

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

FİZİK ANABİLİM DALI

**BAZI ÖRÜMCEK AĞLARI VE SULU ORTAMDA FARKLI NANO OLUŞUMLAR
İÇEREN MANYETİK (Fe₃O₄) VE METALİK (Au) YAPILARIN SWAXS
YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Elif Hilal ŞEN

**HAZİRAN 2013
TRABZON**

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

FİZİK ANABİLİM DALI

**BAZI ÖRÜMCEK AĞLARI VE SULU ORTAMDA FARKLI NANO OLUŞUMLAR
İÇEREN MANYETİK(Fe_3O_4) VE METALİK (Au) YAPILARIN SWAXS
YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ**

Fizikçi Elif Hilal ŞEN

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
“DOKTOR (FİZİK)”
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 02.05.2013
Tezin Savunma Tarihi : 06.06.2013**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Engin TIRAŞOĞLU
İkinci Danışman: Prof. Dr. Semra İDE**

Trabzon 2013

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Ana Bilim Dalında

Elif Hilal ŞEN Tarafından Hazırlanan

**Bazı örümcek ağları ve sulu ortamda farklı nano oluşumlar içeren manyetik(Fe_3O_4)
ve metalik (Au) yapıların SWAXS yöntemi ile incelenmesi**

**başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun gün ve sayılı kararıyla
oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda**

DOKTORA TEZİ

olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Ali İhsan KOBYA

Üye : Prof. Dr. Engin TIRAŞOĞLU

Üye : Prof. Dr. Halit KANTEKİN

Üye : Prof. Dr. Abdulhalik KARABULUT

Üye : Doç. Dr. Gökhan APAYDIN

Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Doktora tez çalışmam boyunca, bilgisinden faydalandığım, manevi desteğini hep hissettiğim, çalışmalarımı yapabilmemde bana kolaylık sağlayan, insani ve ahlaki değerleri ile de örnek aldığım çok değerli hocam ve birinci danışmanım Prof. Dr. Engin TIRAŞOĞLU'na, bana her zaman maddi ve manevi destek olan, kıymetli bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım, çalışmalarım boyunca bana her türlü imkanı sağlayan ayrıca birlikte çalıştığımız süre boyunca göstermiş olduğu hoşgörü ve sabırdan dolayı çok değerli hocam ve ikinci danışmanım Hacettepe Üniversitesi'nden Prof. Dr. Semra İDE'ye teşekkür eder, en derin saygılarımı sunarım.

Tez çalışmamın kapsamındaki örümcek ağları örneklerinin toplanması ve temininde bana destek olan Hacettepe Üniversitesi Biyoloji bölümü hocalarımızdan Yard. Doç. Dr. Orhan Mergen ve çalışma grubuna, ikinci grup örneklerin sentezlenmesi ve temini için Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümü hocalarımızdan Prof. Dr. Erhan Pişkin ve asistanı Filiz Sayar'a teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım boyunca benden yardımlarını ve desteğini esirgemeyen değerli arkadaşım Yrd. Doç. Dr. Erhan Cengiz'e,

Hacettepe Üniversitesindeki çalışma arkadaşlarım Dr. Dilek Yonar, Yrd. Doç. Dr. Arzu Karayel, Yrd. Doç. Dr. Aslı Öztürk ve Caner Tükel'e her zaman manevi olarak yanımda oldukları ve bilgi paylaşımları için teşekkürlerimi sunarım.

Maddi ve manevi destekleri ile yabancı dil konusundaki yardımları için sevgili kardeşim Gülsüm Taşkan ve eşi Mahmut Taşkan'a,

Bu günlere gelmemi sağlayan, beni her zaman destekleyen ve sabır gösteren annem Gülser Soylu ve babam Ahmet Soylu'ya,

Her zaman beni motive eden, maddi ve manevi destekleriyle hep yanımda olan sevgili eşim Adnan Şen'e en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Elif Hilal ŞEN

Ankara 2012

TEZ BEYANNAMESİ

Doktora tezi olarak sunduğum ‘‘Bazı örümcek ağları ve sulu ortamda farklı nano oluşumlar içeren manyetik (Fe_3O_4) ve metalik (Au) yapıların SWAXS yöntemi ile incelenmesi’’ başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanlarım Prof. Dr. Semra İDE ve Prof. Dr. Engin TIRAŞOĞLU’nun sorumluluğunda tamamladığımı, verileri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Elif Hilal ŞEN

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	III
TEZ BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET	VII
SUMMARY	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ	IX
TABLolar DİZİNİ.....	XIII
SEMBOLLER DİZİNİ	XIV
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Küçük ve Geniş Açıda X-Işını Saçılması.....	5
1.2.1. Koherent Saçılma	9
1.2.2. Küçük Açılarda Saçılma.....	11
1.2.3. Jirasyon Yarıçapı	15
1.2.4. Farklı Nanoyapılı Sistemler İçin Şiddet İfadeleri.....	16
1.2.4.1. Küresel Parçacıklar İçin Form Faktörü	18
1.2.4.2. Küresel Kabuk Şekilli Parçacıklar İçin Form faktörü	19
1.2.4.3. Elipsoid Parçacıklar İçin Form Faktörü	20
1.2.4.4. Silindirik Parçacıklar İçin Form Faktörü.....	21
1.2.4.5. İnce Uzun Çubuk Şekilli Parçacıklar	23
1.2.4.6. İnce Disk Şeklinde Parçacıklar İçin Form Faktörü	24
1.2.4.7. Dikdörtgenler Prizması Şeklinde Parçacıklar İçin Form Faktörü	25
1.2.5. Guinier Yasası	26
1.2.6. Porod Yasası.....	28
1.2.7. Uzaklık Dağılım Fonksiyonu	30
1.2.8. Polydispersity	32
1.2.9. Geniş Açıda X-Işını Saçılması (WAXS).....	34
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR	35
2.1. Kullanılan Deney Sistemi.....	35
2.1.1. X-Işını Kaynağı	36
2.1.2. Kolimatör Sistemi.....	38
2.1.3. Örnek Haznesi ve Örnek Tutucular	40
2.1.4. Vakum Sistemi	43
2.1.5. TPF (Transparent Primary Beam Stop and Filter) Sistemi	43

2.1.6.	Dedektör Sistemi	44
2.1.7.	Sistem Yazılımı	45
2.1.8.	Kolimasyon Sisteminin Saçılma Desenine Etkisi	46
2.2.	İncelenen Örnekler	48
2.2.1.	Örümcek Ağları	48
2.2.2.	Sulu ortamda, Altın Nanoparçacıklar ve Altın Kaplı Fe ₃ O ₄ nanoparçacıkları.....	55
2.3.	Verilerin Değerlendirilmesinde Kullanılan Programlar	56
3.	BULGULAR	60
3.1.	Örümcek Ağları ile İlgili Bulgular	60
3.1.1.	Kokon Örnekler	60
3.1.2.	<i>Uroctea Durandi</i> Türüne Ait Saklanma Ağı Örnekleri.....	64
3.1.3.	Çözelti Fazında İncelenen Dragline Örnekler	70
3.2.	Sulu Ortamda Altın Nano Parçacıklar ile İlgili Bulgular	74
3.2.1.	Sulu Ortamda Silindirik Altın Nano Parçacıklar	74
3.2.2.	Sulu Ortamda Küresel Altın Nano Parçacıklar	87
3.2.3.	Sulu Ortamda Altın Kaplı Fe ₃ O ₄ (magnetit) Nano Parçacıklar.....	89
4.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	93
5.	ÖNERİLER	104
6.	KAYNAKLAR.....	105

ÖZGEÇMİŞ

Doktora Tezi

ÖZET

BAZI ÖRÜMCEK AĞLARI VE SULU ORTAMDA FARKLI NANO OLUŞUMLAR İÇEREN MANYETİK (Fe_3O_4) VE METALİK (Au) YAPILARIN SWAXS YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ

Elif Hilal ŞEN

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Engin TIRAŞOĞLU
2013, 126 Sayfa

Bu tez, örümcek ağları ile manyetik ve metalik nanoparçacıklar olmak üzere, iki farklı örnek grubu için yapılan SWAXS (Small and Wide Angle X-Ray Scattering) analizlerini kapsamaktadır. Ölçümler, laboratuvar tipi SWAXS deney sistemi ile yapılmıştır.

Çalışmada öncelikle, Karadeniz Bölgesi'nde yaşayan bazı örümceklerin kokon saklanma ağı ve tek iplikçik (dragline) formundaki ağların yapıları incelenmiştir. Farklı rakımlardan toplanan örneklerin yapıları, kendi aralarında; laboratuvar şartlarında elde edilen ve doğadan toplanan saklanma ağı örnekleri ise birbirleriyle karşılaştırılmıştır. Ayrıca dragline örneklerinin çözelti formları incelenmiş ve bazı kokon örneklere ait SEM (Scanning Elektron Microscope) görüntüleri de elde edilmiştir.

İkinci grup örneklerde ise altın silindirik ve küresel nano parçacıklar ve altın kaplanan manyetit (Fe_3O_4) küresel nano manyetik parçacıklar üzerine çalışmalar yapılmıştır.

Her iki grup için, örnek içeriğindeki nano oluşumların sayıları, büyüklükleri, şekilleri, elektron yoğunluğu farklılıkları gibi yapısal özellikler belirlenmiş ve aynı tür örneklerin birbirleriyle yapısal karşılaştırmaları yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: SAXS, WAXS, örümcek ağları, kokon, dragline, metalik/ manyetik nano parçacıklar,

Phd. Thesis

SUMMARY

INVESTIGATION OF SOME KIND OF SPIDER WEBS AND DIFFERENT MAGNETIC (Fe_3O_4) AND METAL (Au) STRUCTURES IN AQUEOUS MEDIA CONTAINING VARIOUS NANO STRUCTURES WITH SWAXS METHOD

Elif Hilal ŞEN

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Physics Graduate Program
Supervisor: Prof. Engin TIRAŞOĞLU
2013, 126 Pages

This thesis includes SWAXS (Small and Wide Angle X-Ray Scattering) studies on two different sample groups which are spider web and magnetic and metallic nano particles. The SWAXS measurements were carried out with laboratory-type SWAXS experimental system.

Cocon, dragline and hiding silk structures of spider webs which had collected from Black Sea region were investigated. Samples which were collected from different elevations were compared with each other. Also spider hiding silk samples both were collected from nature and obtained in laboratory conditions were compared with each other. In addition, the solution form of dragline samples and SEM (Scanning Elektron Microscope) images of some of the cocon samples were analyzed.

On the second group samples, cylindrical and spherical gold nano particles and gold coated magnetite (Fe_3O_4) nano- magnetic particles were investigated.

For both groups, structural features such as number, shape and size of nano particles, electron density variations in the samples were determined and same kind of samples were compared with each other.

Key Words: SAXS, WAXS, Spider Silk, Cocon, dragline, metallic/magnetic nano particles

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1. Tipik SAXS ve WAXS profilleri	6
Şekil 1.2. SAXS ve WAXS tekniklerinin ölçüm aralıkları.....	6
Şekil 1.3. \vec{k}_0 gelen ışının, \vec{k} saçılan ışının dalga vektörleri olmak üzere \vec{q} saçılma vektörünün elde edilmesi.....	7
Şekil 1.4. SAXS eğrisinden ulaşılan yapısal büyüklük bilgileri ve saçılma profilindeki ilgili bölgeler (büyük pencereden küçük pencereye doğru incelenen bölgeler).....	8
Şekil 1.5. 0 konumundaki bir tek elektron tarafından X ışınlarının koherent saçılması... 10	10
Şekil 1.6. Şiddet desenine form ve yapı faktörlerinin etkisi.....	17
Şekil 1.7. Homojen katı küre.	18
Şekil 1.8. R yarıçaplı küresel parçacıklar için saçılma deseni.....	19
Şekil 1.9. İçi boş küre	20
Şekil 1.10. Silindirik parçacık için tanımlanan yönelim ile ilgili geometrik parametreler. 21	21
Şekil 1.11. Form faktörü ifadesindeki enlemsel ve boylamsal fonksiyonların saçılma desenine katkısı.....	22
Şekil 1.12. Silindirik oluşumlar için saçılma deseni.....	23
Şekil 1.13. Disk şekilli nano parçacıklar	24
Şekil 1.14. Prizmatik oluşum ve yapısal parametreler.....	25
Şekil 1.15. Porod bölgesinin gösterimi	29
Şekil 1.16. Çiftler arası uzaklık dağılım fonksiyonu (D_{max} , maksimum uzaklık).....	31
Şekil 1.17. Basit şekillere sahip parçacıkların saçılma desenlerine göre uzaklık dağılım fonksiyonu	32
Şekil 1.18. SAXS desenine polidispersitenin etkisi.....	33
Şekil 2.1. SWAXS deney sisteminin genel görünümü	35
Şekil 2.2. Deney sistemi ve elemanlarının şematik gösterimi	36
Şekil 2.3. Bir X-ışını tüpünün şematik gösterimi	37
Şekil 2.4. Kolimatör çeşitleri	38
Şekil 2.5. Kratky optiği: E kenar, B ₁ ve B ₂ bloklar, P gelen ışın görüntüsü, PS ışın durdurucu, PR ışının geliş düzlemi	39
Şekil 2.6. Blok kolimasyon sisteminin yandan şematik gösterimi	40
Şekil 2.7. Örnek bloğu ve örnek tutucunun yerleştirilmesi	41
Şekil 2.8. Sıvı örnek tutucu ve örneğin ölçüm için hazırlanması	41

Şekil 2.9. Toz örneklerin ölçümü için örnek ve örnek tutucunun hazırlanması	42
Şekil 2.10. Örümcek ağları ince filmler gibi kalınlığı az olan örneklerin ölçüm için hazırlanması.....	42
Şekil 2.11. Vakum pompası ve göstergesi.....	43
Şekil 2.12. TPF sistemini ayarlama da kullanılan program arayüzü	44
Şekil 2.13. Deney sisteminde kullanılan SAXS ve WAXS dedektörleri.....	45
Şekil 2.14. Eş zamanlı ölçülen SAXS ve WAXS desenleri.....	46
Şekil 2.15. “Slit Smearing Effect” geometriksel gösterimi	47
Şekil 2.16. Saçılma deseninde smearing etkisi	48
Şekil 2.17. Dragline ağının genel yapısı, alanın ve glisin içeriği zengin nano oluşumların gösterimi	49
Şekil 2.18. İncelenen kokon örnekler	50
Şekil 2.19. Kokon yapıları incelenen örümcekler.....	51
Şekil 2.20. <i>Uroctea Durandi</i> türü örümcek	53
Şekil 2.21. Laboratuvar ortamında oluşturulan yaşam kabini ve incelenen saklanma ağı örneği.....	53
Şekil 2.22. Arazi ortamında sağma işlemi ile dragline ağı elde edilmesi.....	54
Şekil 2.23. Dragline ağı ile oluşturulan filament örnek	54
Şekil 2.24. Dragline ağları incelenen örümcekler.....	55
Şekil 2.25. EasySWAXS programı	56
Şekil 2.26. 3DView programı	57
Şekil 2.27. GNOM programı	58
Şekil 2.28. IGOR programı, fit işlemi arayüz bilgileri	59
Şekil 3.1. 1- <i>Xysticus audax</i> , 2- <i>Xysticus robustus</i> , 3- <i>Drassodes lapidosus</i> , 4- <i>Zelotes petrensis</i> , 5- <i>Heliophanus auratus</i> , 6- <i>Drassodes pubescens</i> , 7- <i>Zelotes apricorum</i> , 8- <i>Gnaphosa lucifuga</i> , 9- <i>Uloborus walckenaerius</i> , 10- <i>Zelotes longipes</i> kokon örneklerine ait SAXS desenleri.....	60
Şekil 3.2. 1- <i>Xysticus audax</i> , 2- <i>Xysticus robustus</i> , 3- <i>Drassodes lapidosus</i> , 4- <i>Zelotes petrensis</i> , 5- <i>Heliophanus auratus</i> , 6- <i>Drassodes pubescens</i> , 7- <i>Zelotes apricorum</i> , 8- <i>Gnaphosa lucifuga</i> , 9- <i>Uloborus walckenaerius</i> , 10- <i>Zelotes longipes</i> kokon örneklerine ait WAXS desenleri	63
Şekil 3.3. <i>Zelotes</i> cinslerine ait kokon örneklerinin SEM görüntüleri.....	63
Şekil 3.4. <i>Xysticus</i> cinslerine ait kokon örneklerinin SEM görüntüleri.....	64
Şekil 3.5. 1-Saklanma ağı I, 2- Saklanma ağı II, 3- Saklanma ağı III örneklerine ait SAXS desenleri.....	65
Şekil 3.6. 1-Saklanma ağı I, 2- Saklanma ağı II, 3- Saklanma ağı III örneklerine ait WAXS desenleri.....	65

Şekil 3.7. Saklanma ağı I için GNOM programıyla elde edilen fit grafiği.....	67
Şekil 3.8. Saklanma ağı I için GNOM programıyla elde edilen uzaklık dağılım fonksiyonu.	67
Şekil 3.9. Saklanma ağı I için Irena SAS programıyla elde edilen uzaklık dağılım fonksiyonu.	68
Şekil 3.10. Saklanma ağı II için GNOM programıyla elde edilen uzaklık dağılım fonksiyonu.	68
Şekil 3.11. Saklanma ağı III için GNOM programıyla elde edilen uzaklık dağılım fonksiyonu.	69
Şekil 3.12. <i>Uroctea Durandi</i> türüne ait saklanma ağlarının DAMMIN programından elde edilen görüntüleri	70
Şekil 3.13. 1- <i>Araneus quadratus</i> , 2- <i>Araneus diadematus</i> , 3- <i>Araneus angulatus</i> türlerine ait dragline ipliklerinin çözelti formlarının SAXS grafiği	71
Şekil 3.14. <i>Araneus quadratus</i> örümceğinden elde edilen dragline örneğin çözelti formuna ait fit grafiği.....	72
Şekil 3.15. <i>Araneus diadematus</i> örümceğinden elde edilen dragline örneğin çözelti formuna ait fit grafiği.....	73
Şekil 3.16. <i>Araneus angulatus</i> örümceğinden elde edilen dragline örneğin çözelti formuna ait fit grafiği.....	73
Şekil 3.17. Örnek 1 için öngörülen silindir fonksiyonunun verilerle iyi uyuşum göstermediği durum.....	75
Şekil 3.18. Örnek 1 için öngörülen çoklu (polydispers) silindirik uzunluk için tanımlanan fonksiyonun verilerle iyi uyuşum göstermediği durum.....	76
Şekil 3.19. Örnek 1 için tanımlanan çoklu silindirik yarıçap fonksiyonu ve verilerin uyuşum grafiği.....	76
Şekil 3.20. Örnek 2 için uygulanan çoklu silindirik yarıçap fonksiyonu ve verilerin uyuşum grafiği.....	77
Şekil 3.21. Örnek 3 için uygulanan çoklu silindirik yarıçap fonksiyonu ve verilerin uyuşum grafiği.....	78
Şekil 3.22. Örnek 4 için uygulanan çoklu silindirik yarıçap fonksiyonu ve verilerin uyuşum grafiği.....	78
Şekil 3.23. Örnek 5 için uygulanan çoklu silindirik yarıçap fonksiyonu ve verilerin uyuşum grafiği.....	79
Şekil 3.24. Örnek 6 için uygulanan çoklu silindirik yarıçap fonksiyonu ve verilerin uyuşum grafiği.....	79
Şekil 3.25. Örnek 7 için uygulanan çoklu silindirik yarıçap fonksiyonu ve verilerin uyuşum grafiği.....	80
Şekil 3.26. Örnek 8 için uygulanan çoklu silindirik yarıçap fonksiyonu ve verilerin uyuşum grafiği.....	80

Şekil 3.27. Örnek 9 için uygulanan çoklu silindirik yarıçap fonksiyonu ve verilerin uyuşum grafiği.....	81
Şekil 3.28. Örnek 10 için uygulanan çoklu silindirik yarıçap fonksiyonu ve verilerin uyuşum grafiği.....	81
Şekil 3.29. Örnek 11 için uygulanan çoklu silindirik yarıçap fonksiyonu ve verilerin uyuşum grafiği.....	82
Şekil 3.30. Örnek 1 için Kratky çizimi	85
Şekil 3.31. Örnek 1 için ara yüzey kalınlığının elde edilmesi	86
Şekil 3.32. Uygulanan küresel form faktörü fonksiyonunun verilerle iyi uyuşum göstermediği durum.....	87
Şekil 3.33. Uygulanan elipsoit form faktörü fonksiyonu ve verilerin uyuşum grafiği.....	89
Şekil 3.34. Uygulanan küresel çekirdek kabuk fonksiyonunun verilerle iyi uyuşum göstermediği durum.....	90
Şekil 3.35. Uygulanan prolat elipsoit çekirdek kabuk fonksiyonu ve verilerin uyuşum grafiği.....	90
Şekil 3.36. Farklı elipsoit yapı modelleri.....	91
Şekil 3.37. Prolat elipsoit çekirdek kabuk modeli	92
Şekil 4.1. Sulu ortamda Au nano parçacık içerikli örneklerin IGOR programında fit işlemi sonucu elde edilen çözelti yoğunlukları (ρ_{SLD} değerleri).....	100
Şekil 4.2. Sulu ortamda Au nano parçacık içerikli örneklerin IGOR programında fit işlemi sonucu elde edilen silindir oluşumların yoğunlukları (ρ_{SLD} değerleri).....	100
Şekil 4.3. Sulu ortamda Au nano parçacık içerikli örneklerin IGOR programında fit işlemi sonucu elde edilen polydispersite değerleri	101
Şekil 4.4. Sulu ortamda Au nano parçacık içerikli örneklerin IGOR programında fit işlemi sonucu elde edilen silindir oluşumların boyları.....	101
Şekil 4.5. Sulu ortamda Au nano parçacık içerikli örneklerin IGOR programında fit işlemi sonucu elde edilen silindir oluşumların yarıçapları	102

TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1.1. Farklı geometrik oluşumlar için Jirasyon Yarıçapları ve geometrik parametreler.....	16
Tablo 2.1. Kokon örneklerin isimleri ve toplandıkları bölge.....	52
Tablo 3.1. Kokon örneklerin SAXS desenlerinden elde edilen maksimum saçılma şiddetleri, ağ içeriğinde bulunan nano yapılarla ilgili oluşum formları, etkin yarıçap (Guinier yarıçapı) değerleri ve örneklerin toplandıkları bölgelerin rakım değerleri.....	61
Tablo 3.2. <i>Uroctea durandi</i> türüne ait saklanma ağı örneklerinin SAXS desenlerinden elde edilen maksimum saçılma şiddetleri, ağ içeriğinde bulunan nano yapılarla ilgili oluşum formları ve etkin yarıçap (Guinier yarıçapı) değerleri .	66
Tablo 3.3. <i>Uroctea durandi</i> türüne ait saklanma ağı örneklerinin GNOM ve Irena SAS programlarından elde edilen R_g (jirasyon yarıçapı) ve oluşumlar arası maksimum boyut değerleri.....	69
Tablo 3.4. <i>Araneus quadratus</i> , <i>Araneus diadematus</i> ve <i>Araneus angulatus</i> türlerine ait çözelti formundaki dragline örneklerin SAXS desenlerinden elde edilen maksimum saçılma şiddetleri, ağ içerisinde bulunan nano yapılarla ilgili oluşum formları ve etkin yarıçap (Guinier yarıçapı) değerleri.....	71
Tablo 3.5. <i>Araneus quadratus</i> , <i>Araneus diadematus</i> ve <i>Araneus angulatus</i> türlerine ait çözelti formundaki dragline örneklerinden elde edilen fit parametreleri	74
Tablo 3.6. Örnek 1 için uygulanan fit fonksiyonlarının uyum parametreleri.....	77
Tablo 3.7. Sulu ortamda silindirik au nano parçacık içerikli örneklerin fit işlemi sonucu elde edilen parametre değerleri.....	82
Tablo 3.8. Örneklere ait IGOR ve EasySWAXS programıyla elde edilen jirasyon yarıçapı değerleri.....	84
Tablo 3.9. 1-11 arası örnekler için elde edilen Q ve E değerleri	86
Tablo 3.10. Prolat elipsoit çekirdek kabuk modeline verilerin fit edilmesi sonucu elde edilen parametre değerleri	92
Tablo 4.1. Eresusu cinnaberinus tarafından örülen ağın içeriğinde bulunan kristal yapı içerikleri ile ilgili pik analizleri	95

SEMBOLLER DİZİNİ

AFM	: Atomik Force Mikroskopu
ASA	: (Amplitude Spectrum Analyzer) Sistem Yazılımı
PDDF	: (Pair Distance Distribution Function) Çiftler Arası Uzaklık Dağılım Fonksiyonu
PSD	: (Position Sensitive Dedector) Konum Duyarlı Çizgisel Dedektör
SAXS	: (Small Angle X-Ray Scattering) Küçük Açılı X-Işını Saçılması
SEM	: (Scanning Electron Microscope) Taramalı Elektron Mikroskopu
SWAXS	: (Small and Wide Angle X-ray Scattering) Küçük ve Geniş Açılı X-Işını Saçılması
TEM	: (Transmission Electron Microscope) Tünellemeli Elektron Mikroskopu
TPF	: Transparent Primary Beam Stop and Filter
WAXS	: (Wide Angle X-Ray Scattering) Geniş Açılı X-Işını Saçılması
$A(q)$: Saçılma genliği
$A_e(q)$: Elektrondan saçılma genliği
c	: Işık hızı
d	: Saçılma düzlemleri arası mesafe
E	: Elektrik alan
e	: Elektron yükü
$F(q)$: Form Faktörü
I	: Saçılan ışının şiddeti
I_e	: Elektrondan saçılma şiddeti
J_1	: Birinci dereceden Bessel fonksiyonu
\vec{k}	: Dalga vektörü
L	: Silindirin uzunluğu
m	: Elektron kütlesi
N	: Parçacık sayısı
p	: Polidispersite yüzdesi
$P(r)$: Uzaklık dağılım fonksiyonu
Q	: Değişmez (invariant)
q	: Saçılma vektörünün büyüklüğü

\vec{r}	: Konum vektörü
r_e	: Elektron yarıçapı
R_g	: Jirasyon yarıçapı
S	: Yüzey alanı
$S(q)$: Yapı faktörü
t	: Zaman
V	: Hacim
Z	: Parçacık boyutundaki yayılmanın bir ölçüsü
2θ	: Saçılma açısı
Θ	: Açı
ϕ	: Açı
λ	: Dalga boyu
w	: Açısal frekans
Σ	: Saçılma tesir kesiti
Ω	: Katı açısı
ρ_0	: 0 konumundaki elektron yoğunluğu
$\rho(r)$: Konuma bağlı elektron yoğunluğu
$\tilde{\rho}^2(r)$: Konuma bağlı elektron yoğunluğu
$\gamma(r)$: Konuma bağlı oto korelasyon
η	: Elektron yoğunluğundaki dalgalanma
Γ	: Delta fonksiyonu

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Herhangi bir malzemeyi atomik, moleküler ve nano boyutta kontrollü bir şekilde oluşturma işlemi başarılabilirse makroskopik boyutta o malzemeye birçok üstün özellik kazandırmak mümkün olabilecektir. Günümüzde, bu konuda yapılan çalışmalar ile fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikler kontrol altına alınarak pek çok yeni malzeme teknolojiye kazandırılmıştır. Bu malzemelerin ayrıntılı yapı analizleri ve karakterizasyonu, yapı-özellik ilişkisinin belirlenmesi ve üretim aşamasına geçilmede önemli bir aşamadır. Örneğin içerdiği nano oluşumların boyutları, şekillenimleri, boyut dağılımları, birim hacimdeki oluşum sayıları, dağılımları, birbirlerine olan uzaklıkları, iki ya da daha fazla farklı faz içeren yapılarda ara yüzey alanları gibi yapısal parametrelerin bilinmesi önem taşımaktadır. Aksi durumda, üretilen örnek teknolojik ve endüstriyel alanda insanlığın kullanımına sunulamaz. Günümüzde, pek çok deneysel yöntem bu tür örneklerin yapı analiz ve karakterizasyonlarında kullanılmaktadır. En yaygın yöntemler mikroskopi, TEM (Transmission Electron Microscopy), SEM (Scanning Electron Microscopy), AFM (Atomic Force Microscopy) yöntemleridir. Fakat mikroskopi yöntemlerinde, örneğin geneli hakkında bilgi edinmek çok zor ve zaman alıcıdır. Bu nedenle örneğin belirli bölgelerine odaklanılır. X-ışınları, incelenecek malzemeler için giriciliği yüksek ve elektron yoğunluklarına çok daha duyarlı olduğundan kısa sürede yukarıda bahsedilen bilgilere örneğin tamamını kapsayacak şekilde ulaşmamızı sağlar. Gelişen teknoloji ile çok küçük açı bölgesinde X-ışını saçılması çalışmaları bizlere bu olanağı vermiştir. Küçük açılarda saçılma yönteminin temeli, 1938 de A. Guinier'in yayınladığı kuramsal çalışmalarına dayanmaktadır. P. Debay, G. Porod, O. Kratky, V. Luzzati, W. Beeman, P. Schmidt ve diğer bilim insanları da bu metodun kuramını ve deneysel temellerini geliştirmişlerdir (Glatter ve Kratky, 1982).

Küçük açı X-ışını saçılması (Small Angle X-Ray Scattering), birkaç nanometre ile mikron büyüklükleri arasında değişen tipik boyutlara sahip sistemlerin, genel yapısal özelliklerini belirlemede kullanılan bir yöntemdir. Bu boyutlarda elde edilen bilgiler, koloidal bilimi, sıvı kristaller teknolojisi, biyokimya ve hücre biyolojisi gibi disiplinlerde, X-ışını kırınım yöntemi ile birlikte birbirini tamamlayacak bilgiler doğrultusunda kullanılır (Willmott, 2011). SAXS (Small Angle X-Ray Scattering) ve WAXS(Wide Angle X-Ray

Scattering) sistemleri birleştirilerek SWAXS (Small and Wide Angle X-ray Scattering) sistemi oluşturulabilir. X-ışını saçılma (SWAXS) yöntemini önemli kılan özelliklerden biri, incelenecek örneklerin formlarında bir kısıtlama olmamasıdır. Yani örnekler sıvı, katı, toz, sıvı-katı arası fazlarda bulunabilir. İncelenebilecek malzemeler: jeller, sıvı kristaller, biyolojik örnekler (kas, kemik, saç vb. gibi), seramikler, biyopolimerler, ince filmler, membran yapılar vb. olabilir. Bu tür analizler için, incelenecek örnekler, nano boyutta elektron yoğunluğu farkı olan oluşumlar içermelidir. 1 nm, 10 Å yani 10^{-9} metre boyutundaki büyüklüklere karşılık gelmektedir.

Nanoparçacıklar içeren malzemeler de bu yöntem ile rahatlıkla incelenebilecek örneklerdir. Farklı optik, flüoresan, elektrik, manyetik ve mekanik özellikler göstermelerinden dolayı nanoparçacıklar, günümüzde büyük öneme sahip üstün özellikli malzemeler olarak bilinirler. Nanoparçacıklara manyetit (Fe_3O_4), maghemit (Fe_2O_3) gibi manyetik ve altın, gümüş gibi metalik nanoparçacıklar örnek gösterilebilir. Bu nanoparçacıkların özellikleri ve kullanımları sayesinde, medikal alanda patojenik ve genetik hastalıkların teşhisi ile tümör hücrelerinin erken belirlenmesi de olası hale gelmiştir(Voliani vd., 2012; Park vd., 2008; Dam vd., 2012; Hathaway vd., 2011).

Altın (Au) nanoparçacıkları, kararlı olmaları, toksik olmamaları ve yüzeylerine biyolojik moleküllerin kolay bağlanması gibi avantajları nedeni ile çeşitli hastalıkların teşhis ve tanısında kullanılan biyosensör görevi gören metalik oluşumlardır. Bu oluşumlar parçacık boyutuna, şekline ve dağılımına bağlı olarak farklı özellikler gösterebilmektedir. Bu parçacıkların buldukları ortamda aralarındaki uzaklıkları artırmak (nano oluşumların sayısını azaltmak) ve buldukları ortam ile elektron yoğunluğu farkını daha rahat algılamak için oluşturulan sulu çözeltilerle ilgili yapısal bilgilere en sağlıklı şekilde SWAXS analizi ile ulaşılabilir.

Manyetik nanoparçacıkların kullanımında en önemli avantaj, ortamdan manyetik alan kullanılarak kolaylıkla ayrılabilir olmalarıdır. Bu özelliklerinden dolayı birçok biyomedikal uygulamalarda kullanılmaktadırlar. Bu nedenle, manyetik hücre ayrılması ve saflaştırılması, ilaç salımı gibi çeşitli biyomedikal uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadırlar. Manyetik nanoparçacıkların üretimleri düşük maliyetli olmakla birlikte uygulama alanları oldukça geniştir. Bu yüzden bilimsel araştırmalar için oldukça ilgi çekici malzemelerdir. Fakat toksik etkileri olabilmesi nedeni ile insan vücudundaki (*in vivo*) kullanımları sınırlıdır. Bu durumda nanoparçacıklar toksik etkileri ortadan kaldıran

polimerler ile kaplanarak vücut içinde ve biyolojik ortamlarda rahatlıkla kullanılabilirler (Sayar vd., 2006).

Doğal veya sentetik polimerlerle kaplanmış manyetik nanoparçacıklar, tıp alanında, teşhis ve tedavide (güdümlü ilaç yapımında ve tıbbi görüntüleme), biyolojik ayırmada ve algılamada, doku mühendisliğinde, DNA veya protein gibi biyolojik yapıların tutulmasını sağlamada ve hipertermia tedavisinde kullanılmaktadır. Ferrofluidlerin magneto-reolojik özelliklerinin avantajlarını kullanarak bazı mekanik ve elektronik aletler yapılmaktadır (Cho vd., 2007).

Nano oluşumlar içeren bu tür malzemelerin karakterizasyonunda SWAXS yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır (Pathmamanoharan ve Philipse, 1998; Chu ve Liu, 2000). Yapı karakterizasyonu tamamlandıktan sonra bu tür malzemelerin teknolojik uygulamalarda kullanılıp kullanılmayacakları da belirlenebilir. Çünkü, yapı bilinmeden malzemenin özelliği tam anlamı ile kontrol altında tutulamaz. Bu tür örneklerin sentezlenmesinde pek çok yöntem kullanılır (Sayar vd., 2006; Shamim vd., 2007; Lin vd., 2006; Georgia ve papaefthymiou, 2004).

Örümcekler üzerine araştırmalar, 1750'lerden sonra Linneaus ve Clerck tarafından, türlerin sistematik olarak adlandırılmasıyla başlamıştır. Ülkemizde ise örümcekler üzerine araştırmalar ilk olarak 1960' larda Karol (1964) ile başlamış ve Karol (1967) tarafından yeni türler eklenerek Türkiye örümcek listesi yayınlamıştır (Sancak, 2007). Günümüzde birçok araştırmacı, Türkiye örümcek faunası üzerine araştırmalarını sürdürmektedir (Öztürk vd., 2011).

Örümcekleri faunistik açıdan inceleyen araştırmacıların yanı sıra birçok üstün özelliğe (fiziksel, kimyasal, biyolojik ve farmakolojik) sahip örümcek ipeği de nanomalzemelerle çalışan araştırmacıların ilgisini çekmektedir. Örümcek ipeklerinin karakterizasyonları, mekanik özellikleri, içerdikleri moleküler yapılar, karmaşık nano yapı içerikleri hakkında ayrıntılı çalışmalar yapılmıştır (Trancik vd., 2006; Vehoff vd., 2007; Riekell ve Vollrath, 2001; Saravanan, 2006; Du vd., 2006; Sheu vd., 2004; Yang vd., 1997; Bram vd., 1997; Ulrich vd., 2008; Martel vd., 2008). Dünyada örümcekler üzerine yapılan çalışmalar sürerken, örümcek faunası açısından oldukça zengin olan ülkemizde benzeri güncel çalışmaların yapılması önem kazanmaktadır (İde vd., 2011).

Örümcek ipeği kendi kalınlığındaki çelikten beş kat daha sağlamdır ve bunun yanı sıra kendi uzunluğunun birkaç katına kadar esneyebilir (Heim vd.,2009). Örümcek ağına en yakın üretilen sentetik iplik örümcek ağının ancak üçte biri kadarlık bir oranda darbeleri

emme özelliğine sahiptir. Gerilme esneklikleri çok fazla olan örümcek ipeğini kopartmak için gereken enerjinin, benzer biyolojik materyalleri koparmak için gereken enerjiden daha fazla olduğu bilinmektedir. Ayrıca polietilen gibi suni polimerlerin de uygulanan kuvvete karşı mukavemeti örümcek ipeklerinden çok daha azdır (Hsia vd., 2011).

Gerilim altındaki bir malzeme için küçük bir yüzey hasarı bile oldukça tehlikelidir. Fakat örümcek ipliğinde bu risk, örümceğin ipliğini üretirken aynı anda üzerini sıvı bir maddeyle kaplamasıyla önlenmektedir. Örümceklerin doğal olarak uyguladıkları bu yöntem günümüzde çok büyük yük taşıyan ve çok sağlam olması gereken endüstriyel kablolarında kullanılmaktadır.

Emile vd., (2006) örümceğin ağını örerken salgıladığı iplikçiklerin, başlangıç şeklini koruyarak örümceğin ipeğin ucunda fir dönmesini engellediğini belirtmiştir. Yani birçok üstün özelliklerine ek olarak örümcek ipeğinin her bir örnek için kendine özgü amino asit dizilimi vardır. Bu dizilimler ile ilişkili olarak, örümcek ipeği burulma kuvvetini emer ve burulduğunda müthiş gevşeme kabiliyetiyle başlangıçtaki şeklini alır (Römer ve Scheibel, 2008).

Örümceğin ürettiği ağlar, örümceğin kullanım amacına göre farklı özellikler gösterir. Örneğin; yapışkan ipek, tutunma ipeğini yapan salgı bezlerinden farklı bezlerde üretilir ayrıca daha ince ve daha esnektir. Yüksek oranda esneme özelliğine sahip olmasının nedeni ipeği oluşturan yan zincir aminoasitlerinin düzenli bir kristal yapı içerisinde sıralanmalarıdır. Bu kristaller, beta örgülü tabakalara bağlı olmayan, amino asitlerden oluşmuş kauçuk benzeri bir yapıyla kaplanırlar. Yüksek bir entropiye sahip bu maddeler, ipeğe kauçuktaki gibi olağanüstü bir esneklik verirler.

Örümcek ipeği, genelde “glisin, alanin, serine, trosin” aminoasitlerinden oluşmuş bir protein yapısıdır (Fukushima, 2000). İpeğin sağlamlığını moleküler, nano ve mikro yapısı sağlar. İpek serbest haldeyken onu oluşturan alanin ve glisin aminoasitleri açısından zengin nano oluşumlar düzensiz bir halde birbirine polimerik yapılarla bağlıdır. Alanin zengini olan kristalin bölgeler ağı sağlamlığından, birbirine hidrojen bağları ile bağlı polimerik ve yarı kristalin oluşumlar olan glisin zengini yapılar ise esneklik özelliğinden sorumludurlar.

Örümcek ipeğinin kimyasal formülünü oluşturan moleküllerin diziliş sıraları belirlenerek yapay yollardan çeşitli lifler üretilmiştir. Bu sentetik polimerler, oto emniyet kemerlerinde, çeşitli koruyucu giysilerde (kurşun geçirmez yelek vb), uçak ve gemi sanayinin dış yapı malzemelerinde, lif optik ve elektro-mekanik kabloların üretiminde, ip ve halat sanayinde, saç için kozmetik ürünlerde, çeşitli spor aletlerinde yaygın olarak

kullanılan önemli bir malzemedir. Örümcek ipeğinin önemli bir kullanım alanı da tıptır. *Nephile* türü örümceğin (Lombardi ve Kaplan, 1990) ağ iplikleri, çok hassas bazı cerrahi operasyonlarda, özellikle tendon ve eklem müdahalelerinde ameliyat ipliği olarak kullanılmaktadır.

Bir malzemenin sağlamlığı ve esnekliği, endüstriyel alanda büyük önem teşkil eder. Sağlamlık kullanım alanının genişliğini, esneklik ise kullanım kolaylığını artırır. Sağlamlık ve esneklik açısından yeryüzünde bulunan en ideal malzeme örümcek ipeğidir. Bu yüzden araştırmacılar yirminci yüzyılın son çeyreğinde çalışmalarını örümcek ipliği üzerinde yoğunlaştırmışlardır.

Tezin amacı, hem bilimsel hem de teknolojik öneme sahip nanomalzemeler üzerine, güncel deneysel yöntem olan SWAXS yönteminin uygulanmasıdır. Böylece, atomik boyuttan moleküler, nano ve mikro boyuta kadar geçişte malzemenin yapısı hakkında birbirini tamamlayıcı bilgilere ulaşmak mümkün olmaktadır. Bir ileriki adımda, statik yapı analizi ile sınırlı kalmayıp, farklı fiziksel ve kimyasal etkiler ile yapılarda oluşabilecek değişimleri belirleyerek dinamik yapı analizlerine geçilebilecektir.

Yapı analizleri sonucunda sıvı ortamda bulunan nano oluşumların sayısı, şekli, dağılımları, vb. gibi bilgilere ulaşılabilecektir. Ayrıca nano parçacıkların topaklanma yapıp yapmadıkları ve homojen dağılım gösterip göstermedikleri de belirlenecektir.

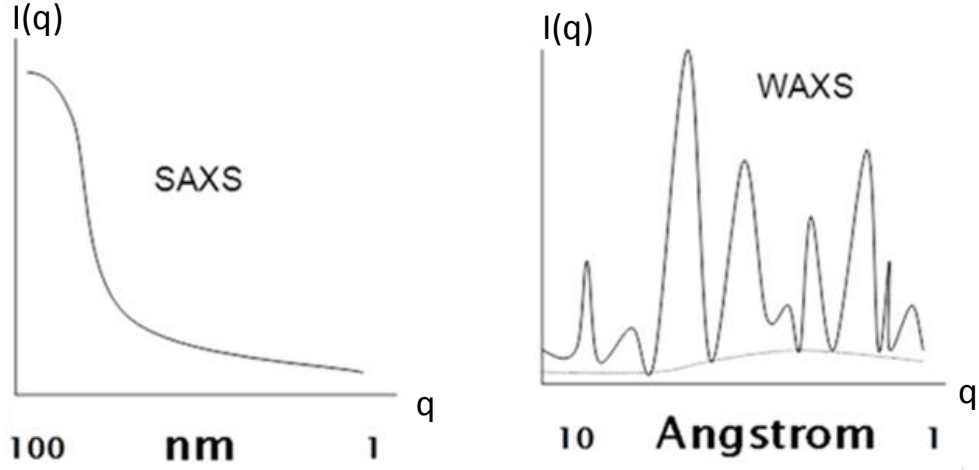
Yapı karakterize edildikten sonra bu tür malzemelerin bir ileri aşamada teknolojik uygulamalarda kullanılıp kullanılmayacakları da belirlenebilecektir.

1.2. Küçük ve Geniş Açıda X-Işını Saçılması

SAXS, örnek içerisindeki homojen olmayan nanometre boyutundaki elektron yoğunluklarına duyarlı, çok küçük açılarda ($2\theta < 5^\circ$) X-ışınlarının elastik saçılması olarak tanımlanır. Boyut ve saçılma açısı arasındaki ters orantılılık sebebiyle, büyük açılarda küçük boyutlu yapı bilgisi, küçük açılarda ise daha büyük boyutlu yapı bilgisi algılanabilir.

