel etki ve özellikler

#### 4.1. Doğal Mezokristaller

Deneysel çalışmalar iki farklı bakış açısı ile gerçekleştirilmiştir. Öncelikle organik bir yapıda  $\text{CaCO}_3$  oluşumunda doğal sürecin işleyişi hakkında bilgi edinerek, bu doğal malzemeyi yeni mezokristal yapı sentezinde kullanıp kullanamayacağımızı araştırmak, ardından canlı olmayan mezokristal kayaç örneklerle benzer araştırmaları yapabilmektir.

##### 4.1.1. Organik Mezokristal Örnekleri

Denizkestanelerinin muhteşem yapı ve görüntüleri ile zengin çeşitleri, hem bilim insanlarının, hem de deniz, resif, dalgıçlık ile ilgilenen ayrıca süsleme çalışmaları yapan sanatçı ve mimarların da dikkatlerini çekmektedir.

Maldivler kökenli *Phyllacanthus imperialis* (beyaz) (Şekil 4.3.) [52], ve Türkiye kökenli *Strongylocentrotus purpuratus* (yeşil) kabukları (Şekil 4.4.) [53], deniz kabukları satan bir dükkandan işlem görmemiş doğal hallerinde, *Strongylocentrotus droebachiensis* (mor) kabuğu ve dikenleri ise Akçay koyundan balıkçılar aracılığı ile doğrudan elde edilmiştir. *Diadema antillarum philippi* denizkestanesinin dikenleri ise, Tayvan, *Hsinchu Nanliao* bölgesi balıkçılarından elde edildi.



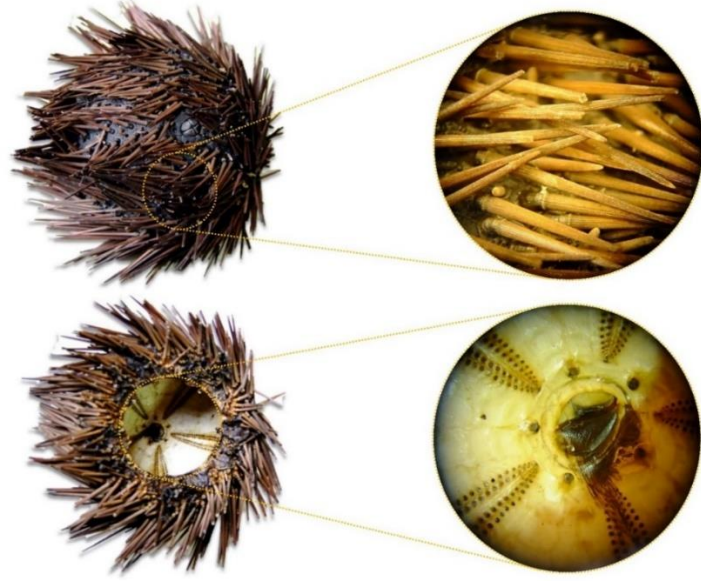


**Şekil 4.3.** Kalem dikenli kestane - *The pencil urchin* - *Phyllacanthus imperialis*



**Şekil 4.4.** Yeşil denizkestanesi - *The green sea urchin* - *Strongylocentrotus droebachiensis*

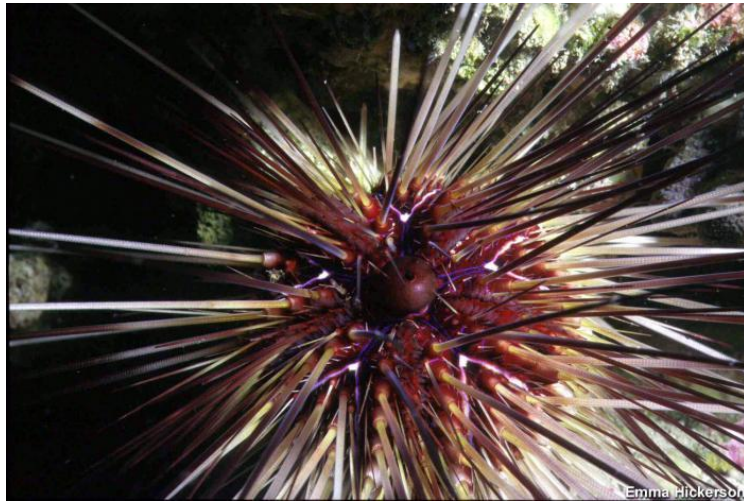
Örneklerin genel makroskopik morfolojileri Şekil 4.5.'te gösterilmiştir. 40 °C de 6 saat kurutulan örnekler dikenleri ve kabukları şeklinde iki farklı yapı olarak birbirinden ayrılmıştır. Tekrar aynı sıcaklıkta 6 saat daha kurutma işlemi yapılarak SEM, XRD, EDS, SAXS ölçümlerine hazırlanmıştır.



**Şekil 4.5.** Mor Denizkestanesi - *Purple Sea Urchin -Strongylocentrotus purpuratus*

Literatür araştırmalarına göre, ülkemiz orijinli örneklerin, Boğaziçi Üniversitesi bilim insanları'nın gerçekleştirdiği çalışmalarda Mor Denizkestanesi (*Purple Sea Urchin-Strongylocentrotus purpuratus (Heliocidaris erythrogramma)*) olarak isimlendirildiği tespit edilmiştir [54]. Belirlenen aynı isim İskenderun Mustafa Kemal Üniversitesi'nde gerçekleştirilen diğer bir çalışmada da kullanılmıştır [55].

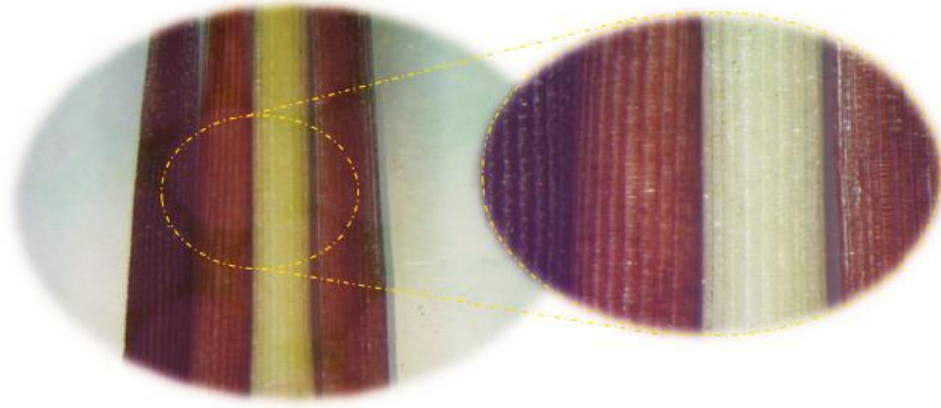
Taiwan'dan elde edilen denizkestanesi dikenlerinin mor ve beyaz renk aralığında farklı renk tonları içermektedir (Şekil 4.6.) [56].



**Şekil 4.6.** Uzun dikenli kestane –*Long spined urchin - Diadema antillarum philippi,*  
1845

Çalışmaların yapılacağı denizkestanesi diken örneklerinin mikroskopik görüntüleri Şekil 4.7'de verilmiştir.



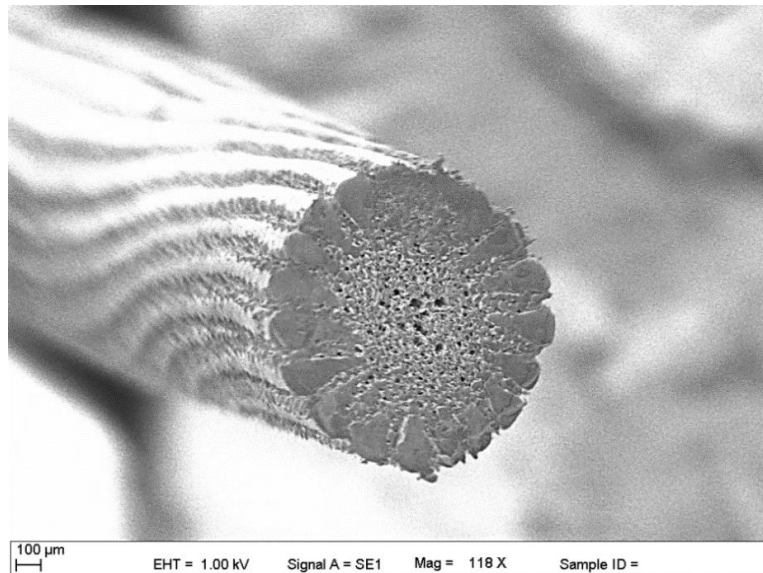


**Şekil 4.7.** Diken örnekleri sırası ile: Uzun Dikenli / Siyah Diken, Mor Kestane Dikeni, Uzun Dikenli / Beyaz Diken

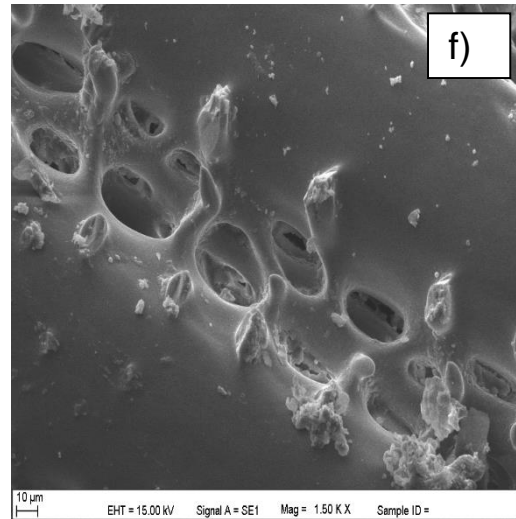
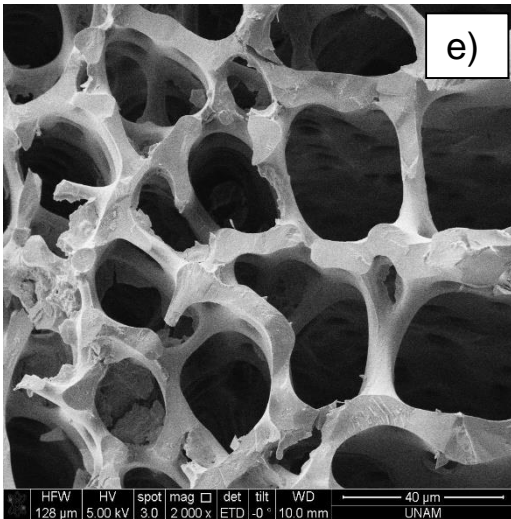
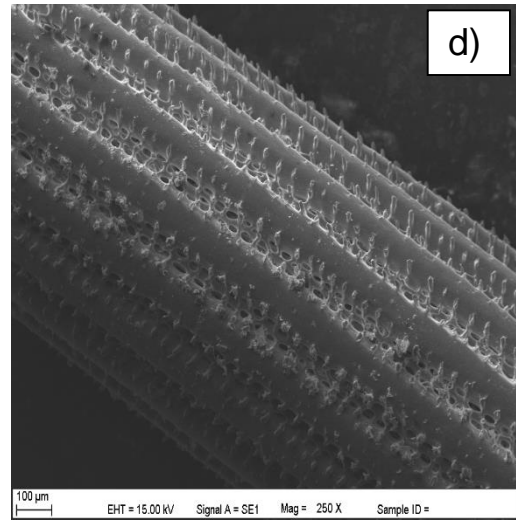
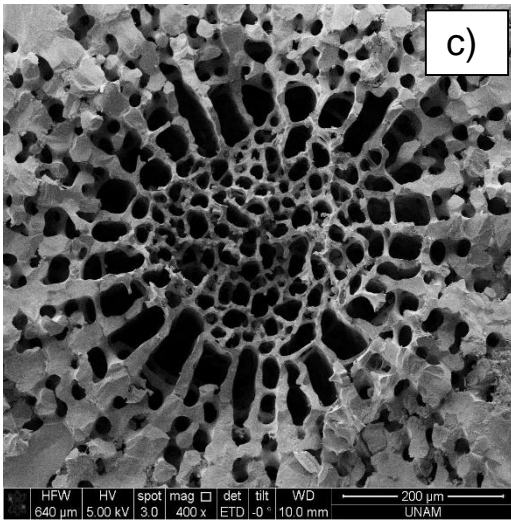
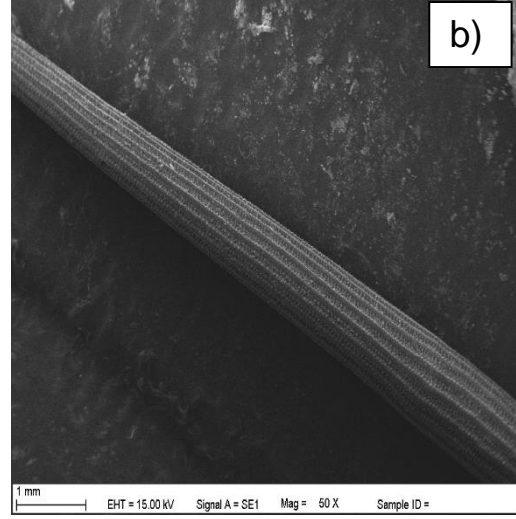
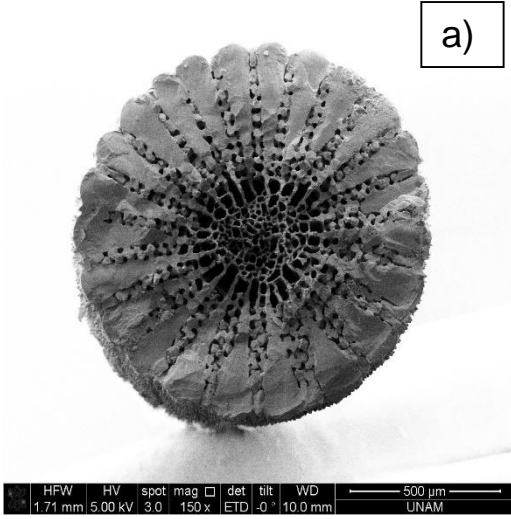
Makroskopik görünüşleri ve ilgili literatür araştırmaları yapılan örnekler öncelikli olarak elektron mikroskopu ile incelenmeye alınmıştır.

#### 4.1.2.1. SEM Ölçümleri

SEM ve EDS ölçümleri, Hacettepe Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü deneysel donanımlarından EVO 50 ve UNAM'da bulunan FEI Quanta 200 FEG ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.8.'de mor kestane dikeninin doğal mikroskopik (100µm ölçeğinde) mezokristal yapısı doğrudan görülmektedir. Şekil 4.9.'da ise daha iyi formda olan, yine aynı türe ait diken kesitleri, boyut sıralaması yapacak şekilde farklı yönelim (enine kesit ve boyuna) ve ölçeklerde verilmiştir.

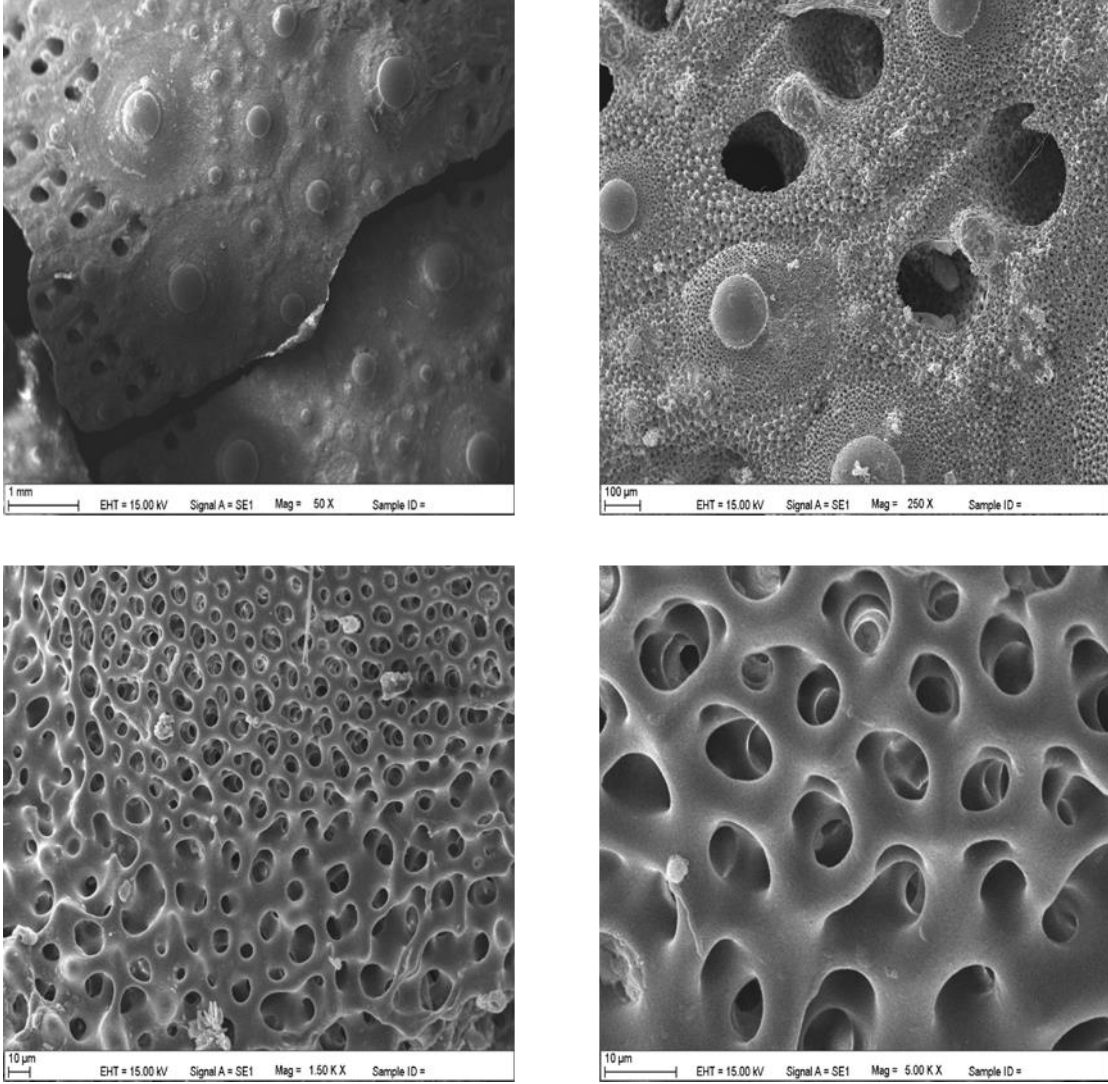


**Şekil 4.8.** Mor kestane dikeninin kesitinin SEM görüntüsü



**Şekil 4.9.** Mor kestane dikenini kesit (a-c-e) ve yanıl (b-d-f) SEM görüntüleri

Yeşil kestane iskeletinin SEM görüntüleri farklı ölçeklerde Şekil 4.10.'da verilmiştir.



**Şekil 4.10.** Yeşil kestane iskeleti SEM görüntüsü

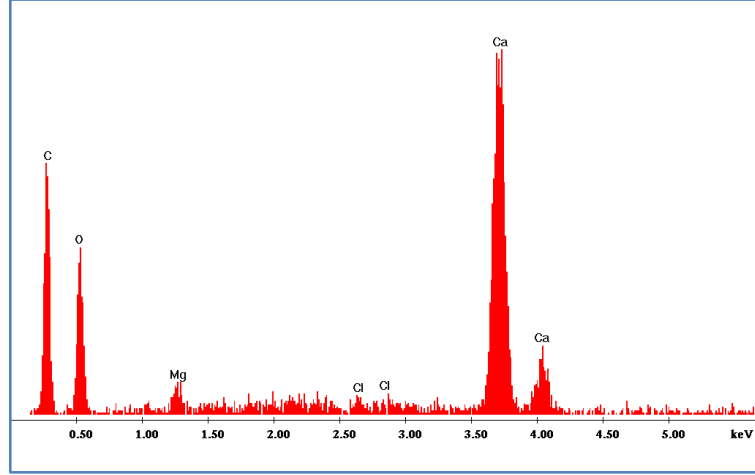
Kestane iskeletleri ve diken yapıları incelendiğinde gözenekli ve homojen olmayan yapının ön plana çıktığı görülmektedir. Tek kristal yapıların düzgün yüzeylerinden farklı olarak, doğal biomineralizasyonun eğrisel yüzeylere sahip olduğu da açıkça görülmektedir.

#### **4.1.2.2. EDS Ölçümleri**

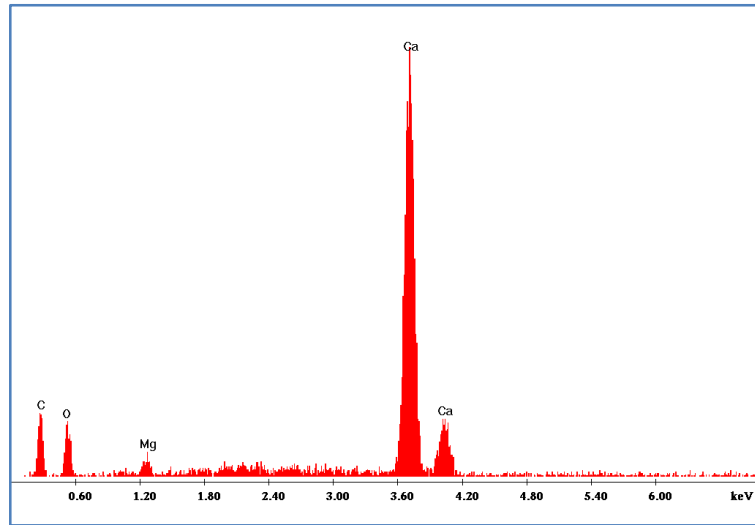
Kalem dikenli kestane ve yeşil kestane iskeletlerinin EDS ölçümlerinde Ca, Mg, C ve O elementleri kaydedilmiştir (Çizelge 4.1, Şekil 4.11 ve Şekil 4.12). Denizkestanesinin yapı oluşumunda protein ve Mg'un etkisinden daha önce bahsedilmiştir. Bu bağlamda Mg'un yapıya girerek Ca'nın yerine geçmesiyle oluşan iki farklı bileşik oluşması sebebiyle, bu elementlerle ilgili iki farklı pik oluştuğu gözlenmektedir. Örneklerin farklı bölgelere ait olması ve farklı türde olması sebebiyle element oranlarında farklılık olduğu da söylenebilir.

**Çizelge 4.1.** Deniz Kestanesi EDS Ölçümleri

EDS	Yeşil Kestane		Kalem Dikenli Kestane	
Element	Wt %	At %	Wt %	At %
C	34,86	48,14	48,86	58,82
O	38,67	40,10	41,22	37,25
Mg	3,01	2,05	1,45	0,86
Cl	-	-	0,19	0,08
Ca	23,46	9,71	8,28	2,99
	100	100	100	100



**Şekil 4.11** Kalem Dikenli Kestane EDS Ölçümü

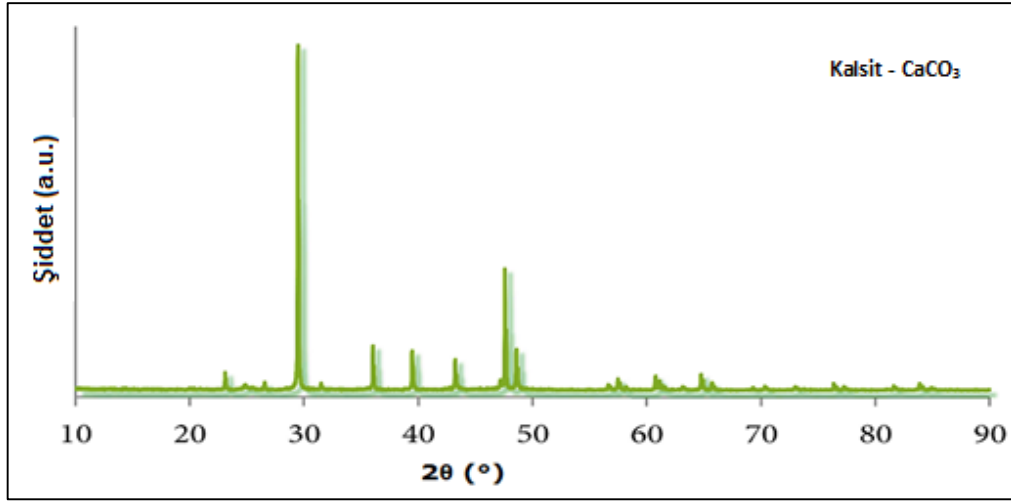


**Şekil 4.12** Yeşil Kestane EDS Ölçümü

#### 4.1.2.3. XRD Ölçümleri

Örneklerin XRD ölçümleri Hacettepe Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Bölümü, SNTG Laboratuvarı deney donanımlarından olan Rigaku D Max-B sistemi ile yapılmıştır.

Kalsit olarak bilinen  $\text{CaCO}_3$  kristalin X-ışını kırınım deseni Şekil 4.13.'te verilmiştir [57]. Pek çok canlıda rastlanan bu kalsifiye doku  $a = 4,990(1) \text{ \AA}$  ve  $c = 17,063(3) \text{ \AA}$  kristal örgü parametrelerine sahip, rombohedral ya da hegzagonal sistemde kristalleşebilen, genelde rombohedral  $R\bar{3}C$  uzay grubuna sahip kristalin yapıdır. Doğal ortamda bulunan Mg de sıklıkla bu kristalin yapıya dahil olarak, dolomit olarak adlandırılan  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  yapısının oluşumuna neden olur. Bu kristalin yapı da tıpkı kalsit yapı gibi  $R\bar{3}C$  rombohedral uzay grubuna sahip, birim hücre parametreleri çok az farklı olan ( $a = 4,816(3) \text{ \AA}$  ve  $c = 16,02(1) \text{ \AA}$ ) benzer bir yapıdadır [58].



