

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**İKİ BOYUTLU FOTONİK KOLOİT KRİSTAL YAPILARIN
OLUŞTURULMASI VE İNCELENMESİ**

Sinan HAZAR

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ŞUBAT 2021

ANTALYA

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**İKİ BOYUTLU FOTONİK KOLOİT KRİSTAL YAPILARIN
OLUŞTURULMASI VE İNCELENMESİ**

Sinan HAZAR

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ŞUBAT 2021

ANTALYA

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İKİ BOYUTLU FOTONİK KOLOİT KRİSTAL YAPILARIN
OLUŞTURULMASI VE İNCELENMESİ

Sinan HAZAR

FİZİK

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bu tez 18/02/2021 tarihinde jüri tarafından Oybirliği / Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Dr.Öğr.Üyesi DENİZ KAYA(Danışman)

Dr.Öğr.Üyesi Mustafa İlker BEYAZ

Prof.Dr. Orhan BAYRAK

ÖZET

İKİ BOYUTLU FOTONİK KOLOİT KRİSTAL YAPILARIN OLUŞTURULMASI VE İNCELENMESİ

Sinan HAZAR

Yüksek Lisans, FİZİK

Danışman: Dr.Öğr.Üyesi DENİZ KAYA

ŞUBAT 2021; 50 sayfa

Fotonik kristaller, ışığı yönlendiren yapılardır. Mikrometre büyüklüğündeki koloit parçacıklarından oluşan altıgen dizilimli, 2-boyutlu koloit kristaller, lazer ışığı altında Bragg saçılımı yapar ve belirgin bir biçimde gözlenebilen Debye halkası meydana getirirler. Debye halkasının büyüklüğü, koloit parçacıklar arası mesafeyi gösteren bir ölçüttür. Bu tezde, 2-boyutlu altıgen dizilime sahip fotonik koloit kristaller üzerinde ısıya duyarlı NIPAM (N-isopropilakrilamid) monomerleri polimerleştirilerek 2-boyutlu ısıya duyarlı fotonik kristaller sistemi oluşturulmuştur. Koloit kristal ve ısıya duyarlı jelden oluşan bu hibrit yapı, belirli bir sıcaklık üzerinde büzülerek 2-boyutlu koloit fotonik kristal parçacıkları arasındaki mesafede bir azalmaya sebep olacaktır. Bu tezde, farklı NIPAM, akrilikasit, akrililamid ve çapraz bağlayıcı miktarları kullanılarak sıcaklığa bağlı parçacıklar arası mesafedeki değişim ilk defa 2-boyutlu altıgen dizilime sahip koloit fotonik kristaller kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Parçacıklar arası mesafeyi ölçmek için basit bir Bragg kırınım deney sistemi kurulmuş, bir kamera aracılığı ile sıcaklığa bağlı hacim faz geçişi öncesi ve sonrası Debye halkasındaki değişimler kaydedilip parçacıklar arası mesafe ölçümü gerçekleştirilmiştir. Teori ve daha önceki çalışmalara uygun olarak, sıcaklığa bağlı hacim faz geçişi sonrası jelin büzülmesi ile parçacıklar arası mesafenin azalması gözlemlenmiş ve farklı konsantrasyonlara sahip hidrojellerin analizleri ilk defa detaylı bir şekilde gerçekleştirilmiştir.

ANAHTAR KELİMELEER: Akıllı Malzemeler, Fotonik Kristaller, Hidrojel Sistemler Koloit Kristaller, Debye Halkası , Polikristaller, Faz Geçiş, Hibrit Sistemler

JÜRİ: Dr.Öğr.Üyesi DENİZ KAYA

Prof.Dr. Orhan BAYRAK

Dr.Öğr.Üyesi Mustafa İlker BEYAZ

ABSTRACT

FABRICATION AND INVESTIGATION OF TWO-DIMENSIONAL PHOTONIC COLLOID CRYSTAL STRUCTURES

Sinan HAZAR

MSc Thesis in PHYSICS

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Deniz KAYA

FEBRUARY 2021; 50 pages

Photonic crystals are structures that guide the light. When a laser light is reflected onto micrometer sized colloid particles forming 2 dimensional hexagonal structure, Bragg scattering occurs and the scattering pattern reveals a Debye ring which is easily observed on the screen. The size of the Debye ring is related to the distance between the colloidal particles. In this thesis, temperature responsive material of NIPAM (N-isopropylacrylamide) monomers have been polymerized onto the 2-dimensional hexagonal photonic colloidal crystals, and this procedure has emerged a new hybrid system as temperature sensitive photonic colloidal crystals. This hybrid system shrinks above a certain temperature and the distance between underlying colloidal particles decreases as the temperature increases. In this thesis, by using different amounts of NIPAM, acrylic acid, acrylamide and crosslinker, the change in the distance between particles due to temperature has been observed for the first time using colloid photonic crystals with 2-dimensional hexagonal array. A basic Bragg diffraction experimental setup is built in the laboratory and Debye rings are recorded by a digital camera to measure the distance between the particles before and after volume phase transition occurs at different temperatures. The decreasing distance between the particles are observed which is predicted by the theory and the previous studies. The detailed studies on the effect of the components of the hydrogel system have been performed for the first time on this system.

KEYWORDS: Photonic Crystals, Hybrid Systems, Smart Systems, Colloidal Particles, Hydrogel Systems, Colloidal Crystals, Debye Ring, Polycrystals, Phase Transition

COMMITTEE: Asst. Prof. Dr. DENİZ KAYA

Prof. Dr. Orhan BAYRAK

Asst. Prof. Dr. Mustafa İlker BEYAZ

ÖNSÖZ

Fotonik kristallerin optiksel yalıtkanlığı son zamanlarda bilim ve teknolojiye çok ilgi çekici hale gelmiştir. Bu çalışmada fotonik kristaller alttaş olarak kullanılmış ve üzerinde sıcaklığa karşı duyarlı NIPAM monomerleri polimerleştirilerek bir hibrit sistem oluşturulmuştur. PNIPAM hidrojelci hacim faz geçişı gerçekteştirdiğinde, fotonik kristaller bu geçişı optik olarak yansıtılan bir Debye halkası çapı değişimi olarak bildirecektir. PNIPAM hidrojelinin sıcaklığa bağı hacim faz geçişı ilk defa fotonik kristaller kullanılarak incelenmiştir.

Yüksek lisans eğitimim boyunca birçok konuda ilgiyle yardımını gördüğüm, tez konumun belirlenmesinde ve tez sürecimde eğitici ve öğretici yönüyle, her zaman profesyonel tutumuyla bana destek olan Akdeniz Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü öğretim üyesi olan değerli danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Deniz KAYA'ya en içten teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca bu süreçte fikirleri ve yardımları ile bana ve tezin ilerleyişine destek olan Doç. Dr. Tolga CAMLI'ya teşekkür ederim.

Lisans eğitimim süresince göstermiş olduğı rehberlik, bilgi ve öğretileri için Dr.Öğr.Üyesi Ganim GEÇİM'e teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, motivasyonları ve tecrübeleri ile geleceğe daha parlak bakmamı sağlayan değerli ekip arkadaşlarım Aslı GENÇASLAN, Gizem Büşra KELLER ve Can ERTUĞAY'a ayrıca arkadaşım Nusret ŞAHAN'a çok teşekkür ederim.

Özel olarak, hayatım boyunca hiçbir konuda benden desteğini esirgemeyen, verdiğim kararlarda beni destekleyen değerli aileme de sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ.....	iii
AKADEMİK BEYAN	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xx
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK TARAMASI.....	3
2.1. Polistiren Parçacıklar.....	4
2.2. PNIPAM (Poli(N-izopropilakrilamid))	5
2.3. LCST (Alt Kritik Çözelti Sıcaklığı)	6
2.4. Moleküler Arası Etkileşimler	8
2.5. Kristal Yapı	11
2.6. 2 Boyutlu Fotonik Kristal Sensörleri.....	14
2.7. 2 Boyutlu Fotonik Kristal Kırınımı	15
2.8. Debye Halka Ölçümü	19
2.9. Gibbs Serbest Enerjisi	21
2.9.1. Karıştırma serbest enerjisi	22
2.9.2. Elastik serbest enerji.....	22
2.9.3. İyonik serbest enerji.....	23
3. MATERYAL VE METOD	24
3.1. Polistiren Parçacık Sentezi	24
3.2. Parçacık Büyüklüğü Analizi.....	25
3.3. Fotonik Koloit Kristal Dizisi Oluşturma	26
3.4. Kristal Üzerinde Hidrojel Polimerleştirme.....	27
3.5. Debye Halkası Deney Sistemi	30
3.5.1. Sıcaklık ayarı	31
3.5.2. Veri analizi.....	31
3.6. Mikroskop ile Görüntüleme	32
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	33

4.1. Polistiren Sentezi	33
4.2. Koloit Parçacık Büyüklüğü Analizi.....	33
4.3. Görüntü Analizi	34
5. SONUÇLAR	45
6. KAYNAKLAR	46
ÖZGEÇMİŞ	



AKADEMİK BEYAN

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “İki Boyutlu Fotonik Koloit Kristal Yapıların Oluşturulması ve İncelenmesi” adlı bu çalışmanın, akademik kurallar ve etik değerlere uygun olarak yazıldığını belirtir, bu tez çalışmasında bana ait olmayan tüm bilgilerin kaynağını gösterdiğimi beyan ederim.

18/02/2021

Sinan HAZAR

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

a_1	: Birim vektörü
a_2	: Birim vektörü
A	: Alan
C_1	: Çekici ve itici etkileşim sabiti
C_2	: Çekici ve itici etkileşim sabiti
d	: En yakın komşu parçacıklar arası mesafe
D	: Dielektrik sabiti – Debye Halka çapı – Difüzyon sabiti
E	: Elektrostatik enerji
ϵ	: Potansiyel kuyunun derinliğini
η	: Çözelti viskozite katsayısı
h	: Hibrit sistem ile ekran arasındaki mesafe
k	: Coulomb sabiti
k_B	: Boltzmann sabiti
λ	: Işığın dalga boyu
n	: Kırınım sayısı – solüsyonun viskozitesi
n_1	: Tam sayı
n_2	: Tam sayı
R_h	: Molekül hidrodinamik çapı
r	: Mesafe
σ	: İki parçacık arası potansiyelin sıfıra eşit olduğu uzaklık
T	: Kelvin sıcaklık derecesi
θ	: Gelen ışığın normal ile yaptığı açı
Π	: Ozmotik basınç
ΔH	: Entalpi

$\Delta G_{\text{Elastik}}$	: Toplam elastik serbest enerji
$\Delta G_{\text{İyon}}$	: Toplam iyonik serbest enerji
$\Delta G_{\text{Karışım}}$	: Toplam karıştırma serbest enerji
ΔG_{Total}	: Toplam Gibbs serbest enerji
ΔS	: Entropi
q_1	: Noktasal yük
q_2	: Noktasal yük
$V_{\text{LJ}}(r)$	: İki atom arasındaki Van der Waals potansiyel enerjisi
w	: Gauss eğrisinin genişliği
x_c	: Gauss eğrisinin en yüksek olduğu ordinatın apsis değeri
y_0	: Ofset

Kısaltmalar

1B	: Bir boyutlu
2B	: İki boyutlu
3B	: Üç boyutlu
AAc	: Akrilik asit
AAm	: Akrililamid
BPO	: Benzoil peroksit
DMSO	: Dimetil sülfoksit
IDL	: Etkileşimli Data Dili(Interactive Data Language)
Irgacure 2959	: 2-Hydroxy-4'-(2-hydroxyethoxy)-2-methylpropiophenone
LCST	: Alt Kritik Çözelti Sıcaklığı(Lower Critical Solution Temperature)
MBA	: N,N'-Metilenbisakrilamid
NaOH	: Sodyum hidroksit
NIPAM	: N-izopropilakrilamid

NTF	: İğne Ucu Akışı(Needle Tip Flow)
PBG	: Fotonik Bant Aralığı(Photonic Band Gap)
PhC	: Fotonik Kristal(Photonic Crystal)
PNIPAM	: Poli(N-izopropilakrilamid)
PS	: Polistiren
PVP	: Polivinil Prolidon
UV	: Ultraviolet(Ultraviyole)
VPT	: Hacim Faz Geçışı(Volume Phase Transition)



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. a) Aynı monomerlerden oluşan polimer; b) Farklı monomerlerden oluşan polimer	3
Şekil 2.2. Jelin büzülmüş ve şişmiş halinin şematik gösterimi.....	4
Şekil 2.3. Stiren molekülünün kimyasal yapısı.....	5
Şekil 2.4. NIPAM molekülünün kimyasal yapısı.	6
Şekil 2.5. Hidrofilik ve hidrofobik yapı.....	6
Şekil 2.6. Sıcaklığa bağlı hidrojelın şişme-büzülme değeri grafiğı.	7
Şekil 2.7. Mesafeye bağı Van der Waals potansiyel grafiğı.	9
Şekil 2.8. Farklı açılarda sıralı yapılar a) kristal yapı; b) polikristal yapı; c) amorf yapı.	12
Şekil 2.9. 2 boyutlu altıgen periyodik kafesi üzerindeki her bir atomun konum vektörü	13
Şekil 2.10. 1B, 2B ve 3B'daki fotonik kristallere basit bir örnek, farklı renkler farklı dielektrik malzemeyi göstermektedir.....	14
Şekil 2.11. Hidrojel hacim değışikliğı ve kırınım dalga boyu değışimi.	15
Şekil 2.12. PS parçacıklar ve hava arasındaki kırılma indisi grafiğı.	16
Şekil 2.13. 2B PhC dizisinin dik gelen ışığı farklı dalga boylarına kırması.....	16
Şekil 2.14. d aralıklı bir parçacık dizisi üzerinde gelen bir düzlem dalgasının yapıcı girişiminin şematik gösterimi.....	17
Şekil 2.15. 2B PhC altıgen dizisi için Bragg koşulu.....	18
Şekil 2.16. 2B PhC'in ışığı ileri ve geri yönde kırınımı.	19
Şekil 2.17. 2B PhC dizisi ile Debye halkası oluşumu.....	20
Şekil 3.1. Polistiren polimerini göstermektedir	24
Şekil 3.2. Malvern Instruments Zetasizer NanoSZ Dinamik Işık Saçılımı aleti.....	25
Şekil 3.3. Düşük yüzey gerilimine sahip isopropil ve polistiren parçacık solüsyon hazırlama aşamaları.....	26
Şekil 3.4. 2B PhC dizisi hazırlama aşamaları	27

Şekil 3.5. Fotonik kristal dizisi üzerinde hidrojel polimerleştirme aşaması ve oluşan hibrit algılama sistemi	29
Şekil 3.6. Debye halka deney sistemi	30
Şekil 3.7. Isıtıcı tabla	31
Şekil 3.8. Leica DMI8 ışık mikroskobu.....	32
Şekil 4.1. 2 farklı numune üzerinde polistiren parçacıklar ile oluşturulan kristal yapı ..	33
Şekil 4.2. Polistiren parçacıklarının DLS analiz sonucu.....	33
Şekil 4.3. Ayrı gruplarda bulunan jellerin 24°C'deki Debye halkası görüntüleri	34
Şekil 4.4. 1 nolu jel için 24°C'de Bragg saçılım verisi ve Gauss Fiti	36
Şekil 4.5. Gauss fonksiyonu fit eğrisi	37
Şekil 4.6. NIPAM miktarına bağlı 1.Grup jellerin 24°C ve 32°C'deki parçacıklar arası mesafe değişim grafiği	38
Şekil 4.7. NIPAM miktarına bağlı AAc ve AAm içeren 2.Grup jellerin 24°C ve 32°C'deki parçacıklar arası mesafe değişim grafiği	39
Şekil 4.8. ImageJ ile 11 nolu jel'in Debye halka mesafesi ölçümü	40
Şekil 4.9. MBA miktarına bağlı 3.Grup jellerin 24°C ve 32°C'deki parçacıklar arası mesafe değişim grafiği	41
Şekil 4.10. AAc miktarına bağlı 4.Grup jellerin 24°C ve 32°C'deki parçacıklar arası mesafe değişim grafiği	42
Şekil 4.11. AAm miktarına bağlı 5.Grup jellerin 24°C ve 32°C'deki parçacıklar arası mesafe değişim grafiği	43
Şekil 4.12. NIPAM miktarına bağlı AAc ve AAm içeren 2.Grup ve içermeyen 1.Grup jellerin 24°C ve 32°C'deki parçacıklar arası mesafe değişim grafiği	44

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan solüsyonlar.....	27
Çizelge 3.2. Veri alınma sıcaklıkları.....	31
Çizelge 4.1. Sentezlenen 22 adet hidrojel ile oluşturulan hibrit sistemlerin 24°C ve 32°C'deki parçacıklar arası mesafeleri	44



1. GİRİŞ

Teknolojik olarak, çeşitli uygulama alanlarına sahip akıllı malzemelerin dış uyarıcılara göre özellikleri değişiklik göstermektedir. Dış ortamın sıcaklığına, nem oranına, su ortamında pH değerine ve protein yoğunluğuna bağlı olarak büyüklüğü değişen hidrojel sistemler, yaklaşık kırk senedir incelenmekte ve uygulama alanları çeşitlenmektedir (Zhang vd. 2012; Smith vd. 2014; Cai 2015; Jain 2015). Akıllı bir sistemde meydana gelen fiziksel değişimin ışık ile algılanması, bu sisteme fotonik özellik taşıyan bir sistem birleştirilmesi ile mümkün olabilir.

Işığın yansımısını ve geçirgenliğini kontrol eden ve düzenli yapılardan oluşan malzemelere fotonik kristaller denir. Fotonik kristallerin çoğu, belli bir ışık frekans aralığının yayılmasını engelleyen, bir bant boşluğuna sahip periyodik dielektrik yapılardan oluşmuştur. Fotonik kristaller, birbirinden farklı dielektrik sabitleri veya kırılma indisleri olan periyodik malzeme desenleriyle nitelenip incelenebilir. İki ve üç boyutlu fotonik kristaller, ilk olarak Yablonovitch ve John (1987) tarafından tanımlanmıştır. Fotonik kristallerin periyodikliği, malzemeden geçen fotonların dalga boyu ile ilişkilidir. Dielektrik malzemenin periyodikliği, içinde foton yayılımının yasak olduğu fotonik bant boşluklarından oluşur. Bu yasak bölgelerde foton yayılımı olmadığı için, ışık yansımaları meydana gelir. Böylelikle, fotonların dağılımı kontrol edilir. Fotonik kristal ile fotonların kontrolü; elektron enerji bandını temel alan yarı iletken cihazlar tarafından elektron dağılımının kontrolüne, yani izin verilen enerji bantlarını ayıran yasaklı enerjilerin kontrolüne benzer. Yapının geometrisine bağlı olarak, fotonik kristaller bir boyutlu (1B), iki boyutlu (2B) ve üç boyutlu (3B) yapılar olmak üzere üç kategoriye ayrılabilir.

Bu çalışmadaki iki boyutlu fotonik kristaller, mikrometre çaplı koloit parçacıkların cam lamel ara yüzeyinde, oluşturulan, periyodik dizilimleri ile oluşturulmuştur. Koloit parçacıklar kendine ait alt araştırma ve uygulama alanlarında detaylı bir şekilde çalışılmaktadır. Doğada bulunan opal taşları gibi oluşturulan fotonik kristaller; beyaz ışık altında, bakış açısına bağlı olarak renk değişimi göstermiştir. Daha sonra akıllı malzeme olarak sıcaklığa bağlı şişebilen ve büzülebilen PNIPAM (Poli-N-izopropilakrilamid) hidrojel yapısı ile bu iki boyutlu koloit kristal yapısı birleştirilerek, hibrit bir sistem meydana getirilmiştir. İki boyutlu altıgen dizili koloit fotonik kristaller, parçacıklar arası mesafeyi bildirmek için; Bragg kırılımını ileri yönde ve belirgin bir şekilde, bir Debye halkası olarak iletir. PNIPAM hidrojelleri; farklı NIPAM, akrilik asit, akrilikamid ve çarpaz bağlayıcı miktarları kullanılarak polimerleştirilmiş ve bu çalışmada incelenmiştir.