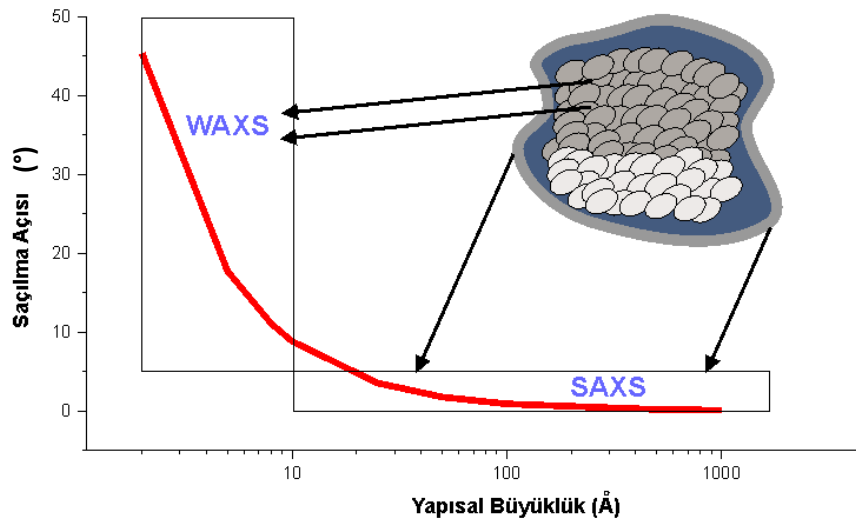
Geniş açıda X-ışını saçılması da (WAXS) SAXS ile aynı fiziksel prensiplere dayanır. Her iki teknikte de örnek içindeki elektron yoğunluklarının bir fonksiyonu olarak örnekten elastik saçılma dikkate alınır. WAXS yöntemi ($2\theta > 5^\circ$) küçük ölçekli yapıların incelenmesinde kullanılır. Saçılma verileri aynı zamanda kırınım bilgileri de içerir. SAXS verileri büyük oluşumların düzeninden, WAXS deseni ise atomik ve moleküler düzenlenimden oluşan kırınım verisine ulaşmayı sağlar. Bu nedenle örneğin kristalinitesi

hakkında da bilgi edinmek mümkün olur. Şekil 1.1' de tipik SAXS ve WAXS desenleri gösterilmiştir.



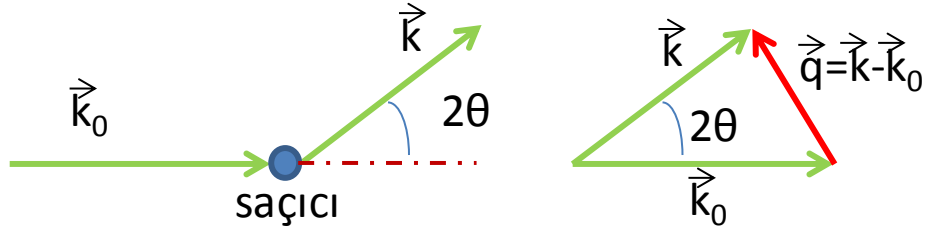
Şekil 1.1. Tipik SAXS ve WAXS profilleri

X-ışınları kırınımı çalışmalarında, atomik ve moleküler boyutta ayrıntılı daha hassas yapıları görülebilirken, Şekil 1.2'de görüldüğü gibi SAXS ile yapıya daha uzaktan bakıp, daha büyük yapısal oluşumları ve onların gruplaşmalarını incelemek mümkün olur.



Şekil 1.2. SAXS ve WAXS tekniklerinin ölçüm aralıkları

Kırınım deneylerindeki Bragg kırınım açısı 2θ ($^\circ$) yerine, SAXS deneylerinde Şekil 1.3'de gösterilen saçılma vektörü q ($1/\text{\AA}$) büyüklükleri bağımsız değişken olarak kullanılır. Yani çok küçük açılardaki saçılma şiddetleri, saçılma açısının bir fonksiyonu olan q ($q = 2\pi/d$) (saçılma vektörü büyüklüğü) değerlerine göre elde edilerek, yapı ile ilgili bilgilere ulaşılır. Bu ilişkide d , elektron yoğunluklarının bulunduğu düzlemler arası mesafeye karşılık gelmektedir. SAXS deneylerinde kullanılan X-ışınları dalga boyu genelde $0,7\text{\AA}$ ile $2,4 \text{\AA}$ arasında değişir. Bu tez kapsamında yapılan analizlerde CuK_α ($\lambda=1,54$) ışını kullanılmıştır.



Şekil 1.3. \vec{k}_0 gelen ışının, \vec{k} saçılan ışının dalga vektörleri olmak üzere \vec{q} saçılma vektörünün elde edilmesi

Şekil 1.3'de gösterilen q saçılma vektörü, gelen dalga k_0 ve saçılan dalga k olmak üzere,

$$\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_0 \quad (1.1)$$

$$|\vec{k}| = |\vec{k}_0| \quad (1.2)$$

$$q = |\vec{q}| = 2|\vec{k}| \sin \theta \quad (1.3)$$

$$|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (1.4)$$

$$q = 4\pi \sin \theta / \lambda \quad (1.5)$$

şeklinde ifade edilir.

Kırınım, daha geniş skalada girişim etkisini de içeren özel bir saçılma şeklidir. Saçılma ve kırınım olaylarının her ikisinde de gelen dalga maddenin elektronları ile etkileşerek sadece yönünü değiştirir. Koherent saçılma ve kırınım olayında saçılan

dalgaların dalga boyu (enerjisi) değişmeyenler algılanarak, incelenir. Bu nedenle, gelen ve saçılan dalgalar arasındaki faz farkı sadece gelen dalgaya göre saçılan dalganın aldığı yol farkının ve yönünün değişmesinden kaynaklanmaktadır.

Küçük açı saçılmalarında da kırınım olayında olduğu gibi denklem (1.6) İle verilen Bragg Yasası geçerlidir.

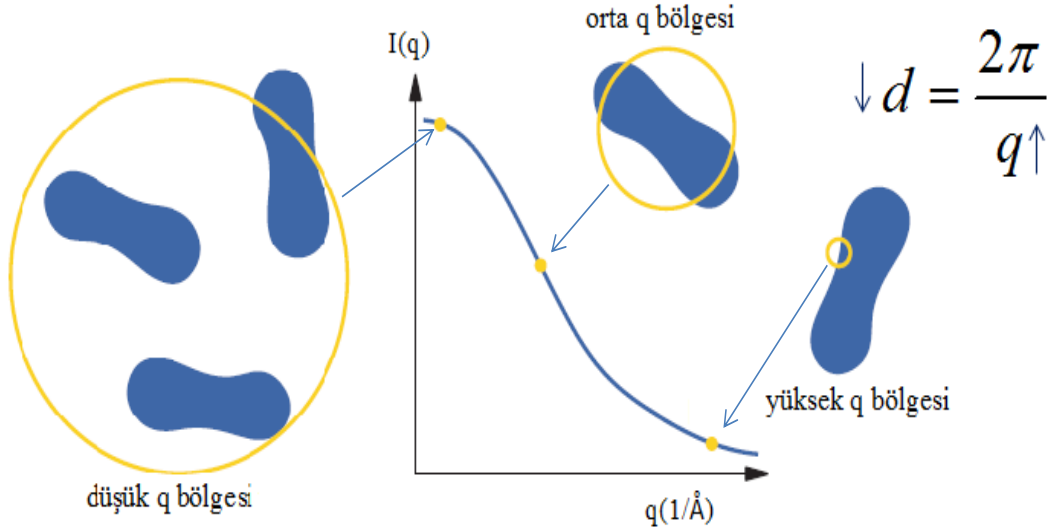
$$\text{Yol Farkı} = n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1.6)$$

Bu durumda (1.5) ve (1.6) denklemleri birlikte düşünüldüğünde, q ve d arasındaki ilişki, daha önce de verildiği üzere,

$$q = 2\pi / d \quad (1.7)$$

olarak ifade edilir.

Şekil 1.4'de görüldüğü gibi bir SAXS desenindeki küçük q değerlerinde örnek içindeki saçıcıların aralarındaki ilişki ve gruplar hakkında bilgi edinilirken, q değeri büyüdükçe birim saçıcıların kendi şekil ve büyüklükleri ile ortam ile saçıcı arayüzeyleri hakkında bilgi edinilir. Daha büyük q değerleri için ise saçıcılarla içinde buldukları ortam arasındaki ara yüzey hakkında bilgi edinilir.



Şekil 1.4. SAXS eğrisinden ulaşılan yapısal büyüklük bilgileri ve saçılma profilindeki ilgili bölgeler (Büyük pencereden, küçük pencereye doğru incelenen bölgeler)

Ayrıca değişik modellerle (silindirik, tabakalı, elipsoid, küresel, silindirik kabuk vb.) ilgili genel yapı fonksiyonları $S(q)$ ve parçacık şeklini belirten yapı faktörleri $F(q)$ kullanılarak genel saçılma $I(q)$ eşitlikleri geliştirilir. En genel eşitlik, N parçacık sayısı olmak üzere,

$$I(q) = NF(q)S(q) \quad (1.8)$$

ile verilir. Burada yapılacak işlemler, her bir incelenen örnek için ayrı bir modelleme gerektiğinden oldukça karmaşık bir hal alabilir. Çalışmanın en zor kısmı uygun bir modelin matematiksel olarak ifade edilmesi aşamasıdır. Çünkü seyreltik, etkileşimli, yoğun, tabakalı, fraktal v.b. gibi farklı nano boyutlu oluşumlar, farklı şiddet ifadeleri kullanmayı gerektirir.

1.2.1. Koherent Saçılma

Bir serbest elektron tarafından radyasyonun koherent saçılması, ilk olarak J.J. Thomson tarafından tartışılmıştı (Agarwal, 1991). Şekil 1.5’de polarize olmamış bir X-ışını demetinin y eksenini boyunca yayılması ve orijindeki bir elektron ile çarpışması gösterilmiştir. t zamanında sıfır noktasında, gelen dalgaının elektrik alanı denklem (1.9) ile ifade edildiği gibidir.

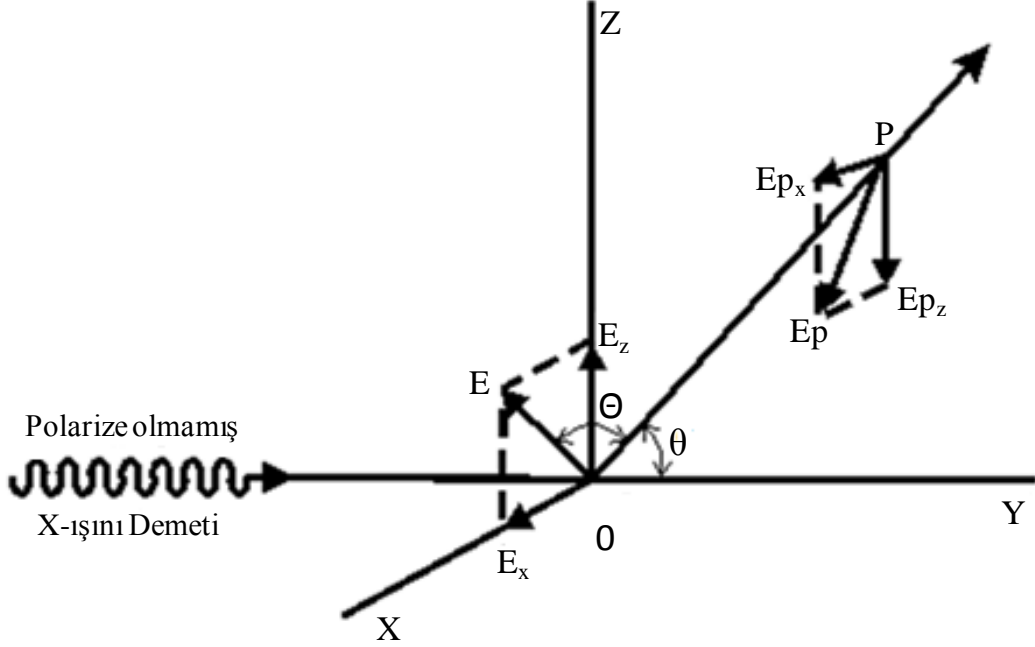
$$E = E_0 \exp(i\omega t) \quad (1.9)$$

Eğer elektronun hızı ışık hızı c ile karşılaştırıldığında küçük bir hıza sahipse $a = Ee/m$ ivmesi ile ivmelendiğini kabul edebiliriz. Bu hızlandırılmış elektron, döngü içinde aynı frekanslı (ω) bir radyasyon kaynağı olur. Bu çeşit etkileşim aynı t zamanında bir P noktasındaki saçılan dalgayı verir.

$$E_p = -E \frac{e^2}{mc^2 R} \sin \Theta \quad (1.10)$$

Burada R , OP arası uzaklık ve Θ saçılma doğrultusu ve elektronun ivmelenme doğrultusu arasındaki açı, c ışık hızı, e elektronun yükü, m elektronun kütlesidir. Negatif

işaretin anlamı, belli doğrultuda serbest elektron tarafından saçılan dalga ile gelen dalganın zıt fazlı olduğudur.



Şekil 1.5. 0 konumundaki bir tek elektron tarafından X ışınlarının koherent saçılması

YZ-düzlemindeki P noktası için X ve Z eksenleri boyunca E'nin bileşenleri denklem (1.11) ve (1.12) de ifade edilmiştir.

$$E_{px} = \frac{e^2 E_x}{mc^2 R} \quad (1.11)$$

$$E_{pz} = \frac{e^2 E_z}{mc^2 R} \cos \theta \quad (1.12)$$

P noktasından geçen birim hacim başına enerji $E_p^2 = E_{px}^2 + E_{pz}^2$ ile orantılıdır. Polarize olmamış gelen bir demet için, ortalama olarak, $\langle E_x \rangle^2 = \langle E_z \rangle^2 = \langle E \rangle^2 / 2$ dir. Bundan dolayı,

$$\langle E_p \rangle^2 = \frac{e^4 \langle E \rangle^2}{m^2 c^4 R^2} \left(\frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \right) \quad (1.13)$$

ve bir elektron tarafından koherent saçılmanın yoğunluğu ($I = c|E|^2/4\pi$), denklem (1.13)'ün her iki tarafının $c/4\pi$ ile çarpılmasıyla elde edilir.

$$I_e = I_0 \frac{e^4}{m^2 c^4 R^2} \left(\frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \right) = I_0 \frac{r_e^2}{R^2} \left(\frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \right) \quad (1.14)$$

Bu ifade Thomson eşitliği olarak bilinir. Parantez içindeki ifade polarizasyon faktörüdür. Polarizasyon faktörü küçük açılar için 1'e eşittir (Agarwal, 1991).

1.2.2 Küçük Açılarda Saçılma

SAXS desenleri elektron yoğunluğundaki farklılıklar sebebiyle saçılmadaki değişimi ifade eder. Bu değişim, r konumunda X-ışınına maruz kalan V hacminin tamamı tarafından saçılan dalga genliği,

$$A(\vec{q}) = A_e(\vec{q}) \int_V \rho(\vec{r}) \exp(-i\vec{q}\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.15)$$

ile ifade edilebilir (He, 2009). Burada saçılma genliği, konuma bağlı elektron yoğunluğu dağılımı $\rho(\vec{r})$ 'nin Fourier dönüşümü ile elde edilir. $A_e(\vec{q})$ bir elektrondan saçılma genliğidir.

Burada Fourier dönüşümünü tanımlayacak olursak, bir boyutlu bir fonksiyon için Fourier dönüşümü,

$$F(q) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \exp(iqx) dx \quad (1.16)$$

olarak ifade edilir.

Ters dönüşümü ise,

$$f(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(q) \exp(iqx) dq \quad (1.17)$$

ile verilir (Als-Nielsen ve Mcmorrow, 2011).

Tek bir parçacık için saçılma şiddeti, genliğin ve onun kopleks konjugesinin çarpımı olarak ifade edilir.

$$I(\vec{q}) = |A(\vec{q})|^2 \quad (1.18)$$

$$|A(\vec{q})|^2 = A(\vec{q}) \cdot A^*(\vec{q}) = I_e \left| \int_V \rho(\vec{r}) \exp(-i\vec{q}\vec{r}) d\vec{r} \right|^2 \quad (1.19)$$

Burada I_e denklem (1.14)'de ifade edildiği gibi elektron saçılma şiddetidir ve bundan sonraki tüm denklemlerde var olduğundan dolayı yazımı ihmal edilecektir. SAXS saçılma şiddeti bir elektrondan saçılma şiddeti biriminde ifade edilir. Denklem (1.19) daha açık bir şekilde denklem (1.20) ile ifade edilir.

$$|A(\vec{q})|^2 = \int_V \int_V \rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2) \exp(-i\vec{q}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (1.20)$$

Bu integral her saçıcı nokta çifti için bağıl uzaklığı $(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$ içermektedir. Gerçek uzaydaki elektron yoğunluğuna ulaşabilmek için $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2 = \text{sabit}$ kabul edilir (Glatter ve Kratky, 1982). Böylece denklem (1.20),

$$|A(\vec{q})|^2 = \int_V \int_V \rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_1 - \vec{r}) \exp(-i\vec{q}\vec{r}) d\vec{r}_1 d\vec{r} \quad (1.21)$$

ifadesine dönüşür.

Matematiksel bir işlem olan otokorelasyon ile

$$\gamma(\vec{r}) \equiv \tilde{\rho}^2(\vec{r}) = \int_V \rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_1 - \vec{r}) d\vec{r}_1 \quad (1.22)$$

konuma bağlı otokorelasyon fonksiyonu tanımlanır. $\tilde{\rho}^2(\vec{r})$ ifadesi aralarında r kadar uzaklık bulunan elektron çiftlerinin ters uzayda gösterdiği noktaların yoğunluğudur. Denklem (1.22), denklem (1.20)'de yerine konulursa

$$|A(\vec{q})|^2 = \int_V \tilde{\rho}(\vec{r}) \exp(-i\vec{q}\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.23)$$

elde edilir. Burada saçılma yoğunluğunun aslında saçıcı hacimdeki parçacıkların yoğunluk dalgalanmalarının konuma bağlı otokorelasyon fonksiyonunun Fourier dönüşümü olduğu görülmektedir. Karakteristik fonksiyon (Porod, 1951) olarak adlandırılan korelasyon

fonksiyonu sadece r mesafesinin büyüklüğüne ve saçılma vektörünün büyüklüğünün bir fonksiyonu olan saçılma yoğunluğuna bağlıdır (Feigin ve Svergun, 1987). Ters uzay ve gerçek uzay arasındaki ilişkiyi q.r faz faktörü kurar.

Küçük açı saçılması için bazı kabuller bizi daha basit ifadelere götürür (Glatter ve Kratky, 1982).

1-Sistem istatistiksel olarak izotropiktir. Bu durumda zaman içinde gerçekleşen bazı değişimlerin bir sonucunun veya yapının kendisine ait bir özelliğinin olup olmaması fark etmez.

2-Uzun erimli etkileşimler yoktur. Yani sistemdeki her nano oluşum az sayıda olup, birbirleri ile etkileşimleri ihmal edilir.

3-Parçacıklar homojen bir matris içinde bulunurlar.

Bu kabullenmeler dikkate alınarak, denklem (1.23)'de faz bağıntısının konuma bağlı ortalaması alınır, r'nin olası tüm yönleri üzerinden ortalama alınmış olup (Guinier and Fournet, 1955), Debye eşitliği (Debye, 1915) olarak bilinen denklem (1.24) elde edilir (Glatter, 2003).

$$\langle e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \rangle = \frac{\sin(\vec{q}\cdot\vec{r})}{\vec{q}\cdot\vec{r}} \quad (1.24)$$

Ayrıca denklem (1.20)'de ayrı ayrı alınan elektron yoğunlukları yerine, elektron yoğunluğundaki dalgalanmalar ($\eta = \rho - \bar{\rho}$) ve $\bar{\eta}^2 = V\gamma(\bar{r})$ ilişkisi dikkate alınır, matematiksel ifadeler basitleşmiş olur. Debye eşitliği de yerine konularak daha önce denklem (1.18) ile verilen şiddet ifadesi en genel halini alır.

$$I(q) = 4\pi \int_0^{\infty} V\gamma(r)r^2 \frac{\sin \vec{q}\vec{r}}{\vec{q}\vec{r}} dr \quad (1.25)$$

Çiftler arası uzaklık dağılım fonksiyonu (PDDF(pair distance distribution function))

$$P(r) = \gamma(r)r^2 = \bar{\eta}^2 r^2 \quad (1.26)$$

olmak üzere, denklem (1.25),

$$I(q) = 4\pi \int_0^{\infty} P(r) \frac{\sin qr}{qr} dr \quad (1.27)$$

ifadesine dönüşür (Glatter, 2003).

Prensip olarak korelasyon fonksiyonu ve PDDF, şiddet fonksiyonunun ters Fourier dönüşümü ile hesaplanabilir.

$$\gamma(r) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} I(q) q^2 \frac{\sin qr}{qr} dq \quad (1.28)$$

$$P(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{\infty} I(q) qr \sin qrdq \quad (1.29)$$

Bu ifade doğrudan ölçülen saçılma şiddeti ve PDDF arasındaki ilişkiyi ifade eder (He, 2009).

Pratikte ise $0 < q < \infty$ aralığının tümünde $I(q)$ ölçülemediğinden gerçek uzay fonksiyonlarının hesabı için doğrudan bu fonksiyonları kullanamayız (Glatter, 2003). $q=0$ ve $r=0$ için, Debye faktörü 1 değerini alır. Bu durumda denklem (1.25) ve (1.28) tekrar yazılacak olursa,

$$I(0) = V \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \gamma(r) dr \quad (1.30)$$

$$\gamma(r) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} I(q) q^2 dq = V \bar{\eta}^2 \quad (1.31)$$

elde edilir. $q=0$ durumunda ikincil dalgaların tümü aynı fazda olacağından, $I(0)$ ışınlanmış hacimdeki elektron sayısı toplamının karesine eşit olması beklenir. Ancak bu değer deneysel olarak elde edilemez. Bu nedenle de ölçülen değil türetilen bir değer olarak kabul edilir.

Denklem (1.31), yapının özelliklerine bakmaksızın, tüm ters uzay üzerinden alınan şiddet integralinin doğrudan elektron yoğunluğundaki dalgalanmanın ortalamasının karesiyle ilişkili olduğunu ifade eder. Örneğin sistemin bir kısmında değişme veya bozulma varsa kırınım deseni de oldukça değişir. Fakat denklem (1.31) daki integral aynen kalır. Bu nedenle denklem (1.32) “değişmez (invariant)” olarak ifade edilir ve saçılma deseninin analizinde önemli bir rol oynar.

$$Q = \int_0^{\infty} I(q)q^2 dq \quad (1.32)$$

1.2.3. Jirasyon Yarıçapı

Jirasyon yarıçapları, nano oluşumların elektron yoğunlukları tamamı ile özdeş olmadığı için tanımlanmış bir yapısal parametredir. Parçacıkların etkin geometrisinin bir ifadesidir. Jirasyon yarıçapı mekanikteki eylemsizlik yarıçapıyla benzer olarak tanımlanır. $\rho(r)$, r konumunda bulunan saçıcının yoğunluğu olmak üzere jirasyon yarıçapı (R_g) denklem (1.33) ile ifade edilir.

$$R_g^2 = \frac{\int_V \rho(r)r^2 dV}{\int_V \rho(r)dV} \quad (1.33)$$

Eğer incelenen parçacıklar çubuk benzeri bir yapıya sahipse jirasyon yarıçapı enine kesitin bir ölçüsünü verir. Benzer şekilde incelenen örnek tabakalı yapıya sahipse bu durumda jirasyon yarıçapı tabaka kalınlığının bir ölçüsü olarak tanımlanır.

İyi bilinen geometrik şekillere sahip parçacıkların jirasyon yarıçaplarını, sınırları belli katı cisimlerin yarıçaplarına bağlı olarak yazabiliriz. Örneğin, R yarıçaplı katı bir kürenin jirasyon yarıçapı,

$$R_g = \sqrt{\frac{3}{5}} R \quad (1.34)$$

yarı eksenleri a,b,c olan elipsoid için,

$$R_g = \frac{1}{\sqrt{5}} (a^2 + b^2 + c^2)^{1/2} \quad (1.35)$$

olarak verilir (Roe, 2000). Bazı basit geometrik şekillerin jirasyon yarıçapları Tablo 1.1’de verilmiştir (Willmott, 2011).

Jirasyon yarıçapı ayrıca denklem (1.27)’den (PDDF)

$$R_g^2 = \frac{\int_0^{\infty} P(r)r^2 dr}{2 \int_0^{\infty} P(r)dr} \quad (1.36)$$

veya saçılma eğrisindeki küçük q bölgesinde tanımlı Guinier yaklaşımından da elde edilebilir (Glatter ve Kratky, 1982).

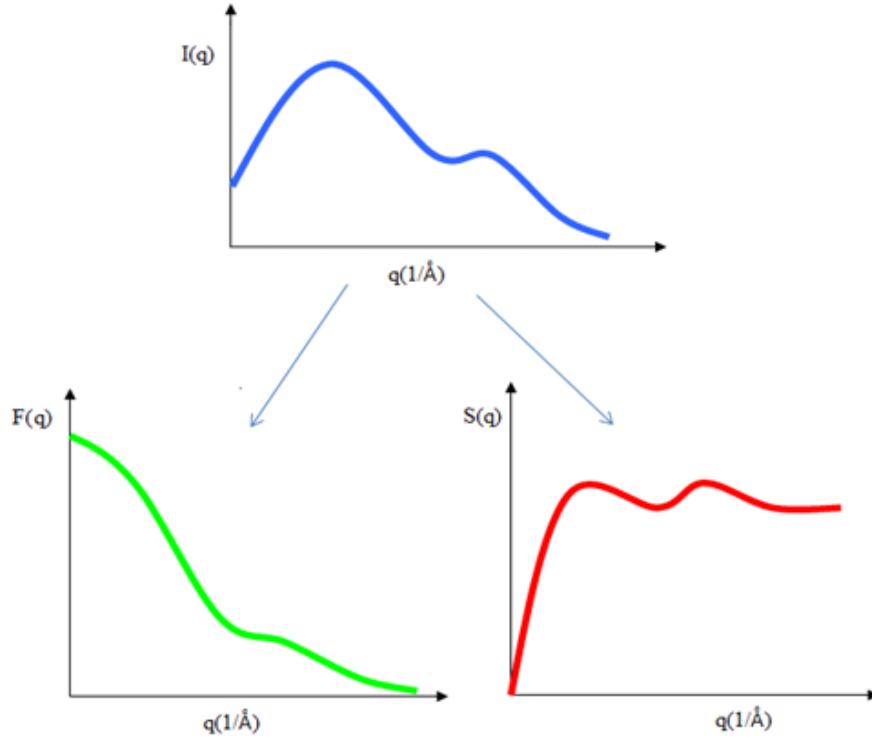
Tablo 1.1. Farklı geometrik oluşumlar için Jirasyon Yarıçapları ve geometrik parametreler

ŞEKİL	R_g^2	
Küre	$\frac{3}{5}r^2$	r yarıçap
İçi Boş Küre	$\frac{3}{5} \frac{r_2^5 - r_1^5}{r_2^3 - r_1^3}$	r_1 ve r_2 yarıçap
İçi Boş Tüp	$\frac{r_1^2 + r_2^2}{2} + \frac{h^2}{3}$	r_1 ve r_2 yarıçap, yükseklik $2h$
Uzun Çubuk	$\frac{r^2}{2} + \frac{h^2}{3}$	r yarıçap, yükseklik $2h$
Elipsoid	$\frac{a^2 + b^2 + c^2}{5}$	a, b ve c yarı eksenler
İçi Boş Elipsoid	$\frac{(1 - \alpha^3 \beta \gamma)a^2 + (1 - \alpha \beta^3 \gamma)b^2 + (1 - \alpha \beta \gamma^3)c^2}{5(1 - \alpha \beta \gamma)}$	a, b ve c dış yarı eksenler αa , βb ve γc iç yarı eksenler
Eliptik Silindir	$\frac{a^2 + b^2}{4} + \frac{h^2}{3}$	a, b yarı eksenler, yükseklik $2h$
İçi Boş Eliptik Silindir	$\frac{3(1 - \alpha^3 \beta \gamma)a^2 + 3(1 - \alpha \beta^3 \gamma)b^2 + 4(1 - \alpha \beta \gamma^3)h^2}{12(1 - \alpha \beta \gamma)}$	a, b dış yarı eksenler dış yükseklik $2h$, αa , βb iç yarı eksenler, iç yükseklik $2h$

1.2.4. Farklı Nanoyapılı Sistemler İçin Şiddet İfadeleri

Bir sistemde ki parçacıklar belli bir elektron yoğunluğu ρ ile bir matris içinde dağılmış halde bulunurlar. Böyle bir sistem için en genel şiddet ifadesini denklem (1.8) ile belirtmiştik.

Bir sistemin saçılma şiddetini belirlemek için ilk olarak sistemin seyreltikliği veya yoğunluğu hakkında bilgi edinerek şiddet ifadesine, form ve yapı faktörlerinin etkisini belirlememiz gerekir. Şekil 1.6'de SAXS şiddet eğrisine form ve yapı faktörlerinin etkisi gösterilmiştir.



Şekil 1.6. Şiddet desenine form ve yapı faktörlerinin etkisi

Seyreltik sistemlerde parçacıklar arasında bir etkileşim olmadığı kabul edildiğinden tek bir parçacığın saçılma şiddeti üzerinden tüm sistemin saçılma ifadesi yazılır. Bu durumda sadece parçacık şekil ve büyüklüğünü tanımlayan form faktörü $F(q)$ hesaba katılır. Genel saçılma ifadesi, özdeş parçacıkların seyreltik sistemleri için,

$$I(q) = N\rho^2V^2F(q) \quad (1.37)$$

İle ifade edilir. Seyreltik iki farklı tip parçacıklı sistemler için,

$$I(q) = N_1\rho_1^2V_1^2F_1(q) + N_2\rho_2^2V_2^2F_2(q) \quad (1.38)$$

şeklinde yazılabilir.

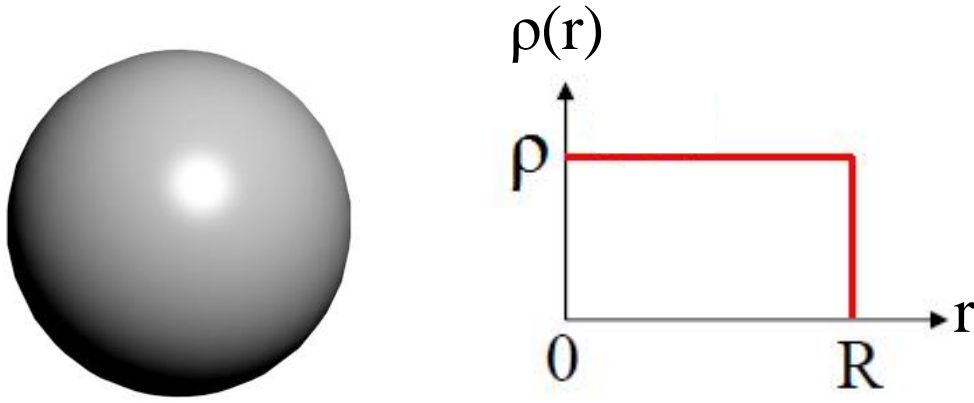
Yoğun sistemler de ise parçacıklar arasında bir etkileşim olduğu kabul edilir. Bu durumda saçılma eşitliğine bu durumu ifade eden yapı faktörünü $S(q)$ de eklemek gerekir. $S(q)$ seyreltik sistemler için 1'e eşittir. Yoğun sistemlerde özdeş parçacıklar için genel şiddet ifadesi,

$$I(q) = N\rho^2V^2F(q)S(q) \quad (1.39)$$

ile ifade edilir. Burada parçacık sayısını N , saçıcı hacim V , parçacık yoğunluğu ρ ile ifade edilmektedir.

1.2.4.1. Küresel Parçacıklar İçin Form Faktörü

Şekil 1.7'da gösterildiği gibi homojen küresel oluşum, sabit elektron yoğunluğuna sahip olduğu için konuma bağlı form faktörü söz konusudur.



Şekil 1.7. Homojen katı küre

Bu durumda saçılma vektörünün bir fonksiyonu olan genlik,

$$A(q) = 4\pi \int_0^{\infty} \rho(r)r^2 \frac{\sin qr}{qr} dr = \frac{4\pi\rho}{q} \int_0^R \frac{\sin qr}{qr} r^2 dr \quad (1.40)$$

olarak ifade edilir. Son kısımdaki kısmi integral işlemi yapılırsa,

$$A(q) = \frac{4\pi\rho}{q} \left(-\frac{R\cos qR}{q} + \left[\frac{\sin qr}{q} \right]_0^R \right) \quad (1.41)$$

$$A(q) = \frac{4\pi\rho}{q} \left(-\frac{R\cos qR}{q} + \frac{\sin qR}{q^2} \right) = \frac{4\pi\rho}{q^3} (\sin qR - qR\cos qR) \quad (1.42)$$

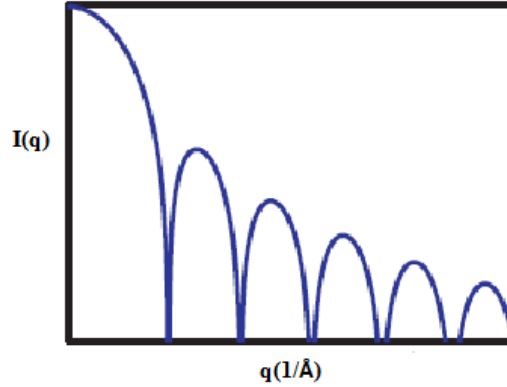
elde edilir. Denklem (1.42), $3R^3$ ile genişletilirse, denklem (1.43) ifadesine ulaşılır.

$$A(q) = \frac{4}{3} \pi R^3 \rho \frac{3[\sin qR - qR\cos qR]}{(qR)^3} \quad (1.43)$$

R yarıçaplı homojen bir küre için form faktörü ise,

$$F(q) = |A(q)|^2 = V^2 \rho^2 \left[\frac{3(\sin qR - qR\cos qR)}{q^3 R^3} \right]^2 \quad (1.44)$$

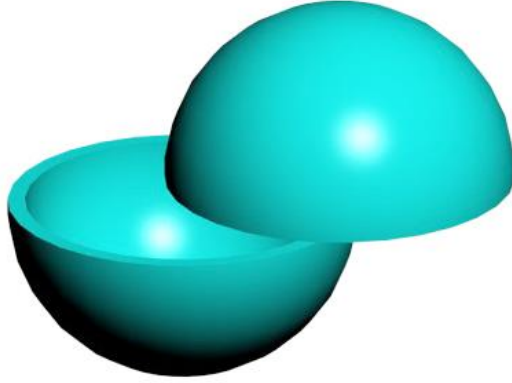
olarak ifade edilir. Şekil 1.8'deki sıfır noktaları ve denklem (1.44)'den yararlanılarak küre şekilli parçacıkların boyutları tahmin edilebilir (Glatter, 2003).



Şekil 1.8. R yarıçaplı küresel parçacıkların için saçılma deseni

1.2.4.2. Küresel Kabuk Şekilli Parçacıklar İçin Form faktörü

R_1 ve R_2 yarıçapları arasında kalan Şekil 1.9'de gösterilen içi boş bir küre için form faktörü denklem (1.46) ile verilir.



Şekil 1.9. İçi boş küre

$$F(q) = \frac{3}{4\pi(R_2^3 - R_1^3)} \int_{R_1}^{R_2} r^2 dr \int_{-1}^1 d\mu \exp(-iqr\mu) \int_0^{2\pi} d\phi \quad (1.45)$$

$$= \frac{1}{(R_2^3 - R_1^3)} \left[\left(\frac{3J_1(qR_2)}{qR_2} \right) R_2^3 - \left(\frac{3J_1(qR_1)}{qR_1} \right) R_1^3 \right] \quad (1.46)$$

Burada J_1 birinci dereceden Bessel fonksiyonu, $\mu = \cos\theta$ ve θ kürenin ana eksenine \vec{q} doğrultusu arasındaki açıdır.

1.2.4.3. Elipsoid Parçacıklar İçin Form Faktörü

\vec{q} doğrultusu ile α , β , θ açıları yapan yarı eksenleri a , b , c yarı eksenlere sahip bir elipsoid için etkin bir yarıçap tanımlanır. Etkin yarıçap R_e ,

$$R_e^2 = a^2 \cos^2(\alpha) + b^2 \cos^2(\beta) + c^2 \cos^2(\theta) \quad (1.47)$$

ile verilir. Böylece elipsoid için yazılacak form faktörünün genlik ifadesi R_e yarıçaplı bir küre ile aynı olur.

$$A(q, \mu) = \frac{3J_1(qR_e)}{qR_e} \quad (1.48)$$

Elipsoit için olası tüm yönelimler üzerinden ortalama alınır (rastgele yönelimli örnek için) form faktörü

$$F(q) = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 d\mu \left| \frac{3J_1(qR_e)}{qR_e} \right|^2 \quad (1.49)$$

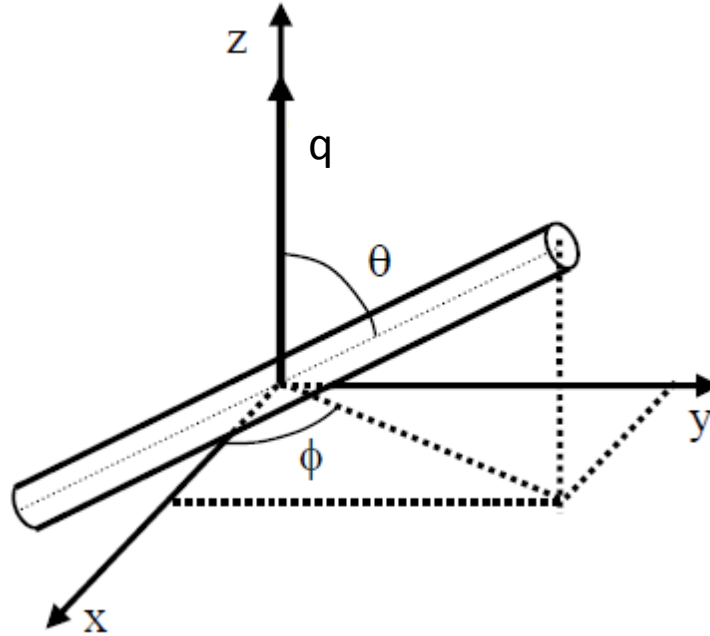
olarak ifade edilir.

1.2.4.4. Silindirik Parçacıklar İçin Form Faktörü

R yarıçaplı, L uzunluğunda ve \vec{q} doğrultusu ile θ açısı yapan Şekil 1.10'daki düzgün bir silindir için form faktörü genliği silindirik koordinatlarda,

$$A(q, \mu) = A_z(q, \mu) A_{\perp}(q, \mu) \quad (1.50)$$

olarak ifade edilir.



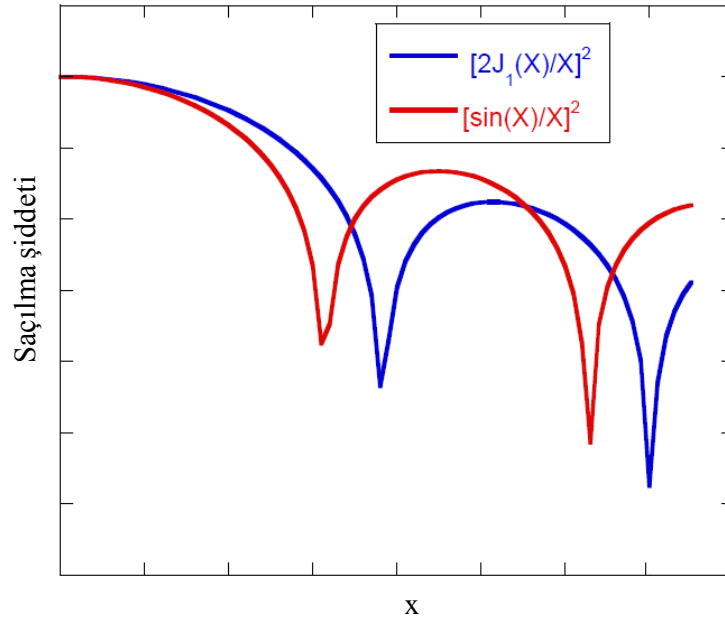
Şekil 1.10. Silindirik parçacık için tanımlanan yönelim ile ilgili geometrik parametreler

Denklem (1.50)'deki boylamsal ve enlemsel katkılar sırasıyla denklem (1.51) ve denklem (1.52)'de sırasıyla ifade edilmiştir. Şekil 1.11'da enlemsel ve boylamsal ifadelerin saçılma desenine katkısı görülmektedir.

$$A_z(q, \mu) = \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} dz \exp(-iq\mu z) = \frac{\sin(q\mu L/2)}{q\mu L/2} \quad (1.51)$$

$$A_{\perp}(q, \mu) = \frac{1}{\pi R^2} \int_0^R \rho d\rho \int_0^{2\pi} d\phi \exp(-iq\sqrt{1-\mu^2} \cos(\phi)\rho) = \frac{2J_1(q\sqrt{1-\mu^2} R)}{q\sqrt{1-\mu^2} R} \quad (1.52)$$

Burada ϕ yatay düzlemde azimutal açı ve $\mu = \cos\theta$ 'dir. Yatay düzlemde ρ ve düşey düzlemde z polar koordinatlardaki değişkenler olarak tanımlanır.



Şekil 1.11. Form faktörü ifadesindeki enlemsel ve boylamsal fonksiyonların saçılma desenine katkısı (Hammouda, 2010).

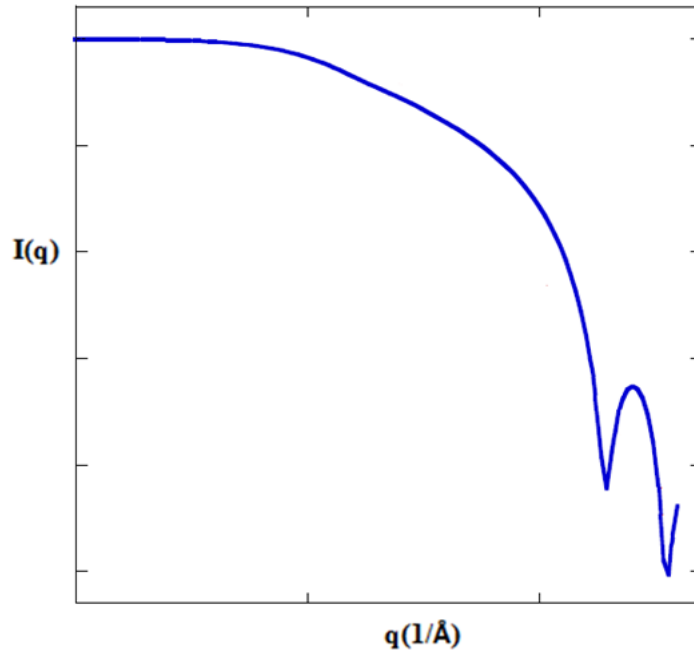
Denklem (1.50)'de denklem (1.51) ve (1.52) yerine konulursa, form faktörü

$$F(q) = \left[\frac{\sin(q\mu L/2)}{q\mu L/2} \right]^2 \left[\frac{2J_1(q\sqrt{1-\mu^2} R)}{q\sqrt{1-\mu^2} R} \right]^2 \quad (1.53)$$

olarak elde edilir. Şekil 1.12'de silindirik parçacıklar için tipik saçılma deseni görülmektedir. Rastgele yönlendirilmiş bir silindir için form faktörü ifadesi için tüm yönelimler üzerinden integral alınırsa,

$$F(q) = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 d\mu |A(q, \mu)|^2 \quad (1.54)$$

ifadesi elde edilir.