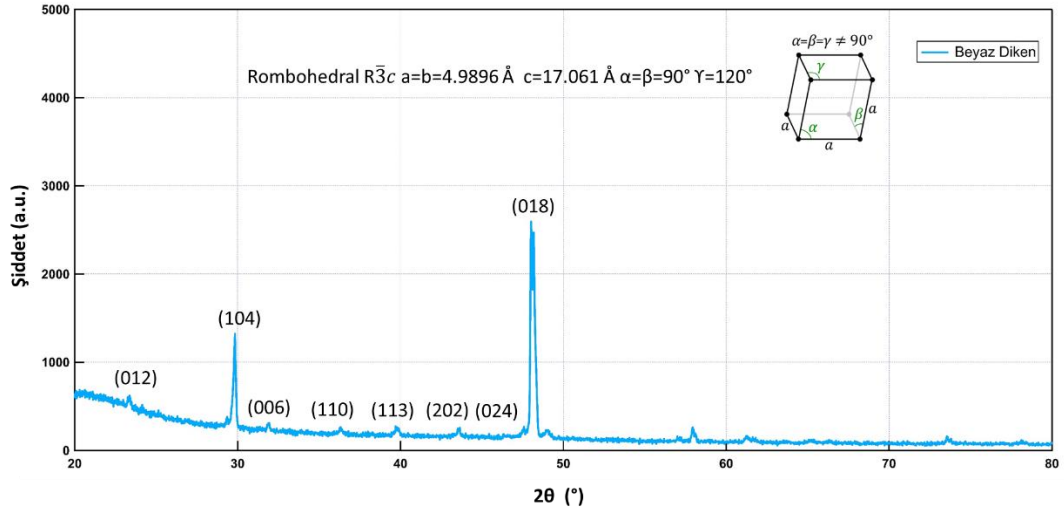
Şekil 4.13. Kalsit  $\text{Cu-K}\alpha$  X-ışını kırınım deseni

Diken örneklerinin XRD ölçümleri alınarak, kalsit ile benzerliği, yapıda kalsit dışı oluşumların olup olmadığı belirlenmeye çalışılmıştır. Kalsitin bilinen uzay grubundan yola çıkılarak, ölçülen verilerin  $2\theta$  değerleri *CELREF* [59] programı kullanılarak belirlenmiş ve bilinen kristalografik düzlemler ile ölçülen kırınım pikleri *Miller* indisleri ile tanımlanmıştır (Şekil 4.14., Şekil 4.15. ve Şekil 4.16.). Tanımlanan kalsit pikleri için yapılan arıtım sonucunda elde edilen örgü parametreleri, incelenen dikenin yapısında bulunan kalsit için tanımlanmıştır. Bu doğal örnekler için elde edilen kalsit kristal yapısının  $a=4,989$ ,  $c=17,061 \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 120^\circ$  birim hücre parametrelerine sahip  $R\bar{3}C$  *Rombohedral* uzay grubunda kristalleştiği belirlenmiştir. Bu birim hücre bilgisi, doğal yapıda kalsitin yine mükemmel yakın kristalin yapıda bulunduğu en önemli farklılıklar kristalografik düzlemlerde oturan atomların (özellikle Mg ve Ca gibi) yer

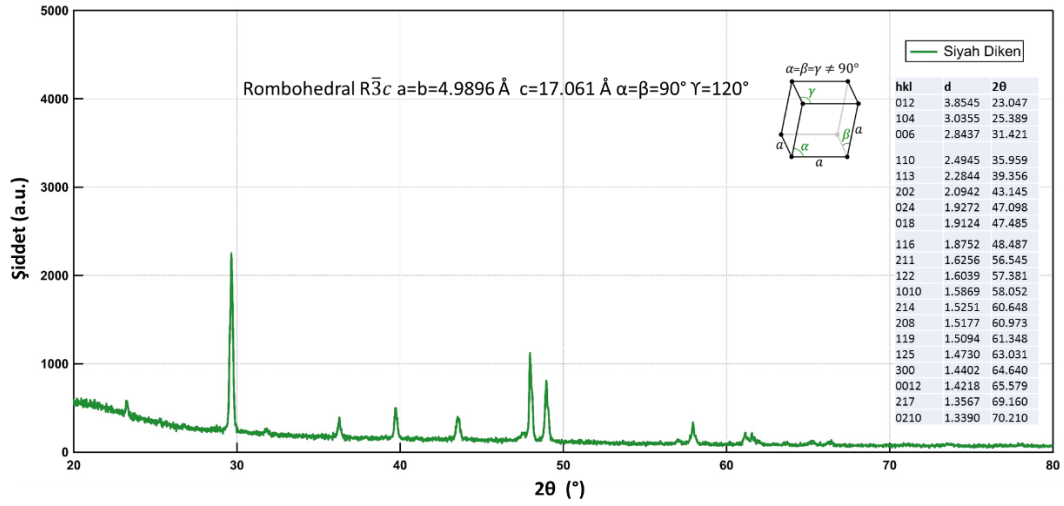
değiştirmesi ve biri yerine ortamdaki iyon yoğunluğuna bağlı olarak diğerinin birim hücreye girmesinin bir göstergesidir. Mg, Ca'dan daha küçük atom çapına sahip olduğundan Ca açısından zengin olmayan biyolojik ortamlarda Mg Ca yerine geçerek kristal yapıyı, yani denizkestanesinin iskelet ve diken gelişimini tamamlamaktadır.

Denizkestanesi diken örneklerimizin üç tipinde de (104) kristalografik düzlemleri arasındaki mesafe literatürden elde edilen bilgilerle kolayca karşılaştırılabilmektedir. Uzun dikenli kestaneden alınan siyah diken numunesine ait XRD verileri (Şekil 4.15.) incelendiğinde, (104) düzlemleri için *Bragg* kırınım açısının  $2\theta=25,389^\circ$  olarak ölçüldüğü kolayca görülebilir. Ayrıca (018) ve (116) kristalografik düzlemleri sırası ile  $2\theta=47,485^\circ$  ve  $48,487^\circ$  lik kırınım açıları ile önemli kristalografik düzlemlerdir. *CELREF* programı ile yapılan analizlerde *Brag* kırınım koşulu ile ilgili düzlemler arasındaki  $d_{104}$  mesafe, 3,036 Å olarak hesaplanmıştır. Literatür araştırmaları sonucunda, benzer bir güncel çalışmada denizkestanesi diken örneğinin HRTEM ile incelendiği belirlenmiştir [60]. Şekil 4.17.'de görüldüğü üzere, bahsi geçen çalışmada, (104) düzlemleri arası mesafenin HRTEM yöntemi ile 0,304 nm (3,040 Å) olarak ölçüldüğü ve bu değerin bu tez kapsamında ulaşılan sonuçlarla örtüştüğü görülmektedir [60].

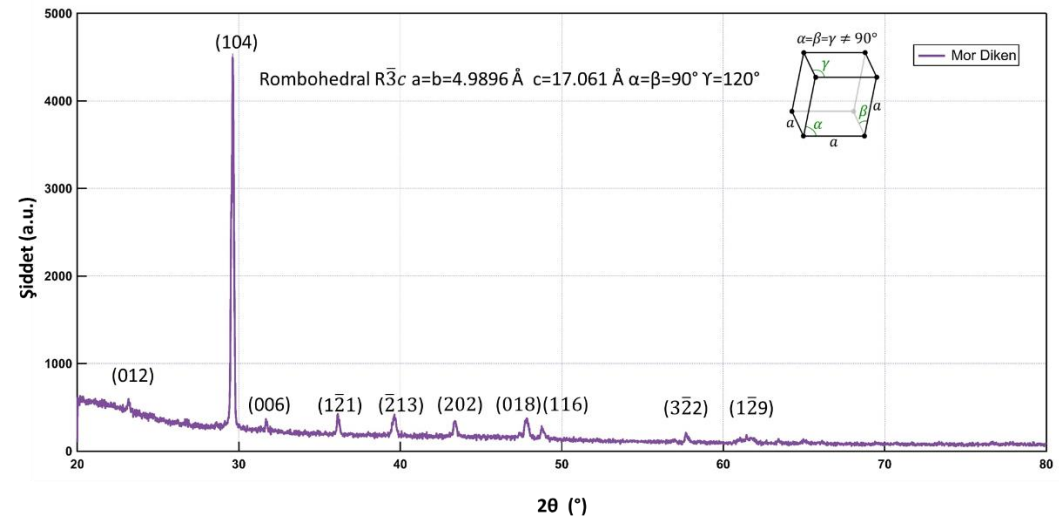
Yine literatür bilgisi ile kalsit yapıdan dolomit yapıya kayıldıka, yani yapıda Mg miktarı arttıkça (104) düzlemine karşılık gelen kırınım pik şiddetinin arttığı yani Mg atomlarının bu kristalografik düzlemlere yerleştiği sonucu çıkarılmaktadır [61].



Şekil 4.14. Uzun dikenli kestane beyaz diken XRD veri grafiği

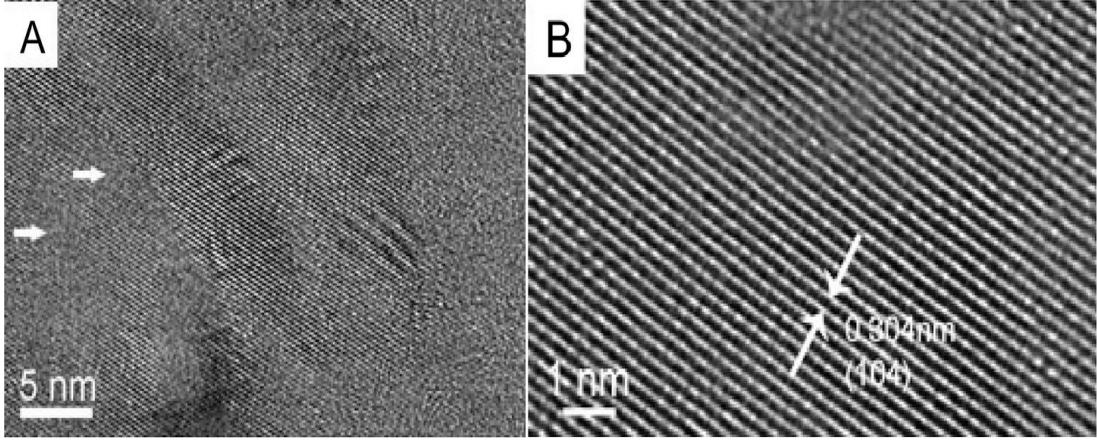


Şekil 4.15. Uzun dikenli kestane siyah diken XRD veri grafiği



Şekil 4.16. Mor kestane diken XRD veri grafiği





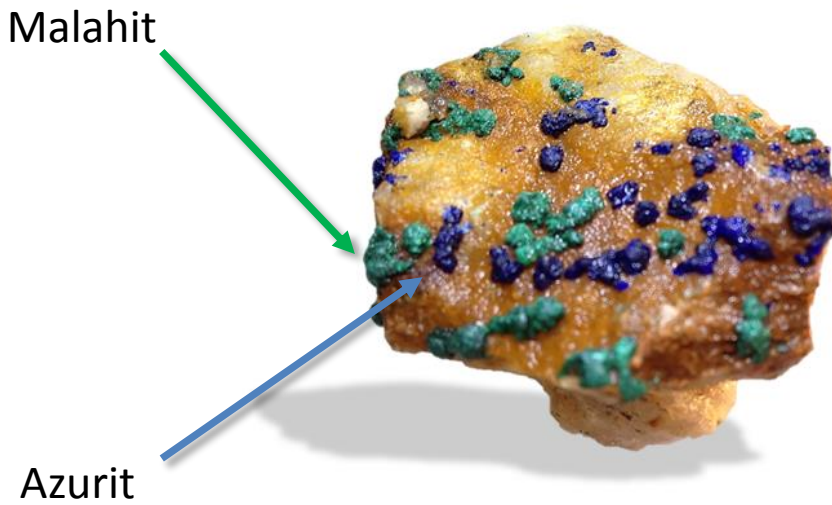
**Şekil 4.17.** Denizkestanesi HRTEM görüntüsü

Özellikle mercanların yaygın rastlandığı bölgelerde yaşayan denizkestanelerinde  $\text{CaCO}_3$  yapı içeriğinde Mg yoğunluğunun fazlalığı güncel çalışmalar ile belirlenmiştir [62].

#### 4.1.2. İnorganik Mezokristal Örnekleri

Doğal organik mezokristal araştırmaları yanısıra inorganik mezokristal incelemeleri için ülkemizde, Lâdik bölgesinden kayaç örnekler getirilmiştir. Bu bölümde aynı doğal ortamda, aynı kayaç üzerinde iki farklı renkte mezokristal oluşumunun gözlemlendiği en ilginç kayaç örnekler üzerine odaklanılmıştır.

Mezokristal oluşum gösteren kayaç örneklerin Malahit ve Azurit kristal oluşumuna ev sahipliği yaptığı ve eğrisel yüzeyinde mezokristal oluşuma uygun bir ortam oluşturduğu belirlenmiştir. Şekil 4.18.'de ilgili kayacın genel görüntüsü ve mavi renkli Azurit ile yeşil renkli Malahit kristallerine doğal alt taş oluğu görülmektedir.



**Şekil 4.18.** Azurit ve Malahit örnekleri





**Şekil 4.19.** Azurit ve Malahit mezokristal oluşumlarının yakından görünümü

Azurit ve Malahit oluşumlarının ortamdaki küçük kimyasal ve fiziksel değişikliklere (pH, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O miktarları, basınç vb.) oldukça duyarlı oldukları öteden beri bilinmektedir [63].

Örneğin en kararlı yapılar, karbondioksit basıncı  $P = 10^{-3,45}$  atm olduğunda oluşur. Daha asitli ve yüksek karbon aktivitesine sahip ortamda Azurit oluşumu daha fazla olur. Oluşan Azurit yapı, karbonat/bikarbonat değişimine göre Malahit'e dönüşebilir. Dönüşüm sonrası Malahit normal atmosfer koşullarında Azurit'e kıyasla daha kararlı bir yapıya sahip olur. Yani bu tür kayalarda Malahit'e, Azurit'e kıyasla daha büyük oranlarda rastlanır. Malahit (Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) ve Azurit (Cu<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) kararlılık ilişkisi *Garrels* ve *Christ* tarafından ilk kez 1965 yılında açıklanmıştır.

**Çizelge 4.2.** Doğal Azurit ve Malahit'in kimyasal kompozisyonu (%)

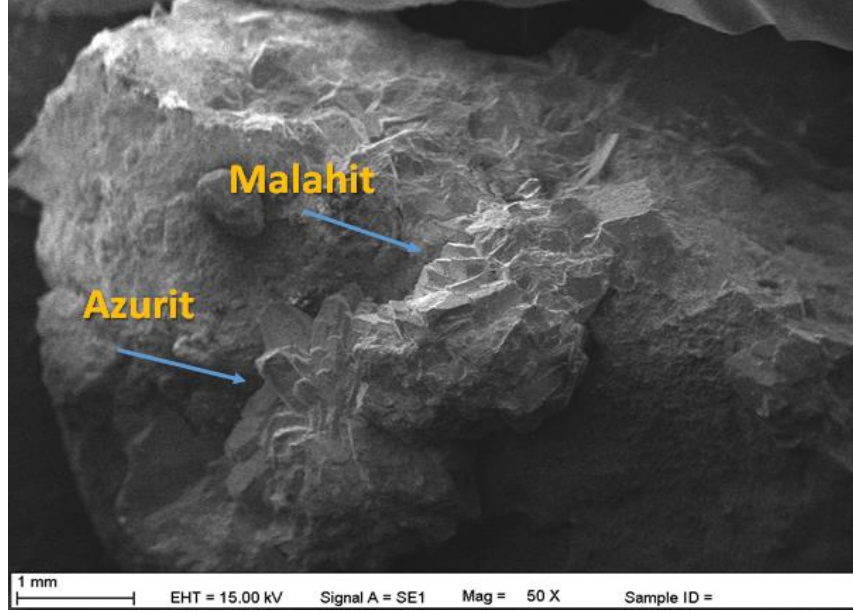
	<b>Azurit</b>	<b>Malahit</b>
<b>CuO</b>	69,10	71,56
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,01	0
<b>ZnO</b>	0,15	0
<b>PbO</b>	0,05	0
<b>CO<sub>2</sub></b>	25,74	19,90
<b>H<sub>2</sub>O</b>	5,27	8,82

Rusyada bulunan Jeoloji Enstitüsü'nün açıkladığı rakamlara göre doğal kayalarda oluşan bu iki kristal oluşumda bulunan bileşikler Çizelge 4.2.'de görüldüğü gibi belirtilmiştir [64].

Çizelge 4.2.'den de anlaşıldığı üzere, Malahit yapı Azurit'e kıyasla çok daha saftır ve doğada daha kararlı olmasında bu saf yapının da büyük rolü vardır.

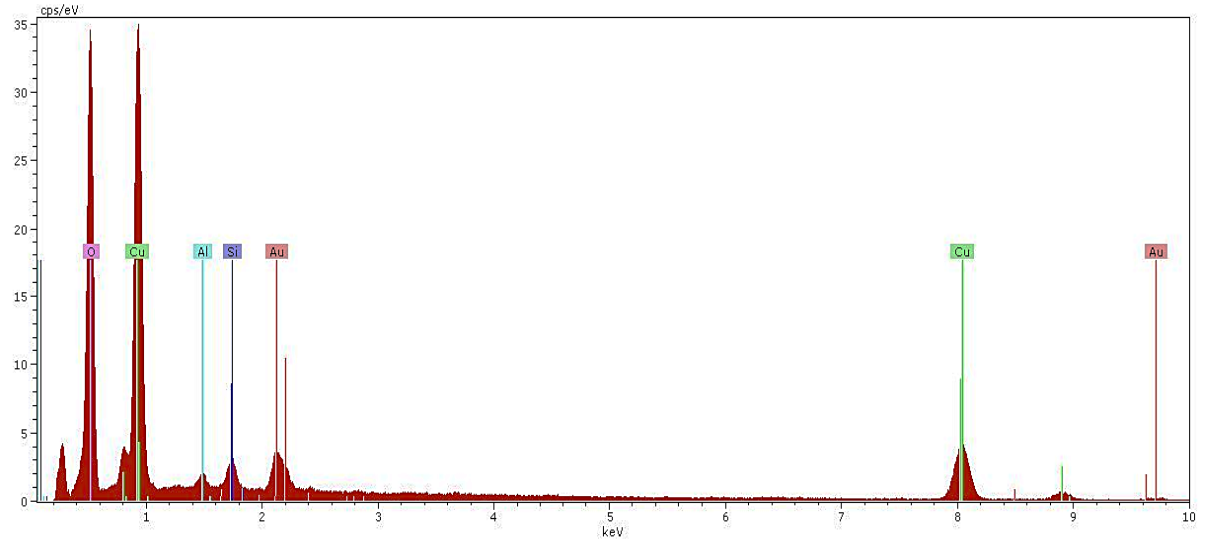
#### 4.1.3.1. SEM Ölçümleri ve EDS Ölçümü

Azurit ve Malahit örneklerin SEM görüntüsü Şekil 4.20.'de verilmiştir.



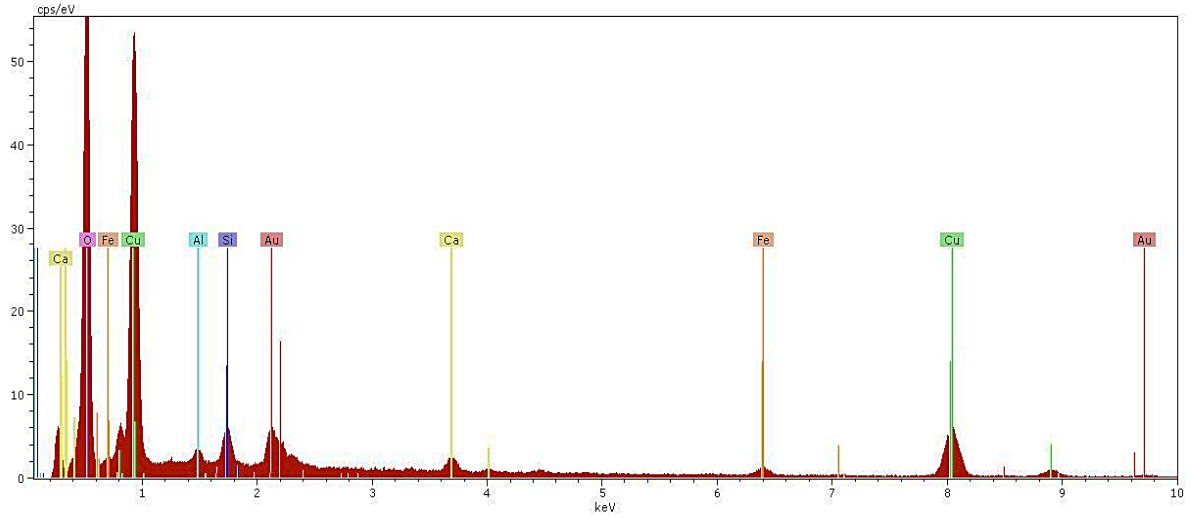
Şekil 4.20. Azurit ve Malahit SEM görüntüsü

Azurit EDS verilerinde O, Cu, Al, Si, Au elementlerinin yer aldığı görülmüştür.



Şekil 4.21. Azurit EDS

Malahit EDS verilerinde ise O, Cu, Al, Si, Au elementlerinin yanısıra Fe ve Ca yer aldığı görülmüştür.



**Şekil 4.22.** Malahit EDS

2010 yılında yapılan bir araştırmada, 17. yüzyıla ait deri boyama eserlerde, kullanılan renk verici maddeler arasında Azurit ve Malahit karışımlarına rastlanmıştır [65]. Bu çalışmada yapılan EDS analizleri sonucunda, mavi boya içeriğinde Azurit yapıya ait Pb, S, O, Ti, Cu, Fe, Ca elementleri, yeşil boya içeriğinde ise, Pb, Cu, O, S elementlerine rastlanmıştır. Bu iki renk içeriğinin sırası ile Azurit ve Malahit yapıya karşılık geldiği belirtilmiştir. Böylece bu eserlerin restorasyonunda yine bu iki bileşik renk kaybını onarmada kullanılmıştır. Benzer bir renk verici ve onarıcı karışım olarak, yazılı “**Yeoman**” metinlerinde onarım için Azurit ve kalsit yapı birlikte karıştırılarak da kullanılmıştır. Azurit ve kalsitin birlikte kullanımı ile optik özelliği çok iyi bir malzeme yapıldığı da bu çalışmada ayrıca belirtilmiştir.

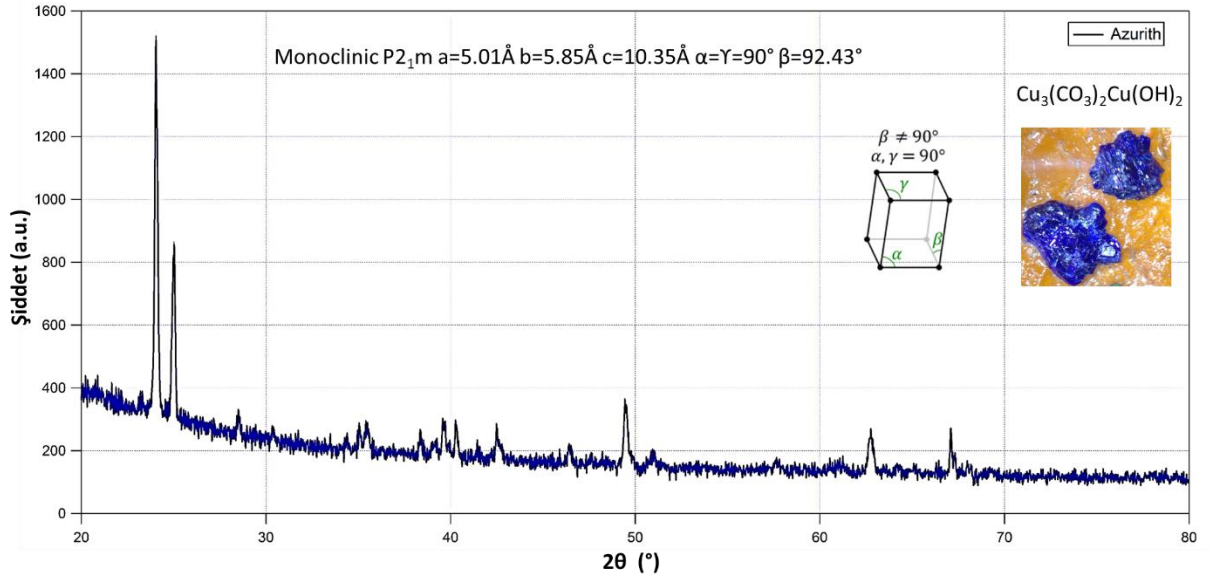
Bu tez kapsamında yapılan EDS analizlerinde, bahsi geçen kaynakta belirtilen elementlerin yanında Si, Al ve Au gibi elementlere de rastlanmıştır. Au'nun, SEM görüntülemeleri öncesi yapılan kaplamadan; Al'nin ise örnekleri örnek tutucuya sabitleyen banttıan kaynaklandığı bilinmektedir. Tibet-Çin'de bulunan, *Potala* sarayı, *Norbuglinkha* ve *Sa-Skya* Manastır mimai bezemelerinde ve duvar boyalarında yine benzer malzemelerin kullanıldığı, SEM-EDS yöntemi ile belirlenmiştir [66].

