ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

PLAZMONİK METALLERLE GÜÇLENDİRİLMİŞ GRAFEN KUANTUM NOKTA NANOYAPILARININ DOĞRUSAL OLMAYAN OPTİK ÖZELLİKLERİ

Saadet HANÇE

FİZİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ANKARA
2024

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Doktora Tezi

PLAZMONİK METALLERLE GÜÇLENDİRİLMİŞ GRAFEN KUANTUM NOKTA NANOYAPILARININ DOĞRUSAL OLMAYAN OPTİK ÖZELLİKLERİ

Saadet HANÇE

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ahmet KARATAY

Bu tez çalışmasında, biyoteknolojik uygulamalarda kullanımı hedeflenen grafen kuantum nokta (GQD) temelli yenilikçi nanokompozitler geliştirilmiştir. Polietilenimin ile işlevselleştirilmiş azot katkılı grafen kuantum noktaları (PEI N katkılı GQD'ler), salisilaldehit (SAL) ile reaksiyonundan Schiff bazlı azot katkılı GQD'ler (PEI-SAL N katkılı GQD'ler) ve bu GQD'lerin gümüş nanokompozitleri (AgNPs/PEI-SAL N katkılı GQD'ler) sentezlenmiştir. Bu malzemelerin yapısal karakterizasyonu FT-IR, TEM ve EDX yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. Nanomalzemelerin doğrusal ve doğrusal olmayan optiksel özellikleri soğurma, floresans ve ultrahızlı spektroskopi teknikleri ile detaylı olarak incelenmiştir. Kararlı durum spektrumları, AgNPs/PEI-SAL N katkılı GQD'lerin, PEI-SAL N katkılı GQD'lerin (~376 nm) ve AgNP'lerin plazmonik bandının (~455 nm) birleşimine dayanan geniş bir absorpsiyon bandına sahip olduğunu göstermiştir. AgNPs ile işlevselleştirme, PEI N katkılı GQD'lere kıyasla düşük floresans yoğunluğu sergilemiş, ancak daha karmaşık yük aktarım dinamikleri ortaya koymuştur. Spektroskopik analizler, PEI N katkılı GQD'lerden PEI-SAL N katkılı GQD'lere ve AgNPs/PEI-SAL N katkılı GQD'lere doğru bir elektron transferi olduğunu göstermiştir. Ayrıca, DFT analizleri UV-Vis sonuçlarıyla uyumlu olarak, AgNPs/PEI-SAL N katkılı GQD'lerin daha küçük HOMO-LUMO enerji boşluğuna sahip olduğunu ve bu yapının daha yüksek kimyasal reaktivite ve enerji kazanımı ortaya koymuştur. Biyo-görüntüleme uygulamaları için yapılan in vitro testlerde, AgNPs/PEI-SAL N katkılı GQD'ler A549 kanser hücrelerinde en yüksek floresans etkinliğini göstermiştir. Ayrıca, AgNP'lerin optik özellikleri sayesinde, kanser hücrelerinin canlılığında önemli bir azalma gözlemlenmiştir. Tüm deneysel ve teorik sonuçlar, sentezlenen AgNPs/PEI-SAL N katkılı GQD nanokompozitinin hem teşhis hem de tedavi için kullanılabilir, teranostik uygulamalar açısından umut verici bir aday olduğunu göstermektedir.

Aralık 2024, 80 sayfa

Anahtar Kelimeler: N-katkılı grafen kuantum nokta, floresans, ultrahızlı spektroskopi, biyogörüntüleme, DFT

ABSTRACT

PhD Thesis

NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES OF GRAPHENE QUANTUM DOT NANOSTRUCTURES WİTH ENHANCED BY PLASMONİC METALS

Saadet HANÇE

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Ahmet KARATAY

In this thesis, innovative nanocomposites based on graphene quantum dots (GQDs) aimed to be used in biotechnological applications have been developed. Polyethyleneimine functionalized nitrogen-doped graphene quantum dots (PEI-N-doped GQDs), Schiff-based nitrogen-doped GQDs (PEI-SAL-N-doped GQDs) and silver nanocomposites of these GQDs (AgNPs/PEI-SAL-N-doped GQDs) were synthesized by their reaction with salicylaldehyde (SAL). The structural characterization of these materials was carried out by FT-IR, TEM and EDX methods. The linear and nonlinear optical properties of the nanomaterials were investigated in detail by absorption, fluorescence and ultrafast spectroscopy techniques. Steady-state spectra showed that AgNPs/PEI-SAL N-doped GQDs had a broad absorption band based on the combination of PEI-SAL N-doped GQDs (~376 nm) and the plasmonic band of AgNPs (~455 nm). Functionalization with AgNPs exhibited lower fluorescence intensity compared to PEI-SAL N-doped GQDs but revealed more complex charge transfer dynamics. Spectroscopic analysis showed that there was an electron transfer from PEI-N-doped GQDs to PEI-SAL N-doped GQDs and AgNPs/PEI-SAL N-doped GQDs. Furthermore, DFT analysis showed that AgNPs/PEI-SAL N-doped GQDs had smaller HOMO-LUMO energy gap, which was consistent with the UV-Vis results, and this structure exhibited higher chemical reactivity and energy gain. In in vitro tests for bioimaging applications, AgNPs/PEI-SAL N doped GQDs showed the highest fluorescence efficiency in A549 cancer cells. Furthermore, due to the optical properties of AgNPs, a significant decrease in the viability of cancer cells was observed. All experimental and theoretical results indicate that the synthesized AgNPs/PEI-SAL N doped GQD nanocomposite can be used for both diagnosis and treatment and is a promising candidate for theranostic applications.

December 2024, 80 pages

Key Words: N-doped graphene quantum dot, fluorescence, ultrafast spectroscopy, bioimaging, DFT

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamda yardımlarını hiç esirgemeyen danışman hocam Doç. Dr. Ahmet KARATAY başta olmak üzere, deneysel çalışmalarım boyunca göstermiş olduğu yardım ve yönlendirme için Optik Malzemeler Araştırma Grubu'ndaki tüm arkadaşlarıma ve hocalarıma, Optik Malzemeler Araştırma Grubu'muzun öncülüğünü üstlenmiş Prof. Dr. Ayhan ELMALI'ya, malzemelerin üretimini sağlayan Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Mustafa YILDIZ'a, malzemelerin teorik hesaplamaları için Ankara Üniversitesi Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu Öğretim Üyesi Prof. Dr. Bahadır BOYACIOĞLU'na ve örneklerin biyolojik çalışmaları için Ankara Üniversitesi Biyomedikal Mühendisliği Öğretim Üyesi Doç. Dr. Açelya YILMAZER AKTUNA'ya ve tüm öğrencilik hayatım boyunca olduğu gibi tez süreci içerisinde de benden desteğini esirgemeyen aileme teşekkürlerimi sunarım .

Son olarak "Akıllı ve Yenilikçi Malzemeler" ana başlığı altında yürütülen bu tez çalışmasına sağlanan finansal destek için Yükseköğretim Kurulu Başkanlığı'nın 100/2000 Doktora Burs Programı'na ve TÜBİTAK 1001 Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projeleri Destekleme Programı kapsamında 122F211 numaralı projeye teşekkür ederim.

Saadet HANÇE
Ankara, Aralık 2024

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI
ETİK ..... **i**
ÖZET ..... **ii**
ABSTRACT ..... **iii**
TEŞEKKÜR ..... **iv**
SİMGELER DİZİNİ ..... **vii**
ŞEKİLLLER DİZİNİ ..... **viii**
ÇİZELGELER DİZİNİ ..... **x**
1. GİRİŞ **1**
2. KURAMSAL TEMELLER **6**
2.1 Azot Katkılı Grafen Kuantum Nokta Temelli Nanokompozit Yapısı **6**
2.2 Nanokompozit Yapının Bileşenleri **7**
2.2.1 Grafen ve yapısal özellikleri **7**
2.2.2 Grafen kuantum nokta nanoyapısı (GQD) **9**
2.2.3 Polimer yapı **12**
2.2.4 Koordinasyon bileşiği (Schiff baz yapısı) **14**
2.2.5 Metal nanoparçacıklar **16**
2.3 Nanokompozit Yapıda Gerçekleşen Fiziksel Fenomenler **19**
2.3.1 Kuantum sınırlama **21**
2.3.2 Doğrusal ve doğrusal olmayan soğurma **22**
2.3.3 Uyarılmış durum sonlanması **24**
2.3.4 Elektron transfer süreçleri **28**
2.3.5 Plazmonik rezonans etkisi **30**
2.3.6 Kuantum verimi **33**
3. MATERYAL VE YÖNTEM **35**
3.1 Nanokompozit Yapıların Sentezi ve Hazırlanması **35**
3.2 Nanokompozit Yapıların Karakterizasyonu **38**
3.2.1 Nanokompozitlerin yapısal karakterizasyonu (FT-IR, TEM, EDX) **38**
3.2.2 Nanokompozitlerin fotofiziksel karakterizasyonu **40**
3.2.2.1 Nanokompozitlerin doğrusal soğurma spektrumlarının ölçülmesi **41**
3.2.2.2 Nanokompozitlerin floresans spektrumlarının ölçülmesi **42**
3.2.2.3 Nanokompozitlerin pompa-gözlem spektroskopisi **44**
3.3 Nanokompozit Yapıların Teorik İncelenmesi **47**

3.4 Nanokompozit Yapıların Biyoteknolojik Uygulama Örneği 49
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 51
4.1 Nanokompozitlerin Yapısal Karakterizasyon Sonuçları 51
4.2 Nanokompozitlerin Soğurma ve Emisyon Spektrumlarının Sonuçları 53
4.3 Nanokompozit Yapılardaki Elektron Aktarım Dinamikleri 55
4.4 Nanokompozit Yapıların Teorik Analiz Sonuçları 56
4.5 Nanokompozitlerin Biyoteknolojik Uygulama Sonuçları 63
5. SONUÇLAR 66
KAYNAKLAR 69
ÖZGEÇMİŞ 80

SİMGELER DİZİNİ

cm^2	Santimetrekare
fs	Femtosaniye
kHz	KiloHertz
M	Molarite
µm	Mikrometre
nm	Nanometre
ps	Pikosaniye
ms	Milisaniye
eV	Elektron volt
a.u.	Atomic unit- atomik birim
µg	Mikrogram
mL	Mililitre
mmol	Milimol
rpm	Revolution per unite – dakika başına devir
MW	Megawatt
cm	Santimetre

Kısaltmalar

GQD	Grafen Kuantum nokta
MNP	Metal Nanoparçacık
HOMO	En Yüksek Dolu Moleküler Orbital
LUMO	En Düşük Dolu Olmayan Moleküler Orbital
QD	Kuantum nokta
QY	Kuantum verimi
PTD	Fotodinamik terapi
PEI	Polietilenimin
CVD	Kimyasal buhar biriktirme
FMO	Sınır molekül orbitalleri
TEM	Geçirmeli elektron mikroskobu
EDX	Enerji dağılım spektroskopisi
FTIR	Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi
DOS	Durum yoğunluğu
MEP	Moleküler elektrostatik potansiyeli
LDH	Laktat Dehidrojenaz

ŞEKİLLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Fonksiyonelleştirilmiş grafen kuantum nokta 7
Şekil 2.2 Karbon atomunun yapısı, Karbon atomundaki dış elektron seviyeleri, $sp2$ hibritleşmesi, Grafenin Kristal Kafesi, Sigma ve π Bağları 8
Şekil 2.3 Grafen, Grafen Oksit (GO), İndirgenmiş Grafen Oksit (rGO) yapısı 9
Şekil 2.4 Kuantum nokta yapısı 10
Şekil 2.5 Grafen kuantum nokta üretim yöntemleri 11
Şekil 2.6 N-Katkılı grafen kuantum nokta 12
Şekil 2.7 PEI Polyethylenimine yapısı 13
Şekil 2.8 PEI N-Katkılı Grafen kuantum nokta 14
Şekil 2.9 Schiff Baz kimyasal bağ yapısı 15
Şekil 2.10 Schiff Bazlı N-Katkılı grafen kauntum nokta 16
Şekil 2.11 Nanokompozitlerde kullanılan nanoparçacıklar 17
Şekil 2.12 Metal Nanoparçacık ile grafen kuantum nokta hibridizasyonu 17
Şekil 2.13 Yüzey plazmon rezonans 18
Şekil 2.14 Plazmonik metal seçim kriterleri 19
Şekil 2.15 Plazmon rezonans dalgaboyu karşılaştırılması 19
Şekil 2.16 Moleküler etkileşim türleri ve bağ kuvvetleri 20
Şekil 2.17 Kuantum sınırlama etkisi 21
Şekil 2.18 Kuantum tünelleme 22
Şekil 2.19 Işığın ortamdan geçerken doğrusal soğurması 23
Şekil 2.20 Beer – Lambert yasası 23
Şekil 2.21 Doğrusal olmayan soğurma 24
Şekil 2.22 Jablonski diyagramı 25
Şekil 2.23 HOMO – LUMO seviyeleri 28
Şekil 2.24 Malzeme içindeki plazmonik etki 30
Şekil 2.25 Plazmonik rezonans 31
Şekil 2.26 Plazmonik metal çalışma yöntemi 32
Şekil 2.27 Floresans ve fosfesans geçişleri 33
Şekil 3.1 PEI N Katkılı grafen kuantum noktaların sentezi 35
Şekil 3.2 PEI-SAL N Katkılı GQD'lar (schiff bazlı) ve AgNPs/PEI-SAL N Katkılı GQD'ların sentezi 36
Şekil 3.3 Perkin elmer BX II spektrometresi 38

Şekil 3.4 Jeol 2100F HRTEM cihazı 39
Şekil 3.5 Bruker AXS XFlash Detector 4010 40
Şekil 3.6 Shimadzu UV-1800 spektrofotometre cihazı 41
Şekil 3.7 Perkin elmer LS55 floresans spektrometresi 43
Şekil 3.8 Floresans spektrometresinin iç dizaynı 43
Şekil 3.9 Pompa-Gözlem spektroskopisi deney düzeneğinin şematik temsili 45
Şekil 3.10 Ultrahızlı Pompa-Gözlem spektroskopi deney düzeneği 46
Şekil 3.11 Surface Xplorer programının ekran görüntüsü 46
Şekil 4.1 Malzemelerin FT-IR analiz grafiği 51
Şekil 4.2 Malzemelerin TEM analiz sonuçları 52
Şekil 4.3 Malzemelerin EDX Analiz Sonuçları 53
Şekil 4.4 a) Absorpsiyon ve b) Emisyon spektrumu (suda çözdürülen PEI N-katkılı GQD'lar, PEI-SAL N - katkılı GQD'lar ve AgNP/PEI-SAL N katkılı GQD'lar) 54
Şekil 4.5 Saf suda çözdürülmüş PEI N katkılı GQD'lar, PEI-SAL N katkılı GQD'lar ve AgNP/PEI-SAL N katkılı GQD'ların zamana bağlı doğrusal olmayan soğurma grafikleri 55
Şekil 4.6 Yapıların optimize edilmiş hali (a) PEI N katkılı GQD b) PEI SAL N-katkılı GQD ve c) Ag/ PEI SAL N katkılı GQD'lar 58
Şekil 4.7 PEI N katkılı GQD, PEI SAL N katkılı GQD ve Ag/ PEI SAL N katkılı GQD nanokompozitlerinin DOS diyagramları ve FMO enerjileri 60
Şekil 4.8 PEI N katkılı GQD, PEI SAL N Katkılı GQD ve Ag/ PEI SAL N katkılı GQD nanokompozitlerinin mep analizi 62
Şekil 4.9 PEI N katkılı GQD'lerin, PEI-SAL N katkılı GQD'lerin ve AgNPs/PEI-SAL N katkılı GQDs nanokompozitlerinin in vitro görüntülemesi 64
Şekil 4.10 PEI N katkılı GQD, PEI SAL N katkılı GQD ve Ag/ PEI SAL N katkılı GQD nanokompozitlerinin konsanstrasyona bağlı hücre canlılığının in vitro gözlenmesi 65

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1 PEI N katkılı GQD, PEI SAL N Katkılı GQD ve AgNP / PEI SAL N katkılı GQD nanokompozitlerinin Teorik UV-Görünür bölge analizi 59

1. GİRİŞ

İnsanlık tarihi boyunca çeşitli zorluklarla karşılaşan ve bunlara çözüm üretmek için yenilikçi yöntemler ve teknolojiler geliştiren bilim insanlarının, günümüzün en önemli sorunlarını çözmek için geliştirdiği stratejiler arasında olan nanoteknoloji, karşılaşılan sorunların çözümü açısından büyük bir potansiyel taşımaktadır. Bilim ve mühendislikte, 100 nanometreden (nm) küçük yapıların geliştirilmesi ve incelenmesi üzerine yoğunlaşan çalışmaların, elektronik, biyomedikal, savunma, gıda teknolojileri gibi pek çok alanda etkili kullanımı sayesinde üzerine detaylı çalışılmasını hak eden ve bu alandaki bilimsel gelişmelerin son derece hızlı ilerlediği bir alan olmuştur (Kumar 2024, Saraswat 2024). Nanoteknoloji başlığı içerisinde çalışılan en ilginç konulardan biri olan kuantum nokta (QD) yapılar, oldukça etkileyici ve kullanışlı fiziksel fenomenlere sahip 2-10 nm boyutlu nanoyapılardır. Kuantum nokta nanoyapılarında gerçekleşen kristal boyutlarının manipülasyonunun 'kuantum sınırlama' olarak adlandırılan özelliği sayesinde, değişen boyutları ile birlikte yaydığı ışımanın dalgaboyunun da değişmesi onu farklı kullanım alanları için ideal bir malzeme bileşeni yapar (Gidwani 2021). Günümüzde elektronik sistemler, güneş panelleri, TV ekran teknolojileri gibi alanların yanı sıra sağlık alanında biyomedikal çalışmalar çerçevesinde kendisine kullanım alanı bulmaktadır.