Şekil 1.12. Silindirik oluşumlar için saçılma deseni

1.2.4.5. İnce Uzun Çubuk Şekilli Parçacıklar

Boyu (L), enine kesit alanıyla (A) karşılaştırıldığında çok büyük olan yapılardır. $R \rightarrow 0$ limit durumu düşünülerek denklem (1.54) tekrar yazılır ve matematiksel işlemler yapılırsa form faktörü denklem (1.57) olarak ifade edilir.

$$F(q) = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 \left[\frac{\sin(q\mu L/2)}{q\mu L/2} \right]^2 d\mu \quad (1.55)$$

$$F(q) = \frac{1}{2} \left\{ \left[-\frac{\sin^2(qL\mu/2)}{(qL/2)^2 \mu} \right]_{\mu=-1}^{\mu=1} + \int_{-1}^1 \frac{2 \sin(qL\mu/2) \cos(qL\mu/2)}{(qL\mu/2)} \right\} \quad (1.56)$$

$$F(q) = \frac{2}{qL} \left[Si(qL) - \frac{\sin^2(qL/2)}{(qL/2)^2} \right] \quad (1.57)$$

Burada Si ,

$$Si(x) = \int_0^x \frac{\sin u}{u} du \quad (1.58)$$

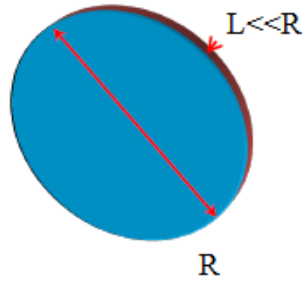
olarak tanımlıdır.

1.2.4.6. İnce Disk Şeklinde Parçacıklar İçin Form Faktörü

Şekil 1.13'de gösterilen kalınlığı önemsiz R yarıçaplı disk için $L \rightarrow 0$ limit durumunda denklem (1.54) tekrar yazılırsa disk şekillenimli parçacıklar için form faktörü elde edilmiş olur.

$$F(q) = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 \left[\frac{2J_1(q\sqrt{1-\mu^2}R)}{q\sqrt{1-\mu^2}R} \right]^2 \quad (1.59)$$

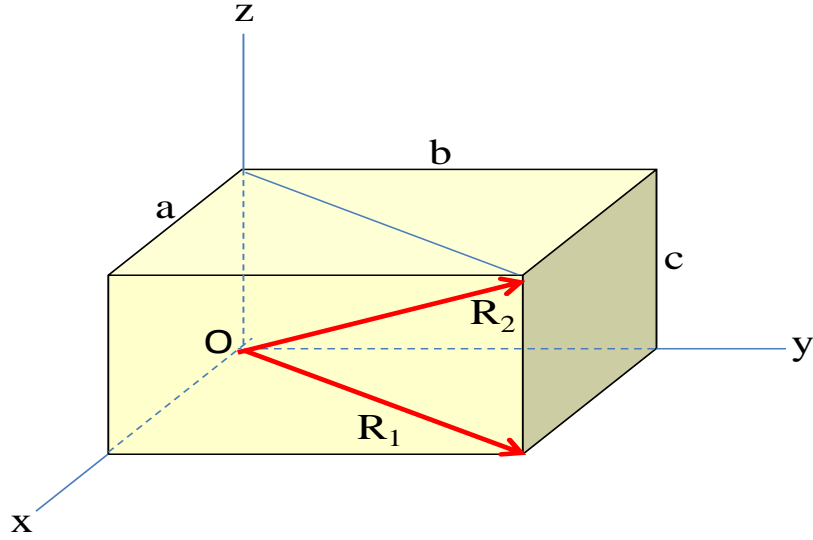
$$F(q) = \frac{2}{(qR)^2} \left[1 - \frac{J_1(2qR)}{qR} \right] \quad (1.60)$$



Şekil 1.13. Disk şekilli nano parçacıklar

1.2.4.7. Dikdörtgenler Prizması Şeklinde Parçacıklar İçin Form Faktörü

Şekil 1.14 de görülen a , b , c kenar büyüklüklerine sahip dikdörtgenler prizması için kartezyen koordinatlarda genlik ifadesini sırasıyla denklem (1.61)' de verildiği gibi üç koordinata bağlı olarak 3 parça halinde yazabiliriz.



Şekil 1.14. Prizmatik oluşum ve yapısal parametreler

$$A(q) = \frac{1}{abc} \left[\int_{-a/2}^{a/2} \exp(-iq_x x) dx \right] \left[\int_{-b/2}^{b/2} \exp(-iq_y y) dy \right] \left[\int_{-c/2}^{c/2} \exp(-iq_z z) dz \right] \quad (1.61)$$

İntegraller alınacak olursa genlik ifadesi,

$$A(q) = \left[\frac{\sin(q_x a/2)}{q_x a/2} \right] \left[\frac{\sin(q_y b/2)}{q_y b/2} \right] \left[\frac{\sin(q_z c/2)}{q_z c/2} \right] \quad (1.62)$$

olarak elde edilir. Yönelimler üzerinden ortalama alınırsa form faktörü,

$$F(q) = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 |A(q, \mu)|^2 d\mu \quad (1.63)$$

şeklinde yazılır. Burada $\mu = \cos\theta$ ve θ simetri eksenlerinden birisiyle \vec{q} arasındaki yönelim açısıdır.

1.2.5. Guinier Yasası

Basit ifadelerle tanımlanamayan parçacık şekilleri için veya parçacık şekli bilinmediği durumlarda şiddet fonksiyonu $I(q)$, küçük açı yaklaşımıyla $q \rightarrow 0$ iken,

$$I(q) = I(0) \exp\left(-q^2 R_g^2 / 3\right) \quad (1.64)$$

ifadesiyle tanımlanır. Bu eşitlik Guinier Yasası olarak adlandırılır. $I(0)$, $q = 0$ durumunda saçılma şiddetini ifade eder. Parçacık içerisindeki tüm olası pozisyonların ortalaması ve parçacık içerisindeki başlangıç noktasından r vektörel uzunluğun gidebileceği tüm durumların olasılığı göz önüne alınır.

Guinier Yasası ile R_g değerinin bulunabileceği bir önceki bölümde ifade edilmişti. SAXS deseni, denklem (1.64) düşünüldüğünde parçacıklar için $\ln I(q)$ değerlerine karşı q^2 değerleri olacak şekilde çizildiğinde lineer inişten elde edilecek negatif eğim değeriyle R_g değeri elde edilebilir. Bu nedenle R_g , Guinier yarıçapı olarak da adlandırılır (Stribeck, 2007).

Guinier yasasının geçerli olabilmesi için bazı koşulların sağlanması gerekir (Roe, 2000).

1- Sistem seyreltik olmalıdır. Böylece sistemdeki parçacıkların her biri bağımsız saçıcı olarak kabul edilebilir.

2- q değeri $1/R_g$ değerinden çok küçük olmalıdır.

3- Sistem, parçacıkların tesadüfi yönelimi sonucu izotropik olarak kabul edilir.

Guinier yasasının çıkarımı için $\rho(r)$ elektron yoğunluğuna bağlı saçılma saçılma genliğini, q 'nun çok küçük olduğu durumlar için exponansiyel terimin seri açılımı olarak yazalım.

$$A(q) = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - i \int \vec{q} \vec{r} \rho(\vec{r}) d\vec{r} - \frac{1}{2!} \int (\vec{q} \vec{r})^2 \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \dots \quad (1.65)$$

Birinci terim $\rho_0 V$ ye eşittir. ρ_0 bir parçacık için sabit elektron yoğunluğu ve V ise parçacığın hacmidir. İkinci terim sıfırlanarak sadece üçüncü terim ele alınır. Burada,

$$(\vec{q} \vec{r})^2 = (q_x x + q_y y + q_z z)^2 \quad (1.66)$$

ile verilir. İntegral tanımlanmış ikinci momentler cinsinden ifade edilebilir.

$$\overline{xy} = \frac{\int xy\rho(\vec{r})d\vec{r}}{\int \rho(\vec{r})d\vec{r}} = \frac{\int xy\rho(\vec{r})d\vec{r}}{\rho_0 V} \quad (1.67)$$

Denklem (1.67) kullanılarak,

$$\frac{1}{2!} \int (\vec{q}\vec{r})^2 \rho(\vec{r})d\vec{r} = \frac{\rho_0 V}{2} \left(q_x^2 \overline{x^2} + q_y^2 \overline{y^2} + q_z^2 \overline{z^2} + 2q_x q_y \overline{xy} + 2q_y q_z \overline{yz} + 2q_z q_x \overline{zy} \right) \quad (1.68)$$

ifadesi elde edilir. Küçük q değerleri için parantez içindeki terim $\rho_0 V$ değerinden çok daha küçük olur. Şiddet için denklem (1.18)'i tekrar yazalım.

$$I(q) = \rho_0^2 V^2 \left[1 - \left\langle q_x^2 \overline{x^2} + q_y^2 \overline{y^2} + q_z^2 \overline{z^2} + 2q_x q_y \overline{xy} + 2q_y q_z \overline{yz} + 2q_z q_x \overline{zy} \right\rangle + \dots \right] \quad (1.69)$$

İzotropik bir sistem için,

$$\left\langle \overline{x^2} \right\rangle = \left\langle \overline{y^2} \right\rangle = \left\langle \overline{z^2} \right\rangle = \frac{1}{3} R_g^2 \quad (1.70)$$

ve x,y,z deki varyasyonlar birbirleriyle ilişkili olmadığından $\langle xy \rangle = \langle x \rangle \langle y \rangle = 0$,

$$\left\langle \overline{xy} \right\rangle = \left\langle \overline{yz} \right\rangle = \left\langle \overline{zx} \right\rangle = 0 \quad (1.71)$$

yazılır. Denklem (1.69)'da bu ifadeler yerine konulursa,

$$I(q) = \rho_0^2 V^2 \left(1 - \frac{1}{3} q^2 R_g^2 + \dots \right) = \rho_0^2 V^2 \exp\left(-\frac{1}{3} q^2 R_g^2 \right) \quad (1.72)$$

$q \rightarrow 0$ iken $I(0) = \rho_0^2 V^2$ olduğundan, denklem (1.64) ile verilen Guinier yasası elde edilmiş olur.

1.2.6. Porod Yasası

Porod yasası, Şekil 1.15 de gösterildiği gibi iki fazlı sistemlerin ara yüzey bölgesi hakkında bilgi verir. Bu ara yüzey fraktal yapı hakkında bilgi vererek bu yüzeyin kütle ve ya yüzey fraktal şeklinde olup olamayacağını, düzgün yüzey ise ara yüzey alanını belirleme olanağı tanır. Saçılma genliği, saçıcı ve onu çevreleyen bölge arasındaki elektron yoğunluğu (Δn_e) farklılıklarıyla, saçılma şiddeti ise bunun karesiyle (Δn_e^2) orantılıdır. Ayrıca saçılma şiddeti, ışınlanan hacimdeki toplam saçıcı sayısı (N_p) da orantılıdır.

$$I(q) \propto N_p n_e^2 \quad (1.74)$$

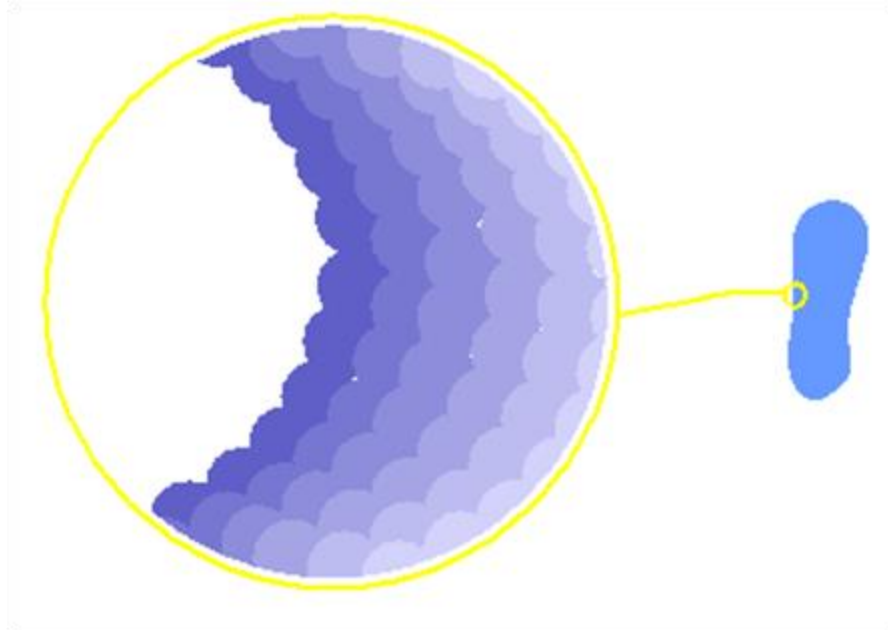
Parçacık içindeki ortalama elektron yoğunluğu değişiminin, parçacık yüzeyinden geçilmesi esnasındaki elektron yoğunluğundaki değişimden anlamlı bir şekilde daha az olduğu durumlar için, saçılma birincil olarak parçacık ve asılı olduğu ortam arasındaki arayüzeyde meydana gelir (Willmott, 2011). Parçacık yüzeyini küresel elemanlar biçiminde bölelim. Kürelerin sayısı, saçıcı kürelerin tesir kesiti alanlarıyla bölünmüş parçacığın yüzey alanına eşit olur ve bu nedenle q^2 ile orantılıdır. Diğer taraftan saçıcı küre başına elektron sayısı (Δn_e), karakteristik büyüklüğünün küpü ($1/q^3$) ile orantılıdır. Denklem (1.74)'den, büyük q değerleri için,

$$I(q) \propto q^{-4} \quad (1.75)$$

olacağından şiddet ifadesini,

$$I(q) = K 2\pi \Delta \rho^2 S q^{-4} \quad q \rightarrow \infty \quad (1.76)$$

şeklinde yazabiliriz. K sabit olarak ifade edilir. Saçılma şiddeti q^{-4} ile azalır. Bu ifade Porod yasası olarak adlandırılır ve nanometre mertebesindeki parçacıkların yüzey alanlarının ölçülmesinde kullanılır (Willmott, 2011).



Şekil 1.15. Porod bölgesinin ifade edeceği ara yüzey gösterimi

Daha somut bir çıkarım için, homojen bir kürenin saçılma şiddetini büyük q değerleri için düşünelim.

$$I(q) = (\rho - \rho_0)^2 V^2 \left[\frac{3(\sin qR - qR \cos qR)}{(qR)^3} \right]^2 \quad (1.77)$$

Büyük qR değerlerini dikkate alırsak $qR \gg 1$,

$$I(q) \rightarrow (\rho - \rho_0)^2 \left(\frac{4}{3} \pi R^3 \right)^2 \left(\frac{9}{R^4} \right) \left(\frac{1}{q^4} \right) \quad (1.78)$$

$$I(q) = (\rho - \rho_0)^2 4\pi^2 R^2 \left(\frac{1}{q^4} \right) \quad (1.79)$$

$$I(q) = 4\pi (\Delta\rho)^2 S / q^4 \quad (1.80)$$

Burada S parçacığın yüzey alanıdır. Bu yasa ile $I(q)$ değerlerine karşılık q^{-4} değerleri grafiğe geçirilerek S yüzey alanı bulunabilir.

Küçük açıda saçılma verilerini göstermek için, çok kullanılan bir yöntem olan Kratky çizimlerinden yararlanılır. $q^2 [d\Sigma/d\Omega(q)]$ 'nin q 'ya karşı çizimini ifade eder. Bu tür bir çizim, birçok nedenden dolayı oldukça kullanışlıdır. Eğer Guinier yaklaşım geçerli ise Kratky çiziminde bir q değerinde maximum bir pik gözlenir. Böylece Jirasyon yarıçapı pik

pozisyonundan doğrudan hesaplanır. Ayrıca Kratky çiziminin integralinden (grafikğin altında kalan alan Porod sabiti (Q) olarak adlandırılır), parçacıkların hacim oranlarının (ϕ) değeri denklem (1.81)'deki ilişkiye göre hesaplanır (Fiori ve Spinozzi, 2010).

$$Q = 2\pi^2 \Delta\rho^2 \phi(1 - \phi) = 2\pi^2 V \Delta\rho^2 \quad (1.81)$$

Buradan hareketle,

$$Q = \int_0^{\infty} I(q) q^2 dq = 2\pi^2 (\Delta\rho^2) V \quad (1.82)$$

$$I(0) = \Delta\rho^2 V^2 \quad (1.83)$$

$$V = 2\pi^2 \frac{I(0)}{Q} \quad (1.84)$$

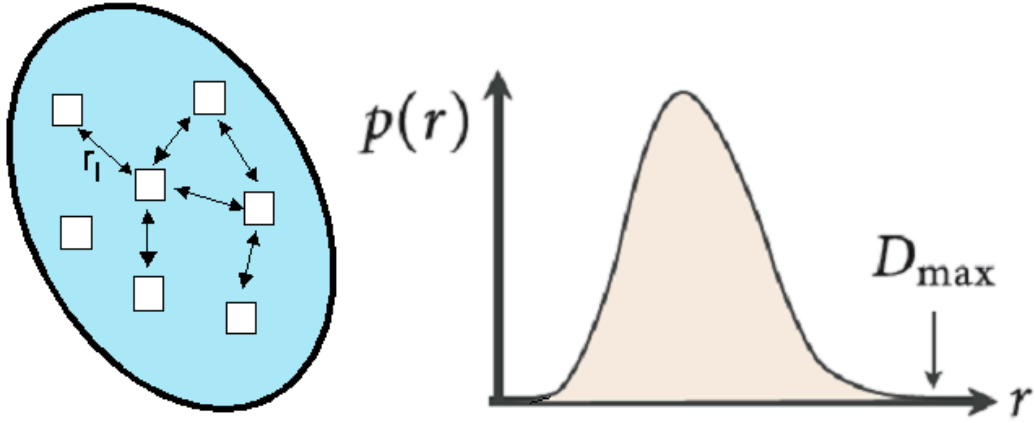
saçıcı hacimin $I(0)$ ve Q değerine bağlı ifadesi elde edilir. İnvaryant ve porod yasası birlikte düşünüldüğünde, denklem (1.76) denklem (1.82)'ye bölünürse;

$$\pi \frac{\lim_{q \rightarrow \infty} I(q) q^{-4}}{Q} = \frac{S}{V} \quad (1.85)$$

ile yüzey hacim oranına ulaşılır. Bu bilgi gözenekli yapıların karakterizasyonu için oldukça önemlidir.

1.2.7. Uzaklık Dağılım Fonksiyonu

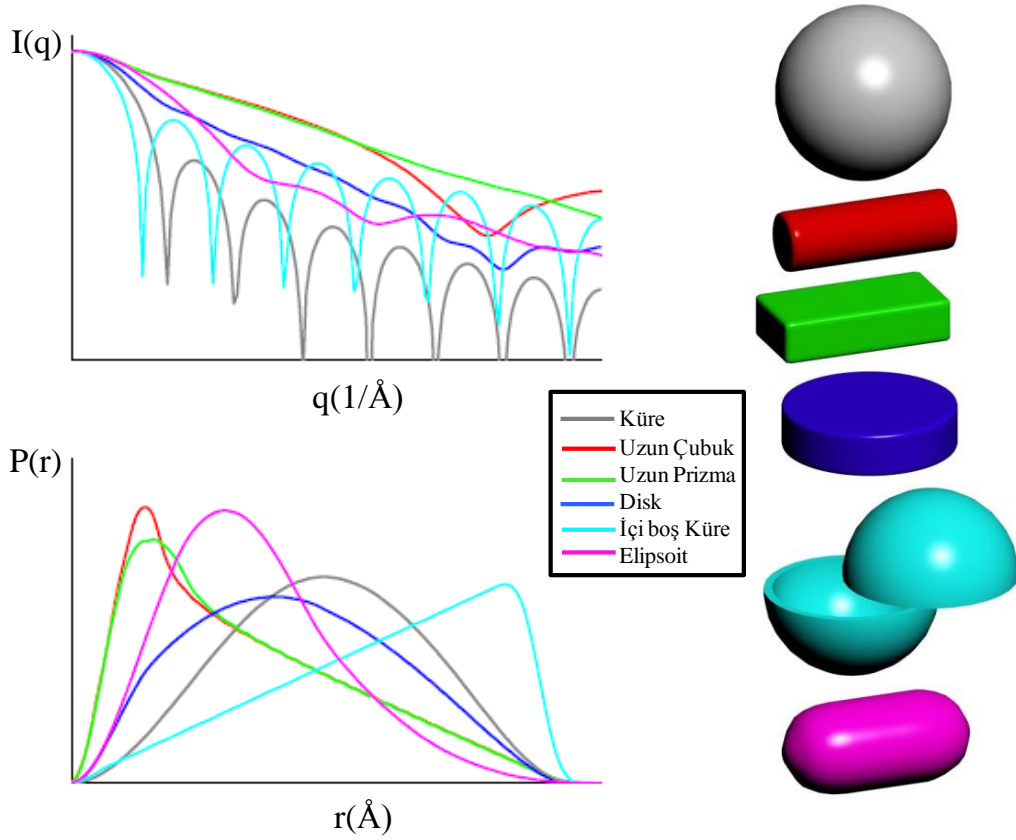
Daha önce bahsedildiği üzere denklem (1.27)'nin Fourier dönüşümü ile uzaklık dağılım fonksiyonunu elde etmek mümkündür. Bu fonksiyona göre çizilecek çiftler arası uzaklık dağılım deseninden (Şekil 1.16) parçacık ve sistemin yapısal özellikleri hakkında bilgilere (R_g , maximum parçacık boyutu vs) ulaşılabilir.



Şekil 1.16. Çiftler arası uzaklık dağılım fonksiyonu (D_{\max} , maksimum uzaklık)

Aynı tip ve yaklaşık aynı boyutlu (monodispers) parçacıklar için düşünürsek, $P(r)$ 'nin yüksekliği $r + dr$ aralığında parçacıklar arasında bulunan mesafelerin sayısıyla orantılıdır. Polydispers yani farklı boyut ve farklı şekillenimde oluşumlar için Şekil 1.16'daki görünüm farklı hörgüçlerden oluşacaktır.

Şekil 1.17'de basit şekilli parçacıklar için teorik saçılma şiddetlerine göre saçılma desenleri ve bunlara karşılık gelen uzaklık dağılım fonksiyonlarının desenleri gösterilmiştir.



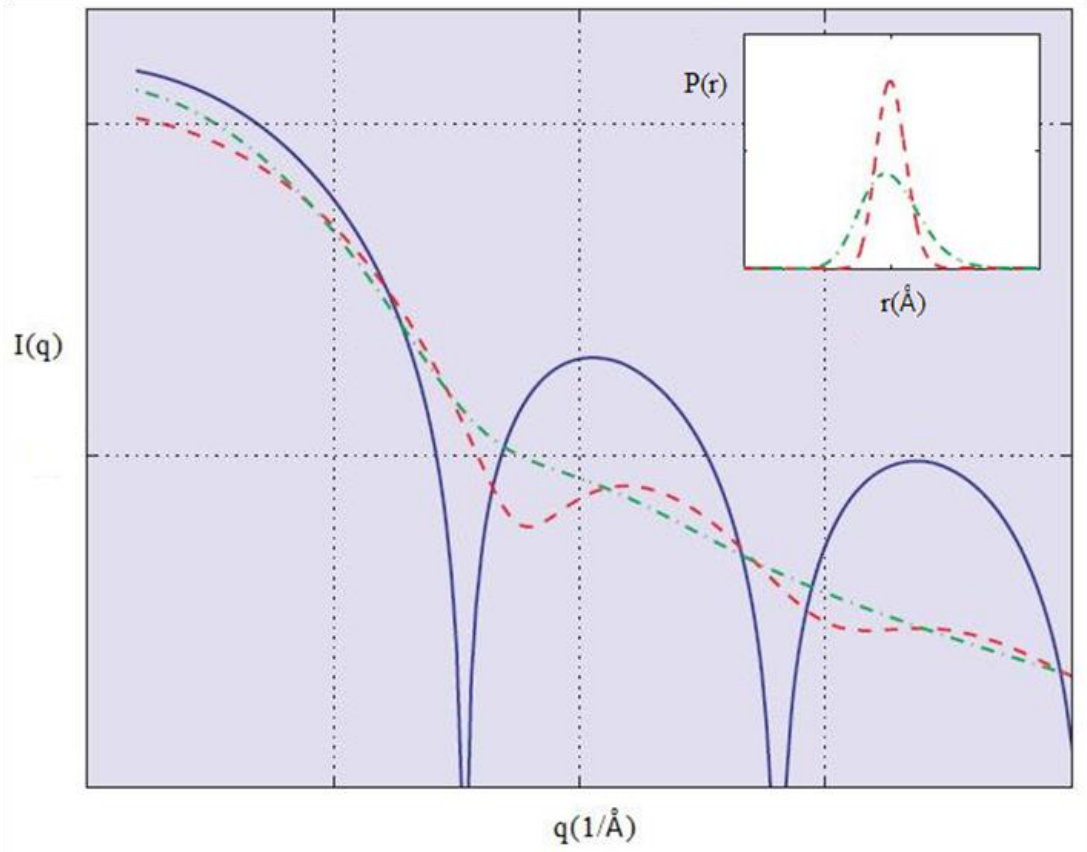
Şekil 1.17. Basit şekillere sahip parçacıkların saçılma desenlerine göre uzaklık dağılım fonksiyonu (Oliveira, 2011).

1.2.8. Polydispersity

Şimdiye kadar seyreltik özdeş parçacık topluluklarının küçük açı saçılma analizleriyle ilgilendik. Özellikle parçacıkların aynı büyüklük ve aynı şekle sahip olduğu varsayıldı. Böyle sistemler monodispers olarak adlandırılır.

Bu varsayımın geçerli olmadığı durumlarda (ki gerçek sistemlerde de genellikle durum böyledir) parçacıkların büyüklüğü özdeş olmadığı saçılma sistemi polidispers olarak adlandırılır. Farklı şekilli parçacıkların oluşturduğu sistemler ise polymorphous sistemlerdir.

Polydispersitenin varlığı kabul edildiğinde SAXS deneylerinin analizleri karmaşıklaşır. Bu tekniğin güçlü yönlerinden biri istatistiksel parçacık büyüklüğü dağılımı hakkında bilgi sağlamasıdır.



Şekil 1.18. SAXS desenine polydispersitenin etkisi (Als-Nielsen ve Mcmorrow, 2011).

Parçacık boyut (R) dağılımı fonksiyonu $D(R)$ olarak tanımlanırsa, polydispersity varlığı kabul edildiğinde denklem (1.18),

$$I(q) = \Delta\rho^2 \int_0^{\infty} D(R) V_p(R)^2 |F(q, R)|^2 dR \quad (1.86)$$

olarak verilir. Parçacık boyut dağılımını temsil eden farklı fonksiyonlar kullanılması mümkün olmasına rağmen küçük açı saçılmalarında Schulz fonksiyonu denklem (1.87) yaygın olarak kullanılır (Als-Nielsen ve Mcmorrow, 2011).

$$D(R) = \left[\frac{z+1}{R} \right]^{z+1} \frac{R^2}{\Gamma(z+1)} \exp\left(- (z+1) \frac{R}{\bar{R}}\right) \quad (1.87)$$

Burada \bar{R} parçacık boyutunun ortalamasıdır. z , parçacık boyutundaki yayılmanın bir ölçüsüdür. Γ delta fonksiyonudur. Schulz dağılımı için polydispersity yüzdesi

$p = 100/\sqrt{z+1}$ ile verilir. Nitel olarak Şekil 1.18'deki gibi SAXS eğrisinin durumundan polydispersity gözlenebilir. Mavi çizgi ile gösterilen desen küresel parçacığa ait saçılma desenidir. Kırmızı kesikli çizgiyle gösterilen desen $p = 10\%$ ($z = 99$) değerine göre Schulz dağılımının saçılma desenindeki etkisini, yeşil kesikli çizgiyle gösterilen desen ise $p = 10\%$ ($z = 99$) değerine göre elde edilen saçılma desenidir (Als-Nielsen ve Mcmorrow, 2011).

1.2.9. Geniş Açıda X-Işını Saçılması (WAXS)

WAXS yöntemi genellikle 1-10Å (<1nm) aralığında d uzayında üç boyutta uzun erimli periyodiklik ile ilgilenir. Çoğu organik ve inorganik maddelerin kristal yapısı WAXS aralığına girer. SAXS gibi doğrudan yapı belirlemede kullanılamaz. Sadece örneğin kristalinitesi hakkında bilgi verir. Yarı kristal yapıdaki izotropik malzemeler için kristalinitenin nitel bir ölçümü doğrudan WAXS deseninden elde edilebilir. WAXS desenindeki pik sayısı ne kadar çok ve keskin ise örneğin kristalinitesi o kadar fazladır. Aksi halde ise amorf yapıdan söz edilir. WAXS bölgesi, yaygın olarak bilinen XRD olaylarının gerçekleştiği X-ışını kırınım verisini içerir. Tek farkı ölçüm aralığının daha dar olması ve sıvı örnekler ile ölçüm yapabilme olanağının da olmasıdır. Saçılma olayı da kırınım verisinin yanında algılandığı için çok düşük şiddetteki pikler de okunur. Bu nedenle pikler çok belirgin olmaz.

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

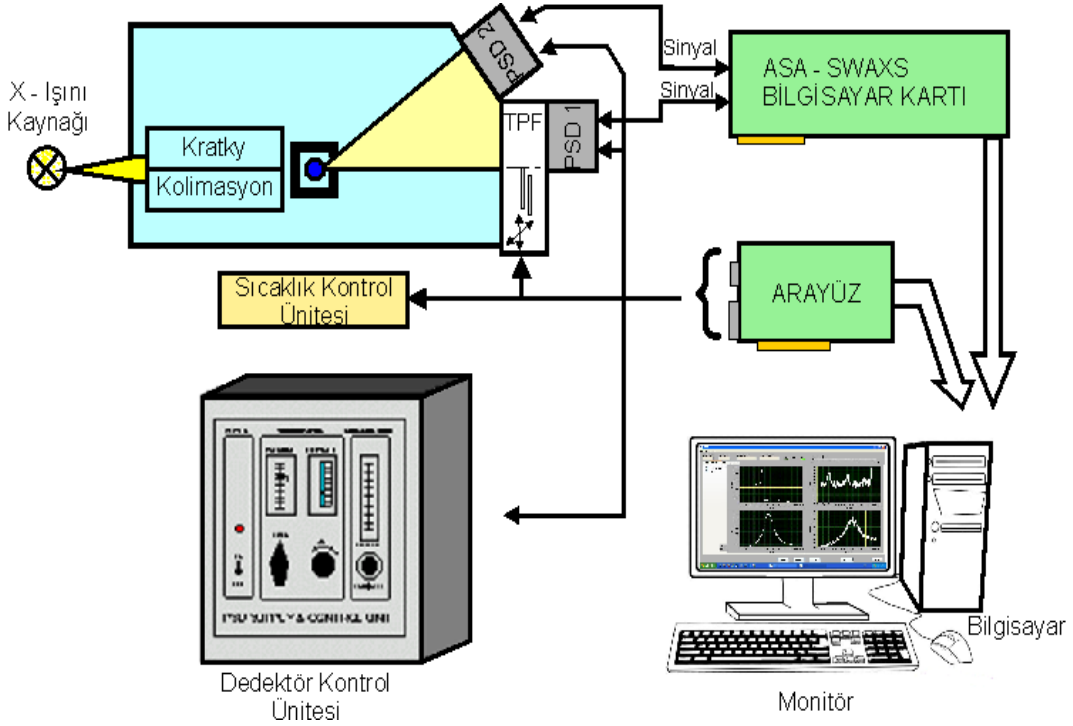
2.1. Kullanılan Deney Sistemi

SWAXS ölçümleri Şekil 2.1’de görülen HECUS System3 SWAXS sistemi ile yapılmıştır. Kaynak olarak CuK_α ($= 1.54 \text{ \AA}$) karakteristik X-ışını kullanılmış ve 40 mA ve 50kV tüp çalışma koşullarında ölçümler yapılmıştır. Kratky tipi kolimatör kullanılan sistem, 1024 kanallı, konuma duyarlı SAXS ve WAXS olmak üzere iki lineer 1D X-ışını dedektörüne sahiptir. Sistemin bu özelliği sayesinde, SAXS ve WAXS ölçümleri eş zamanlı olarak yapılabilmektedir. Kanallar arasındaki mesafe $54 \mu\text{m}$ ’dir. Ölçüm alınan saçılma vektörü aralığı, $0 < q < 0,6 (1/\text{\AA})$ ’dur. Sistem nikel ve tungsten filtrelere sahiptir.



Şekil 2.1. SWAXS deney sisteminin genel görünümü

Şekil 2.2.'de deney sistemi ve içeriği şematik olarak, daha ayrıntılı gösterilmiştir. PSD1(Position Sensitive Linear-Dedector) SAXS, PSD2 WAXS dedektörlerini göstermektedir. TPF (Transparent Primary Beam Stop and Filter) ışın durdurucu ve filitre sisteminin olduğu bölümdür.

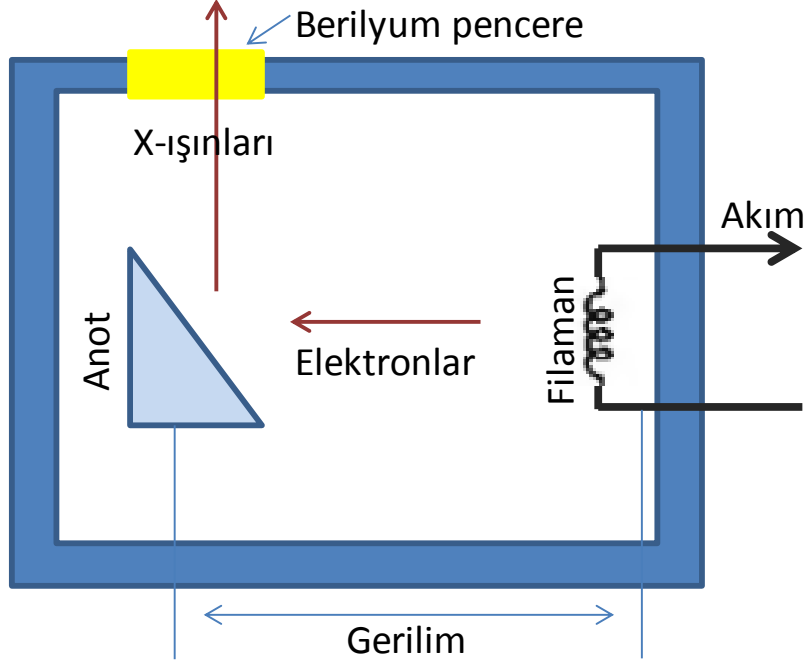


Şekil 2.2 Deney sistemi ve elemanlarının şematik gösterimi

2.1.1. X-ışını Kaynağı

Bir X ışını tüpünün basit gösterimi Şekil 2.3' deki gibidir. Tungsten filaman, filaman ısınması ile etrafına elektron yayar. Filaman anoda göre yüksek bir negatif gerilim değerinde (30-50kV) tutulur. Bu esnada elektronlar anoda doğru çekilir ve hızlandırılır. Filaman etrafındaki küçük metal, filamanın kendisiyle aynı potansiyeldedir ve anoda bağlı hedef metalin yüzeyindeki küçük bir alana elektron demetinin odaklanmasına yardım eder. Anoda çarpan elektronlar X ışını salınımına sebep olurlar. Oluşan X ışınları genelde berilyum pencereden geçerek çıkarlar. Elektronların kinetik enerjisinin sadece küçük bir kısmı X ışınlarına dönüşür. Geri kalan kısım sıcaklık olarak açığa çıkar. Hedef metalin zarar görmemesi için soğutma sistemiyle (Chiller) bu durum ortadan kaldırılmalıdır. Soğutucu kapasitesi X ışını tüpünün maksimum üretimini belirler. Filamandan hedef

metale elektronların akışı sebebiyle tüp akımı genellikle yaklaşık olarak 20-40 mA civarındadır (Roe, 2000).

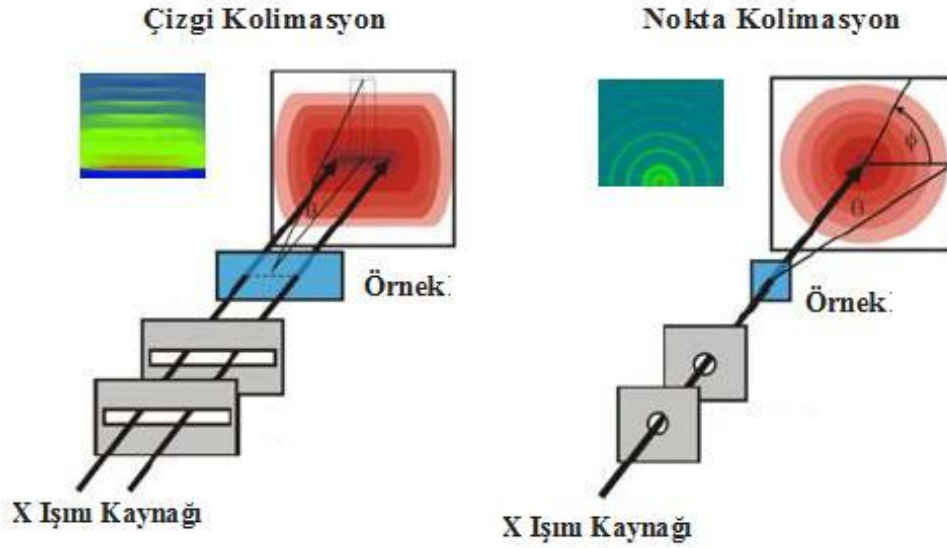


Şekil 2.3. Bir X-ışını tüpünün şematik gösterimi

SAXS için kullanılan X ışını kaynağı sızdırmaz bir tüp veya dönen anot jeneratörü olabilir. Cu, Co, Cr gibi yaygın kullanılan hedef materyallerinden herhangi biri SWAXS için kullanılabilir. CuK_{α} ile karşılaştırıldığında, CrK_{α} ışımalarının daha uzun dalgaboyu, saçılma açısı çözünürlüğünde bir fayda sağlayabilir fakat soğurma ve ışın demeti yolundaki saçılmalardan daha fazla etkilenir. Bu nedenle, SAXS için yaygın olarak CuK_{α} ışması kullanılır. Hedef seçimi hakkında diğer bir önemli nokta, floresans olayını engellemektir. Küçük saçılma açılarından dolayı $K_{\alpha 1}$ ve $K_{\alpha 2}$ ' den gelen saçılma desenleri, daima yeterli spektrum saflığı sağlayan grafit kristalleri veya çok katmanlı aynalar tarafından monokromatizasyon ile birleştirilir. Kolimasyon bir SAXS sisteminin en kritik bölümüdür. Kolimasyon sistemi, X ışınının boyutunu, şeklini ve sapmasını tanımlar. Ayrıca sistemden elde edilecek piklerin çözünürlüğünü de belirler (He, 2009).

2.1.2. Kolimatör Sistemi

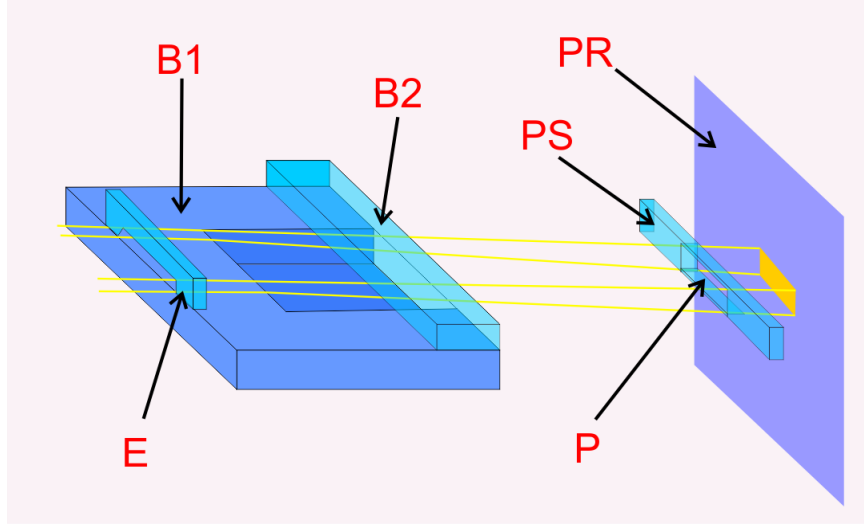
Kollimatör sisitemleri X-ışını tüpü penceresi önüne yerleştirilerek, X-ışını demetinin boyut ve şeklini kontrol eden cihazlardır. Böylece, ışın demeti istenilen alana istenilen büyüklükte yöneltilir. Bu tür sistemlerde, X-ışını demeti sınırlayıcılar yani kolimatörler, Şekil 2.4' de gösterildiği gibi çizgi ve nokta kolimatör olmak üzere ikiye ayrılır.



Şekil 2.4. Kolimatör çeşitleri

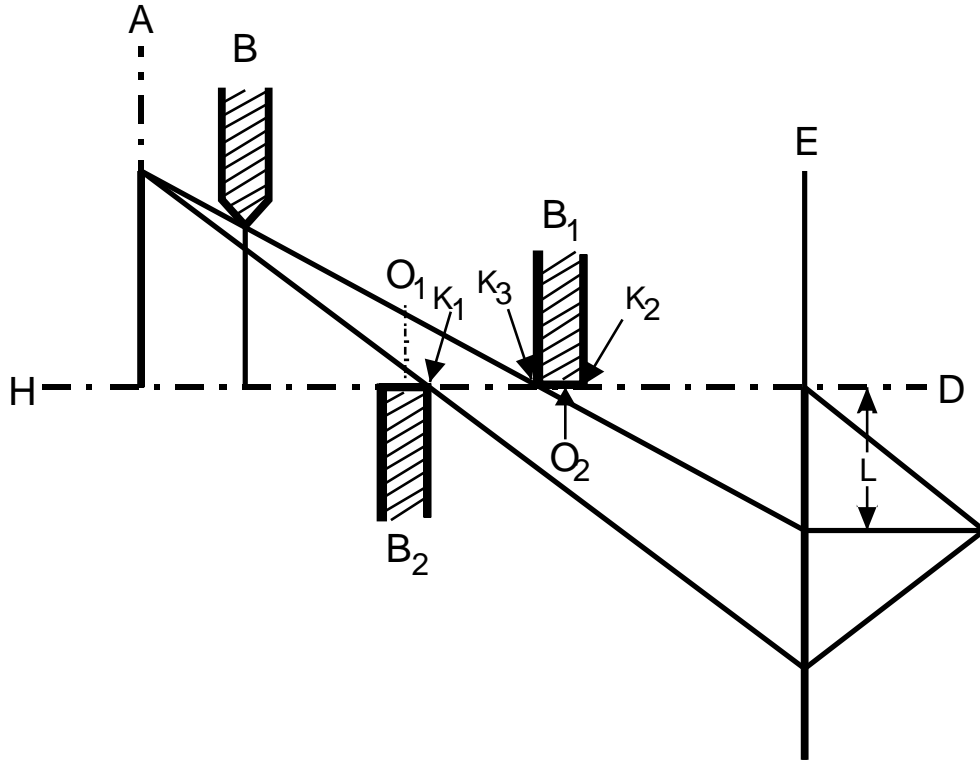
SAXS çalışmalarında genellikle yarı kolimasyon sistemleriyle (çizgi kolimatör) destekli kameralar kullanılır. Yarı boyu ve genişliği ile çözünürlük arasında bir ilişki vardır. Yarı boyu uzun genişliği ise ince olduğu durumda çözünürlük artar. Çizgi kolimatör kullanılan sistemlerde, cihazın X ışını tutuculuğu nokta kolimatörlere göre 100-1000 kat artar. Yani çizgi kolimatörler X ışını tüpünden gelen ışın demetini daha etkili kullanırlar. Yüksek şiddet ve yüksek çözünürlüğü sağlarlar. Böylece zamandan (kısır ölçüm süresi) ve ölçüm maliyetinden (ucuz X ışını kaynağı) tasarruf edilir. Bununla birlikte, yarı genişliği ve uzunluğu sebebiyle çizgi kolimatör saçılma fonksiyonunda anormal bir bozukluğa sebep olur. Bu bozukluk, diğer kısımlardan gelen bozukluklarla birleştirilerek düzeltilmelidir.