Sonuçta yeşil boyanın Malahit olduğu (Cu, Fe, Pb, Ca, Zn, S, P, K ve Sr içeriğine sahip olmasından), mavi boyanın ise Azurit olduğu (Cu, Fe, Pb, Ca, Ba, S, K içeriğinden) anlaşılmıştır.

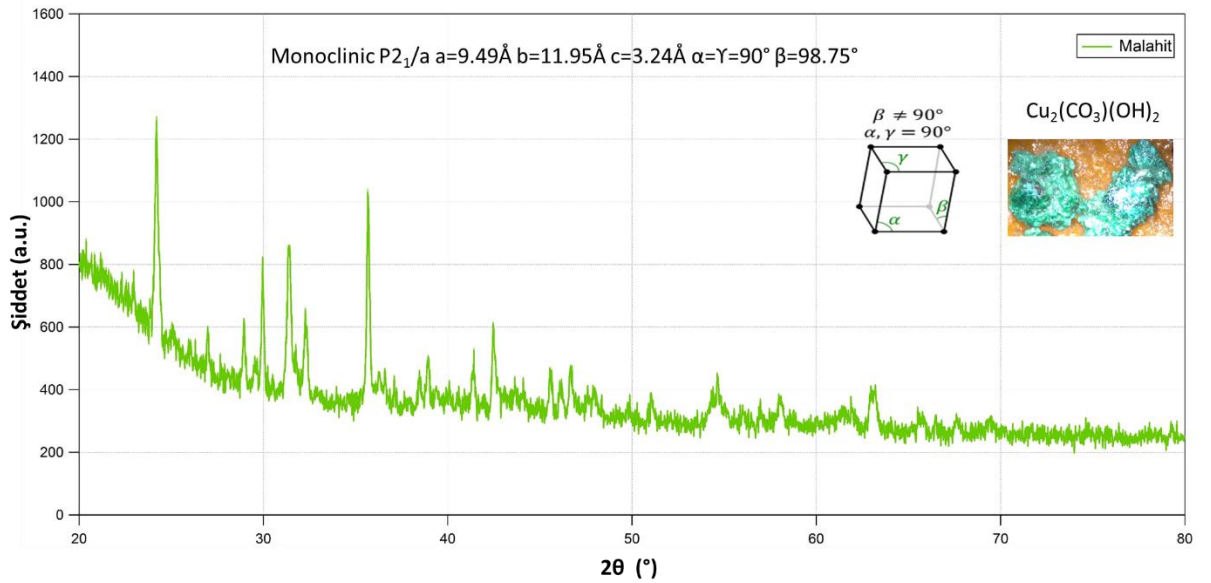
#### 4.1.3.2. XRD Ölçümleri

İncelenen kayaç örnekler üzerinden ilgili mavi ve yeşil kristal bölümler ayrılarak XRD ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler şiddet ve 2θ değerleri olarak çizilmiş

(Azurit, Şekil 4.23 ve Malahit, Şekil 4.24) ve tepe değerlere ait olan  $2\theta$  değerleri *CELREF* programına tanımlanmıştır [59]. Literatür taraması ile kristal sistemi, kristal sınıfı ve birim hücre parametreleri tespit edilmiştir [67]. Ölçüm verileri ile kristal sistemin değerleri kıyaslanarak örtüşen  $2\theta$  değerleri belirlenmiştir. Arındırma işlemi sonrasında ölçülmüş değerlere ait kristal sistemi parametreleri ve standart sapma değerleri hesaplanmıştır. Azurit için belirlenen miller indisleri, Şekil 4.25'te ve Malahit için belirlenen miller indisler ise Şekil 4.26'da verilmiştir.



Şekil 4.23. Azurit XRD ölçüm veri grafiği



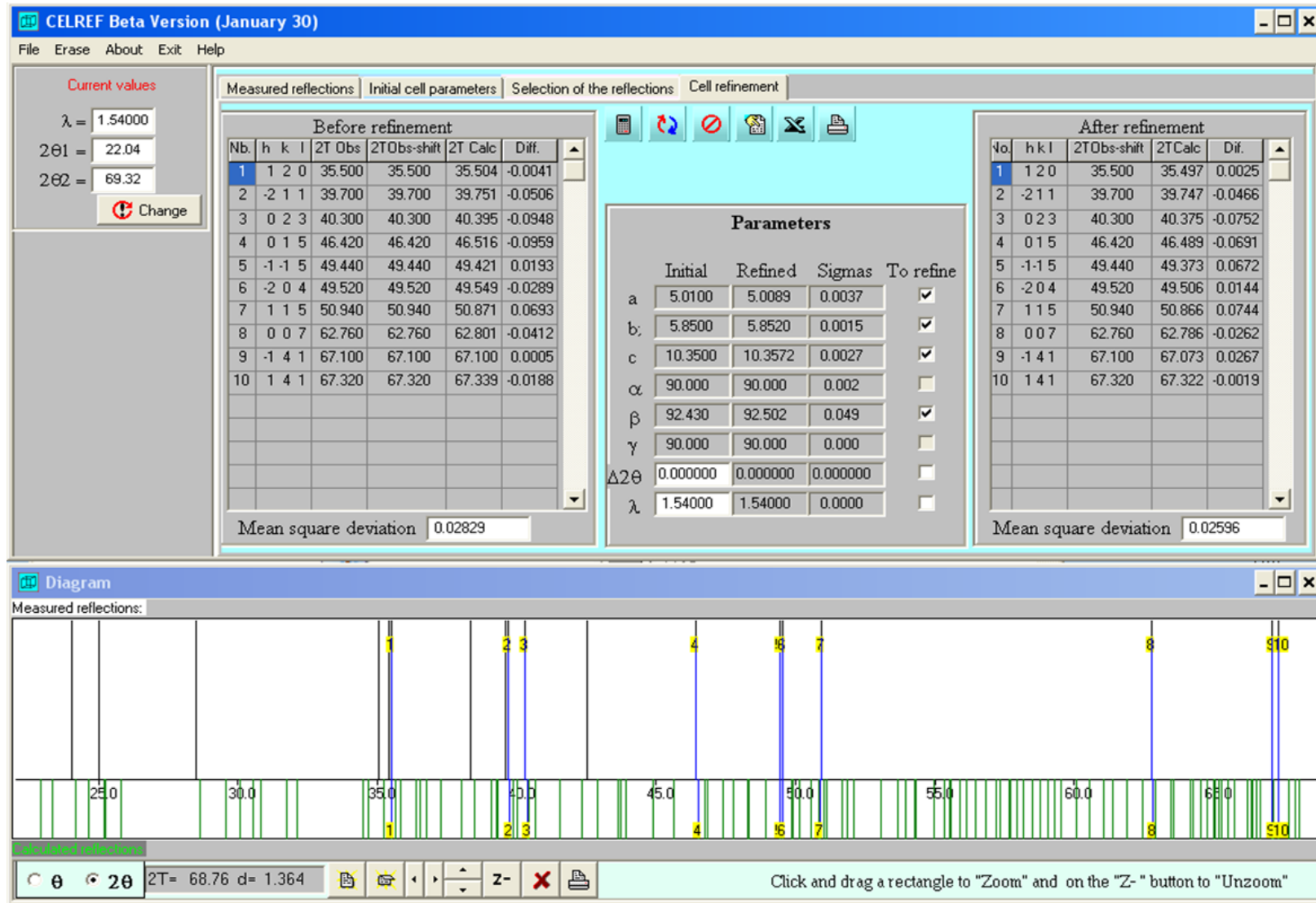
Şekil 4.24. Malahit XRD ölçüm veri grafiği

Azurit (mavi kristal) yapıda ölçülen ile veri tabanında kayıtlı kristal yapı ve uzay grubu bilgisi ile hesaplanan *Bragg* Kırınım açısı değerleri incelendiğinde mezokristal oluşumlarla ilgili önemli bulgular elde edilebilir. Öncelikle kayaç üzerinde oluşan kristalleri tek kristallerden ayıran en temel özellik, eğri yüzeyler üzerinde oluşmaları ve bu eğrilikten dolayı kristaloğrafik düzlemler arası mesafelerin kristal büyüme aşamasında artmasıdır. Arıtılan  $2\theta$  değerlerinde, özellikle Azurit'te küçük açığa kaymaların olduğu, yani daha büyük  $d$  mesafelerinin gözlemlendiği belirlenmiştir. Aynı zamanda Azurit için tek kristal yapıya ait hesaplanan piklerde uyum daha azdır. Yani arıtılabilen pik sayısı daha azdır. Bu durumda Azurit kristallerinin Malahit kristallerine göre daha fazla mezokristal yapıya sahip olduğu söylenebilir.

Şekil 4.23. ve Şekil 4.24.'te verilen CELREF arıtım sonuçları, Çizelge 4.3.'te toparlanarak Azurit ve Malahit yapı için karşılaştırmalı bir biçimde özetlenmiştir.

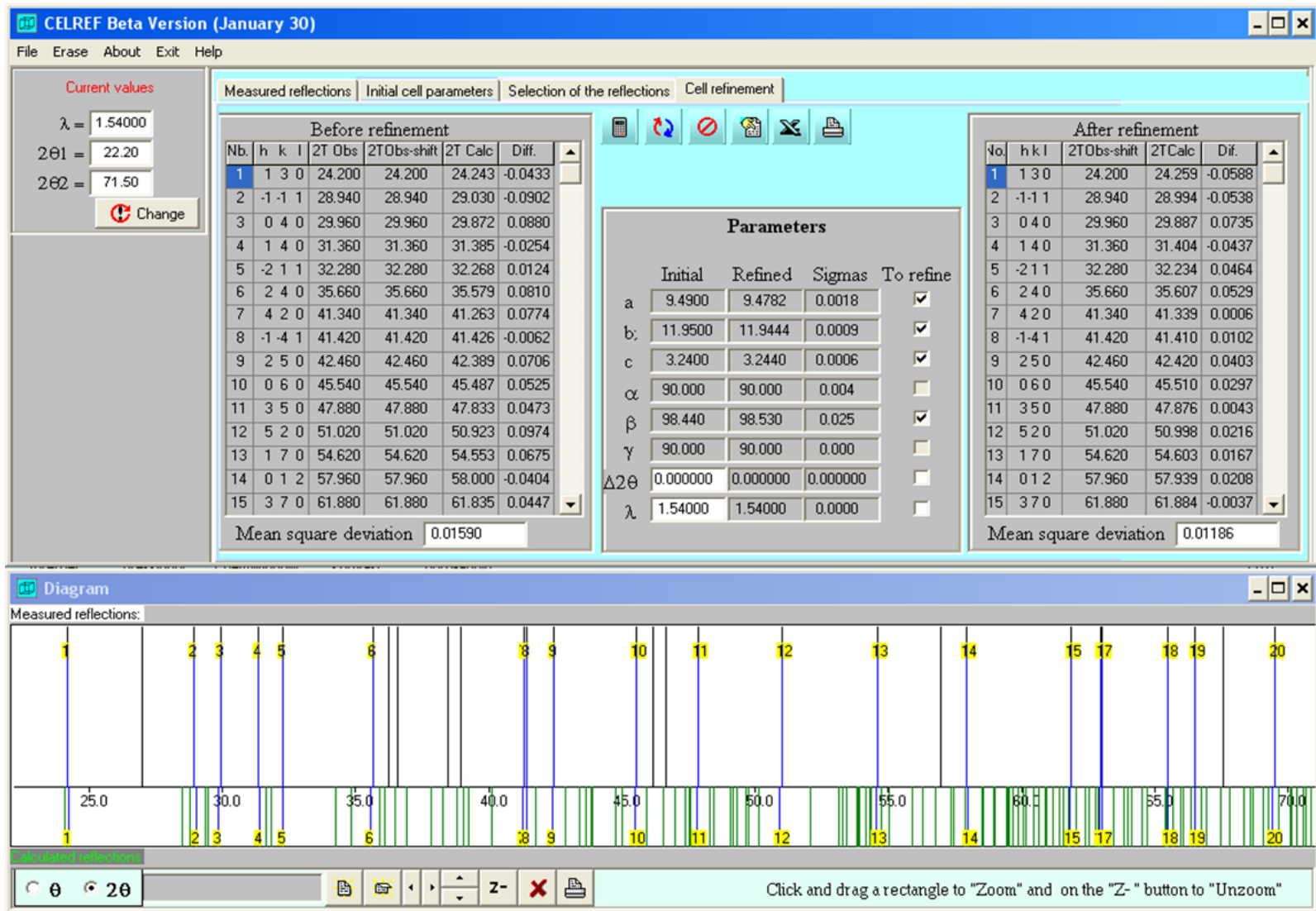
**Çizelge 4.3.** Örneklerin XRD yöntemi ile belirlenen kristal yapı içerikleri

Kristaloğrafik sonuçlar	Azurit $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$	Malahit $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$
<b>İndislenen ve arıtılan pik sayısı</b>	10	20
<b>Birim hücre parametreleri</b>	Monoklinik a= 5,009(4) Å b= 5,852(2) Å c= 10,357(3) Å $\beta=92,50 (5)^\circ$	Monoklinik a= 9,4782(18) Å b= 11,9444(9) Å c= 3,2440(6) Å $\beta=98,53 (3)^\circ$
<b>Uzay grubu</b>	P2 <sub>1</sub> /b	P2 <sub>1</sub> /a
<b>Arıtım sonucu R</b>	0,028	0,016



Şekil 4.25. CELREF programı ile Azurit XRD veri incelemesi ekran





Şekil 4.26. CELREF programı ile Malahit XRD veri incelemesi ekranı

## 4.2. Yeni Mezokristal Yapıların Sentezlenmesi

Deneysel çalışmalar kapsamında doğal organik ve inorganik yapıların analizleri önceki kısımda incelenmiştir. Bu başlık altında ise mevcut mezokristal yapı üzerine yeni mezokristal yapı sentezlenmesi amacıyla SEBS-35 membran uygulaması ve hidroksiapatit uygulamaları gerçekleştirilmiştir.

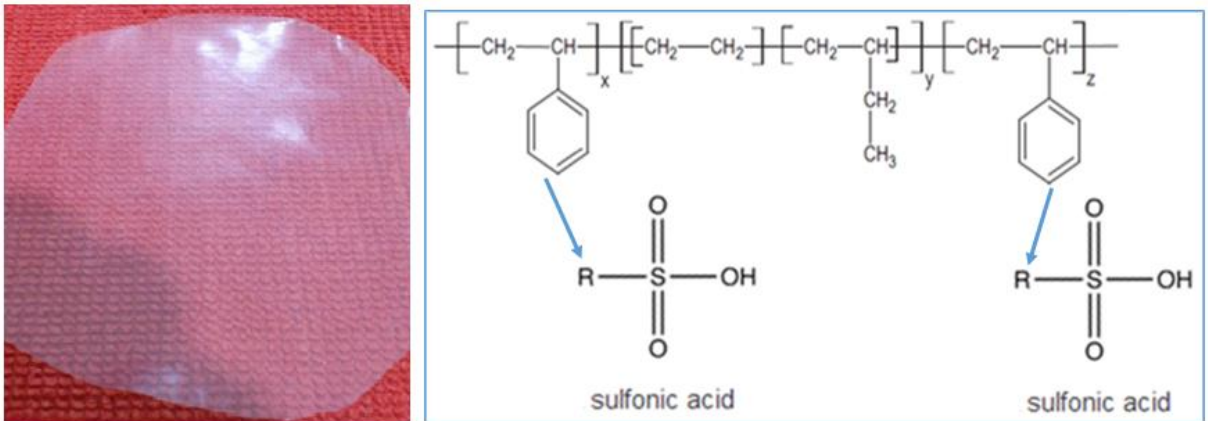
### 4.2.1. SEBS-35 Membran Uygulaması

Bu kısımda yapılan deneysel çalışmada, doğal mezokristal yapılar üzerine kristalin membran tabaka kaplanması ve yeni bir mezo kristal form oluşup oluşmadığının incelenmesi amaçlanmıştır. Yüzey eğriliği olan denizkestanesi dikenleri ve denizkestanesi gövdesi üzerine ısı işlemi ile membran kaplanarak yeni bir mezokristal yapı sentezlenebilmiştir.

Polimer membran yapı Hacettepe Üniv. Kimya Böl. Öğretim Üyelerinden Prof. Dr. Murat Şen ve araştırma grubu tarafından hazırlanmıştır. Orijinal sentezlenen bu örnek, SEBS 35 kodu ile tanımlanan, % 35 SEBS + % 10 PP + % 54 Wax +% 1 stabilizer içeriğine sahip 60 µm kalınlığında bir zar yapısıdır.

Bu orijinal malzeme ile ilgili sentez çalışmaları ve nano-mikro ölçekte ayrıntılı yapı analizleri sonucunda, ilgili membranın elektriksel iletkenliği, içerdiği silindirik nano çubuklar sayesinde ve bu çubuk oluşumlarının proton kanalları olarak davranabileceği bilgisi ile açıklamıştır [68].

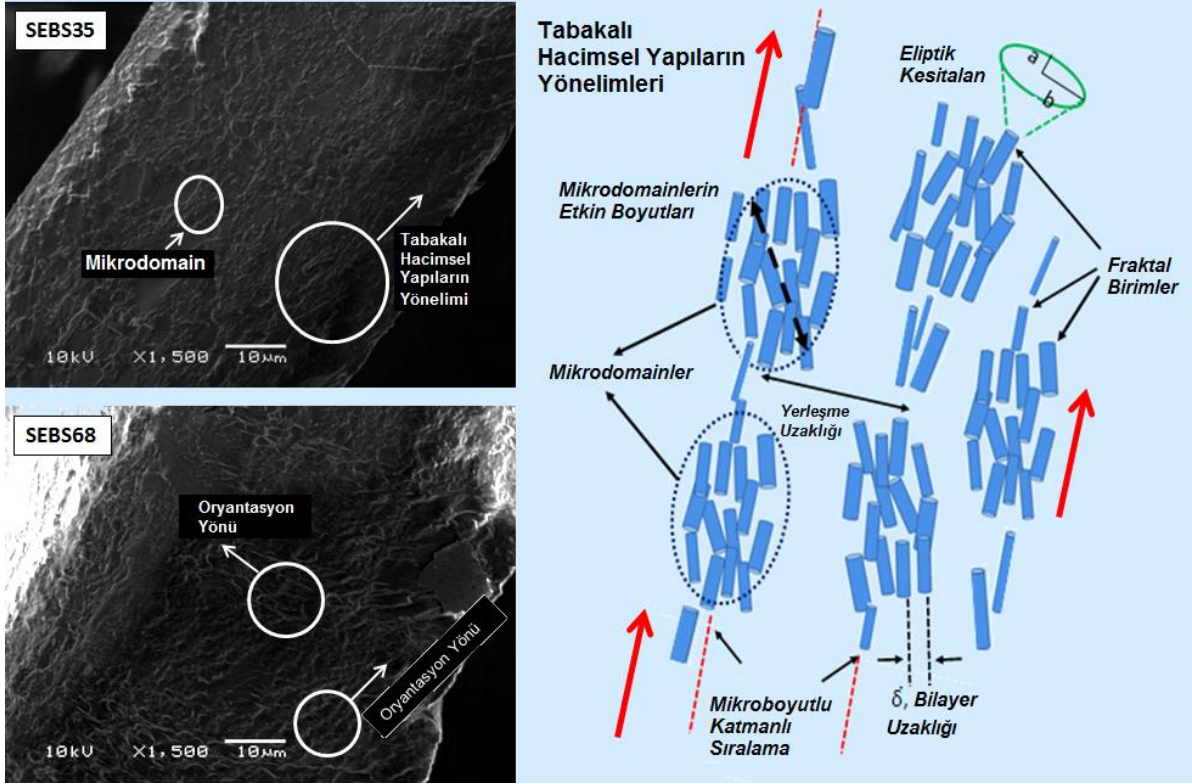
Şekil 4.27.'de SEBS 35 membran yapının genel görünümü ve kimyasal formülü görülmektedir. *Proton Exchange membran* olarak da tanımlanan bu malzeme yaygın olarak, yakıt hücreleri araştırmalarında yakıtın kimyasal enerjisinin elektrokimyasal yolla doğrudan elektrik enerjisine dönüştürülmesinde kullanılır [68].



Şekil 4.27. SEBS yapısının film görünümü ve sülfonlama öncesi kimyasal diyagramı



Membran yapı globüler yapıda olup denizkestanesi dikenli yüzeyinin üzerinde Şekil 4.28.'de görülen fraktal birimler lamelar yapılar oluşturmuştur.

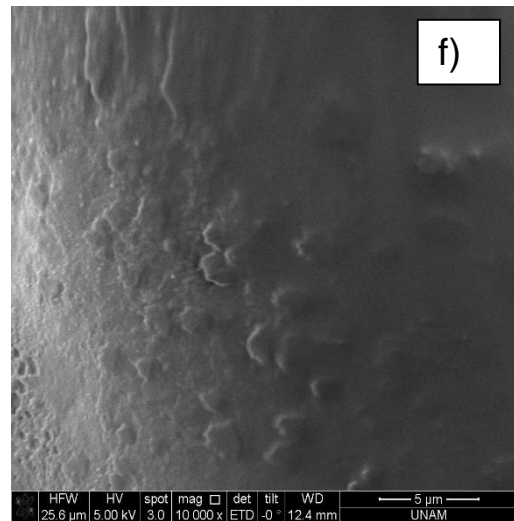
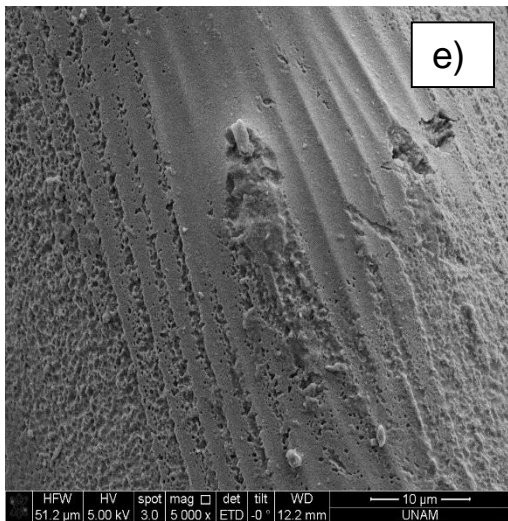
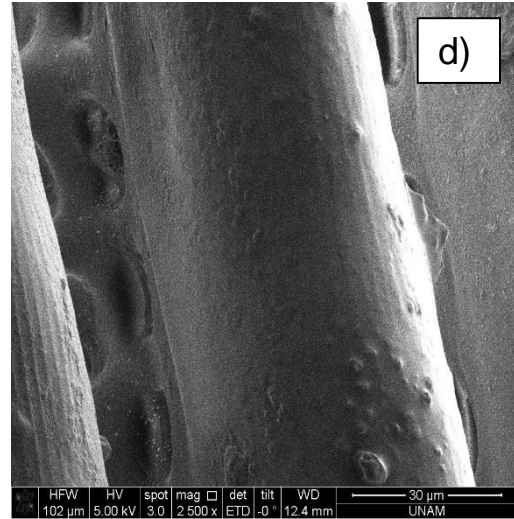
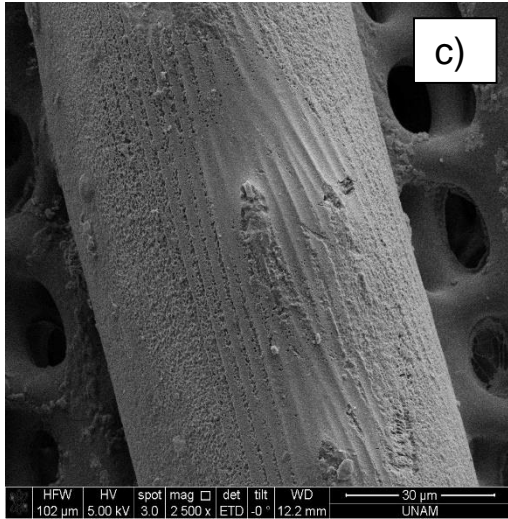
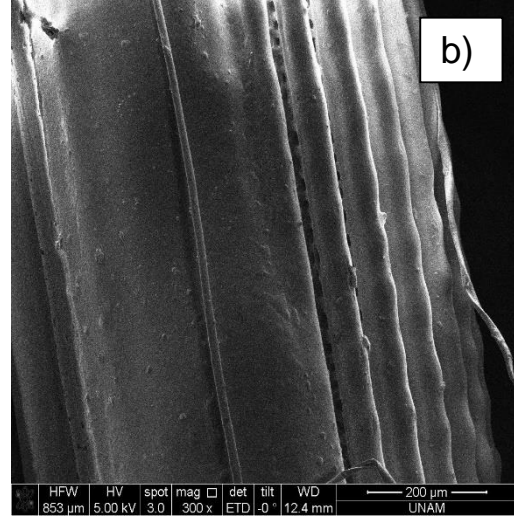
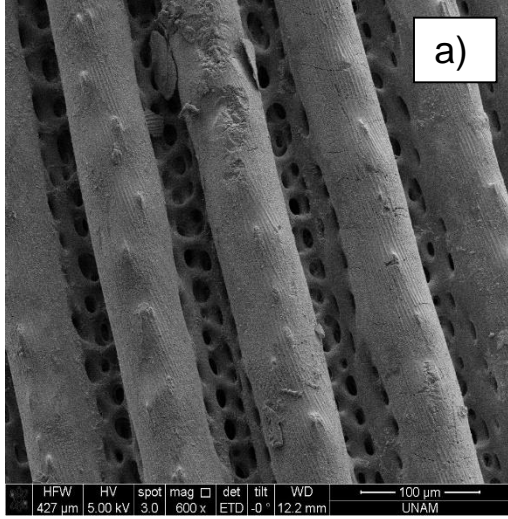


**Şekil 4.28.** İletken silindirik yapıların dizilimleri

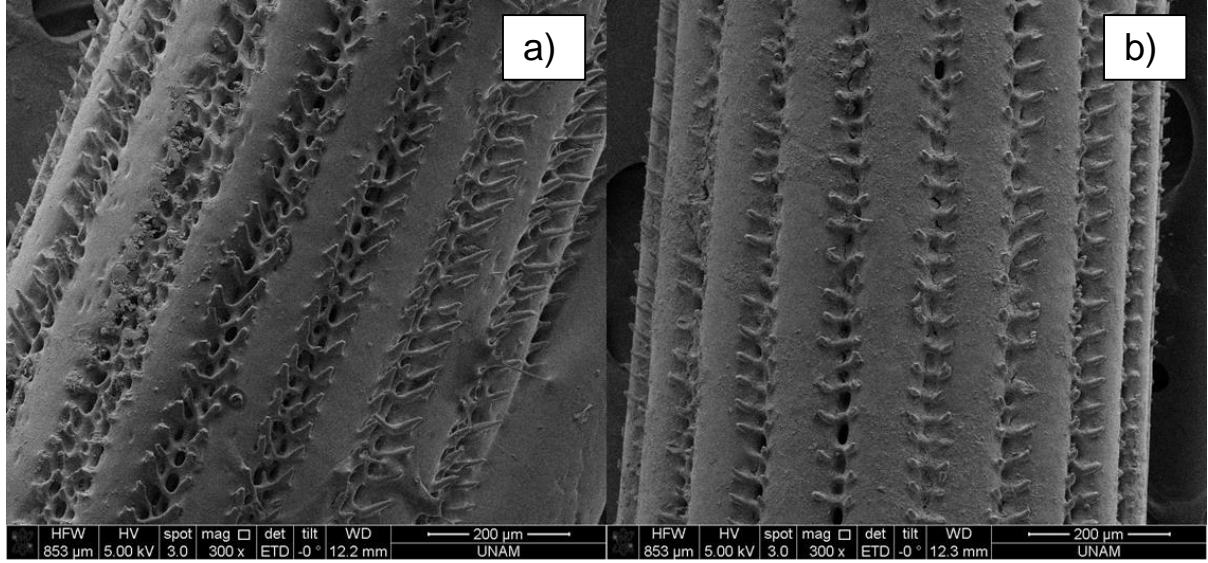
Yeni mezokristal sentezinin başarılı olup olmadığı SEM, EDS ve SAXS yöntemleri ile araştırılmıştır. Örnekler hazırlanırken, denizkestanesi dikenleri üzerine uygun büyüklükte kesilen polimer filmler, tek kat halinde sarılarak, doğal gaz alevinin 585 °C (1100 °F) sıcaklıktaki orta kısmında 1 saniye tutulmuştur. On örnek hazırlanmış, ayrıntılı analizler için en iyi sonuçları veren (kalsit yapının bozulmadığı, yeni mezokristal formun sentezlenebildiği SEM ve EDS sonuçlarından anlaşılan) örnekler için SAXS verileri toplanmıştır.