Hibrit sistem içerisinde bulunan hidrojeller, sıcaklığa bağlı olarak hacim faz geçişi meydana getirir. Bu hacim faz geçişleri, oluşturdukları hibrit sistemin durumu hakkında bilgi verecektir. Hidrojinin sıcaklığı arttıkça, hacim faz geçişi gerçekleşecek ve hidrojel büzülecektir. Hibrit sistem içerisinde gömülü parçacıklar arası mesafe de kısıllacaktır. Hibrit sistem üzerine dik olarak gönderilen tek renk bir ışık, polistiren koloit kristal dizilerinde Bragg kırılımını oluşturacaktır. Kırınım sonrası ışık, bir perde üzerinde Debye halkası oluşturacaktır. Böylelikle hidrojel içerisinde gerçekleşen hacim faz geçişleri, oluşan Debye halka çapının küçülüp büyümesi ile kolay bir şekilde gözlemlenecek ve detaylı bir şekilde incelenebilecektir. Sonraki inceleme aşamaları, bu hibrit sistemin ışık

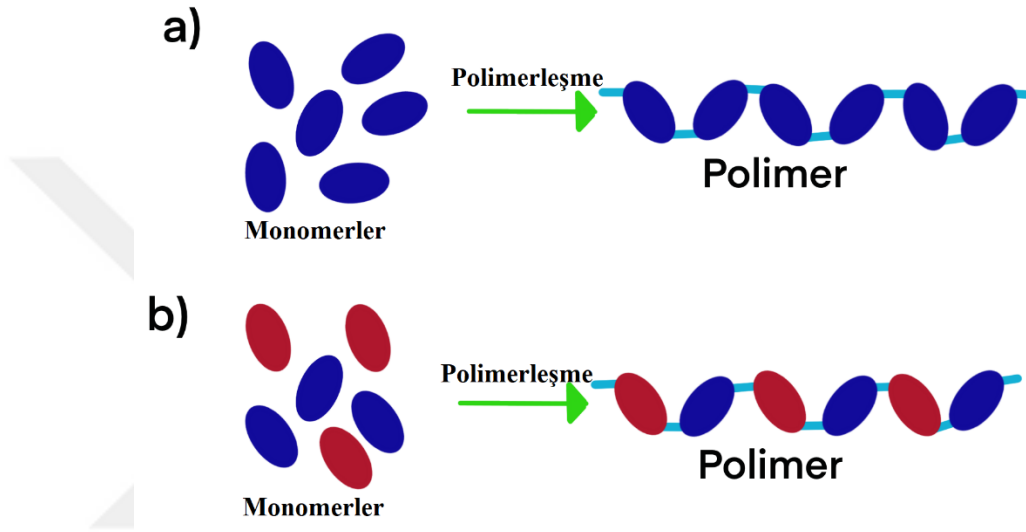
mikroskobu altında gerçekleştirilmiştir. İki deneysel düzenekte de incelenen hibrit sistem daha sonra birbiriyle karşılaştırılmıştır.

Tezde yapılan çalışmalar şu şekilde düzenlenmiştir: ikinci bölümde yer alan kaynak taramasında koloit sistemler, temel etkileşimler, fotonik ve hidrojel sistemler açıklanmış; deneysel çalışmaların açıklandığı üçüncü bölümde de koloit parçacık sentezi ve ısıya duyarlı fotonik koloit sisteminin oluşturulma aşamaları, deneysel saçılım yöntemi, veri analizine yer verilmiştir. Dördüncü bölümde ise deneylerden ortaya çıkan bulgular detaylıca tartışılmış ve son bölümde de sonuçlar paylaşılmıştır.



2. KAYNAK TARAMASI

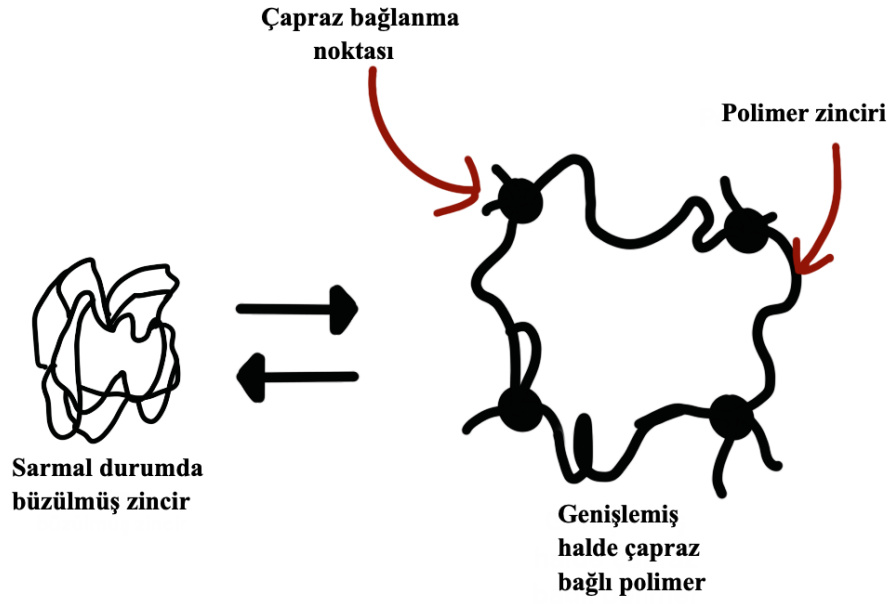
Monomer olarak bilinen birçok küçük molekülün kimyasal bağlar aracılığı ile oluşturduğu, uzun zincirli yüksek molekül ağırlığına sahip bileşiklere polimer denir. Bir polimer zincirinde binlerce ya da milyonlarca monomer bulunabilir. Polimer zincirleri doğrusal olabildiği gibi ana zincirden yan dallarla ayrılarak, dallanmış halde de bulunabilir. Yan dalların başka ana zincirlere bağlanmasıyla oluşan çapraz bağlı bazı özel polimer sistemlerinin, su moleküllerini içinde hapsedip şişmesiyle hidrojeller elde edilir (Salamone 1998).



Şekil 2.1. a) Aynı monomerlerden oluşan polimer; **b)** Farklı monomerlerden oluşan polimer

Birçok farklı tanımı olmakla beraber; genel olarak jeller, katı ile sıvı arası özellik gösteren madde biçimidir. Jeller sıvı ortamda bulunan çapraz bağlanmış polimer zincirlerinden veya dolanık halde bulunan iç içe geçmiş uzun polimer zincirlerden oluşan bir ağ yapısıdır.

Jellerin özellikleri, kendini oluşturan ağın yapısı ve içinde bulunduğu sıvının etkileşimine bağlıdır. Sıvı, polimer ağının büzölmüş bir kütleye çökmesini önlerken ağ yapısı, sıvıyı Şekil 2.2.'de gösterildiği gibi bir arada tutar. Jeller, kıvam bakımından akışkan sıvılara benzer akışkanlıktan oldukça sert katıların esneklik seviyelerine kadar geniş bir yelpazedeki malzemelerin özelliklerini sergileyebilir. Jeller genel olarak yumuşak ve esnektir. Jeller aynı anda hem sıvı gibi akışkan hem de katı gibi esnek özellikleri göstermelerinden dolayı, viskoelastik malzeme olarak adlandırılır (Tanaka 1981).



Şekil 2.2. Jelin büzülmüş ve şişmiş halinin şematik gösterimi

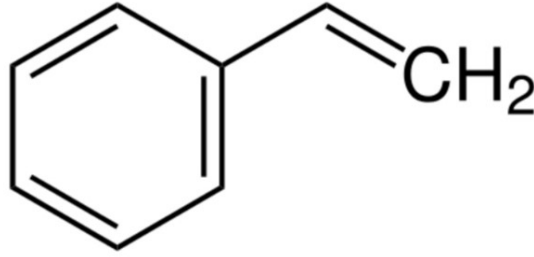
Jelleşmenin, polimer moleküllerinin bir ağ yapısı oluşturacak şekilde birbirlerine bağlanması işleminin bir ürünü olduğunu, ilk defa W.H.Carothers (1929) tarafından literatüre kazandırılmıştır.

Düşük sıcaklıklarda, jel içerisinde bulunan hidrofobik polimer zincirlerinin yakınındaki su molekülleri, hidrojen bağları ile bağlanır. Bu hidrojen bağlarının etkileşimi, karışımın serbest enerjisini büyük miktarda azalttığı için, polimer zincirleri düşük sıcaklıklarda suda büzülür veya şişer. Daha yüksek sıcaklıklarda ise hidrojen bağları zayıflar ve hidrofobik etkileşimler artar. Sonuç olarak; bir polimer jel kritik sıcaklığa ulaştığında, şişmiş durumdan büzülmüş duruma geçiş gerçekleşir (Hirokawa ve Tanaka 1984).

2.1. Polistiren Parçacıklar

Şekil 2.3.'te kimyasal formülü verilen stiren, on dokuzuncu yüzyılın ortalarından itibaren karakteristik olarak keskin, tatlı kokulu, berrak organik bir sıvı olarak bilinmektedir. Aynı zamanda, belirli koşullar altında kendisini neredeyse kokusuz, berrak reçineli bir katıya dönüştürme kabiliyetine sahiptir. Stiren, ısı olarak veya serbest başlatıcılarla polistirene (PS) polimerize olur (Scheirs 2003).

Homojen parçacık boyut dağılımına sahip mikrometre boyutlu PS parçacıkları; tıbbi teşhis için ayırma ortamı, iyon değiştiriciler, destek malzemeleri, tonerler, kaplamalar, kalibrasyon standartları ve fonksiyonel parçacıklar gibi çok geniş uygulamalarda kullanılmaktadır (Song ve Winnik 2005). Bu tezde, mikrometre çapında PS parçacıkları iki boyutlu (2B) fotonik kristal oluşturulmasında kullanılmıştır.

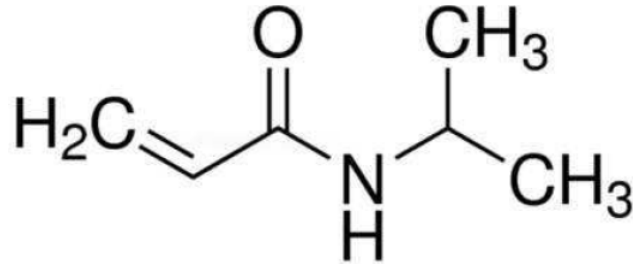


Şekil 2.3. Stiren molekülünün kimyasal yapısı

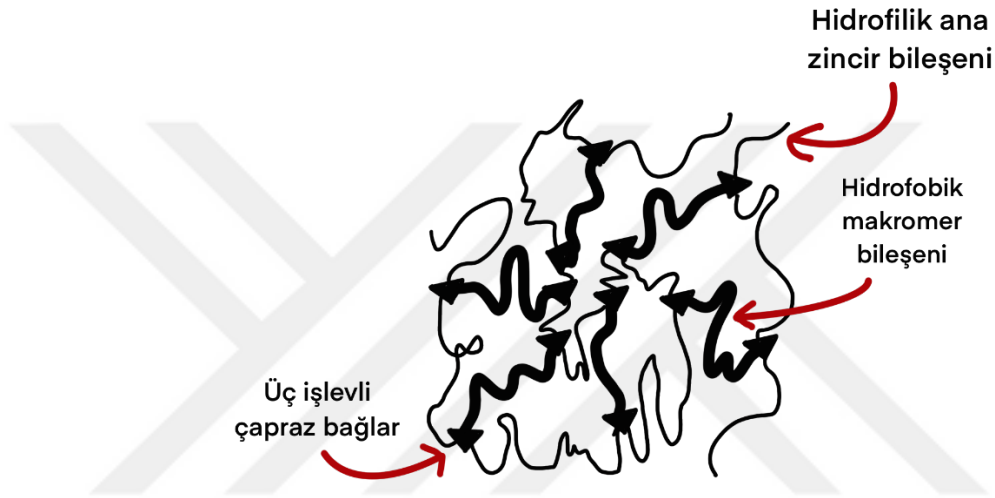
Koloit parçacıklar, mezoskopik olarak adlandırılan birkaç nanometre ile birkaç mikron arasında ölçeklenmiş parçacıklara verilen genel bir addır. Küre, çubuk, elipsoit ve disk gibi farklı şekillere sahip olabilirler. Koloitlerin ilgi çeken özelliklerinden birisi kendiliğinden bir araya gelerek (self-assembly) karmaşık yapıli sistemler oluşturabilmesidir. Uygun koşullarda yüksek yoğunluklu süspansiyon içinde mikrometre çapında kürelerden hem PS hem de PNIPAM koloit parçacıkları kendiliğinden bir araya gelerek koloit kristaller oluşturmuşlardır (Witten 1999; Alsayed 2006).

2.2. PNIPAM (Poli(N-izopropilakrilamid))

Izopropilakrilamid (NIPAM) monomerinden oluşan (Şekil 2.4.) Poli(N-izopropilakrilamid) (PNIPAM) polimerleri üzerinde, özellikle 1985'ten itibaren çalışılmaya başlanmış ve uygulama ve araştırma sayısı günümüze kadar katlanarak artmıştır (Schild 1992; Jain 2015). PNIPAM polimerinin üzerinde çalışılmasının başlıca nedenlerinden biri, su ortamında sıcaklığa duyarlı olarak hacim değiştirebilmesidir. PNIPAM polimeri, oda sıcaklığında şişmiş durumda bulunurken, sıcaklık 32°C civarına kadar arttığında faz ayrımı oluşarak büzülürler. Genel olarak, PNIPAM polimerlerinde sıcaklığa bağlı şişme ve büzülme davranışları tersinirdir. PNIPAM'ın alt kritik çözelti sıcaklığında (LCST), Şekil 2.5.'te görüldüğü üzere, hidrofilik yapıdan hidrofobik yapıya makromoleküller düzeyde geçişi, çok ani ve keskin bir şekilde meydana gelir.



Şekil 2.4. NIPAM molekülünün kimyasal yapısı



Şekil 2.5. Hidrofilik ve hidrofobik yapı

Sıcaklık duyarlı jel sistemlerinde, en yaygın olarak kullanılan PNIPAM jeli, ilk kez Pelton ve Chibante (1986) tarafından literatüre kazandırılmıştır. PNIPAM jelleri genel olarak sulu ortam dispersiyon polimerizasyonu ile 70°C’de hazırlanır. PNIPAM hidrojelinin LCST değeri üzerine yapılan çalışmalar, bu değerin 32°C civarında olduğunu göstermiştir (Pelton ve Chibante 1986; Wu vd. 1992,1994; Jain 2015). Ayrıca, bu tez çalışmasında kullanılmış olan, mor ötesi (UV) ışık altında aktifleşen bir molekül aracılığıyla da PNIPAM polimerizasyonunu gerçekleştirmek mümkündür (Zhang vd. 2011; Rizvi vd. 2020; Cai vd. 2015).

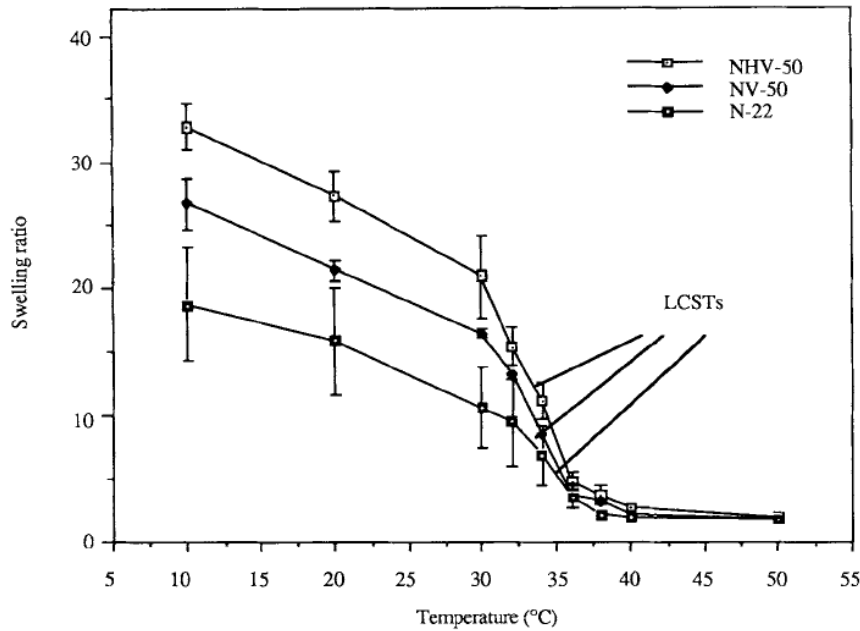
2.3. LCST (Alt Kritik Çözelti Sıcaklığı)

Alt kritik çözelti sıcaklığı, karışım içinde berrak fazın oluşabildiği en düşük sıcaklığı gösteren kritik sıcaklık değeridir. Bu sıcaklığın üzerindeki değerlerde karışımı oluşturan sistemler, birbirinden ayrılarak çökelti fazına dönüşür. Protein-su sistemlerinde hidrofobik bağların oluşumu ilgi çekicidir. Bu bağlar; polar olmayan grupların, suyla

uyumsuzlukları nedeniyle birbirlerine yakınlaşmalarından kaynaklanmaktadır. Bu tür bağların oluşma eğilimi, polar olmayan çözücüler bir araya geldiğinde de aynı su içerisindeki buz benzeri yapının kararsızlaşmasıyla artar. Bu nedenle; faz ayrışmasının, polimer moleküllerinin, moleküller arası hidrojen bağı ve polar olmayan bağlar tarafından oluşturulan daha büyük kümeler halinde birleştirilmesiyle gerçekleşmektedir. Faz ayrımının endotermik ısısı, su ile olan hidrojen bağlarının kopmasından kaynaklanmaktadır. Bu, polimer çökeltiliğinde pek çok yeni su-su bağının oluşmadığı anlamına gelir.

Alternatif olarak; LCST'yi, polimerin seyreltik çözelti içinde daha yoğun çözeltiye göre daha düzenli olmasına ve bu düzenin su ile polimer arasında oluşan nispeten güçlü hidrojen bağlarından kaynaklanması olarak açıklayabiliriz. Sonuç olarak sıcaklık yükseldikçe, bu hidrojen bağları zayıflar ve çözelti kararsız hale gelir. Bu olay hacimsel faz geçişi (Volume Phase Transition, VPT) olarak adlandırılmaktadır (M. Heskins ve J. E. Guillet 1968). Bu değişim sadece sıcaklık ile değil; pH değişimi, elektrik alan ve zıt yüklü bir polimerin eklenmesi gibi faktörlerle de gerçekleşebilir.

Wu ve arkadaşları (1992), LCST belirlemede şişme-büzülme yöntemini kullanmıştır. Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak verilen hidrojin şişme-büzülme grafiği Şekil 2.6.' da verilmiştir.



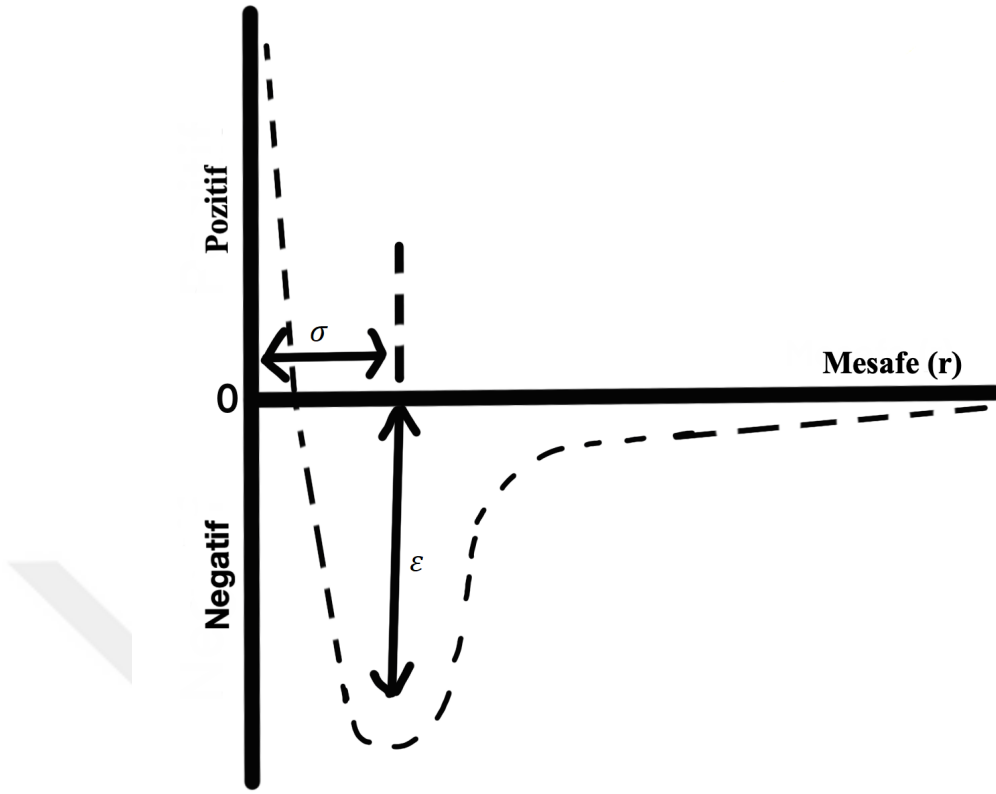
Şekil 2.6. Sıcaklığa bağlı hidrojin şişme-büzülme değeri grafiği (Wu vd. 1992)

2.4. Moleküler Arası Etkileşimler

Polimerlerin moleküler yapıları ve özel fonksiyonlarını belirlemede önemli rol oynayan dört tane moleküler etkileşim bulunmaktadır: Van der Waals etkileşimleri, hidrofobik etkileşimler, hidrojen bağı etkileşimleri ve elektrostatik etkileşimlerdir. Bu etkileşimler hem polimer ve içinde bulunduğu çözelti arasında hem de koloit parçacıkların birbirleri ve polimer zincirleri arasında etkilidir. Polimer zincirlerinin çapraz bağlanmasıyla elde edilen hidrojeller, moleküler etkileşimlerin incelenmesi adına uygun sistemlerdir. Ayrıca, sıcaklık, pH ve çözücü bileşimi gibi değişkenlerin bir fonksiyonu olarak bir jelin hacmini ölçerek, polimer zincirlerinin bulunduğu yerel ortam özellikleri araştırılabilir (Shibamaya ve Tanaka 1993).