Son yıllarda biyomedikal alanı üzerine çalışma yapan bilim insanları bu yapıları, sahip olduğu kimyasal özellikler ve biyouyumluluğu sayesinde hücre içi görüntüleme, kimyasal algılama, ilacın dağılımı gibi uygulama alanlarında kendine yer bulabileceği ve bu alanda umut verici sonuçlar elde edilebileceği tezi üzerine kurarak çalışmalarını yoğunlaştırmıştır. İstenilen özelliğe göre yapısının modifiye edilebilmesi, soğurma spektrumunun ayarlanabilmesi ve aldıkları enerji ile daha parlak ışık yayabilme sebebiyle floresan probu gibi kullanılabilmesi ise, özellikle kanser üzerine çalışan bilim insanlarını kanserin erken teşhisi üzerine faydalı sonuçlar alınabileceğini düşündürtmüş ve bu alanda daha detaylı çalışma yapmaya yönlendirmiştir. (Karami 2024).

Malzeme mühendisliği alanında karbon-temelli malzeme yapılarına ilgi fullerenlerin keşfi ile başlamış, zamanla boyut manipülasyonu üzerinden 3D (üç boyutlu), 2D (iki

boyutlu), 1D (tek boyutlu) ve nihayetinde 0D (sıfır boyutlu) yapılar elde edilmesi ile devam etmiştir. Bu yapılar içerisinde karbon nokta nanoyapılar ise karbon noktalar, karbon kuantum noktalar ve grafen kuantum noktalar olmak üzere üç başlık altında incelemektedir (Mahto 2024).

Bu yapılar içerisinde grafen, iki boyutlu ve bal peteğine benzer örgü yapısına sahip tek atomlu karbon katmanlı olup, kristal örgü yapısında olması nedeniyle öne çıkmaktadır. Kuantum sınırlama etkileri, kenar yapıları, sahip olduğu fonksiyonel yapılar, üretim şekilleri gibi birçok değişkeni içinde barındıran ve bu çeşitlilik sayesinde elde ettiği optiksel ve elektriksel özelliklerin ise hücre izlenmesi, in vivo olarak tümör görüntülenmesi, gen teknolojileri gibi alanlar üzerinde benzersiz ve etkileyici bir çalışma alanı sağlaması bu alanlar üzerine yapılan çalışmalara oldukça fayda sağlar. (Latha 2023, Kausar 2024). Ayrıca biyogörüntüleme gibi alanlarda kullanılması için, kullanılan malzeme yapılarının toksitisite durumunun da önemli bir parametre olması, sağlık açısından toksik olmayan grafen yapıları öne geçiren bir özelliktir (Chong 2014). Bütün bu özelliklerinin yanı sıra, daha ilgi çekici özellikler kazanması ve işlevine göre özelleştirilebilmesi için diğer malzeme yapıları ile birleştirilerek kompozit yapılar oluşturmaya imkan sağlaması, farklı atomlarla katkılama yapılarak özelliklerinin keskinleştirilmesi ve zenginleştirilmesi ise, çalışma sonucunda elde edilecek sonuçların geleceğe yönelik üzerinde çalışılması düşünülen biyomedikal çalışmalar için umut verici bulgular olacağı ve malzemenin literatürdeki etkisini artıracağı tezini güçlendirmektedir. Teorik ve deneysel açıdan düşünüldüğünde oldukça farklı kombinasyonlar ile uygulama yapılacak alana en uygun ve ideal şekilde yapı eldesine mümkün olduğu kadar yaklaşmak ve oluşturulacak yapının uygulama alanına göre özelleştirilebilmesi yine en önemli artılarından biridir.

Grafen yapılar karbon temelli olup, bu yapıların gerek katkılama ile gerekse kompozit yapılar eldesi ile özelleştirilmesini içeren çeşitli çalışmalar literatürde yer almaktadır. Doping adı verilen farklı atom ya da moleküllerle yapılan katkılama işlemin ana nedeni, elektronik özelliklerin yanı sıra kimyasal ve yüzey yapılarının da değişmesi ile istenilen amaca uygun malzeme yapısı elde edilmesi üzerinedir. Grafen kuantum nokta (GQD) nanoyapıları, katkılama sayesinde kuantum verimi (quantum yield - QY) gibi

değiştirilebilen özelliklere sahiptir (Chong 2014). Kuantum verimi kavram olarak, özellikle biyogörüntüleme çalışmaları açısından oldukça önemli bir kavramdır. Floresan malzemenin yapıya uygunluğu ve etkisi bu parametre ile belirlenmektedir (Kansara 2024). Uyarılan fotonları yayılan elektronlara dönüştürme kabiliyetinin ölçümü olarak tanımlanabilen bu özellik, uzun vadeli floresans ölçümleri için yüksek kuantum verimi istenen durumları bize düşündürtmektedir (Saraswat 2024). İşte tam da bu nedenle, malzeme üretim aşamasındaki başarı floresans ölçümü için önemli bir parametre haline gelmiştir.

Bu zamana kadar yapılan çalışmalardan yola çıkarak, öncelikle katkılama konusunu ele alırsak; katkılama için kullanılan atomlar arasında Kükürt (S), Azot (N), Fosfor (P), Bor (B) ve bunlara ek olarak geçiş metallerinden Silisyum (Si) ve Mangan (Mn) gibi pek çok farklı yapının kullanıldığı görülmüştür (Li 2021, Cui 2024). Katkılanan atomlar arasında 5 değerlik elektronu bulunan Azot (N), 4 değerlik elektronu bulanan Karbon (C) ile karşılaştırılabilir olması, benzer atom yarıçapına sahip olmasının getirisiyle de yapıya dahil edilmesinin görece kolay olması gibi avantajları sağlaması onu diğerlerinden daha ilgi çekici ve öne çıkarıcı yapmaktadır (Lemes 2019).

GQD nanoyapıların özelliklerinin manipülasyonunda, doping işlemi dışındaki bir diğer etki farklı bileşenlerle nanokompozit yapı oluşturulması üzerinedir. GQD yapıların farklı malzemelerle kompozit oluşturmasıyla oluşan fonksiyonel malzemeler, benzersiz optik ve elektrik özelliklere sahip olacaktır. Grafen kuantum nokta nanoyapılar metal, polimer, karbon bazlı ve biyolojik (enzim, antikor) yapılarla kompozit oluşturma yetisine sahiptir. Polimer kompozit yapılar için yapıya PEI (polietilenimin) gibi polimerler bağlanabilirken, metal-GQD kompozit yapılarda gümüş (Ag), altın (Au) gibi plazmonik metaller ve farklı metal oksit yapılar bağlanabilmektedir (Shahdost-fard 2017, Kuo 2023). Grafen kuantum nokta nanoyapılarının (GQD) kenarları çeşitli fonksiyonel gruplar içermektedir. Bu yapılar çeşitli polimer ve proteinlerin bağlanmasını da kolaylaştırıcı etkiye sahiptir. Çeşitli amaçlarla fonksiyonel yapının kompleksleştirilmesi yapının bazı dezavantajlarının da üstesinden gelme amacı taşır. Örneğin; GQD yapının biyolojik amaçlarla kullanıldığında hedeflenen dokuya iletilme hızını etkileyecek bazı polimer

yapıların da yapıya katılması oldukça verimli bir yöntem olarak öne çıkmaktadır (Lee 2022).

PEI (Polyethylenimine) polimeri, GQD nanoyapılara çeşitli nedenlerle bağlanabilmekte ve yapıya katkı sağlayabilmektedir. Biyolojik ve kimyasal ortam etkileşimin dolayısıyla da verimin artırılması, GQD yapının su içinde çözünürlüğünün artmasını sağlayarak yapının topaklanmasına engel olması, elektronik ve optik özelliklerinin iyileştirilmesine katkıda bulunması ve yapının belirli dalga boylarında daha güçlü ışıma sağlaması amaçlı nanokompozitlerde kullanılmaktadır (Tian 2018, Berktaş 2022, Lee 2022).

Koordinasyon bileşikleri ise, tıpta ve biyolojik uygulamalarda hayati bir işlevi olan bir tür inorganik kimyasal malzemelerdir. Schiff bazları, koordinasyon kimyasında önemli bir rol oynamaya devam eden çok yönlü ligandlardır (Boulechfar 2023). Birçok organik sentezde yararlı ara maddelerdirler. Biyolojik sistemlerde tersinir optik hafıza ve fotodetektörlerde organik materyal olarak da kullanılırlar. Metal komplekslerine karşılık gelen ligandlardan daha fazla biyolojik aktiviteye sahiptir. Özellikle Schiff bazı kompleksleri stabiliteleri, elektron verme yetenekleri, katalitik, optik doğrusal olmama özellikleri ve biyolojik aktivitelerinden dolayı büyük ilgi görmektedir (Khan 2023). Bunların hepsi Schiff bazlarının metal iyonlarına koordinasyonuna dayanan özelliklerdir. Yüksek yok olma katsayıları ve yüzey plazmon rezonans etkileri nedeniyle, plazmonik nanopartiküller biyolojik uygulamalarda analit algılama için nanoproblar olarak dikkat çekmiştir (Ray 2011). Yüzey plazmon rezonansı, metal nanoparçacıkların boyutuna, şekline ve parçacıklar arası mesafeye oldukça duyarlı olan optik bir özelliğidir (Janith 2023). Plazmonik nanopartiküllerin analitler ile etkileşimi, algılama olayının gerçekleşme esnasında, nanopartiküllerin toplanması ve küme oluşumu nedeniyle optik özelliklerde değişikliklere neden olur. Böylece yapının uygulama amacına göre özelleşmiş bir tasarım elde edilir.

Bu tez çalışmasında, çeşitli fonksiyonel gruplar içeren malzeme yapıları olarak, Polietilenimin işlevselleştirilmiş Azot katkılı grafen kuantum noktaları (PEI N katkılı GQD'ler), salisilaldehitin (SAL) reaksiyonundan Schiff bazlı işlevselleştirilmiş Azot

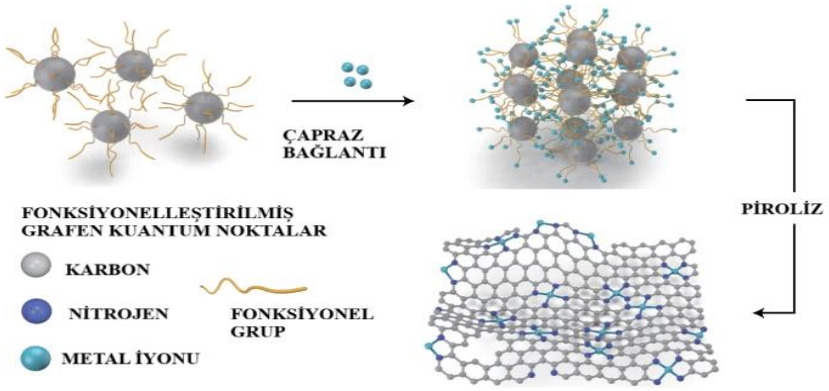
katkılı GQD'ler (PEI-SAL N katkılı GQD'ler), Schiff bazlı işlevselleştirilmiş Azot katkılı GQD'lerin gümüş nanokompozitleri (AgNP/PEI-SAL N katkılı GQD nanokompozitleri hazırlanacaktır. Hazırlanan malzeme yapılarının yapısal özellikleri FT-IR, TEM, EDX gibi tekniklerle ortaya konduktan sonra, çeşitli yöntemlerle (UV-VIS, Fluoresans, Pump-Probe) optik ve elektronik özellikleri araştırılacaktır. Soğurma ve emisyon spektrumlarının eldesinden sonra ultrahızlı pompa gözlem spektroskopi tekniği ile malzemelerin elektron transfer mekanizmaları ve dinamikleri femtosaniye (fs) çözünürlüğünde ölçülebilmesi ile çalışılan malzemelerin fotofiziksel özelliklerine etki eden mekanizmalar ortaya konacaktır. Mekanizmaların açığa çıkarılması biyouyumluluk ve biyogörüntüleme uygulamaları için yeni malzemelerin sentezlenmesine ışık tutacak etkidedir. Bu işlemlerin yanı sıra, tez kapsamındaki malzemelerin DFT (Density Functional Theory) yöntemi ile teorik çalışması yapılarak hazırlanan malzemelerin optik ve elektronik özellikleri ortaya konacaktır. Ayrıca tümör görüntüleme ve biyouyumluluk uygulamaları için ise in vitro olarak çalışılmalar planlanmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Azot Katkılı Grafen Kuantum Nokta Temelli Nanokompozit Yapısı

Benzersiz fizikokimyasal özelliklere sahip olması nedeniyle keşfedilmesinden bu yana sınırsız kullanım alanı bulan grafen, nanoteknoloji alanının en ilham verici malzemelerinden biri olarak kabul edilmektedir. İki boyutlu grafen yapıların küçültülerek nanoboyutlara indirgenmesiyle elde edilen grafen kuantum nokta nanoyapıları (GQD) ise sahip olduğu kuantum sınırlama özelliği, kenar etkileri gibi bir çok özelliğinden dolayı oldukça ilgi duyulan bir malzeme yapısıdır (Gong 2021) . Özellikle biyogörüntülümenin yanı sıra belirli kanser ve cilt hastalıkları tedavisinde kullanılan fotodinamik terapi (PDT) gibi yöntemler için, sahip olduğu floresans özellikleri nedeniyle üzerinde çalışılmaya değer bulunulmuş ve çok güzel sonuçlar elde edilmiş bir malzeme yapısıdır (Rasheed 2024). GQD yapının farklı yollarla ve malzemelerle modifikasyona uğraması da çalışma alanını zenginleştirmekte ve umut verici sonuçların eldesinde önemi bir kez daha vurgulanmıştır. Şekil 2.1'de fonksiyonelleştirilmiş Grafen kuantum nokta nanoyapılarının oluşumu gösterilmiştir.