#### 4.2.1.1. SEM Görüntüleri

Uzun dikenli kestaneye ait beyaz diken örnekleri üzerine membran uygulanmış ve elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.29.'da uygulanmış (b-d-f) - uygulanmamış (a-c-e) olarak verilmiştir. Aynı şekilde mor kestane dikenine membran uygulanmamış (a) ve uygulanmış (b) örneklere ait SEM görüntüleri de Şekil 4.30.'da verilmiştir.



**Şekil 4.29.** Membran uygulanmamış (a-c-e) ve uygulanmış (b-d-f) uzun dikenli kestane/beyaz diken



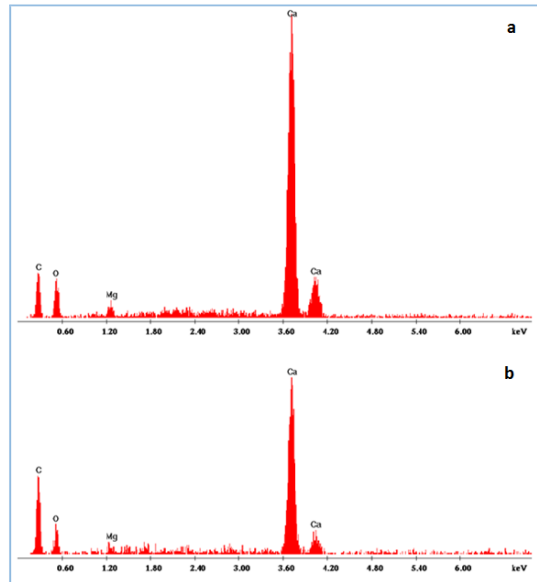
**Şekil 4.30.** Membran uygulanmamış (a) ve uygulanmış (b) mor diken

SEM görüntülerinde membran uygulaması sonrasında, yüzeyler üzerinde membran katmanlarının düzgün olduğu, gözeneklerin içerisine doğru da düzenli bir kaplama yapıldığı gözlemlenmektedir.

#### 4.2.1.2. EDS Ölçümleri

Yeşil kestane iskeleti üzerine membran uygulanmış ve uygulanmamış örneklerde EDS ölçümleri yapılmıştır (Şekil 4.31.).

EDS			
Yeşil Kestane	Elem	Wt %	At %
Membran Kaplanmamış	C	34.86	48.14
	O	38.67	40.10
	Mg	3.01	2.05
	Ca	23.46	9.71
		100.00	100.00
Membran Kaplanmış	C	55.03	67.16
	O	29.12	26.69
	Mg	1.51	0.91
	Ca	14.34	5.25
		100.00	100.00



**Şekil 4.31.** Yeşil kestane iskeleti üzerine membran uygulanmamış (a) ve uygulanmış (b) EDS verileri

EDS sonuçlarına göre membran yapıdan gelmesi beklenen C,H,O elementlerinin katkısı SEM görüntülerinde bariz olmasına karşın ısı etkisiyle kalsit yapının, kalsit-membran arayüzünde Ca, O ve Mg elementlerinde azalmaya, C elementinde ise artışa neden olduğu rahatlıkla söylenebilir.

#### 4.2.1.3. SAXS Ölçümleri

SAXS deneyleri *Kratky* geometrisine sahip *Hecus* sistemi (*Hecus X-ray systems, Graz, Austria*, Şekil 4.32.) ile yapılmıştır [69]. Sistemin X-ışını kolimasyonu lineer (çizgisel) olup, X-ışını tüpünde bakır hedef ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ) kullanılmıştır. X-ışını güç kaynağı 2 kW (50 kV and 40 mA) güç değerinde çalıştırılmaktadır. Saçılma verileri kanallar arasındaki mesafe 54  $\mu\text{m}$  olan, 1024 kanala sahip konum duyarlı lineer dedektör sistemi ile ölçülmüştür. Örnek-dedektör uzaklığı ise *Kratky* optiğine göre 27,9 cm olarak belirlenmiştir. Saçılma vektörü büyüklüğü desenleri 0,04-0,550  $\text{\AA}^{-1}$  aralığında aktif olacak şekilde kaydedilmiştir. Bu gruptaki bütün örneklerin saçılma desenleri, oda sıcaklığında (22 °C de) 10 dakika süre ile kaydedilmiştir.

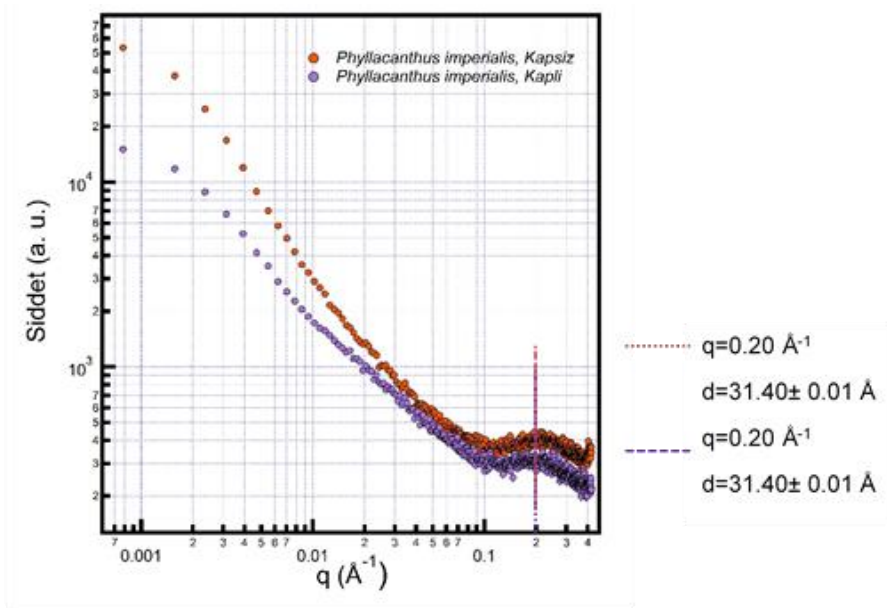


Şekil 4.32. *Hecus*, <http://www.swaxs.hacettepe.edu.tr/>

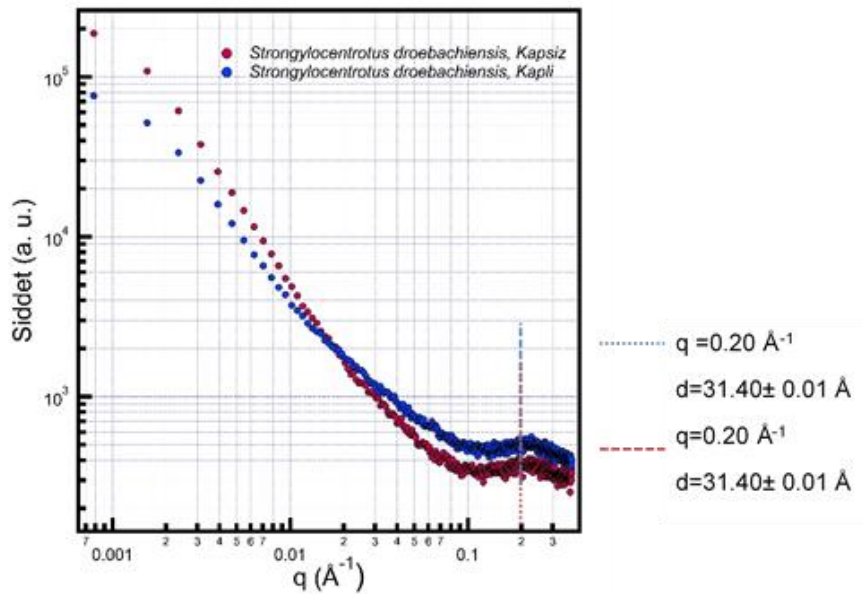
Denizkeşanesi örneklerinin doğal mezokristal ve polimer/kalsit yapay mezokristal formları ile ilgili SAXS profilleri **Hata! Başvuru kaynağı bulunamadı..** - Şekil 4.37. arasında görselleştirilmiştir. Saçılma desenlerinin nitel analiz sonuçları, yapıda bir bozulmanın olmadığını, polimer etkisinin yüzeyde tutunma veya gözenekli yapının içine yerleşme şeklinde ortaya çıktığı yönündedir. Örnekler nano oluşum açısından oldukça zengin, boyut olarak da SAXS bölgesinde incelenebilecek şekilde oluşumlar



içermektedir. Bu durum sırası ile saçılma şiddetlerinin yüksek olması ve büyük  $q$  bölgesindeki geniş nano oluşum pikinden anlaşılmaktadır. Bu geniş pikin en büyük şiddet değerine karşılık gelen  $q_{maks}$  değeri düzenli dağılmış oluşumlar arası mesafe olan  $d$  mesafesinin, kabaca belirlenmesinde kullanılmaktadır.  $d=2\pi/q_{maks}$  eşitliğinden elde edilen değerler  $2,854 - 3,140 \pm 0,001$  nm aralığında bulunmuştur. Bu mesafe birbirine paralel düzenlenmiş silindirik fraktalların en yakın mesafeleridir.



**Şekil 4.33.** Kalem dikenli kestane iskelet yapısına membran uygulanmış ve uygulanmamış SAXS verileri

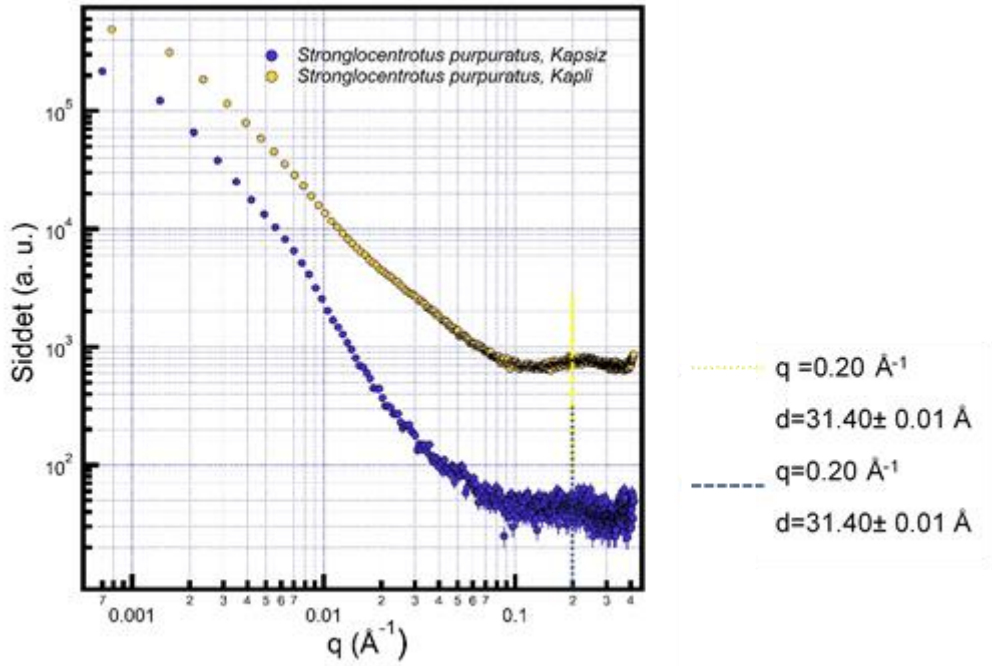


**Şekil 4.34.** Yeşil kestane iskelet yapısına membran uygulanmış ve uygulanmamış SAXS verileri

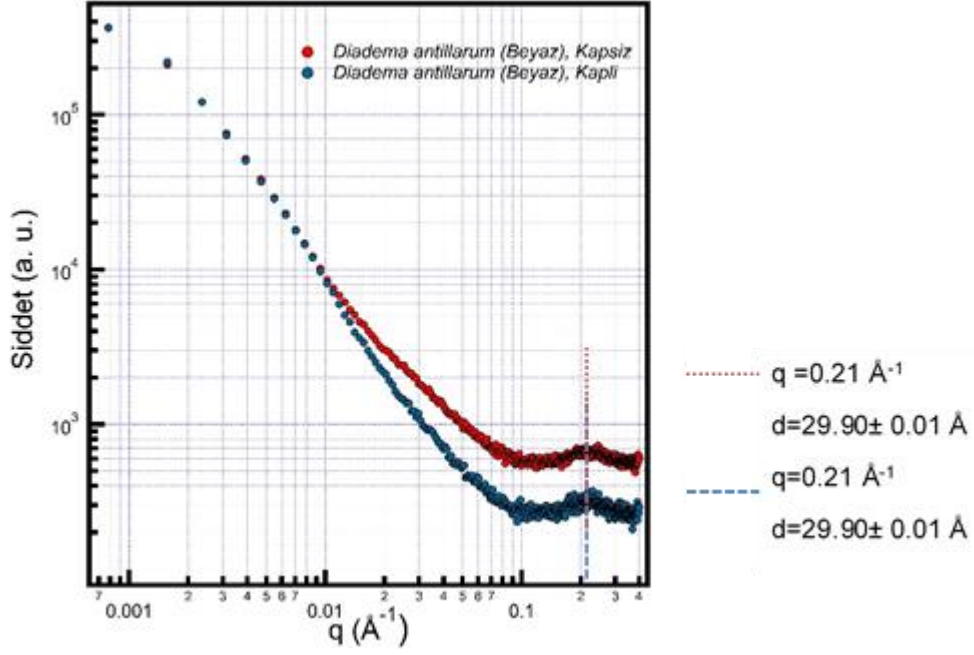
İlgili saçılma profilleri incelendiğinde, polimer/kalsit mezokristal oluşum sonucu şiddet değerlerinin doğal mezokristal yapıya ait şiddet değerlerinden daha fazla olduğu görülen örneklerde polimerik kaplamanın yapıyı bozmadan doğrudan üzerini kapladığı söylenebilir.

Şiddet değerlerinin azalması ve karakteristik görünümünün değişmemesi yapıda ısı etkisi ile hidrojen atomlarının yapıdan uzaklaşması ve polimer ile moleküler düzeyde bağ yapılarak polimer tutunumunun gözenek derinliklerine doğru geçmesi ile açıklanabilir.

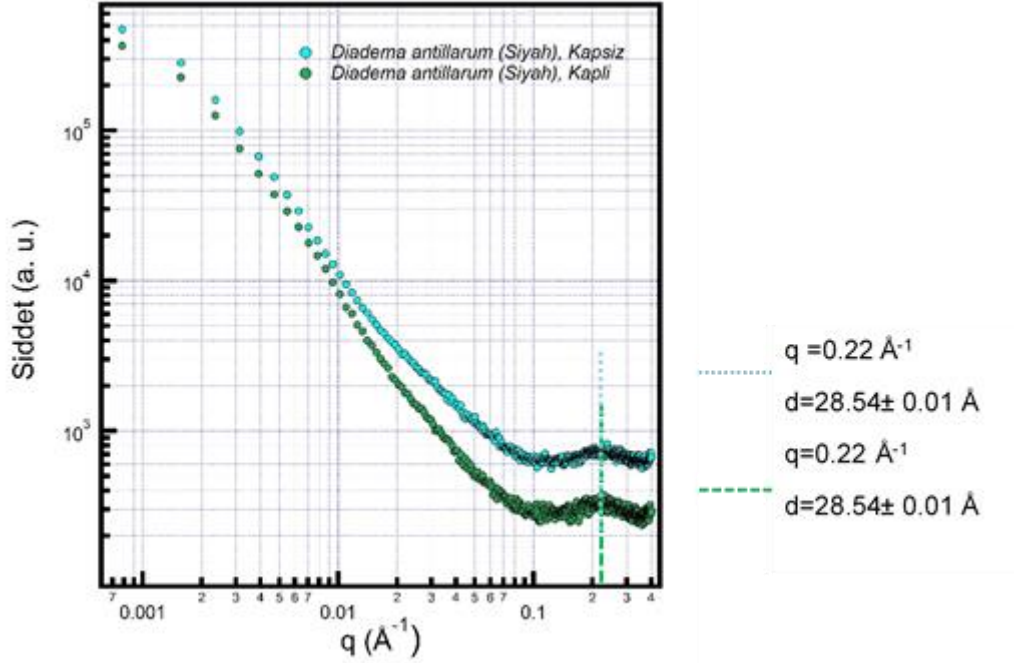
2014 yılında kalsit/polimer mezokristaller ile ilgili yapılan güncel bir çalışmanın sonucunda, mezokristal oluşumların kalsit kristalleri üzerine kendiliğinden düzenlenerek tutunan polimer yapıların etkisi ile oluştuğu belirlenmiştir [23].



**Şekil 4.35.** Mor kestane diken yapısına membran uygulanmış ve uygulanmamış SAXS verileri



**Şekil 4.36.** Uzun dikenli kestane beyaz diken yapısına membran uygulanmış ve uygulanmamış SAXS verileri



**Şekil 4.37.** Uzun dikenli kestane siyah diken yapısına membran uygulanmış ve uygulanmamış SAXS verileri

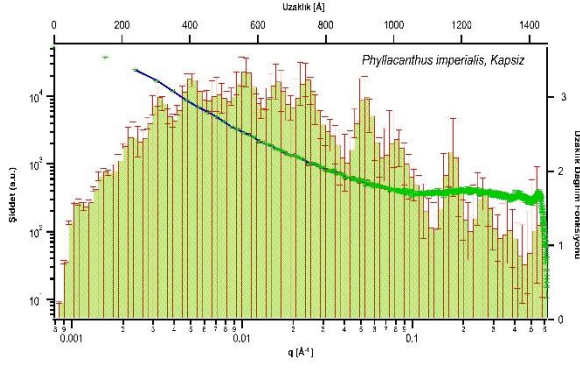
SAXS verisi kullanılarak hesaplanan uzaklık dağılım fonksiyonlarının incelenmesi ile en önemli yapısal bilgilere ulaşılır (Şekil 4.38. - Şekil 4.48.). Öncelikle yapı yapı modelleri araştırılarak en uygun yapı modeli belirlenir ve bu modele göre saçılma şiddet verisi artırılır [70, 71].

Denizkestenesi içeriğinde bulunan kalsit oluşumları silindirik yapı modeli ile çok iyi uyum göstermiştir [72].

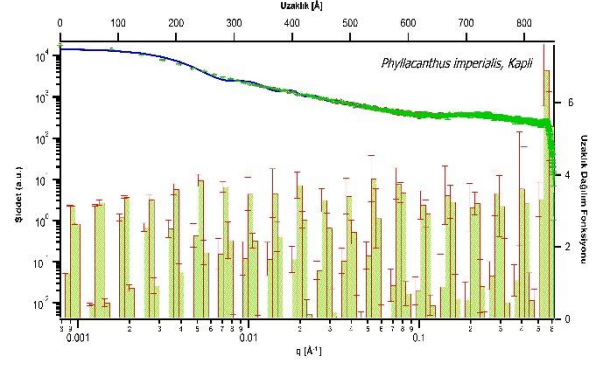
PDD grafikleri sol düşey eksen ve alt yatay ekseninde saçılma şiddet verilerini ve ona yapılan fit görünümünü içerir. Aynı grafiklerde üst yatay bölümde uzaklık sağ düşey ekseninde uzaklık dağılımlarını gösteren histogram bilgileri bulunur. Uzaklık dağılım fonksiyonları maksimum nano oluşum boyutlarının 85-275 nm arasında değiştiğini göstermektedir. Bu değerler PDD fonksiyonlarının yatay-üst ekseninde ulaşılabilecek en büyük uzaklık olarak karşımıza çıkar. Yalın mezokristal yapılarda (aşağıda sol sütünlarda verilen grafiklerin tamamı) elde edilen desenlerin ortak karakteristikleri silindirik oluşumlarla uyumludur. *IGOR Pro 6.1* [73] paket programı kullanılarak yapılan yapı model arıtımı sonrasında elde edilen  $\kappa^2$  değerleri iyi bir artımın göstergesi olan 1-4 aralığında değerler elde edilmiştir.

Doğal örneklerle ilgili uzaklık dağılım fonksiyonları (genel görüntülerini bozmadan) simetrik olmayan histogram hörgücünün üzerine Şekil 4.38 ve Şekil 4.39; polimer tabaka kaynaklı, yeni histogram piklerinin oluşması ile başarılı bir mezokristal oluşumun varlığına işaret etmelidir. Ancak bu durumda, doğal yapının korunduğu ve üzerine yeni polimer oluşumun, yine tabakalı kristalin oluşum şeklinde yerleştiği sonucuna varılır. Bu bağlamda, Şekil 4.39. ve Şekil 4.41. diğer örneklerle göre daha başarısız mezokristal fazlarına işaret etmektedir. Bu iki örnekte ısı etkinin fazla olduğu ve doğal mezokristal yapının üzerine yoğun polimer kaplama yapılarak elektron yoğunluğunun tamamına yakın kısmının polimerden geldiği söylenebilir. Polimer/kalsit arayüzeyinde ısı etki mevcut (silindirik) gözenekli yapı içine polimer dolarak elektron yoğunluğu farkını azaltmakta ve şiddet değerleri düşerek, silindirik gözenek boyutları küçülmektedir. Gözeneklerin polimer ile dolması sonucu küçük  $q$  bölgesindeki eğim azalmakta yani oluşumların etkin boyutları da küçülmektedir. Membran uygulanmamış durumdaki PDD histogramlarının verildiği Şekil 4.38. ve Şekil 4.40. ile ilgili örnekler için etkin gözenek büyüklükleri sırası ile 55,0 nm ve 52,2 nm iken polimer etkisi ile (Şekil 4.39 ve Şekil 4.41) bu büyüklükler 50,1-48,9 nm değerlerine düşmüştür. Bu değerler katı ve polimer faz dışındaki gaz/hava ile dolu gözeneklerin etkin büyüklüğüdür. Şekil 4.38.'de histogramların girintili gelişi güzel piklerden oluşması ve ana silindirik hörguç üzerine bu piklerin varlığı, girintili çıkıntılı ara yüzeyin bir göstergesidir.