Van der Waals Etkileşimleri

Atomik ve moleküler düzeyde gaz ve sıvı arasındaki faz farkını belirleyen faktörlerin başında atomlar arasındaki mesafeler yer alır. Sıvıdaki moleküller arasındaki mesafe, kabaca moleküler çapa eşittir; dolayısı ile gazda moleküler, ortalama olarak çaplarının on katı olan bir mesafe ile ayrılır. Gazdaki bu büyük boşluk, sıvının içindekiyle karşılaştırıldığında; gazın karakteristik özellikleri ve bu özelliklerin sıvınıninkilerle zıtlığı ile sonuçlanır. Bu, sadece moleküller arası kuvvetlerin, Van der Waals kuvvetlerinin kısa menzilli doğası nedeniyle ortaya çıkar. Bu kuvvetlerin etkisi, moleküller arasındaki mesafenin artmasıyla çok keskin bir şekilde azalır ve moleküler çapın dört ila beş katı mesafelerde neredeyse ihmal edilebilir bir değere Şekil 2.7. ve Eşitlik 2.1.'de gösterildiği üzere düşmektedir (Castellan 1983).



Şekil 2.7. Mesafeye oranla Van der Walls potansiyel grafiği

$$V_{LJ}(r) = -\frac{C_1}{r^6} + \frac{C_2}{r^{12}} \quad (2.1)$$

Eşitlik (2.1)'de gösterildiği üzere V_{LJ} iki atom arasındaki Van der Waals potansiyel enerjisini, C_1 ve C_2 çekici ve itici etkileşim sabitini ve r iki atom arasındaki mesafeyi göstermektedir. Şekil 2.7.'de parçacıklar arasındaki potansiyel gösteriminde, ε potansiyel kuyunun derinliğini, σ iki parçacık arası potansiyelin en az olduğu uzaklığı, yani en kararlı durumun mesafesini temsil etmektedir (Gupta vd. 2015).

Literatürde Van der Waals etkileşimi üzerine yaptıkları çalışmayla Tanaka vd. (1980) kısmen hidrolize edilmiş bir akrilamid jelinin bir faz geçişine maruz kaldığını ve burada polimer-polimer etkileşimi Van der Waals kuvvetlerinden kaynaklandığını göstermiştir. Yapılan çalışmada aseton ile elde edilen jel daha yüksek sıcaklıklarda şişmiş ve daha düşük sıcaklıklarda büzülmüştür.

Hidrofobik Etkileşimler

Hidrofobik polimer zincirlerinin çevresindeki su molekülleri birbirleri ile yüksek oranda hidrojen bağı ile bağlıdır ve buzdaki su moleküllerinin yapısı gibi düzenli yapılar oluşturur. Bu düzenli yapıların oluşumu, karışımın hem entalpisini hem de entropisini düşürdüğünden, bu oluşum ekzotermik bir süreçtir ve bu süreç hidrofobik etkileşimi göstermektedir (Tanford 1980).

Literatürde hidrofobik etkileşim üzerine yaptıkları çalışmayla Hirokawa ve Tanaka (1984) saf su içerisinde bulunan PNIPAM jelinin faz geçişini bulmak için, araştırma yapmış ve yaklaşık 33.2°C civarında jelin çöktüğünü gözlemlemişlerdir. Otake vd. (1990) PNIPAM jellerinin daha düşük sıcaklıklarda şiştiğini ve daha yüksek sıcaklıklarda çöktüğünü gözlemlemişlerdir. Van der Waals etkileşiminin neden olduğu geçişin zıttı olan bu sıcaklık ilişkisi, polimer ağı ile suyun hidrofobik etkileşiminden kaynaklanmaktadır.

Hidrojen Bağı Etkileşimleri

Bir hidrojen atomu, yüksek elektronegatifliğe sahip birbirine yakın ancak temas etmeyen iki atom arasına yerleştirildiğinde, bir hidrojen bağı oluşabilir (Joesten ve Schaad 1974.). Literatürde hidrofobik etkileşim üzerine yaptıkları çalışmayla İlmain vd. (1981) hidrojen bağı etkileşimi yoluyla hacim faz geçişini, birbiriyle iç içe geçmiş iki bağımsız ağdan oluşan ve bu ağlardan biri Poli(Akrilik asit) diğeri Poli(Akrilamid) olan, iç içe geçen bir polimer ağı ile göstermişlerdir. Jelin suda düşük sıcaklıklarda küçüldüğünü ve sıcaklık arttıkça jel hacmin arttığını ve yaklaşık 30°C'de keskin fakat sürekli bir hacim değişikliği gösterdiğini ortaya çıkardılar.

Elektrostatik Etkileşim

Elektrostatik etkileşim, uzun menzilli bir düzen etkileşimidir ve ortamın dielektrik sabiti ile ters orantılıdır.

$$E = k \frac{q_1 q_2}{Dr} \quad (2.2)$$

Eşitlik 2.2'de E elektrostatik enerjisini, k coulomb sabitini, q_1 ve q_2 noktasal yükünü, r bu iki noktasal yük arasındaki mesafeyi ve D bu iki noktasal yükün bulunduğu ortamın dielektrik sabitini temsil eder.

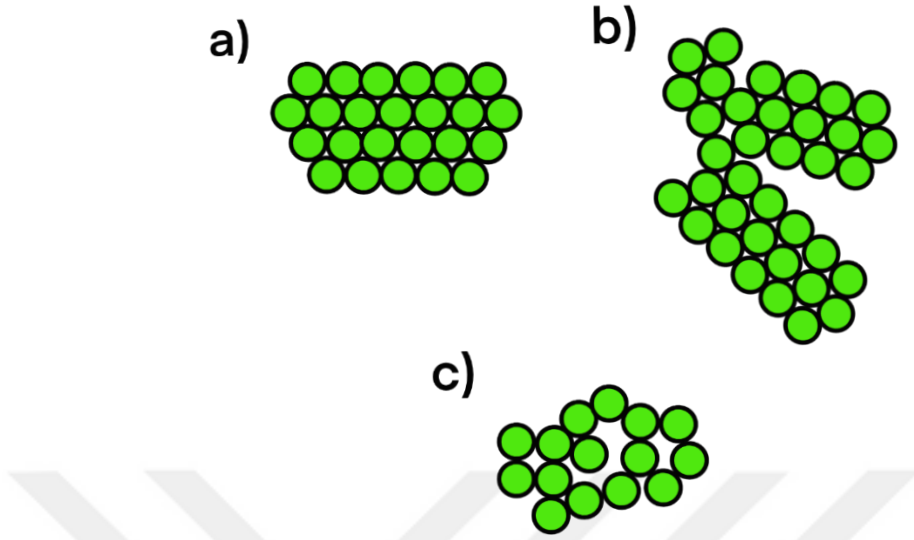
Elektrostatik etkileşim, polimerlerde kolayca bulunan hidrofobik bir ortamda daha önemli hale gelir. Sentetik polimerler söz konusu olduğunda, polimer zincirlerine, güçlü bir itici etkileşime yol açan kopolimerizasyon veya kısmi iyonizasyon yoluyla,

pozitif veya negatif yükler dahil edilebilir. Yüklerin polimer zinciri üzerinde kovalent bağlarla bağlanması nedeniyle, yüklerin serbest hareketine izin verilmediğinden; karşı iyonların elektronötraliteyi korumak için polimer zincirlerinin yakınında konumlanması gerekir. Sonuç olarak, jelin içi ve dışı arasında bir potansiyel yaratılır ve bu da ozmotik basınçta bir artışa neden olur. Bu polimerler, pozitif veya negatif yüklü olabilir ve kısa aralıklarda birbirlerini iter, ancak uzun menzillerde çekerler (Edwards vd. 1980; Kholodenko 1991; Khokhlov ve Khachaturian 1982; Higgs ve Joanny 1991).

2.5. Kristal Yapı

Kristal yapı, atomlar arası etkileşimlerde toplam enerjinin en az olduğu iyi tanımlanmış denge konumlarına sahiptir. Bu nedenle, birçok özdeş atomdan oluşan bir katıda minimum enerji ancak her atom aynı aralıklarda olduğunda elde edilir. Bu durum, kristal olarak bilinen üç boyutlu bir periyodik düzenlemeye yol açar. Aynı şey, birden fazla türde elementten oluşan katılar için de geçerlidir. Bu durumda, birkaç atom içeren belirli yapı blokları, periyodik olarak tekrarlanan birimlerdir. Burada bahsedilen yapı blokları atomlar veya atom gruplarıdır. Bu şekilde oluşturulan kristal, yanlışlıkla yapıya dahil edilebilecek veya oluşabilecek herhangi bir kusur ve safsızlıktan ayrı olarak, aynı yapı bloklarının üç boyutlu periyodik bir dizisidir. Periyodiklik, katıların bir takım tipik özelliklerine yol açar. Periyodiklik ayrıca teorik anlayışı ve katıların biçimsel teorisini büyük ölçüde basitleştirir. Gerçek bir katı hiçbir zaman tam olarak üç boyutlu periyodikliğe sahip olmasa da bu katının bir model olarak mükemmel periyodik yapıya sahip olduğu varsayılır ve bozulma açısından kusurlarla ilgilenilir. Uzun menzilli düzenin bulunmadığı düzensiz amorf yapılar bile bir dereceye kadar kısa uzunluklarda düzenli halde bulunabilir. Seramikler, jeller, polimerler ve düşük sıcaklıklarda bir alttaş üzerinde oluşturulan ince film sistemleri amorf katılara örnek olarak gösterilebilir (Ibach ve Lüth 2009; Kittel 2004).

Rastgele yönlendirilmiş kristal bölgelerden oluşan herhangi bir katı nesneye polikristal denir. Polikristal malzemeler, genellikle bir madde hızla katılaştığında ortaya çıkar. Kristalleşme birçok bölgede başlar ve her bölgeden büyüyen yapısal olarak, düzenli bölgeler birbiriyle kesişir. Bir polikristaldeki farklı yönelime sahip küçük kristal yapılar arasındaki sınırların rastgele düzenlenmesi, üzerine gelen ışığı tam olarak yansıtmak veya kırmak yerine bir ışık demeti olarak saçılmasına neden olur Şekil 2.8.a'da tek kristal, 2.8.b'de polikristal ve 2.8.c'de amorf yapılar temsili gösterilmiştir.



Şekil 2.8. Farklı açılarda sıralı yapılar a) kristal yapı; b) polikristal yapı; c) amorf yapı

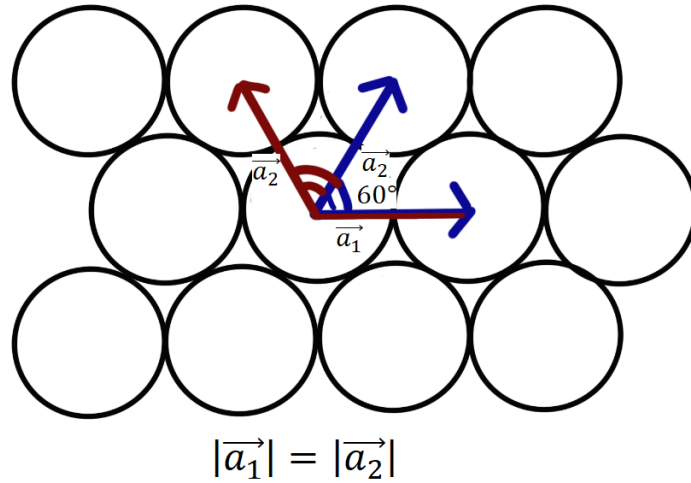
Kristal Örgü

Gerçek hayatta bulunan birçok kristal yapı, tamamen periyodik olmamakla beraber oldukça düzenlidir (Dikici 1993). Mükemmel bir kristal, özdeş atom gruplarının sonsuz sayıda tekrarı ile kurulmuştur. Bu atom gruplarının bir tanesine baz denilir. Bazın ilişitirildiği matematiksel noktaların kümesine ise örgü denilir.

Gerçek uzayın, 2 boyutlu altıgen (hexagonal) periyodik kafesi üzerindeki her bir atomunun konum vektörü $\vec{R}$, Şekil 2.9. ve Eşitlik 2.3'te gösterildiği gibi bulunabilir.

$$\vec{R} = n_1 \cdot \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 \quad (2.3)$$

Eşitlik 2.3'te n terimi tam sayıları ve a terimi de birim vektörleri temsil etmektedir.



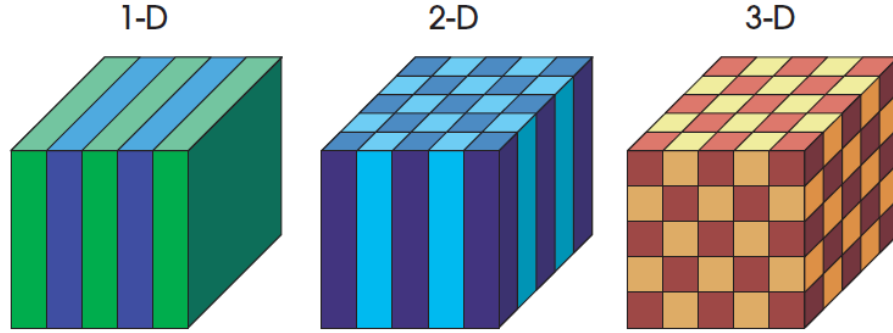
Şekil 2.9. 2 boyutlu altıgen periyodik kafesi üzerindeki her bir atomunun konum vektörü

Fotonik Kristaller

Fotonik, ışığın madde ile olan etkileşimini inceler. Dielektrik sabitinin periyodik bir şekilde değişimiyle meydana getirilen yapılar ise fotonik kristal (PhC) olarak adlandırılır. Dielektrik sabitinin periyodik değişimi; bir, iki veya üç boyutta söz konusu olabilir. Bu yapılar Şekil 2.10.'da gösterildiği gibi sırasıyla bir boyutta (1B), iki boyutta (2B) ve üç boyutta (3B) PhC olarak adlandırılır. Bu kesikli periyodik, değişiklik nedeniyle elektromanyetik dalga materyal içinde belli yön ve frekanslarda yayılamaz ve bu nedenle de fotonik kristallere optiksel yalıtkanlar da denir. Bu şekilde periyodik bir yapı üzerinde ilk çalışmayı Lord Rayleigh (1888) yayınlamıştır. Çalışma sonucu Lord Rayleigh, çalıştığı materyallerin ışığın gelme açısına bağlı olarak yayılmasını yasaklayan bir bant aralığına sahip olduğunu göstermiştir. İlk defa 1987'de Yablonovitch ve arkadaşlarının yaptığı çalışmayla iki ve üç boyutta fotonik bant aralıklı yapılar üretilmiştir (Yablonovitch 1987). Elde edilen materyallerde ışığın tuzaklanması gerçekleştirilebilmiştir. Işığın dielektrik materyal içerisinde yönlendirilmesinde ise yapının periyodik düzeninde meydana getirilen örgüdeki bazı kusurlar oldukça önemlidir. Örgü kusurları kullanılarak bant yapılarında değişiklik meydana getirilebilir. Bu nedenle bir fotonik kristal için en önemli özelliklerden birisi fotonik bant aralıklarıdır (Photonic band gap-PBG). PBG, bir fotonik kristal içinde ışığın yayılmasının engellendiği enerji veya frekans aralığını ifade eder.

Fotonik kristal terminolojisindeki bir diğer önemli terim ise öz frekanstır ve yapının rezonans frekanslarını anlatır. Fotonik kristal arayüzlerinde çok sayıda Fresnel yansıması meydana gelir. İleri ve geri dalgalar arasındaki yapıcı ve yıkıcı girişimler, radyasyonun iletimine veya yansımasına neden olur. Her bir öz durum seti radyasyon dalga vektörünün özel bir değerine karşılık gelir. Bant yapısının fiziksel anlamı

radasyunun ve radyasyonun içinde yayıldığı ortamın özelliklerini birbirine bağlamaktır (Sukhoivanov ve Guryev 2009).

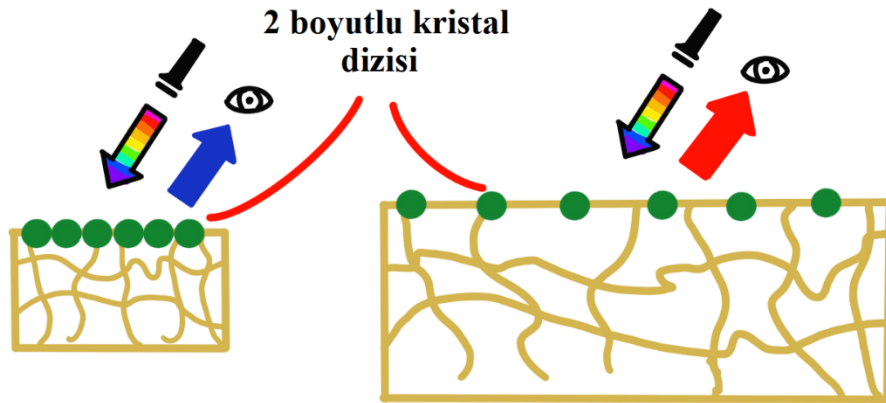


Şekil 2.10. 1B, 2B ve 3B'daki fotonik kristallere basit bir örnek, farklı renkler farklı dielektrik malzemeyi göstermektedir (Joannopoulos vd. 2008)

3B fotonik kristalleri oluşturan koloit parçacıkların dizilimindeki her bir düzlem, tek bir dalga boyuna denk gelen fotonu, kırınımına uğratar. Bunun aksine 2B koloit diziliimli fotonik kristaller, gelen fotonun tüm dalga boylarını eş zamanlı olarak verecek şekilde belirli açılarda dağıtmaktadır.

2.6. 2 Boyutlu Fotonik Kristal Sensörleri

2-boyutlu fotonik kristaller (2B PhC), koloit parçacıkların kendiliğinden bir araya gelmesiyle, yakın paketlenmiş altıgen dizili tek katmanlara dönüşür. Zhang vd. (2011) 2-boyutlu fotonik kristallerin, civa yüzeyinde parçacıkların kendiliğinden bir araya gelmesiyle ve Cai vd. (2015) hava-su arayüzünde kendiliğinden bir araya gelmesiyle üretilebileceğini göstermiştir. Literatürde birçok grup, fotonik kristal tabanlı algılama malzemeleri üzerine çalışmalar gerçekleştirmiştir. Fotonik kristallerin uyarıya duyarlı polimerik filmlere dahil edilmesi, polimer hacimsel faz geçiş olayının algılama sistemlerinde etkin bir şekilde kullanılmasını sağlar. Hacimsel faz geçiş olayını sergileyen yumuşak malzemelerin fiziksel ölçümleri zordur, ancak yoğun fotonik kristal kırınımı kolayca ölçülür veya görsel olarak gözlemlenir (Tikhonov vd. 2012; Smith vd. 2014) Şekil 2.11.'de gösterildiği gibi, dış uyarılara duyarlı malzemedeki hacim değişikliği, 2-boyutlu fotonik kristaller'de parçacıklar arası aralığın değişmesiyle kendisini gösterir.