Tez çalışmalarının yapıldığı deney sisteminde arka plan saçılmalarını azaltmak için Şekil 2.5’ de gösterildiği gibi farklı bileşenler bir çift blok kolimasyon sistemi ile birleştirilmiştir. Bu sistem daha çok Kratky optiği olarak bilinir (Feigin ve Svergun, 1987).



Şekil 2.5. Kratky optiği: E kenar, B₁ ve B₂ bloklar, P gelen ışın görüntüsü, PS ışın durdurucu, PR ışının geliş düzlemi (Glatter ve Kratky, 1982).

Bu sistemde Şekil 2.6’ da görüldüğü gibi X-ışını demeti, giriş yarığı B ve iki blok (B₁ ve B₂) tarafından şekillenir. A odak düzlemidir. E düzleminde gelen ışının izdüşümü asimetrik bir üçgendir. L, D düzleminden üçgenin tepe noktasının ne kadar kaydığını göstermektedir. L’ nin büyüklüğünü, $2\theta_{\min}$ kritik değeri belirler. O₁ ve O₂’nin izdüşümlerinin çakışması başarılırsa D düzlemi üzerinde parazit saçılmalar olmayacaktır. Bu aslında D’ nin yalnızca altında görülen ve K₁ ve K₃ köşeleri tarafından saçılmayla alakalıdır. Gelen X-ışını demetinin K₂ köşesi ile bağlantısı yoktur.



Şekil 2.6. Blok kolimasyon sisteminin yandan şematik gösterimi

2.1.3. Örnek Haznesi ve Örnek Tutucular

Aşağıdaki Şekil 2.7' de görülen örnek tutucu, maksimum saçılma sağlanması için gelen ışın demetine paralel olarak yerleştirilir. Örnek tutucular paslanmaz çelikten yapılmış olup 10 mm çapında ve 65 mm boyundadır. Farklı tipte örnekler için farklı örnek tutucular mevcuttur. Sıvı örnek tutucu içine yerleştirilmiş 50 μl ' ye kadar sıvı alabilen ince bir kuartz kapiler vardır. Bir mikropipet yardımıyla bu kapilere sıvı örnek doldurularak ölçüme hazırlanır (Şekil 2.8). Toz örnekleri ve sıvı örnek tutucuya enjekte edilemeyen yoğun (jeller) ya da partiküllü sıvıları ölçmek için ilk önce örnek farklı ölçülerde kuartz kapilerlere koyulur ve daha sonra ilgili örnek tutucuya yerleştirilir (Şekil 2.9). Örümcek ağları, ince filmler gibi kalınlığı az olan örnekler de çeperlerinden sıkıştırılabilir bir örnek tutucuya yerleştirilir (Şekil 2.10). Ayrıca kalınlığı 6-7 mm' ye kadar olan örnekler için de örnek tutucular mevcuttur.



Şekil 2.7. Örnek bloğu ve örnek tutucunun yerleştirilmesi



Şekil 2.8. Sıvı örnek tutucu ve örneğin ölçüm için hazırlanması



Şekil 2.9. Toz örneklerin ölçümü için örnek ve örnek tutucunun hazırlanması



Şekil 2.10. Örümcek ağları ince filmler gibi kalınlığı az olan örneklerin ölçüm için hazırlanması

2.1.4. Vakum Sistemi

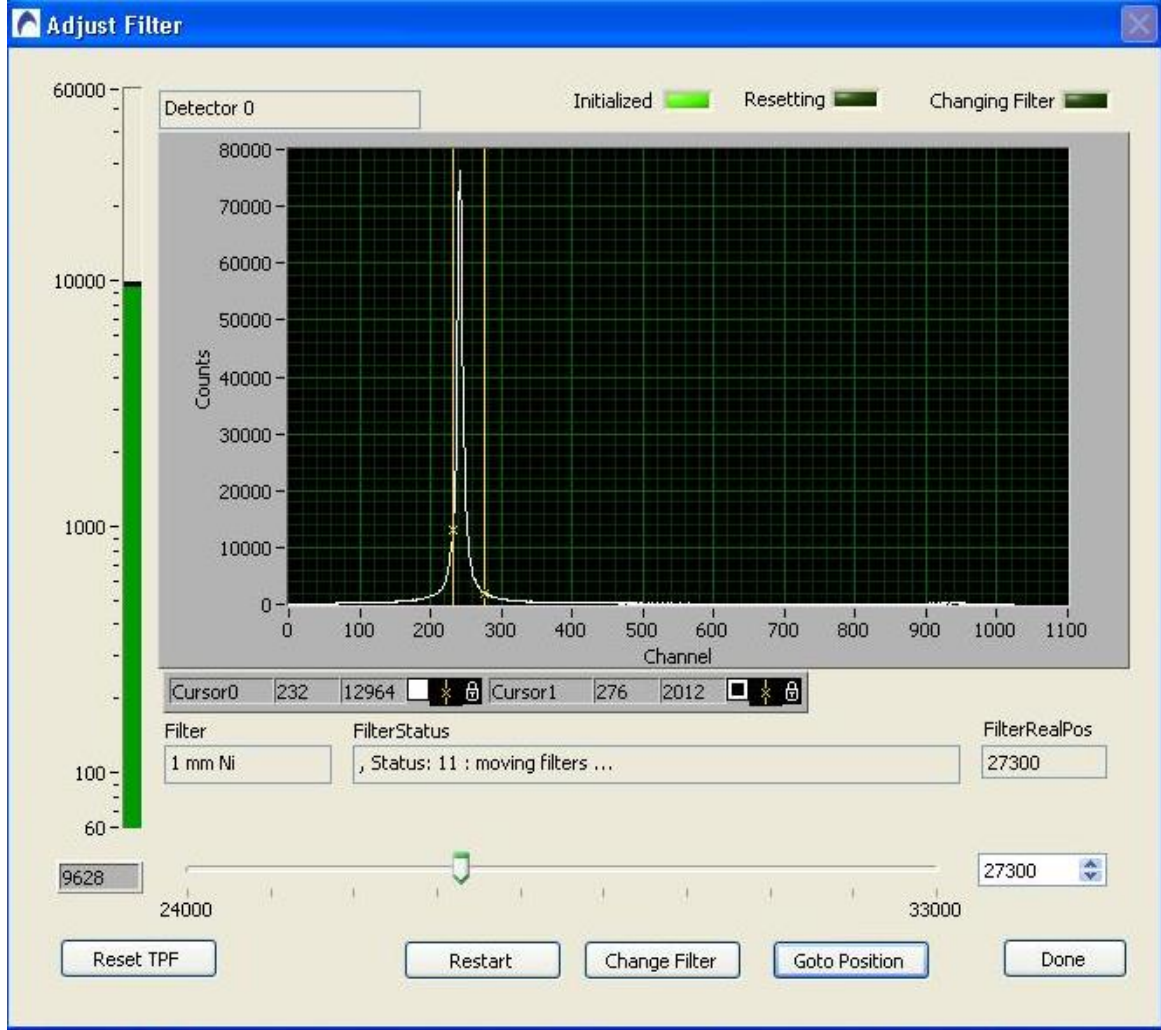
Ölçümler, X ışınlarının havayla olan etkileşmesinden gelecek olan istenmeyen saçılmaları önlemek için belli bir vakum altında (<1 mbar) yapılır. Deney sistemine ait vakum pompası ve göstergesi Şekil 2.11’de gösterilmiştir.



Şekil 2.11. Vakum pompası ve göstergesi

2.1.5. TPF (Transparent Primary Beam Stop and Filter) Sistemi

TPF sistemi saçılan radyasyonla birlikte düşey gelen (birincil) ışın demeti şiddetinin ölçümünde görev yapar. Kameranın çalışması sırasında dikey olarak hareket eden ve değiştirilebilen filtreler (tungsten, nikel) aracılığıyla bu mümkün olur. Filtrelerin değişimi ve konumu sistem yazılımındaki Şekil 2.12 ile gösterilen program arayüzü ile bilgisayar tarafından ayarlanır. Filtre konumu dedektöre zarar vermemek için filtrenin üst köşesi gelen ışın konumunun üzerine gelecek şekilde seçilir. Tez kapsamındaki ölçümlerde Tungsten filitre kullanılmıştır. Tungsten filitre tamamen gelen ışını bloke ettiğinden minimal parazit saçılma sağlar ve normal bir ışın durdurucu (beam stop) olarak görev yapar.

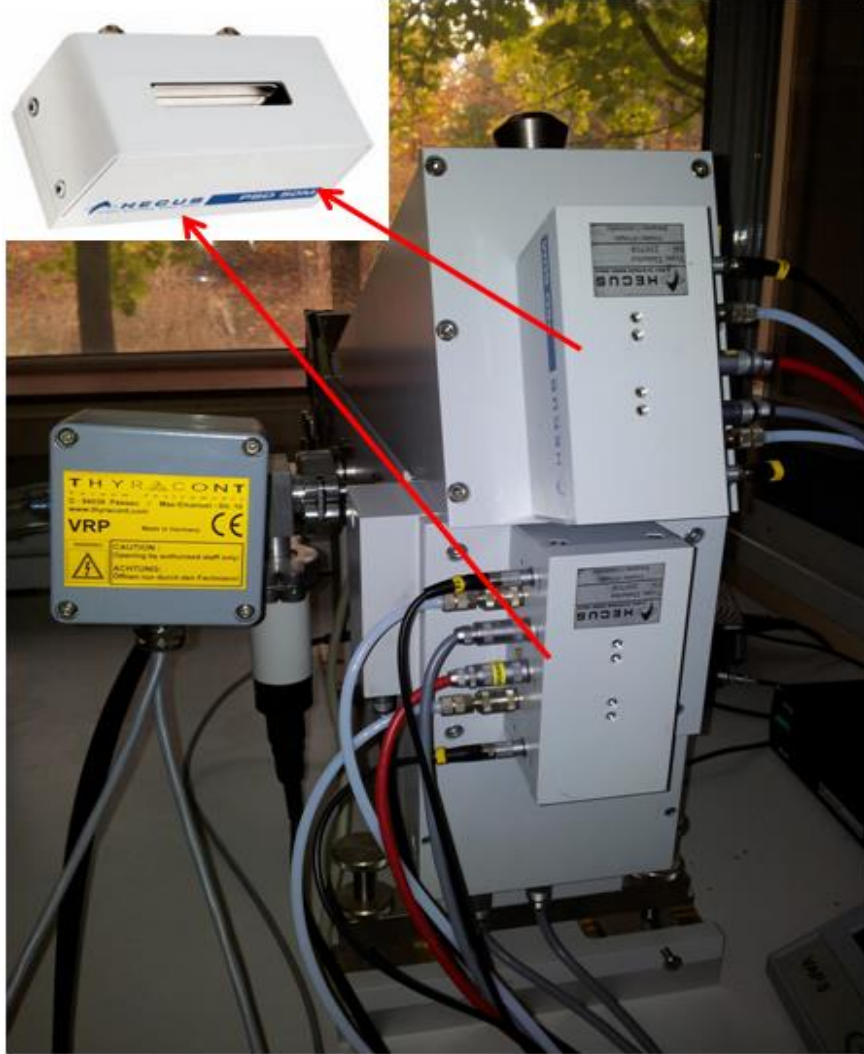


Şekil 2.12. TPF sistemini ayarlama için kullanılan program arayüzü

2.1.6. Dedektör Sistemi

Dedektörler nokta, çizgi ve alan olmak üzere üç tipe ayrılabilir. Bir X ışını çizgi dedektörü özdeş şekil büyüklük ve özelliğe sahip algılama elemanlarından oluşur. Bu elemanlar piksel bazen de kanal olarak adlandırılır. Çizgi dedektörler tek boyutlu (1D) dedektörler olarak da adlandırılırlar. Lineer konum duyarlı dedektör (LPSD) veya konum duyarlı dedektör (PSD) terimleri de sıkça kullanılmaktadır. Bir çizgi dedektör eş zamanlı olarak X ışınları kırımının tek boyutlu dağılımını ölçebilir. Belirli bir 2θ aralığında bir çizgi dedektör, aynı aralıkta tarama yapan bir nokta dedektörden daha hızlı bir şekilde kırım desenini toplayabilir. Çizgi dedektörün her kanalı nokta dedektör gibi davranır (He,2009).

Tez kapsamında çalışılan deney sisteminde (Şekil 2.13) 1024 kanallı çizgisel konum duyarlı dedektör kullanılmıştır. Kanallar arası mesafe $54 \mu\text{m}$ ' dir.

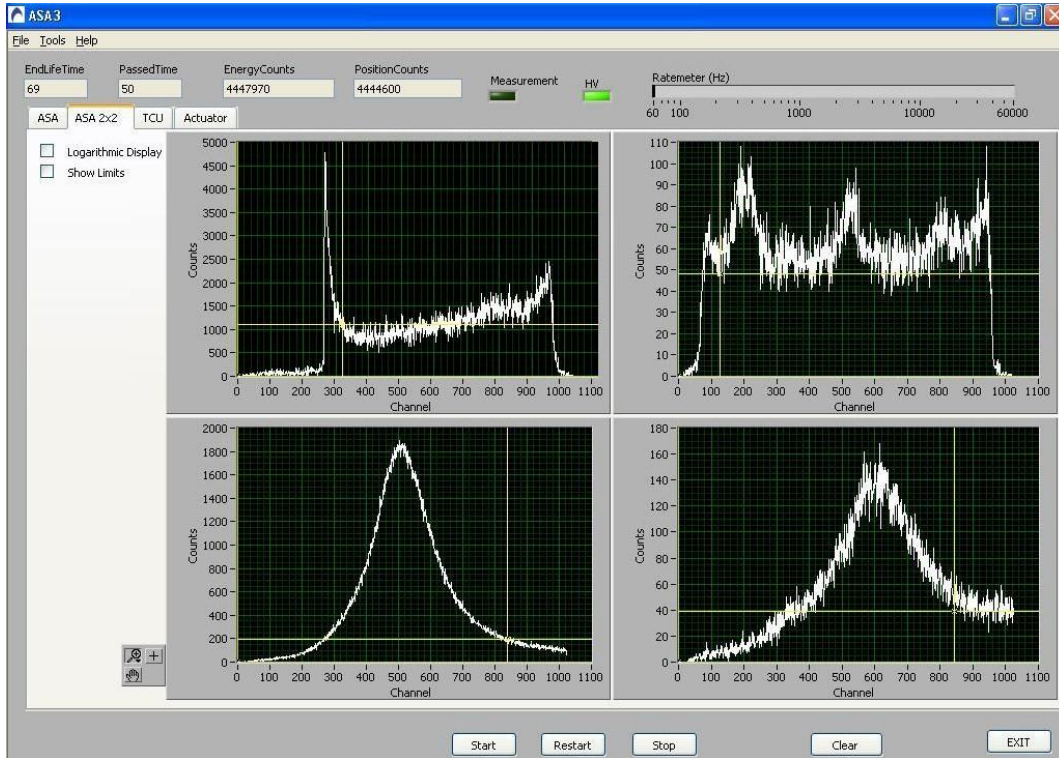


Şekil 2.13. Deney sisteminde kullanılan SAXS ve WAXS dedektörleri

2.1.7. Sistem Yazılımı

Ölçümü yapılacak örneğe göre deney sisteminin ayarlanarak veri elde edilmesi ASA3 (Amplitude Spectrum Analyzer) sistem yazılımı ile gerçekleşir. ASA konum ve enerji spektrumlarını eşzamanlı olarak elde etmemizi sağlar. Tüm özellikler arabirim

kartına yerleştirilmiştir. Dedektörle beraber bu kart kolay çalışma, iyi çözünürlük ve yüksek oranda tekrarlanabilir sonuçlar sağlar. ASA3 ile SAXS ve WAXS ölçümlerini ve dedektör enerjilerini aynı ekran üzerinde eş zamanlı olarak görebiliriz (Şekil 2.14). ASA3 programından veriler .p00 uzantılı dosyalar olarak daha sonra işlenmek üzere kaydedilir. Her örnek değişiminde deney sisteminin tekrar ayarlanması gerekebilir. Bu durumda tekrar ASA3 program ara yüzü (Şekil 2.12) açılarak ayarlamalar yapılır.

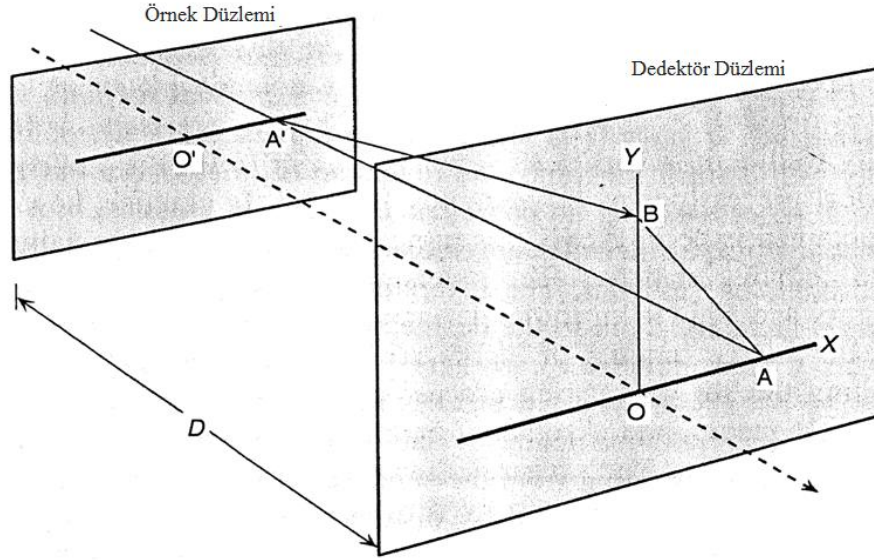


Şekil 2.14. Eş zamanlı ölçülen SAXS ve WAXS desenleri

2.1.8. Kolimasyon Sisteminin Saçılma Desenine Etkisi

Birçok avantajıyla beraber yarı genişliği ve uzunluğu sebebiyle çizgi kolimatörün, saçılma fonksiyonunda anormal bir bozukluğa sebep olduğunu bölüm 2.1.2.'de belirtmiştik. Literatürde bu bozukluk “slit smearing effect” olarak geçmektedir. Bu etkinin geometrik gösterimi Şekil 2.15’de verilmiştir. Küçük açıda deneysel verilerin değerlendirilmesinde kolimasyondan doğan bozukluklarının açıklanması en zor işlerden biridir. Kullanılan yarı sistemindeki yarı genişliği ve uzunluğu etkisi saçılma deseninde

az da olsa bir yapı bilgisi kaybına yol açar. Bu “smearing” (ışının yayılma) etkisi, şiddet düzeltilmesi “desmearing” (daraltma) yapılarak giderilir (Feigin ve Svergun, 1987).



Şekil 2.15. “Slit Smearing Effect” geometriksel gösterimi

Şekil 2.15’de örnek düzlemine yerleştirilmiş bir örnekten saçılma şiddeti dedektör düzleminde dikey eksen OY boyunca ölçülür. Gelen ışının örneğin A¹ noktasından geçtiğini ve dedektör düzleminde A noktasına ulaştığını varsayalım. AA¹ kolaylık olması için OO' doğrultusuna paralel olsun. A¹ noktasından saçılan ışın tarafından B noktasında ölçülen şiddete katkı tüm gelen ışın şiddet dağılımı üzerinden integral alınırsa, yarık uzunluğu için kolimasyon düzeltilmesi (Mazur ve Wims, 1966),

$$\tilde{I}_1(s) = \int_{-\infty}^{\infty} W(t) I((s^2 + t^2)^{1/2}) dt \quad (2.1)$$

ve yarık genişliği için kolimasyon düzeltilmesi,

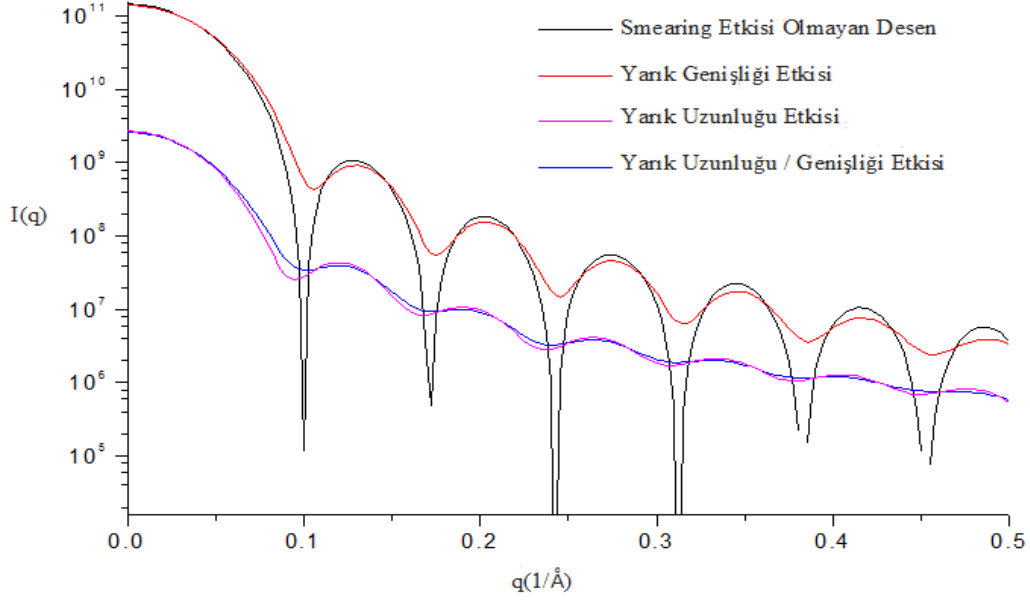
$$\tilde{I}_2(s) = \int_{-\infty}^{\infty} W(x) I(s - x) dx \quad (2.2)$$

ile verilir. Burada x, yarığın eni, t, yarığın boyudur.

Bu ifadelere ek olarak gelen ışınının dalga boyu dağılımından kaynaklanan etkiyi de göz önünde bulundurarak tek bir denklem ile deneysel saçılma şiddeti,

$$I \exp(s) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} W(x) W(t) W(\lambda) I([t^2 + (s - x)^2]^{1/2} \lambda^{-1}) d\lambda dt dx \quad (2.3)$$

ifadesiyle birleşik bir formül olarak yazılabilir (Feigin ve Svergun, 1987). Şekil 2.16'da saçılma desenine smearing etkisi gösterilmektedir.



Şekil 2.16. Saçılma deseninde smearing etkisi (URL-1, 2009).

2.2. İncelenen Örnekler

Daha önce de bahsedildiği gibi, tez kapsamında iki farklı türde örnek grubuyla çalışılmıştır. Birinci grup örnekler örümcek ağlarından; kokon, saklanma ağı ve tek iplikçik (dragline), ikinci grup örnekler ise, sulu ortamda altın nanoçubuk ve nanopartiküller ile altın kaplı nanomanyetik (Fe_3O_4) çekirdeklerden oluşmaktadır.

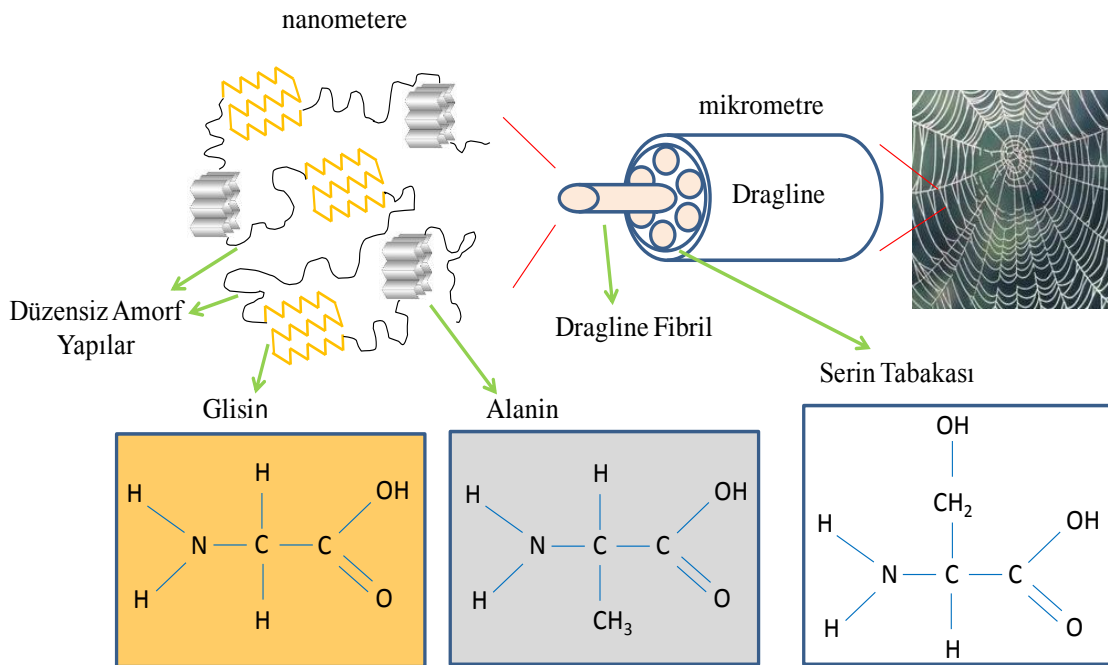
2.2.1. Örümcek Ağları

Giriş bölümünde de kısaca bahsedildiği gibi örümcek ağları, biyobozunur, çevre dostu, tamamen geri dönüşebilir bir biyopolimer yapıdadır. Örümcek ağlarının, hassas cerrahi operasyonlar için alerji yapmayan ameliyat ipliği, dayanıklı tekstil ürünleri, kurşun geçirmez zırh, paraşüt ipi, optik ve elektro-mekanik kablo olarak, bunun yanı sıra biyobozunur ve yara iyileştirici özelliklerinden dolayı protein içeriklerinin yara bantlarında kullanımı günümüz teknolojisinde, giderek artmaktadır.

Örümcekler yedi farklı tipte ağ üretirler. Farklı tipteki ağlarının her birinin içerdiği protein yapısı, yapı-işlev arasındaki ilişki için önemli bilgiler sağlar. Av yakalamak,

tutunmak, saklanmak, yumurtalarını kaplamak gibi birçok farklı amaç için üretilen ağların protein yapıları da birbirinden farklıdır. Örneğin, örümceğin yumurtalarını korumak ve örümceklerin yumurtadan çıktıklarında beslenmelerini sağlamak için ördüğü kokon yapılar çok sağlam ve proteince oldukça zengin tabakalara sahiptir. Yavrular kokon içinde, büyüme aşamasında, her bir katmandaki proteinlerle aşama aşama beslenerek kokon dışına çıkmaktadırlar. Tek hat (dragline) halinde olan ve örümceğin tutunmak ve yer değiştirmek için kullandığı ağlar en üstün mekanik özelliklere sahip ağlardır.

Tez kapsamında dragline (anahat), saklanma ağı ve kokon (yumurtalarını sakladığı ağlar) olmak üzere iki farklı tipte ağ yapısıyla çalışılmıştır.



Şekil 2.17. Dragline ağının genel yapısı, alanin ve glisin içeriği zengin nano oluşumların gösterimi

Örümcek ağları uzun aminoasit zincirlerinden meydana gelen spidroin 1 ve spidroin 2 olarak adlandırılan protein yapılardan meydana gelirler (Ene vd., 2009; Hardy vd., 2008; Sapede vd., 2005; Eisoldt vd., 2011). Bu iki protein yapının büyük bir bölümü glisin ve alanin aminoasitlerinden oluşur. Geri kalan ise tirozin, glutamin, arjinin, serin ve lösin gibi aminoasitlerden oluşur. Dragline iplikçikleri 5-10 aminoasit uzunluğundaki polialanin dizisindeki alanin aminoasitlerinin, glisin aminoasit dizisi boyunca çok iyi bir şekilde düzenlenmesiyle yarı kristal polimerlerden oluşur. Bu alanin aminoasitleri proteinlerin

ikincil yapısı olan ve proteine direnç kazandıran beta yaprak konformasyonunu oluşturarak kristal bölgeyi meydana getirirler. Beta yaprak konformasyonu hem spidroin 1 hem de spidroin 2 proteinlerinin yapısında yer alır (İde vd., 2011; Craig, 1997, Saravanan, 2006; Rising, 2007). Şekil 2.17’de bir dragline yapının genel içeriği gösterilmiştir. Bir malzemenin sağlamlığı ve esnekliği endüstriyel alanda kullanım şansı bulması açısından çok önemlidir. Bir iplikçikte alanin yapısının fazla olması sağlamlığa, glisin yapının fazla olması ise esnekliğe işaret eder. Ağa yapışkanlık özelliğini ise serin yapısı vermektedir.

Örümcek ağlarına ait örnekler “Karadeniz Bölgesi Araneidae ve Gnaphosidae (Araneae) Familyaları Faunası ve Ürettikleri Ağların Nano Yapıları Üzerine Çalışmalar” başlıklı 107T017 Nolu TÜBİTAK projesi kapsamında, Hacettepe Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü öğretim üyelerinden Doç. Dr. Orhan Mergen ve çalışma grubu tarafından toplanmıştır. Doğadan toplanan anahat (dragline) ve örümceğin yumurtalarını sakladığı kokon örneklerinin yanı sıra laboratuvar şartlarında yaşam kabinlerinde yaşatılan bazı tür örümceklerden saklanma ağları ve dragline örnekler temin edilmiştir.

Doğadan toplanan kokon yapıların ait olduğu Gnaphosidae (*Drassodes pubescens*, *Drassodes lapidosus*, *Zelotes longipes*, *Zelotes petrensis*, *Zelotes apricorum*, *Gnaphosa lucifuga*), Salticidae (*Heliophanus auratus*), Uloboridae (*Uloborus walckenaerius*) ve Thomisidae (*Xysticus audax*, *Xysticus robustus*) familyalarına (URL-2, 2012) ait örümceklerin resimleri Şekil 2.19’ da, toplanan kokon yapıların resimleri Şekil 2.18’ de ve kokonların toplandığı bölge ve bölgelerin yükseklikleri Tablo 2.1’ de gösterilmiştir. Bu örneklere ait SWAXS ölçüm süresi, her bir örnek için 700 s’dir.



Şekil 2.18. İncelenen kokon örnekler



Drassodes lapidosus



Drassodes pubescens



Zelotes longipes



Zelotes apricorum



Zelotes petrensis



Heliophanus auratus



Uloborus walckenaerius



Gnaphosa lucifuga



Xysticus audax



Xysticus robustus

Şekil 2.19. Kokon yapıları incelenen örümcekler (URL-3, 2012).

Tablo 2.1. Kokon örneklerin isimleri ve toplandıkları bölge

Kokon Örnekler	Örneğin Toplandığı Bölge ve Rakımları
<i>Drassodes lapidosus</i> (Gnaphosidae familyası)	Ereğli-Zonguldaki (Devrek yolu Öğberler Vakıf Köyü) 380 m
<i>Drassodes pubescens</i> (Gnaphosidae familyası)	Trabzon (Düz Köyü) 1083 m
<i>Zelotes petrensis</i> (Gnaphosidae familyası)	Yığılca-Düzce (Kızılağıl Köyü) 594 m
<i>Zelotes apricorum</i> (Gnaphosidae familyası)	Çamlıhemşin-Rize (Elevit Yaylası yolu) 1569 m
<i>Zelotes longipes</i> (Gnaphosidae familyası)	Aydıntepe-Bayburt 1583 m
<i>Gnaphosa lucifuga</i> (Gnaphosidae familyası)	Kastamonu-Merkez (Tosya yolu Demirci Köyü) 817 m
<i>Heliophanus auratus</i> (Salticidae familyası)	Yığılca-Düzce (Kızılağıl Köyü) 594 m
<i>Uloborus walckenaerius</i> (Uloboridae familyası)	Kale-Gümüşhane 1292 m
<i>Xysticus audax</i> (Thomisidae familyası)	Reşadiye-Tokat (Bağdatlı Köyü) 583
<i>Xysticus robustus</i> (Thomisidae familyası)	Kemaliye-Erzincan (Başpınar Köyü) 1524

İkinci bir çalışma olarak, doğadan toplanan örümceklerin doğal ortamlarına benzer Şekil 2.21’de görülen yaşam kabinleri oluşturularak örümcekler laboratuvar ortamında yaşatılmaya çalışılmış ve bu örümceklerden Oecobiidae familyasına (URL-2, 2012) ait Şekil 2.20’ de görülen *Uroctea durandi* türü örümcekte elde edilen ağlar beslenmeye bağlı olarak incelenmiştir. Bu örümceğin doğal ortamında ürettiği saklanma ağı saklanma ağı I, laboratuvar ortamında beslenen bu örümceğin, bir ay sonunda ürettiği ağ saklanma ağı II, 2 ay sonunda ürettiği ağ ise saklanma ağı III olarak belirtilmiştir. Bu örneklerle ait SWAXS ölçüm süresi 450 s’dir.



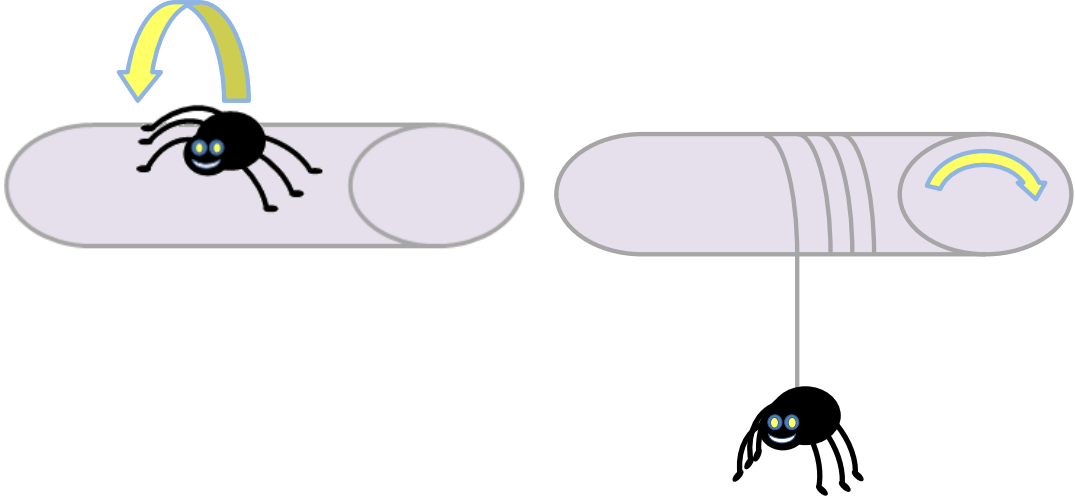
Şekil 2.20. *Uroctea Durandi* türü örümcek (URL-3, 2012).



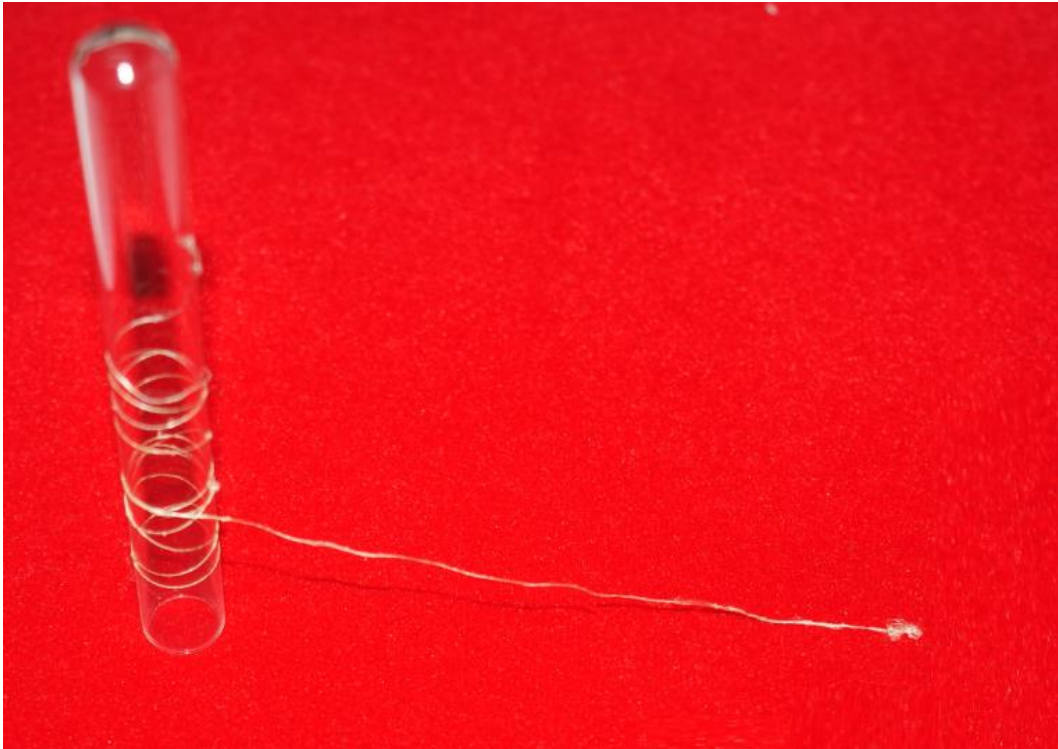
Şekil 2.21. Laboratuvar ortamında oluşturulan yaşam kabini ve incelenen saklanma ağı örneği (Soylu vd., 2009)

Örümcek ağlarıyla ilgili üçüncü bir çalışma olarak aynı bölgeden (Rize-Çamlıhemşin-Elevit yaylası, rakım 1873 m), arazi ortamında Şekil 2.22’de belirtildiği gibi sağma işlemiyle, Şekil 2.23’ de örnek olarak gösterilen dragline ağlar toplanmıştır. Arazi ortamında ağın sağılması, Şekil 2.23’de görülen 11 mm çaplı cam tüpler üzerine, Şekil 2.22’de görüldüğü gibi örümceğin düşmesine olanak sağlayan bir hareketle, düşerken ördüğü ağı tüpe sararak elde edilmiştir.

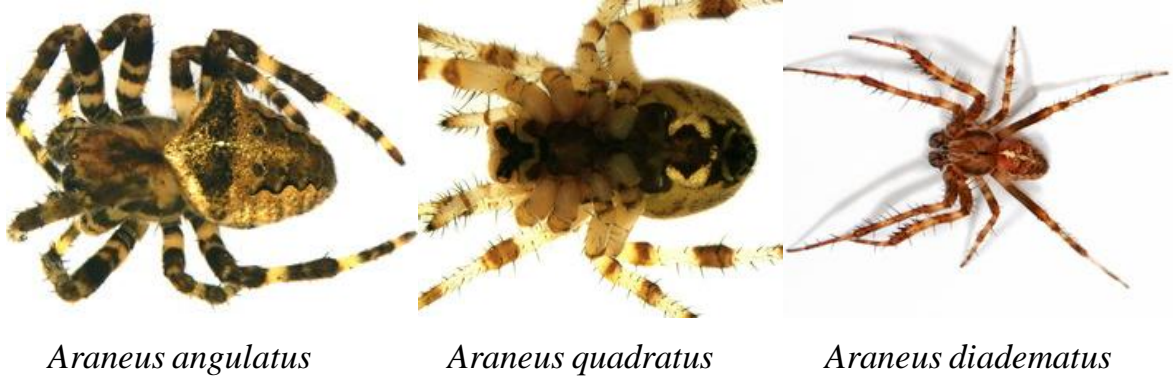
Şekil 2.24' de resimleri görülen, Tablo 2.2' de belirtilen Araneidae familyasından (URL-2, 2012) aynı cins, üç farklı örümcek türüne ait dragline iplikleri 1,1,1,3,3,3-Hexaflouro-2-propanol çözücüsü içinde çözülerek incelenmiştir. Elde edilen çözelti, 13-25 mm şırınga filtresi ile süzöldükten sonra, jel fazındaki örnekler SWAXS kapiler tutucuya alınarak ölçümler yapılmıştır. Bu örneklere ait SWAXS ölçüm süresi 700 s'dir.



Şekil 2.22. Arazi ortamında sağma işlemiyle dragline ağı elde edilmesi



Şekil 2.23. Dragline ağı ile oluşturulan filament örnek



Şekil 2.24. Dragline ağları incelenen örümcekler (URL-3, 2012).

2.2.2. Sulu ortamda, Altın Nanoparçacıklar ve Altın Kaplı Fe_3O_4 nanoparçacıkları

Bu gruptaki örnekler, projemiz kapsamında (Proje adı: Sulu Ortamda, Polimer Kaplı Manyetik Nanoparçacıkların Yapılarının SWAXS (Küçük ve geniş açı X-ışını saçılması) yöntemi ile İncelenmesi (109T016)) Hacettepe Üniv. Kimya Müh. Bölümü Öğr. Üyelerinden Prof. Dr. Erhan Pişkin ve çalışma grubu (Dr. Güldem Güven ve Arş. Gör. Filiz Sayer) tarafından sentezlenmektedir.

1'den 11'e kadar olan numaralı örnekler silindirik şekilde farklı uzunluk ve çapa sahip altın nanoçubuklardır.