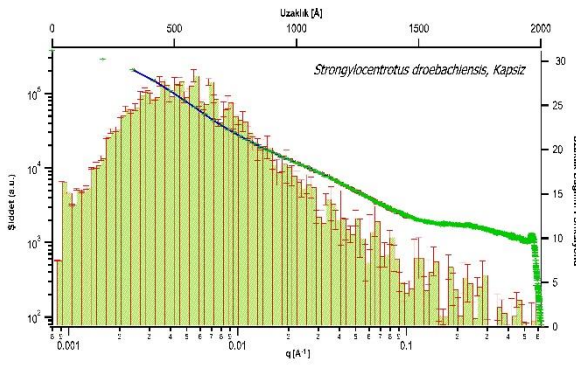




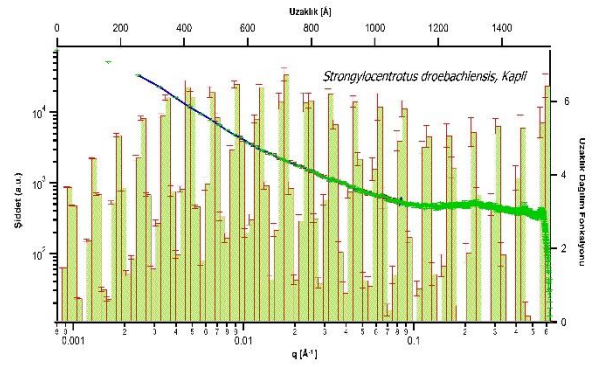
**Şekil 4.38.** Kalem dikenli kestane iskeleti PDD



**Şekil 4.39.** Kalem dikenli kestane iskeleti - membran ile kaplanmış PDD

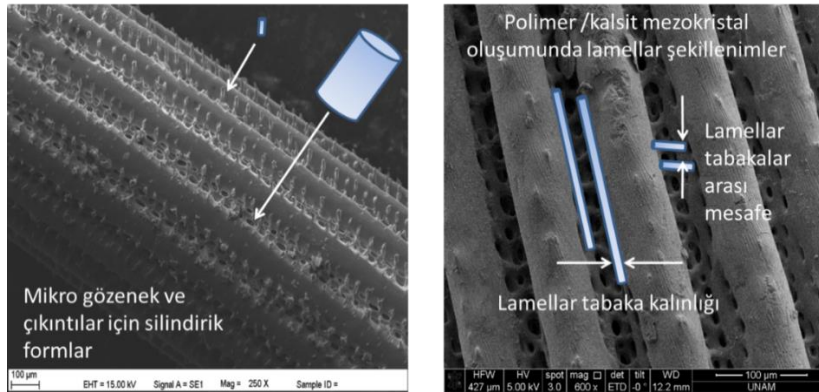


**Şekil 4.40.** Yeşil kestane iskeleti PDD



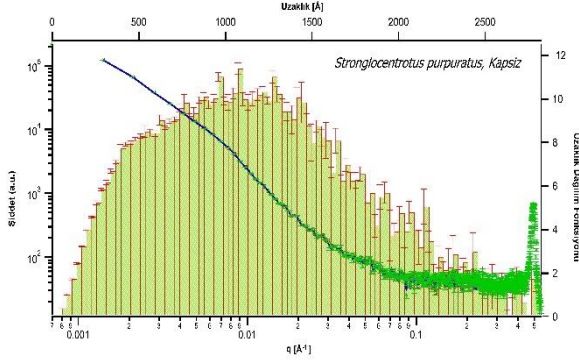
**Şekil 4.41.** Yeşil kestane iskeleti - membran ile kaplanmış PDD

Şekil 4.43, Şekil 4.45. ve Şekil 4.47., ilgili doğal yapıların, oldukça homojen silindirik, gözenekli oluşumlar içerdiğine işaret etmektedir. Ara yüzeylerdeki girinti ve çıkıntılar çok fazla olmayıp, doğal silindirik gözenek formunu bozmamaktadır. SAXS analizlerinde kullanılan silindirik oluşum modelleri mikro boyutta Şekil 4.42'de gösterilmiştir.

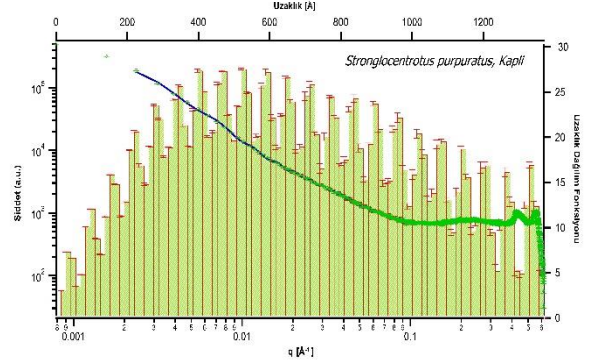


**Şekil 4.42.** SAXS analizlerinde kullanılan silindirik oluşumu modellerinin mikro boyutta gösterimi

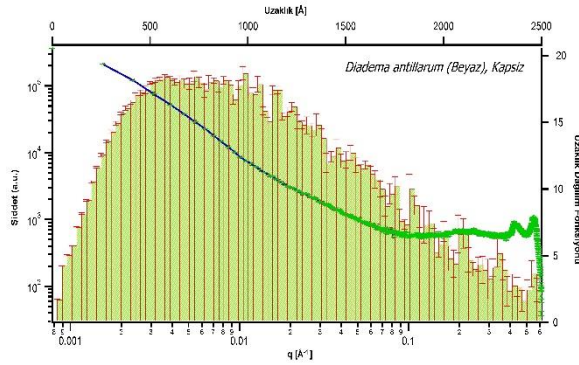
Membran uygulaması sonrasında Polimer/Kalsit mezokristal oluşum, bu üç örnekte mükemmel yakındır (Şekil 4.44, Şekil 4.46 ve Şekil 4.48). Polimer etkisi ile nano ölçekte mezokristal oluşumu en iyi “mor kestane dikeninde” elde edilmiştir. Mikro ölçekte en yakın mezokristal oluşum ise “uzun dikenli kestane beyaz diken” bölümünde meydana gelmiştir. Bu örneklerle ilgili yapısal bulgular Çizelge 4.4.’te özetlenmiştir.



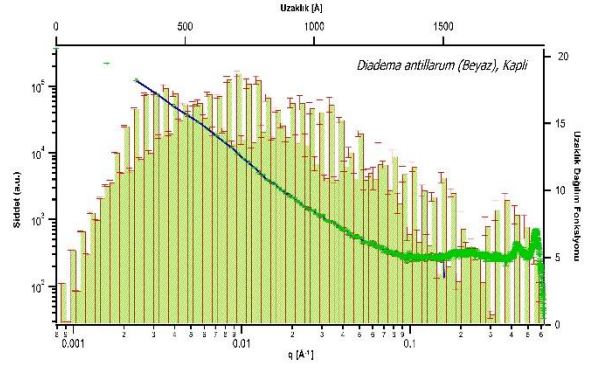
Şekil 4.43. Mor kestane dikenini PDD



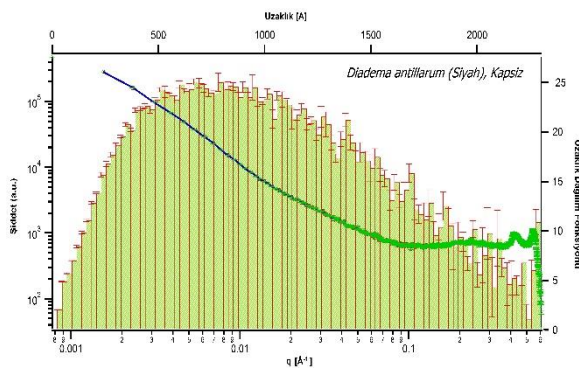
Şekil 4.44. Mor kestane dikenini - membran ile kaplanmış PDD



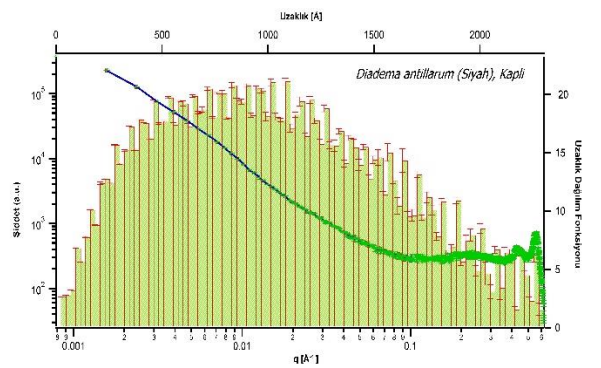
Şekil 4.45. Uzun dikenli kestane beyaz dikenini PDD



Şekil 4.46. Uzun dikenli kestane beyaz dikenini - membran ile kaplanmış PDD



Şekil 4.47. Uzun dikenli kestane siyah dikenini PDD

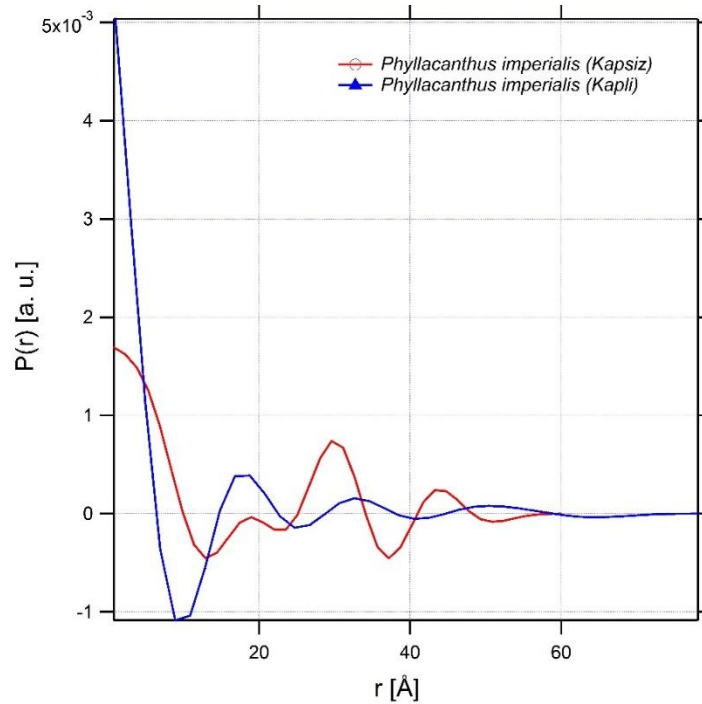


Şekil 4.48. Uzun dikenli kestane siyah dikenini - membran ile kaplanmış PDD

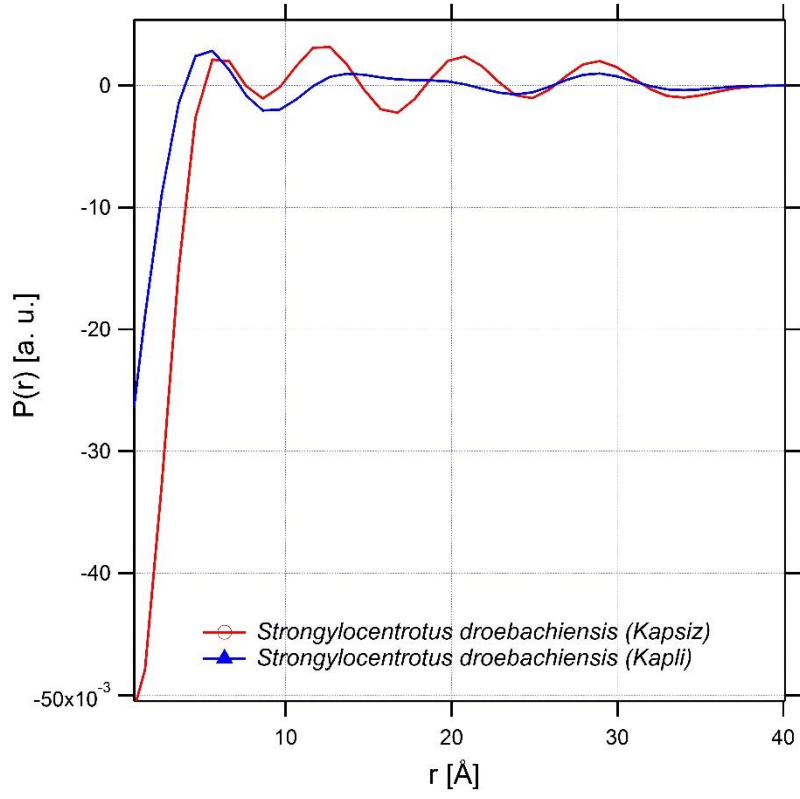
**Çizelge 4.4.** SAXS analizi sonucunda belirlenen Polimer/Kalsit mezokristal yapı parametreleri ( $\pm 0,1$  nm)

İncelenen Örnek	Doğal mezokristal yapı, etkin çap (nm)	Polimer/Kalsit mezokristal yapı, etkin çap (nm)	Diken yüzeyinde kalan bölümlerde polimer katman kalınlığı (nm)	Diken yüzeyinde polimer katmanlar arası mesafeler (nm)
Mor kestane diki	110,2	51,6	5,1	5,0
Uzun dikenli kestane beyaz diki	82,1	65,8	43,8	29,2
Uzun dikenli kestane siyah diki	85,6	90,3	2,5	5,0

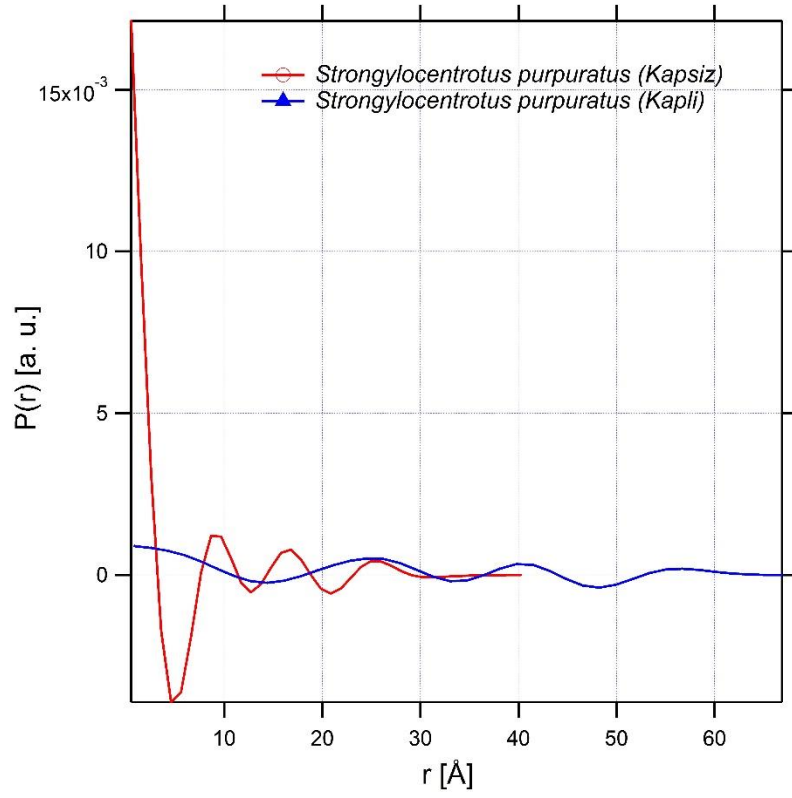
Bu mezokristal fazların hangisinin en iyi olduğunun araştırılmasında bir diğer analiz, elektron yoğunluğu değişimlerinin radyal uzaklığa göre elde edilmesi ile olur. Elektron yoğunluğu fonksiyonu grafikleri Şekil 4.49.-Şekil 4.53.'te ülkemizde SAXS analizleri sonucunda ilk kez bu tez kapsamında elde edilen elektron yoğunluğu değişim grafikleri görülmektedir.



**Şekil 4.49.** Kalem dikenli kestane iskeleti EDF grafiği

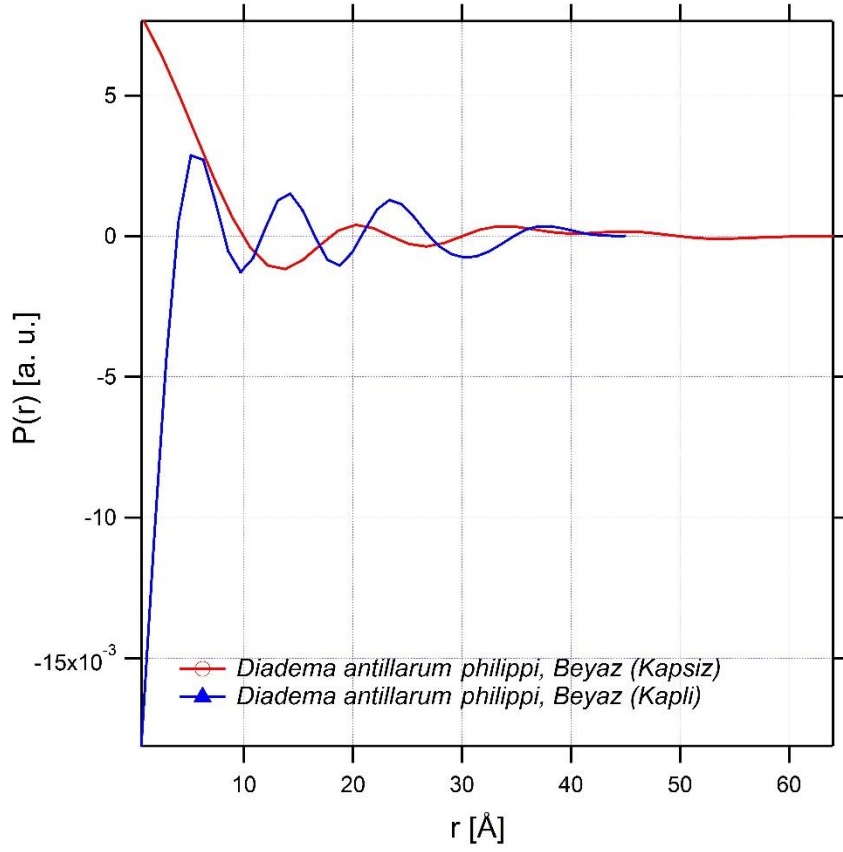


**Şekil 4.50.** Yeşil kestane iskeleti EDF grafiği

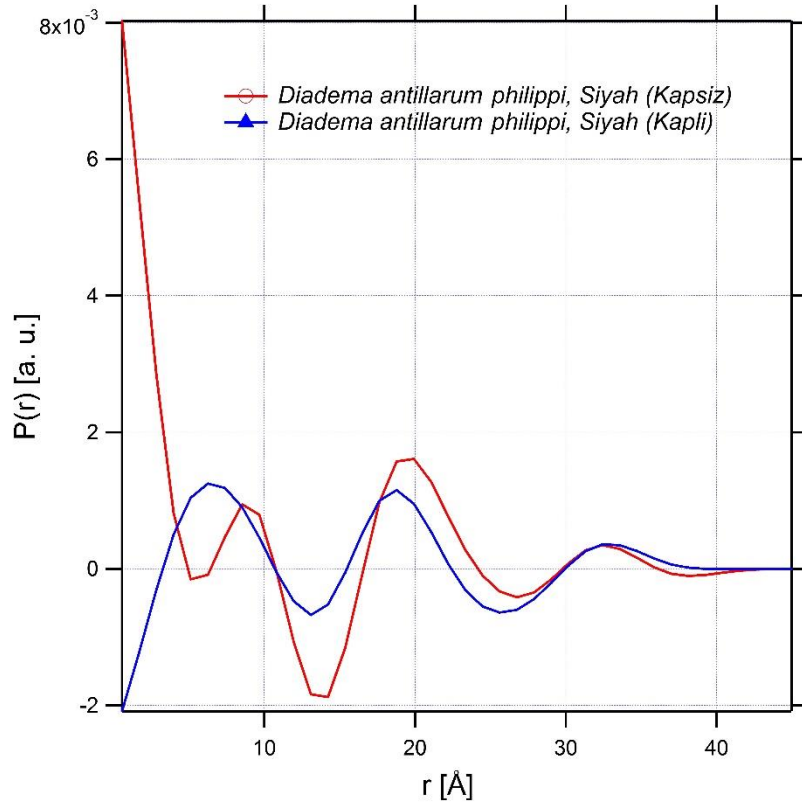


**Şekil 4.51.** Mor kestane dikeni EDF grafiği





**Şekil 4.52.** Uzun dikenli kestane beyaz dikenli EDF grafiği



**Şekil 4.53.** Uzun dikenli kestane siyah dikenli EDF grafiği

EDF grafikleri incelendiğinde elektron yoğunluğun yeni mezokristal yapıda, doğal olan yapının elektron yoğunluğuna göre daha fazla olması, aynı periyodik yapının korunması ve doğal yapıdaki elektron boşluğu olan yerlere polimer yapının girerek doldurması istenir. Bu sonuçlara göre Şekil 4.52. en ideal Polimer/Kalsit mezokristal oluşumuna işaret eder.

#### 4.2.1.4. Elektriksel İletkenlik Testi

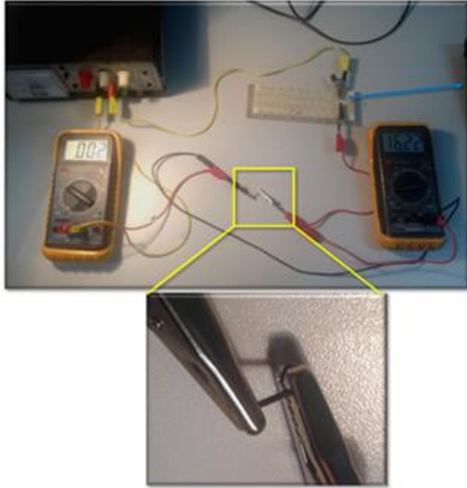
Denizkestanesi dikeninin kalsit yapıda olduğu daha önceki bölümlerde belirtilmişti. Kalsit kristalleri ile ilgili elektriksel iletkenlik araştırmaları literatürde verilmiş ve bu doğal malzemenin elektriksel özelliği ile ilgili aşağıdaki bilgilere ulaşılmıştır [74].

- Kalsit kristallerde, elektrodalara yakın bir alanda veya kristal boyunca uzay yükü (*space charge*) olma olasılığına bağlı olarak bir polarizasyon etkisi vardır.
- İletim akımı (*conduction current*) olduğu gibi yer değiştirme akımı (*displacement current*) da mevcuttur.
- Akım ile sıcaklık arasındaki ilişki yaklaşık olarak exponansiyeldir.
- İletkenlik doğrusaldır.
- X-ışınına maruz bırakılan kristallerin iletkenliği artmakta, bir ya da iki saat içinde normale dönmektedir.

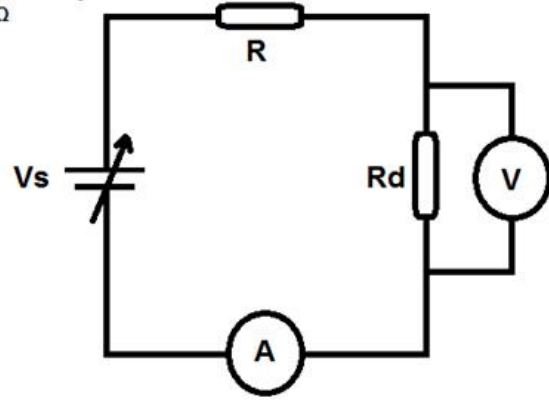
Çalışmamızda mor kestane dikeninde bulunan kalsit yapısı değerlendirilerek, iletkenliğin membran kaplanması ile nasıl etkileneceği konusunda iletkenlik ölçümleri yapılmıştır. Elektriksel iletkenliğin en önemli göstergesi olan akım-gerilim karakteristikleri, diken ve membran kaplı diken örnekler için sırası ile belirlenmiştir. Böylece, örneklerin elektriksel direnç değerleri de hesaplanabilmektedir.

Altaş üzerine kaplanan membran yapının, silindirik formdaki fraktal yapıların düzenli şekilde dizilimi ile oluştuğu ve bu yapının elektriksel iletkenliğe neden olduğu önceki çalışmalardan bilinmekteydi [68]. Membran uygulaması ile oluşan yeni mezokristal yapının, kalsitin doğal iletkenliği dışında, membranın bu özelliğinden dolayı, yeni malzemede daha fazla iletkenliğe neden olacağı beklenmekteydi. Elde edilen sonuçlar bu beklenti ile uyum göstermiştir.

Güç kaynağı, ampermetre ve voltmeter kullanılarak oluşturulan devre (Şekil 4.54.) ile akım gerilim karakteristikleri elde edilmiş ve sonuçlar Çizelge 4.5.'te verilmiştir.