Son yıllarda artan kanser vakalarından da anlaşılacağı üzere erken teşhis, tedavinin çok önemli bir parçasıdır. Hazırlanan kompozit yapıların hasta dokularda daha derine nüfuz etmesi ve floresans özelliği sayesinde yayılımın daha net görülmesinin önemi ise bu noktada açığa çıkmaktadır (Fan 2019). Bu tarz uygulamalar için nihai amaç, mümkün olduğunca dokulara zarar vermeden, noktasal bir tedavi ya da görüntüleme ile algılanması istenen yapının (tümör) mümkün olan en net halinde görüntü eldesidir. İşte bu nedenle, bu alanda yapılacak çalışmalar öncü ve destekleyici niteliktedir.



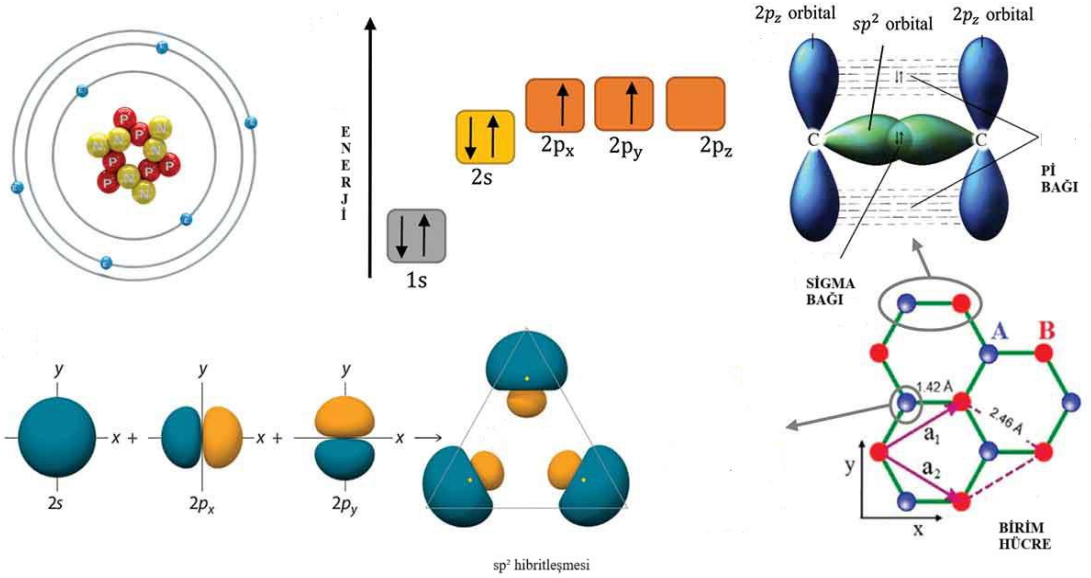
Şekil 2.1 Fonksiyonelleştirilmiş grafen kuantum nokta (Xia 2021)

2.2 Nanokompozit Yapının Bileşenleri

2.2.1 Grafen ve yapısal özellikleri

2004 yılında Andre Geim ve Konstantin Novoselov tarafından yapılan çalışmalar sonucu elde edilen gözlemlerle, kendilerine 2010 yılında Nobel Fizik Ödülü kazandıran grafen, genel anlamda karbon atomlarından oluşan ve iki boyutlu (2D) olarak tanınan bir malzemedir (Novoselov 2004, Enoki 2011, Gao 2024). Grafenin keşfedilmesi ve geliştirilmesi, nanoteknoloji ve malzeme bilimi açısından devrim niteliğinde bir adımdır.

Kimyasal olarak grafen, sp^2 hibridleşmesine sahip karbon atomlarından oluşur. Her bir karbon (C) atomunun, kovalent bağlarla diğer komşu atomlara bağlanmasıyla oluşan bu yapı elektriksel ve termal olarak oldukça etkileyici özelliklere sahiptir (Kumar 2023). Şekil 2.2'de gösterildiği gibi, yapı içerisinde her bir karbon atomu 3 sigma, 1 adet pi bağı yapar. Bu bağ yapısının yanı sıra yapıdaki karbon atomlarının düzenli bir altıgen petek yapıda olması ona kristal yapı özellikleri kazandırır (Kumar 2023, Narayan 2024).

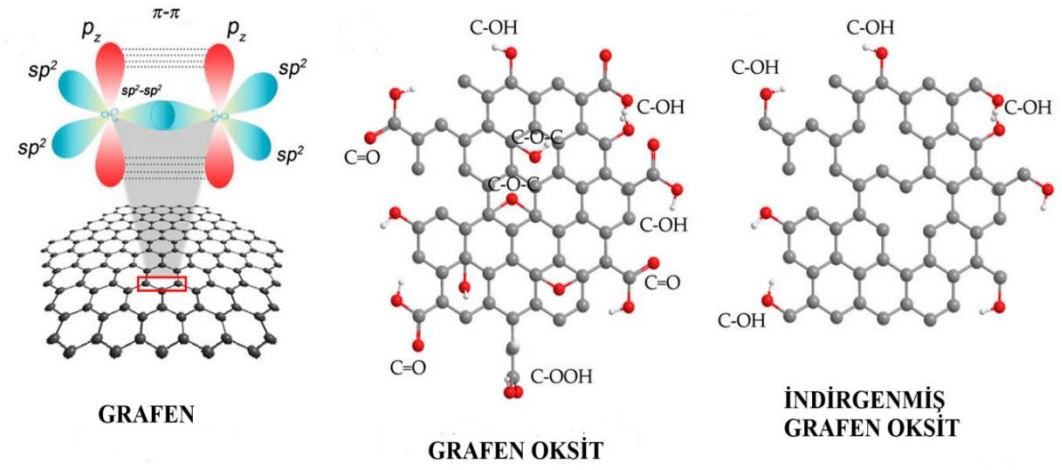


Şekil 2.2 Karbon atomunun yapısı, karbon atomundaki dış elektron seviyeleri, sp^2 hibritleşmesi, grafenin kristal kafesi, sigma ve π bağları (Yang, 2018)

Grafenin kristal yapısı özellikle endüstriyel uygulamalar için nanoteknolojinin en ilgi çekici alanlarından biridir. Kristal yapı grafene, incelik ve esneklik, dayanıklılık ve yüksek elektriksel ve termal iletkenlik sağlar (Narayan 2024).

Grafen terimsel anlamda, daha saf, yapısında oksijen bulunmayan ve yüksek kaliteli karbon atomlarından oluşan bir yapı olmasının yanı sıra yüzey yapısı açısından da 'inert' yani 'kimyasal tepkimeye girmez' niteliktedir. Grafenin belirli özellikler kazandırılması Şekil 2.3'teki gösterildiği gibi, bazı uygulamalara hazır hale getirilmesi amaçlı indirgenerek, Grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) yapılar elde edilir (Malik 2021). Örneğin grafen oksit yapı, sahip olduğu gruplar sayesinde daha reaktif bir yapı kazanarak, diğer kimyasal bileşen ve polimerlerle çalışmak için daha fonksiyonel bir hale getirilmiştir. İndirgenmiş grafen oksitte ise, bu reaktivite kısmen sağlanmaktadır (Tamang 2023). Saf grafenin, çözeltiler ve polimer matrisler içinde dağılımı daha zor olabilmektedir. Grafen oksit ise oksijenli yapısı sayesinde suda ve polar çözücülerde daha kolay dispersiyona uğrayarak daha homojen bir karışım elde edilmesini sağlayabilmektedir (Gao 2024). Yine de, indirgenmiş grafen oksit (rGO) yapıda bu özellikler kısmen korunmaktadır (Majumder 2022, Kumar 2024). Ayrıca üretim ve sürecindeki maliyeti açısından da grafenin direkt kullanımı yerine, grafenin yüzey

kimyasını değiştirip fonksiyonel özellikler kazandırmak daha arzu edilir bir yöntemdir (Malik 2021).

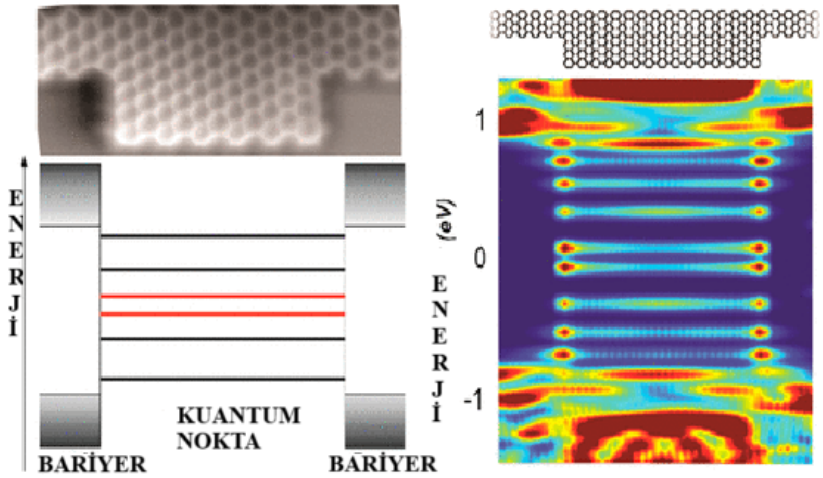


Şekil 2.3 Grafen, grafen oksit (GO), indirgenmiş grafen oksit (rGO) yapısı (Handayani 2023)

Kullanım alanları açısından bu işlemler sonucu kazandırılan hidrofilik yapı, değişen yüzey kimyası ve elektriksel iletkenliği sayesinde elektronik sistemler, enerji depolama, kompozit malzemeler ve biyomedikal uygulamalar, sensörler ve daha pek çok alan için grafeni, potansiyel açıdan değerli kılmaktadır (Wen 2023, Goodrum 2024, Zhang 2024).

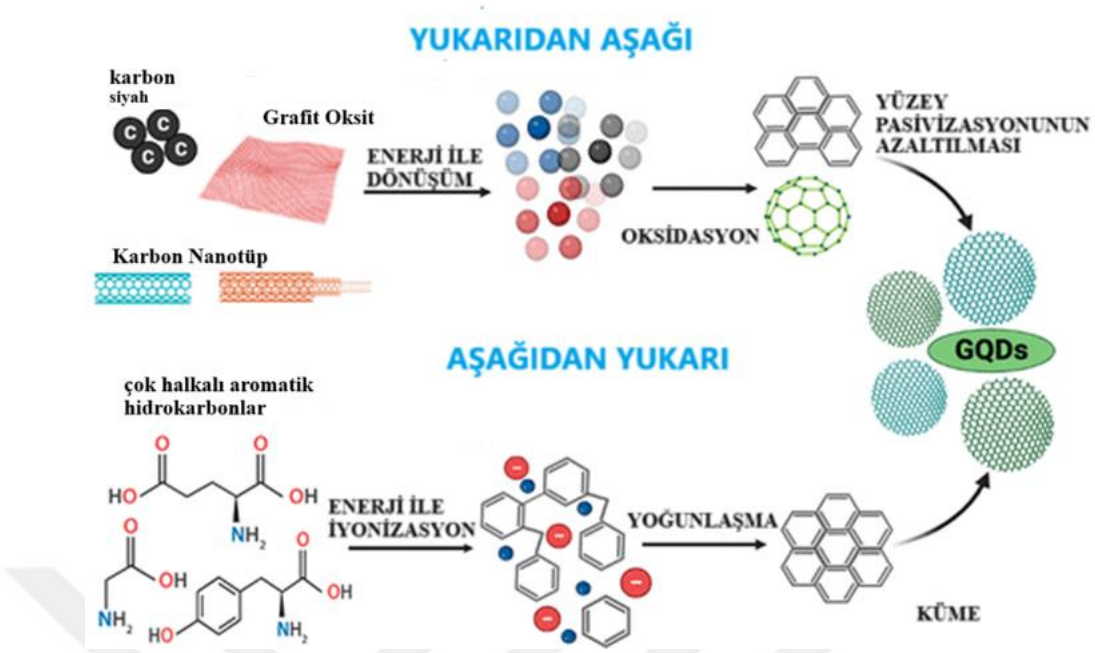
2.2.2 Grafen kuantum nokta nanoyapısı (GQD)

Kuantum nokta (QD) yapılar, nanometre ölçeğinde kristallerdir. Karbon temelli malzemelerden, yarıiletkenlerden sentezlenebilir niteliktedir (Acharya 2024). Grafenin kuantum formu olan grafen kuantum noktalar (GQD), tercihen 10 nm altında boyutlara sahip, tek veya birkaç katmanlı grafenden oluşan yapılardır. Şekil 2.4'te gösterildiği gibi kuantum form kazanması, kuantum sınırlama etkisi sayesinde yapısında meydana gelen elektriksel, optiksel, kimyasal özelliklerde farklılaşma ve zenginleşme sağlamaktadır (Ghosh 2024).



Şekil 2.4 Kuantum nokta yapısı (Wang 2017)

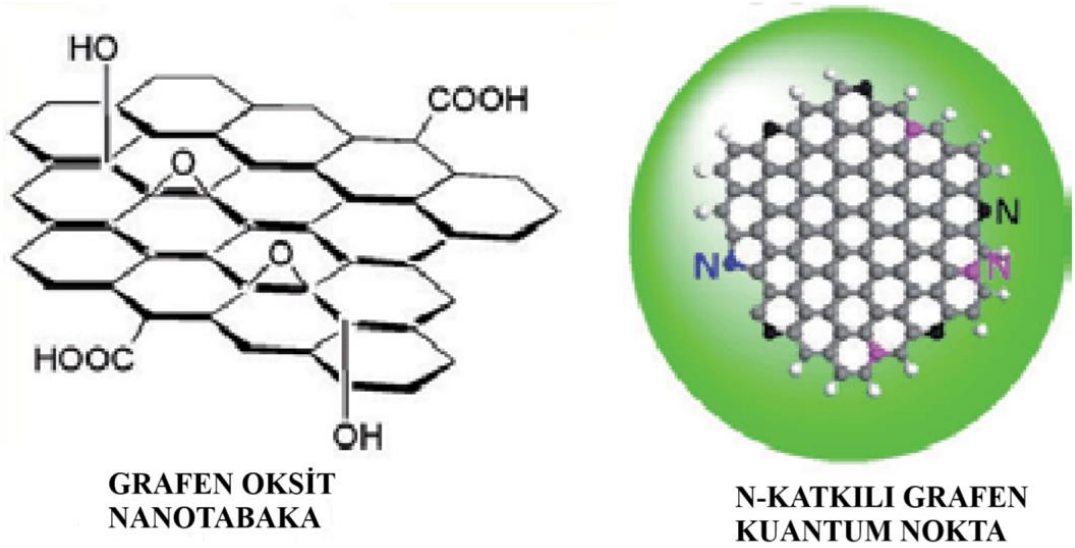
Grafen kuantum noktalar çeşitli yöntemlerle elde edilse de en yaygın kullanılan yöntemler, yukarıdan – aşağıya (top - down) ve aşağıdan – yukarıya (bottom – up) olarak ikiye ayrıldığı yöntemler Şekil 2.5'te gösterilmiştir. Grafen ve GO'nun kimyasal oksidasyonu sonrası ultrasonikasyon ve hidrotermal yöntemlerle küçük parçalara ayrılması işlemi olarak tanımlanabilen kimyasal oksidasyon, grafenin elektrokimyasal yöntemlerle kesilip elde edilmesi ve son olarak da grafen ile GO'nun yüzeyinin yüksek güçlü lazerlerle buharlaştırılmasının sağlanması yukarıdan - aşağıya yöntemler içerisinde sayılabilmektedir. Aşağıdan yukarıya yöntemler için ise, daha çok kimyasal buhar biriktirme (CVD) ve küçük organik moleküllerden GQD'lar sentezi kullanılmaktadır (Cheng 2022, Sengupta 2023).