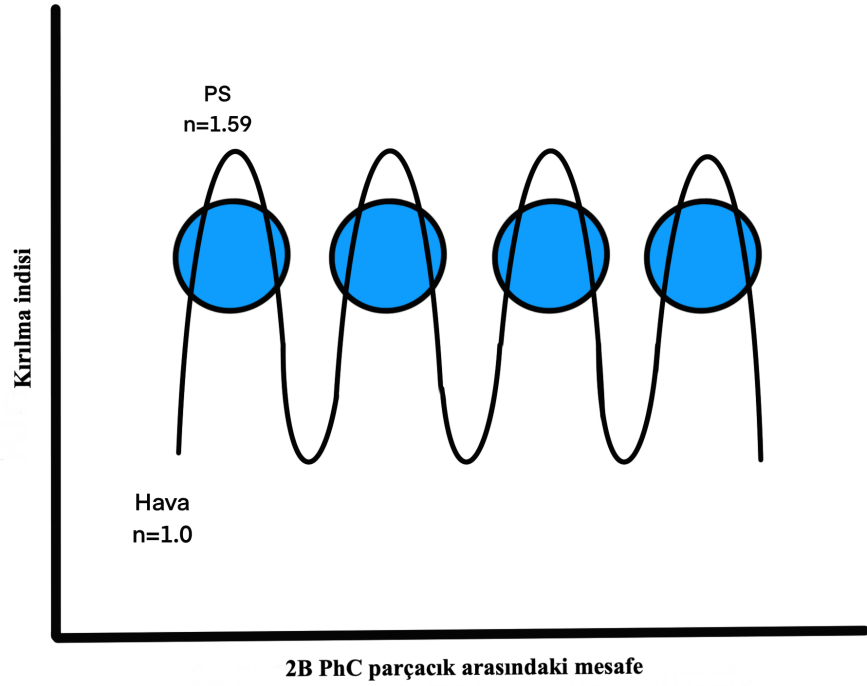
Şekil 2.11. Hidrojel hacim değişikliği ve kırınım dalga boyunun değişimi

2-boyutlu fotonik kristal sensörleri üzerine, Zhang vd. (2012) pH, Wang vd. (2019) antibiyotik, Murtaza vd. (2020) bakteri, Rizvi vd. (2020) kinürenin, Cai vd. (2017) lektin proteini, Han vd. (2020) tetrasiklin ile olmak üzere birçok farklı gruplar tarafından çok sayıda çalışma gerçekleştirilmiştir. Kırınım dalga boyları parçacık aralığına karşı oldukça hassastır, bu nedenle fotonik kristal kimyasal sensörler, bir analitin neden olduğu hacimdeki küçük değişiklikleri algılayabilir.

Fotonik kristal, 2-boyutlu fotonik kristal sensörlerinde optik tepki sağlarken, hacim tepkisi ise polimerik malzeme seçici analit tespitine olanak tanır. Bu hacime duyarlı malzemeler, sabit faz ve sıvı hareketli faz olarak işlev gören çapraz bağlanmış bir polimer ağından oluşur. Sulu mobil fazlar içeren hidrojeller, en yaygın şekilde duyarlı malzeme olarak kullanılır.

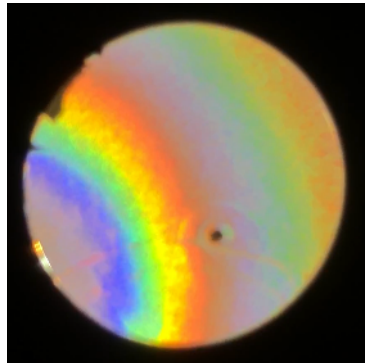
2.7. 2 Boyutlu Fotonik Kristal Kırınımı

2-boyutlu fotonik kristaller, ışığın yayılmasının kontrol edilebildiği periyodik malzemelerdir (Zhang vd. 2011). Burada, 2B PhC, 3. Bölümde sentezlenen PS parçacıkların mikroskop altındaki görüntüsünde gösterildiği gibi, polistiren (PS) partiküllerinin kapalı paketli altıgen dizili tek tabakalar halinde kendiliğinden bir araya gelmesiyle üretilmiştir. Altıgen PS parçacık dizisi, kırılma indisinde periyodik bir değişim yaratır (Şekil 2.12.), çünkü PS partikül kırılma indisi ($n = 1.59$), hava ($n = 1$) veya su ($n = 1.33$) gibi çevreleyen ortamından daha büyüktür.



Şekil 2.12. PS parçacıklar ve hava arasındaki kırılma indisi grafiği

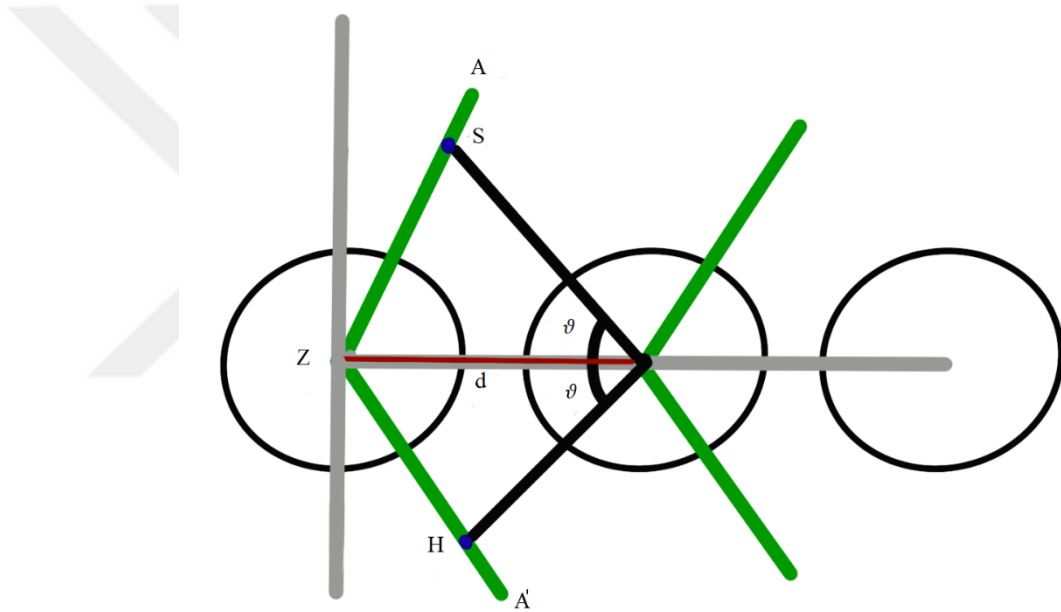
Kırınım verimliliği, parçacık kırılma indisi ile 2-boyutlu fotonik kristali çevreleyen kırılma indisi arasındaki farka bağlıdır (Tikhonov vd. 2012). Gelen ışığın dalga boyları, parçacık çapı ile aynı mertebede olduğunda, gelen ışığın Mie saçılması meydana gelir. Periyodik dizideki her bir parçacıkta meydana gelen Mie saçılması, saçılan dalgaların girişimine neden olur (Nathan vd. 1993). Periyodik parçacık dizisinden saçılan dalgaların yapıcı girişimi Bragg kırınımı ile sonuçlanır (Smith 2014). 3-boyutlu fotonik kristal kırınımı, Bragg açılarında kırınan dar bir dalga boyları bandı ile sonuçlanır ve tek bir renk ile gözlenir.



Şekil 2.13. 2B PhC dizisinin dik gelen ışığı farklı dalga boylarına kırması

Buna karşılık; 2-boyutlu fotonik kristaller, beyaz ışık altında Şekil 2.13.'de gösterilen gökkuşağı desenini üreterek geniş bir dalga boyu bandını aynı anda farklı açılara kırar. Bunun nedeni, birçok dalga boyunun yapıcı girişimleridir. Kırınım ile sonuçlanan yapısal girişim için gerekli koşullar, tek renkli ışıktan gelen bir düzlem dalgasının, d parçacık mesafesi aralığında bulunan parçacıklardan kırınması Şekil 2.14.'de gösterilmektedir.

Sabit geliş ve kırınım açılarında $2B$ dizilimden kırınım uğramış dalga boyu, $2B$ koloit parçacık dizilimini oluşturan parçacıklar arasındaki boşluk ile orantılıdır. Şekil 2.14.'deki parçacık diziliminde bulunan parçacıklarda meydana gelen Bragg saçılımında, sağ taraftaki parçacıklardan saçılan ışık; soldaki parçacıklardan saçılan ışıktan SZ mesafesi kadar daha uzağa gitmelidir. Bu durumda,



Şekil 2.14. d aralıklı bir parçacık dizisi üzerinde gelen bir düzlem dalgasının yapıcı girişiminin şematik gösterimi

$$\sin \theta = \frac{SZ}{d}, \sin \theta = \frac{HZ}{d} \quad (2.4)$$

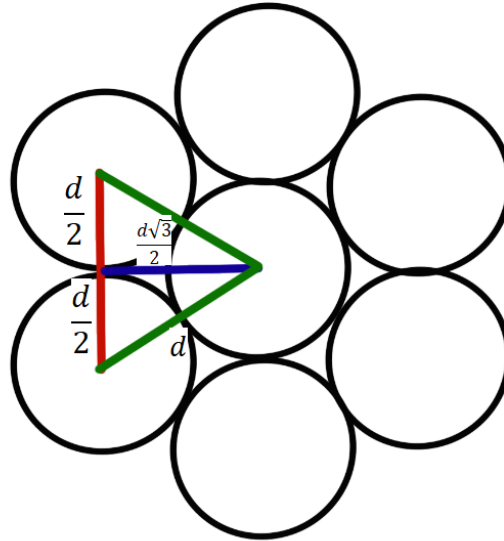
Eşitliği elde edilir ve bu olayda SZ ve HZ mesafelerine eşit kaymalara sahip dağınık ışık dalgalarında, bir faz kayması yaratır. Yapıcı girişim, fazın toplamı gelen ve saçılan ışığın dalga boyu ve katlarına eşit olduğunda meydana gelir.

$$SZ + HZ = \lambda \quad (2.5)$$

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.6)$$

Eşitlik (2.6)'da n pozitif tam sayısını, λ gelen ışığın dalga boyunu, d en yakın komşu parçacıklar arası mesafeyi ve θ ise gelen ışığın normal ile yaptığı açığı temsil eder.

2B PhC altıgen dizilimindeki parçacıkların oluşturduğu, Şekil 2.15.'te düşey yönelimde bulunan, parçacık çizgileri arasında Bragg saçılımı meydana gelir. Bu durumda parçacık çizgisi arasında kalan mesafe $\sqrt{3}/2$ olarak hesaplanır ve Bragg saçılım durumuna uygulandığında Eşitlik (2.7)'de gösterildiği gibi ifade edilebilir;



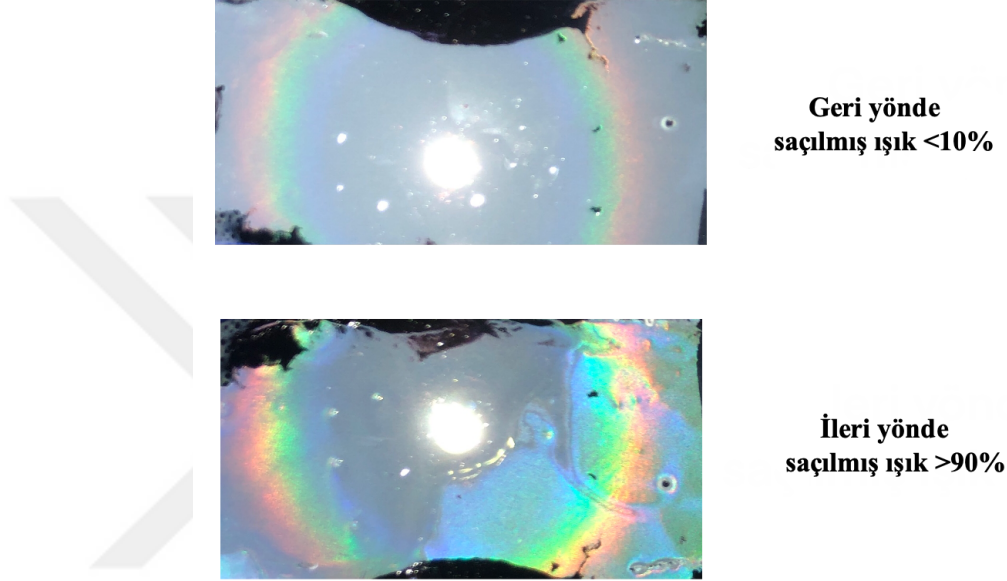
Şekil 2.15. 2B PhC altıgen dizisi için Bragg koşulu

$$n\lambda = \frac{\sqrt{3}}{2} d \sin \theta \quad (2.7)$$

Eşitlik (2.7), altıgen dizilimde yer alan merkez parçacığın en yakın komşuları arasındaki mesafe cinsinden yazılırsa, Eşitlik (2.8) ile elde edilir.

$$d = \frac{2n\lambda}{\sqrt{3} \sin \theta} \quad (2.8)$$

Eşitlik (2.8)'de, d en yakın komşu parçacıklar arası mesafeyi, n pozitif tam sayısını, λ gelen ışığın dalga boyu ve θ ise gelen ışığın normal ile yaptığı açıyı ifade eder. 2B PhC, üzerine gelen beyaz ışığın çoğunu (%90), Şekil 2.16. 'da gösterildiği gibi, dalga boyuna bağlı kırınım açılarında ileriye saçılmış yönde kırar (Zhang vd. 2011).

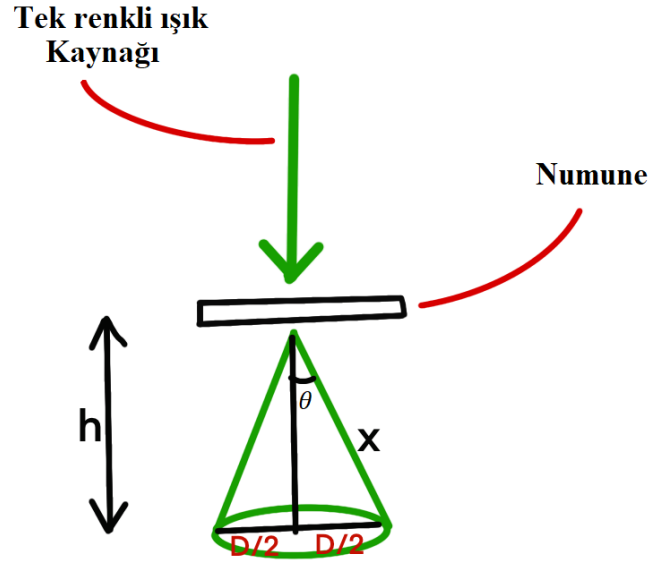


Şekil 2.16. 2B PhC'in ışığı ileri ve geri yönde kırınımı

2.8. Debye Halka Ölçümü

2-boyutlu altıgen dizilimdeki koloit parçacıklar üzerinde polimerleştirilen, hidrojel sonucu oluşan hibrit yapısının da bu geometride meydana gelen Bragg saçılım yöntemi ile incelenmesi gerekmektedir. 2-boyutlu koloit parçacık diziliminde parçacıklar arası mesafe, hidrojel şiştikçe veya büzüldükçe değişir. Bu parçacıklar arasındaki mesafe değişimi de kırınıma uğrayan ışığın dalga boyunu değiştirir.

Mükemmel bir şekilde sıralanmış tek kristalli bir 2-boyutlu fotonik kristal dizisi, normalde gelen monokromatik ışığı, altıgen dizinin altı karşılıklı kafes vektörü ile ilişkilendiren altı kırınım noktasına dağıtır. Buna karşılık, yönelimi düzensiz 2-boyutlu mikro kristal dizileri, yüzeyin normal doğrultusunda gelen monokromatik ışığı bir halka şeklinde dağıtır. Bu halkaya Debye halkası denir. Parçacıklar arası mesafe ile Debye halkasının çapı arasındaki ilişki Şekil 2.17. ve Eşitlik (2.11) ile şu şekilde verilir:



Şekil 2.17. 2B PhC dizisi ile Debye halkası oluşumu

$$\sin \theta = \frac{D}{2x} \quad (2.9)$$

$$\sin \theta = \frac{D}{2\sqrt{\left(\frac{D}{2}\right)^2 + h^2}} \quad (2.10)$$

Eşitlik (2.8)'de yerine yazılır ve en yakın komşu parçacıklar arası mesafe Eşitlik (2.11) ile bulunur.

$$d = \frac{4\lambda \sqrt{\left(\frac{D}{2}\right)^2 + h^2}}{\sqrt{3}D} \quad (2.11)$$

Eşitlik (2.11)'de, d parçacıklar arası mesafe, λ gelen tek renkli ışığın dalga boyu, D oluşan Debye halkasının çapı ve h, 2B PhC dizisi ile Debye halkasının oluştuğu ekran arasındaki mesafedir. Debye halkası, gelen ışık altıgen dizi düzlemine dik geldiğinde, 2-boyutlu fotonik kristalin altındaki bir ekranda belirir. Eşitlik (2.11)'de verildiği gibi, Debye

halkasının çapı, 2-boyutlu fotonik kristali oluşturan parçacıklar arası mesafe ile orantılıdır.

2.9. Gibbs Serbest Enerjisi

2-boyutlu fotonik kristal algılama mekanizmasında, optik tepkinin oluşması parçacıklar arası mesafeyi kontrol eden jel sistemine bağlıdır. Jel sisteminde bir kimyasal içeriğe veya analite tepki olarak meydana gelen ani hacim değişikliği, 2-boyutlu fotonik kristaldeki parçacıklar arasındaki mesafenin değişmesine bağlı olarak kırılan ışıktaki bir değişime neden olur (Walker vd. 2007; Cai vd. 2016). Poli(Akrilamid) hidrojellerde yapılan çalışmalarda, çözelti pH değerindeki ve iyonik yoğunluktaki küçük değişikliklere tepki olarak bu jelin nispeten büyük oranlarda hacim değişimine uğradığı gösterilmiştir (White vd. 2013).

Isıya duyarlı PNIPAM hidrojeller, LCST yakınındaki sıcaklık dalgalanmalarına tepki olarak bilinen en büyük hacim faz geçişinden bazılarını sergiler. Hidrojel hacim faz geçişi, Flory polimer teorisine göre ozmotik basınçlarla yönetilir (Wu 1998). Bu ozmotik basınçlar (Π), ya çözücüyü polimer ağına bölerek şişmeye neden olarak ya da çözücüyü dışarı atarak büzölmeye neden olarak daha hareketli olan fazın kütle transferini oluşturur. Ozmotik basınç, sistemin Gibbs serbest enerjisinde bir değişiklik (ΔG_{Total}) meydana geldiğinde ortaya çıkar (Flory 1953). ΔG_{Total} , ozmotik basıncın sıfıra eşit olduğu yeni denge hacmi elde edilene kadar bir hacim değişikliği oluşturur ve Eşitlik (2.12) ile verilir:

$$\Pi = \left| \frac{\partial G_{Total}}{\partial V} \right| = 0 \quad (2.12)$$

Toplam Gibbs serbest enerji değişimi, Karıştırma serbest enerjisi, $\Delta G_{Karışım}$, Elastik serbest enerji ($\Delta G_{Elastik}$), ve İyonik serbest enerji, $\Delta G_{İyon}$ 'daki değişikliklerden gelen katkıları içerir. Denge durumunda ΔG_{Total} Eşitlik (2.13) ile verilir:

$$\Delta G_{Total} = \Delta G_{Karışım} + \Delta G_{Elastik} + \Delta G_{İyon} = 0 \quad (2.13)$$

Bu nedenle, polimer ağındaki veya hareketli faz ortamındaki bu hassas etkileşim dengesini bozan değişiklikler, ΔG_{Total} 'a neden olarak hidrojel hacim faz geçişini harekete geçiren ozmotik basınçlar oluşturur. 2-boyutlu fotonik kristal sensörlerin oluşturulması, moleküler tanıma gruplarıyla seçici kimyasal reaksiyonların, serbest enerji katkılarından

en az birinde değişikliklere neden olması için; duyarlı hidrojel, organojel ve iyonojel polimer ağlarının dikkatli tasarımını gerektirir.