Seri Bağılı Direnç  
R=673 Ω



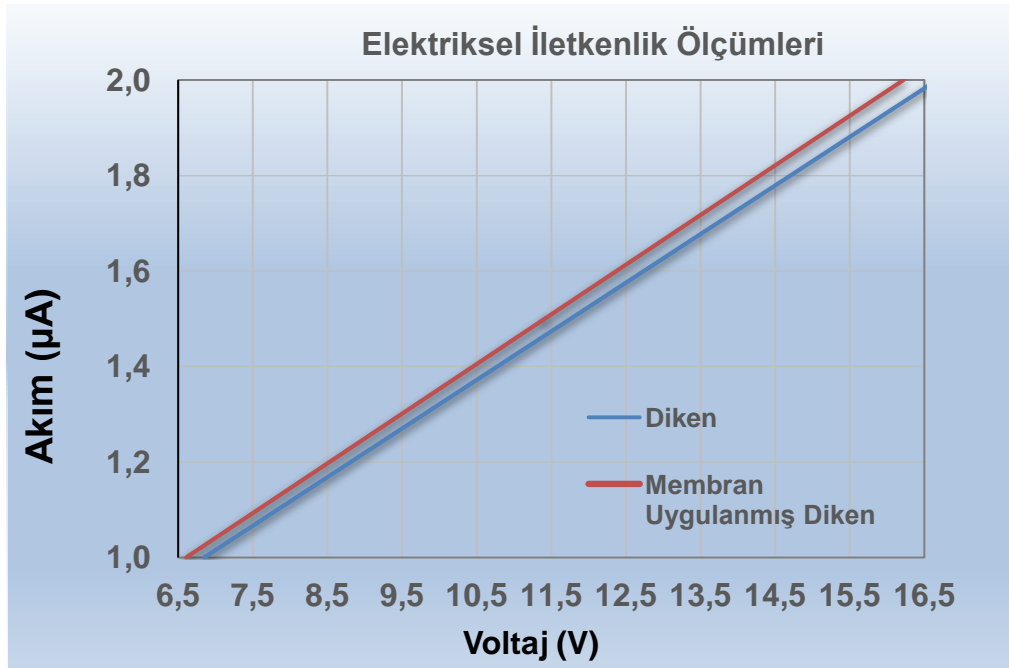
Şekil 4.54. Direnç ölçüm düzeneği

Çizelge 4.5. Elektriksel iletkenlik testi ölçüm değerleri

	Diken	Membran Kaplı Diken
I (μA)	V (Volt)	V (Volt)
1,00	6,85	6,61
1,50	11,76	11,41
2,00	16,67	16,22

$$R = 8,34 \pm 0,07 \text{ M}\Omega$$

$$R = 8,11 \pm 0,07 \text{ M}\Omega$$



Şekil 4.55. Akım Gerilim Karakteristikleri

*Ohm* yasasına göre, denizkestanesi dikeninin elektrik direnci hem doğal mezokristal formunda hem de yarı yapay mezokristal formunda, Şekil 4.55.'te görülen grafiğin eğiminden belirlenmiştir. Böylece, yeni sentezlenen mezokristal oluşum ile iletkenliği kalsite göre daha fazla olan, yeni bir malzeme hazırlanmıştır.

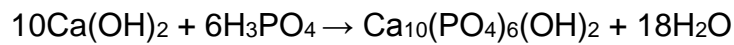
#### 4.2.2. Hidroksiapatit Uygulaması

Hidroksiapatit, (Hydroxyapatite- $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ), dişlerin (mine ve dentin) yapısında ve kemikte bulunan, kimyasal formülü  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  olan bir Ca tuzudur. Kristal yapısı Şekil 4.56.'da verilmiştir [75]. Oksijen ile tepkimeye girmediği için kolay yanmaz. Doğada elmasın sonra bilinen en sert moleküldür. Sertlik özellikleri yüksek, esnekliği az, kırılabilirliği fazladır. Üstün özellikleri olan, hayvanların yaşam süreçlerinde oldukça etkin, doğal, biyoyumlu bir malzeme olduğundan, günümüz teknolojisinde yeni malzemelerin tasarım ve üretimlerinde de yaygın olarak kullanılmaktadır. Hegazgonal sistemde kristalleşen bu doğal malzeme, birim hücre parametreleri:  $a = 9,41 \text{ \AA}$ ;  $c = 6,88 \text{ \AA}$ ;  $Z = 2$ , Uzay Grubu:  $P6_3/m$  ye uygun kristalleşme gerçekleştirmektedir. Biyoaktif yapıda bir biyomateryaldir. Tatsız ve kokusuzdur. Organik çözücülerde çözünmez. Asit çözücüler hariç inorganik çözücülerde de çözünmez. Hidroksilyonlarıyla (asit) yapı taşlarına ayrışabilir.



**Şekil 4.56.** Hidroksiapatit kristali

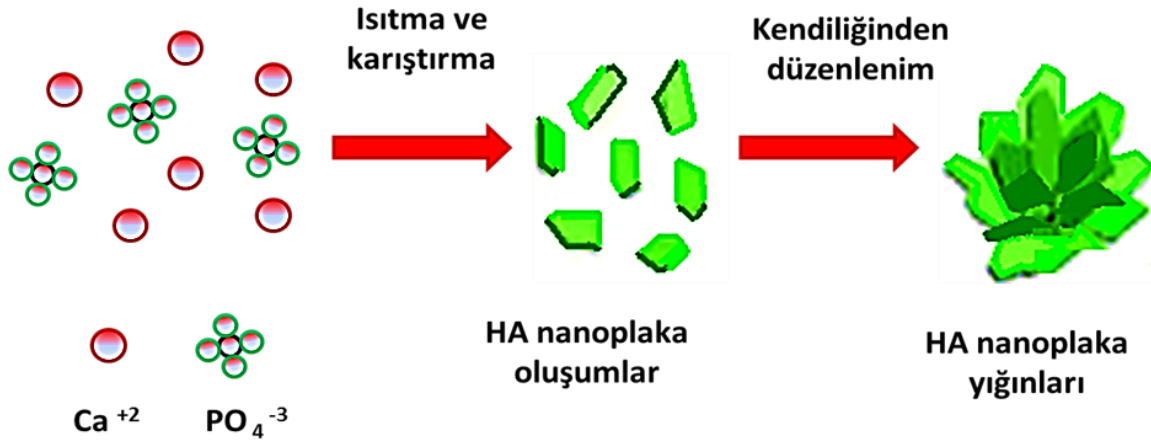
Bu doğal malzeme çeşitli kimyasal çöktürme ve büyütme yöntemleri ile sentetik yollardan da elde edilebilir [76]. *Yagai* ve *Aoki* hidroksiapatit nanokristal süspansiyonu'nun aşağıda verilen reaksiyon ile sentezlenebileceğini önermiştir [77].



Çalışmanın bu bölümünde, Prof. Dr. Sevgi Bayarı'nın bir proje kapsamında bizlere sağladığı yapay hidroksiapatit toz örnek kullanılmıştır. Yapısının bozulmasına izin

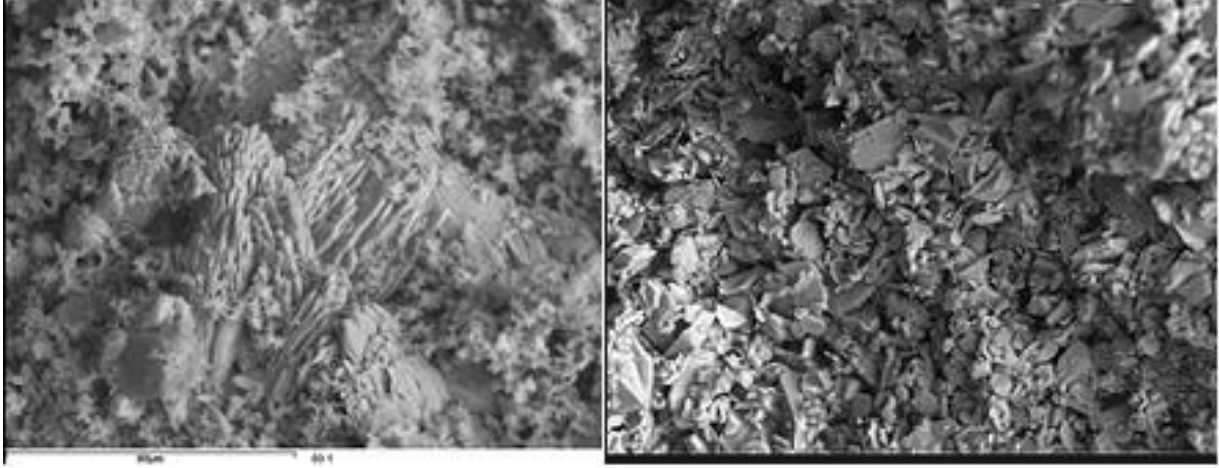


vermeden, ısıl işleme 40 °C sıcaklığa kadar suda çözülmüş hidroksiapatit örnek süzülerek, altta kalan beyaz renkli çözelti içine denizkestanesi kabukları bırakılmıştır. Farklı kabuklar üzerine nanoplaka oluşumu sadece bir örnekte gözlenmiştir. Yıkama sonucu yine tek bir örnek için mezokristal yapının oluştuğu, malzemenin tamamı ile kaplandığı ve diğer örneklerde yıkama ile beyaz tabakanın kolayca yapıdan ayrıldığı görülmüştür. Başarılı kaplamanın yapıldığı literatürden alınan bilgilerle de teyit edilmiştir. Bu tür nanoplaka formunda büyüme, literatürde, **üçüncül kristalin büyüme** (*tertiary crystalline growth*) olarak adlandırılmaktadır. Bu büyümede kristaller aşamalı değil hep birlikte büyümektedirler (Şekil 4.57.) [78]. Hidroksiapatitin en önemli fiziksel özelliği, 200 °C de bile proton iletimindeki başarılarıdır. Bu özelliklerinden dolayı ara yakıt hücrelerinin üretiminde hidroksiapatit ile hazırlanmış membran yapılar sıklıkla kullanılan güncel malzemelerdir [79, 80]. Bu nedenle doğal kalsit yapının üzerine bu tür bir mezokristal büyüme ile elektriksel iletken doğal bir malzeme tasarımının da yapıldığı rahatlıkla söylenebilir.

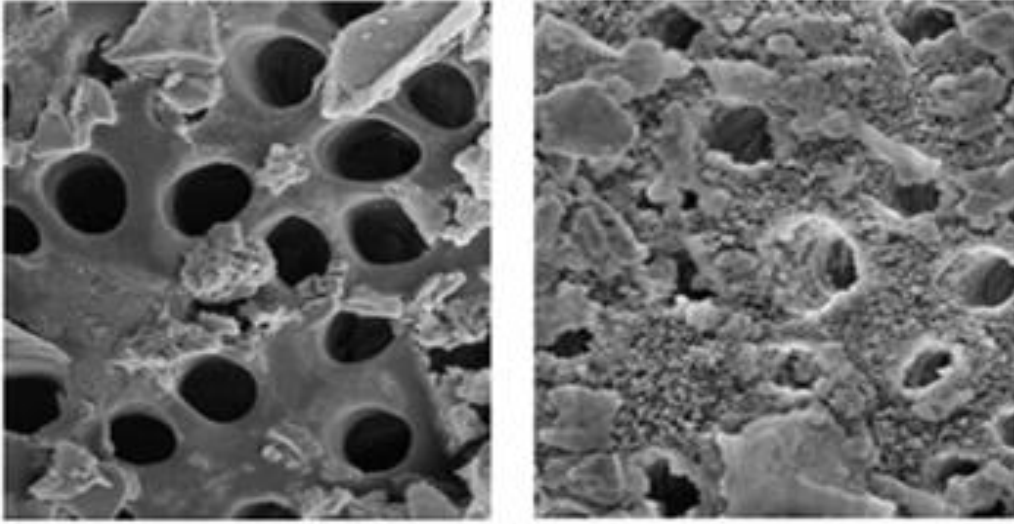


**Şekil 4.57.** Hidroksiapatit kristallerinin yığınlar halinde büyümesi

Şekil 4.58.'de üçüncül hidroksiapatit kristalleşme ile ilgili, bu tez kapsamında elde edilen sonuçlarla çok iyi uyum gösteren SEM görüntüleri bulunmaktadır [81].

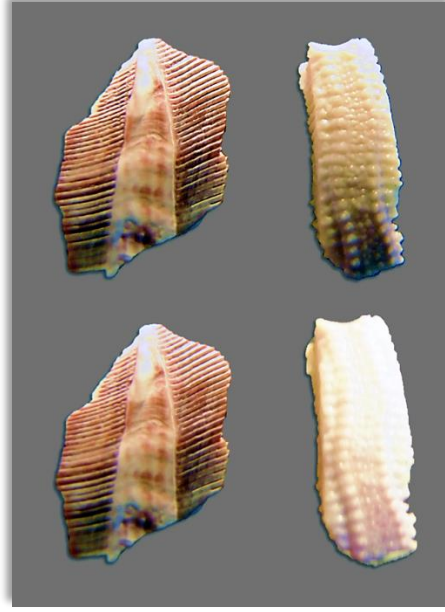


**Şekil 4.58.** Hidroksiapatit üçüncül büyüme ile ilgili SEM görüntüleri

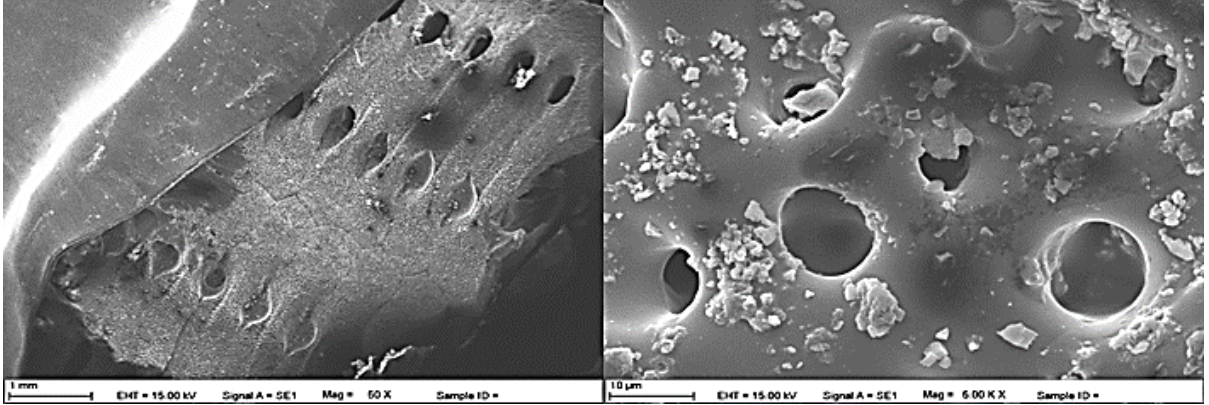


**Şekil 4.59.** Onarım, koruma ve beyazlatma amaçlı *Sensodyne* marka diş macununun dentin diş dokusu üzerine hidroksi karbonat apatit oluşturması ile elde edilen SEM görüntüleri: Uygulama başlangıcı (sol), bir gün sonraki yapısal gelişim (sağ)

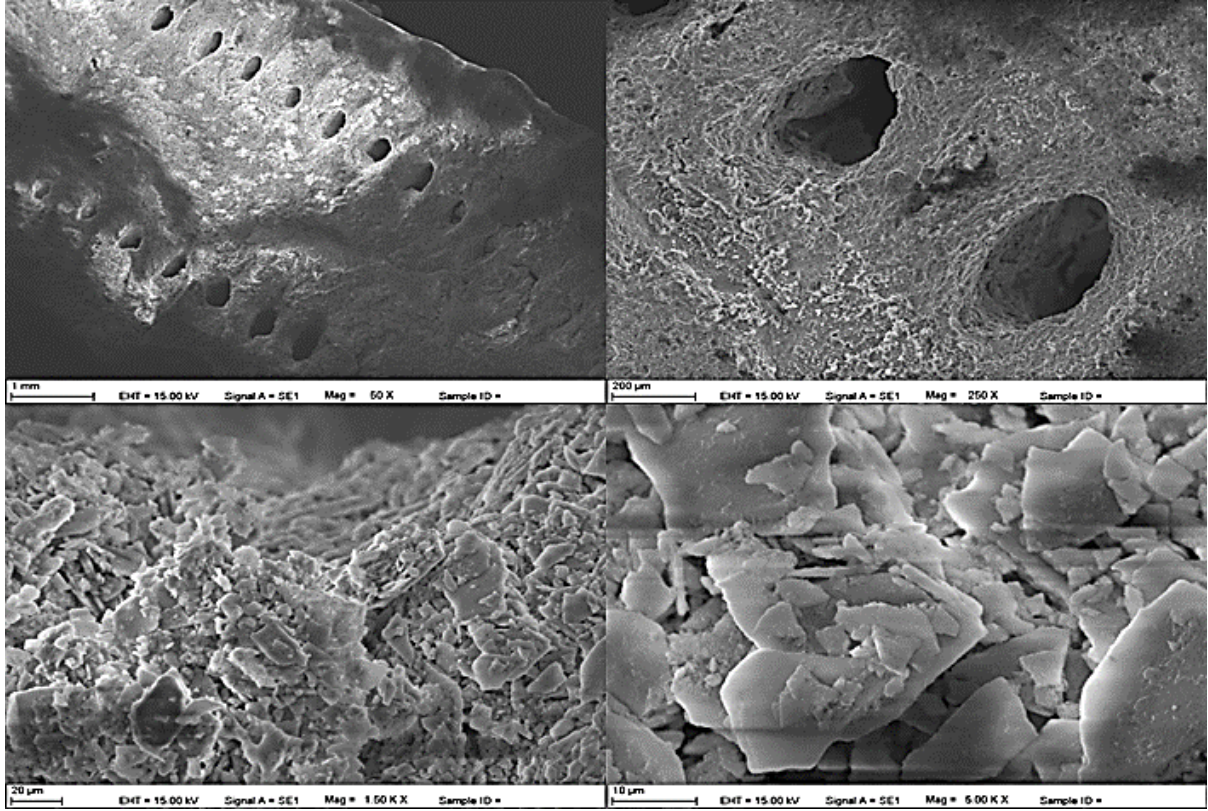
Şekil 4.59.'da verilen SEM görüntüleri, hidroksi apatit dekine benzer olarak, hidroksi karbonat apatit'in de nanoplaka formunda, yığınlar halinde, yüzeyde üçüncül büyüme oluşturarak gözenekli yapıyı kapladığının bir göstergesidir [82]. Bu tez kapsamındaki hidroksiapatit oluşumlar da SEM görüntülerine göre benzer kaplama özelliklerine işaret etmektedir.



**Şekil 4.60.** İki farklı denizkestanesi iskeleti üzerine Hidroksiapatit uygulaması. Sağdaki kalem dikenli denizkestanesinin iskeleti üzerine başarılı hidroksiapatit oluşumunun makroskopik göstergesidir.



**Şekil 4.61.** Hidroksiapatit uygulanmamış kalem dikenli kestane iskeletine ait iki farklı ölçekte SEM görüntüleri



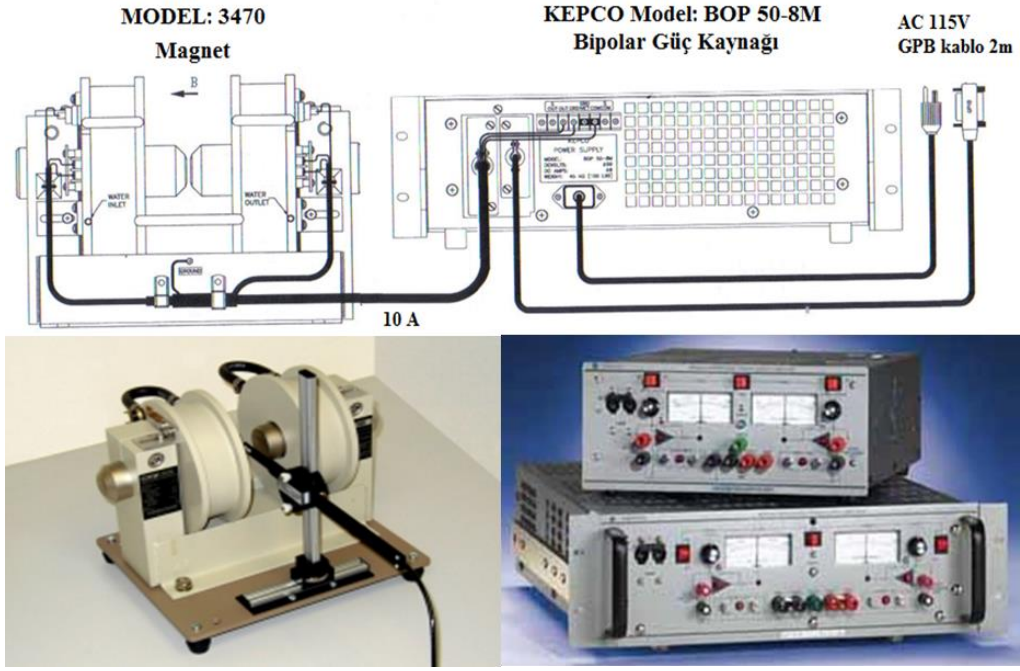
**Şekil 4.62.** Kalem dikenli kestane iskeleti üzerine hidroksiapatit uygulanarak elde edilen yapıya ait dört farklı ölçekte SEM görüntüsü

#### **4.2.3. Gümüş Nanotozlar ve Organik Antibakteriyel Bileşik ile Yeni Mezokristal Sentezi**

Çalışmaların bu aşamasında tamamen doğal olmayan yeni bir mezokristal yapının sentezlenmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda titanyum, zirkonyum, kobalt ve titanyum nanotoz yapılar üzerinde mezokristal oluşturmak amacıyla, Ahi Evran Üniv. Eğitim Fak. Fen Bilgisi Öğretmenliği Bölüm Başkanı, Doç.Dr. Neslihan Özbek tarafından sentezlenen sulfonamid bileşikler kullanılmıştır.

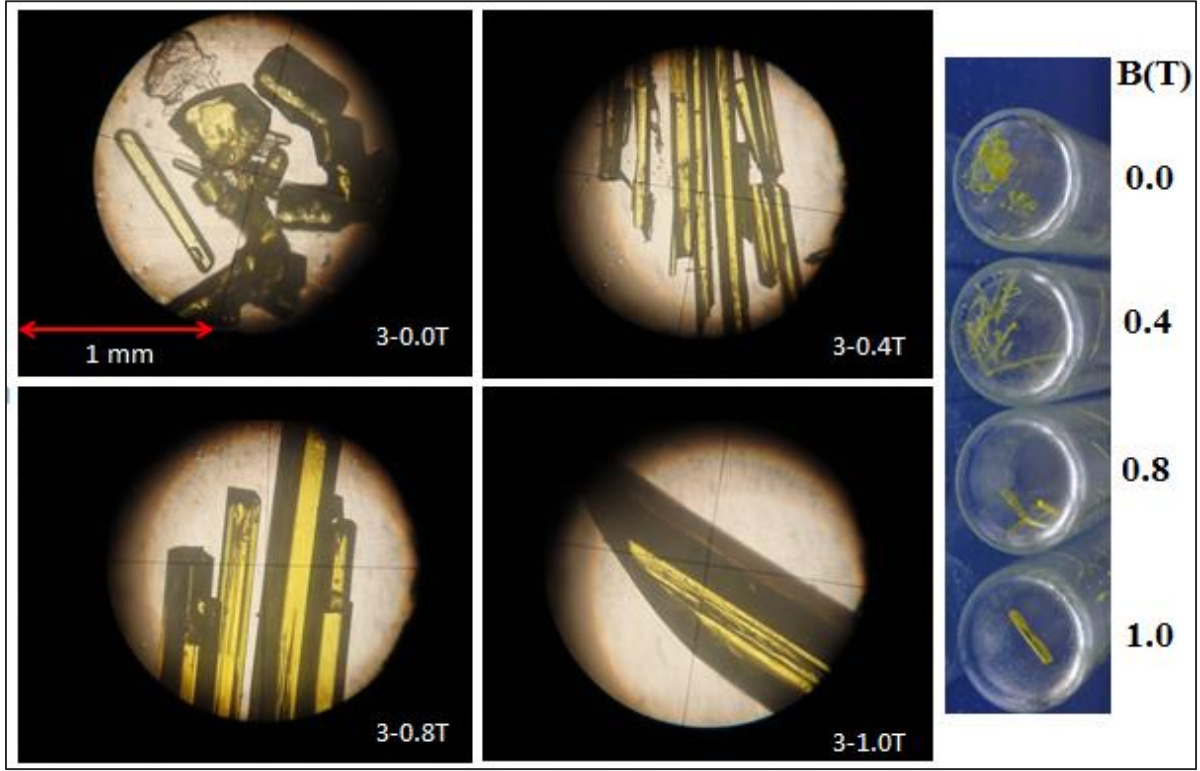
Çalışmada kullanılan sulfamid örneklerin sentez ve kristallenme aşamalarında dış manyetik alandan etkilenmeleri Anadolu Üniversitesi, Fizik Bölümü ile ortak çalışmalar sonucunda gerçekleştirilen “Dış Manyetik Alanın Kristal Yapılar Üzerine Etkilerinin İncelenmesi” başlıklı proje kapsamında daha önce araştırılmıştır [83]. 0,0-1,0 T arasında değişen manyetik alanlar, araştırma grubumuz tarafından tasarlanan manyetik alan sistemi ile (Şekil 4.63.) aynı kristal çözeltisine uygulandı. Elde edilen makroskopik görüntülerde bile kristalizasyon üzerine manyetik alanın etkisi açıkça gözlenmiştir. (Şekil 4.64.).