Şekil 2.5 Grafen kuantum nokta üretim yöntemleri (Ratre 2022)

Farklı üretim yöntemleri ve başlangıç malzemeleri de grafenin sınıflandırılmasında rol oynamaktadır. Geleneksel olarak grafen ve GO yapıdan oluşan GQD'lar, karbon bazlı GQD olarak adlandırılırken; Azot (N), Kükür (S), Fosfor (P), Bor (B) gibi atomlarla katkılama yapılarak elde edilen türleri ise heteroatom katkılanmış grafen kuantum nokta yapılar olarak adlandırılır. Bunların yanısıra, GQD'lar metal oksitler ile de katkılanabilmektedir (Jabeen 2022, Kansara 2024, Lei 2024). Bu çeşitlilik onun kimyasal ve optiksel yapısının zenginleşmesini ve farklı kullanım alanları için farklı yapılar oluşturulmasını sağlayan öne çıkarıcı bir özelliğidir.

Çeşitli doping imkanlarının olduğu GQD yapılar, bu işlemle yarıiletken olan QD yapının elektron yoğunluğu dağılımı ve enerji bant aralığında meydana gelen farklılaşmayla elektriksel, manyetik ve optik özelliklerinin değişimine katkıda bulunmaktadır (Dananjaya 2024) .



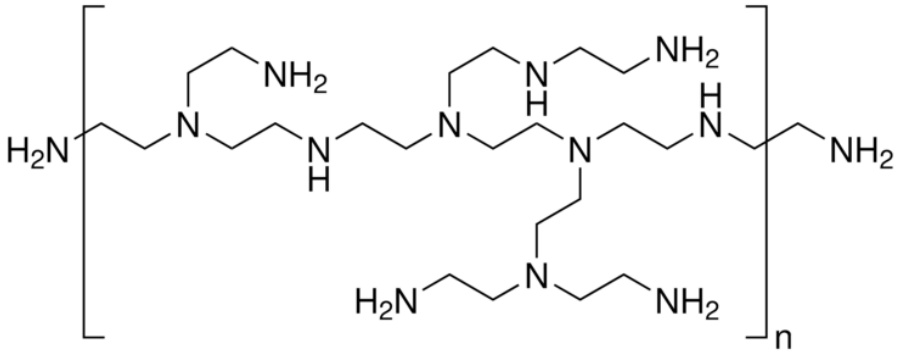
Şekil 2.6 N-katkılı grafen kuantum nokta (Ghamsari 2020)

Heteroatom katkılanması yapılırken belirgin bazı özelliklerin öne çıkmasından kaynaklı, uygulama alanları ve etkileyici elektrokimyasal yapıları da göz önünde bulundurularak azot atomunu daha sık kullanılmaya eğilimlidir. Değerlik elektronları göz önüne alınarak benzer kimyasal yapıları ve karşılaştırılabilir büyüklüğü ile Azot (N), karbon yapıya kolay entegre olmaya elverişlidir (Saini 2024). Şekil 2.6'da gösterilen şekildeki gibi azotun grafen yapı içerisinde homojen dağılması ile grafen yapıdaki stabilitesinin korunması, karbon yapının yüzey özelliklerinin değiştirilmesi sebepli yüzey reaktifliğinin artması sonucu çeşitli kimyasal reaksiyonlara elverişli ortam sağlaması gibi nedenlerle N - katkılı GQD yapı oluşturulması tercih sebebidir (Riaz 2019).

2.2.3 Polimer yapı

Polimerler, kendilerini tekrar eden monomer yapılardan oluşan kimyasal yapılardır. Çeşitli kimyasal yapı, yapısal çeşitlilik, moleküler ağırlık ve kimyasal özellikleri göz önüne alınarak çeşitli yapılarda farklı amaçlarla kullanılan yapılardır (Mousavi 2022). GQD yapıya eklenen polimer bileşeni ise, kimyasal ve fiziksel özellik iyileştirilmesinin yanı sıra yapıyı fonksiyonelleştirme, elektrostatik etkileşim ve malzemenin uygulama alanına göre özelleştirilmesini sağlar (Mousavi 2022).

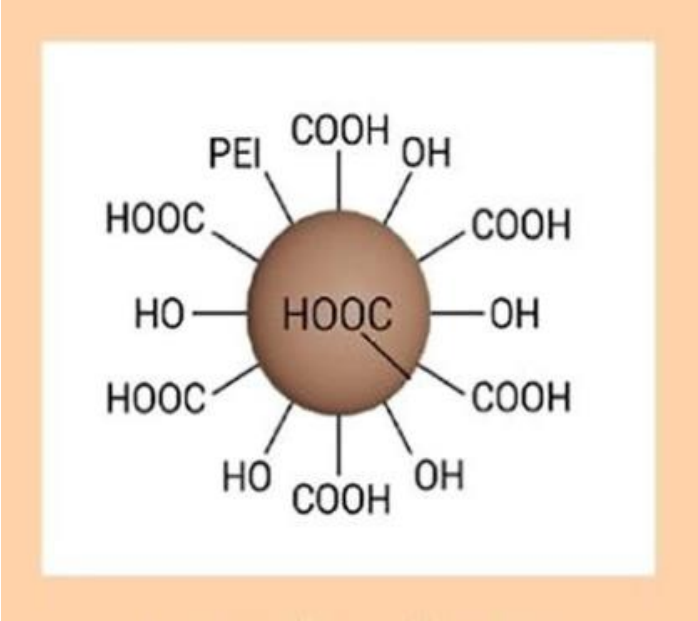
Kimyasal adı Polyethylenimine olan PEI polimer bileşeni, Şekil 2.7'deki gibi etilenimin (C_2H_4NH) monomerlerinden oluşmaktadır (Demeneix 2005). Güçlü bazik özellik göstermesi, asidik ortamlarda etkili reaksiyon vermesi, su gibi organik çözücülerde kolay çözünmesi, sahip olduğu yüksek reaktivite bu yapıyı tercih edilebilir kılar (Taranejoo 2015).



Şekil 2.7 PEI Polyethylenimine yapısı

Grafen kuantum nokta nanoyapıya Şekil 2.8'deki gibi bağlanan PEI polimerik yapı, grafen parçalarının stabilizasyonunu artırır, çözücü içinde kolay çözünmesini sağlayarak aglomerasyon (topaklanma) oluşmasını önlemektedir (Yang 2022).

Farklı kimyasal yapıların yüzeye bağlanmasıyla yüzeyin kimyasal reaktivitesinin artmasında rol oynar. Ayrıca, GQD yüzeyinde elektrostatik etkileşimler sağlayarak diğer moleküllerin yapıya birleşmesini kolaylaştırıcıdır (Liang 2020).

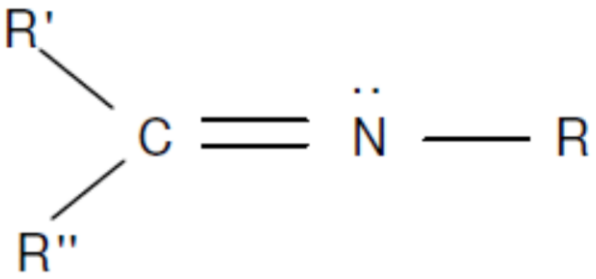


Şekil 2.8 PEI N-Katkılı Grafen kuantum nokta (Berktaş 2022)

Yapıya katıldıktan sonra sağladığı yüzey modifikasyonu ise bu yapının çeşitli uygulama alanlarında kendine yer bulmasını sağlar. Biyomedikal alanda sensör yapımında, yüksek sıcaklık ve kimyasal dayanıklılık gerektiren alanlarda kaplama olarak, su ve hava filtrasyonu için katalizör ve filtrasyon uygulamaları gibi çok çeşitli kullanım alanı bulunmaktadır (Ramachandran 2019, Liang 2020, Han 2021). Nanomühendislik çerçevesinde ise; yüzey modifikasyonu ve sağladığı stabilizasyon kaynaklı katıldığı yapıya bağlayıcı olarak hizmet etmektedir (Saqafi 2018).

2.2.4 Koordinasyon Bileşiği (Schiff baz yapısı)

Schiff bazları, organik kimyadaki önemli bir bileşen gruplarından biridir ve sahip olduğu özellikler sayesinde birçok uygulama alanı bulunmaktadır. Kimyasal formülü, Şekil 2.9'da gösterildiği gibi R_1-CH=N-R_2 olan bu yapı, çeşitli kimyasal reaksiyonlara girme özelliği sayesinde (reaktivite), asidik ve bazik ortamlarda hidrolize olabilme yeteneğine sahiptir (Raczuk 2022). Böylece moleküllerin kimyasal yapı içerisindeki stabilitesini etkileyen bir yanı bulunmaktadır.



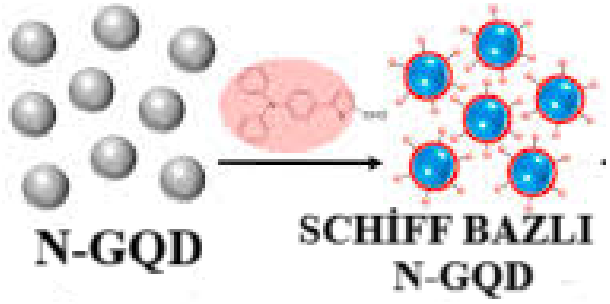
Şekil 2.9 Schiff baz kimyasal bağ yapısı (Hossain 2018)

Ayrıca Schiff bazlar renkli bir yapıya sahiptir. Kimyasal formülü içerisinde imin grubu (R_1-CH=N-R_2) olarak adlandırılan bu çift bağlı azot yapıdaki elektron yoğunluğunun yanı sıra, kimyasal yapısındaki konjuge (pi) bağlarının da bu duruma katkısı vardır (Jia 2022). Konjuge bağlar, art arda birden fazla çift bağın bağlanması ile oluşan yapılardır. Bu da elektronların serbestçe hareket etmesine olanak tanır. Fizikokimyasal süreçteki bu hareketlilik, elektromanyetik radyasyonun belirli dalga boylarında emilim ve floresans göstermesi de onu renkli olarak algılamamızı sağlar (Kochendoerfer 1999) . Schiff bazların bu yapısı, GQD malzeme yapısında optik özellikleri değiştirerek, soğurma ve fotolüminesans spektrumunun değişmesinde katkıda bulunmaktadır.

Schiff bazları kendi grubunun yapıları içerisinde farklı aldehit ve ketonların kullanılarak sentez çeşitliliği sağlaması, çeşitli gruplarla işlevinin özelleştirilmesi, kolay ve hızlı sentezinin sonucu olarak zaman ve maliyet avantajı sebebiyle tercih sebebidir (Bhattacharyya 2021).

Grafen kuantum nokta nanokompozit yapıları oluştururken seçilmesi ise, GQD yapıda yüzey modifasyonuna yardımcı olması ile onu çeşitli alanlar için işlevselleştirebilen bir yanının olması, çözelti içerisinde dağılımının aglomerasyon önleyici bir etkisi olması nedeniyle stabiliteyi artırması, yapıdaki reaktiviteyi arttırıp reaksiyona girme hızına etki etmesi önemli etkenler arasındadır (Campuzano 2021). Bunların yanı sıra, sahip olduğu optik özellikler sayesinde biyomedikal amaçlı uygulamalar için özelleştirilmiş kullanım için elverişli yapıya sahiptir. Örneğin, bir molekülle etkileşiminin sonucunda renginde meydana gelen değişim hedef bazlı algılamada hedef yapının varlığı ve konsantrasyon

bilgisi gibi veriler elde etmemize olanak tanır (Akmal 2024). GQD yapının da tek başına sahip olduğu özellikleri manipüle ederek daha etkin ve hassas algılama sistemlerinin geliştirilmesinde yardımcıdır.



Şekil 2.10 Schiff bazlı N-katkılı Grafen kauntum nokta (Fan 2021)

Özellikle biyomedikal uygulamalar çerçevesinde etkin kullanıma sahip olan bu yapı, ilaç taşıma sistemleri, biyosensörler ve görüntüleme – teşhis - tedavi uygulamaları için performans arttırıcı niteliktedir (Ju 2015).

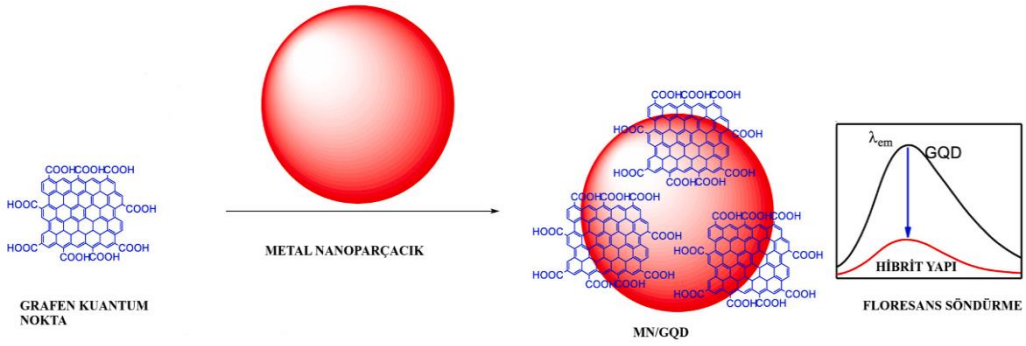
2.2.5 Metal nanoparçacıklar

Nanokompozitler, nanometre ölçeğinde nanoyapıların başka bir malzeme türleri ile birleştirilmesiyle oluşturulan materyallerdir. Bir nanokompozit, malzeme bileşenleri ve bu malzemelerin içinde yayıldığı bir matris yapıdan oluşmaktadır (Okpala 2013). Materyal seçimi olarak nanomalzemeler; grafen, nanokristal ve nanotüp yapılar, karbon yapılı bileşenler ve nanoyapılı polimerler olabildiği gibi matris malzeme ise polimer, metal, kompozit yapılar önerilebilir (Faupel 2010, Su 2014, Sun 2021). Bir nanokompozit oluşması, GQD yapılar için farklı kimyasal reaksiyonlar ve sentezler ile kimyasal yollarla yapılabildiği gibi, fiziksel olarak karışım ve kaplama gibi işlemlerle de yapılabilmektedir (Faupel 2010, Nguyen-Tri 2018).



Şekil 2.11 Nanokompozitlerde kullanılan nanoparçacıklar (Thakare 2022)

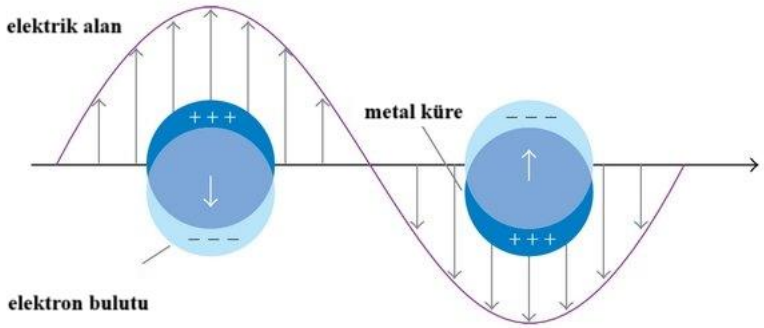
Nanomalzemelerin matris içinde dağılımının homojenliği, kompozitte kullanılacak metalin boyut ve şekilleri, yüzey alanı, kimyasal stabilitesi ve reaktivitesinin yanı sıra sahip olduğu fonksiyonel özellikleri ile özelleşmiş alanlarda kullanıma elverişli olması da sahip olduğu elektriksel ve optik özelliklerin bir sonucudur (Kango 2013, Omanović-Mikličanin 2020).