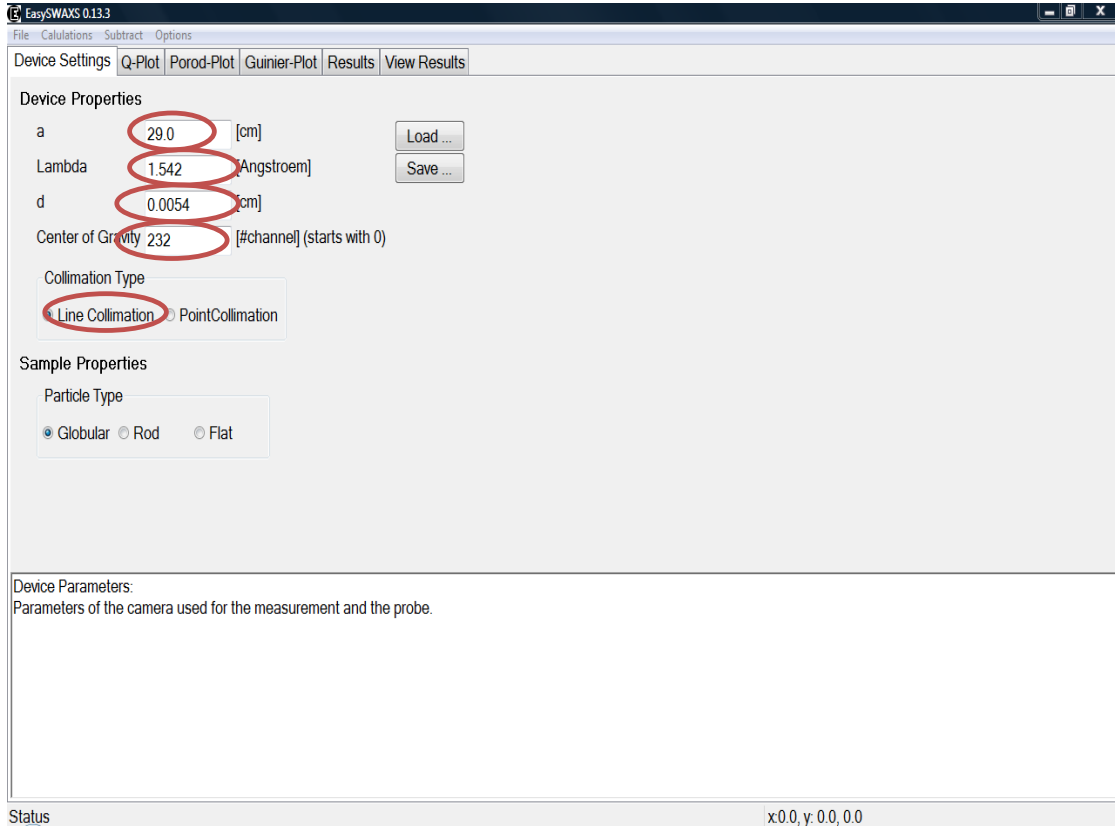
Altın nanoçubuklar, küresel yapıda altın çekirdeklerinin hazırlanıp bu çekirdeklerin büyütme çözeltisinde silindirik yapıya dönüştürülmesi olmak üzere iki ana procesten oluşan çekirdek geliştirme metodu (Seed Growth method) ile sentezlenmiştir. Sentez sırasında kullanılan gümüş nitrat konsantrasyonu değiştirilerek farklı uzunluk ve çapta altın nanoçubuklar elde edilmiştir (Sayer, 2011).

12 nolu örnek küresel altın nanopartiküldür. Turkevich-Frens yöntemi olarak adlandırılan sitratla indirgeme yöntemiyle üretilmiştir.

13 nolu örnek çekirdek/kabuk (Fe_3O_4/Au) yapısında altın kaplı manyetik nanopartiküllerdir. Bu nanopartiküllerin sentezi, ilk olarak manyetik özellik gösteren manyetit (Fe_3O_4) nanopartiküllerin üretimi daha sonra bunların altın ile kaplanması olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilmiştir.

2.3. Verilerin Değerlendirilmesinde Kullanılan Programlar

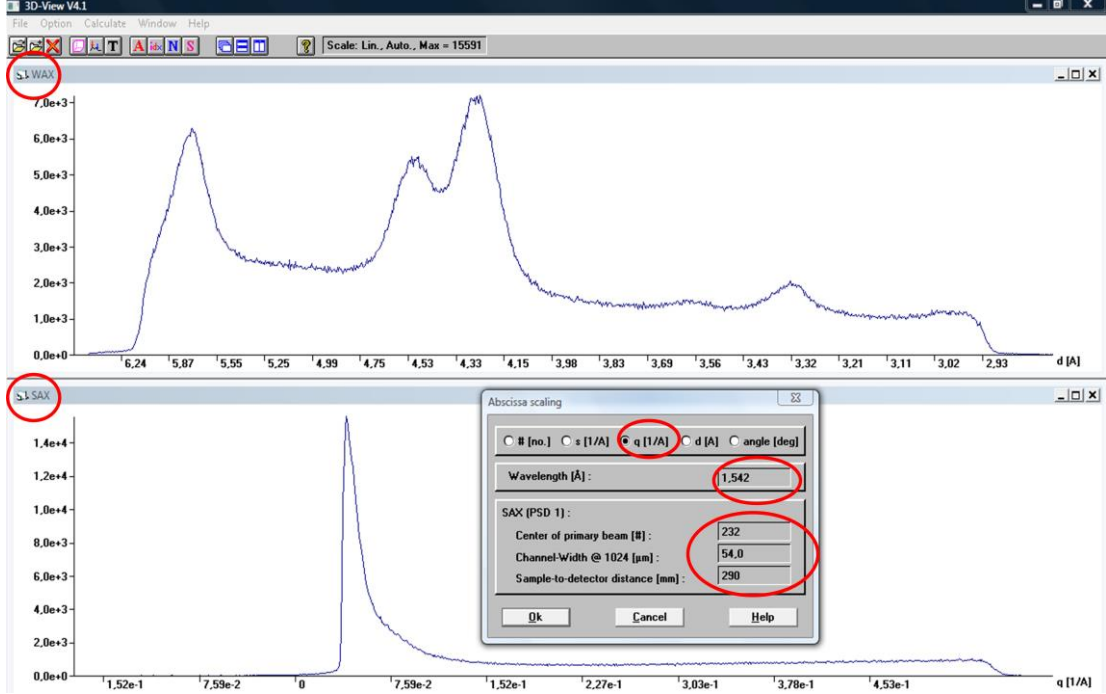
ASA3 sistem yazılımından .p00 uzantılı olarak kaydettiğimiz veriler bir takım paket programlarla ayrıntılı olarak analiz edilir. İlk olarak Rg hesabı yapmak ve diğer programlara verileri aktarabilmek için EasySWAXS programı kullanılır. Bu programda ilk önce .p00 uzantılı dosya açılır ve SWAXS deney sisteminin özellikleri girilerek (Şekil 2.17) .p00 uzantılı dosyalar .dat dosyalarına çevrilir. Böylece .dat uzantılı dosyalar kolayca diğer programlarda verileri değerlendirmek üzere kullanılabilir. Ayrıca EasySWAXS programı yardımıyla örneklere ait Porod ve Guinier grafikleri de çizilebilir.



Şekil 2.25. EasySWAXS programı

.p00 uzantılı dosyaları kullanan bir diğer programda 3DView programıdır. Özellikle WAXS grafiklerinin çizimi için kullanılır. EasySWAXS programında olduğu gibi bu programda da ölçüm yapılan sistem özellikleri Şekil 2.18’de gösterildiği gibi bilgi olarak girilir. Ayrıca program yardımıyla istenilen değişkene göre (q, 2θ, d, s, kanal) otomatik

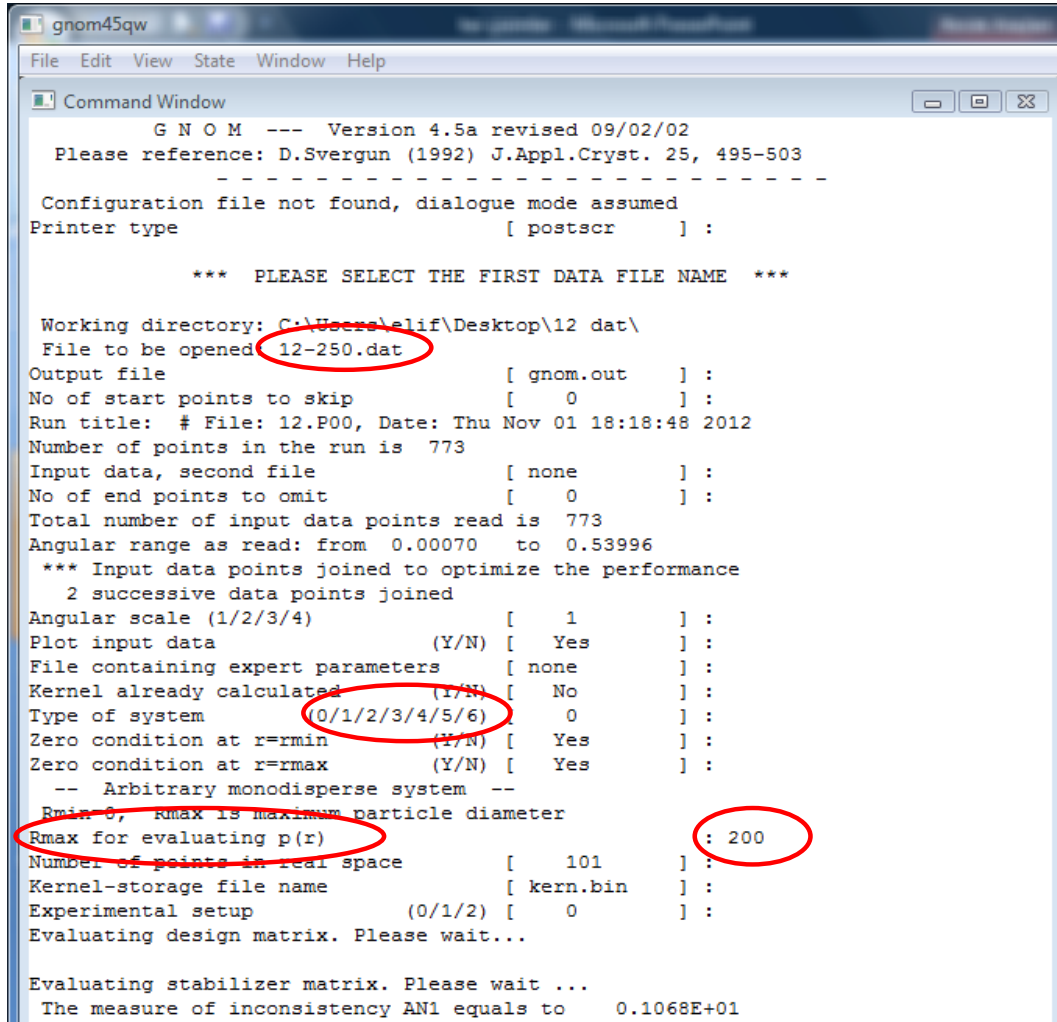
olarak yatay eksen belirlenebilir. EasySWAXS ve 3DView programları sistem yazılımıyla beraber HECUS tarafından temin edilmiştir.



Şekil 2.26. 3DView programı

EasySWAXS programı yardımıyla verileri .dat uzantılı olarak çevirdikten sonra örneğe ait SAXS ve WAXS çiziminde kullanılabilecek diğer programlar IGOR, Originpro, SigmaPlot gibi grafik çizim ve değerlendirme programlarıdır. GNOM, programı yardımıyla uzaklık dağılım grafikleri çizilebilmektedir (Smenyuk ve Svergun, 1991; Svergun, 1992). Bu programda ilk olarak farklı özellik gösteren örnek sistemleri için tanımlanmış Job(0/1/2/3/4/5) değerlerimden uygun olanı seçilir. Şekil 2.19’da örnek olarak job 0 seçilmiştir. Daha sonra her sistem için manuel olarak verilmesi gereken değer program tarafından belirlenir. Örneğin Şekil 2.19’da seçilen job 0 için R(max) değerinin girilmesi gerekir. Program tarafından istenen tahmini değerlerin girilmesiyle otomatik olarak uzaklık dağılım fonksiyonu grafiği oluşur. Tahmini girilen değerler örnek için uygun olmadığında program hata açıklaması yapar ve işlemlere tekrar başlanarak doğru değer girilmesiyle hatalar ayıklanır. GNOM dosyasından çıktı olarak kaydedilen .out dosyası DAMMİN (Svergun, 1999), GASPOR (Svergun vd., 2001) programlarında veri olarak kullanılarak nano oluşumların kaba şekilleri çizilebilmektedir. Originpro

programıyla ise örneğe ait Kratky çizimleri yapılarak örnek hakkında bazı bilgilere ulaşılabilir.



```

gnom45qw
File Edit View State Window Help
Command Window
G N O M --- Version 4.5a revised 09/02/02
Please reference: D.Svergun (1992) J.Appl.Cryst. 25, 495-503
-----
Configuration file not found, dialogue mode assumed
Printer type          [ postscr    ] :

*** PLEASE SELECT THE FIRST DATA FILE NAME ***

Working directory: C:\Users\elif\Desktop\12 dat\
File to be opened 12-250.dat
Output file       [ gnom.out    ] :
No of start points to skip [ 0      ] :
Run title: # File: 12.P00, Date: Thu Nov 01 18:18:48 2012
Number of points in the run is 773
Input data, second file [ none    ] :
No of end points to omit [ 0      ] :
Total number of input data points read is 773
Angular range as read: from 0.00070 to 0.53996
*** Input data points joined to optimize the performance
    2 successive data points joined
Angular scale (1/2/3/4) [ 1      ] :
Plot input data (Y/N) [ Yes    ] :
File containing expert parameters [ none  ] :
Kernel already calculated (Y/N) [ No    ] :
Type of system (0/1/2/3/4/5/6) [ 0     ] :
Zero condition at r=rmin (Y/N) [ Yes   ] :
Zero condition at r=rmax (Y/N) [ Yes   ] :
-- Arbitrary monodisperse system --
Rmin 0, Rmax is maximum particle diameter
Rmax for evaluating p(r) : 200
Number of points in real space [ 101  ] :
Kernel-storage file name [ kern.bin ] :
Experimental setup (0/1/2) [ 0      ] :
Evaluating design matrix. Please wait...

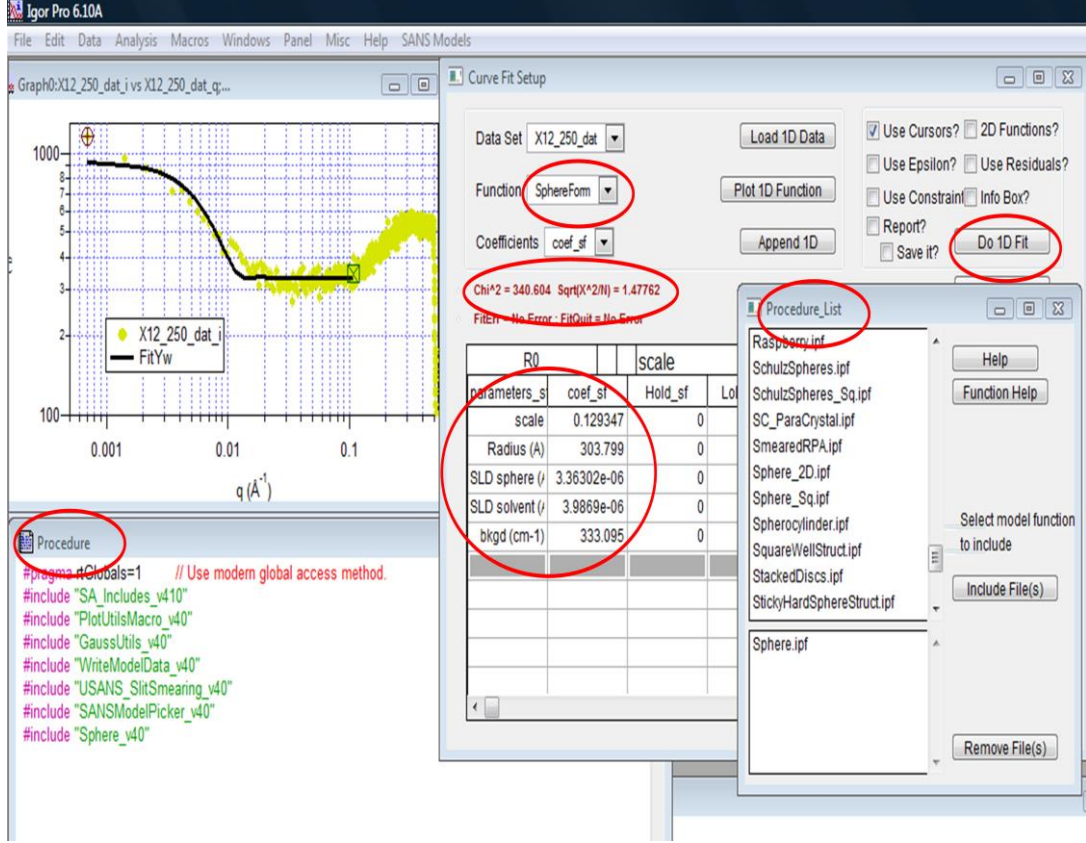
Evaluating stabilizer matrix. Please wait ...
The measure of inconsistency AN1 equals to 0.1068E+01

```

Şekil 2.27. GNOM programı

Örnek hakkında bazı ön bilgilere ulaşıldıktan sonra Igor Pro 6.1 paket programıyla (URL-4, 2009), ile uzaklık dağılım fonksiyonu grafikleri ve örneğe uygun fonksiyonlar, fonksiyon listesinden seçilerek fit işlemleri gerçekleştirilebilmektedir. Fonksiyon listesinde örneğe uygun bir fonksiyon bulunamazsa manuel olarak istenilen fonksiyon (procedure içine yazılarak) listeye eklenerek seçilebilir. Şekil 2.20’de IGOR programının çalışması örnek olarak gösterilmiştir. Ayrıca IGOR programı ile birlikte çalışan Irena (Ilavsky ve

Jemian, 2009) programıyla da uzaklık dağılım fonksiyonları otomatik olarak çizilebilmektedir.



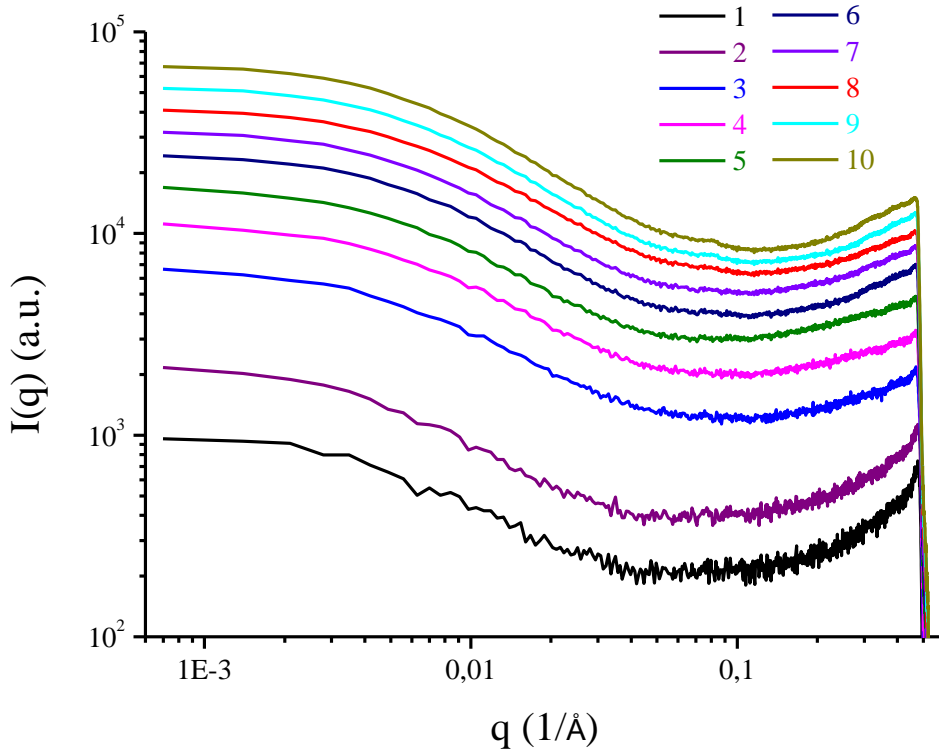
Şekil 2.28. IGOR programı, fit işlemi arayüz bilgileri

3. BULGULAR

3.1. Örümcek Ağları ile İlgili Bulgular

3.1.1. Kokon Örnekler

Kokon örneklerine ait çalışmamızda SAXS (Şekil 3.1) ve WAXS (Şekil 3.2) desenleri çizilmiş ve bu örneklerin SEM görüntüleri (Şekil 3.3) incelenmiştir. Bu türlere ait kokonların tercih edilmesinin en önemli nedeni, örneklerin temiz, kaliteli, yeterli miktarda oluşları ve makroskopik olarak da farklılıklar göstermeleridir.



Şekil 3.1. 1- *Xysticus audax*, 2- *Xysticus robustus*, 3- *Drassodes lapidosus*, 4- *Zelotes petrensis*, 5- *Heliophanus auratus*, 6- *Drassodes pubescens*, 7- *Zelotes apricorum*, 8- *Gnaphosa lucifuga*, 9- *Uloborus walckenaerius*, 10- *Zelotes longipes* kokon örneklerine ait SAXS desenleri

Bu desenler analiz edilerek SAXS bölgesi için Tablo 3.1' deki bilgilere ulaşılmıştır.

Tablo 3.1. Kokon örneklerin SAXS desenlerinden elde edilen maksimum saçılma şiddetleri, ağ içeriğinde bulunan nano yapılarla ilgili oluşum formları, etkin yarıçap (Guinier yarıçapı) değerleri ve örneklerin toplandıkları bölgelerin rakım değerleri

Kokon Örnekler	Maksimum saçılma şiddeti	Oluşum formları (küresel, çubuk, plaka)	Oluşumların etkin büyüklükleri (Å) (Jirasyon yarıçapı)	Örneğin toplandığı bölge yüksekliği (m)
<i>Xysticus audax</i>	961	Küresel	231,12	583
<i>Xysticus robustus</i>	1202	Küresel	394,01	1524
<i>Drassodes lapidosus</i>	4480	Küresel	210,16	380
<i>Zelotes petrensis</i>	4507	Küresel	233,49	594
<i>Heliophanus auratus</i>	5775	Küresel	276,50	594
<i>Drassodes pubescens</i>	7382	Küresel	215,60	1083
<i>Zelotes apricorum</i>	7505	Küresel	237,07	1569
<i>Gnaphosa lucifuga</i>	9024	Küresel	170,51	817
<i>Uloborus walckenaerius</i>	11565	Küresel-Çubuk	222,75-9,03	1292
<i>Zelotes longipes</i>	14897	Küresel-Çubuk	217,15-24,04	1583

Saçılma şiddetlerinin artması örneklerin daha fazla nano oluşum içerdiğinin ya da daha büyük saçıcı elektron yoğunluklarının varlığının bir göstergesidir. Tablo 3.1’ de görüleceği gibi maksimum saçılma şiddetleri, diğerlerine göre oldukça yüksek olan,

Uloborus walckenaerius ve *Zelotes longipes* türlerine ait örneklerde nano oluşumların formları zenginleşmeye başlayarak diğer örneklerde bulunan küresel formun yanında çubuk formunda nano yapılar da belirginleşmiştir.

Aynı bölgeden ve yükseklikten toplanan *Heliophanus auratus* ve *Zelotes petrensis* türleri karşılaştırıldığında, *Heliophanus auratus* türüne ait örneğin maksimum saçılma şiddetinin daha fazla olduğu ve dolayısıyla daha çok saçıcı içerdiği belirlenmiştir.

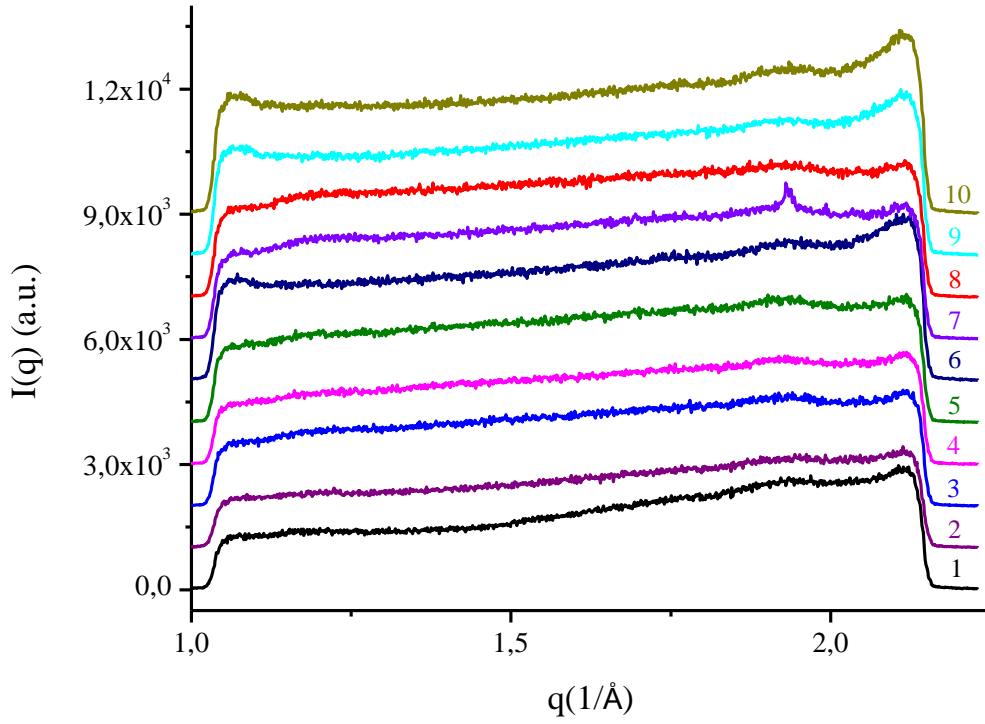
Drassodes lapidosus ve *pubescens* türleri kendi aralarında karşılaştırıldığında Tablo 2.3'den de anlaşıldığı üzere maksimum saçılma şiddetinin 4480 değerinden 7382 değerine çıkması rakım arttıkça örnek içerisindeki nano oluşum sayısında arttığını ifade etmektedir. Ayrıca örnekler içeriğinde bulunan küresel nano oluşumların jirasyon yarıçaplarının yüksekliğe bağlı olarak arttığı görülmektedir.

Zelotes petrensis, *apricorum* ve *longipes* türleri kendi aralarında karşılaştırıldığında yine yükseklik arttıkça saçılma şiddeti artmış ve küresel oluşumların jirasyon çapı büyümüştür. Ayrıca en yüksek saçılma şiddetine sahip *longipes* türü örnekte, küresel oluşumların yanı sıra çubuk şeklinde oluşumlarda gözlenmiştir. Yani yüksekliğin artmasıyla saçıcı nano oluşum içeriği zenginleşerek, saçıcı sayısı artmıştır. Bu sonuç saçılma şiddeti profillerinin analizi ile ilgili kuramsal bilgilerle desteklenmektedir (Glatter ve Kratky, 1982). Bu konuda yapılmış deneysel bir çalışmaya ulaşılamamıştır.

Gnaphosa lucifuga türü 817 metre yükseklikten toplanmasına rağmen bu örneğin maksimum şiddetinin fazla olması bir çok kokon örneğine göre daha çok saçıcıya sahip olduğunun bir göstergesidir. Ayrıca tüm örneklerle kıyaslandığında bu örnekteki küresel oluşumların daha küçük jirasyon yarıçapına sahip olduğu gözlenmektedir.

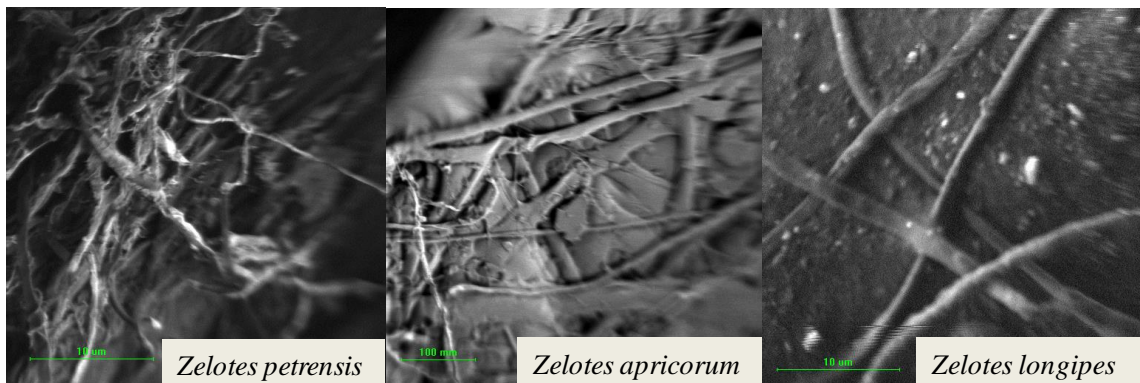
Xysticus audax ve *Xysticus robustus* türleri de kendi içinde bakıldığında, *Xysticus robustus* türüne ait örneğin saçılma şiddetinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Yine bu türe ait nano oluşum büyüklüğü ve toplandığı bölgenin yükseklik değeri, Tablo 3.1.' de görüldüğü gibi *Xysticus audax* türüne kıyasla daha büyüktür.

Örneklerin WAXS desenleri incelendiğinde, *Zelotes apricornum* kokon örneğinde diğer örneklerin desenine göre belirgin bir kırınım piki gözlenmiştir. Bu konuma karşılık gelen kristalografik düzlemler arası uzaklık, $d=3,26 \text{ \AA}$ değerine sahiptir. Tüm kokon örnekler aslında bu konumda benzer yayvan piklere sahiptir. Ancak *Zelotes apricornum*'un bu piki diğerlerine nazaran çok daha belirgindir. Bu durum ağın sağlamlığının bir göstergesi olan yüksek kristalinitenin bir göstergesidir.



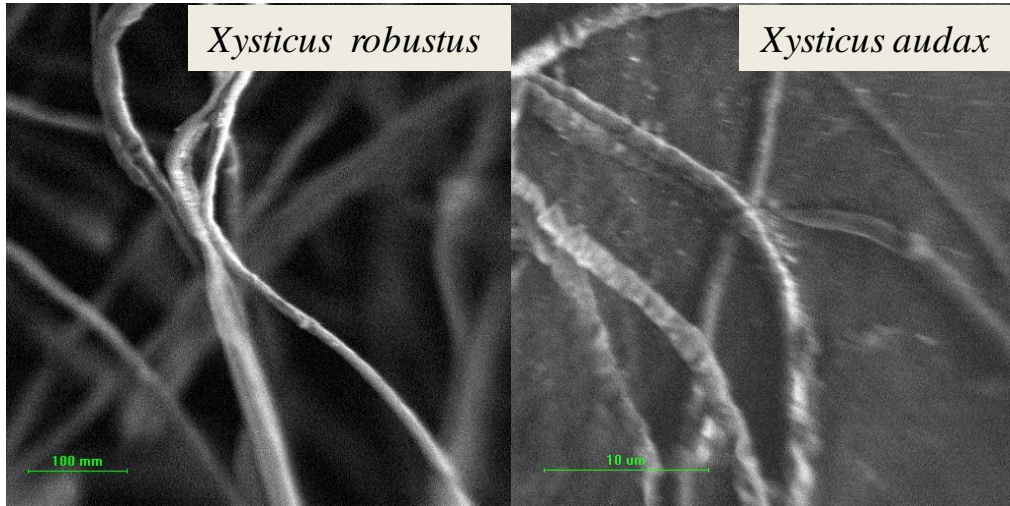
Şekil 3.2. 1- *Xysticus audax*, 2- *Xysticus robustus*, 3- *Drassodes lapidosus*, 4- *Zelotes petrensis*, 5- *Heliophanus auratus*, 6- *Drassodes pubescens*, 7- *Zelotes apricorum*, 8- *Gnaphosa lucifuga*, 9- *Uloborus walckenaerius*, 10- *Zelotes longipes* kokon örneklerine ait WAXS desenleri

Zelotes ve *Xysticus* türleri için, Şekil 3.3 ve Şekil 3.4 de verilen SEM görüntüleri incelenmiştir.



Şekil 3.3. *Zelotes* cinslerine ait kokon örneklerin SEM görüntüleri

Kokon içindeki örümcek yavruları kokon içindeki protein tabakalarıyla beslenerek dışarı çıkmaktadırlar. *Zeoletes petrensis* türüne ait görüntülerden protein yapılarındaki bozukluk yapıya yansıdığından makro boyutta rahatlıkla görülebilmektedir. En sağlam ve en düzgün görülen örnek *Zelotes longipes* türüne aittir.



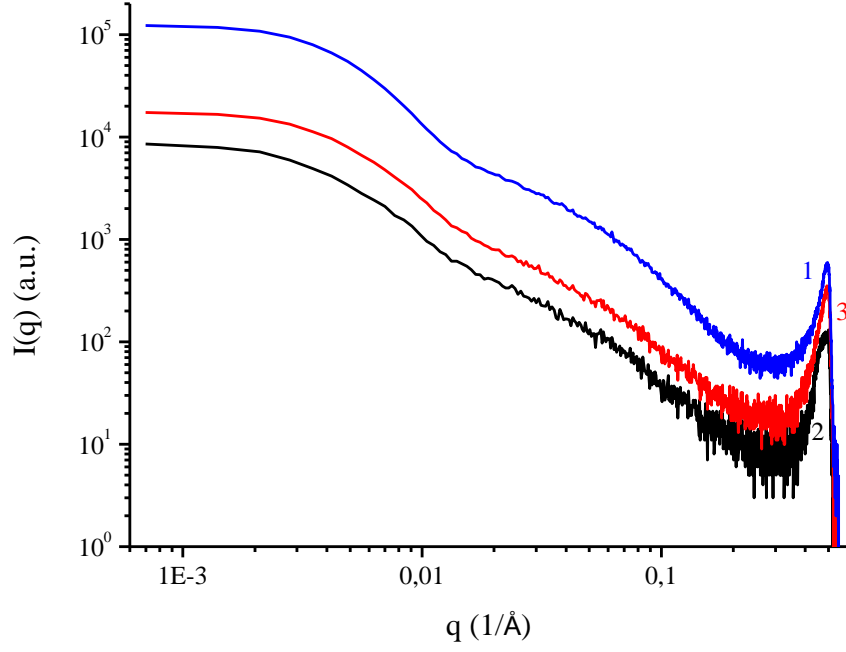
Şekil 3.4. *Xysticus* cinslerine ait kokon örneklerin SEM görüntüleri

Şekil 3.4 de de görüldüğü gibi, *Xysticus robustus* örümceğinin kokon yapısı, *Xysticus audax* örümceğinin kokon yapısına kıyasla daha sağlam ve düzgün görülmektedir.

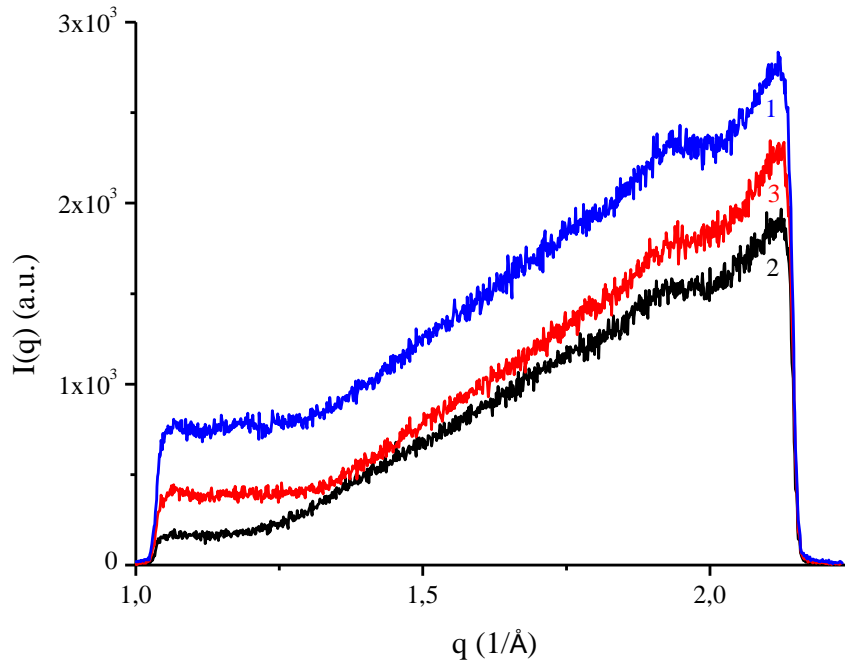
3.1.2. *Uroctea Durandi* Türüne Ait Saklanma Ağı Örnekleri

Laboratuvar ortamında beslenen bu örümceğin doğal ortamında ürettiği ağ, saklanma ağı I, bir ay sonunda ürettiği saklanma ağı II, 2 ay sonunda ürettiği ağ ise saklanma ağı III olarak belirtilmiştir. Saklanma ağlarına ait SAXS ve WAXS grafikleri Şekil 3.5 ve Şekil 3.6' de görülmektedir.

Şekil 3.5' deki küçük q yani Guinier bölgesinden yararlanarak Tablo 3.2' deki bilgilere ulaşılmıştır.



Şekil 3.5. 1- Saklanma ağı I, 2- Saklanma ağı II, 3- Saklanma ağı III örneklerine ait SAXS desenleri



Şekil 3.6. 1- Saklanma ağı I, 2- Saklanma ağı II, 3- Saklanma ağı III örneklerine ait WAXS desenleri

Tablo 3.2. *Uroctea Durandi* türüne ait saklanma ağı örneklerinin SAXS desenlerinden elde edilen maksimum saçılma şiddetleri, ağ içeriğinde bulunan nano yapılarla ilgili oluşum formları ve etkin yarıçap (Guinier yarıçapı) değerleri

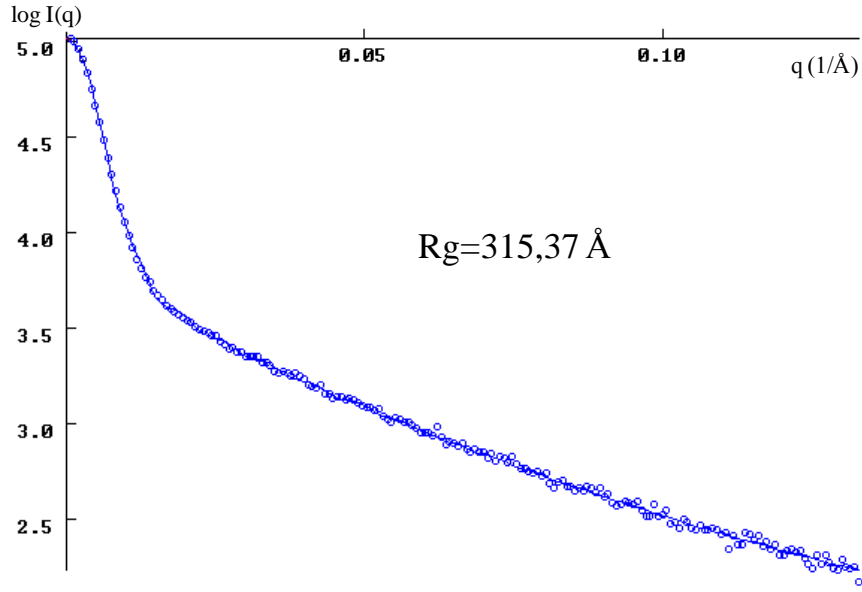
Örnekler	Maksimum saçılma şiddeti	Oluşum formları (küresel, çubuk, plaka)	Oluşumların etkin büyüklükleri (Å) (Jirasyon yarıçapı)
Saklanma ağı I	105081	Küresel Çubuk Plaka	311,03 124,80 3,50
Saklanma ağı II	8544	Küresel Çubuk	358,70 106,95
Saklanma ağı III	8823	Küresel Çubuk	272,34 109,66

Tablo 3.2' den de görüldüğü gibi araziden alınan saklanma ağı örneğinin, SAXS desenindeki maksimum saçılma şiddetinin diğerlerine göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Ayrıca nano oluşum zenginliği açısından tüm formları da içermektedir. Bir ay sonra bu maksimum şiddetteki düşüşle beraber kalite birden azalmakta ancak ikinci ayda elde edilen örnekte birinci aya göre bir miktar artış gözlenmektedir.

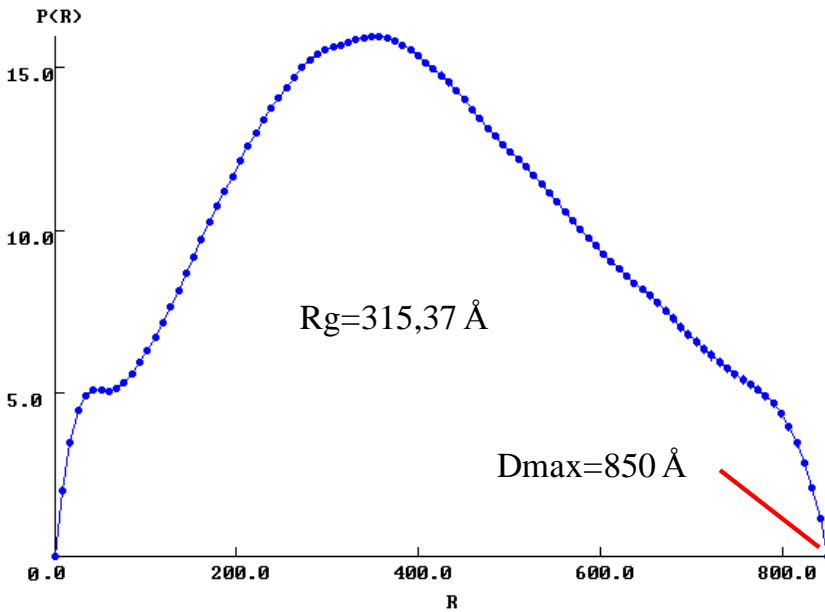
Ayrıca WAXS desenlerinde, yüksek q bölgelerinde görülen yayvan piklerin maksimum değerlerine bakıldığında saklanma ağı I için 2430, saklanma ağı II için 1582 ve saklanma ağı III için 1809 değerleri elde edilmiştir. Bu değerler de örümceğin doğal ortamında ürettiği ağın kristalinitesinin laboratuvar şartlarında ürettiklerine göre yüksek olduğunu göstermektedir. Bir ay sonunda örümceğin ürettiği ağdaki kalitenin düşüşü ve ikinci ayda örümceğin hazır yiyeceklere cevap vermesiyle ürettiği ağda kalitenin artışı SAXS verilerini desteklemektedir.

Saklanma ağı I için GNOM programı kullanılarak nano oluşumlara ait uzaklık dağılım fonksiyonu çizildi. Bu aşamada yapının monodispers olduğu düşünülerek fit işlemi gerçekleştirildi. Böylece yapının polidispers olup olmadığı da sınıandı. Daha sonra Igor ile Irena SAS programı birlikte çalıştırılarak otomatik olarak uzaklık dağılım fonksiyonu çizilerek GNOM programından kendi tahmini değerlerimize göre elde ettiğimiz sonuçlarla kıyaslandı. Şekil 3.7' de GNOM programıyla elde edilen fit grafiği ve Şekil 3.8'de ise uzaklık dağılım fonksiyonu ve Şekil 3.9' da Irena SAS programıyla elde edilen fit ve

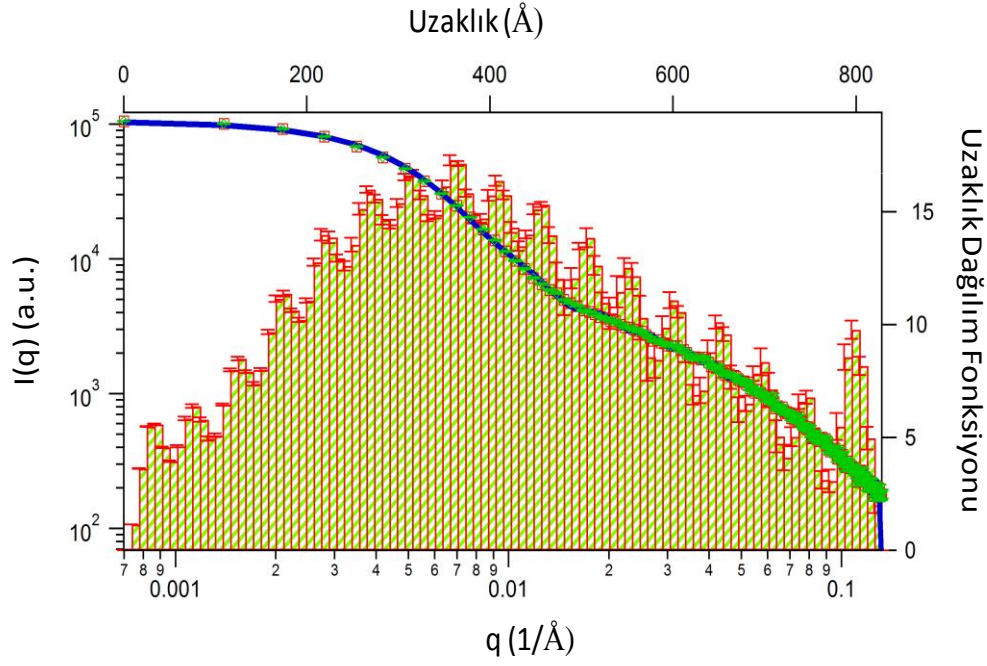
uzaklık dağılım fonksiyonu bir arada görülmektedir. Aynı şekilde saklanma ağı II ve saklanma ağı III için de GNOM yardımıyla uzaklık dağılım fonksiyonları Şekil 3.10 ve Şekil 3.11 da görüldüğü gibi çizilmiş ve Irena SAS programından otomatik olarak hesaplanan değerlerle karşılaştırılmıştır. Sonuçlar Tablo 3.3' de verilmiştir.