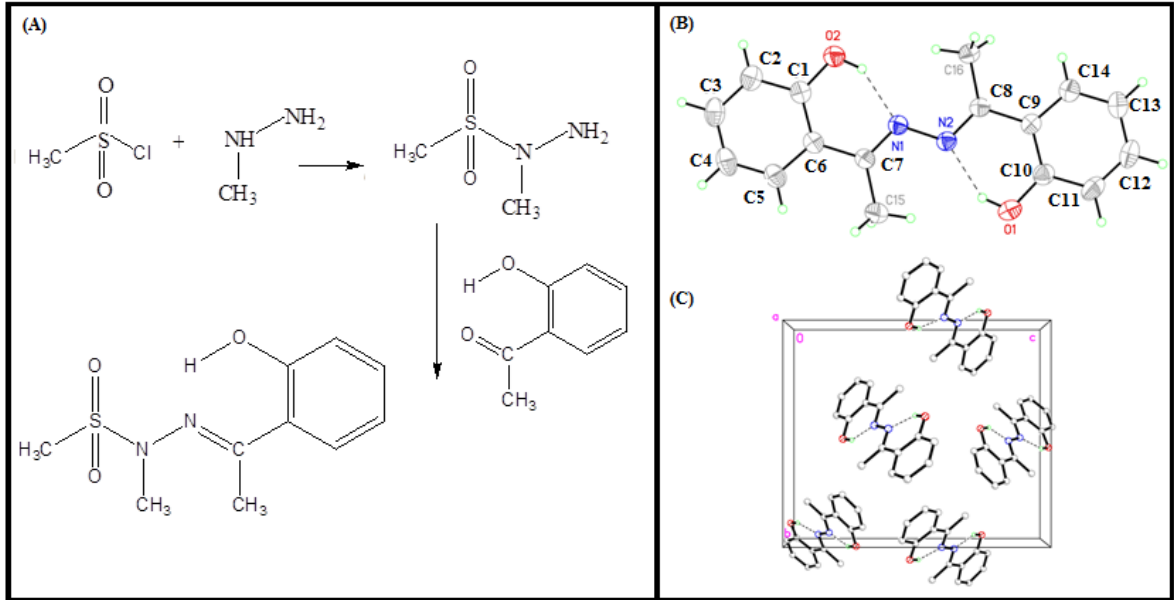


**Şekil 4.63.** Değişken manyetik alanın kristalizasyon aşamasında etkilerinin incelendiği manyetik sistem

Yapılan çalışma sonucunda en kararlı kristallerin 0,8 Tesla'lık dış manyetik alanda oluştuğu, ortorombik sisteme sahip kristal yapıya ait partametrelerin,  $a=6,3533(5)$ ,  $b=13,5769(10)$ ,  $c=16,0298(10)$  Å olduğu ve uzay grubunun  $P2_12_12_1$  ile verildiği belirlenmiştir.  $C_{16}H_{16}N_2O_2$  kimyasal formülü ile ifade edilen bileşik ile ilgili sentez, moleküler yapı ve kristalografik birim hücre bilgisi Şekil 4.65.'te verilmiştir.



**Şekil 4.64.** Manyetik alan etkisinin çıplak gözle (mavi zemin) ve polarizasyon mikroskobu ile görüntülenmiş durumları

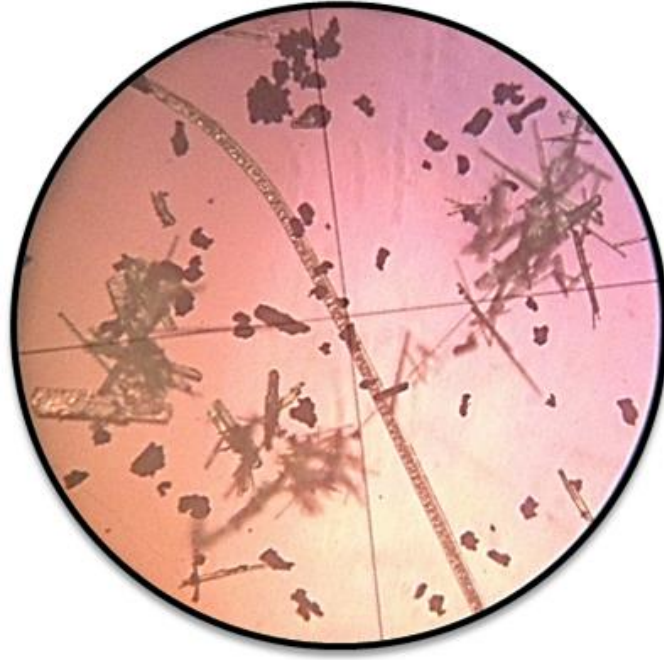


**Şekil 4.65.** 2,2'-[(1E,2E)-hydrazine-1,2-diylienedi(1E)eth-1-yl-1-ylidene] diphenol bileşiğinin manyetik etki ile oluşumu sırasında gerçekleşen sentez aşaması (a), Moleküler yapısı (b) ve Kristal yapısı ile ilgili birim hücre içeriği (c).

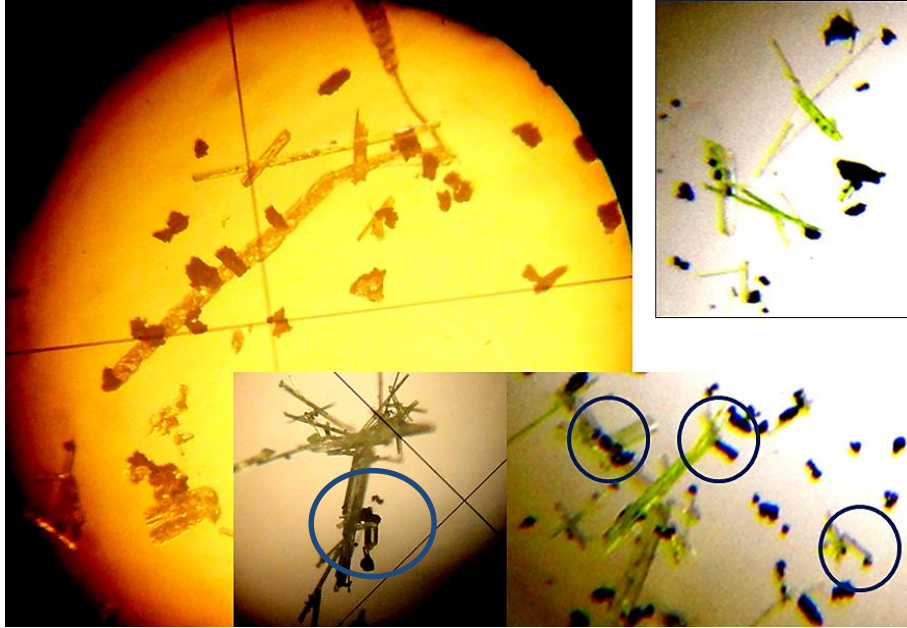
Şekil 4.65.'in sentez kısmından da anlaşılacağı üzere, sulfonamid grubun yapıya dış manyetik etki ile doğrudan girmediği, bağ yapımı için aktif C=O bağının C-N-N-C köprüsü ile simetrik orijinal bir molekülün sentezlenmesine neden olduğu belirlenmiştir. Güçlü bir elektronegatif atoma (oksijene) bağlı bir hidrojen atomu, elektron çiftine sahip bir diğer elektronegatif atoma (azota) yakın olduğunda Şekil 4.65 (b). 'de görüldüğü gibi molekül içi hidrojen bağları oluşur. Bu bağların oluşumuna dipol-dipol etkileşimleri neden olur. Sıvı fazda elektrik dipollerinin titreşim hareketleri dış manyetik alanın varlığından da kolayca etkilenir. Manyetik etki ile oluşan moleküler yapı, yine molekül içi hidrojen bağının oluşumu sonucu manyetik özelliklere sahiptir. Moleküler yapıda hidrojen bağı ile kapalı bir halka oluşumu ile tautomerik etki ortaya çıkmata ve C7=N1, C8=N2 çift bağlarındaki  $\pi$  elektronlarının hareketli olmasına neden olmaktadır. Yakın komşu bağlar üzerinden hareket edebilen bu elektronlar oluşan halka boyunca net bir yük akımına yol açmakta ve manyetik dipol oluşumuna (özellikle çözelti formunda) katkıda bulunmaktadır.

Yapıda bulunan hidrazin grubu çalışılan bileşiğin antibakteriyel özelliğinin en önemli nedenidir [84]. Mezokristal sentezi için kullanılan  $C_{16}H_{16}N_2O_2$  molekülünün antibakteriyel etkilerinin olduğu daha önce yapılan çalışma ile belirlenmiştir [85].

Antibakteriyel etkisi belirlenmiş olan organik bir molekülün yine antibakteriyel etkisi bilinen gümüş yapı ile etkileştiği ve mezokristal oluşumların yapıda var olduğu bu çalışma ile ilk kez belirlenmiştir. Şekil 4.66. ve Şekil 4.67.'de bu mezokristal oluşum bölgeleri görülmektedir. Bu görüntüler, polarizasyon mikroskobu ile elde edilmiş olup, kristal oluşumların gümüş nanotoz kümeleri üzerinde büyüdükleri gözlenmiştir. Örnekler çok hassas oldukları için SEM görüntüsünün elde edilmesi için gereken kaplamalar yapılamamıştır. Örneklerin hazırlanmasında çözücü olarak etanol kullanılmış ve gümüş nanoparçacıklarının yanında Kobalt, Titanyum, Zirkonya nano parçacıkları ile de etkileşim ortamı hazırlanmıştır. Ancak sadece gümüş nanotozları üzerinde kristallenme gözlenmiştir. Çözelti olarak 10 mL etanol, 0,5 g kristal yapı, 0,3 g gümüş nanotoz malzeme kullanılmıştır. Gümüş nano parçacıklar, Alfa Aesar marka, 20-40 nm arasında boyutları değişen hacimsel (globular) nanotoz formundadır. Hazırlanan çözeltide 14 saat sonrasında kristallenme başlamıştır. Çözeltiye Mezokristal oluşum miktarı, toz kırım analizleri yapabilecek kadar yeterli miktarda olmadığı için bu gruptaki örneklerin daha fazla hazırlanması gerekmektedir.



**Şekil 4.66.** Antibakteriyel bileşik ile mezokristal oluşumları-1 polarizasyon mikroskobu görüntüsü



**Şekil 4.67.** Antibakteriyel bileşik ile mezokristal oluşumları-2 polarizasyon mikroskobu görüntüsü

Gümüş nanoparçacıklar çeşitli patojenlerin kontrolünde (viral patojenlerin inaktivasyonunda) potansiyel kullanımları olan, çevreye, insan sağlığına yararlı ve faydalı ekolojik etkilere neden olabilen malzemelerdir. Ayrıca manyetik özelliklerinden dolayı da ortamdan uzaklaştırılmaları kolayca yapılabilmektedir [86, 87].



Gümüş nanoparçacıklar, manyetik etki ile çözelti ortamında bulunan moleküllerin farklı yönelimlerini etkileyebilmekte ve doğrudan kendi yüzeyleri üzerinde molekülleri durdurarak büyümenin olacağı çekirdek kristallerini konumsal olarak sabitleyebilmektedir. Yani, dış manyetik alanın etkisini kaldırarak manyetik malzemelerin hareketini durdurma özelliğine sahiptir.

Manyetik kuvvetlerin ortaya çıkması, hareket eden elektriksel yükler nedeni ile olmaktadır. Bir moleküler yapıda, molekül organik bir molekül bile olsa, tautomerizmin etkisi ile kapalı halkalar boyunca elektron delokalizasyonu oluşabilmekte, bu halkalarda hareketli olan elektronlar nedeni ile tek bağlar çift bağ, çift bağlar ise tek bağ olarak davranabilmektedir. Özetle,  $\sigma$  ve  $\pi$  bağı içeren bağlarda  $\pi$  bağındaki elektronların hareketli olması ve bazı bağların çift-tek bağ arasında karaktere sahip olarak bu elektronların molekül içi ya da moleküller arası hidrojen bağlarına neden olarak elektronların çiftlenmemiş elektron olarak davranabilmeleri ve manyetik alan oluşturabilme etkileri vardır. Yani organik moleküller bu etki ile manyetik özelliklere sahip olabilmekte ve yapılarında hem sıvı hem de katı fazda manyetik dipol oluşumunu barındırmaktadırlar [88, 89]. Bu manyetik etki, elektriksel etki ile birleşerek bu tür moleküler yapılarda antibakteriyel etkinin de oluşuma zemin hazırlamaktadır [85].

Gümüş, manyetik duygunluğu oda sıcaklığında,  $\chi_m = -2,38 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{kg}$  olan diyamanyetik bir malzemedir [90].

Diamanyetizma, manyetizmanın en zayıf formudur. Dış manyetik alanın etkisini ortadan kaldıracak şekilde zıt yönde manyetik alan oluşturacak şekilde davranır ve her hangi bir kalıcı mıknatıslığa neden olmaz. Uygulanan manyetik alandan dolayı, elektronların orbital hareketlerinde bir değişim indüklenerek dış etki, indükleme yolu ile ortadan kaldırılır. İndüklenen manyetik moment çok küçüktür ve yönü dış manyetik alanın zıt doğrultusundadır.

Nanoboyutlu yapı birimlerinin yönelimleri ve etkileşimleri mezokristal oluşumunda farklı kristalizasyonlara yol açtığı kadar kimyasal yapı üzerinde de etkili olmaktadır. Böylece oluşan grainlerin hareketleri, dönmeleri ve düzenlenimleri için ortamda sürücü kuvvetler oluşabilmektedir. Bu tür yapıların oluşumunda gözlemlenen farklı yapılar nanoparçacık toplanmış kristalleşme mekanizmasını anlamada benzersiz fikirlere alt yapı oluşturabilmektedir [91].

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Tez kapsamında yapılan sentez ve analizler, 0 Bölüm ile başlayan , “Deneysel Çalışmalar” kısmından itibaren, elde edilen bulguların literatürden elde edilen güncel bulgularla karşılaştırmaları yapılarak, yani adım adım yerinde tartışılarak bu aşamaya gelinmiştir. Böylece, bilgi bütünlüğü bozulmadan tartışmalara uygun bölümlerde yer verilerek dikkat dağınıklığının önüne geçilmeye çalışılmıştır.

Tezin bu bölümünde ise, ilgili tartışma ve sonuç, genel kapsamda verilecektir.

Tezin orijinalliği ve elde edilen bulguların önemi aşağıda maddeler halinde sıralanmıştır.

1. 2000’li yılların başında ilk kez *Cölfen* tarafından tanımlanan mezokristaller üzerine ülkemizde ilk kez bu tez kapsamında ayrıntılı ve sistematik analizler yapılmıştır.
2. Elde edilen bulgu ve sonuçlar, yerbilimleri, biyoloji, kimya ve fizik alanında disiplinlerarası çalışmalara ışık tutabilecek düzeydedir.
3. Yarı doğal ve tamamıyla yapay yeni mezokristal yapıların tasarımında önemli bir aşamanın gerçekleştirildiği söylenebilir.
4. Farklı deneysel yöntemlerle mezokristal yapılar hakkında yeni pek çok bilginin elde edilebileceği, bu bilgilerin bir birini tamamlayabildiği ve yapı-özellik arasında bağlantının, güncel literatürden alınan bilgilerle de desteklenerek açıklanabildiği görülmüştür.
5. Her bir deneysel yöntemin ardından elde edilen bulguların karşılaştırıldığı ve/veya desteklendiği güncel literatürün varlığı, mezokristaller konusunun ne kadar güncel olduğuna da işaret etmiştir.

Sonuçta elde edilen bulgulara yakından bakıldığında aşağıdaki açıklamalar daha bilgi verici olacaktır.

SEM analizleri ile mikro ölçekte en iyi yapı görünümüne sahip denizkestanesi iskeleti ve dikenleri seçilmiştir. Nano ölçekte yapı modeli kurmak için bu SEM görüntülerinden yararlanılmıştır. Ayrıntılı SEM ve SAXS analizleri sonucunda yapı modeli olarak silindirik nano oluşumların en başarılı yapı modeli olduğu sonucuna ulaşılmıştır. SAXS analizleri sonucunda bu silindirik oluşumların (gözenek ve çıkıntılarının) boyut, şekil ve dağılımları ilk kez bu çalışmada ayrıntısı ile verilmiştir.

SEM görüntülerinden yola çıkarak polimer/kalsit mezokristal sentezinde en başarılı mezokristal oluşumları belirlenmiş, ileri SAXS analizleri için bu örnekler kullanılmıştır. SAXS analizleri sonunda denizkestanesi dikenlerinin doğal kalsit yapısı üzerine polimer tutunumu ile orjinal bir mezokristal sentezinin gerçekleştirildiği sonucuna ulaşılmıştır. Elde edilen mezokristal yapının yeni fonksiyonel malzemelerin sentezine ışık tutacağı düşünülmektedir. Örneğin, biyouyumlu implantların doku uygulamalarında, eğri polimer yüzeyler üzerine kalsium fosfat, amonyum magnezyum fosfat gibi kristallerin oluşumu ile istenmeyen yapısal değişimler oluşabiliyor ve implantların alınması gerekebiliyor. Bu tür polimer-kristal etkileşim sorunları genelde, *uriner katater* sistemlerde ve *invivo tübing* sistemlerinde sıklıkla görülüyor. Bu tez çalışmasına izlenilen yol ile doğrudan bu tür *invivo* kullanımı olan polimer yapılar ile diğer kristal oluşumlarının etkileşimlerinin SAXS yöntemi ile ayrıntılı incelenebileceği sonucuna da ulaşılmıştır.

XRD analizleri ile mezokristal yapılar olarak büyümeye başlayan Azurit ve Malahit kristallerinin bu ilginç fazları incelenmiş, doğal kristal oluşumların kristalografik parametreleri ile saf tek kristal yapıların kristalografik parametreleri karşılaştırılarak farklılıklar belirlenmiştir. Aritim ve indisleme çalışmaları sonucunda doğal Malahit yapının Azurit'e kıyasla tek kristal faza daha yakın olduğu, Azurit'in ise daha yoğun mezokristal faza sahip olduğu belirlenmiştir. Bu iki yapının renk verici ve optik özelliklerinden dolayı sadece bilimsel malzeme tasarımında değil sanatsal faaliyetlerde, boya endüstrisinde ve yeni mezokristallerin tasarımında da kullanılabileceği belirlenmiştir. XRD analizlerinin bu konuda mezokristal yapı kontrolünün etkin biçimde yapılabileceğini ve yeni tasarımların her bir aşamasında rahatlıkla kullanılabileceğini göstermiştir. Bu tez ile ilk kez XRD analizlerinde mezokristal yapıya ait faz incelemesi yapılmıştır.

Elektriksel özelliği bilinen doğal kalsit yapıların (denizkestanesi dikenlerinin), yine elektriksel özelliği olan SEBS polimer kompozit yapılar ile nano ölçekte uyumlu bir biçimde birbine bağlanarak yeni bir mezokristal yapı sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu tez kapsamında tasarlanan bu yeni malzemenin de elektriksel özelliğinin olduğu doğal kalsit yapıya kıyasla polimer etkisi ile iletkenliğinin artırıldığı belirlenmiştir.

Antibakteriyel özelliğe sahip gümüş nanoparçacıkları ile organik bir bileşiğin mezokristal yapı oluşturabileceği yine bu tez kapsamında belirlenmiştir. Bu oluşumlar üzerine manyetik özelliklerin etkin olduğu tez kapsamında yapılan araştırma ve

literatür bilgisi ile açıklanmıştır. Diyamanyetik gümüş parçacıkları ile kristalizasyonun başladığı ve bittiği durumlar polarizasyon mikroskobu ile elde edilen görüntüler yardımı ile belirlenmiştir.

Tez çalışması genelinde elde edilen bulgular yeni bilimsel soruları da beraberinde getirmektedir. Bu sorulara verilen cevaplar ileriki aşamalarda mezokristaller üzerine çalışmalarımızda yön gösterici olacaktır.

Aşağıda bu yön gösterici bilgilerden bir kaçı sıralanmıştır.

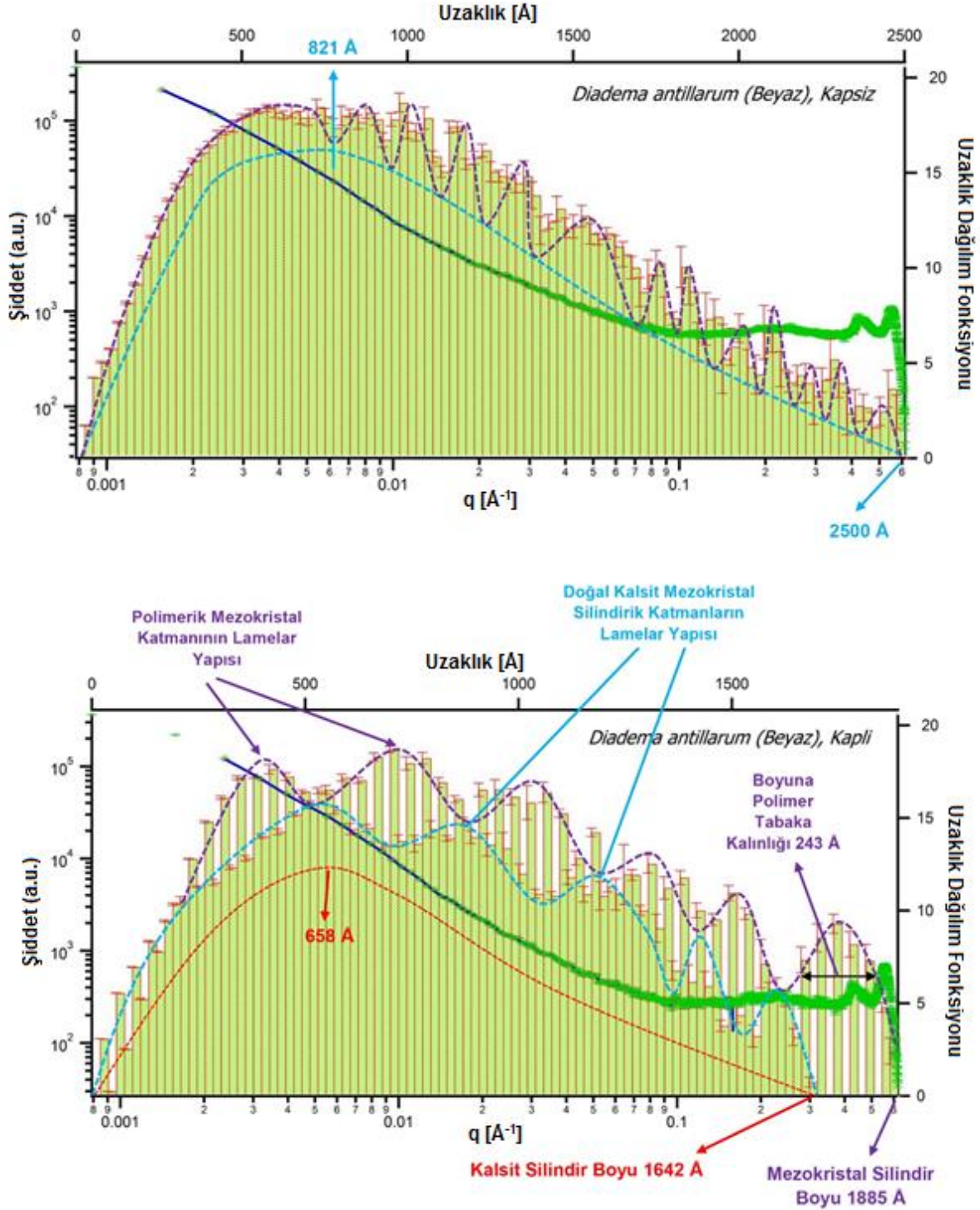
- İncelenen denizkestanesi örnekleri sistematik olarak çoğaltılmalıdır. Öncelikli olarak aynı tür, aynı cinsiyet, farklı bölgeleler üzerinde yoğunlaşılması daha iyi olacaktır.
- Denizkestanesi iskeleti yerine daha uniform kristalinite gösteren diken yapılar üzerine odaklanmakta yarar vardır. Çünkü bu örneklerin fiziksel özelliklerini incelemek diğer örneklerle kıyasla daha uniform yapıdan dolayı kolay ve elde edilen bulguların değerlendirilmesi daha doğru olacaktır.
- SAXS yöntemi ile EDS yöntemine ilave olarak FTIR, RAMAN, ESR, NMR vb. spektroskopik analizlerinin yapılması ile moleküler düzeyde elde edilebilecek yapısal bulguların da önemi büyüktür. Bu analizler için başlangıç yapılmış ancak örnek hazırlamada ve en iyi deneysel parametreleri belirlemede sorunlar yaşandığı için ileri aşamalara geçilememiştir.
- Kimyasal sülfonlama işlemi ile elektriksel özellikleri çok daha iyi hale getirilmiş SEBS polimer yapıları elimizde bulunmaktadır. Nano ölçekte elektriksel iletkenliğe neden olan silindirik kanalların ayrıntılı yapıları SR-SAXS analizleri ile belirlenmiş bu örneklerin her biri doğal mezokristal dikenler üzerine daha iyi deneysel yöntemlerle tutundurulularak yeni mezokristal yapılar elde edilebilir. Bu malzemelerin 2,4,6,8 dakika sülfonlanması sonucunda artırılan elektriksel özelliklerin sentezlenen yeni mezokristallerde de elektriksel iletkenlik artışına neden olup olmadığı yine benzer bir çalışma ile incelenebilir.
- Doğal mezokristal iskelet alttaşı üzerine başarılı hidroksiapatit uygulaması ile sentezlenen yeni mezokristal yapının biyouyumlu implantların tasarımında kolayca kullanılabilmesi bulgusu oldukça önemlidir. Bu sonuçtan yola çıkılarak, tıpkı istakoz, yengeç gibi canlılardan doğrudan elde edilen kitosanın biyomühendislik araştırmalarında kullanıldığı gibi, incelenen iskelette mevcut

doğal kalsitin de implant yapımında doğrudan kullanılabilmesi için çalışmalar başlatılabilir.

- Tamamı ile yapay sentezlenmiş antibakteriyel özellikte kristal/gümüş mezokristal yapıları üzerine daha ayrıntılı analizler başlatılarak,
  - gümüş-kristal oranları sistematik biçimde değiştirilerek en fazla mezokristal yapının oluşum parametreleri (pH, konsantrasyon, sıcaklık v.b) belirlenebilir,
  - elde edilen malzemeler uygun alt taşlarda film halinde hazırlanarak SEM görüntüleri elde edilebilir hale getirilebilir,
  - SEM için hazırlanan tabaka formları X-işını kırınım ve saçılma desenine etki vermeyecek şekilde bir polimerik malzeme ile kaplanarak bu yapılar ile ilgili daha ayrıntılı analizler yapılması sağlanabilir.