Şekil 2.12 Metal nanoparçacık ile grafen kuantum nokta hibridizasyonu (Saeed 2023)

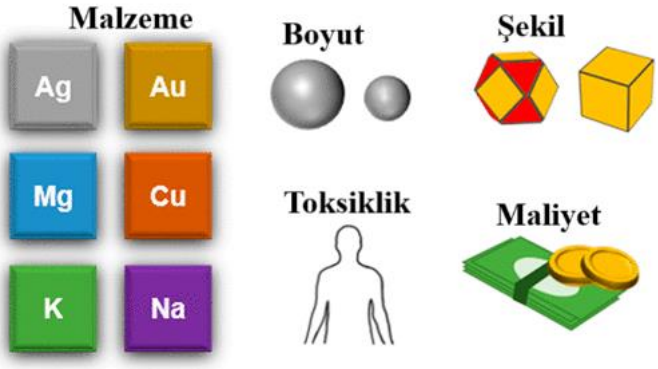
Örneğin metal nanokompozit yapılar için önerilen plazmonik metaller belirli dalga boylarında yüksek soğurma ve ışık yayma özelliği göstermesi ‘plazmonik rezonans’ adı verilen fiziksel fenomen ile oldukça detaylı çalışılan bir alandır (Demchenko 2013). Optik

sinyallerin güçlendirilmesi ve algılanması üzerine kurulacak bir biyomedikal çalışma için benzersiz bir avantaj sağlamaktadır.

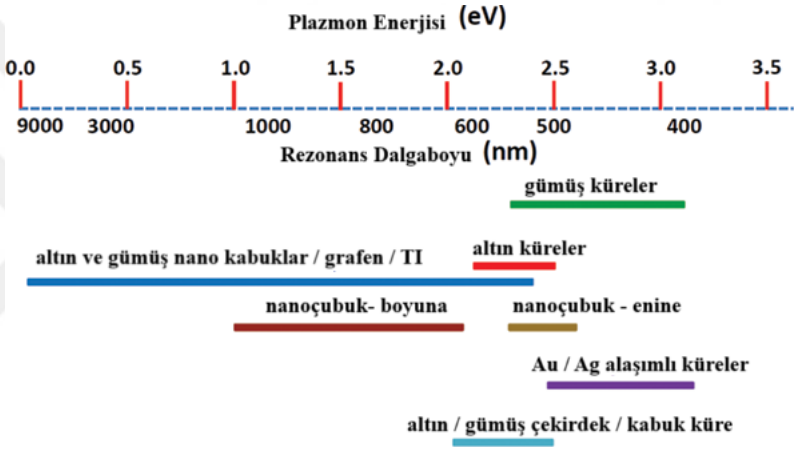


Şekil 2.13 Yüzey plazmon rezonans (Hong 2013)

Yüksek etkide optik ve elektrik özellik gösteren metal nanoparçacıklar, bu özellikleri manipüle ederek elektronik, fotonik ve biyomedikal amaçlı uygulamalarda kullanılmaktadır (Biswas 2010). Metal parçacıklar içerisinde özellikle altın, gümüş gibi metalleri örnek gösterebileceğimiz plazmonik metaller, optik rezonans ve fotolüminesans durumlarında iyileşme sağlayarak algılama ve görüntüleme uygulamalarında yüksek hassasiyet sağlar (Krajczewski 2017). Ayrıca plazmonik metallerin geniş spektrumlu olması çeşitli alanlarda algılama ve görüntüleme imkanı sağlamaktadır. Kimyasal yönden stabil olmaları ise daha güvenilir sonuçlar elde edilmesi açısından etkilidir. Performans yönünden öne çıkan altın (Au) ve gümüş (Ag) gibi metaller yerine maliyet yönünden avantaj sağlayan bakır (Cu) gibi plazmonik metallerin de kullanıldığı alanlar vardır (Koya 2021). Bu yüzden tasarımı yapılacak nanokompozit yapının pek çok yönden özelliklerinin göz önünde bulundurularak metal parçacık seçimi önem arz etmektedir.



Şekil 2.14 Plazmonik metal seçim kriterleri (Hopper 2022)



Şekil 2.15 Plazmon rezonans dalgaboyu karşılaştırılması (Paudel 2017)

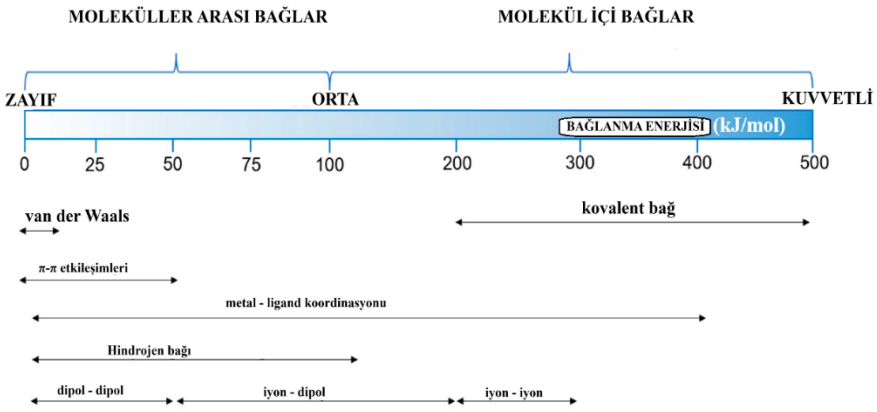
Plazmonik özellikleri nedeniyle algılama sistemlerinde, hedef odaklı biyomedikal çalışmalarda, termal terapi ve biyosensör uygulamalarında plazmonik metallar GQD ile nanokompozit yapılar oluşturup optiksel veya elektriksel özelliklerin iyileştirilip optimize edilmesini sağlayan en elverişli malzeme yapılarıdır (Kim 2018).

2.3 Nanokompozit Yapıda Gerçekleşen Fiziksel Fenomenler

Nanometrik boyutlardaki malzeme sistemleri olarak düşünebileceğimiz nanokompozit yapılar, geleneksel malzeme yapılarına göre fiziksel ve kimyasal yapılarında ve özelliklerinde gösterdiği değişiklikler sayesinde etkin performansa sahip malzeme yapılarıdır. Yapıda meydana gelen yüzey etkileşimleri, malzemenin genel fiziksel

özelliklerini belirlemekte etkili olurken, kompoziti oluşturan nanoyapılar arası etkileşimler ise mekanik, optiksel ve elektriksel özelliklerinde etkilidir.

Farklı yapılar arasında farklı etkileşimler meydana gelebilir. Hidrojen bağları, van der Walls kuvvetleri, π-π etkileşimleri bu etkilere örnek gösterilebilir (Wu 2012) . Performans optimize etmede ve uygulama alanlarına yönelik özelleştirmede oldukça etkin rol oynamaktadır.

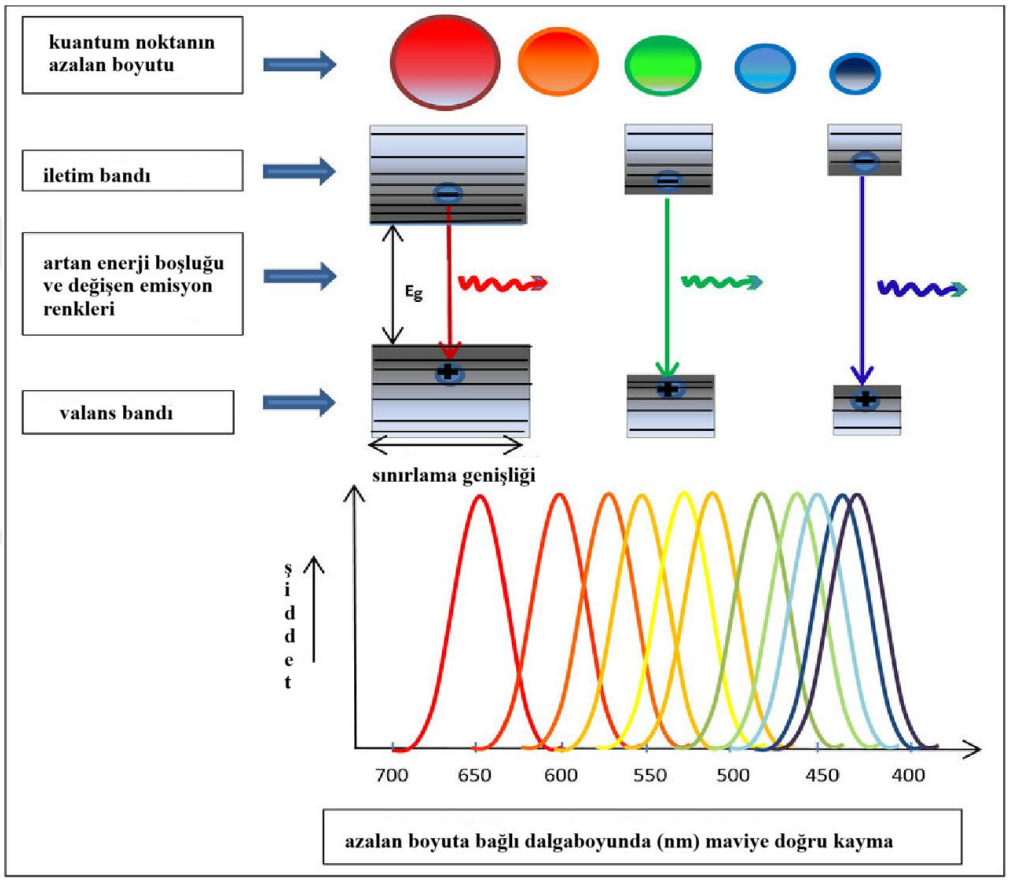


Şekil 2.16 Moleküler etkileşim türleri ve bağ kuvvetleri (Buaksuntear 2022)

Kompozit yapıda kullanılabilen metallerden özellikle plazmonik metaller, ışığın yoğunlaşmasını sağlayan plazmonik rezonans ile optik özellikleri iyileştirici yöndedir. Yapıdaki metal ve yarıiletken malzemeler ışıkla etkileşime girdiğinde malzemenin optiksel özelliklerini (soğurma ve yayılım) değiştirebildiğinden algılama, görüntüleme, sensör gibi alanlarda seçimi ve kullanımı dikkat isteyen bir alandır (Kumar 2021). Ayrıca nanoyapılar, atom ve moleküllerdeki kuantum boyut etkilerinin gözlemlenebileceği yapılardır. Bu da elektron-taşıyıcı davranışında değişikliklere sebep olur. Sonuç olarak, bu yapılarda meydana gelen fiziksel fenomenlerin anlaşılması, nanokompozitlerin çeşitli alanlarda tasarım ve optimizesinin yanı sıra kullanım ve geliştirilmesinde oldukça önemlidir.

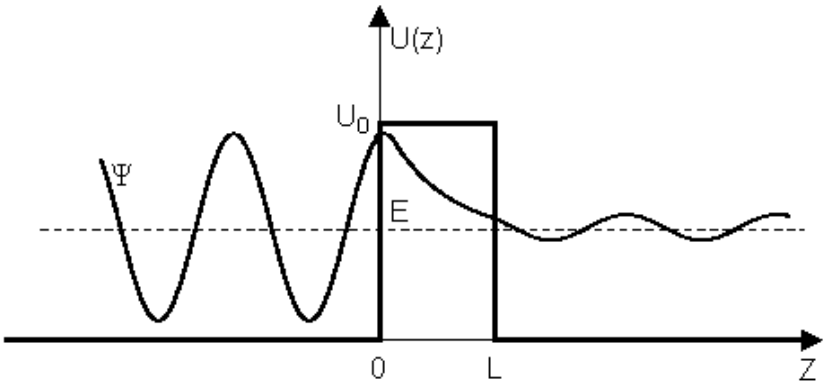
2.3.1 Kuantum sınırlama

Kuantum sınırlama, nanoyapıların fiziksel ve kimyasal özelliklerini etkileyen ve boyutları, elektron boyutu ile karşılaştırılabilir seviyede olan nanomalzeme yapılarında gerçekleşen bir kuantum mekaniği fenomenidir (Connerade 2009). Elektron ve taşıyıcı davranışını değiştirerek, malzemede elektronik ve optiksel değişime yol açar.



Şekil 2.17 Kuantum sınırlama etkisi (Jagtap 2019)

Kuantum sınırlama fenomeni, belirli temel ilkelere sahiptir. Materyalin yapısı ve boyutlarına bağlı olan bu özellikte, elektronların küçük hacimde sınırlanması onun belirli enerji seviyelerine ayrılmasına ve enerji bantlarındaki yerleşimi ve genişliğini etkileyerek Şekil 2.18'de gösterildiği gibi 'kuantum tünelleme' olayının gerçekleşmesine yol açar (Stanford 2018). Ayrıca, makroskopik yapılardan farklı olan enerji yapılarında belirli 'ara seviye'ler yaratabilmektedir (Mohammad 2014).



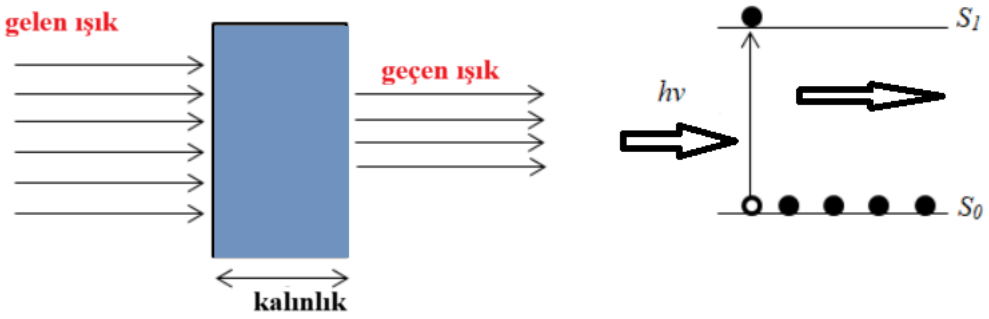
Şekil 2.18 Kuantum tünelleme

GQD yapılarda ise bu olay, yapının fiziksel ve kimyasal özelliklerini oldukça etkileyici biçimde değiştirerek onu ilgi çekici kılar. Enerji bantlarındaki ayrılmanın elektronik özeliklerinde değişime neden olan bu fenomen aynı zamanda malzemenin soğurma ve fotolüminesans özelliklerinde de değişikliğe neden olmaktadır (Xu 2018) . Boyut ve şekil duyarlılığı ise, boyutların küçüldükçe önemli derecede değişikliğe neden olmaktadır (El-Sayed 2014).

2.3.2 Doğrusal ve doğrusal olmayan soğurma

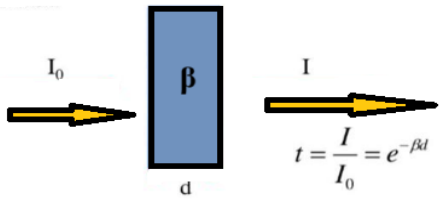
Soğurma kavramsal olarak, malzemelerin elektromanyetik radyasyonu, özellikle de ışığı nasıl absorbe ettiğini belirleyen temel bir optiksel özelliktir (Roche 1990). Dayandıkları fiziksel gerçekliklere göre doğrusal ve doğrusal olmayan olarak iki ayrı başlıkta incelenmektedir.

Doğrusal soğurma, bir malzeme içindeki atom veya moleküllerin elektromanyetik radyasyonu soğurmasına dayanır. Burada radyasyon Şekil 2.19'da gösterildiği gibi, malzeme ile etkileşime girerek malzeme elektronlarına enerji aktarması yoluyla atomların enerji seviyelerinin değiştiren ve sahip olduğu enerjinin bir kısmını da soğurulma yoluyla kaybeden bir bileşendir (Horn 2022).