2.9.1. Karıştırma serbest enerjisi

Karıştırma katkısının serbest enerjisi, hareketli fazda polimer ağının çözünürlüğü ile belirlenir. Hem entalpik (ΔH) hem de entropik (ΔS) katkılara sahiptir (Mano 2008). Entalpik katkılar, polimer ve hareketli faz arasındaki moleküler etkileşimlerden kaynaklanmaktadır. Bu, polimerin ve hareketli fazın kimyasal bileşimine bağlı olarak hidrojel şişmesine ($\Delta H < 0$) veya hidrojel büzülmesine ($\Delta H > 0$) katkıda bulunabilir. Sıvı hareketli fazda örneklenebilecek olası polimer zinciri konformasyonlarındaki artıştan kaynaklanan, polimer-hareketli faz karışımını ($\Delta S > 0$) destekleyen entropik katkılar da vardır. Hidrojel şişmesi sırasında polimer zincirlerinin gerilmesinden kaynaklanan ve olası zincir konformasyonlarının sayısını azaltan bu şişmeye ($\Delta S < 0$) direnen entropik katkılar da vardır (Wu vd. 2004). Basitçe ifade etmek gerekirse, $\Delta G_{Karışım}$ negatif değerlerde iken ve polimer çözücü etkileşimlerinden kaynaklanan entalpik katkılar uygun olduğunda şişme tercih edilirken, $\Delta G_{Karışım}$ pozitif değerlerde olduğunda küçülme tercih edilir ve polimer-çözücü etkileşimlerinden kaynaklanan entalpik katkılar elverişsizdir.

2.9.2. Elastik serbest enerji

Elastik serbest enerji, polimer ağdaki çapraz bağlanmadan kaynaklanır (Flory 1953). $\Delta G_{Elastik}$ katkılar, hidrojel hacim değişiklikleri sırasında meydana gelen polimer zinciri biçimlerindeki değişikliklerden kaynaklanmaktadır (Zhang vd. 2013). Polimer zinciri konformasyonlarının, polimerizasyon sırasında polimer ağı çapraz bağlandığında, istatistiksel olarak en olası şekillenime ulaştığı varsayılır. Polimer zinciri biçimlerini değiştiren hacim değişiklikleri, bu ideal durumda olmayan şekillenimlere neden olur. Böylece elastik serbest enerji, polimer zincir şekillerini değiştiren hem şişmeye hem de büzülmeye direnerek, geri yükleme kuvveti olarak işlev görür. Bu geri yükleme kuvvetinin gücü, çapraz bağ yoğunluğu ile belirlenir. Düşük çapraz bağ yoğunluğuna sahip hidrojeller, yüksek çapraz bağ yoğunluğuna sahip hidrojellere kıyasla daha büyük hacim faz geçişine sahiptir.

2.9.3. İyonik serbest enerji

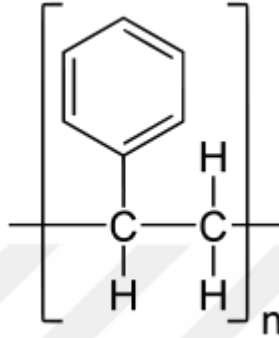
İyonik serbest enerjideki değişiklikler, ΔG_{iyon} , polimer ağı bir yük bağlandığında meydana gelir (Wang ve Wang 2014). Bir polimer iyonize edildiğinde bir Donnan potansiyeli yaratılır. Donnan potansiyeli, hidrojel filmi çevreleyen yığın hareketli fazdaki iyon konsantrasyonundaki ve hidrojel filmdeki polimer ağına bağlı iyon konsantrasyonundaki bir farktan yaratılır. Bir yük polimere bağlandığında, karşıt iyonları da etkin bir şekilde polimer ağının içine bağlanır. Polimer iyonizasyonu, hidrojel şişmesine neden olur çünkü sıvı hareketli faz, hidrojel ve toplu hareketli faz arayüzündeki yoğunluk farkı tarafından oluşturulan kimyasal potansiyeli (μ_{iyon}) azaltmak için polimer ağına bölünmelidir.

Hareketli fazın yüksek iyonik gücü, yük bağlama olayının neden olduğu ΔG_{iyon} 'u zayıflatır (Tanaka vd. 1980). Büyük bir iyon yoğunluğuna sahip bir çözeltide, polimer ağına yüklü grupların (ve karşı iyonlarının) eklenmesi, hidrojelin içi ve dışı arasındaki iyonik konsantrasyon farkında daha küçük bir değişiklik yaratır. Böylece, polimere bağlanan yüklü analitlerden kaynaklanan hacim faz geçişi, saf sudaki hacim faz geçişine kıyasla tamponlu çözeltilerde daha küçüktür (Smith 2019).

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Polistiren Parçacık Sentezi

Kendiliğinden bir araya gelen parçacıklar ile kristal elde etmek için Polistiren (Şekil 3.1.) sentezi bu çalışmada gerçekleştirildi.



Şekil 3.1. Polistiren polimeri

Yaklaşık 2.2 mikrometre çapında parçacıklar elde etmek için dispersiyon polimerizasyonu yöntemi ile sentez gerçekleştirildi. İlk önce inhibitörsüz stiren elde etmek için %10'luk soydum hidroksit (NaOH)-saf su karışımı, 9mL saf su ve 1 gr sodyum hidroksit (NaOH) bir falkon tüp içinde karıştırılarak hazırlandı. 5mL %10'luk NaOH karışımı ile 5mL stiren bir falkon tüpe ilave edildi. Organik fazda olan stiren içindeki inhibitör, sodyum tuzu olarak su fazına geçişi gerçekleştirildi. Bu faz geçişi sarı renk ile kendini belli etti. Faz geçişinden sonra sarı renkte olan organik faz dikkatli bir şekilde başka bir tüpe aktarıldı. Bu işlem sonrası inhibitörsüz stiren elde edildi. 30ml ethanol içinde çözülmüş 2.5 gr inhibitörsüz stiren, çapraz bağlayıcı 0.15 gr Polivinil Prolidon (PVP) ve polimerizasyon başlatıcısı 0.07 gr Benzoi Peroksit (BPO) reaktör içerisine ilave edilmiştir. Reaksiyon 70°C'de 8 saat süresinde karıştırılmıştır. 8 saat sonrasında reaktör oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı. Oda sıcaklığında ısıl dengeye ulaşan parçacıklar santrifüj edilip, 3 kere yıkanarak saflaştırılmıştır.

3.2. Parçacık Büyüklüğü Analizi

Dinamik Işık Saçılım (DLS) metodu ile dispersiyon içinde seyrek yoğunlukta bulunan parçacık büyüklükleri, Fen Fakültesi Kimya bölümünde bulunan Şekil 3.2. ile gösterilen Malvern Instrument marka Zetasizer NanoSZ model aleti kullanılarak ölçüldü. Bu alet, örnek haznesi için açılan bir kapağı bulunan ve geri kalanı kapalı olan bir sistemdir. Bu kapalı sistemde 4mW gücünde 633 nm dalga boyunda kırmızı lazer, optik elemanlar, fotomultipler ve örnek için ısı kontrol düzeneği bulunmaktadır.



Şekil 3.2. Malvern Instruments Zetasizer NanoSZ Dinamik Işık Saçılımı aleti

DLS metodu, bir kaç nanometreden bir kaç mikrometreye kadar olan makromolekül ve benzeri yapıların sıvı içerisindeki büyüklüklerini ölçmek amacı ile kullanılır. Sıvı içerisinde bulunan makro molekülün veya koloit parçacığının hidrodinamik çapı R_h , Stokes-Einstein denklemiyle Eşitlik (3.1) ile bulunur.

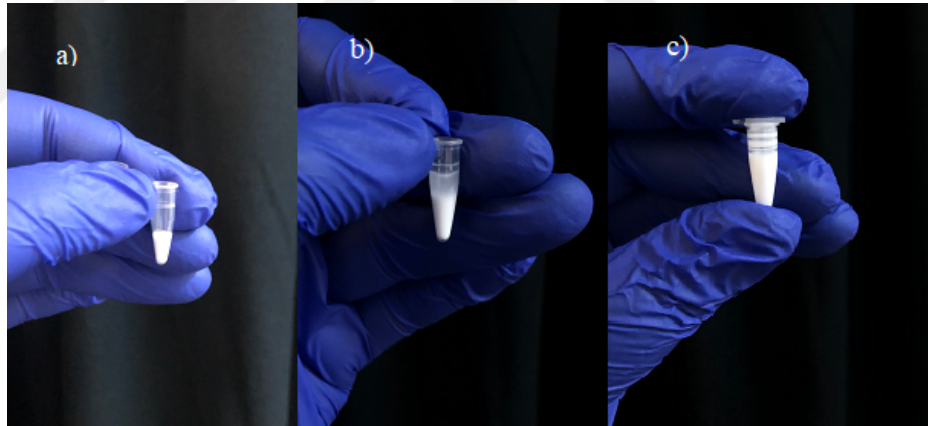
$$R_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta D} \quad (3.1)$$

Eşitlik (3.1)'de k_B Boltzmann sabitini, T Kelvin sıcaklık derecesini, D Difüzyon sabitini ve η solüsyonun viskozitesini temsil eder.

3.3. Fotonik Koloit Kristal Dizisi Oluşturma

Polistiren parçacıklar, uygun şartlar altında kendiliğinden bir araya gelerek kristal oluşturabilen parçacıklardır. 2-boyutlu fotonik kristali iğne ucu akışı (Needle tip flow NTF) yöntemi ile bir su yüzeyi üzerinde, düşük yüzey gerilimine sahip koloit parçacıkların kendiliğinden bir araya gelmesi ile elde edilmiştir (Bardosova vd. 2010). Burada kendiliğinden bir araya gelme Marangoni etkisi sonucunda oluşur. Marangoni etkisi, yüzey gerilimi farklı iki sıvı karışımının buharlaşması sırasında meydana gelir. Yüzey gerilimi az olan sıvı, yüzey gerilimi fazla olan sıvıdan daha fazla buharlaşarak karışım içerisinde mikro ölçekte kılcal akımlar oluşturacaktır. Bu çalışmada kullanılan sistemde alkol ve su karışımı aynı sıcaklıkta bekletildiğİ zaman; yüzey gerilimi daha az olan alkol daha hızlı buharlaşarak, karışım yüzeyinde ve sınırlarda, kılcal akım oluşturması planlanmıştır.

İlk öncelikle 2:1 oranda düşük yüzey gerilimine sahip isopropil alkol ve polistiren parçacık çözeltisi hazırlanmıştır. şekil 3.3. a)'da gösterildiğİ gibi bir Eppendorf tüpe 50 μ l polistiren parçacıklar eklenmiş ve üzerine şekil 3.3. b)'de 100 μ l isopropil alkol ilave edilmiştir. Çözelti, vorteks ile birkaç dakika karıştırıldıktan sonra kullanıma şekil 3.3. c)'de gösterildiğİ gibi hazır duruma gelmiştir.

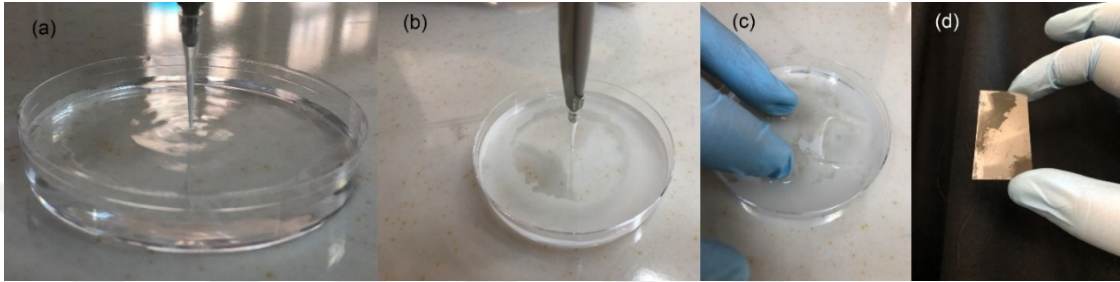


şekil 3.3. Düşük yüzey gerilimine sahip isopropil alkol ve polistiren parçacık çözeltisi hazırlama aşamaları

Saf su ile doldurulmuş petri kabına iğne akışı metodu kullanılarak (iğne ucu sadece su yüzeyi ile temas halinde iken) su yüzeyine, hazırlanan bu çözelti yavaş ve devamlı olacak şekilde enjekte edilmiştir. Marangoni etkisi yüzünden, polistiren parçacıkları petri kabının dışına doğru radyal olarak sürüklenmiştir. Bu düşük yüzey gerilimine sahip alkol-parçacık karışımının, daha yüksek yüzey gerilimine sahip saf su üzerine dizilmesi sonucu; parçacıklar dışa doğru radyal bir dağılmanın etkisiyle sıvı yüzeyinde tek katmanlı altıgen parçacık örgüsü ile kristal yapı oluşturmuştur.

30 μ l alkol-parçacık karışımı mikropipet aracılığı ile alınarak içi saf su dolu petri kabına şekil 3.4. a)'da gösterildiğİ gibi yavaş ve devamlı olacak şekilde bırakılmıştır.

Alkol-parçacık karışımı su yüzeyi üzerine bırakılırken, parçacıkların oluşturduğu beyazımsı katmanın radyal yayılım Şekil 3.4. b)’deki gibi net bir şekilde gözlemlenmiştir. Bu çalışmada transfer için tırmanma ve daldırma yöntemleri kullanılmıştır. Şekil 3.4. c)’de görüldüğü gibi daldırma veya belirli açıda su içerisine lamel yerleştirilip transfer işlemi kolayca gerçekleştirilmiştir. Su yüzeyi üzerinde altıgen tek katmanlı parçacık dizisi oluştuktan sonra algılama sisteminde kullanılması için Şekil 3.3. d)’de gösterildiği gibi transfer edilmiştir.



Şekil 3.4. 2B PhC dizisi hazırlama aşamaları a) içi ultra saf su dolu olan petri kabına PS-alkol süspansiyonun tabakalanma anı; b) bir süre sonra PS parçacıkların oluşturduğu tabaka; c) lamel aracılığıyla parçacıkların tırmanması; d) lamel üzerinde oluşturulan kristal dizi

3.4. Kristal Üzerinde Hidrojel Polimerleştirme

2-boyutlu fotonik kristal dizisi, daha sonra 2-boyutlu fotonik kristal polimer filmleri oluşturmak için; 2-boyutlu fotonik kristalin üzerinde monomer solüsyonları polimerize edilerek, sıcaklığa duyarlı malzemelere dönüştürülmüştür (Cai vd. 2016).

Farklı yoğunluklarda hazırlanan NIPAM monomeri, MBA çapraz bağlayıcısı, akrilik asit ve akrililamid içeren çözeltilerin oranları Çizelge 3.1.’de belirtilmiştir. Tezde toplam 22 farklı jel ile hibrit sistemler oluşturulmuştur.

Çizelge 3.1. Farklı yoğunluklarda hazırlanan çözeltiler.

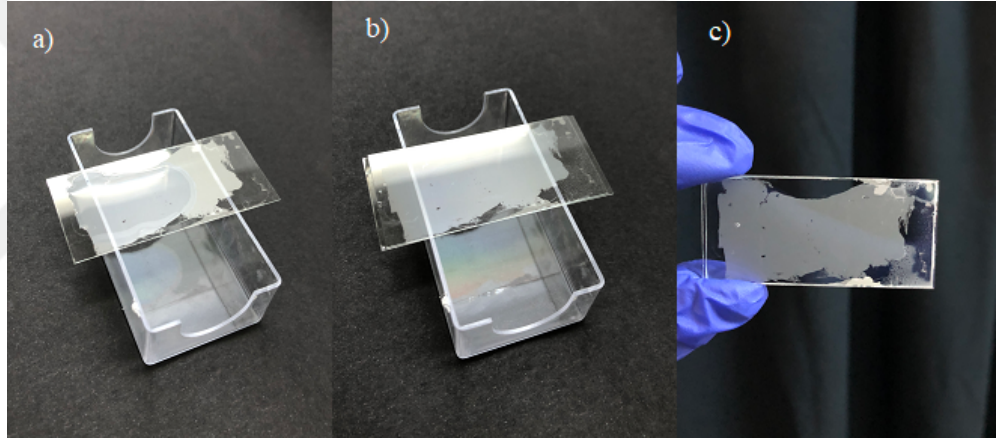
İsim	NIPAM (mg)	MBA (mg)	AAc (μ l)	AAm (mg)	24°C’de rengi
Jel-1	55	1	-	-	Saydam
Jel-2	60	1	-	-	Saydam
Jel-3	65	1	-	-	Saydam
Jel-4	70	1	-	-	Hafif opak

Çizelge 3.1.'in devamı

Jel-5	50	1	8	40	Saydam
Jel-6	55	1	8	40	Saydam
Jel-7	60	1	8	40	Saydam
Jel-8	65	1	8	40	Hafif Opak
Jel-9	70	1	8	40	Hafif Opak
Jel-10	75	1	8	40	Hafif Opak
Jel-11	60	0.4	6	30	Saydam
Jel-12	60	1	6	30	Hafif Opak
Jel-13	60	5	6	30	Opak
Jel-14	60	10	6	30	Opak
Jel-15	64	1	1.6	32	Hafif Opak
Jel-16	64	1	3.2	32	Hafif Opak
Jel-17	64	1	4.8	32	Hafif Opak
Jel-18	64	1	6.4	32	Hafif Opak
Jel-19	60	1	6	20	Saydam
Jel-20	60	1	6	30	Hafif Opak
Jel-21	60	1	6	40	Opak
Jel-22	60	1	6	50	Opak

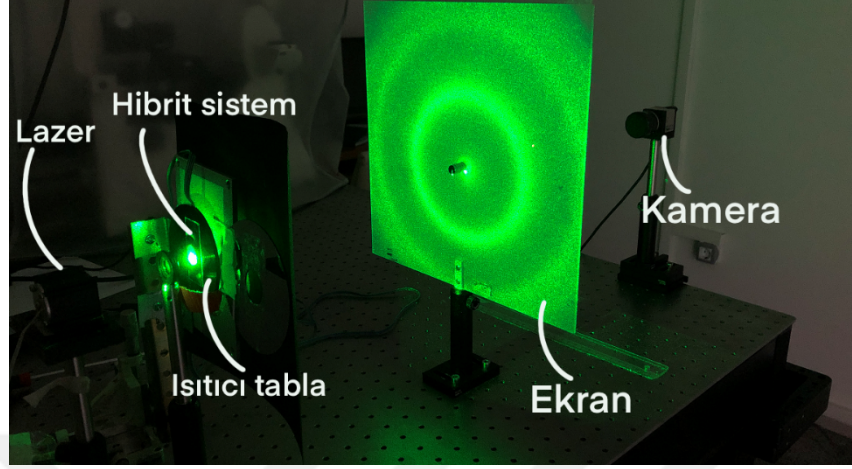
Hidrojellerin mor ötesi (UV) ışık altında polimerleşebilmesi için çözeltilere Irgacure 2959 eklenmiştir. Irgacure 2959 ilk öncelikle, 1:2 oranında Dimetil sülfoksit (DMSO) içerisinde çözülmüştür. Her solüsyona 20 μ l eklenmiş ve karışım 1mL'e saf su ile tamamlanmıştır.

2-boyutlu fotonik kristal polimer filmleri oluşturmak için, 2-boyutlu fotonik kristal dizisinin bulunduğu lameller üzerine, monomer solüsyonlarından 100 μ l alınarak mikropipet aracılığı ile Şekil 3.5. a)'da gösterildiği gibi yayılmıştır. Bir lamel aracılığı ile fotonik kristal dizisinin bulunduğu ve üzerine monomer solüsyonu yayılan lamel Şekil 3.5. b)'de gösterildiği gibi kapatılmış ve polimerizasyon işlemi için hazır hale gelmiştir. Polimerizasyon 365nm dalga boyuna sahip mor ötesi (UV) ışık altında 20 dakika boyunca gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyon işlemi ardından, 3 kere saf su ile yıkama işlemi yapıp sandviç edilen lamel'den ayrılmış ve algılama işlemi için Şekil 3.5. c)'de gösterildiği gibi hazır hale getirilmiştir.