Tezde fizik alanında elde edilen en önemli bulgu beyaz denizkeşanesi dikenini zerine SEBS polimer uygulanarak sentezlenen mezokristal yapının başarısıdır. şekil 5.1.'de bu mezokristal yapının kapsız olarak tanımlanan doğal yapısı ve kaplı olarak tanımlanan mezokristal oluşturulmuş haline ait uzaklık dağılım fonksiyonları görülmektedir. Bu şekilden elde edilen pek çok yapısal parametre, mezokristal oluşum geometrisi ve uniform mezokristal özellikler ile ilgili ayrıntılı nicel bilgilerdir.

*Diadema antillarum* beyaz dikenlerinde polimer SEBS hem boşlukları çok iyi doldurmakta, hem de silindirik çıkıntılarını çok iyi kaplamaktadır. Lamellar tabakaların pik genişlikleri bu kaplama ve doldurma kalınlıklarının, hemen hemen aynı mertebede olduklarını göstermektedir.



**Şekil 5.1.** Doğal kalsit mezokristal yapı (üstte) ve Polimer katmanlı mezokristal yapıya ait PDD histogramları

Özetle bu tez kapsamında ülkemizde ilk kez mezokristal yapılar üzerine ayrıntılı bir çalışma yapılmıştır. Yapılan araştırmalar, yerbilimi, malzeme bilimi, fizik, biyoloji kimya, vb. bilim dallarında çalışan araştırmacıların dikkatini mezokristaller üzerine çekme ve teknolojik uygulamalarda doğal malzemelerin model olarak kullanımlarının

yeni mezokristallerin tasarımında da kullanılabilirliğini açıklamak amacı ile yapılmıştır. Ayrıca yeni gelişen modern deneysel yöntemlerle mezokristal yapılar hakkında nasıl bilgi edinilebileceği de bu tez çalışması kapsamında açıklanmıştır.

Bu tez kapsamındaki öncü çalışmalar, tezin bilimsel çıktısı Diyarbakır, Dicle Üniversitesi Uluslararası Katılımlı 4. Ulusal Kristalografi Kongresinde (TUCr2014-4th NATIONAL CRYSTALLOGRAPHIC MEETING With International Participation), "Nanostructural Analysis of a Natural and a New Prepared Mesocrystals" başlığı ile poster olarak sunulmuştur.

**Nanostructural Analysis of a Natural and a New Prepared Mesocrystals**

Mustafa Zafer Belirgen<sup>1\*</sup>, İlghar Orujalipoor<sup>1</sup>, Semra İde<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Hacettepe University, Dept. of Nanotechnology and Nanomedicine, Ankara  
<sup>2</sup>Hacettepe University, Dept. of Physics Eng., Beytepe, 06800, Ankara  
\*belirgen.zafer@gmail.com

Some curve-shaped inner surfaces and substrates, crystal/crystalline/amorphous layers along several orientations, are appeared and included differently from 3D ordered single crystal structures, when natural bio-minerals are structurally investigated. Self-assembled and curve-shaped nano size layers in these bio-minerals can be examined with X-ray scattering analysis (SAXS-WAXS) which are different from classical crystal structure analysis[1].The information gained at the end of these analyses, may be guide for the synthesis of mineral hetero structures and the creation of organic/inorganic nano-hybrid structures[2].In modern crystallography, these type bio-mineral structures like sea urchin are called "natural mesocrystals", as an abbreviation of "mesoscopically structured crystal"[3].The synthesis of the un-natural mesocrystals are depend on parallel crystallization operations and self-assembled colloidal formations. Applying the process called mesocrystallization, it's possible to synthesis of perfectly designed organic/inorganic hybrid materials which has complex morphology, hierarchical order and superior properties[4]. In this study, one of the natural mesocrystal structure, sea urchin structure which is a new model for engineering materials are investigated with X-ray scattering methods SAXS and WAXS[5]. Also on this natural structures, self-assembling nano-crystal-layer formation has tried to be built using various metallic Nano-Powders (Ti, Zr, and Ag) and bioactive organic compounds. The synthesized structures will be analyzed with the SAXS-WAXS, XRD and SEM methods in detail. Acknowledgement: In this study, a flow cell equipment (adopted to the SWAXS system and installed with a TUBITAK Project 114F013) was used.

**Keywords:** Mesocrystal, SAXS, WAXS.

[1]H. Colfen, M. Antonietti, Mesocrystals and Nonclassical Crystallization, 9.5 Analytical Techniques for Mesocrystals, ISBN 978-0-470-02981-7, 2008, p. 241  
[2] W. Bäuerlein, Biomaterialization, Progress in Biology, Molecular Biology and Application, 2<sup>nd</sup> completely revised and extended ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2004.  
[3] Y. Politi, T. Arad, E. Klein, S. Weiner, and L. Addadi, Science 2004, 306, 1161.  
[4] M. E. Marsh, in Biomaterialization, Progress in Biology, Molecular Biology and Application, 2<sup>nd</sup> completely revised and extended edition ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2004, p. 197.  
[5] Structure-property relationships of a biological mesocrystal in the adult sea urchin spine, J. Seto, Y. Ma, S. Davis, F. Meldrum, A. Gourrier, Y.-Y. Kime, U. Schilde, M. Sztucki, M. Burghammer, S. Maltsev, C. Jäger, and H. Colfen, PNAS 109, 2012, 3699-3704.

Şekil 5.2. TUCr2014 Poster Sunumu



## KAYNAKLAR

- [1] [http://en.wikipedia.org/wiki/Timeline\\_of\\_chemical\\_element\\_discoveries](http://en.wikipedia.org/wiki/Timeline_of_chemical_element_discoveries)
- [2] Weeks, Mary Elvira, *Discovery of the Elements*, comp. rev. by Henry M. Leicester (Easton, Pa.: Journal of Chemical Education, **1968**), pp. 110-130.
- [3] [http://en.wikipedia.org/wiki/Periodic\\_table#First\\_systemization\\_attempts](http://en.wikipedia.org/wiki/Periodic_table#First_systemization_attempts)
- [4] H. G. J., Moseley, M. A., Phil. Mag., *The High Frequency Spectra Of The Elements*, (**1913**), p. 1024
- [5] [http://en.wikipedia.org/wiki/History\\_of\\_the\\_periodic\\_table](http://en.wikipedia.org/wiki/History_of_the_periodic_table)
- [6] Dowker, H. F. and Halliwell, J. J., *Quantum mechanics of history: The decoherence functional in quantum mechanics*, Phys. Rev. D 46, 1580 – Published 15 August **1992**, DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevD.46.1580>
- [7] [http://en.wikipedia.org/wiki/History\\_of\\_nanotechnology](http://en.wikipedia.org/wiki/History_of_nanotechnology)
- [8] Schmidt, P. W., Acta Cryst, 1965, 19, 938.
- [9] Soare, L. C., Bowen, P., Lemaitre, J. and Hofmann, H., *J. Phys. Chem. B*, 110, 17763, **2006**.
- [10] Haberkorn, H., Franke, D., Frechen, T., Goesele, W. and Rieger, J., *J. Colloid Interface Sci.*, 259, 112, **2003**.
- [11] Cölfen, H. & Antonietti, M., *Mesocrystals and Nonclassical Crystallization*, Wiley, West Sussex, England, **2008**.
- [12] Lowenstam, H. A. and Weiner, S., *On Biomineralization*, Oxford University Press, New York, **1989**.
- [13] Bänderlein, W., *Biomineralization, Progress in Biology, Molecular Biology and Application*, 2<sup>nd</sup> completely revised and extended ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [14] Mann, S., *Biomineralization, Principles and Concepts in Bioinorganic Materials Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, **2001**.
- [15] Yurong Ma, *Biomineralization of sea urchin teeth.*, Limin QI. Front. Chem. China 5(3):299-308 DOI 10.1007/s11458-010-0215-4, **2010**.
- [16] Chana, Gurvinder Singh, *Biomineralisation: Calcite Structures in Sea Urchin Tests using X-ray Ptychography*. March **2012**, [www.cmmp.ucl.ac.uk](http://www.cmmp.ucl.ac.uk)
- [17] [abiogenesis.deviantart.com](http://abiogenesis.deviantart.com)
- [18] Magdanas, Uta; Gies, Hermann, *Single crystal structure analysis of sea urchin spine calcites: systematic investigations of the Ca/Mg distribution as a function of habitat of the sea urchin and the sample location in the spine*, Institut GMG,



- Ruhr-Universitaet Bochum, Bochum, Germany. *European Journal of Mineralogy*, 16(2), 261-268, **2004**.
- [19] Su, X., Kamat, S., Heuer, *The structure of sea urchin spines, large biogenic single crystals of calcite*, A. H. Department of Materials Science and Engineering, Case Western Reserve University, Cleveland, OH, USA. *Journal of Materials Science*, 35(22), 5545-5551, **2000**.
- [20] Berman, A., Addadi, L., *Interactions of sea-urchin skeleton macromolecules with growing calcite crystals - a study of intracrystalline proteins* Weiner, S. Dep. Isot. Res., Weizmann Inst. Sci., Rehovot, Israel. *Nature (London, United Kingdom)*, 331(6156), 546-8, **1988**.
- [21] Raz, Sefi, Hamilton, Patricia C., Wilt, Fred H., Weiner, Steve, Addadi, Lia, *The transient phase of amorphous calcium carbonate in sea urchin larval spicules: the involvement of proteins and magnesium ions in its formation and stabilization..* Department of Structural Biology, Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israel. *Advanced Functional Materials*, 13(6), 480-486, **2003**.
- [22] MacKenzie, Callum R.; Wilbanks, Sigurd M.; McGrath, *Superimposed effect of kinetics and echinoderm glycoproteins on hierarchical growth of calcium carbonate*, K. M. Department of Chemistry, School of Chemical and Physical Science, Victoria University of Wellington, Wellington, N. Z. *Journal of Materials Chemistry*, 14(8), 1238-1244, **2004**.
- [23] Kim, Yi-Yeoun, Schenk ,Anna S., Ihli, J., Kulak, Ai N., Hetherington, Nicola B.J., Tang, Chiu C., Schmahl, Wolfgang W., Griesshaber, E., Meldrum, Geoffrey Hyett & Fiona C., *A critical analysis of calcium carbonate mesocrystals*, NATURE COMMUNICATIONS | 5:4341 | DOI: 10.1038/ncomms5341 Received 16 Mar **2014** | Accepted 9 Jun **2014** | Published 11 Jul **2014**.
- [24] Seto, J., Ma, Y., Davis, S. A., Meldrum, F., Gourrier, A., Kim, Y.-Y., Schilde, U., Sztucki, M., Burghammer, M., Maltsev, S., Jaeger, C. & Coelfen, H.. *Structure property relationships of a biological mesocrystal in the adult sea urchin spine*, *Proc. Natl Acad.Sci., USA* 109, 3699–3704, **2012**.
- [25] Politi, Y., Arad, T., Klein, E., Weiner, S. and Addadi, L., *Science*, 306, 1161, **2004**.
- [26] Cölfen, H. & Antonietti, M., *Mesocrystals: inorganic superstructures made by highly parallel crystallization and controlled alignment*, *Angew. Chem., Int. Ed.* 44,5576–5591 (**2005**).
- [27] Zhou, L. & O'Brien, P. *Mesocrystals: a new class of solid materials. Small*, 4,1566–1574, **2008**.
- [28] Song, R.-Q. & Cölfen, H. *Mesocrystals-ordered nanoparticle superstructures*, *Adv.Mater*, 22, 1301–1330, **2010**.
- [29] Niederberger, M. & Cölfen, H., *Oriented attachment and mesocrystals: non-classical crystallization mechanisms based on nanoparticle assembly*. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8, 3271–3287, **2006**.

- [30] Fang, J., Ding, B. & Gleiter, H. *Mesocrystals: syntheses in metals and applications*. *Chem. Soc. Rev.* 40, 5347–5360, **2011**.
- [31] Marsh In, M. E., *Biom mineralization, Progress in Biology, Molecular Biology and Application*, 2nd completely revised and extended edition edn. , Wiley-VCH, Weinheim, p. 197, **2004**.
- [32] Donnay, G. and Pawson, D. L., *Science* 166, 1147, **1969**.
- [33] Tachikawa, T. and Majima, *Metal oxide mesocrystals with tailored structures and properties for energy conversion and storage applications*, *NPG Asia Materials* 6, e100; doi:10.1038/am.2014.21, **2014**.
- [34] Haeckel, E., *Kunstformen der Natur*, Copyright 1999, Kurt Stueber and Max-Planck Institut für Züchtungsforschung, **1899–1904**, <http://www.zum.de/stueber/haeckel/kunstformen/natur.html>.
- [35] Harting, P., *Recherches de morphologie synthétique sur la production artificielle de quelques formations calcaires organiques*, van der Post, Amsterdam, **1872**.
- [36] Sedláč, M. and Cölfen, H., *Macromolecular Chemistry and Physics*, 202, 587, **2001**.
- [37] In Marsh, M. E., *Biom mineralization, Progress in Biology, Molecular Biology and Application*, 2nd completely revised and extended edition edn., Wiley-VCH, Weinheim, p. 197, **2004**.
- [38] [www.madrimasd.org](http://www.madrimasd.org)
- [39] Donnay, G. and Pawson, D. L., *Science*, 166, 1147, **1969**.
- [40] [www.nhm.ac.uk](http://www.nhm.ac.uk)
- [41] *Distinction between crystalline and amorphous solid*, ref.506639, [global.britannica.com/](http://global.britannica.com/).
- [42] [Jixiang Fang](#), [Bingjun Ding](#) and [Herbert Gleiter](#) *Chem., Mesocrystals: Syntheses in metals and applications*, *Soc. Rev.*, 2011,40, 5347 5360 DOI: 10.1039/C1CS15043J Received 16 Feb 2011, First published online 19 Jul **2011**.
- [43] K. Inumaru, *Catal. Surv.*, 10, 151, *Asia*, **2006**.
- [44] L. C. Soare, P. Bowen, J. Lemaitre, and H. Hofmann, J., *Phys. Chem. B*, 110, 17763, **2006**.
- [45] Debye., P, *Ann. Phys.*, **1915**, 46, 809.
- [46] Guinier., A, *Ann. Phys.*, **1939**, 12, 161.
- [47] Moonen, J. and Vrij, A., *Colloid Polym. Sci.* 266: 1140 (**1988**).
- [48] Roe, R.J., *Methods of X-Ray and Neutron Scattering in Polymer Science*, Oxford University Press, Oxford, **2000**.

- [49] Porod, G., *Kolloid-Z.*, New York, **2000**, 1951, 124, 83.
- [50] Guinier. A, and Fournet., G, *Small Angle Scattering of X-Rays*, Wiley, New York, **1955**.
- [51] Bob Hafner, *Energy Dispersive Spectroscopy on the SEM*, A Primer, Characterization Facility, University of Minnesota-Twin Cities.
- [52] [http://commons.wikimedia.org/wiki/Category:Phyllacanthus\\_imperialis](http://commons.wikimedia.org/wiki/Category:Phyllacanthus_imperialis).
- [53] <http://galleries.neaq.org/2012/02/green-sea-urchin-like-hedgehog.html>
- [54] Baki Yokes and Bella S. Galil, *The first record of the needle-spined urchin *Diadema setosum**, (Leske, 1778) (Echinodermata: Echinoidea: Diadematidae) from the Mediterranean Sea.. *Aquatic Invasions*, Volume 1, Issue 3: 188-190, **2006**.
- [55] *On the occurrence of *Diadema setosum* (Leske, 1778) in Antakya Bay, Eastern Mediterranean Sea Cemal Turan, Deniz Erguden ve Necdet Uygur. J.BlackSea / Mediterranean Environment Vol.17(1):78-82 (2011)*.
- [56] <http://www.biolib.cz/en/image/id26448/>
- [57] <http://rruff.info/calcite/display=default/R040070>
- [58] Ben Xu and Kristin M. Poduska, *Linking crystal structure with temperature-sensitive vibrational modes in calcium carbonate minerals*, DOI: 10.1039/C4CP01772B (Paper) [Phys. Chem. Chem. Phys.](http://www.rsc.org/chemphys), 16, 17634-17639, **2014**.
- [59] CELREF; Developed at the Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique, Ecole Nationale Supérieure de Physique de Grenoble (INPG), Domaine Universitaire BP 46, 38402 Saint Martin d'Hères, <http://www.inpg.fr/LMGP>
- [60] Jong Setoa,b, Yurong Maa,c, Sean A. Davisd, Fiona Meldrume, Aurelien Gourrierf,g, Yi-Yeoun Kime, Uwe Schildeh, Michael Sztuckig, Manfred Burghammerg, Sergey Maltsevi, Christian Jägeri, and Helmut Cölfena, *Structure-property relationships of a biological mesocrystal in the adult sea urchin spine*,b,1, [www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.1109243109](http://www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.1109243109)
- [61] R. Z. WANG, L. ADDADI and S. WEINER, *Design strategies of sea urchin teeth: structure, composition and micromechanical relations to function*, Department of Structural Biolog., Wei.mann Institute of Science, Rehovot 76100, Israel.
- [62] M. Azizur Rahman, Jochen Halfar, Ryuichi Shinjo, *X-Ray Diffraction Is a Promising Tool to Characterize Coral Skeletons*, *Advances in Materials Physics and Chemistry*, 3, 120-125, **2013**.
- [63] B. W. VINK, *Stability relations of malachite and Azurite*, University of Botswana, Private Bag 0022, Gaborone, Botswana MINERALOGICAL MAGAZINE, MARCH, VOL. 50, PP. 41-7, **1986**.

- [64] I.A. Kiseleva, L.P. Ogorodova, L.V.Melchakova, M.R. Bisengalieva, N.S. Becturganov, *Thermodynamic Properties of Copper Carbonates Malachite  $Cu_2(OH)_2CO_3$  and Azurite  $Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$* , Phys Chem Minerals, 19:322-333, **1992**.
- [65] Tracey D. Chaplin, Robin J.H. Clark, Marcos Martín-Torres, *A combined Raman microscopy, XRF and SEM-EDX study of three valuable objects – A large painted leather screen and two illuminated title pages in 17th century books of ordinances of the Worshipful Company of Barbers, London*, Journal of Molecular Structure 976, 350–359, **2010**.
- [66] Zhimin Li, Lele Wang, Qinglin Ma and Jianjun Mei, *A scientific study of the pigments in the wall paintings at Jokhang Monastery in Lhasa, Tibet, China*, Heritage Science, 2:21, **2014**.
- [67] <http://www.mindat.org/>
- [68] K.Polat, I. Orujalipoor, S. İde, M. Şen, *Nano and Micro Structures of SEBS/PP/Wax Composite Membranes: SAXS and WAXS Analysis*, Journal of Polymer Engineering, in Press, **2014**.
- [69] <http://www.hecus.at/index.php?open=TheSAXSCompany>
- [70] Akin BACIOĞLU, Ural Kazan, Semra İde, [Single and multilayered a-SiO<sub>x</sub>:H \(x < 1\) thin film samples analyzed by optical absorption and small-angle X-ray scattering](#), Materials Chemistry and Physics, Vol 146(3), 6s, **2014**.
- [71] İlghar Orujalipoor, Arda Aytimur, Caner Tükel, Semra İde, İbrahim Uslu , [SAXS and WAXS analysis of MgO doped ZnO nanostructured ceramics grown on Si and glass substrate](#), Journal of Sol-Gel Science and Technology, 8s, 2014.
- [72] Kinyas Polat, I.Orujalipoor Kalkhoran, Semra İde, Murat Şen, *Nano and Micro Structures of SEBS/PP/Wax Composite Membranes: SAXS and WAXS Analysis*, Journal of Polymer Engineering, Basımda, **2014**.
- [73] IGOR Pro 6.1 Kline SR. J. Appl. Cryst., 39, 895, **2006**.
- [74] Jackson, W.J., *The electrical conductivity of calcite*, Proceedings and Transactions of the Nova Scotian Institute of Science, 16(1), 46-53, **1923**.
- [75] [Sapo Mine, Ferruginha, Conselheiro Pena, Doce valley, Minas Gerais, Brazil](#)© Rob Lavinsky <http://www.mindat.org/min-1992.html>.
- [76] M. P. Ferraz, F. J. Monteiro, C. M. Manuel, *Hydroxyapatite nanoparticles: A review of preparation methodologies*, Journal of Applied Biomaterials & Biomechanics 2004; 2: 74-80, **2004**.
- [77] Bouyer E, Gitzhofer F, Boulos MI, *Morphological study of hydroxyapatite nanocrystal suspension*, 11: 523-31J Mater Sci Mater Med, **2000**.
- [78] [Xin-Yu Zhao](#), [Ying-Jie Zhu](#), [Feng Chen](#), [Bing-Qiang Lu](#) and [Jin Wu](#), *Nanosheet-assembled hierarchical nanostructures of hydroxyapatite: surfactant-free microwave-hydrothermal rapid synthesis, protein/DNA adsorption and pH-controlled release* Cryst.Eng.Comm., 15, 206-212, **2013**.

- [79] Keith Savino, *Microstructural Engineering of Hydroxyapatite Membranes for Fuel Cell Applications*, University of Rochester, Department of Chemical Engineering, OPT 407: Practical Electron Microscopy Spring **2009**.
- [80] Dongxia Liu, Keith Savino and Matthew Z. Yates, *Microstructural Engineering of Hydroxyapatite Membranes to Enhance Proton Conductivity*, DOI: 10.1002/adfm.200900318, 13 NOV **2009**.
- [81] <http://flickrhivemind.net/Tags/hydroxyapatite/Interesting>
- [82] [Earl JS](#), [Leary RK](#), [Muller KH](#), [Langford RM](#), [Greenspan DC.](#), *Physical and chemical characterization of dentin surface following treatment with NovaMin technology*, [J Clin Dent](#). 22(3):62-7, **2011**.
- [83] *Dış Manyetik Alanın Kristal Yapılar Üzerine Etkilerinin İncelenmesi*, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, BAP: Başlangıç Tarihi: 01.03.**2011**-Bitiş Tarihi: 01.03.**2013**.
- [84] Fu Qiyun, Lu Junzhong, Lin Nin, Zheng Shaotong, *The Structures of Hydrazine Crystal and Its Antibacterial Activities*, Romanian Biotechnological Letters Vol. 17, No.5, 7557-7563, **2012**.
- [85] Neslihan Özbek, Gülten Kavak, Yusuf Özcan, Semra İde, Nurcan Karacan, *Structure, antibacterial activity and theoretical study of 2-hydroxy-1-naphthaldehyde-N-methyethanesulfonylhydrazone*, Journal of Molecular Structure, 919 154-159, **2009**.
- [86] [SungJun Park](#), [Hye Hun Park](#), [Sung Yeon Kim](#), [Su Jung Kim](#), [Kyoungja Woo](#), [Gwang Pyo Ko](#), *Antiviral Properties of Silver Nanoparticles on a Magnetic Hybrid Colloid*, Applied Environmental Microbiology, Vol 80, AEM.03427-13, **2014**.
- [87] [Sukdeb Pal](#), [Yu Kyung Tak](#) and [Joon Myong Song](#), *Does the Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles Depend on the Shape of the Nanoparticle? A Study of the Gram-Negative Bacterium Escherichia coli?*, Appl. Environ. Microbiol. vol. 73 no. 6 1712-1720, **2007**.
- [88] Rodger F. Henry, J. Comput Aided Mol Des, *The effects of tautomerism on the nature of molecules in the solid state*, 24, 587-590, **2010**
- [89] P. M. Lahti, Univ. Of Massachusetts, Marcel Decker Inc. New York, *Magnetic properties of organic materials*, **1999**.
- [90] *Magnetic Properties-Materials*, phys.thu.edu.tw/~hlhsiao/mse-web\_ch20.pdf, Chapter 20.
- [91] [Jixiang Fang](#), [Bingjun Ding](#) and [Xiaoping Song](#) Cryst., *Self-Assembly Ability of Building Units in Mesocrystal, Structural, and Morphological Transitions in Ag Nanostructures Growth*, , 8 (10), pp 3616–3622, Des., **2008**.

## ÖZGEÇMİŞ

### Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Mustafa Zafer BELİRGEN

Doğum Yeri : İSTANBUL

Medeni Hali : Evli – Bir çocuk sahibi

E-posta : [belirgen.zafer@gmail.com](mailto:belirgen.zafer@gmail.com)

Adresi : Kardelen Mah. 2040 Sk. Batıpark Konutları A Blok No:10  
06370 Batıkent Ankara

### Eğitim

Lise : 1994-1997 Polatlı Lisesi, ANKARA

Lisans : 1999-2003 Dokuz Eylül Üniversitesi,  
Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü, İZMİR

Y.Lisans : 2012-2014 Hacettepe Üniversitesi,  
Nanoteknoloji ve Nanotıp Anabilim Dalı, ANKARA

### Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce - İyi

### İş Deneyimi

2004 – 2006 : Mako A.Ş. (Magneti Marelli), AR-GE Müdürlüğü, Elektrik - Elektronik Mühendisi BURSA

2006 – Halen: Roketsan A.Ş., Taktik Füze Sistemleri Grup Başkanlığı, Sistem Mühendisi, ANKARA

### Deneyim Alanları

### Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

### Tezden Üretilmiş Yayınlar

### **Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar**

Bu tez kapsamındaki öncü çalışmalar, tezin bilimsel çıktısı Diyarbakır, Dicle Üniversitesi Uluslararası Katılımlı 4. Ulusal Kristalografi Kongresinde (TUCr2014-4th NATIONAL CRYSTALLOGRAPHIC MEETING With International Participation), “Nanostructural Analysis of a Natural and a New Prepared Mesocrystals” başlığı ile poster olarak sunulmuştur.