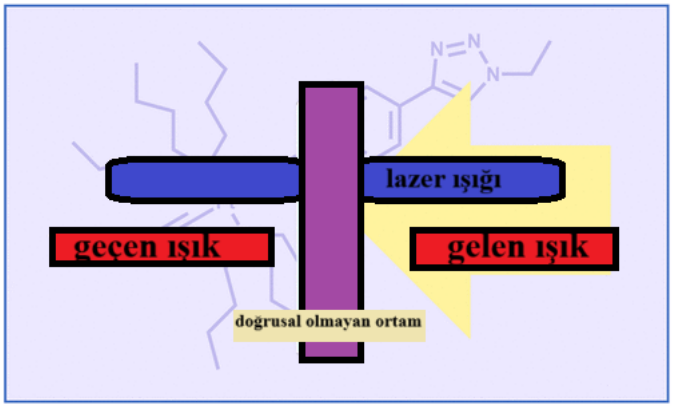
Şekil 2.19 Işığın ortamdan geçerken doğrusal soğurması

Bu olay esnasında gerçekleşen fiziksel değişimlerin matematiksel formülü Beer-Lambert Yasası ile tanımlanır. Fotometrik ölçümler ve spektroskopi gibi alanların da temelinde bulunan bu yasaya göre, ışığın emilimi ile ışık yoğunluğu ve malzeme kalınlığı arasındaki ilişkide soğurma katsayısı adı verilen ve ışığın düştüğü malzemenin ışığa tepkisi olarak tanımlanan bir sabit ile birbirine bağlanmaktadır (Hardesty 2010).



Şekil 2.20 Beer – Lambert yasası

Doğrusal olmayan soğurma ise, malzemeye gelen ışık şiddetinin artmasıyla birlikte soğurmanın da doğrusal olmayan bir ilişki içerisinde değiştiğini ifade etmektedir (Ganeev 2005). Malzeme içindeki elektronların enerji seviyelerinin doygunluğa ulaşması veya birden fazla fotonun etkileşimde olmasıyla meydana gelmektedir. Bu tür etkileşimler, Şekil 2.21'de gösterildiği gibi genellikle lazer ışığı altında ve yüksek ışık yoğunluğu olarak kabul edilen (>MW/cm^2) değerlerdeki ışık yoğunluğuna maruz kalma durumunda gerçekleşmektedir (He 1997) .

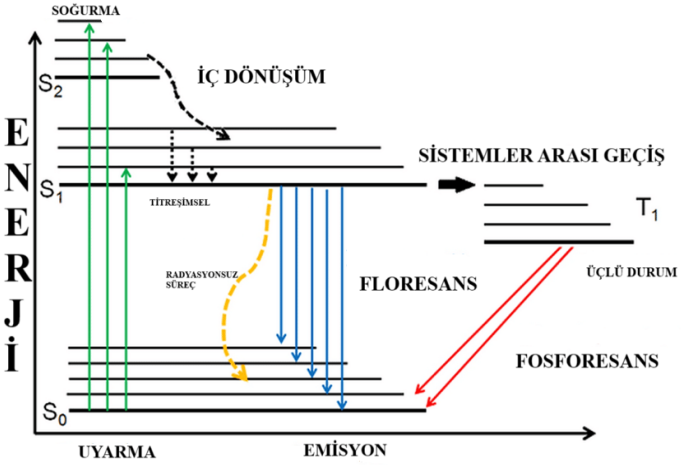


Şekil 2.21 Doğrusal olmayan soğurma

2.3.3 Uyarılmış durum sonlanması

Atomik sistemler, sahip oldukları yapı itibarıyla atom ve moleküller arasındaki etkileşimler nedeniyle, enerji seviyelerinin birbirine oldukça yakın olmasına yol açar ve bu durum, enerji seviyelerinin 'enerji bantları' adı verilen yapıları oluşturmasına neden olmaktadır. Bu fenomen sayesinde ise, enerji bantları kristal yapılı malzemelerin farklı enerji aralıklarında bulunmasının yanı sıra, aynı zamanda malzemenin elektronik özellikleri özelliğini de belirleyici türdedir.

Malzeme yapısını yüksek seviyede enerji ile uyardığımızda, başlangıç aşamasında düşük enerji seviyesine sahip elektronlar, aldıkları enerji ile enerji bandı içerisinde daha üst seviyeye çıkabilir. Bu aşamada gerçekleşen durum, S0'dan S1, S2, ..., Sn gibi 'uyarılmış elektronik durumlara geçiş' şeklinde tanımlanmaktadır. Elektronların üst seviyedeki enerji durumuna yükselmesi ise, moleküllerin iç titreşimsel özellikleri sayesinde gerçekleşir ve bu geçiş aşamasında uyarılmış enerji bandının en düşük seviyesine enerji kaybedilmesiyle sonlanmaktadır. Elektron, ilk uyarılmış enerji seviyesinin (S1) en alt noktasına ulaştığında, kararsız hale gelir ve enerjisini kaybedip tekrar kararlı hale dönebilmek adına, taban durumuna (S0) dönmek isteme halindeki dönüşüm ise, radyatif (ışımalı) ve radyatif olmayan (ışımasız) bozunma olmak üzere iki farklı mekanizma ile gerçekleşebilmektedir (So 2001).



Şekil 2.22 Jablonski diyagramı (Schweizer 2021)

Işımalı bozunma, elektronların uyarılmış seviyeden kararlı hale dönmek için taban seviyesine geçişleri sırasında foton yaymaları ile gerçekleşen bir süreçtir. Bu şekilde bir geçiş, elektronların sahip olduğu enerjilerini elektromanyetik radyasyon (ışık) olarak yaymasıyla ortaya çıkmaktadır. Eğer bu geçiş, aynı spin durumuna sahip elektronlar arasındaki singlet enerji seviyeleri arasında gerçekleşirse, bu ışıma floresans olarak adlandırılır.

Floresans olayında, uyarılmış elektronun enerjisini kademeli olarak kaybetmesi ve böylece alt seviyelere inmesi ile en sonunda taban seviyesine geri dönerek meydana gelen gerçekleşir. Fakat bu süreç esnasında elektron, sahip olduğu enerjisinin bir kısmını molekül içi titreşim ve dönme hareketlerine aktarabilir. Bu nedenle de, floresans ışığı genellikle soğurulan fotonun dalga boyundan daha uzun yani daha düşük enerjili olur. Ayrıca, singlet uyarılmış seviyelerdeki elektronların ömürleri çok kısa olup, nanosaniye (ns) mertebesindedir, bu yüzdendir ki floresans sinyalleri de aynı şekilde kısa süreli olmaktadır (So 2001, Limpouchová 2016).

Işımasız bozunma ise, uyarılmış seviyedeki elektronların enerjilerini foton yaymadan kaybettiği bir süreç olarak tanımlanır. Bu tür bir enerji kaybında ise, molekül içindeki titreşim, dönme ve öteleme hareketleri rol oynar ve elektron enerjisi en sonunda ısı olarak

çevreye yayılır. Kısaca elektron, bu yollarla soğurduğu fotonun tüm enerjisini termal enerjiye dönüştürmektedir (Limpouchová 2016).

Moleküllerin sahip olduğu enerji seviyeleri ile bu seviyeler arasındaki geçişler, Şekil 2.22'de Jablonski diyagramı kullanılarak gösterilmektedir. Bu diyagram, singlet ve triplet enerji seviyeleri arasındaki geçişler ile bu seviyeler arasındaki farklı ışımalı ve ışımasız süreçleri açıklar.

Bu diyagramda da gösterildiği gibi, singlet enerji seviyelerinin en alt seviyesinde bulunan bir elektron, sistemler arası geçiş (intersystem crossing) adı verilen bir mekanizma ile triplet enerji seviyelerine geçebilir. Triplet enerji seviyelerindeki elektronlar da, singlet seviyelerindeki elektronlar gibi kararsızdır ve taban seviyesine dönme eğilimi göstermektedir. Fakat, triplet seviyelerden taban seviyesine geçiş daha yavaş gerçekleşir. Triplet seviyelerden taban seviyesine yapılan bu ışımalı geçiş ise, fosforesans olarak adlandırılır. Fosforesans, triplet enerji seviyelerinden kaynaklandığı için ömrü floresansa göre daha uzundur ve milisaniye (ms) mertebesinde sürebilir. Bunun yanı sıra, uyarıcı olarak kullanılan ışık kaynağının malzeme ile etkileşimi kesildikten sonra bile fosforesans bir süre daha devam edebilmektedir (Sasikumar 2020).

Süreçler arası karşılaştırma yaparsak, floresans ve fosforesans arasındaki en belirgin fark, işte bu iki türdeki ışımanın ömür sürelerinin farklı olmasından gelir. Floresans kısa süreli bir ışıma olup, uyarıcı ışık kaynağı kesildiğinde hemen durur; fosforesans ise daha uzun süreli bir ışıma sağlayarak, uyarım durduktan sonra dahi devam edebilir. Bu fark, yukarıda da bahsedildiği gibi iki sürecin farklı enerji seviyelerinden (singlet ve triplet) kaynaklanmasından ileri geldiği görülmektedir.

Şekil 2.22'de verilen Jablonski diyagramında da görüldüğü üzere, molekülün enerji seviyeleri belirli sembollerle gösterilir. S0, molekülün taban durumu olarak bilinen en düşük enerji seviyesini temsil ederken, molekülün en kararlı ve aynı zamanda enerjisinin de en az olduğu haldir. S1, S2, S3 gibi semboller ise singlet enerji seviyelerini ifade eder. Bu seviyeler ise, molekülün bir foton soğurması sonucu elektronlarının uyarılmasıyla

ulaştığı daha üst enerji durumlarını temsil etmektedir. Singlet seviyeleri, elektronların aynı spin durumunda olduğu enerji seviyeleridir.

Bir molekül, yüksek enerjili bir singlet seviyesine uyarıldığında, bu seviye kararsızdır ve molekül, sahip olduğu enerjisini kaybedecek de olsa daha düşük enerjili bir seviyeye geri dönmek ister. Bu geri dönüş süreci, "iç dönüşüm" (internal conversion - IC) adı verilen bir mekanizma ile gerçekleşmektedir. İç dönüşüm süreci, molekülün enerjisini hızlı bir şekilde kaybedip, daha düşük enerjiye sahip olan bir başka singlet seviyesine geçmesi sürecini anlatır. Bu süreç içerisinde, "molekül içi titreşimsel gevşeme" (intramolecular vibrational relaxation - IVR) olarak da bilinen bir dizi enerji dağılımı süreci de gerçekleşir. Molekül, enerjisini iç titreşim modlarına aktararak daha düşük enerjili bir singlet seviyesine iner. Bu mekanizma çok hızlıdır ve genellikle birkaç pikosaniye (ps) içinde tamamlanmaktadır (Penfold 2018).

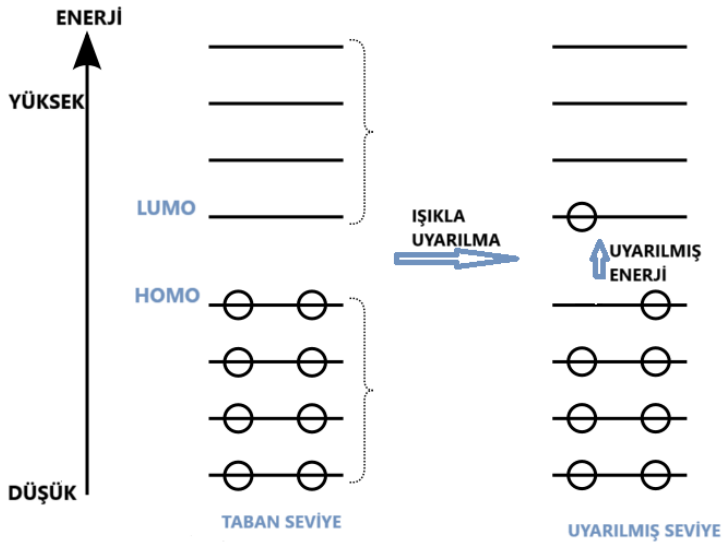
Fakat, singlet seviyesindeki elektronlar sadece bu mekanizma ile daha düşük seviyelere geçmekle kalmazlar; aynı zamanda sistemler arası geçiş (intersystem crossing - ISC) olarak adlandırılan bir başka mekanizma ile triplet enerji seviyelerine de geçebilmektedirler. Triplet seviyeleri, T1, T2, T3 gibi sembollerle gösterilir ve bu seviyeler, elektronların karşıt spinlere sahip olduğu durumları temsil eder. Sistemler arası geçiş, singlet ve triplet seviyeleri arasında bir geçiş sağlar, ancak bu geçiş iç dönüşüme göre çok daha yavaştır. Bunun nedeni, singlet ve triplet seviyeleri arasındaki geçişin, elektron spinlerinin değişmesini gerektirmesidir ve bu süreç, molekülün spin-yasaklı bir geçiş yapmasını zorunlu kılar, bu da sürecin daha uzun sürmesine neden olmaktadır. Bu geçiş ise genellikle milisaniye (ms) mertebesinde zaman almaktadır (Penfold 2018).

Özetle, Jablonski diyagramı, bir molekülün enerji seviyeleri arasındaki olası geçişleri görselleştirir ve bu geçişlerin hızı, molekülün enerji durumları arasındaki etkileşimlerle belirlenmektedir. Singlet seviyeleri arasındaki geçişler hızlı ve etkili iken, triplet seviyelerine yapılan geçişler daha yavaş ve daha az olasıdır. Doğrusal ve doğrusal olmayan uyarım ise, molekülün enerji geçiş mekanizmalarını etkiler. Doğrusal Uyarım, molekülün, tek bir foton absorbe ederek daha yüksek bir enerji seviyesine geçmesini

temsil ederken, doğrusal olmayan uyarım ise iki veya daha fazla fotonun aynı anda absorpsiyonu ile gerçekleşir. Bu süreç genellikle yüksek yoğunluklu lazerlerle gözlemlenir. Bunun yanı sıra kuantum verimlilik ise, bu süreçlerin ne kadar verimli olduğunu anlamak için kritik bir parametredir.

2.3.4 Elektron transfer süreçleri

Malzeme biliminde, üzerinde çalışılan malzemenin sahip olduğu elektronik yapının detaylı analizi, moleküllerin kimyasal reaktivitesi, sahip olduğu optik özellikleri ve elektron transfer süreçlerini anlamak açısından temel derecede bir öneme sahiptir. Bu analiz sürecinde, özellikle en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbital (LUMO) arasındaki enerji farkı (band gap), molekülün elektronik özelliklerinin birincil seviyede belirleyicisi olarak öne çıkmaktadır. Şekil 2.23'te gösterildiği gibi HOMO-LUMO enerji farkı, bir molekülün foton soğurması, kimyasal reaksiyonlar sırasındaki reaktivitesi ve yarı iletken davranışları gibi çeşitli fiziksel ve kimyasal özelliklerini kontrol eden bir etkendir. Bu bağlam içerisinde, HOMO ve LUMO orbitallerinin incelenmesi, moleküler elektronik, organik fotovoltaikler, fotokataliz ve malzeme bilimi gibi alanlarda oldukça önemli bir rol oynamaktadır.



Şekil 2.23 HOMO – LUMO seviyeleri

Molekül içindeki elektronların dağılımı ve sahip olduğu enerji seviyeleri, molekülün kimyasal reaktivitesinin yanı sıra, optik özelliklerini de belirlemektedir. HOMO, molekülün elektron verme eğilimini (nükleofilik davranış) tanımlayan bir terim iken, LUMO ise, elektron alma eğilimini (elektrofilik davranış) tanımlar. HOMO ve LUMO orbitalleri arasındaki enerji farkı ise, bir molekülün uyarılabilirliğini ve dolayısıyla optiksel soğurma spektrumunu belirlemektedir (Sengupta 2022).

Bu enerji farkı, aynı zamanda molekülün kimyasal reaktivitesini de doğrudan etkiler niteliktedir. Örneğin, küçük bir HOMO-LUMO bant aralığına sahip bir molekül, kolayca uyarılabilir olması sebebiyle daha reaktif olabilir. Bu reaktivite, Frontier Molecular Orbital (FMO) teorisi ile açıklanabilir; bu teori, en basit haliyle HOMO ve LUMO orbitallerinin kimyasal reaksiyonlardaki etkileşimlerini inceler.