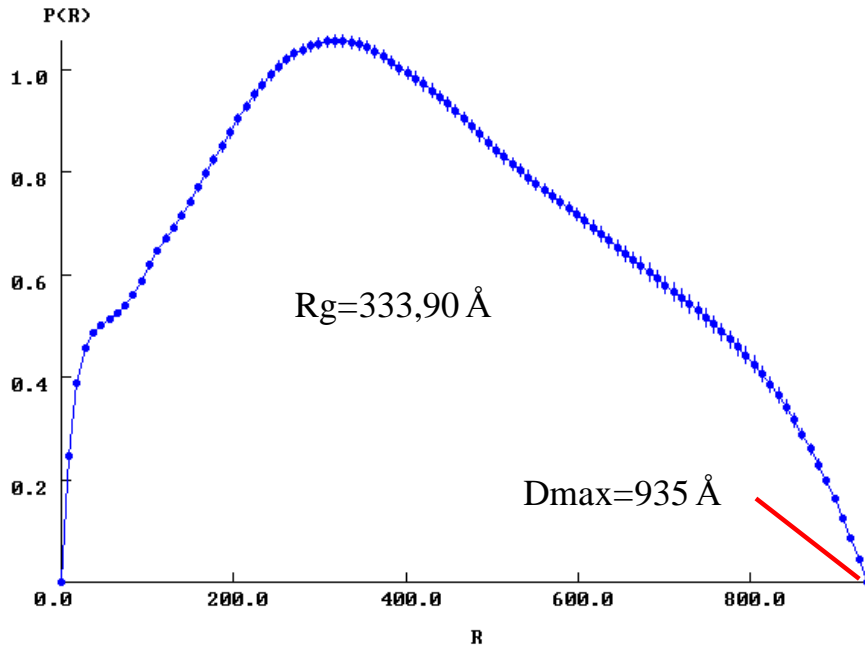
Şekil 3.7. Saklanma ağı I için GNOM programıyla elde edilen fit grafiği



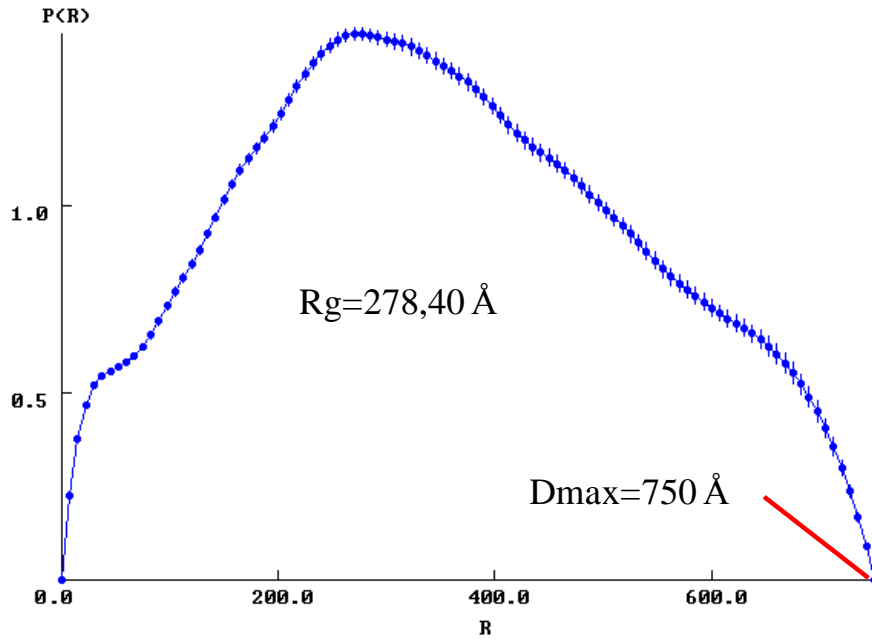
Şekil 3.8. Saklanma ağı I için GNOM programıyla elde edilen uzaklık dağılım fonksiyonu



Şekil 3.9. Saklanma ağı I için Irena SAS programıyla elde edilen uzaklık dağılım fonksiyonu



Şekil 3.10. Saklanma ağı II için GNOM programıyla elde edilen uzaklık dağılım fonksiyonu



Şekil 3.11. Saklanma ağı III için GNOM programıyla elde edilen uzaklık dağılım fonksiyonu

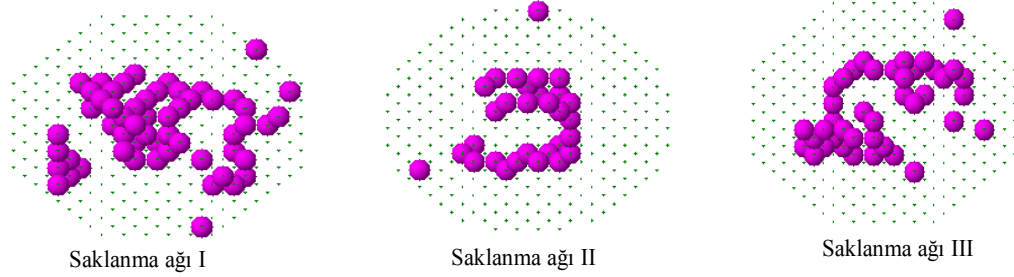
Tablo 3.3. *Uroctea durandi* türüne ait saklanma ağı örneklerinin GNOM ve Irena SAS programlarından elde edilen R_g (jirasyon yarıçapı) ve oluşumlar arası maksimum boyut değerleri

		Saklanma Ağı 1	Saklanma Ağı 2	Saklanma Ağı 3
GNOM	R_g (Å)	315,37	333,90	278,40
	D_{max} (Å)	850,00	935,00	750,00
Irena SAS	R_g (Å)	316,35	349,33	282,95
	D_{max} (Å)	827,27	901,85	736,48

Saklanma ağı I için Irena SAS programıyla elde edilen Şekil 3.9 grafiğinin GNOM programıyla elde edilen Şekil 3.8 deki grafiğe benzer olduğu gözlenmektedir. Irena SAS ile saklanma ağı I için maksimum boyut değeri 827,27 Å, R_g değeri de 316,35 Å olarak

elde edilmiştir. Değerlerin grafikte uyuşum parametresi oldukça düşük olup 1.68 değerindedir. Diğer örnekler için de benzer sonuçlar gözlenmektedir.

Bu üç örnek için ayrıca GNOM programından alınan çıktının, veri olarak girildiği DAMMIN programı (Volkov ve Svergun, 2003) kullanılarak Şekil 3.12’ de görülen protein içeriklerinin yapı modeli belirlenmeye çalışılmıştır.



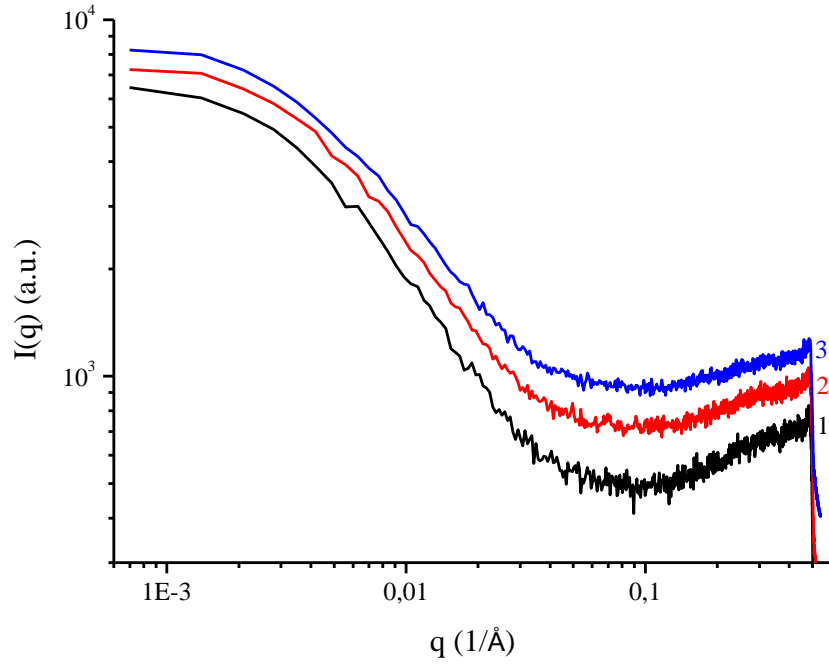
Şekil 3.12. *Uroctea durandi* türüne ait saklanma ağlarının DAMMIN programından elde edilen görüntüleri

Örneklere ait DAMMIN görüntüleri incelendiğinde en büyük protein içerik araziden alınan örnekte belirlenmiştir. İlk ay sonunda protein içeriğin azaldığı ve ikinci ay sonunda tekrar artmaya başladığı görülmüştür.

3.1.3. Çözelti Fazında İncelenen Dragline Örnekler

Bölüm 2.2.1.’de de belirtildiği üzere *Araneus* cinsine ait üç farklı türün dragline örneklerinin çözelti formları elde edilmiş ve bu formların Şekil 3.13’ de görülen SAXS desenleri incelenmiştir. Örneklere ait WAXS desenleri de çizilmiş fakat kayda değer bir WAXS görüntüsü elde edilememiştir.

SAXS yöntemi ile ilgili ilk bilgiler küçük açı yaklaşımı ile Guinier bölgesinden elde edilmiştir. Bu analiz sonucunda, örneklerin içindeki nano oluşumların formu ve büyüklükleri kabaca belirlenerek Tablo 3.4 oluşturulmuştur.



Şekil 3.13. 1-*Araneus quadratus*, 2- *Araneus diadematus*, 3- *Araneus angulatus* türlerine ait dragline ipliklerinin çözelti formlarının SAXS grafiği

Tablo 3.4. *Araneus quadratus*, *Araneus diadematus* ve *Araneus angulatus* türlerine ait çözelti formundaki dragline örneklerin SAXS desenlerinden elde edilen maksimum saçılma şiddetleri, ağ içeriğinde bulunan *nano* yapılarla ilgili oluşum formları ve etkin yarıçap (Guinier yarıçapı) değerleri

Örnekler	Maksimum saçılma şiddeti	Oluşum formları (küresel, çubuk, plaka)	Oluşumların etkin büyüklükleri (Å) (Jirasyon yarıçapı)
<i>Araneus quadratus</i>	6458	Küresel	353,65
<i>Araneus diadematus</i>	7043	Küresel Çubuk	310,98 7,56
<i>Araneus angulatus</i>	7822	Küresel Çubuk	327,02 10,01

Maksimum saçılma şiddetinin en yüksek olduğu *Araneus angulatus* örneği diğer iki örneğe göre yapısında daha fazla nano oluşum içermektedir. Daha ayrıntılı bir analizde,

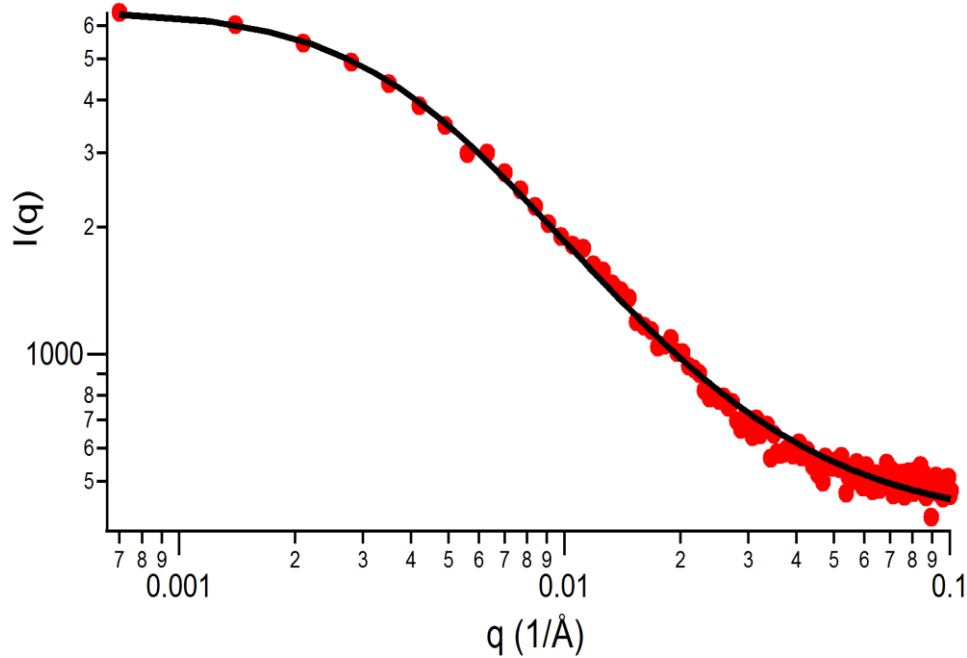
SAXS saçılma desenleri ile ilgili veriler (saçılma deseni şiddetinin, q saçılma vektörü büyüklüğüne bağlı değişimleri) aşağıda açıklanan bir modele fit edilmiştir.

Fit işlemi için, denklem (3.1) ilk olarak Mathcad programı yardımıyla, uyumu sağlanacak fonksiyonun, ölçülen şiddet değerlerine göre iyi bir başlangıç oluşturacak q değerlerine sahip olması sağlanmıştır. Daha sonra ilk parametreleri kabaca belirlenen bu yapıya ait model fonksiyon program dili ile yazılarak Igor programının, fonksiyonu tanınması sağlanmış ve fit işlemi gerçekleştirilmiştir.

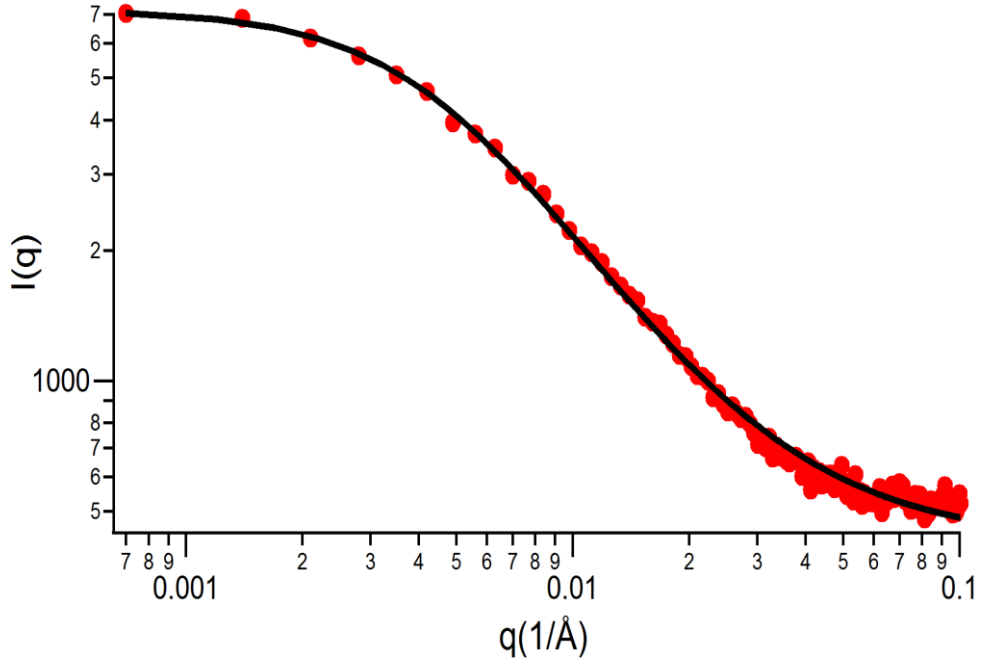
Model yapıya ait saçılma şiddet fonksiyonu,

$$I(q) = \left[\frac{Kl_c^2}{(1 + (ql_c)^2)^n} \right] + bkg \quad (3.1)$$

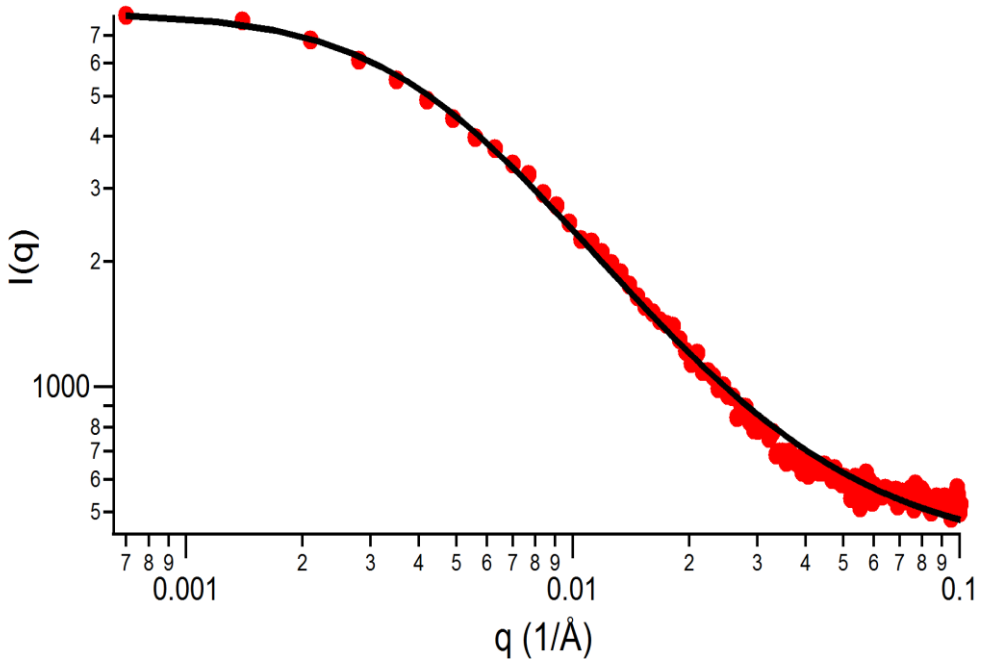
ile verilir (Miller vd., 1999; Du ve vd., 2006; İde ve vd., 2011). Burada K bir katsayı, l_c oluşumlar arası mesafe, q ters örgüde saçılma vektörü ve n jel fazı ile sıvı faz arası yüzey ile ilgili fraktal boyut sabitidir. Aşağıdaki şekillerde örneklere ait fit grafikleri verilmiştir.



Şekil 3.14. *Araneus quadratus* örümceğinden elde edilen dragline örneğin çözelti formuna ait fit grafiği



Şekil 3.15. *Araneus diadematus* örümceğinden elde edilen dragline örneğın çözelti formuna ait fit grafiğı



Şekil 3.16. *Araneus angulatus* örümceğinden elde edilen dragline örneğın çözelti formuna ait fit grafiğı

Bu fit grafiklerinden elde edilen parametre değerleri Tablo 3.5 ile verilmiştir. *Araneus quadratus* örümceğine ait örnek içeriğindeki oluşumların aralarındaki mesafe yani

l_c parametresi diğer örümceklerden elde edilen örneklere göre daha büyüktür. n fraktal boyut sabiti yaklaşık olarak hepsinde aynıdır.

Tablo 3.5. *Araneus quadratus*, *Araneus diadematus* ve *Araneus angulatus* türlerine ait çözelti formundaki dragline örneklerinden elde edilen fit parametreleri

	K	l_c (Å)	n	Bkg
<i>Araneus quadratus</i>	0,09	254,62	0,71	394,12
<i>Araneus diadematus</i>	0,13	220,70	0,77	426,10
<i>Araneus angulatus</i>	0,13	236,95	0,71	393,30

3.2. Sulu Ortamda Altın Nano Parçacıklar ile İlgili Bulgular

3.2.1. Sulu Ortamda Silindirik Altın Nano Parçacıklar

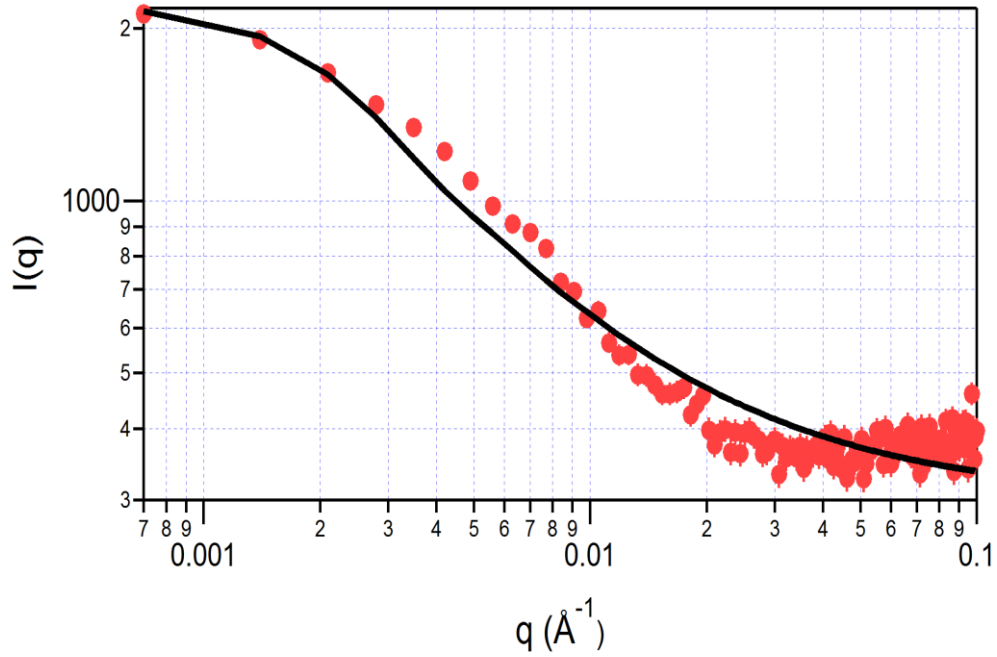
Bu bölümde sulu ortamda silindirik Au (altın) nano parçacıkların bulunduğu öngörülen 11 farklı çözelti incelenmiştir. Bu örnekler için ilk olarak IGOR programı yardımıyla silindir form faktörü denenmiş fakat Şekil 3.17’de görüldüğü gibi uyuşumun çok iyi olmadığı belirlenmiştir. Daha sonra silindir uzunluğunun örnek içinde çeşitlilik gösterebileceği düşünülerek yani polydispersite öngörülerek yeni bir fit fonksiyonu denenmiştir. Bu fonksiyonun, Şekil 3.18’de görülen verilerle uyuşum grafiği de istenilen şekilde olmamıştır. Üçüncü bir fonksiyon olarak yarıçapın değişkenlik gösterebileceği düşünülerek, polydispersitenin yarıçap üzerine etkisini ifade eden bir fit fonksiyonu denenmiştir. Şekil 3.19’ da bu fonksiyon ile verilerin uyuşum grafiği görülmektedir. Örnek 1 için elde edilen bu sonuçlar diğer örneklere de uygulanmış ve tüm örneklerde yarıçap üzerine polydispersite etkisinin görüldüğü fonksiyonun en uygun fonksiyon olduğu anlaşılmıştır. Şekil 3.20’den Şekil 3.21 ‘e kadar olan grafikler diğer örneklerin uyuşum grafikleridir. Uygulanan silindir çoklu yarıçap fonksiyonu denklem (3.2) ile verilmiştir.

$$I(q) = \frac{C}{V_{poly}} \int_0^x f(r) dr \int_0^{\pi/2} F^2(q, \alpha) \sin(\alpha) d\alpha \quad (3.2)$$

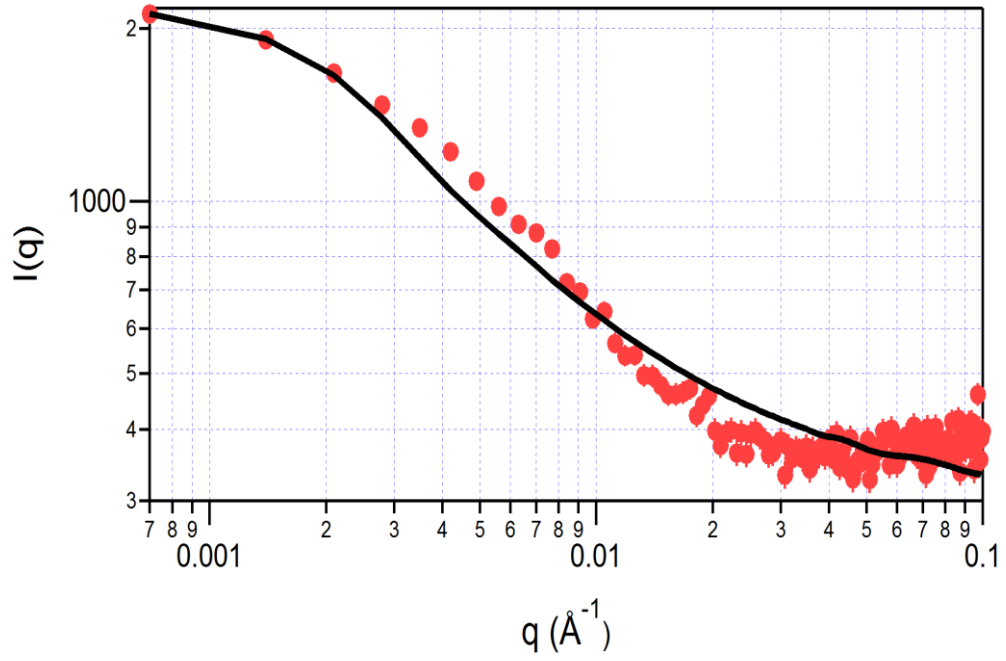
Burada $f(r)$ Schulz fonksiyonudur. İntegralin üst limitini yarıçap belirler. Saçılma genliği $F(q, \alpha)$ denklem (3.3) ile verilmiştir.

$$F(q, \alpha) = 2V_{cyl} (\rho_{cyl} - \rho_{solv}) j_0(qH \cos \alpha) \frac{J_1(qr \sin \alpha)}{(qr \sin \alpha)} \quad (3.3)$$

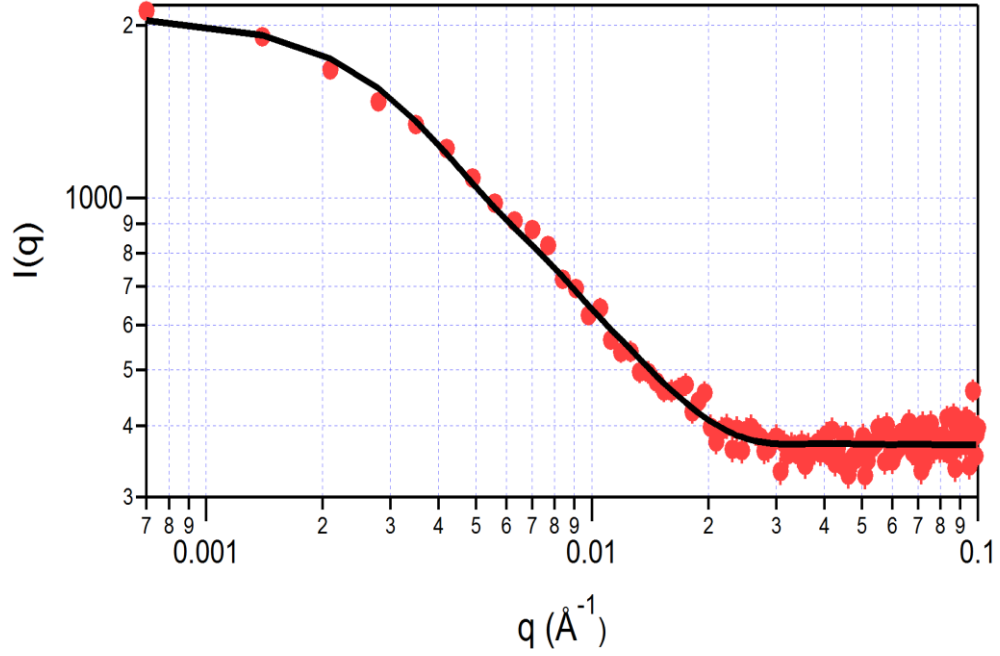
Burada ρ elektron yoğunluğu, H silindirin boyu, r silindirin yarıçapı, q saçılma vektörü, j_0 ve J_1 Bessel fonksiyonlarıdır.



Şekil 3.17. Örnek 1 için öngörülen silindir fonksiyonunun verilerle iyi uyum göstermediği durum



Şekil 3.18. Örnek 1 için çoklu (polydispers) silindirik uzunluk için tanımlanan fonksiyonun verilerle iyi uyuşum göstermediği durum

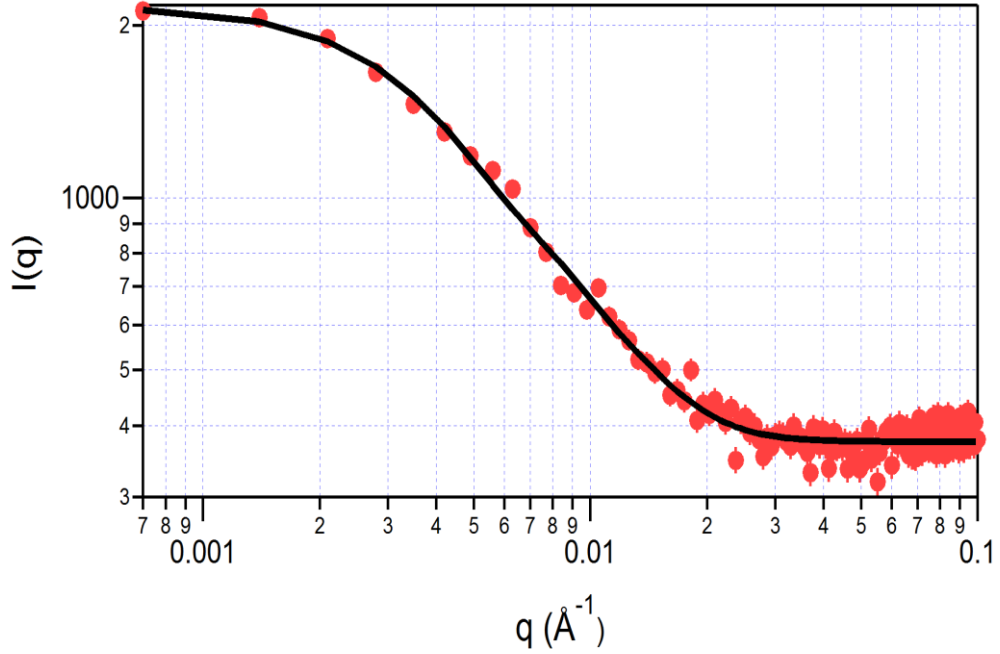


Şekil 3.19. Örnek 1 için uygulanan çoklu silindirik yarıçap fonksiyonu ve verilerin uyuşum garfiği

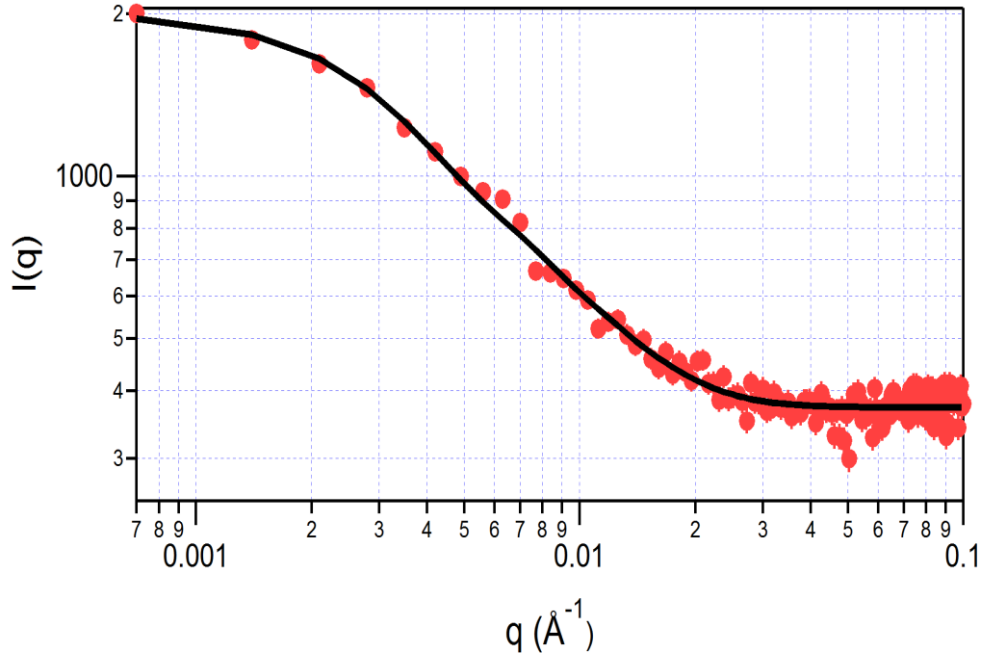
Ayrıca örnek 1 için uygulanan tüm fonksiyonların uyuşum parametreleri Tablo 3.6'da görülmektedir. Fit fonksiyonunun verilerle uyuşumunun derecesini belirleyen uyuşum parametresinin en iyi değeri de yine çoklu yarıçap fonksiyonu ile elde edilmiştir.

Tablo 3.6. Örnek 1 için uygulanan fit fonksiyonlarının uyuşum parametreleri

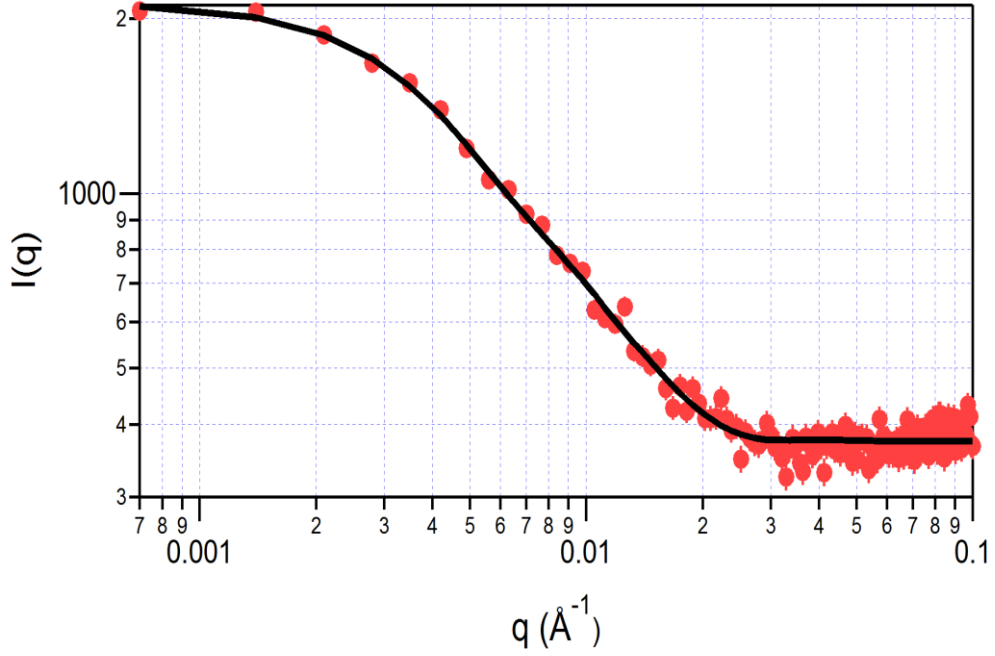
	Silindir fonksiyonu	Silindir çoklu uzunluk fonksiyonu	Silindir çoklu yarıçap fonksiyonu
Uyuşum parametresi (Chi ²)	654,97	668,94	171,62
Uyuşum parametresi (Sqrt(X ² /N))	2,15	2,17	1,09



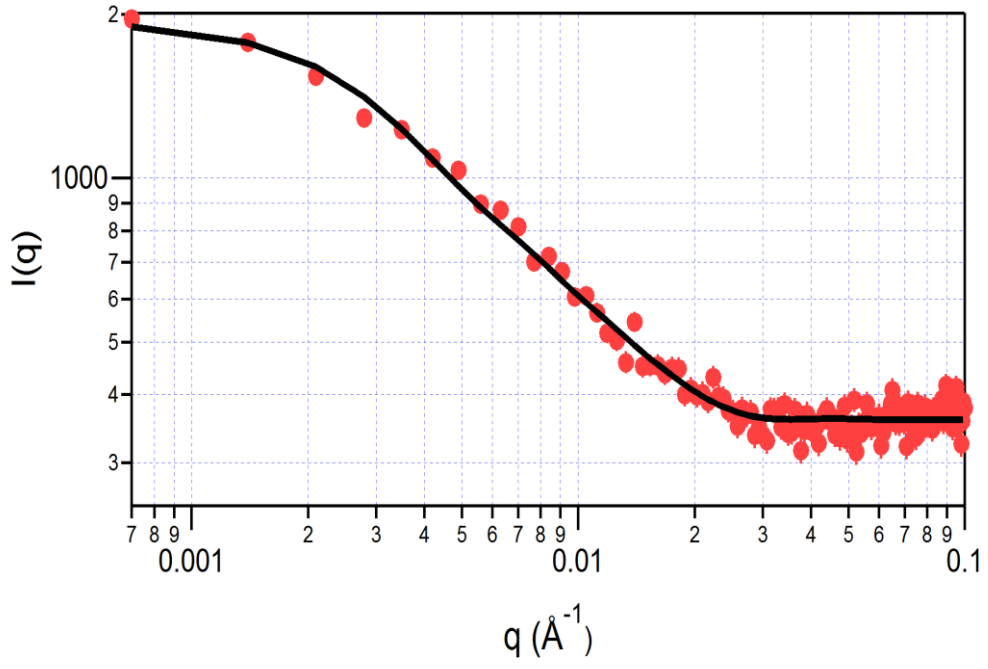
Şekil 3.20. Örnek 2 için uygulanan çoklu silindirik yarıçap fonksiyonu ve verilerin uyuşum grafiği



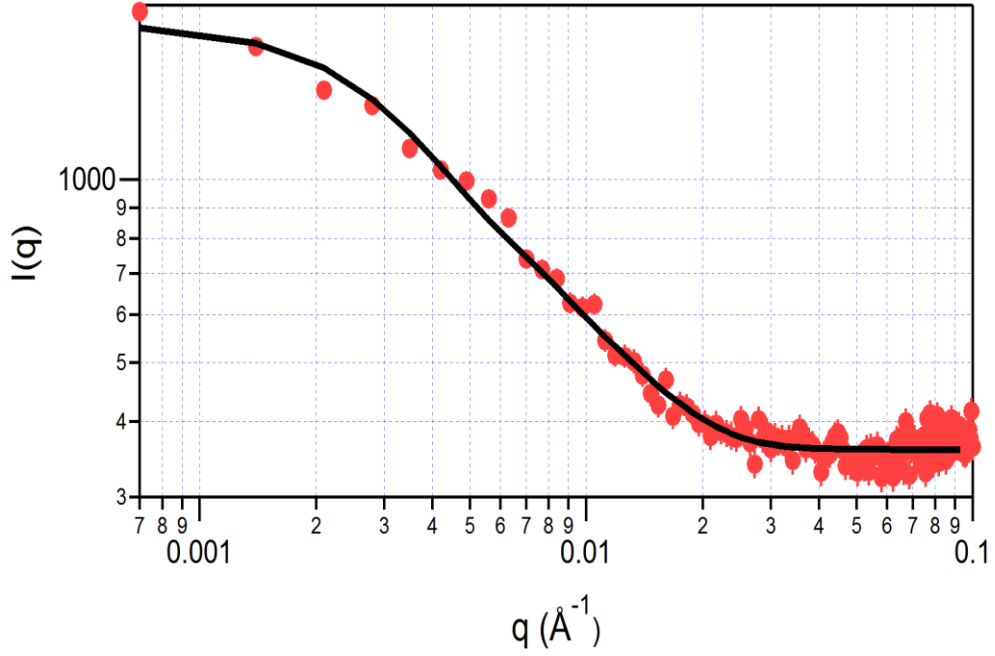
Şekil 3.21. Örnek 3 için uygulanan çoklu silindirik yarıçap fonksiyonu ve evrilerin uyuşum grafiği



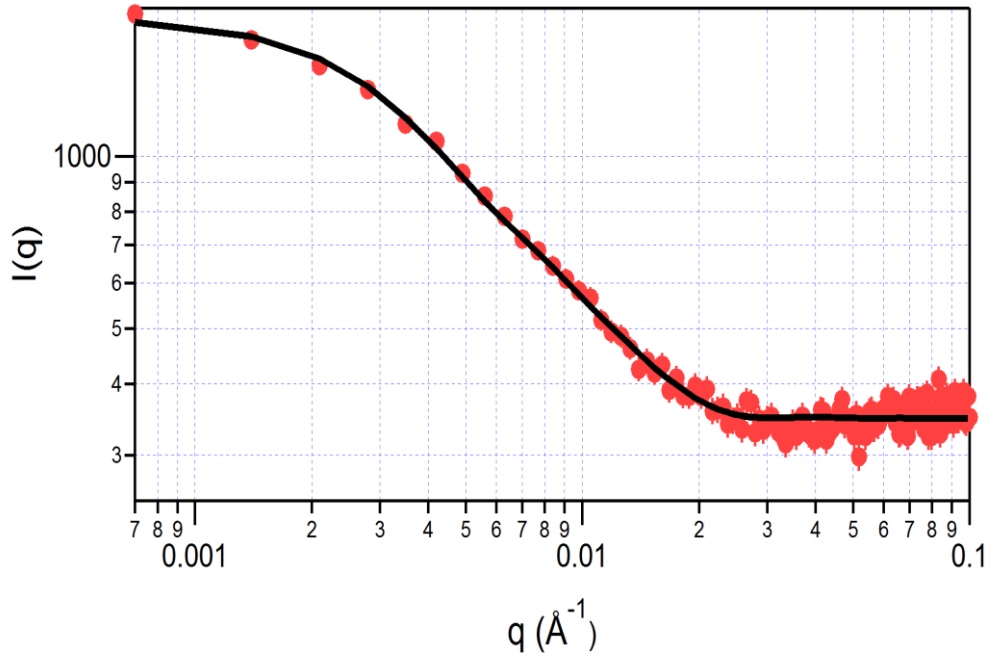
Şekil 3.22. Örnek 4 için uygulanan çoklu silindirik yarıçap fonksiyonu ve evrilerin uyuşum grafiği