Şekil 3.5. Fotonik kristal dizisi üzerinde hidrojel polimerleştirme aşaması ve oluşan hibrit algılama sistemi

3.5. Debye Halka Deney Sistemi

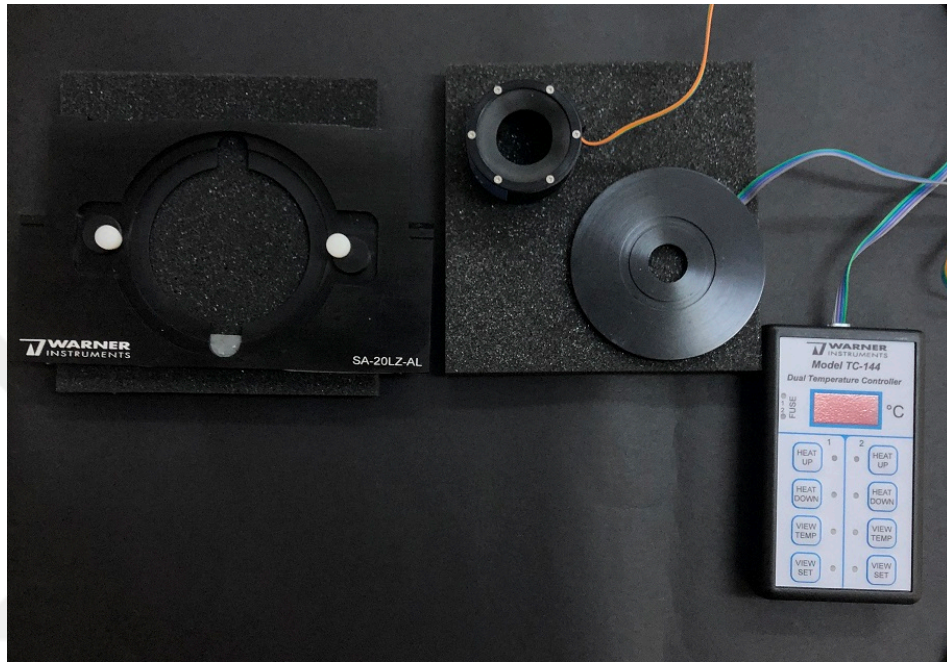


Şekil 3.6. Debye halka deney sistemi

Debye halkası ölçümü için Şekil 3.6.'da gösterilen Bragg kırınım sistemi Akdeniz Üniversitesi Fizik Bölümü Nanoteknoloji laboratuvarında kurulmuştur. 3mW gücünde 532nm dalga boyuna sahip bir katı hal lazeri, hibrit algılama sistemi üzerine yansıtılmıştır. Lazer, hibrit algılama sistemine dik olarak gönderilmiş ve yönelimi farklı mikro kristallerden saçılan ışıkların girişimi ile bir Debye halkası oluşturmuştur. Debye halkası belirli bir mesafedeki ekrana düşürülmüş ve ekranın orta noktası ile aynı paralel düzlemde olan bir kamera ile görüntüler kaydedilmiştir. Görüntüler bilgisayara bağlı 1280x1024 piksel CCD çipine sahip Thorlab DCU224M model siyah beyaz kamera ve Thorcam programı ile dijital olarak kaydedilmiştir. Kameraya gelen ve aşırı uyarılmış ışınları ortadan kaldırmak amacı ile 2cm çapında dairesel bir engelleyici ekran ortasına yerleştirilmiştir. Sıcaklık algılamaları için farklı sıcaklıklarda LCST altı ve üstünde ölçümler alınmıştır.

3.5.1. Sıcaklık Ayarı

Bragg kırınım deney sistemi üzerinde Faz geçişini gözlemleyebilmek için Warner Instruments marka TC-144 modele sahip tabla ısıtıcı, sıcaklık kontrol ünitesini kullanılmıştır (Şekil 3.7.). Veri alındığında ortam sıcaklığının ortalama 24°C-25°C civarında olmasına dikkat edildi. Veriler Çizelge 3.2.'de gösterilen sıcaklıklarda alınmıştır.



Şekil 3.7. Isıtıcı tabla

Çizelge 3.2. Veri alınma sıcaklıkları

Ortam T (°C)	Tabla T (°C)	Numune T (°C)
25	25.0	23.5
25	36.9	32.0

3.5.2. Veri Analizi

Bragg kırınım deney sistemi üzerinde gösterilen kamera ile hacim faz geçişi öncesi ve sonrası ekran üzerinde oluşan Debye halkasının görüntüleri kaydedilmiştir. Debye halkası ile hesaplama işlemi, bölüm 2' de anlatılan yöntem ile gerçekleştirilmiştir. Debye halkası ölçümü için Interactive Data Language (IDL) programlama dilinde görüntü analizi yapan programlar yazılmış ve gerekli hesaplamalar yapılmıştır. Hesaplama işlemi için radyal olarak genişleyen ve aydınlığa göre grafiğin çizilmesi için uygun kodlamalar gerçekleştirilmiştir. Bu kodlama sonrası Debye halkasının ilettiği hacim faz geçişi dolayısı ile parçacıklar arası mesafe sistematik bir şekilde hesaplanmıştır.

3.6. Mikroskop ile Görüntüleme

Örnek haznesindeki numune, ışık mikroskobu, kamera ve sıcaklık kontrol setleri kullanılarak incelendi. Görüntüler Akdeniz Üniversitesi Fizik Bölümü Nanoteknoloji Laboratuvarında bulunan ve Şekil 3.8.'de gösterilen Leica marka DMI8 model ışık mikroskopuna takılı, Basler Aca 1920-155u marka 1920x1200 piksel çözünürlüğe sahip kamera ile kaydedildi. Jellerin görüntüleri farklı sıcaklıklar altında 8-bit görüntü kaydedebilen ve saniyede maksimum 164 görüntü yakalama hızına sahip kamera kullanılarak, veriler kaydedildi.

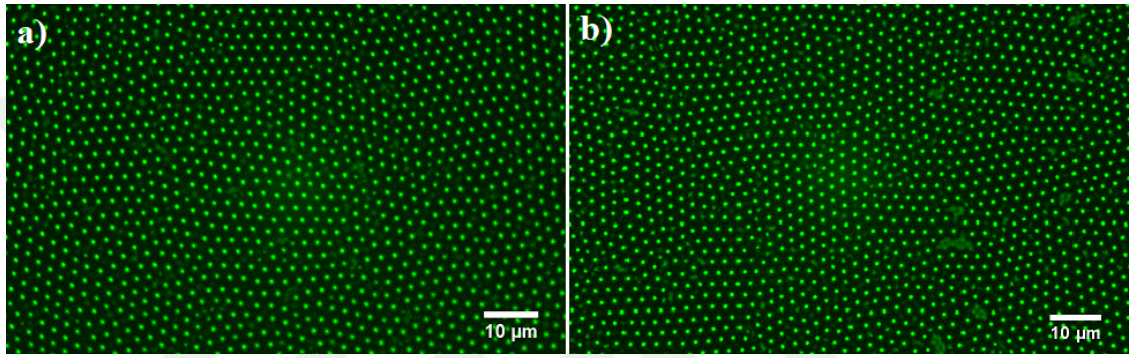


Şekil 3.8. Leica DMI8 ışık mikroskobu

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Polistiren Sentezi

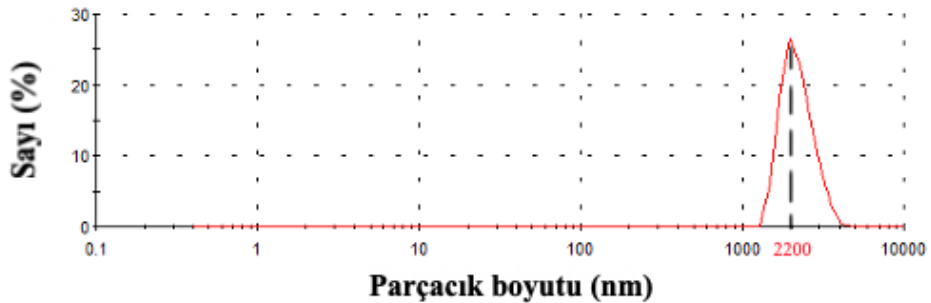
Sentezlenen polistiren parçacıklar ile 2-boyutlu koloit kristal dizileri oluşturulmuştur. Oluşturulan polikristaller üzerine düşürülen ışık, ekranda bir Debye halkası meydana getirmiştir. Bu kristaller üzerinde hidrojel polimerleştirilmiş ve hibrit sistem olarak kullanılıp hidrojellerin sıcaklığa bağlı hacim faz geçişleri incelenmiştir. Sentezlenen Polistirenler ile oluşturulan kristal yapının mikroskop altındaki görüntüsü Şekil 4.1.a) ile bu kristal yapı kullanılarak hazırlanan hibrit sistemdeki kristal yapının mikroskop altındaki görüntüsü Şekil 4.1.b) ile gösterilmiştir.



Şekil 4.1. 2 farklı numune üzerinde polistiren parçacıklar ile oluşturulan kristal yapı a) hibrit sistem oluşturulmadan önce; b) hibrit sistem oluşturulduktan sonra

4.2. Koloit Parçacık Büyüklüğü Analizi

Polimerleştirilen polistiren parçacıkların boyut analizleri Mastersizer 2000 cihazı ile gerçekleştirilmiş ve boyutunun 2.2 mikron olduğu Şekil 4.2.'da gösterildiği gibi ölçülmüştür.



Şekil 4.2. Polistiren parçacıklarının DLS analiz sonucu

4.3. Görüntü Analizi

Tez çalışmasında hidrojel ve koloit kristallerden oluşan hibrit bir sistem oluşturulmuş ve bu hibrit sistemin fotonik özelliği kullanılarak, hidrojellerdeki hacim faz geçişleri incelenmiştir. Polistiren parçacıklar ile oluşturulan koloit kristaller üzerinde, 22 farklı hidrojel sentezlenerek farklı hibrit sistemleri oluşturulmuş ve bu parçacıklar arası mesafedeki değişim incelenmiştir. Bu 22 hidrojel, kimyasal içeriklerinin değişimine göre 5 gruba ayrılmıştır.

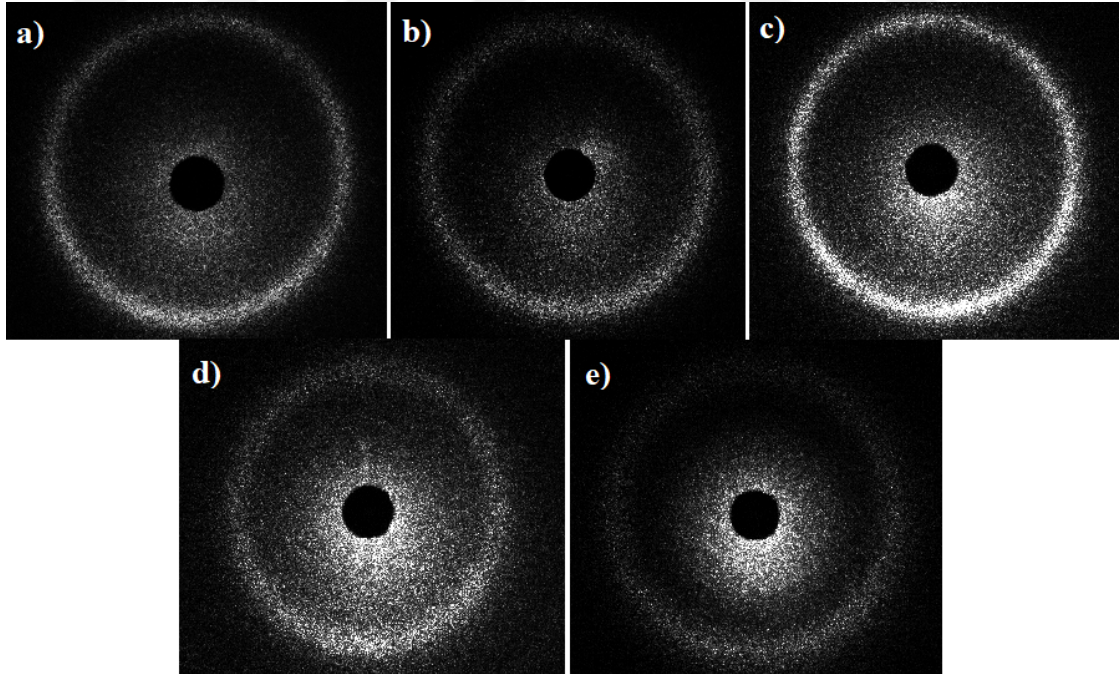
1.grup, 1-4 nolu jellerden oluşmaktadır. Bu grubun içeriğinde AAc ve AAm bulunmamakta ve sadece NIPAM miktarı değişmektedir.

2.grup, 5-10 nolu jellerden oluşmaktadır. Bu grupta ilk gruba ek olarak AAc ve AAm bulunmaktadır ve sadece NIPAM miktarı değişmektedir.

3.grup, 11-14 nolu jellerden oluşmaktadır. Bu grupta Çapraz bağlayıcı (MBA) değişimi ile parçacıklar arası mesafenin değişimi incelenmiştir.

4.grup, 15-18 nolu jellerden oluşmaktadır. Bu grupta AAc değişiminin parçacıklar arası mesafeye etkisi incelenmiştir.

5.grup, 19-22 nolu jellerden oluşmaktadır. Bu grupta AAm değişiminin parçacıklar arası mesafeye etkisi incelenmiştir.



Şekil 4.3. Ayrı gruplarda bulunan jellerin 24°C'deki Debye halkası görüntüleri a) 2 nolu jel; b) 7 nolu jel; c) 11 nolu jel; d) 16 nolu jel; e) 19 nolu jel

Hidrojinin faz geçişi esnasında meydana gelen arkaplan saçılım gürültüleri, bazı hidrojenlerin kullanımının kısıtlı olduğunu göstermiştir. 1. ve 2. Grup jeller polimerleştirilerek, hazırlanan hibrit sistemlerin parçacıklar arası mesafe ölçümü; IDL programı ile radyal olarak genişleyen ve ışığın şiddetine göre grafik çizmesi için geliştirdiğimiz kod ile ölçülmüştür. 3., 4. ve 5. Grup jeller, polimerleştirilerek hazırlanan hibrit sistemler ise genellikle opak olduğu için çok fazla saçılım gerçekleştirilmiş ve ImageJ ile hesaplamaları Şekil 4.7.'de gösterildiği gibi gerçekleştirilmiştir. Jellerin sıcaklık ile büzülmesi sonucu parçacıklar arası mesafenin azalması, teorik olarak beklenen sonuçları doğrulamıştır. Sıcaklığa bağlı hesaplanan parçacıklar arası mesafeler Çizelge 4.1. ile gösterilmiştir.

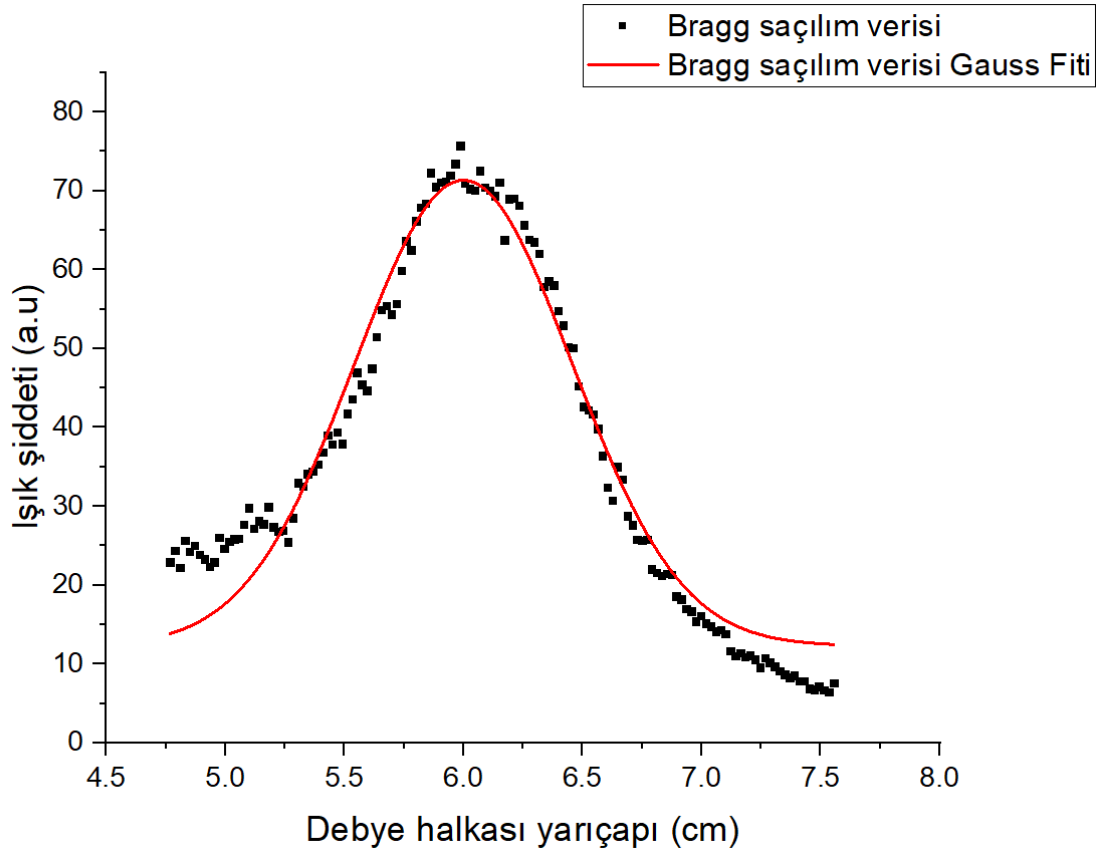
Çizelge 4.1. Sentezlenen 22 adet hidrojel ile oluşturulan hibrit sistemlerin 24°C ve 32°C'deki parçacıklar arası mesafeleri

Jel	24°C'de parçacıklar arası mesafe (nm)	32°C'de parçacıklar arası mesafe (nm)
1	2533	2490
2	2513	2469
3	2503	2463
4	2494	2450
5	2553	2513
6	2475	2456
7	2465	2437
8	2456	2414
9	2465	2434
10	2475	2448
11	2584	2557
12	2579	2552
13	2532	2507
14	2526	2496
15	2604	2575
16	2725	2697

Çizelge 4.1.'in devamı

17	2703	2674
18	2699	2678
19	2467	2402
20	2697	2628
21	2863	2846
22	2820	2813

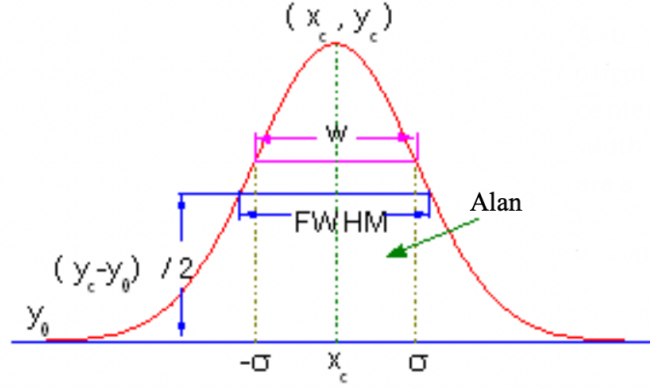
IDL programı ile radyal olarak genişleyen ve ışığın şiddetine göre grafik çizmesi için geliştirilen kod ile 1 nolu jelin ışık şiddetine oranla Debye halkası yarıçapı değişim grafiği ve bu Bragg saçılım verisinin Gauss Fiti Şekil 4.4. ile gösterilmiştir.



Şekil 4.4. 1 nolu jel için 24°C'de Bragg saçılım verisi ve Gauss Fiti

Bu veriler Şekil 4.4.'te gösterildiği gibi Eşitlik (4.1) ile verilen Gauss parametresi kullanılarak fit edilmiş ve X_c noktası ile ışık şiddetinin en yüksek olduğu piksele denk gelen Debye halkasının yarıçapı belirlenmiştir.