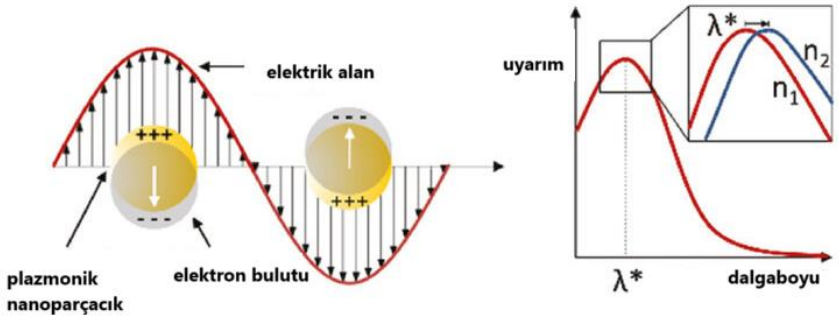
Moleküler orbitaller, bir molekül içerisindeki elektronların bulunabileceği enerji seviyelerini temsil etmektedir. Bu orbitaller, kuantum mekaniğinde Schrödinger denklemi kullanılarak elde edilmektedir. Schrödinger denklemi, kuantum fiziğinin en önemli parçalarından biri olup, bir sistem içerisindeki parçacıkların dalga fonksiyonlarını ve sahip olduğu enerji seviyelerini belirlemek için kullanılmaktadır. Özellikle çok atomlu sistemler için bu denklemin çözümü, molekülün elektronik yapısını anlamada önemli bir rol oynar. Bu denklemin içinde yer alan "Hamiltonyen operatörü", bir molekülün toplam enerjisini (kinetik ve potansiyel enerji) ifade eder. Schrödinger denklemi çözüldüğünde, sistemin farklı enerji seviyeleri ortaya çıkar ve bu seviyelerle ilişkili dalga fonksiyonları, molekülün orbitalleri olarak adlandırılmaktadır. HOMO ve LUMO orbitalleri ise, bu dalga fonksiyonlarının özel çözümleri olup, bir molekülün en yüksek enerjili dolu ve en düşük enerjili boş orbitallerini temsil etmektedir (Chidiebere 2021).

Dolu ve boş orbitaller arasındaki enerji farkı, Koopmans Teoremi ile yaklaşık olarak hesaplanabilmektedir. Koopmans Teoremi'ne göre, bir molekülden bir elektronun çıkarılma enerjisi (iyonlaşma potansiyeli, IP) yaklaşık olarak HOMO'nun negatif enerji değerine eşittir (Muchová 2018).

HOMO ve LUMO kavramları, moleküler elektronik yapı analizinde ve kimyasal reaktivite tahminlerinde kritik seviyede bir öneme sahiptir. Orbitaller arasındaki enerji farkı, molekülün uyarılabilirliğini, kimyasal reaksiyonlardaki etkileşimini ve optik özelliklerini belirleyici roldedir. Kuantum kimyası yöntemleri, bu enerji seviyelerinin hassas bir şekilde hesaplanmasına olanak tanıyarak, moleküler tasarım ve malzeme bilimi alanlarında önemli uygulamalar sunar. HOMO-LUMO enerji farkının doğru bir şekilde anlaşılması, yeni malzemelerin ve moleküler cihazların geliştirilmesinde anahtar seviyede rol oynamaktadır.

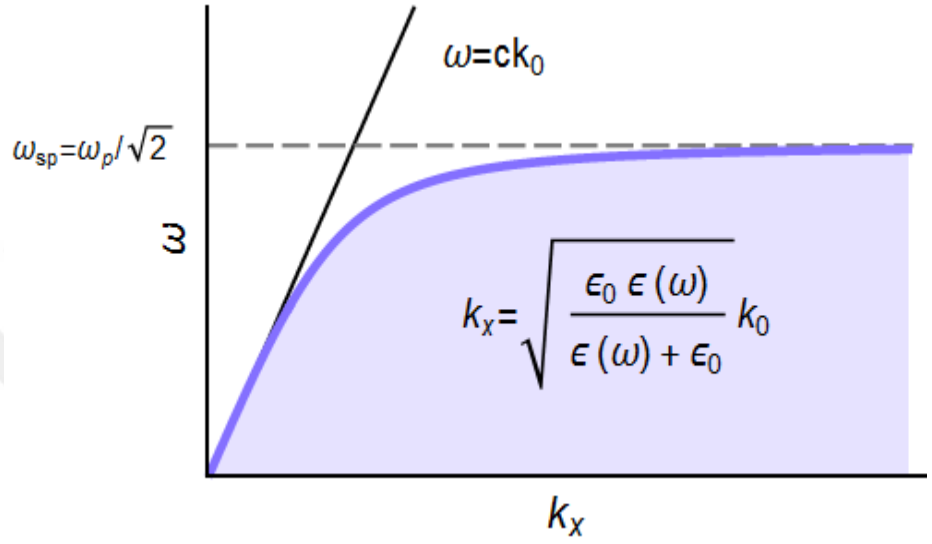
2.3.5 Plazmonik rezonans etkisi

Plazmon, metallerin elektriksel ve optiksel özelliklerini belirlemede kritik rol oynayan bir kuantum mekaniği fenomenidir. Metaldeki serbest elektronların, dış ortamdan gelen radyasyonla etkileşime girip kolektif olarak titreştiği ve bu titreşimlerin metalin içinde veya yüzeyinde meydana gelerek elektronların harekete geçmesini sağladığı bir olgudur (Chen 2012). Titreşimli elektron bulutu olarak da kabul edebileceğimiz plazmonlar, yüzey plazmon (surface plasmons) ve hacim plazmon (bulk plasmons) olarak ikiye ayrılmakratadır (Scholl 2012). Yüzey plazmonları, metalin yüzeyindeki elektromanyetik dalgaların lokalize olmasını sağlayan ve metal ile dielektrik ortam arasında meydana gelirken, hacim plazmonları malzeme içinde oluşan ve bütün malzemeye yayılabilen elektron titreşimleridir (Berini 2008, Scholl 2012).



Şekil 2.24 Malzeme içindeki plazmonik etki

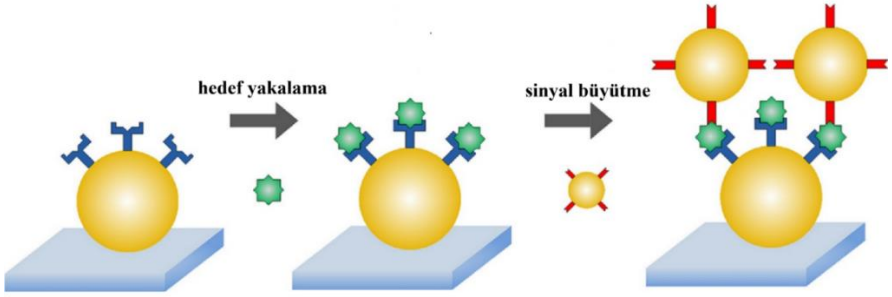
Metal içerisinde bulunan serbest elektronlar, Şekil 2.24'teki gibi dış ortamdan gelen radyasyonla uyarıldığında ortak bir şekilde titreşmesi, bu elektronların belirli bir frekansta hareket etmesini sağlar. Plazmonların titreştiği frekans, elektron yoğunluğu ve metalin özelliklerine bağlı olarak değişebilir niteliktedir (Hou 2013).



Şekil 2.25 Plazmonik rezonans

Elektromanyetik dalganın frekansının, metalin doğal frekansı ile eşleştiği durumda ise rezonans durumu meydana gelmektedir. Şekil 2.25'te gösterildiği gibi, plazmonik rezonans adı verilen bu özel durum, metalde ışığın soğurulması ve saçılması gibi metalin optik özelliklerini etkileyici niteliktedir (Murray 2007).

Elektromanyetik dalgaların metal yüzeyinde lokalize olmasına ve yüksek çözünürlüklü optik sinyallerin elde edilmesine imkan sağlayan ve Şekil 2.26'da gösterilen, yüzey plazmon rezonansı, özellikle sensörler ve biyomedikal uygulamalar için geliştirilen yapılarda oldukça istenilen sonuçların elde edilmesine imkan sağlayan fiziksel bir olaydır.



Şekil 2.26 Plazmonik metal çalışma yöntemi (Guo 2015)

Bu fenomenin gerçekleştiği metaller, uygulama alanları ve tasarlanan yapının amacına göre farklılaşsa da genellikle altın (Au), gümüş (Ag) ve bakır (Cu) tercih edilmektedir (Khurana 2021).

Geniş bir yüzey plazmon rezonans (surface plasmon resonance-SPR) aralığına (500-800 nm) sahip olan altın, güçlü soğurma ve saçılma özellikleri sayesinde sensörler ve biyomedikal çalışmalarda öne çıkmaktadır. Yüksek kimyasal stabiliteye sahip olmasına rağmen, maliyetinin yüksekliği ise dezavantaj olarak karşımıza çıkabilmektedir (Jain 2007).

Gümüş (Ag), güçlü plazmonik rezonans ve optik özellikler göstermesinin yanı sıra rezonans bant aralığının (350-600 nm) olması ve kimyasal stabilite konusunda dezavantajlı olmasına rağmen altına göre maliyetinin daha düşük olması ise onu, sensör ve biyomedikal uygulamalarda daha tercih edilebilir kılar (Thouti 2013) .

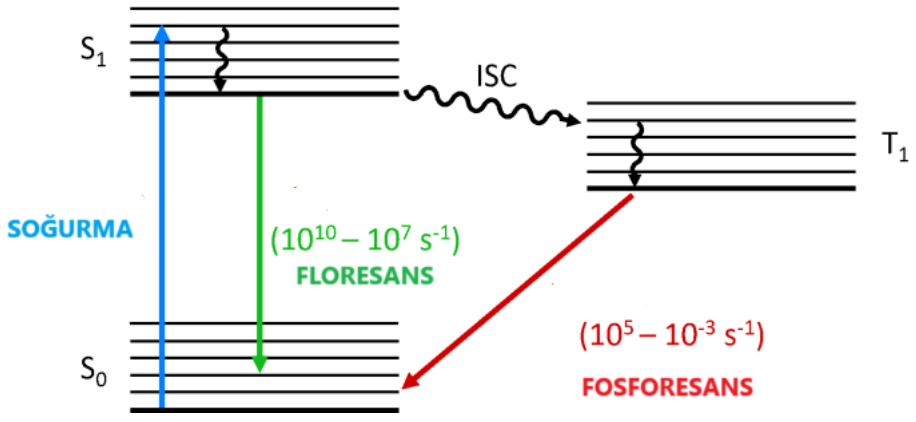
Bakır (Cu) ise, bu metaller arasında plazmonik etkisi en zayıf olan fakat büyük ölçekli uygulamalar için avantaj sağlayabilecek yönü olan bir metaldir. Bakır'ın plazmonik rezonansı ise 400-600 nm arasındadır (Xin 2021).

2.3.6 Kuantum verimi

Fotokimyasal süreçlerin verimliliği optik sistemin performansını etkileyen önemli parametrelerden biri olan kuantum verimi (Quantum Yield) adı verilen fiziksel fenomen, malzemeye düşen ışık enerjisinin ne kadarının diğer enerji türlerine dönüştüğünü belirlemek için kullanılan bir kavramdır (Crosby 1971).

$$\text{Kuantum verimi } (\phi) = \frac{Foton\ Yayılımı\ (Emission)}{Foton\ Soğurumu\ (Absorption)}$$

Soğurma sürecinde, bir molekül ya da atom üzerine düşen foton enerjisi emilir ve fotonun enerjisi molekülün uyarılmış duruma geçmesini sağlayan enerji seviyelerine aktarılır. Formülde görüldüğü gibi, molekülün fotonları ne derece etkin yakaladığı kavramı olarak bu aşama, kuantum veriminin hesaplanması için gereken ilk aşama olarak kabul edilir. Emisyon ise, molekülün uyarılmış durumdan temel duruma geçerken yaydığı ışık enerjisidir. Floresans ve fosforesans olarak ikiye ayrılan bu durumlar Şekil 2.28'de gösterildiği gibi, floresansta nanometre mertebesinde ışık yayılımı gerçekleşirken, fosforesansta ise mikrosaniyeden daha uzun bir zaman alır. İşte kuantum verimi ise, bu süreçler arasında geçen sürede ne kadarının enerji transferi ve içsel - dışsal kuantum verim kaybı olduğunu hesaplamaya yöneliktir (Itoh 2012).



Şekil 2.27 Floresans ve fosforesans geçişleri

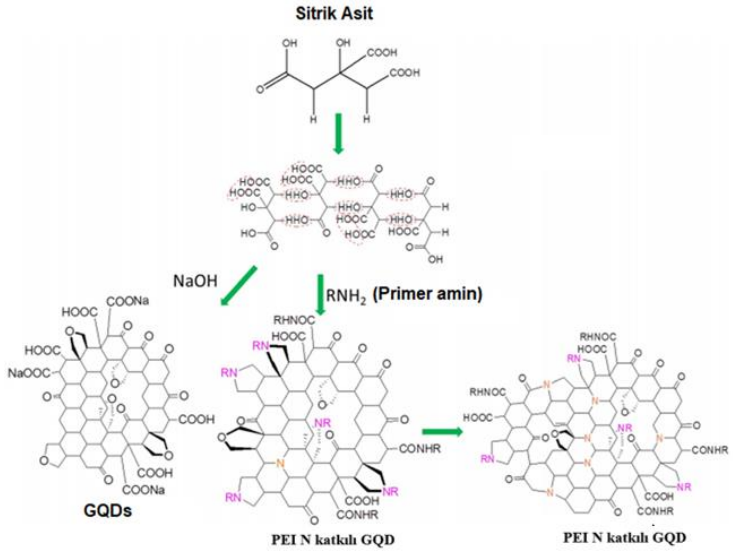
GQD'lar, optik özelliklerinin ve yüksek kuantum verimi ile bilinen malzemelerdir. Bu yüzey alanları ve enerji seviyelerinin kontrol edilebilirliği sayesinde, biyomedikal uygulamalar, optoelektronik ve sensörler gibi uygulamalarda üstün performans sağlamaktadır (Ghaffarkhah 2022).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