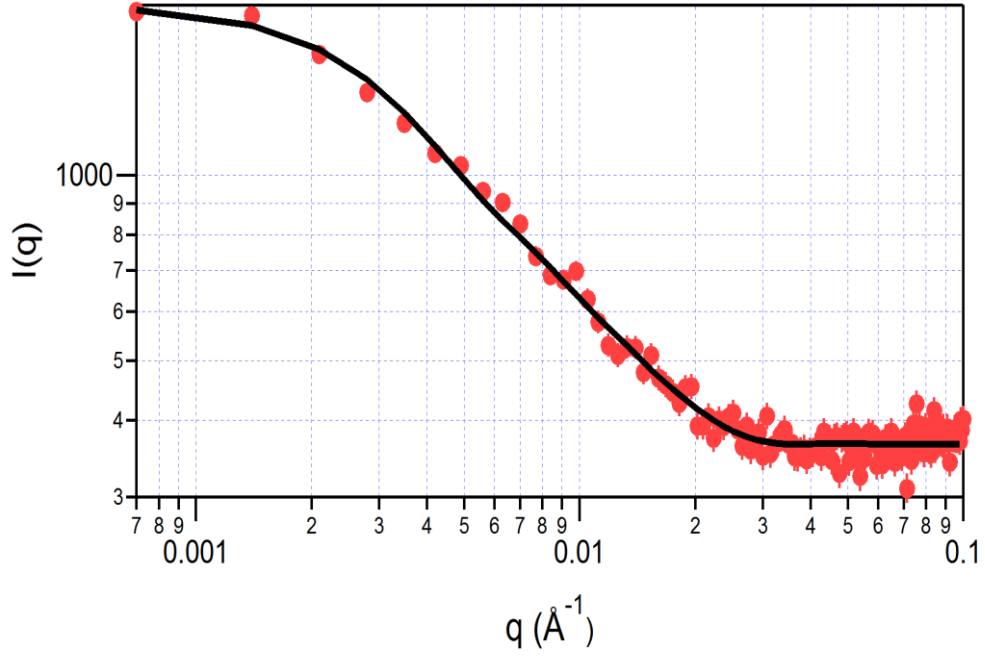
Şekil 3.23. Örnek 5 için uygulanan çoklu silindirik yarıçap fonksiyonu ve evrilerin uyuşum grafiği



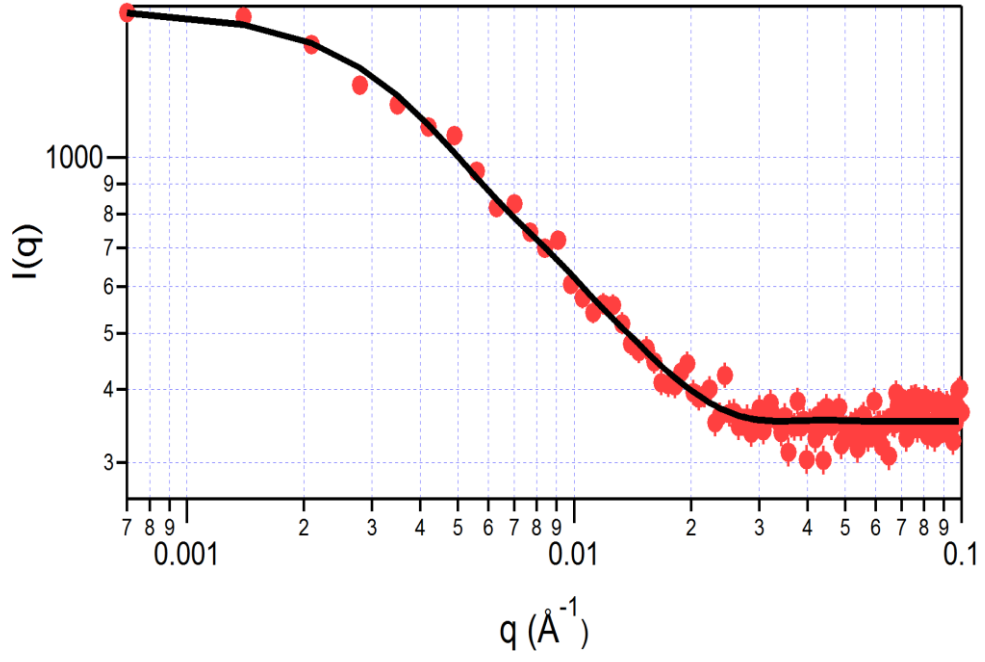
Şekil 3.24. Örnek 6 için uygulanan çoklu silindirik yarıçap fonksiyonu ve evrilerin uyuşum grafiği



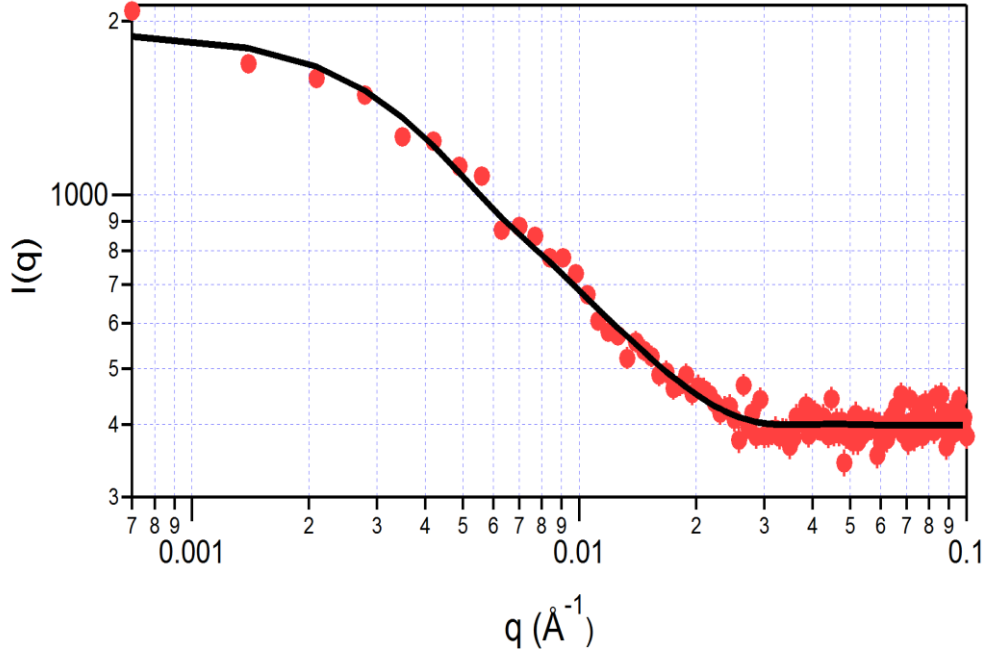
Şekil 3.25. Örnek 7 için uygulanan çoklu silindirik yarıçap fonksiyonu ve evrilerin uyuşum grafiği



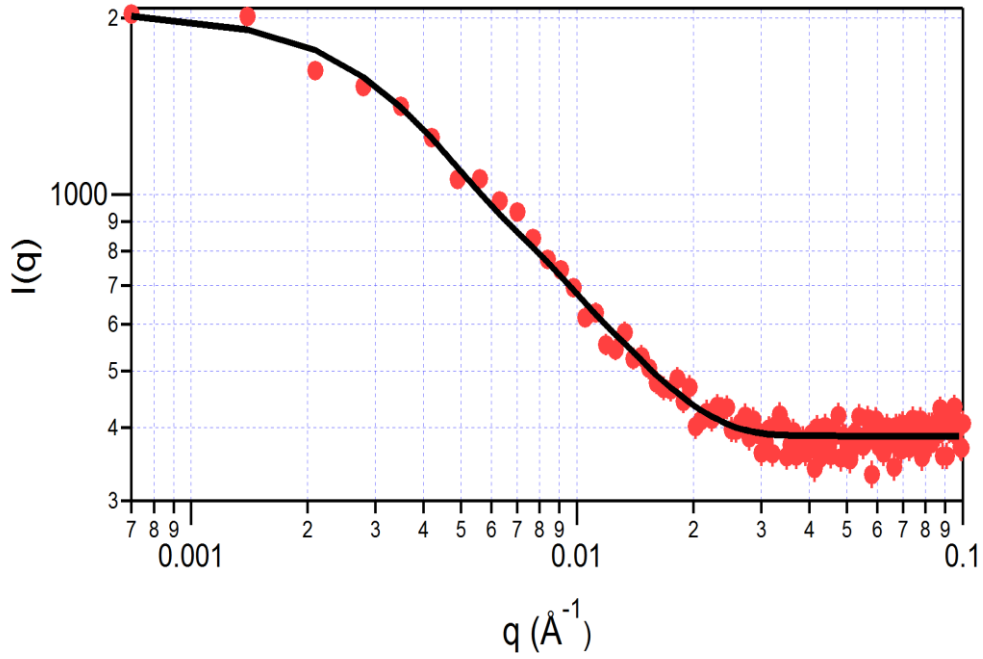
Şekil 3.26. Örnek 8 için uygulanan çoklu silindirik yarıçap fonksiyonu ve evrilerin uyuşum grafiği



Şekil 3.27. Örnek 9 için uygulanan çoklu silindirik yarıçap fonksiyonu ve evrilerin uyuşum grafiği



Şekil 3.28. Örnek 10 için uygulanan çoklu silindirik yarıçap fonksiyonu ve evrilerin uyuşum grafiği



Şekil 3.29. Örnek 11 için uygulanan çoklu silindirik yarıçap fonksiyonu ve evrilerin uyuşum grafiği

Örneklere uygulanan fit fonksiyonununundan elde edilen sonuçlar Tablo 3.7' de verilmiştir.

Tablo 3.7. Sulu ortamda silindirik Au nano parçacık içerikli örneklerin fit işlemi sonucu elde edilen parametre değerleri

	Silindir Yarıçapı (Å)	Silindir Uzunluğu (Å)	Yarıçap için Polydispersite	ρ_{SLD} Silindir (Å ⁻²) (x 10 ⁻⁵)	ρ_{SLD} Çözelti (Å ⁻²)(x 10 ⁻⁶)
Örnek1	118,93	1331,44	0,07	6,01	9,72
Örnek 2	81,51	1171,13	0,41	6,23	9,15
Örnek 3	62,55	1415,51	0,49	6,03	9,02
Örnek 4	118,12	1119,57	0,11	6,25	9,12

Tablo 3.7' nin devamı

Örnek 5	110,43	1412,28	0,001	6,20	9,04
Örnek 6	86,63	1348,52	0,30	6,53	9,22
Örnek 7	125,86	1302,33	0,0012	6,67	9,65
Örnek 8	105,03	1314,08	0,0002	6,17	9,13
Örnek 9	113,74	1177,01	0,006	6,24	9,08
Örnek 10	110,06	1189,17	0,0002	6,17	9,12
Örnek 11	102,86	1235,51	0,18	6,19	9,67

Fit değerleri incelendiğinde, yarıçap uzunluğu en çok örnek 3' de (polydispersity değeri 0,49), en az ise örnek 10 ve örnek 8' de (polydispersity değeri 0,0002) değişkenlik göstermektedir. Tüm örnekler altın ve sulu çözelti içerdiği için silindir ve çözelti kontrastı örneklerin hepsinde yaklaşık olarak aynıdır. Silindirlerin yarıçap ve uzunluk değerleri kullanılarak denklem (3.4)' e göre jirasyon yarıçapı değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan bu değerler, EasySWAXS programıyla elde edilen jirasyon yarıçapı değerleriyle karşılaştırılmıştır. Bu değerler Tablo 3.8' de gösterilmiştir.

$$R_g^2 = \frac{r^2}{2} + \frac{h^2}{3} \quad (3.4)$$

Burada r silindirin yarıçapı ve h silindirin uzunluğunun yarısıdır.

Tablo 3.8. Örneklere ait IGOR ve EasySWAXS programıyla elde edilen jirasyon yarıçapı değerleri

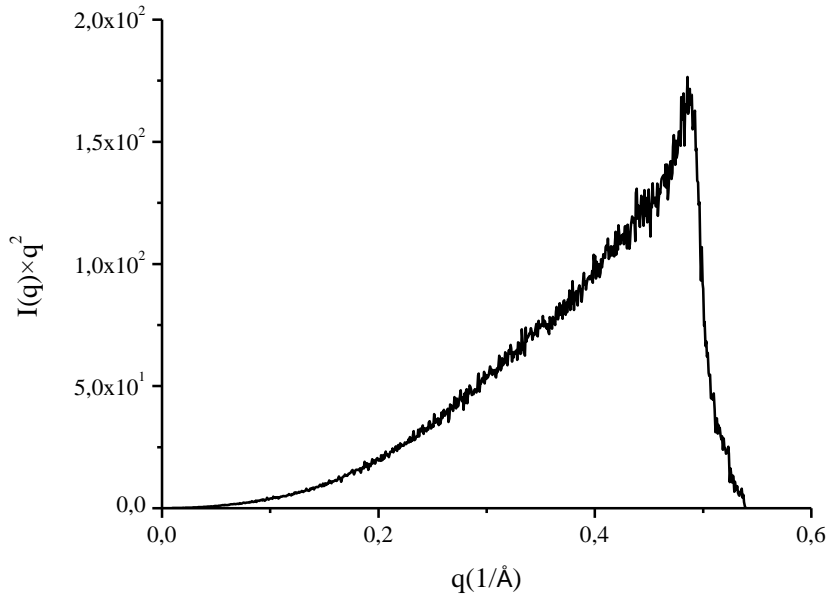
	Rg (IGOR) Å	Rg (EasySWAXS) Å
Örnek1	39,3	40,7
Örnek 2	34,3	33,5
Örnek 3	41,1	40,2
Örnek 4	33,4	33,1
Örnek 5	41,5	42,3
Örnek 6	39,4	38,4
Örnek 7	38,6	39,5
Örnek 8	38,7	36,2
Örnek 9	34,9	34,9
Örnek 10	35,2	35,6
Örnek 11	36,4	36,2

Farklı bir analiz olarak, örneklerin Kratky çizimlerinden $(I(q) \cdot q^2 - q)$ yapıdaki toplam saçıcı sayısının bir ölçüsü olan Q değışmezi elde edilir. Şekil 3.30' da örnek 1 için çizilen grafik görölmektedir. Tüm örnekler için aynı çizimler yapılarak Q değerleri hesaplanmıştır.

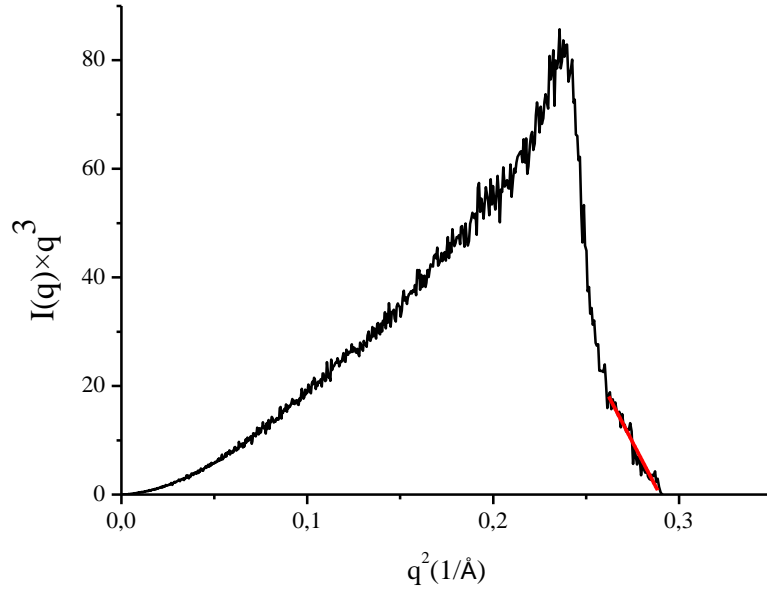
Ayrıca $I(q) \cdot q^3 - q^2$ grafikleri çizilerek, denklem (3.5) yardımıyla Porod bölgesinde eğim alınarak, örnekler için E değerleri hesaplanmıştır. E değeri örnekteki iki farklı faz arası geçiş kalınlığını vermektedir (Pikus ve vd., 1999; Pikus ve Kobylas, 2002).

$$I \cdot q^3 = c \cdot \left(1 - \frac{E^2}{6} \cdot q^2 \right) \quad (3.5)$$

Burada c bir sabit, E ise ara yüzey kalınlığıdır. Şekil 3.31' de görülen örnek 1 için çizilen $I(q) \cdot q^3 - q^2$ grafiğinin büyük q bölgesindeki eğimden ara yüzey kalınlığı hesaplanmıştır. Aynı işlemler diğer örnekler için de uygulanmıştır. Saçıcı sayısı ve ara yüzey kalınlıkları Tablo 3.9 ile verilmiştir.



Şekil 3.30. Örnek 1 için Kratky çizimi



Şekil 3.31. Örnek 1 için ara yüzey kalınlığının elde edilmesi

Tablo 3.9. 1-11 arası örnekler için elde edilen Q ve E değerleri

ÖRNEKLER	Q	E (Å)
1	25,83	4,6
2	26,14	4,5
3	26,20	4,6
4	25,91	4,6
5	25,30	4,6
6	25,31	4,6
7	24,63	4,5
8	25,32	4,6
9	24,80	4,5
10	27,09	4,6
11	27,14	4,5

En fazla oluşum 10 ve 11 numaralı örneklerde en az oluşum ise 7 nolu örnekte görülmektedir. Genel olarak bakıldığında örnekler arasında oluşum sayısı bakımından çok

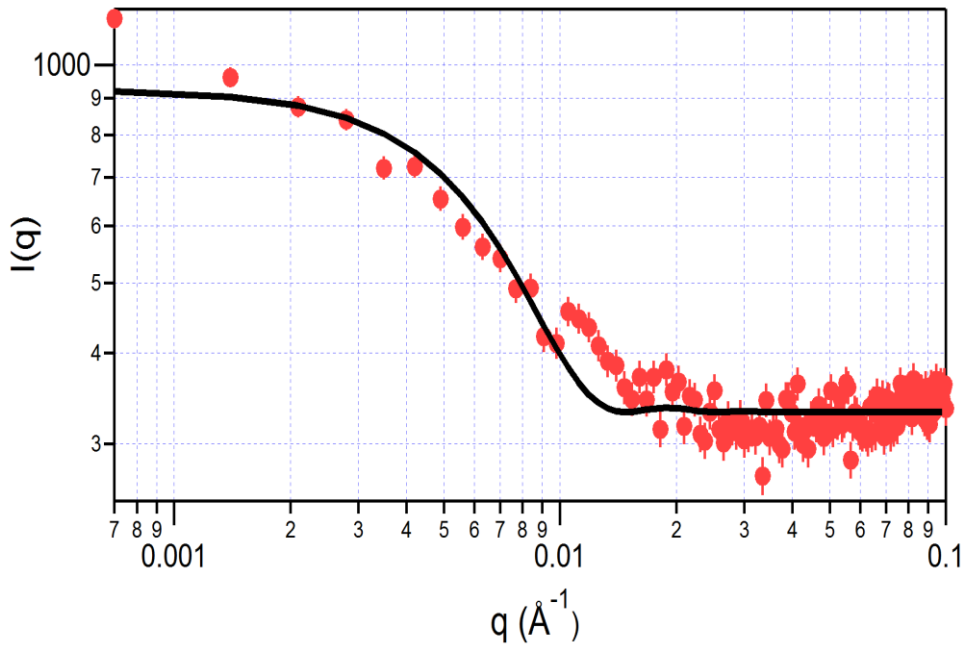
büyük farklılıklar gözlenmemektedir. Ara yüzey kalınlıkları incelendiğinde en yüksek değerler 4 ve 10 numaralı örneklerde en düşük kalınlıklar ise 7 ve 11 numaralı örneklerde belirlenmiştir. 59,48-68,85 Å aralığında dar bir bölgede değişen ara yüzey kalınlıkları bir arada gruplar halinde bulunan oluşumların arasında bulunan çözelti kalınlıklarını ifade etmektedir.

3.2.2. Sulu Ortamda Küresel Altın Nano Parçacıklar

Bu bölümde ise içeriğinde küresel altın nano parçacık bulunduğu düşünülen sulu çözelti örneği incelenmiştir. Örnek için Igor programı yardımıyla denklem (3.6) ile verilen küresel form faktörü kullanılarak fit işlemi yapılmıştır (Kellermann ve Craievich, 2003).

$$I(q) = \left(\frac{C}{V} \right) \cdot \left[\frac{3 \cdot V \cdot (\Delta\rho) \cdot \sin(q \cdot r) - q \cdot r \cdot \cos(q \cdot r)}{(q \cdot r)^3} \right]^2 + bkg \quad (3.6)$$

Burada C skala faktörü, V küresel nano parçacıkların hacmi, $\Delta\rho$ su ortamı ve altın nano oluşumlar arasındaki elektron yoğunluğu farkı, q ters örgü uzayında saçılma vektörü ve r kürenin yarıçapıdır. Şekil 3.32' de bu örnek için elde edilen fit grafiği görülmektedir.



Şekil 3.32. Uygulanan küresel form faktörü fonksiyonunun verilerle iyi uyum göstermediği durum

Şekil 3.32' de de görüldüğü gibi küresel fonksiyona ait fit eğrisi, verilerle çok da iyi bir uyum göstermemiştir. Bunun sonucunda yapıların küresel yapıdan elipsoit yapıya kaymış olabileceği öngörülerek denklem 3.7 ile verilen fonksiyon, fit fonksiyonu olarak kullanılmıştır.

$$I(q) = \left(\frac{C\Delta\rho^2}{V_{el}} \right) \int_0^1 \int_0^1 \phi^2 \left\{ q \left[a^2 \cos^2(\pi x/2) + b \sin^2(\pi x/2)(1-y^2) + c^2 y^2 \right]^{1/2} \right\} dx dy \quad (3.7)$$

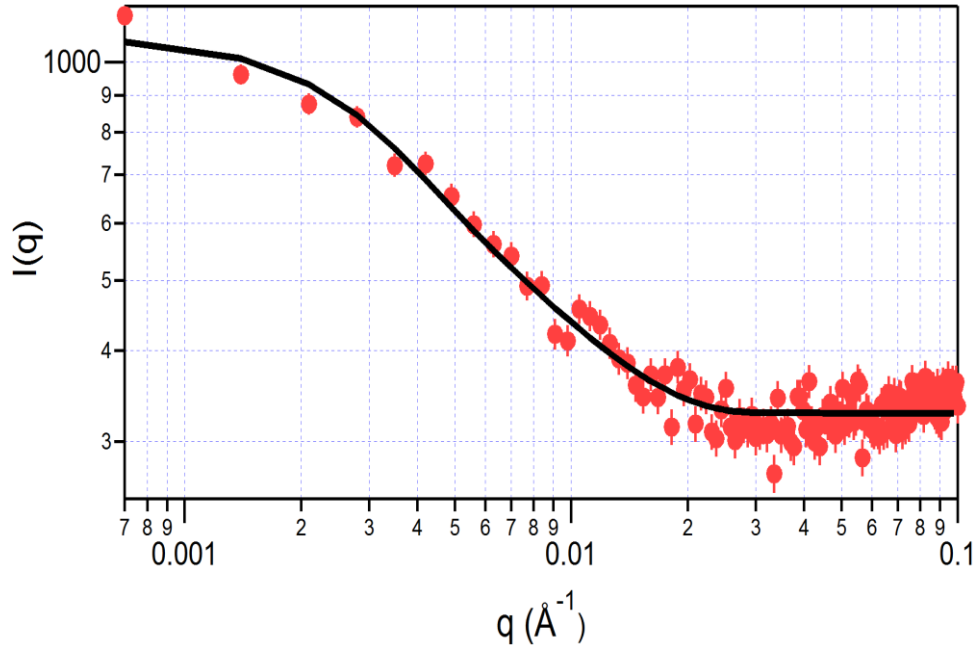
Burada C skala faktörü, V elipsoit nano parçacıkların hacmi, $\Delta\rho$ su ortamı ve altın nano oluşumlar arasındaki elektron yoğunluğu farkı, q ters örgü uzayında saçılma vektörü ve a , b , c elipsoidin üç eksenindeki yarıçaplarıdır. $\phi(x)$ fonksiyonu denklem (3.8)' de, elipsoidin hacmi ve yarıçaplarına bağlı jirasyon yarıçapı (3.9) ve (3.10) denklemlerinde verildiği gibidir.

$$\phi^2(x) = 9 \left(\frac{\sin x - x \cos x}{x^3} \right)^2 \quad (3.8)$$

$$V_{el} = \frac{4\pi}{3} abc \quad (3.9)$$

Şekil 3.33' de denklem (3.6)' daki fit fonksiyonu ile verilerin uyum grafiği görülmektedir. Elipsoidin yarıçapları, $a = 132,46 \text{ \AA}$, $b = 133,45 \text{ \AA}$, $c = 728,90 \text{ \AA}$ olarak bulunmuştur. Bu sonuca göre elipsoidin iki yarıçapının birbirine eşit olduğu söylenebilir. Çözeltinin saçılma yoğunluğu (ρ_{SLD}) $9,57 \times 10^{-6}$ ve nano parçacıkların saçılma yoğunluğu $6,84 \times 10^{-5}$ olarak belirlenmiştir. Yarıçap uzunlukları belirlenen altın nano parçacıkların jirasyon yarıçapı denklem (3.10)' a göre hesaplanarak, $R_g = 336,65 \text{ \AA}$ bulunmuştur.

$$R_g = \frac{a^2 + b^2 + c^2}{5} \quad (3.10)$$

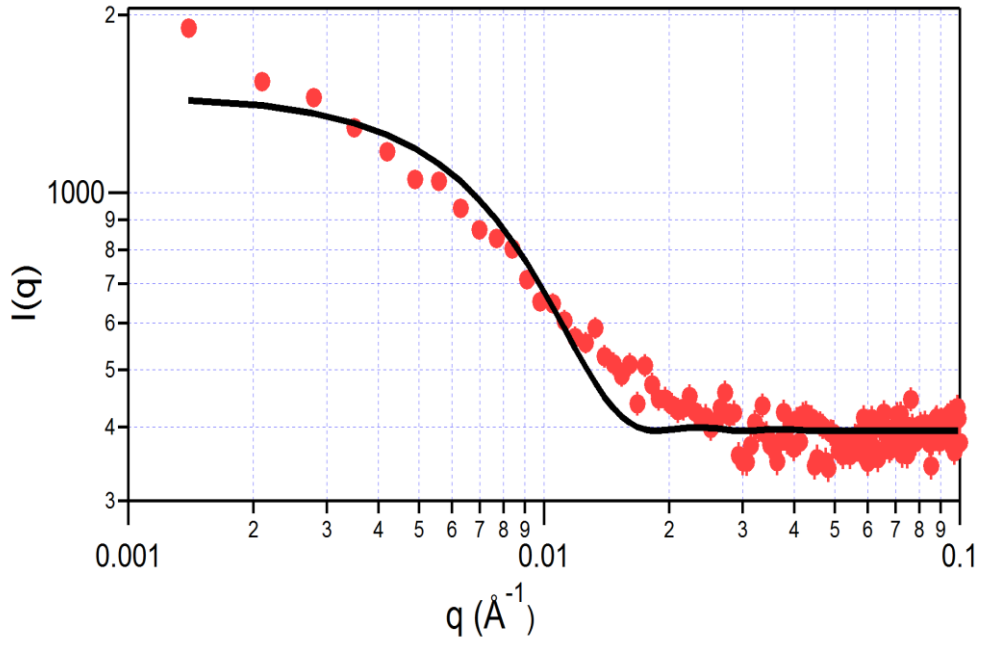


Şekil 3.33. Uygulanan elipsoit form faktörü fonksiyonunun verilerle uyum grafiği

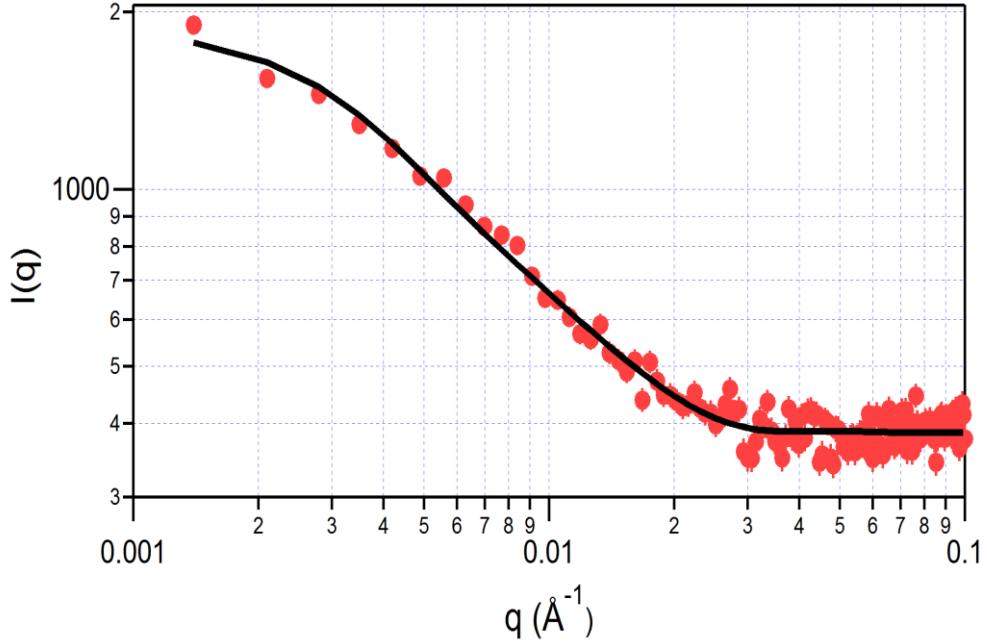
Bu örnek için ayrıca EasySWAXS programı çalıştırılarak jirasyon yarıçapı 339,53 Å olarak belirlenmiştir.

3.2.3. Sulu Ortamda Altın Kaplı Fe₃O₄ (magnetit) Nano Parçacıklar

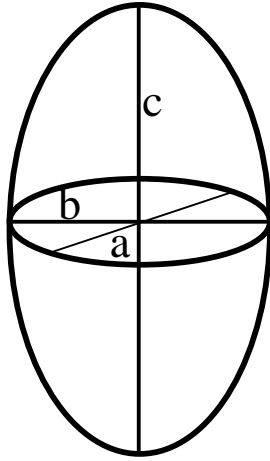
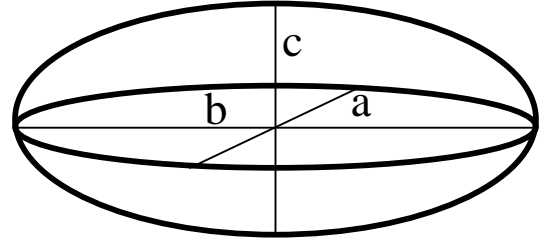
Bu bölümde sulu çözelti içinde, Fe₃O₄ manyetik nano parçacığı üzerine altın kaplanmış bir örnek incelenmiştir. Bu örnek için ilk olarak küresel çekirdek kabuk modeli düşünülerek fit işlemi gerçekleştirildi. Şekil 3.34' de de görüldüğü gibi bu fonksiyon verilerimizle iyi bir uyum göstermedi. Bu aşamada, bazı çekirdek kabuk modelleri denenerek, dikkat çekici bir şekilde verilerle oldukça uyum gösteren prolat elipsoit çekirdek kabuk modeli fit fonksiyonu olarak kullanıldı. Bu fonksiyonun verilerle uyum grafiği Şekil 3.35' de verilmiştir. Yarıçapları a , b , c olan elipsoit bir yapının yarıçapları arasında $a \geq b \geq c$ ilişkisi vardır. Bir elipsoitte, iki yarıçap birbirine eşit ve bu yarıçaplar üçüncü yarıçaptan küçük olduğu durumda elipsoit, prolat elipsoit, iki yarıçap birbirine eşit ve bu yarıçaplar üçüncü yarıçaptan büyük olduğunda oblat elipsoit olarak adlandırılır. Bu yapılar Şekil 3.36' da gösterilmiştir.



Şekil 3.34. Uygulanan küresel çekirdek kabuk fonksiyonunun verilerle iyi uyşum göstermediği durum



Şekil 3.35. Uygulanan prolat elipsoit çekirdek kabuk fonksiyonu ve verilerin uyşum grafiği

Prolat elipsoit $a=b < c$ Oblat elipsoit $c < a=b$

Şekil 3.36. Farklı elipsoit yapı modelleri

Örneği fit ettiğimiz prolat elipsoit çekirdek kabuk modeli (Lau vd., 2006; Imai vd., 2005) denklem (3.11) ile verilmiştir.

$$I(q) = C \int_0^1 V_{\text{çekirdek}} (\rho_{\text{kabuk}} - \rho_{\text{çekirdek}}) \frac{3j_1(u_{\text{çekirdek}})}{u_{\text{çekirdek}}} + V_{\text{kabuk}} (\rho_{\text{çözücü}} - \rho_{\text{kabuk}}) \frac{3j_1(u_{\text{kabuk}})}{u_{\text{kabuk}}} d\alpha + bkg \quad (3.11)$$

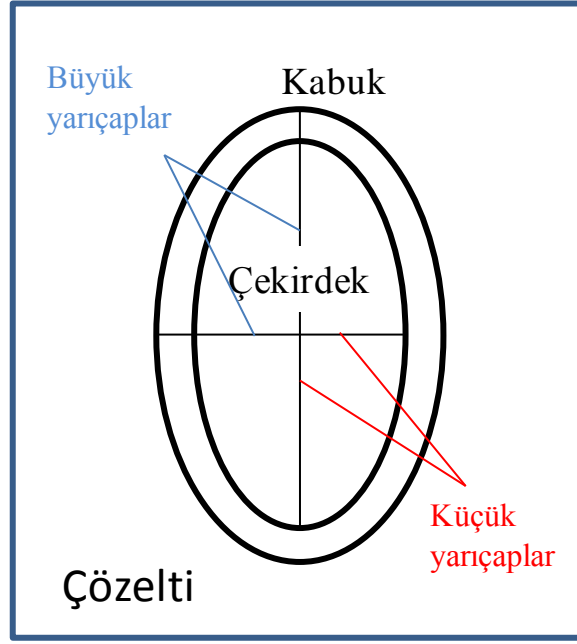
Burada u_x fonksiyonu denklem (3.12) ile verildiği gibidir. V prolat elipsoidin hacmi ve j_1 denklem (3.14) ile verilen Bessel fonksiyonudur. ρ elektron yoğunluğunu ve C skala faktörünü ifade etmektedir.

$$u_x = q \left[r_{x,\text{büyük}}^2 \alpha^2 + r_{x,\text{küçük}}^2 (1 - \alpha^2) \right]^{1/2} \quad (3.12)$$

$$V_x = \frac{4\pi}{3} r_{x,\text{büyük}} r_{x,\text{küçük}}^2 \quad (3.13)$$

$$j_1(x) = \frac{(\sin x - x \cos x)}{x^2} \quad (3.14)$$

Prolat elipsoit çekirdek kabuk modeline Şekil 3.37’de görüldüğü gibidir.



Şekil 3.37. Prolat elipsoit çekirdek kabuk modeli

Verilerin denklem (3.11)' e fit edilmesi sonucu Tablo 3.10' daki bilgilere ulaşılmıştır.

Tablo 3.10. Prolat elipsoit çekirdek kabuk modeline verilerin fit edilmesi sonucu elde edilen parametre değerleri

	Küçük Yarıçaplar (Å)	Büyük Yarıçap (Å)	ρ_{SLD} (Å ⁻²)
Çekirdek	56,29	734,74	$2,32 \times 10^{-5}$
Kabuk	105,77	785,27	$3,00 \times 10^{-5}$
Çözelti	----	----	$9,69 \times 10^{-6}$

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Tez kapsamında, Küçük açı X-ışını saçılması yöntemi ile iki farklı örnek grubu incelenmiş ve örneklerin yapısındaki nano boyutta oluşumlar hakkında araştırma yapılmıştır. Genelde yapısal bilgilere mikroskopik analizlerle daha kolay ulaşılabiliyor olması ve bu bilgilerin görünür kılınması bu yöntemlerin daha yaygın kullanımını da beraberinde getirmektedir. Oysa incelenecek örneğin sadece çok küçük bir bölümü ile ilgili mikroskopik yapısal bilgilere ulaşılması, başka yöntemlerin de beraber kullanımına ihtiyaç duyulmasına neden olur. Bu yöntemlerden en ideali elektron yoğunluğuna duyarlı bir yöntem olan SAXS yöntemidir. Bu tez kapsamında yapılan çalışmalar ile görüntüleme yöntemleri ile ulaşılamayan yapısal bilgilere ulaşılmıştır.

Farklı türlere ait örümceklerin kokon yapıları incelenmiş ve SAXS ile WAXS desenleri çizilmiştir. Ayrıca bazı türler için SEM görüntüleri incelenmiştir. Av yakalama, tutunma, yer değiştirme gibi işlevleri sağlamak amacıyla üretilen ağlar gibi, günlük üretilmeyen kokon yapıları, örümcek ağının yapı ve işlev ilişkisini anlamak için iyi ve ayrıntılı bir yapı olması ve medikal uygulamalarda ve doku mühendisliğinde yeni bir biyolojik malzeme sağlaması sebebiyle araştırmacıların giderek daha fazla ilgisini çekmeye başlamıştır (Jiang vd., 2011; Mukhopadhyay ve Sakthivel, 2005). Literatürde daha çok *Nephila* cinsi örümceğin türleri üzerine çalışmalar mevcuttur (Riekel ve Vollrath, 2001; Jiang vd., 2011; Saravanan, 2006). Bu analizler yapılırken yine bu tez kapsamındakiyle aynı ve benzer deneysel yöntemler kullanılmıştır. Bu çalışmada 10 farklı türün kokonlarının nano yapı içerikleri karakterize edilmiştir.

Çalışılan örümceklerden *Uloborus walckenaerius* ve *Zelotes longipes* türlerinin kokon yapıları, örneklerin saçılma şiddetlerinin yüksek olması ve farklı oluşum formlarına sahip olmalarından dolayı diğer örneklerle göre daha fazla nano oluşum içermektedir. *Heliophanus auratus* ve *Zelotes petrensis* türleri aynı bölgeden toplanmalarına rağmen, *Heliophanus auratus* türüne ait kokon örneğin maksimum saçılma şiddeti daha fazla olduğu için bu örümceğin, *Zelotes petrensis* türüne göre daha kaliteli ağ ürettiği söylenebilir. *Gnaphosa lucifuga* türü ait olduğu Gnaphosidae familyası içinde değerlendirildiğinde, 817 metre yükseklikten toplanmasına rağmen örneğe ait maksimum saçılma şiddetinin fazla olması, bu familyaya ait *Drassodes* ve *Zelotes* türlerinden daha

kaliteli ağ ürettiğini gösterir. Ayrıca bu örneğe ait kokon, makroskopik olarak (Şekil 2.18) diğer örneklerle göre daha büyük daha temiz ve daha sağlam görünümüne sahiptir.

Drassodes lapidosus ve *pubescens* türleri kendi içinde değerlendirildiğinde yüksek bölgelerden toplanan kokon örneğinin maksimum saçılma şiddetinin alçak bölgeden toplanan örneklerle göre daha büyük bir değerde olduğu görülmektedir. Aynı aileden aynı cins farklı türlerdeki bu durum, saçılma şiddetindeki artışın, dolayısıyla saçıcı sayısındaki artışın, yükseklik parametresiyle ilgili olduğunu düşündürmektedir. *Drassodes lapidosus* ve *pubescens* türleri gibi *Zelotes petrensis*, *apricorum* ve *longipes* ile *Xysticus audax* ve *Xysticus robustus* türleride kendi aralarında değerlendirildiğinde örneğin toplandığı bölge yüksekliği arttıkça, maksimum saçılma şiddetinin de arttığı ayrıca *Drassodes* cinslerinde olduğu gibi nano oluşumların etkin büyüklüklerinin yani jirasyon yarıçapı değerlerinin de büyüdüğü belirlenmiştir. Genel bir sonuç olarak aynı cinslere ait kokonlarda yükseklik parametresinin değişmesiyle saçılma şiddetinin arttığı dolayısıyla da nano oluşumların büyüklüğünün ve sayısının arttığı belirlenmiştir.

Zelotes petrensis, *apricorum* ve *longipes* türlerinin SEM görüntüleri incelendiğinde en sağlam ve en düzgün yapı maksimum saçılma şiddeti en yüksek olan *Zelotes longipes* türüne aittir. Özellikle en düşük maksimum saçılma şiddetine sahip *Zelotes petrensis* türünün SEM görüntüsünde, protein yapılarıdaki bozukluk rahatlıkla görülmektedir. Dolayısıyla SEM görüntüleri SAXS verilerini desteklemektedir. Kokon içindeki örümcek yavrularının kokon yapısındaki protein tabakalarıyla beslenerek dışarı çıktıklarını daha önce söylemiştik. *Zelotes petrensis* türüne ait görüntülerden örümcek yavrularının muhtemelen kokon içinden uzun zaman önce çıktıklarını ve bu türe ait toplanmış örneğin diğer ikisine göre daha eski olduğu sonucuna varmamızı sağlar. *Xysticus audax* ve *Xysticus robustus* türlerine ait SEM görüntüleri incelendiğinde *Zelotes* cinslerinde edindiğimiz sonuçla aynı sonuca varmaktayız. Şekil 3.4' de görüldüğü gibi *Xysticus robustus* türüne ait kokon örneği daha belirgin ve sağlam görünmektedir. Aynı zamanda *Xysticus robustus* örneğine ait maksimum saçılma şiddeti *Xysticus audax* örneğine göre daha büyüktür. Burada da SEM görüntülerinin SAXS verilerini desteklediği görülmektedir.

Kokon örneklerle ait WAXS desenlerinin hepsinde $q=1,93\text{\AA}^{-1}$ değeri civarında yayvan pikler gözlenmiştir. Fakat *Zelotes apricornum* örneğinde diğerlerine nazaran çok belirgin bir kırınım piki gözlenmiştir. $q= 1,93\text{\AA}^{-1}$ değerine karşılık gelen bu pik, kristalografik düzlemler arası uzaklığın, $d=2\pi/q=3,26 \text{ \AA}$ değerinde olduğu bilgisini vermektedir. Bu durum ağın sağlamlığının yani yüksek kristalinitenin bir göstergesidir. Bu

konuda nicel analiz bilgilerine ulaşılmak istenirse, Tablo 4.1' de örümcek ipeği içeriğinde bulunan kristal yapı bilgilerinin incelenmesi yerinde olacaktır. Bu tablo incelendiğinde, WAXS deseninde görülen, $d= 3,26 \text{ \AA}$ olan kırınım pikinin, ya fibroin proteininin (002) ya da alanin kristal yapısının (200) düzlemlerinden kaynaklandığını gösterir. Her iki durumda bu örnek hem proteince zengin hem de diğer örneklere kıyasla daha sağlam özellikler taşır. Yani bu tür kristalin yapılar ağın mekanik özelliğinin daha iyi olduğu sonucunu da gösterir. Rize, Çamlıhemşin, Elevit yaylasına giden yolda 1569 m yükseklikte toplanan bu örneğin yüksek protein içermesi biyolojik açıdan da çok anlamlıdır. Zira o bölgede, bu yükseklikte orman biter ve alpin kuşak ortaya çıkmaya başlar. Soğuk iklimin ve tek yıllık otsu bitkilerin bulunduğu bu zorlu doğa koşullarında (incelenen örnekler o bölgenin bahar ayı sayılan bir tarihte toplandığı için) çiçek ve böcek açısından oldukça zengin bir ortam söz konusudur. Böylece, diğer bölgelerde üretilen kokonlara göre, daha rahat av yakalayan örümcekler edindikleri zengin protein kaynağını ördükleri ağa aktararak keskin doğa koşullarına karşı çok daha güçlü ve dayanıklı ağlar örmeye mecburdurlar.