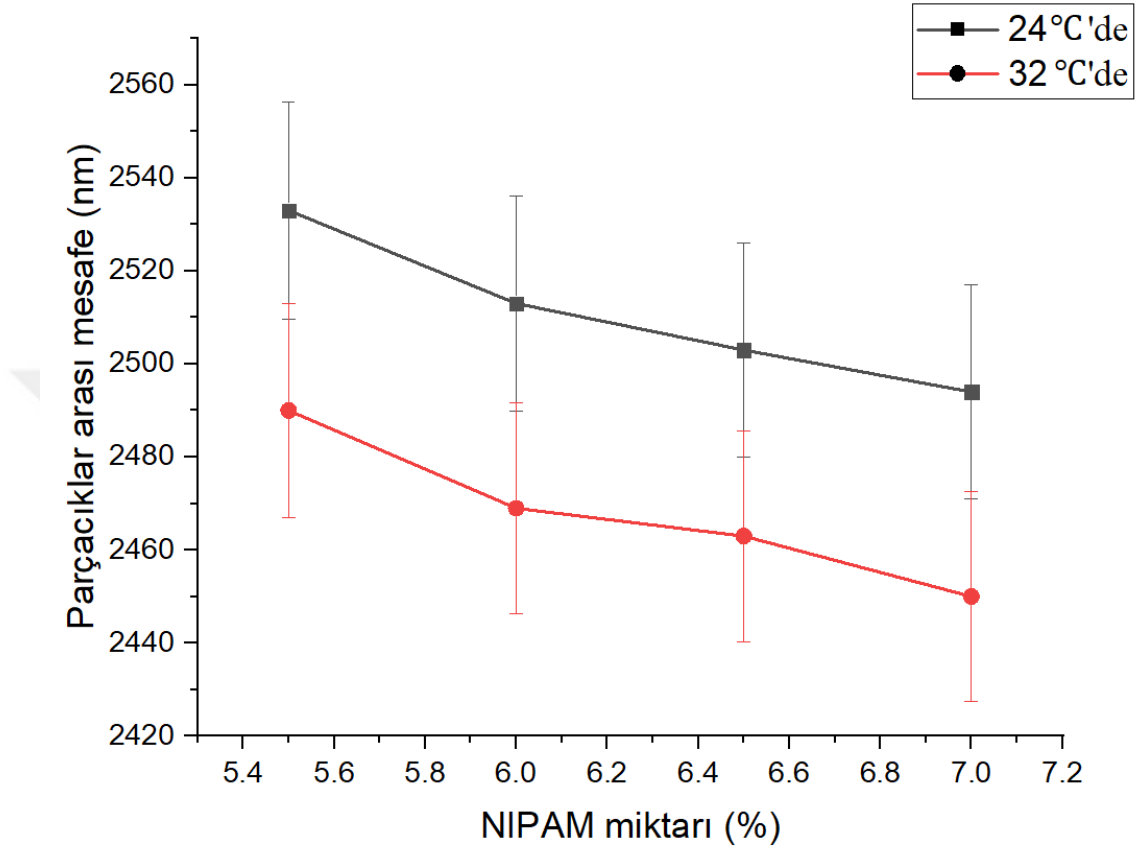
$$y = y_0 + \frac{A}{w\sqrt{\frac{\pi}{2}}} e^{-2\frac{(x-x_c)^2}{w^2}} \quad (4.1)$$



Şekil 4.5. Gauss fonksiyonu fit eğrisi

Şekil 4.5.'te gösterildiği üzere Eşitlik (4.1)'de y_0 Bragg kırınım verisi ile Gauss fonksiyonu fit eğrisinin kesiştiği ilk x değerine karşılık gelen y değeri, x_c beklenen değer, σ standart sapma olmak üzere $w=2\sigma$ ile gösterilir ve A Gauss fonksiyon eğrisi altında kalan alanı ifade eder.

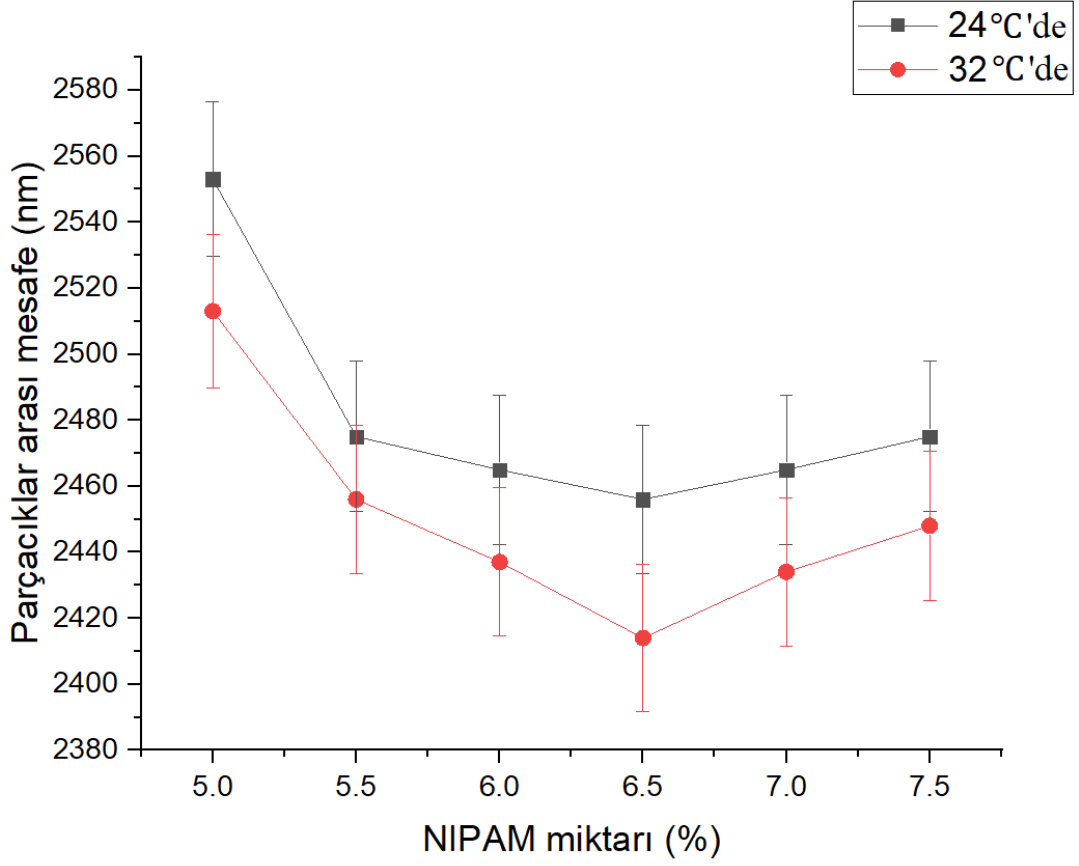
Debye halkası yarıçapı, Eşitlik (2.11)'de kullanılarak d (parçacıklar arası mesafe) hesaplandı. NIPAM miktarına göre 24°C ve 32°C'de parçacıklar arası mesafesi hesaplanan 1.grup jellerin grafiği Şekil 4.6. ile gösterilmiştir.



Şekil 4.6. NIPAM miktarına bağlı 1.Grup jellerin 24°C ve 32°C'deki parçacıklar arası mesafe değişim grafiği

NIPAM miktarı arttıkça parçacıklar arası mesafe azalmıştır. Jellerin 32°C'de hacim faz geçişi gerçekleşmesi ve buna bağlı olarak jellerin büzülmesi sonucu parçacıklar arası mesafenin azalması teorik olarak beklendiği gibi gözlemlenmiştir.

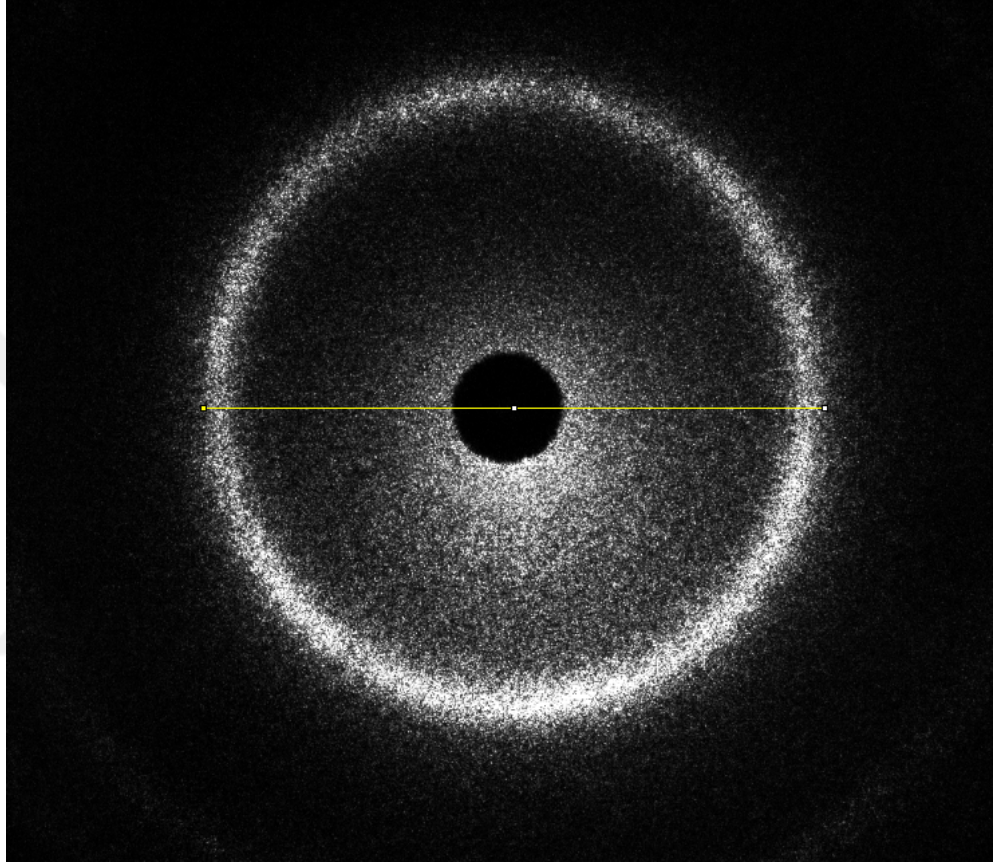
1. Grubun aksine içerisinde AAc ve AAm bulunan 2.Grup jellerin NIPAM miktarına bağlı değişimi Şekil 4.7. ile gösterildiği gibi gözlemlenmiştir.



Şekil 4.7. NIPAM miktarına bağlı AAc ve AAm içeren 2.Grup jellerin 24°C ve 32°C'deki parçacıklar arası mesafe değişim grafiği

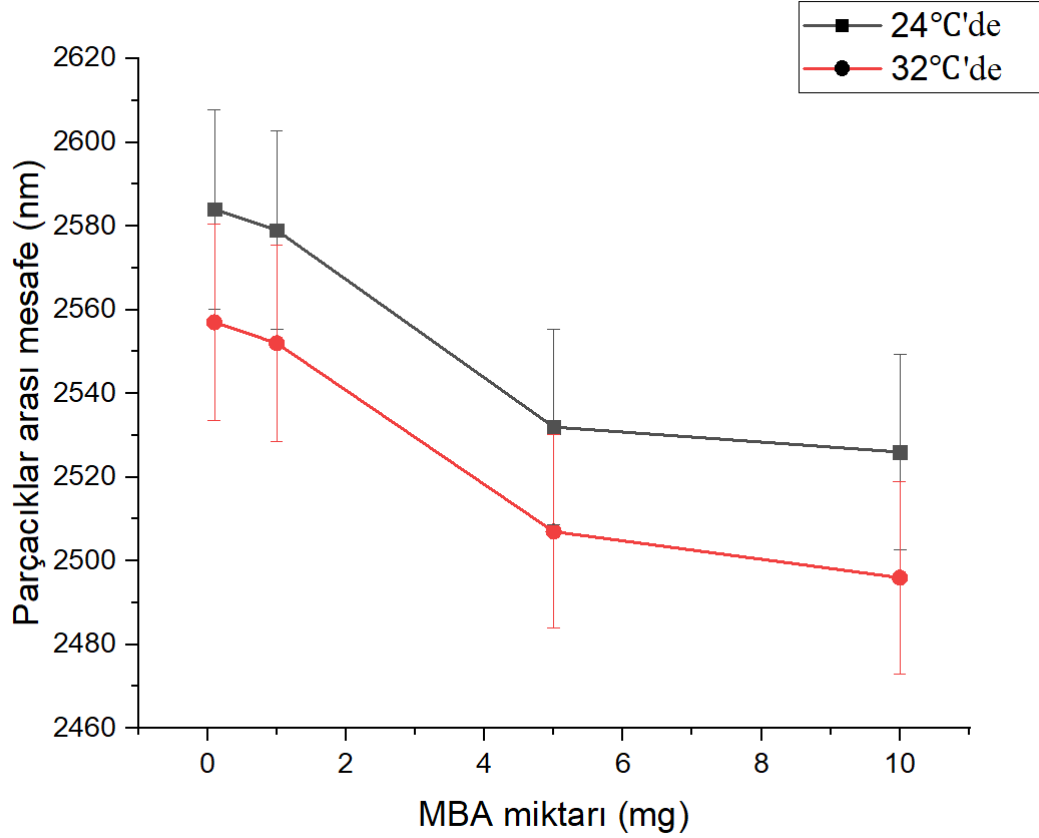
Hacim faz geçişinden sonra teorik olarak beklendiği gibi jellerde büzülme dolayısı ile parçacıklar arası mesafe değişimi Şekil 4.6. ve Şekil 4.7.'de gösterildiği gibi 1. ve 2. gruplar için gözlemlenmiştir.

Bundan sonra inceleyeceğimiz sistemler, genellikle opak olduğu için saçılım artmış ve IDL ile dataların işlenmesi zorlaşmıştır. Bu sebepten kaynaklı ImageJ programı kullanılarak şekil 4.8.'de gösterildiği üzere Debye halkalarının çapı ortadaki belirli mesafe aracılığı ile hesaplanmıştır.



şekil 4.8. ImageJ ile 11 nolu jel'in Debye halka mesafesi ölçümü

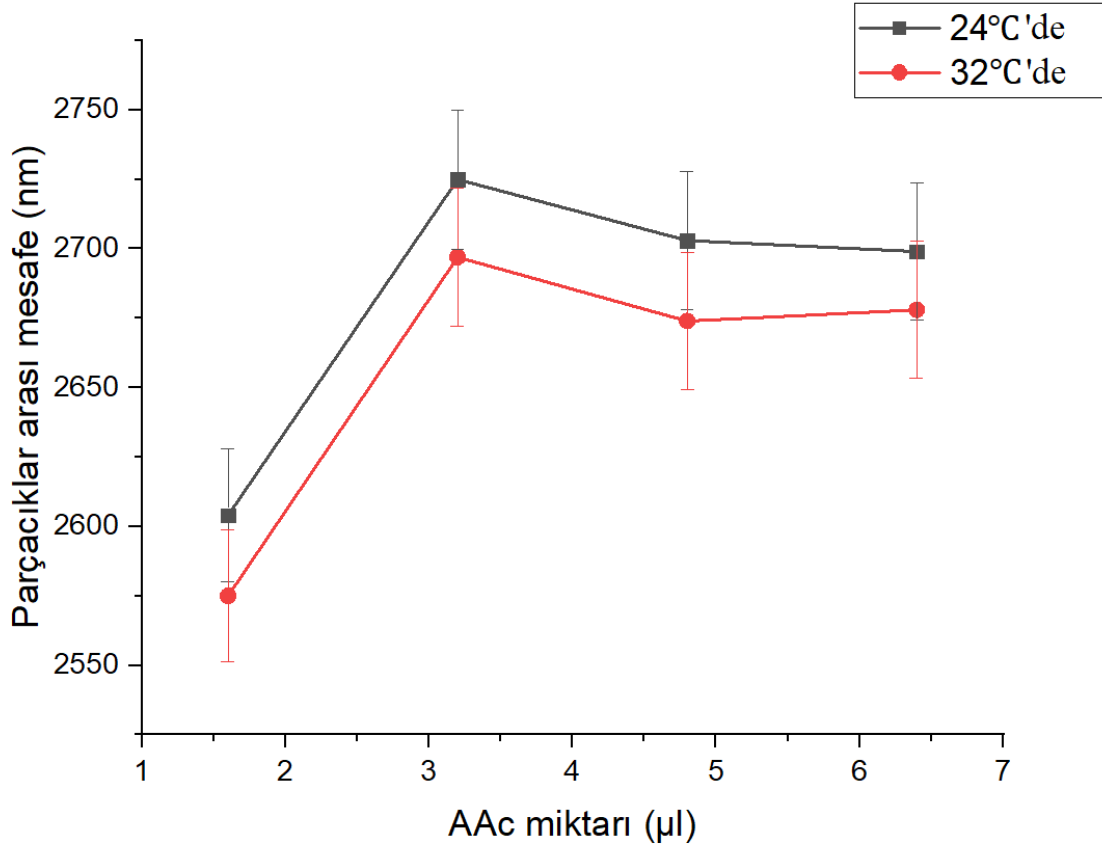
3.Grup jellerde NIPAM, AAc ve AAm oranları sabit tutulup MBA(çapraz bağlayıcı) miktarına göre parçacıklar arası mesafe değişimi Şekil 4.9. ile gösterildiği gibi gözlemlenmiştir. 13 ve 14 nolu jelleri opak olmaları sebebi ile saçılımları fazla olarak gözlemlenmiştir.



Şekil 4.9. MBA miktarına bağlı 3.Grup jellerin 24°C ve 32°C'deki parçacıklar arası mesafe değişim grafiği

Çapraz bağ (MBA) yoğunluğu azaldıkça 2-boyutlu parçacıklar arası mesafe artar. Bunun nedeni, çapraz bağlanma seviyesindeki bir artışın elastik sabitini arttırmasıdır. Flory teorisine göre bu, şişmeyi azaltacak ve 2 boyutlu parçacık arası mesafeyi daha da azaltacaktır.

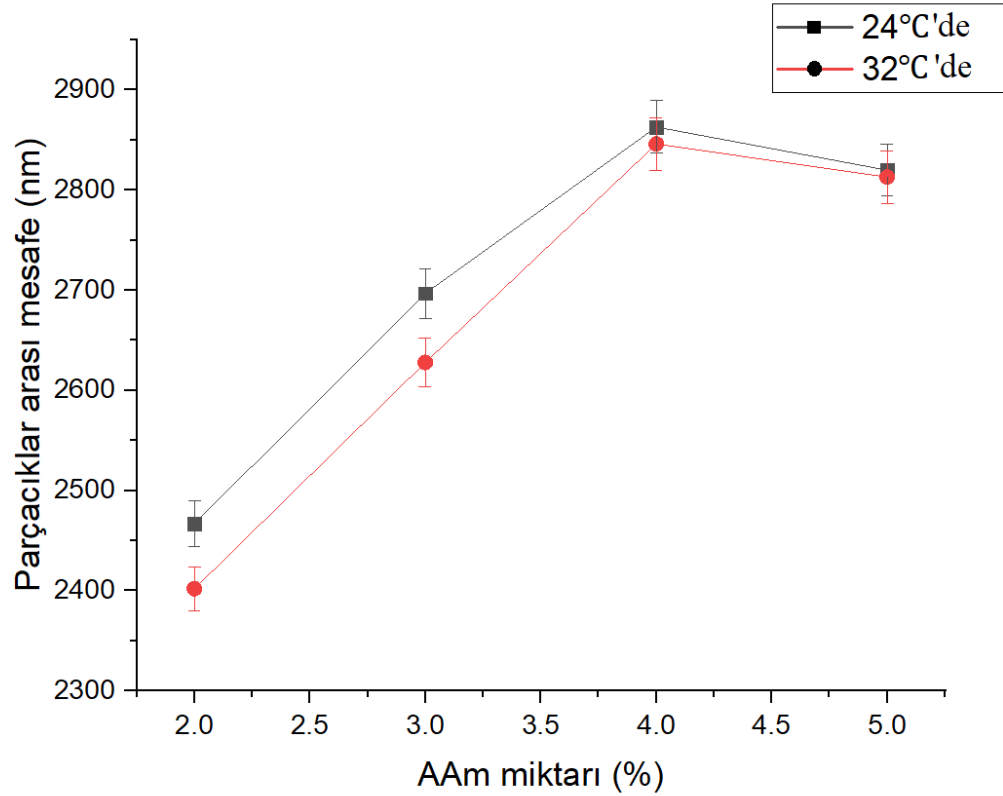
4.Grup jellerde NIPAM, MBA ve AAm oranları sabit tutulup AAc miktarına göre parçacıklar arası mesafe değişimi Şekil 4.10. ile gösterildiği gibi gözlemlenmiştir. Jellerin genel olarak opak olmaları sebebi ile saçılımları fazla olarak gözlemlenmiştir.



Şekil 4.10. AAc miktarına bağlı 4.Grup jellerin 24°C ve 32°C'deki parçacıklar arası mesafe değişim grafiği

Hidrojelde AAc miktarı arttıkça iyonizasyon artacak ve bu, hidrojeli şişiren ve 2-boyutlu parçacıklar arası mesafeyi arttıran önemli ölçüde artmış bir Donnan potansiyeli ile sonuçlanacaktır. Parçacıklar arası mesafenin artış sebebi de Donnan potansiyelindeki bu artış kaynaklı olabilmektedir (Zhang vd. 2011).

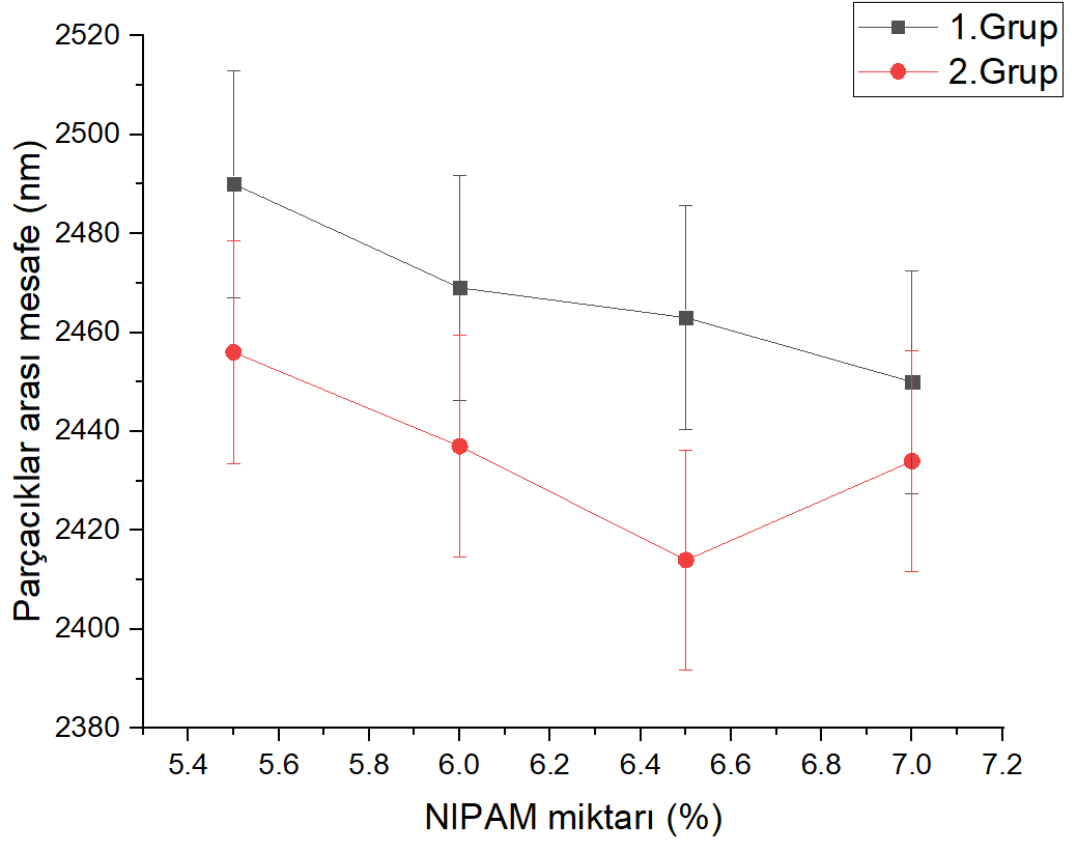
5.Grup jellerde NIPAM, MBA ve AAc oranları sabit tutulup AAm miktarına göre parçacıklar arası mesafe değişimi Şekil 4.11. ile gösterildiği gibi gözlemlenmiştir. Jellerin genel olarak opak olmaları sebebi ile saçılımları fazla olarak gözlemlenmiştir.



Şekil 4.11. AAm miktarına bağlı 5.Grup jellerin 24°C ve 32°C'deki parçacıklar arası mesafe değişim grafiği

Hidrojelde AAm miktarı arttıkça iyonizasyon artacak ve bu, hidrojeli şişiren ve 2-boyutlu parçacıklar arası mesafeyi arttıran önemli ölçüde artmış bir Donnan potansiyeli ile sonuçlanacaktır. Parçacıklar arası mesafenin artış sebebi de Donnan potansiyelindeki bu artış kaynaklı olabilmektedir.

1.Grup ve 2.Grup jellerde NIPAM değişim oranları aynı olan jellerin verileri alınarak, AAc ve AAm içeriklerine göre parçacıklar arası mesafedeki değişimleri Şekil 4.12. ile gösterildiği gibi gözlemlenmiştir. AAc ve AAm içeren 2.Grup jellerin parçacıklar arası mesafesinin, AAc ve AAm içermeyen 1.Grup jellerin parçacıklar arası mesafesinden daha düşük olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.12. NIPAM miktarına bağlı AAc ve AAm içeren 2.Grup ve içermeyen 1.Grup jellerin 24°C ve 32°C'deki parçacıklar arası mesafe değişim grafiği

5. SONUÇLAR

Sonuçlarımız teori ve daha önceki çalışmalar ile uyum içerisindedir. Sıcaklık arttıkça jel sistemi büzülmüş, koloit parçacıklar arası mesafe azalmıştır ve Bragg saçılımında meydana gelen Debye halka çapları sıcaklık ile artmıştır. Ayrıca mikroskop altında alınan görüntülerde; parçacık arası mesafelerin, saçılımdan bulunan sonuçlar ile uyumlu olduğu ortaya çıkarılmıştır.

Tezde, bugüne kadar kullanılan ölçüm yöntemlerinin aksine, daha hassas ölçüm alınabilecek ve ileride daha da geliştirilebilecek bir prosedür ile ölçümler alınmıştır. Debye halkasının görüntüsü bir kamera aracılığı ile elektronik ortama aktarılmış ve burada veriler IDL programında işlenerek Bragg saçılım verisine bağlı olarak Debye halkasının yarıçapı ölçümleri tamamlanmıştır. Bu ölçümler sonucunda jellerin şişip büzülmesi daha hassas olarak hesaplanabilmektedir.

Tezdeki parametrik çalışmalarda, hangi hidrojellerin sıcaklığa bağlı daha kullanışlı olduğu ortaya çıkarılmıştır. Daha önceki çalışmalarda PNIPAM jelleri kullanılmış ancak LCST üzerinde sıcaklığa bağlı faz geçişleri incelenmemiştir (Zhang vd. 2011). NIPAM hidrojelleri, sıcaklık arttıkça hidrofobik özellik göstererek büzülmekte ve bunun sonucu olarak parçacıklar arası mesafe azalmaktadır. Bazı PNIPAM hidrojelleri miktarlarına bağlı olarak opaklaşmış ve ışık saçılımları artmıştır. Bu durumlarda Debye halkalarının ışık şiddetleri, arkaplan gürültüsünde azalmış ve ölçümünün giderek zorlaştığı gözlemlenmiştir. Bu çalışma sonucu sıcaklık artarken, belli hidrojellerin saçılımının kabul edilebilir oranda olduğu ortaya çıkarılmış ve söz konusu jellerin bundan sonraki çalışmalarda daha hassas bir sıcaklık algılayıcısı olarak tasarlanmalarına olanak sağlanmıştır.

İleride yapılabilecek çalışmalarda, bu hibrit sistemin, cam lamel yüzeyinden ayrılarak; belli bir yapısal esnekliğe sahip, yüzeyden bağımsız serbest bir elastik bant olarak tasarlanması mümkündür. Böyle bir hibrit sistemde, alttaş camın, jel sisteminin şişmesinin kısıtlanması azaltılmış olacak ve daha fazla şişme oranlarına ulaşmak mümkün olacaktır. Öte yandan parçacıklar ve cam lamel arası elektrostatik, Van der Waals veya sentez esnasında meydana gelebilecek kovalent bağ oluşma gibi özel etkileşimler de önlenmiş olacaktır. Son olarak hidrojin her iki yüzeyi de dış ortama açık olacağı için tepki miktarı, algılama miktarı alanın büyüklüğü ile orantılı olarak artmış olacaktır.

Tezde, çapı yaklaşık olarak 2.2 mikrometre civarında olan PS koloit parçacıklar ile fotonik kristal yapılar oluşturulmuştur. Literatürdeki çalışmalarda genellikle, görünür ışık dalga boyuna denk gelen büyüklüklerde koloit parçacıklar kullanıldığı görülmektedir. Bu durumun oluşturduğu pratik sonuç renk değişiminin doğrudan göz ile gözlemlenebilmesidir. Dolayısı ile tezde elde edilen hibrit sistemlerin renk değişiminin belirgin olmamasının sebebi bu durumdan kaynaklıdır ve bu büyüklüklere denk gelen dalga boyu kızılötesi dalga spektrumuna denk gelmektedir. Elimizde kızılötesi dalga boyu civarında çalışan spektrometre olmadığı için ek bir spektrometre analizi

yapılmamıştır. İleriki çalışmalarda, 500nm civarında çapı olan koloit parçacıklar ile fotonik kristal oluşturulması mümkün gözükmemektedir. Bu durumda faz geçişi sonucu, renk değişimi görünür bölgeye denk gelecek ve detaylı spektrum analizi mümkün olabilecektir.

Yapılan çalışmalara ek olarak, parçacık arası mesafenin ortalama değerleri mikroskop görüntülerinin analizi ile de mümkündür. Görüntü analizi yöntemleri ile parçacık merkezleri arasındaki mesafeler 10nm hassasiyet ile ölçülebilir. Farklı sıcaklıklarda hibrit sistemlerin doğrudan gözlenmesi, eldeki bulguları yorumlamada daha destekleyici olacaktır. Ayrıca parçacıkların oluşturdukları kristallerin kristallenme oranları, amorf kısımları ve farklı yönelimlerdeki polikristal yapısı daha detaylı analiz edilebilir. Bu kısımda bahsedilen ve tezde yer almamış bütün durumların, ileride planlanan çalışmalarda yer alması hedeflenmektedir.



6. KAYNAKLAR

- Alsayed, A. M. 2006. Melting in temperature sensitive suspensions. Doctoral Thesis, University of Pennsylvania, Pennsylvania, USA.
- Bardosova, M., Pemble, M. E., Povey, I. M. and Tredgold, R. H. 2010. The Langmuir-Blodgett Approach to Making Colloidal Photonic Crystals from Silica Spheres. *Advanced Materials*, Vol 22: 3104-3124.
- Cai, Z., Luck, L. A., Punihaole, D., Madura, J. D. and Asher, S. A. 2016. Photonic crystal protein hydrogel sensor materials enabled by conformationally induced volume phase transition. *Chemical Science*, 7(7): 4557–4562.
- Cai, Z., Sasmal, A., Liu, X. and Asher, S. A. 2017. Responsive Photonic Crystal Carbohydrate Hydrogel Sensor Materials for Selective and Sensitive Lectin Protein Detection. *ACS Sensors*, 2(10): 1474–1481.
- Cai, Z., Smith, N. L., Zhang, J. T. and Asher, S. A. 2015. Two-dimensional photonic crystal chemical and biomolecular sensors. *Analytical Chemistry*, 87(10): 5013–5025.
- Carothers, W. H. 1929. Studies on polymerization and ring formation. I. An introduction to the general theory of condensation polymers. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 51: 2548–2559.
- Castellan, Gilbert W. 1983. *Physical Chemistry*. Addison-Wesley Publishing Company, 580 s
- Dikici, M. 1993. Katılmal fiziği, Seçkin Yayınları: 12416, Ders Kitabı, Ankara, pp. 25-26
- Edwards, S.F., King, P.R. and Pincus, P. 1980. Phase changes in polyampholytes. *Ferroelectrics*, 30:1: 3-6
- Flory, P. J. 1953. *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, 688 s
- Gupta, A., T. Sakthivel, and S. Seal. 2015. Recent development in 2d materials beyond graphene. *Progress in Materials Science*, Vol. 73: 44–126.
- Han, S., Jin, Y., Su, L., Chu, H. and Zhang, W. 2020. A two-dimensional molecularly imprinted photonic crystal sensor for highly efficient tetracycline detection. *Analytical Methods*, Vol. 12: 1374–1379.
- Heskins, M. and Guillet, J. E. 1968. Solution Properties of Poly (N-isopropylacrylamide). *Journal of Macromolecular Science*, A2: 1441-55
- Higgs, Paul G. and Joanny, JeanFrançois. 1991. Theory of polyampholyte solutions. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 94: 1543
- Hirokawa. Yoshitsugu, and Tanaka, Toyochi. 1994. Volume phase transition in a nonionic gel. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 81: 6379
- Ibach, Harald and Lüth, Hans. 2009. *Solid-State Physics. An Introduction to Principles of Materials Science*. Springer, Berlin, Heidelberg, 543 s
- Ilmain, Franck., Tanaka, Toyochi. and Kokufuta, Etsuo. 1991. Volume transition in a gel driven by hydrogen bonding. *Nature*, Volume 349: 400–401

- Jain, K., Vedarajan, R., Watanabe, M., Ishikiriya, M. and Matsumi, N. 2015. Tunable LCST behavior of poly(N-isopropylacrylamide/ionic liquid) copolymers. *Polym. Chem.*, Vol.6: 6819-6825
- Joesten, Melvin D. and Schaad, L. J. 1974. *Hydrogen Bonding*, Marcel Dekker, New York 622 s
- Kholodenko, A.L. 1991. Conformational statistics of semiflexible polymers with excluded volume. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 95: 628
- Khokhlov, A. R. and Khachaturian, K. A. 1982. On the theory of weakly charged polyelectrolytes. *Polymer*, Vol. 23: 1742–1750.
- Kittel, C. 2004. *Introduction to Solid State Physics*, 8th Edition. John Wiley & Sons, 704 s
- Mano, J. F. 2008. Stimuli-responsive polymeric systems for biomedical applications. *Advanced Engineering Materials*, Vol. 10: 515–527.
- Murtaza, G., Rizvi, A. S., Irfan, M., Yan, D., Khan, R. U., Rafique, B., Xue, M., Meng, Z. H. And Qu, F. 2020. Glycated albumin based photonic crystal sensors for detection of lipopolysaccharides and discrimination of Gram-negative bacteria. *Analytica Chimica Acta*, Vol. 1117; 1-8
- Nathan, D.M., Genuth, S., Lachin, J., Cleary, P., Crofford, O., Davis, M., Rand, L., Siebert, C. 1993. The Effect of Intensive Treatment of Diabetes on the Development and Progression of Long-Term Complications in Insulin-Dependent Diabetes Mellitus. *New England Journal of Medicine*, Vol 329: 977-986.
- Ogg, C. L. 1966. Determination of Molecular Weight. *Journal of AOAC INTERNATIONAL*, Vol. 49: 744–749.
- Otake, K., Inomata, H., Konno, M. and Saito, S. 1990. *Macromolecules*, Vol. 23: 283–289.
- Ozturk, V. and Okay, O. 2002. Temperature sensitive poly (N-t-butylacrylamide-co-acrylamide) hydrogels: Synthesis and swelling behavior. *Polymer*, Vol. 43: 5017–5026.
- Prather, D. W., Sharkawy, A., Shi, S., Murakowski, J. and Schneider, G. 2009. *Photonic Crystals, Theory, Applications and Fabrication*. Wiley Publishing: 405 s.
- Pelton, R. H. and Chibante, P. 1986. Preparation of aqueous latices with N-isopropylacrylamide. *Colloids and Surfaces*, Vol. 20: 247–256.
- Rayleigh, J. W. S. 1888. On the remarkable phenomenon of crystalline reflexion described by Prof. Stokes, *Phil. Mag.*, vol. 26: 256–265.
- Rizvi, A. S., Murtaza, G., Yan, D., Irfan, M., Xue, M., Meng, Z. H. and Qu, F. 2020. Development of Molecularly Imprinted 2D Photonic Crystal Hydrogel Sensor for Detection of L-Kynurenine in Human Serum. *Talanta*, 208(May 2019): 120403
- Salamone, Joseph C. 1996. *Polymeric Materials Encyclopedia*, Twelve Volume Set, CRC Press, 792 s.

- Scheirs, J. and Priddy, D. B. 2003. Modern Styrenic Polymers. WILEY SERIES IN POLYMER SCIENCE, 792 s
- Schild, H. G. 1992. Poly(N-isopropylacrylamide): experiment, theory and application. Progress in Polymer Science, Vol. 17: 163–249.
- Shibayama, M. and Tanaka, T. 1993. Volume phase transition and related phenomena of polymer gels. Advances in Polymer Science, Vol. 109.
- Smith, N. L. 2019. Development of 2-Dimensional Photonic Crystal Sensors and Pure Protein Organogel Sensing and Biocatalytic Materials. Doctoral Thesis, University of Pittsburgh, Pittsburgh, USA.
- Smith, N. L., Hong, Z. and Asher, S. A. 2014. Responsive ionic liquid-polymer 2D photoniccrystal gas sensors. *Analyst.*, 139, 6379-6386.
- Song, Jing-She and Winnik, Mitchell A. 2005. Cross-Linked, Monodisperse, Micron-Sized Polystyrene Particles by Two-Stage Dispersion Polymerization. *Macromolecules*, Vol. 38: 8300-8307
- Sukhoivanov I. A. and Guryev I. V. 2009. Photonic Crystals: Physics and Practical Modeling. Springer Heidelberg Dordrecht London New York.
- Tanaka, T. 1981. Gels. Scientific American, 244(1): 124-138.
- Tanaka, T., Sun, S. T., Nishio, I., Swislow, G. and Shah, A. 1980. Phase Transitions In Ionic Gels. *Ferroelectrics*, Vol. 30: 1636-1639
- Tanford, C. 1980. The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes, Charles Tanford, Wiley-Interscience, New York, 1980, 233 s., *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*, Vol. 18: 687-690
- Tikhonov, A., Kornienko, N., Zhang, J. T., Wang, L. and Asher, S. A. 2012. Reflectivity enhanced two-dimensional dielectric particle array monolayer diffraction. *Journal of Nanophotonics*, Vol. 6: 063509 (1-10)
- Vatalis, A. S. and Kehayoglou, A. H. 2001. Polyurethanes from 4,4'-diphenylmethane diisocyanate and poly(oxyethylene) glycols. I. Preparation and general properties. *Journal of Macromolecular Science - Pure and Applied Chemistry*, pp. 673–680.
- Walker, J. P., Kimble, K. W. and Asher, S. A. 2007. Photonic crystal sensor for organophosphate nerve agents utilizing the organophosphorus hydrolase enzyme. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, Vol. 389: 2115–2124.
- Wang, R. and Wang Zhen-Gang. 2014. Theory of Polymer Chains in Poor Solvent: Single-Chain Structure, Solution Thermodynamics, and Θ Point. *Macromolecules*, Vol. 47, 12: 4094–4102
- Wang, Y., Xie, T., Yang, J., Lei, M., Fan, J., Meng, Z. and Wang, Z. 2019. Fast screening of antibiotics in milk using a molecularly imprinted two-dimensional photonic crystal hydrogel sensor. *Analytica Chimica Acta*, 1070: 97–103.
- White, Evan M., Yatvin, J., Grubbs III, Joe B., Bilbrey, Jenna A. and Locklin, J. 2013. Advances in smart materials: Stimuli-responsive hydrogel thin films. *Polymer Physics*, Vol. 51, 14: 1084-1099
- Witten, T.A. 1999. Insights from soft condensed matter. *Rev. of Modern Phy.*, 71: 367.

- Wu, C. 1998. A comparison between the “coil-to-globule” transition of linear chains and the ‘volume phase transition’ of spherical microgels. *Polymer*, Vol. 39: 4609–4619.
- Wu, S., Li, H., Chen, J. P. and Lam, K. Y. 2004. Modeling Investigation of Hydrogel Volume Transition. *Macromolecular Theory and Simulations*, Vol. 13: 13–29.
- Wu, X.S., Hoffman, A.S. and Yager, P. 1992. Synthesis and characterization of thermally reversible macroporous poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels. *J. Polymer Sci. Part A: Polymer Chem.*, 30(10): 2121-2129.
- Wu, X., Pelton, R. H., Hamielec, A. E., Woods, D. R. and McPhee, W. 1994. The kinetics of poly(N-isopropylacrylamide) microgel latex formation. *Colloid & Polymer Science*, Vol. 272: 467–477.
- Yablonovitch, E. 1987. Inhibited spontaneous emission insolid-state physics and electronics. *Phys. Rev. Lett.*, vol. 58, pp. 2059–2062.
- Zhang, J. T., Wang, L., Luo, J., Tikhonov, A., Kornienko, N. and Asher, S. A. 2011. 2-D array photonic crystal sensing motif. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 133: 9152–9155.
- Zhang, J. T., Wang, L., Chao, X. and Asher, S. A. 2011. Periodicity-controlled two-dimensional crystalline colloidal arrays. *Langmuir*, 27(24): 15230–15235.
- Zhang, J. T., Wang, L., Lamont, D. N., Velankar, S. S. and Asher, S. A. 2012. Fabrication of Large-Area Two-Dimensional Colloidal Crystals. *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 51: 6117 –6120.
- Zhang, J. T., Chao, X., Liu, X. And Asher, S. A. 2013. Two-dimensional array Debye ring diffraction protein recognition sensing. *Chem. Commun.*, Vol 49: 6337-6339

ÖZGEÇMİŞ

Sinan HAZAR

ÖĞRENİM BİLGİLERİ

Yüksek Lisans	Akdeniz Üniversitesi
2017- 2021	Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Antalya
Lisans	Akdeniz Üniversitesi
2011-2017	Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Antalya