Tablo 4.1. *Eresus cinnaberinus* tarafından örülen ağın içeriğinde bulunan kristal yapı içerikleri ile ilgili pik analizleri (İde vd., 2011)

	Alanin	Glisin	Örümcek İpeği Peptidi	Örümcek ipeği Fibroini
Kimyasal Formül	$C_3H_7NO_2$	$C_2H_5NO_2$	(E)5(GDVGGAGAGA TGGS)2(E)5	Alanin, Glisin ve Serin yapılarının kristalin fazı
Kristal Sistemi	Orthorhombic	Monoclinic	Orthorhombic	Orthorhombic
Uzay Grubu	$P2_12_12_1$	$P2_1$	$P2_12_12_1$	$P2_12_12$
Birim Hücre Parametreleri	a=6,032 Å b=12,343 Å c=5,784 Å	a=7,364 Å b=4,8703 Å c=8,494 Å $\beta=98,56^\circ$	a=9,91 Å b=5,57 Å c=20,40 Å	a=9,29 Å b=9,44 Å c=6,95 Å
Gözlenen ve kaydedilen piklere karşı gelen düzlemler	(031)(040) (042)	(110)(200) (120)(022) (014)	(203)(210)(211) (204)(212)(015) (213)	(210)(211)(102) (112)(402)(412)

Örümcek ağlarına ait ikinci bir çalışma olarak *Uroctea Durandi* türü örümceğin doğal ortamından alınan saklanma ağı örneği ile laboratuvar ortamında yaşam kabini beslenen aynı *Uroctea Durandi* örümceğine ait bir ve ikinci ay sonunda toplanan saklanma ağları karşılaştırılmıştır. Araziden alınan saklanma ağı örneğinin, SAXS desenindeki maksimum saçılma şiddetinin diğerlerine göre daha yüksek olması ve tüm formları içermesi, bu örneğin diğer örneklere göre yüksek protein ve nano oluşuma sahip olduğu sonucuna götürür. Laboratuvar koşullarında bir ay sonra maksimum saçılma şiddetinin düşmesi yani nano içeriğin azalması örümceğin içinde bulunduğu yabancı ortama uyum sağlamasının zor olduğunu ve doğal yaşam koşullarında daha yüksek proteinli ağ ürettiği anlamına gelir. Ancak bu örümcek türü için laboratuvar ortamında beslenmenin çok iyi yapılamadığı, örümceğin strese girdiği ve hazır gıdalara ancak bir zaman sonra sıcak baktığı gözlenmiştir. İkinci ay elde edilen örnekte maksimum saçılma şiddetinde belirlenen az miktardaki artış da örümceğin bulunduğu ortama alışmaya başlamasına ve bu uyum sağlama sonucu kalite artışına işaret eder. Ayrıca laboratuvar ortamında beslenme ile özellikle Şekil 2.17’ de bahsedilen glisinden oluşan tabaka formları yapıda gözlenmemiş sadece küresel ve çubuk formunda yapılar belirlenmiştir. Bu bulguya göre, doğal ortamda üretilen örümcek ağının, doğa şartlarına dayanmasını yani esnekliğini sağlayan yapılarının, tahribattan uzak (rüzgar vs.) laboratuvar şartlarında çok gerekmediği için nano boyutta algılanabilir düzeyde üretilmediğini düşünebiliriz. Ayrıca örümcekler farklı işlevler için farklı ağlar üretirler (Riekkel ve Vollrath, 2001). İncelenen örnek saklanma ağı olduğu için esneklikten çok sağlam olmasının gerekliliği düşünülürse zaten yapıda küresel yani alenince zengin nano oluşumların varlığı beklenmektedir. Saklanma ağı örnekler için EasySWAXS programıyla elde edilen jirasyon yarıçapı değerleri, GNOM ve Igor programıyla çalıştırılan Irena SAS programıyla elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldığında değerlerde çok büyük farklılıklar bulunmamaktadır. Saklanma ağı I (araziden alınan örnek) için EasySWAXS programıyla R_g , 311,03 Å yani yaklaşık 31,1 nm olarak bulunmuştur. Aynı örnek için R_g , GNOM programında 315,37 Å yaklaşık 31,5nm ve Irena SAS programında ise 316,35 Å yaklaşık 31,6 nm olarak hesaplanmıştır. Jirasyon yarıçapı Saklanma ağı II için sırasıyla yaklaşık olarak 35,9 nm, 33,4 nm, 34,9 nm ve saklanma ağı III için sırasıyla 27,2 nm, 27,8 nm ve 28,3 nm olarak hesaplanmıştır. Üç farklı programla hesaplanan R_g değerlerinin, tüm örneklerde uyum içinde olduğu görülmektedir.

R_g değerlerinin yanı sıra GNOM ve Irena SAS programıyla örneklere ait uzaklık dağılım fonksiyonları çizildiğinde oluşumlar arası maksimum boyut değerine de

ulaşılmıştır. Irena SAS programı verileri otomatik olarak değerlendirirken, GNOM programı seçilen yapıya göre bazı parametrelerin beklenen değerlerinin manüel olarak program ara yüzüne girilmesiyle sonuç vermektedir. Bu nedenle iki farklı programla elde edilen değerlerin uyuşması bulgularımızın güvenilir olduğunun da bir göstergesidir. Saklanma ağı I için maksimum boyut GNOM programıyla 85,0 nm, Irena SAS programıyla 82,7 nm bulunmuştur. Saklanma ağı II için sırasıyla 93,5 nm ve 90,2 nm, saklanma ağı III için ise sırasıyla 75,0 nm ve 73,7 nm olarak bulunmuştur. Bu değerlere bakıldığında araziden toplanan örneğe göre birinci ay sonunda toplanan örnekte maksimum boyutun büyüdüğü ikinci ay sonunda toplanan örnekte ise araziden alınana göre daha da düştüğü söylenebilir. Bu durumu, Rg değerlerindeki değişim de desteklemektedir.

GNOM programı yardımıyla çizilen nano çiftlerin uzaklık dağılımları, aynı zamanda yapının monodispers ve ya polydispers olup olmadığı hakkında da bilgi vermektedir. GNOM programı çalıştırılırken, monodispers dağılımlı yapı modeli seçilerek sonuca ulaşılmıştır. Böylece yapının polydispers olup olmadığı da sınıanmıştır. Saklanma ağı I için oluşumlar arası uzaklık dağılımının maksimum değeri 35 nm de, saklanma ağı II için 32 nm de ve saklanma ağı III için 27 nm de belirlenmiştir. Ayrıca uzaklık dağılım grafikleri incelendiğinde özellikle saklanma ağı I ve saklanma ağı III de gözlenen belirgin dalgalanmalar polydispers oluşumların bir işaretidir. Saklanma ağı II de ise dalgalanmaların az olması laboratuvar ortamında birinci ay sonunda elde edilen örneğin monodispers yapıya kaydığını göstermektedir. Bu durumda elde edilen sonuçlara göre araziden alınan saklanma ağı örneği içerik açısından yüksek proteine ve çok sayıda nano oluşuma sahiptir. Laboratuvar şartlarına alınan örümceğin bulunduğu ortama adaptasyonda zorluk çekmesi nedeniyle bir ay sonra saklanma ağındaki kalitenin de düşmesiyle içerik açısından zenginliğini yitiren yapının polydispersitesi azalmış ve monodisperse yakın bir yapıya gelmiştir. Sonraki ayda ise örümceğin beslenme rejimine sıcak bakması ile ağ kalitesinde biraz artış olmuş ve polydispers yapı tekrar kazanılmaya başlamıştır.

Örümcek ipeğinin protein içerikleri, DAMMIN programı yardımı ile incelenmiş ve en iyi protein içeriğinin araziden alınan örnekte olduğu belirlenmiştir. Şekil 3.12' deki residü topçukları (pembe toplar) bir araya gelerek ne kadar büyük ve tek parça dağınık olmayan oluşum gösterirse yapı o kadar fazla sayıda protein oluşum içerir (Rössle vd., 2004). DAMMIN görüntülerinden *Uroctea durandi* türünden olan bu örümceğin laboratuvar ortamında ürettiği ağın protein içeriğinin de, araziden alınan örneğe göre ilk

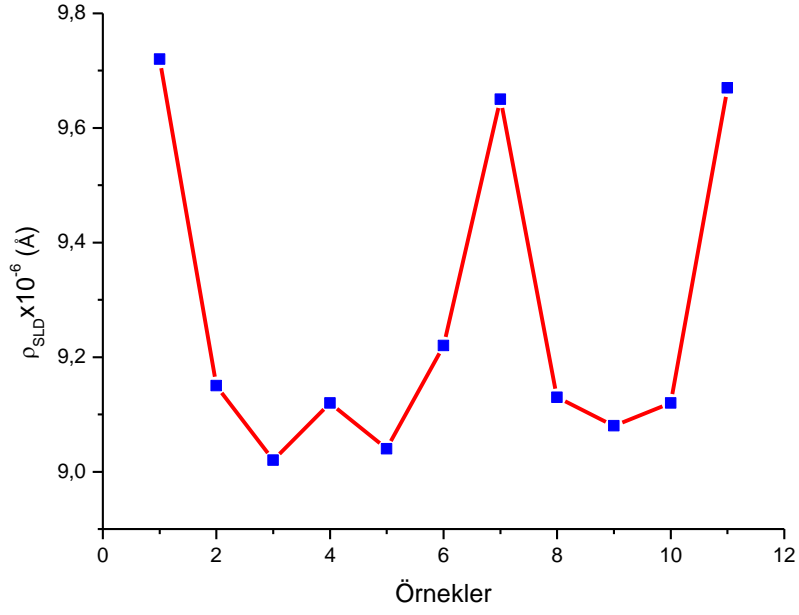
ayda bir düşüş yaşandığı ve ikinci ayda örümceğin hazır yiyeceklere sıcak bakması sonucu protein yapının tekrar arttığı, hatta araziden alınan örneğe benzer bir görüntü elde edildiği saptanmıştır. Böylece, laboratuvar ortamında bu örümceğin beslenebileceği ve ördükleri ağların protein içeriklerinin de kontrol altına alınabileceği gösterilmiştir.

Örümcek ağlarıyla ilgili üçüncü bir çalışma olarak, aynı familya ve cinsten olan üç tür örümcek incelenmiştir. Örümcek ipeklerinin çözelti ortamında da yapısal içeriklerinin incelenebileceği bu tez kapsamında gösterilmiştir. Bu örneklerle baktığımızda en büyük maksimum saçılma şiddetine sahip örnek *Araneus Angulatus* örümceğine ait olduğu için en çok nano oluşum içeriğinin de bu örümceğin ağına ait olduğunu söyleyebiliriz. Ayrıca maksimum saçılma şiddeti büyüdükçe örnek içerisindeki, nano boyutta oluşumların çeşitliliğinin de arttığı gözlenmiştir. En düşük maksimum saçılma şiddetine sahip olan *Araneus quadratus* örneğinde sadece küresel yapılar görülürken, diğer örneklerde küresel yapılar dışında çubuk yapılarla da ilgili bilgilere ulaşılmıştır. Ayrıca bu örnekler dragline örnekler olduğu için ağa esneklik sağlayan plaka şeklindeki glisin yapıları da görmeyi beklemekteyiz. Fakat bu yapılara ait Rg değeri hesaplanamadığından, bu yapıların Şekil 2.22’de belirtilen, örümcekten ağ sağma işlemi sırasında, esneterek sağım yapıldığı için plaka formundaki glisin oluşumların hidrojen bağları koparak plaka formlarının bozulduğu düşünülebilir.

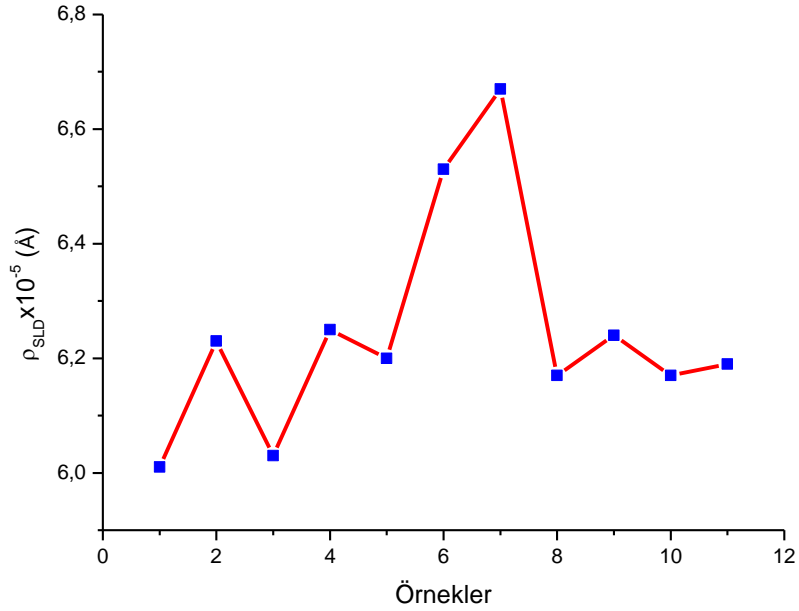
Bu örnekler için denklem (3.1) ile verilen fit fonksiyonu kullanılarak oluşumlar arası mesafe değerleri yani korelasyon uzunluğu l_c elde edilmiştir. Korelasyon uzunluğu, kristalin bölgeler arası mesafesini göstermektedir (İde vd., 2011). Örümcek ağında bu bölgeler Şekil 2.12’de gösterilen alanin ve glisince zengin olan bölgelerdir. İncelediğimiz dragline örnekler çözelti halinde olduğu için korelasyon uzunluğu, örneğin yöneliminden bağımsız olarak hesaplanmıştır. Fiber yapıya sahip olan dragline örnekler ekvatorial ve meridyenel yönelimlerde farklı özelliklere sahiptir. Bu nedenle çözelti ya da jel fazına getirilmeyen dragline örneklerde, ölçüm yapılan yönelim dikkate alınarak, korelasyon mesafeleri belirlenir (Du vd., 2006; Miller vd., 1999). Benzer analizler, yarı kristal fiberler üzerine SAXS çalışmalarında ve bazı jel fazında örneklerle ilgili küçük açıda nötron çalışmalarında da yapılmaktadır (Kanaya vd., 1994). Bu tür çalışmalarda da örneğin yöneliminden bağımsız şekilde korelasyon uzunluğu belirlenmiştir.

Bu tez çalışmasının ikinci kısmında farklı formlarda altın nano parçacıklarla çalışıldı. İlk olarak silindirik formda olduğu düşünülen 11 farklı örnek üzerinde çalışmalar yapıldı. Bu örneklerin verileri, silindir çoklu yarıçap fonksiyonuna fit edilmiştir. Fonksiyonun

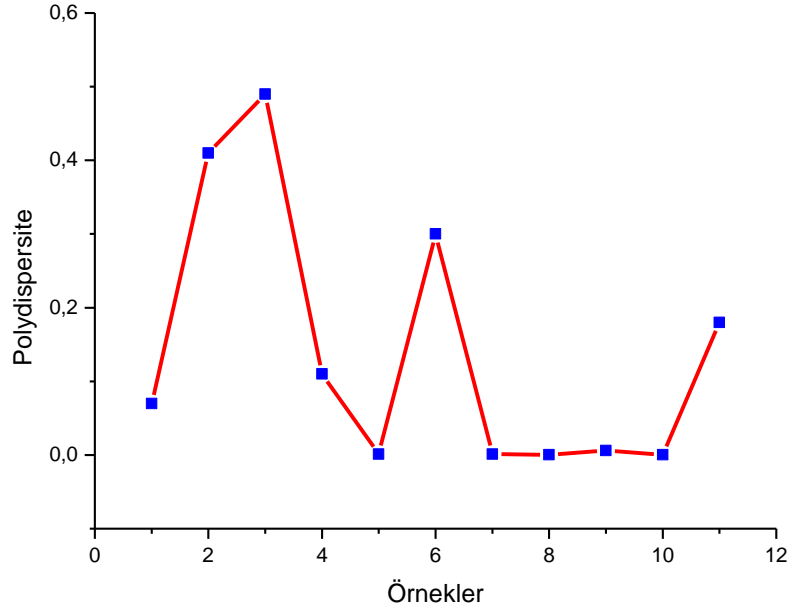
verilerle uyuşum parametresi 1,01- 1,15 aralığında değişmektedir. Uyuşum parametresi (indirgenmiş χ^2 değerleri), saçılma yoğunluğu için çalışılan tüm q aralığıyla, verilen modelin ne kadar iyi uyuştuğunu gösterir (Gawrys ve Kilpatrick, 2005). Uyuşum parametresinin değeri ne kadar küçükse kullanılan model fonksiyonun verilerle uyumu da o kadar iyi demektir (Fedeyko vd., 2005). Uyuşum parametresi için bulunan değerler literatürde karşılaşılan birçok değere göre çok daha düşüktür (Grawrys ve Kilpatrick, 2005). Tüm örnekler de sulu çözeltinin elektron yoğunluğu, yaklaşık olarak aynı değerlerde çıkmıştır. Örneğin örnek 1 için elektron yoğunluğu $9,72 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ olarak bulunmuştur. Sulu çözeltiler için bu değere yaklaşık sonuçlara literatürde de rastlanmıştır (Kuzmanovi vd., 2006). Aynı şekilde tüm örneklerde silindirik altın nano parçacıkların elektron yoğunluğu değerleri yaklaşık olarak $6 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ olarak bulunmuştur. Polidispers olan böyle bir örnek içeriğinde, nano parçacıkların şekilleri aynı olmakla beraber, yarıçapları r ve r+dr arasında değişmektedir (Lau vd., 2006). Polydispersitenin etkisi en çok örnek 3' de en az örnek 10' da görölmektedir. Polidispersite parametresi ne kadar büyük çıkarsa örnek içerişinde o kadar fazla, farklı yarıçaplara sahip silindirik oluşumlar var demektir. Dolayısıyla örnek 3' de silindirlerin yarıçapları diğer örneklere göre birbirinden oldukça farklıdır. Örnek 10' da ise altın nano silindirlerin yarıçapları çok fazla değişkenlik göstermemektedir. Bu sonuçlar, aşağıda Şekil 4.1, 4.2, 4.3, 4.4 ve 4.5 ile de özetlenmiştir.



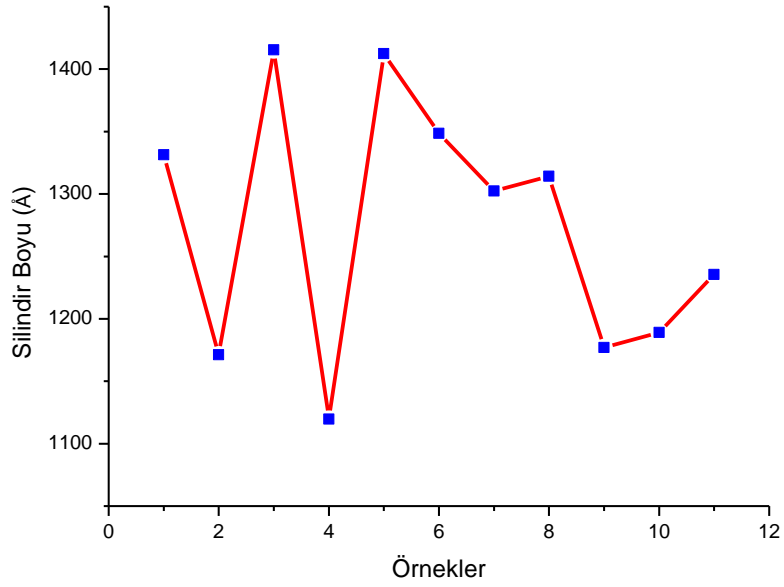
Şekil 4.1. Sulu ortamda silindirik Au nano parçacık içerikli örneklerin IGOR programında fit işlemi sonucu elde edilen çözelti yoğunlukları (ρ_{SLD} değerleri)



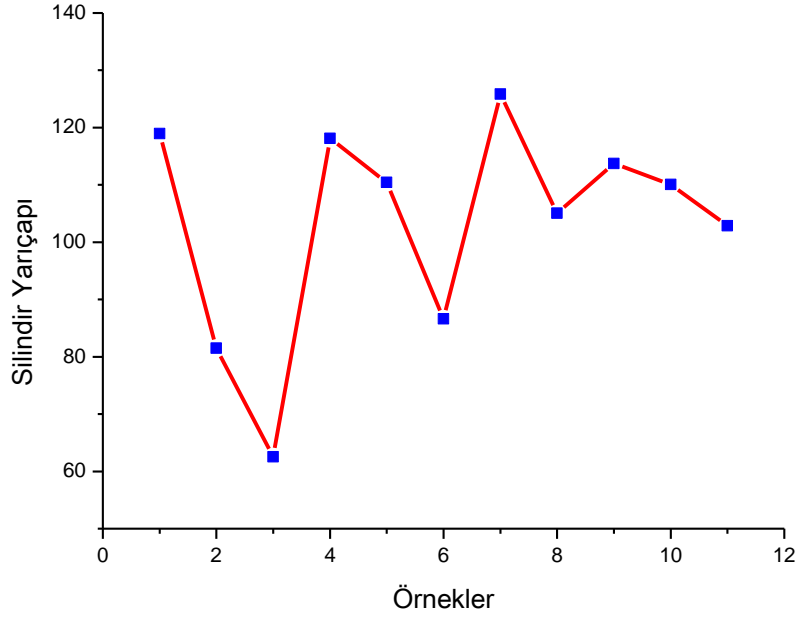
Şekil 4.2. Sulu ortamda silindirik Au nano parçacık içerikli örneklerin IGOR programında fit işlemi sonucu elde edilen silindir oluşumların yoğunlukları (ρ_{SLD} değerleri)



Şekil 4.3 Sulu ortamda silindirik Au nano parçacık içerikli örneklerin IGOR programında fit işlemi sonucu elde edilen polydispersite değerleri



Şekil 4.4. Sulu ortamda silindirik Au nano parçacık içerikli örneklerin IGOR programında fit işlemi sonucu elde edilen silindir oluşumların boyları



Şekil 4.4. Sulu ortamda silindirik Au nano parçacık içerikli örneklerin IGOR programında fit işlemi sonucu elde edilen silindir oluşumların yarıçapları

IGOR programıyla yapılan analiz sonucu elde edilen ortalama R_g değerleri EasySWAXS programıyla elde edilen değerlerle karşılaştırılmıştır ve nano metre boyutunda çok yaklaşık olarak aynı değerler elde edilmiştir. Örneklerin Kratky çizimleri yapılarak (Allegra ve Famulari, 2009), toplam saçıcı sayısının en az 7 ve 9 nolu örneklerde, en çok ise 10 ve 11 nolu örneklerde olduğu görülmüştür. Örnekler için elde edilen ara yüzey kalınlıkları 4,5-4,6 Å değerleri arasında değişmektedir. Ruland çizimine göre (Ruland,1971) elde edilen ara yüzey kalınlıklarına literatürde de rastlanmaktadır (Pikus vd., 1999).

İkinci olarak, sulu ortamda küresel altın nano parçacıklar olarak sentezlendiği düşünülen, bir örnek üzerinde çalışıldı. Örnek için küresel form faktörü denenmiştir. Fakat fit grafiği, verilerle istenildiği kadar iyi bir uyum göstermediği için, küresel yapının elipsoit bir yapıya kaymış olabileceği düşünülerek, elipsoit form faktörüne uyumluluk araştırılmıştır. Bu fonksiyonun verilerle oldukça uyumlu olduğu görülmüştür. Uyum parametresi, 1,14 değerindedir. Bu değer oldukça düşük bir değerdir. Bu değer düşük olması daha önce de bahsedildiği gibi kullanılan fonksiyonun verilerle uyumunun yüksek

olduğu anlamına gelmektedir. Bu örnekte de daha önceki 11 örnekte olduğu gibi sulu çözelti kullanılmıştır. Bu örnek için çözelti yoğunluğu $9,57 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ olarak elde edilmiştir. Bu değer, diğer 11 örnekte elde edilen değerle uyum göstermektedir. Altın nano elipsoitlerin iki yarıçapı birbirine neredeyse eşit (13,2-13,3 nm) ve diğer yarıçaptan (72,8 nm) kısa olarak bulunmuştur. Bu değere göre hesaplanan R_g (33,7 nm) ve EasySWAXS programından elde edilen R_g (33,9 nm) değerleri karşılaştırılmış ve uyum içinde olduğu görülmüştür.

Üçüncü olarak sulu çözelti içinde Fe_3O_4 manyetik nano parçacığı üzerine altın kaplanan küresel çekirdek kabuk modeli şeklinde bir oluşum gösterdiği düşünölen bir örnek üzerinde çalışılmıştır. Bu örnek içinde küresel çekirdek kabuk form faktörü denenmiş fakat istenilen uyuşum görölmediği için yine elipsoit modeller ile çalışılmıştır. Bu modellerden yarıçaplar arasında $a=b<c$ ilişkisinin olduğu prolat elipsoit modeli en uydun model olarak belirlenmiştir (Grand vd., 2006). Elipsoit modellerden prolat elipsoit çekirdek kabuk modeli için elde edilen uyuşum parametresinin değeri (1,2) en düşük olup, Şekil 3.35' de de fit fonksiyonunun verilerle ne kadar uyumlu olduğu görölmektedir. Bu örnek için de yine sulu çözelti kullanıldığı için çözelti elektron yoğunluğunun yaklaşık olarak aynı olması beklenmektedir. Fit sonucu bulunan değer ($9,69 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$) diğer örneklerle uyum içindedir. Çekirdek kısmı oluşturan Fe_3O_4 manyetik nano parçacığının boyutları 5,6-73,4 nm ve kaplama kalınlığı 4,9 -5 nm olarak bulunmuştur.

5. ÖNERİLER

Bu tez kapsamında incelenen örneklerin SAXS analizleri laboratuvar tipi bir cihazla yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda örneklerle ilgili önemli bilgilere ulaşılmıştır. Bu tür analizler, Elettra (İtalya), SESAME (Ürdün), NSRRC (Tayvan) gibi sinkrotron merkezlerinde laboratuvar tipi cihazlarda elde edilen X-ışını şiddetinden daha yüksek şiddetli sinkrotron ışını kullanılarak da yapılabilir. Yalnızca SAXS çalışmaları değil diğer yöntemlerin kullanımında da ölçüm süresinin kısalığı ve örnekler hakkında önemli bilgilerin elde edilmesi açısından sinkrotron ışını önem arz etmektedir.

Bu tez kapsamında bulunan bilgiler ışığında Türkiye örümcek faunası üzerinde yeni çalışmalar yapılarak, bir sonraki aşamada, teknolojik bir kazanım elde edilmesi yönünde çalışmalar yapılabilir.

SAXS analizleri yanında, oldukça yeni olan kristalite boyut dağılımlarını belirleme de kullanılan LVTEM(Low Voltage Transmission Electron Microscopy) tekniğinde örneklerin analizinde kullanılabilir.

6. KAYNAKLAR

- Agarwal, B., K., 1991. X-Ray Spectroscopy, Springer, Verlag, Second Edition.
- Allegra G. ve Famulari A., 2009, Chain Statistics in Polyethylene Crystallization, Polymer, 50, 1819-1829.
- Als-Nielsen, J. ve Mcmorrow, D., 2011. Elements of Modern X-Ray Physics, Second Edition, Wiley, United Kingdom, 363 s.
- Bram, A., Branden, C., I., Craig, C., Snigireva, I., ve Riekkel, C., 1997. X-Ray Diffraction from Single Fibres of Spider Silk, J. Appl. Cryst., 390-392.
- Cho, E., K., Kwon, H., T., Cho, E., M., Song, Y., S., Sohn, K.Y. ve Park, W., W., 2007. Materials Science and Engineering: A, 449-451, 368-370.
- Chu, B. ve Liu T., 2000. Characterization of Nanoparticles by Scattering Techniques, Journal of Nanoparticle Research, 2, 29-41.
- Craig C. L., 1997. Evolution of Arthropod Silks, Annu. Rev. Entomol, 42, 231-67.
- Dam D., H., M., Lee J., H., Sisco P., N., Co D., T., Zhang M., Wasielewski M., R. ve Odom T., W., 2012. Direct Observation of Nanoparticle-Cancer Cell Nucleus Interactions, Acsnano, 6, 4, 3318-3326.
- Debye, P., 1915. Zerstreuung von Röntgenstrahlen, Ann. Phys., 46, 809.
- Du, N., Liu, X., Y., Narayanan, J., Li, L., Lim, M., L., M. ve Li, D., 2006. Design of Superior Spider Silk: From Nanostructure to Mechanical Properties, Biophysical Journal, 91, 4528-4535.
- Eisoldt L., Smith A. ve Scheibel T., 2011. Decoding The Secrets of Spider Silk, Materialstoday, 14, 3.
- Emile, O., Le Floch, A.ve Vollrath, F., 2006. Biopolymers: Shape Memory in Spider Draglines, Nature, 440, 621
- Ene R., Papadopoulos P. ve Kremer F., 2009. Combined Structural Model of Spider Dragline Silk, Soft Matter, 5, 4568-4574.
- Fedeyko J., M., Vlachos D., G. ve Lobo R., F., 2005. Formation and Structure of Self-Assembled Silica Nanoparticles in Basic Solution of Organic and Inorganic Cations, Langmuir, 21, 5197-5206.
- Feigin, L.A. ve Svergun, D.I., 1987. Structure Analysis by Small Angle X-Ray and Neutron Scattering, George W. Taylor, Plenum Press, New York and London, 40-41.

- Fiori, F. ve Spinozzi, F., 2010. Innovative Technological Materials, Chapter 3: Mikrostructural Investigations by Small Angle Scattering of Neutrons and X-Rays, F. Rustichelli ve J.J. Skrzypek, Springer, Berlin.
- Fukushima, Y., 2000. Secondary Structural Analysis in the Solid State for Analogous Sequential Polypeptides of Glycine-Rich Sequence of Spider Dragline Silk, Polymer Bulletin, 45, 237-244.
- Gawrys K., L. ve Kilpatrick P., K., 2005. Asphaltenic Aggregates are Polydisperse Oblate Cylinders, Journal of Colloid and Interface Science, 288, 325-334.
- Georgia, G.C. ve Papaefthymiou, C., 2004. Nanometer Size Clusters and Particles: a Comparative Study of magnetic Behavior, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 272-276, e1227-e1229.
- Glatter, O., 2003. SAS an komplexen Flüssigkeiten und weich kondensierter Materie, Graz, 6.
- Glatter, O. ve Kratky, O., 1982. Small Angle X-Ray Scattering, Academic Press, London.
- Grand J., Adam P., M., Grimault A., S., Vial A., Chapelle M., L., Bijeon J., L., Kostcheev S. ve Royer P., 2006. Optical Extinction Spectroscopy of Oblate, Prolate and Ellipsoid Shaped Gold Nanoparticles: Experiments and Theory, Plasmonics, 1, 135-140.
- Guinier, A. ve Fournet, G., 1955. Small Angle Scattering of X-Rays, Wiley, New York.
- Hammouda, B., 2010. Probing Nannoscale Structures-The SANS TOOLBOX.
- Hardy J., G., Römer L., M. ve Scheibel T., R., 2008. Polymeric Materials Based on Silk Proteins, Polymer, 49, 4309-4327.
- Hathaway H. J., Butler K. S., Adolphi N. L., Lovato D. M., Belfon R., Fegan D., Monson T. C., Trujillo J. E., Tessier T. E., Bryant H. C., Huber D. L., Larson R. S. ve Flynn E. R., 2011. Detection of Breast Cancer Cells Using Targeted Magnetic Nanoparticles and Ultra-Sensitive Magnetic Field Sensors, Breast Cancer Research, 13, 108.
- He, B., B., 2009. Two Dimensional X-Ray Diffraction, Wiley, 330 s.
- Heim, M., Keerl, D. ve Scheibel, T., 2009. Spider Silk: From Soluble Protein to Extraordinary Fiber, Angew. Chem. Int. Ed., 48, 3584-3596.
- Hsia, Y., Gnesa, E., Jeffery, F., Tang, S. ve Vierra, C., 2011. Metal, Ceramic and Polymeric Composites for Various Uses; Chapter 15, John Cuppoletti, InTech, Croatia, 303-319.
- Imai M., Suganuma Y., Nakaya K. ve Komura S., 2005. Surfactant Mesophases Mediated by colloidal Particles, Journal of Physics: Condensed Matter, 17, 2929-2935.

- İde, S., Bayarı, S.H., Türkeş, T., Mergen, Y.O., Çelik, Ö., Bütün, V., Sargon, M.F., Kocatepe, N. ve Kriechbaum, M., 2011. Structural Characterization of A Variety of Spider Silks from Turkey using Different Biophysical Techniques, Spectroscopy, 25, 3-4, 155-167.
- Ilavsky, J. ve Jemian, P. R., 2009. Irena: Tool Suite for Modeling and Analysis of Small-Angle Scattering, Journal of Applied Crystallography, 42, 347-353.
- Jiang, P., Guo, C., Lv, T., Xiao, Y., Liao X. ve Zhou, B., 2011. Structure, composition and mechanical Properties of the Silk Fibers of The Egg Case of The Joro Spider, *Nephila clavata* (Araneae, Nephilidae), J. Biosci., 35, 5, 897-910.
- Kanaya, T., Ohkura, M., Kaji, K., Furusaka, M. ve Misawa, M., 1994. Structure of Poly(vinyl alcohol) Gels Studied by Wide And Small Angle Neutron Scattering, Macromolecules, 27, 5609-5615.
- Karol, S., 1964. Sur une nouvelle espèce du genre *Araneus* (Araneae Argiopidae) originaire d'Asie Mineure, Bull. Mus. Hist. nat. Paris, 36, 188-190.
- Karol, S., 1967. Türkiye Örümcekleri, I. Ön Liste, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, Ankara, 1-37.
- Kellermann, G. ve Craievich, A., F., 2003. Isothermal Aggregation of Bi Atoms Embedded in A Soda Borate Glass: Coarsening of Liquid Nanodroplets and Atomic diffusion, Physical Review B, 67, 085405.
- Kuzmanovic D., A., Elashvili I., Wick C., O'Connell C. ve Krueger S., 2006. Quantification of RNA in Bacteriophage MS2-like Viruses in Solution by Small-Angle X-Ray Scattering, Radiation Physics and Chemistry, 75, 359-368.
- Lau C., Bitton R., Peled H., B., Schutz D., G., Cookson D., J., Grosser S., T. ve Schneider J., W., 2006. Morphological Characterization of Self-Assembled Peptide Nucleic Acid Amphiphiles, J. Phys. Chem. B, 110,9027-9033.
- Lin, C.-R., Wang, C.-C. ve Chen, I.-H., 2006. Magnetic Behavior of Core-Shell Particles, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 304, 1, e34-e36.
- Lombardi, S., J. ve Kaplan, D., L., 1990. The Amino Acid Composition of Major Ampullate Gland Silk (Dragline) of *Nephila Clavipes* (Araneae, Tetragnathidae), J. Arachnol, 18, 297-306.
- Martel, A., Burghammer, M., Davies, R., DiCola, E., Panine, P., Salmon, J., B. ve Riekel, C., 2008. A Microfluidic Cell for Studying The Formation of Regenerated Silk by Synchrotron Radiation Small- and Wide-Angle X-Ray Scattering, Biomicrofluidics, 2, 2, 024104, 1-7.
- Mazur, J. ve Wims, A., M., 1966. A Formal Solution for Slit Corrections in Small Angle X-Ray Scattering, Journal of Research of The National Bureau of Standards-A Physics and Chemistry, 70A, 6, 467-471.

- Miller L. D., Putthanarat S., Eby R. K. ve Adams W. W., 1999. Investigation of The Nanofibrillar Morphology in Silk Fibers by Small Angle X-Ray Scattering and Atomic Force Microscopy, International Journal of Biological Macromolecules, 24, 159-165.
- Mukhopadhyay S. ve Sakhivel J., C., 2005. Spider Silk- Providing New Insights in The Field of High Performance Materials, *Journal of Industrial Textiles*, 35, 2.
- Oliveria, C., L., P., 2011. Current Trends in X-Ray Crystallography, Chapter 16: Investigating Macromolacular Complexes in Solution by Small Angle X-Ray Scattering, A. Chandrasekaran, In Tech, Croatia.
- Öztürk, R., S., Marusik, Y.M., Kunt, K., B. ve Danışman, T., 2011. New Records for Spider (Araneae) Fauna of Turkey, Biological Diversity and Conservation, 4, 2, 224-232.
- Park J., H., Maltzahn G., Zhang L., Schwartz M., P., Ruoslahti E., Bhatia S., N. ve Sailor M. J., 2008. Advanced Materials, 20, 1630-1635.
- Pathmamanoharan, C. ve Philipse, A.P., 1998. Journal of Colloid and Interface Science, 205, 2, 340-353.
- Pikus S. ve Kobylas E., 2002. Small Angle X-Ray Scattering Study of Coated Porous Materials, Colloids and Surfaces A: Phphysicochemical and Engineering Aspects, 208, 219-229.
- Pikus S., Dawidowicz A., L., Kobylas E. ve Wianowska D., 2000. SAXS Examination of The Water Evaporation process from Silica Materials Coated with A Polysaccharide-Polyimine Copolymer Layer, Applied Surface Science, 156, 189-199.
- Porod, G., 1951. Die Röntgenkleinwinkelstreuung von dichtgepackten Kolloiden Systemen, Kolloid Z, 124, 83-114.
- Riekell, C. ve Vollrath, F., 2001. Spider Silk Fibre Extrusion: Combined Wide and Small Angle X-Ray Microdiffraction Experiments, International Journal of Biological Macromolecules, 29, 203-210.
- Rising A., 2007. Spider Drigline Silk, Doctoral Thesis, Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala.
- Roe, R.J., 2000. Methods of X-Ray and Neutron Scattering in Polymer Science, Oxford University Press, New York.
- Römer, L. ve Scheibel T., 2008. The Elaborate Structure of Spider Silk, Prion, 2, 4, 154-161.
- Rössle, M., Panine, P., Urban, V., S. ve Riekell, C., 2004. Structural Evolution of Regenerated Silk Fibroin Under Shear: Combined Wide and Small Angle X-Ray Scattering Experiments Using Synchrotron Radiation, Biopolymers, 74, 316-327.

- Sancak, Z., 2007. Doğu Karadeniz Bölgesi Örümceklerinin (Areneae) Sistematik ve Faunistik Açidan İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale.
- Sapede D., Seydel T., Forsyth V., T., Koza M., M., Schweins R., Vollrath F. ve Riekkel C., 2005. Nanofibrillar Structure and Molecular Mobility in Spider Dragline Silk, Macromolecules, 38, 8447-8453.
- Saravanan, D., 2006. Spider Silk- Structure, Properties and Spinning, Journal of Textile and Apparel, Technology and Management, 5, 1, 1-20.
- Sayar, F., Güven, G. ve Pişkin, E., 2006. Magnetically loaded poly(methyl methacrylate – co-acrylic acid) nanoparticles, Colloid Polym. Science, 284-9, 965-978.
- Sayar, F., 2011. Nanopartikül Üretimi ve Nanotıp Uygulamaları, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Semenyuk, A.V. ve Svergun, D.I., 1991. GNOM – A Program Package for Small Angle Scattering Data Processing, J. Appl. Cryst., 24, 537-540.
- Shamim, N., Hong, L., Hidajat, K. ve Uddin, M., S., 2007. Thermosensitive Polymer coated Nanomagnetic Particles for Separation of Bio-Molecules, Separation and Purification Technology, 53, 2, 164-70.
- Sheu, H., S., Phyu, K., W., Jean, Y., C., Chiang, Y., P., Tso, I-M., Wu, H., C., Yang, J., C. ve Ferng, S.L., 2004. Lattice Deformation and Thermal Stability of Crystals in Spider Silk, International Journal of Biological Macromolecules, 34, 267-273.
- Soylu E. H., İde S., Türkeş T., Kocatepe N., Mergen O. ve Celik Ö., 2009. X-ray Scattering and Diffraction Studies on Spider Silk Cocoons, 25. Avrupa Kristalografi Toplantısı, Ağustos, İstanbul, Bildiriler Kitabı, FA5-MS06-P01.
- Stribeck, N., 2007. X-Ray Scattering of Soft Matter, Springer, Berlin.
- Svergun, D., I., Petoukhov, M., V., ve Koch, M., H., 2001. Determination of Domain Structure of Proteins from X-Ray Solution Scattering, Biophys. J., 80, 2946-2953.
- Svergun, D.I., 1999. Restoring Low Resolution Structure of Biological Macromolecules from Solution Scattering, Biophys. J., 76, 2879-2886.
- Svergun, D., I., 1992. Determination of the Regularization Parameter in Indirect-Transform Methods Using Perceptual Criteria, J. Appl. Cryst., 25, 495-503.
- Trancik, J., E., Czernuszka, J., T., Bell, F., I. ve Viney, C., 2006. Nanostructural features of a Spider Dragline Silk as revealed by Elektron and X-ray Diffraction Studies, Polymer, 47,5633-5642.
- Ulrich, S., Glisovic, A., Salditt, T. ve Zippelius, A., 2008. Diffraction from the β -Sheet Crystallites in Spider silk, Eur. Phys. J. E, 27,229-242.
- URL-1, xray.tamu.edu/pdf/notes/saxscourse2003.pdf, 21 Şubat 2009

URL-2, research.amnh.org/iz/spiders/catalog/GENERIC.IND.html, 1 Kasım 2012

URL-3, arachno.piwigo.com/index?/category/523-argiope_lobata, 1 Kasım 2012

URL-4, www.wavemetrics.com, 30 Ocak 2009.

Vehoff, T., Glišović, A., Schollmeyer, H., Zippelius, A. ve Salditt, T., 2007. Mechanical Properties of Spider Dragline Silk: Humidity, Hysteresis and Relaxation, Biophysical Journal, 93, 4425–4432.

Voliani V., Signore G., Nifosi R., Ricci F., Luin S. ve Beltram F., 2012. Smart Delivery and Controlled Drug Release with Gold Nanoparticles: New Frontiers in Nanomedicine, Recent Patents on Medicine, 2, No 1.

Volkov V., V. ve Svergun D., I., 2003. Uniqueness of Ab Initio Shape Determination in small Angle Scattering, J. Appl. Cryst., 36, 860-864.

Willmott, P., 2011. An Introduction to Synchrotron Radiation (Techniques and Application), Wiley, United Kingdom.

Yang, Z., Grubb, D.T. ve Jelinski, L.W., 1997. Small Angle X-Ray Scattering of Spider Dragline Silk, Macromolecules, 30, 8254-8261.

ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında Ankara'da doğdu. İlk öğrenimini ve orta öğreniminin bir kısmını Ankara'da, orta öğrenimini ve lise öğrenimini Sivas'ta tamamladı. 2000-2006 yılları arasında, Hacettepe Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Fizik Öğretmenliği Bölümünde öğrenim görerek, 2006 yılında bu bölümden tezsiz yüksek lisans derecesi ile mezun oldu.

2006 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Doktora programına başladı. Doktora programının tez aşamasında, Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği'nde, ikinci danışmanı olarak atanan Prof. Dr. Semra İde ile çalıştı. SCI kapsamında yer alan uluslararası dergilerde 2 makalesi, uluslararası kongrelerde 12 poster, 3 sözlü bildirisi ve ulusal kongrelerde 3 poster bildirisi mevcuttur. Doktora dönemi boyunca 3 Tübitak projesinde çalışmış ve bu projelerden ikisinden burs almıştır.

2011 yılında evlenmiş olan Elif Hilal ŞEN, İngilizce ve Almanca bilmektedir.