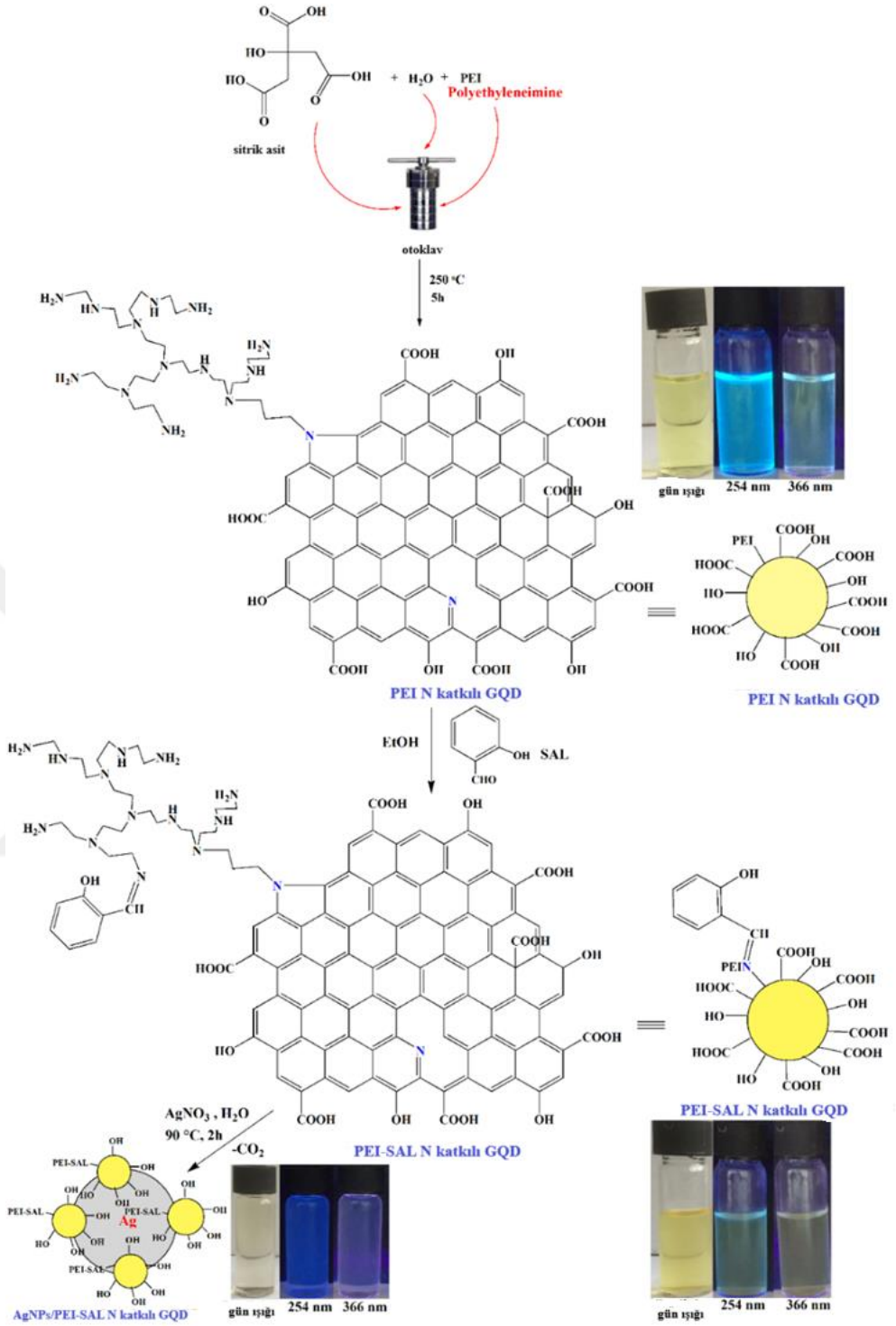
Bu bölümde Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Mustafa YILDIZ ve araştırma grubu tarafından tasarlanan ve sentezlenen Polietilenimin işlevselleştirilmiş Azot katkılı grafen kuantum noktaları (PEI N - katkılı GQD'ler), salisilaldehitin (SAL) reaksiyonundan Schiff bazlı işlevselleştirilmiş azot katkılı GQD'ler (PEI-SAL N katkılı GQD'ler) ve Schiff bazlı işlevselleştirilmiş azot katkılı GQD'lerin gümüş nanokompozitlerinin (AgNP/PEI-SAL N katkılı GQD nanokompozitleri) yapısal ve fotofiziksel karakterizasyonları ile elektron / enerji aktarım dinamiklerinin biyomedikal uygulamalar çerçevesinde etkinliğinin incelenmesi sürecinde kullanılan deneysel ve teorik ölçüm yöntemleri açıklanacaktır. Teorik yöntemler DFT (density functional theory – yoğunluk fonksiyoneli teorisi) kapsamında yapılan analizlerle ortaya konulacaktır. Son kısımda ise, sentezlenen malzeme yapılarının in vivo çalışmaları ile fikrin desteklendiği biyolojik süreç aşamaları eklenmiştir.

3.1 Nanokompozit Yapıların Sentezi ve Hazırlanması

Bu çalışmada incelenen örnekler sırasıyla; PEI N-katkılı GQD'lar, PEI-SAL N-katkılı GQD'lar (Schiff bazlı) ve AgNP/PEI-SAL N- katkılı GQD'lar olarak tasarlanıp adlandırılmıştır.



Şekil 3.1 PEI N katkılı grafen kuantum noktaların sentezi



Şekil 3.2 PEI-SAL N Katkılı GQD'lar (schiff bazlı) ve AgNPs/PEI-SAL N Katkılı GQD'ların sentezi

Şekil 3.1 ve Şekil 3.2'de gösterilen sentez aşamalarında, öncelikle PEI N-katkılı GQDs sentezinde izlenen işlemler sırasıyla, sitrik asit monohidrat (2,31 g, 10,00 mmol) ve PEI (2,62 g, 1,00 mmol)'nin, 250 °C'de bir otoklav içerisinde inkübasyon işlemi için, 50 mL deiyonize damıtılmış suda çözülmesiyle başlamış ve oda sıcaklığına gelene kadar soğutulmasıyla devam etmiştir. Süspanse halindeki ürünlere 12000 rpm hızıyla, 10 dakika boyunca santrifüj işlemi uygulanarak, üstte kalan sıvı toplanmıştır. PEI N-katkılı GQD nanoparçacık üretimine ise, deiyonize su ve etanol ile yıkanarak başlanmıştır. Elde edilen PEI N-katkılı GQD'ler bir süre kurutma kabında (desikatör) saklanmıştır.

PEI-SAL N-katkılı GQDs (Schiff base) sentezi işlemi için ise, 250 mL hacmindeki bir şişeye PEI N-katkılı GQD'ler (0,14 g), etanol (150 mL) ve salisilaldehit (SAL) (0,5 mL, d:1,17 g/mL) eklendikten sonra, karışımın 3 saat boyunca geri akışta kalması sağlanmıştır. 'Refluxing' olarak adı verilen bu aşamada, reaksiyon gerçekleşirken malzemeler önce buharlaşıp sonra yoğuşarak, çözeltinin içine geri dönmesi durumu gerçekleşmektedir. Böylece elde edilen bileşiğin son durumu, ethanolün buharlaştırılmasından elde edilmiş, sıcak etanol ile yıkanmış ve sarı renkte ve katı fazdadır. Ayrıca bileşen, suda çözünür yapıdadır.

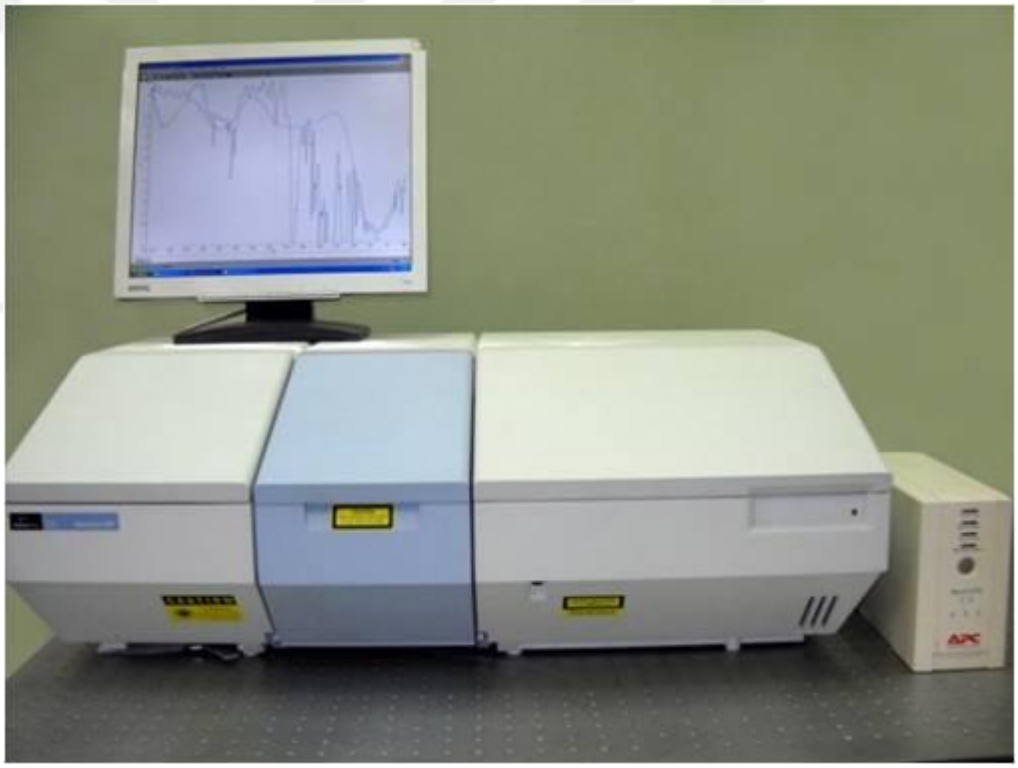
AgNPs/PEI-SAL N-katkılı GQD sentezi için işlemlere öncelikle, 100 mL sudaki PEI-SAL N-katkılı GQD'lerin (0,0216 g) bir çözeltisi 250 mL'lik bir şişeye, daha sonra ise 0,25 g AgNO3 çözeltisinin 50 mL'si ise PEI-SAL N-katkılı GQD karışımına eklenerek başlanmıştır. Karışımlar, gümüşün katyon halinden (Ag+) gümüş nanoparçacıklardan (AgNP'ler) indirgenme işleminin tamamlaması için geçen 2 saat boyunca 90°C'de bir su banyosunda ısıtılmış ve gümüş nanoparçacıklardan ve PEI-SAL N-katkılı GQD'lerden (AgNP'ler/PEI-SAL N-katkılı GQD'ler) oluşan nanokompozit malzemeler elde edilmiştir. AgNP'ler/PEI-SAL N-katkılı GQD'ler çözeltileri sonrasında, oda sıcaklığına (RT) soğutulup ve kullanım için 4°C'de saklanarak gerekli karakterizasyon işlemleri için bekletilmiştir.

3.2 Nanokompozit Yapıların Karakterizasyonu

3.2.1 Nanokompozitlerin yapısal karakterizasyonu (FT-IR, TEM, EDX)

Tez kapsamında çalışılan malzemelerin yapısal karakterizasyonları Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi ve Ankara Üniversitesi araştırma laboratuvarlarında yapılmıştır.

Malzemedeki moleküler yapıyı ve yapıdaki fonksiyonel grupların analizi için Şekil 3.3'te gösterilen Perkin Elmer BX II Spektrometresi cihazından yararlanarak, Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) ölçümleri alınmıştır.



Şekil 3.3 Perkin elmer BX II spektrometresi

Spektrometre, infrared dalgaboyunda bir ışık kaynağından gelen ışınların Michelson interferometresi gibi ışığı iki farklı yoldan geçiren ve sonra bunları birleştiren interferogram adı verilen tüm frekanslarda ışığı birleştiren bir yapı oluşturarak, elde edilen sonucu Fourier dönüşümü ile spektruma dönüştürmesi ile çalışmaktadır (Jr 2024).

Spektrum, cihazın yapısında bulunan dedektör tarafından algılanıp ölçülerek örneğin her frekansta ne kadar ışık soğurduğunu kaydeder. Sonuçta elde edilen spektrumda ise, her bir pik, bağın veya fonksiyonel grubun varlığını ve çevresini belirten spesifik bir frekans meydana getirmektedir (Tamer 2018).

TEM (Geçiş Elektron Mikroskobu - Transmission Electron Microscopy) ise, örneklerin atomik seviyede ve yüksek çözünürlükte görüntüleme sağlayan bir mikroskoptur. Tez kapsamında Şekil 3.4'te gösterilen Jeol 2100F HRTEM adlı bir TEM cihazı kullanılmıştır.

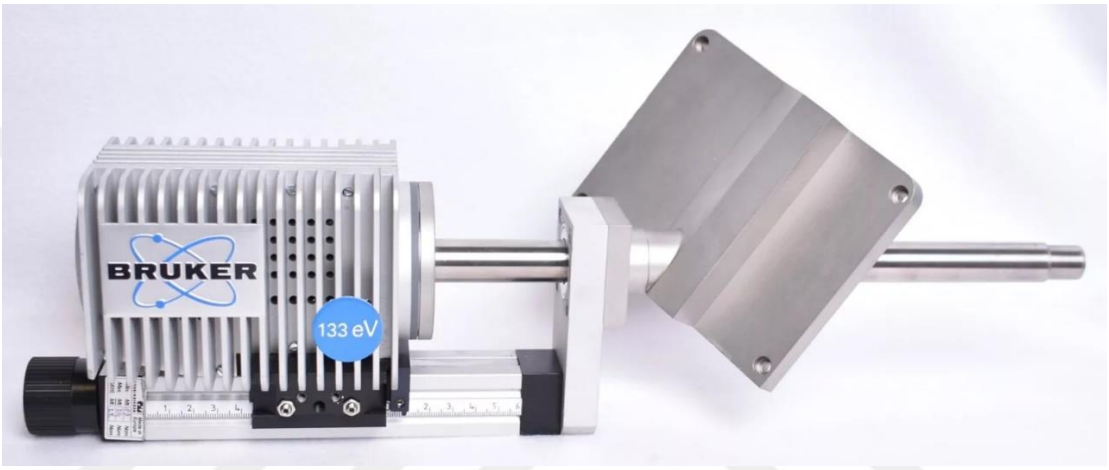


Şekil 3.4 Jeol 2100F HRTEM cihazı

Çalışma prensibi elektron tabancasının ürettiği elektron demetinin, örnekten geçerken, örneğin yapısal özelliklerini görüntülemesi ve analizi üzerine kurguludur. Elektronların incelenen örnekteki etkileşimlerini analiz ederek, atomik seviyede detaylı bilgi sağlar. Genellikle elektronların geçişine izin vermesi için tarama öncesi,100 nm ve altı incelikte hazırlanan örnek hazırlanır (Gao 2014). Elektron demetinin ulaştığı örnekten saçılan ve kırılan bu elektronları, odaklamak ve algılamak için sistemde çeşitli lens ve

elektromıknatıslar bulunmaktadır. Saçılan elektronlardaki derece farklılığı örneğin yapısı ve morfolojisi hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlamaktadır.

Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDX- Energy-dispersive X-ray spectroscopy) ise, örnekteki elementlerin varlığı, dağılımı ve konsantrasyonunu dedekte etmeye yöneliktir. Tez kapsamında bu ölçüm için, Şekil 3.5'te gösterilen Bruker AXS XFlash Detector 4010 cihazı kullanılmıştır.



Şekil 3.5 Bruker AXS XFlash detector 4010

Cihaz içerisinde numuneye yollanan X-ışını, örnek içerisindeki elementlere çarparak karakteristik enerji seviyelerinde yayılımlar yapar. Yayılan ışınlar dedektör yardımıyla ölçülür ve analiz edilen enerjileri, elementlerin dağılım ve yoğunluğunu belirlemekte yardımcı olur (Tekin 2021). Analiz sonucu, her bir element için enerji pikleri oluşur ve sağlanan elementel analizle malzemelerin kimyasal bileşeni konusunda net bir bilgi elde edilmiş olur.

3.2.2 Nanokompozitlerin fotofiziksel karakterizasyonu

Fotofiziksel karakterizasyon, malzemelerin ışıkla etkileşmeleri sonucu malzemelerde meydana gelen optiksel davranış ve fotofiziksel olayları detaylı incelemek üzerine geliştirilen tekniklerdir. Soğurma, emisyon, elektron ve enerji transfer mekanizmaları ve

doğrusal olmayan optiksel süreçlerin incelenmesi için bu bölümde yer verdiğimiz cihazlar Ankara Üniversitesi Optik Malzemeler Araştırma Laboratuvar'ında yer almaktadır.

3.2.2.1 Nanokompozitlerin doğrusal soğurma spektrumlarının ölçülmesi

UV- Visible Soğurma spektroskopisi, malzemelerin UV (ultraviyole) ve Visible (görünür) bölge içerisindeki ışığın soğurma ve transmisyon miktarı üzerine veri üreten bir tekniktir. Çalışma prensibi gereğince Beer-Lambert Yasası'na dayanarak tasarlanan bu cihaz, yapısındaki lamba (tungsten-halojen ya da döteryum) sayesinde malzeme üzerine gönderdiği ışığın numuneye çarptıktan sonra incelenen numunenin yapısındaki moleküllerdeki elektronları üst seviyeye yükseltmesi ve ışıkta meydana gelen kaybın 'soğurma' değeri olarak spektrumda karakteriksel pik olarak ekrana yansıtılması üzerine kuruludur (Cole 2020). Bu spektroskopik yöntem için tek dalga boylu, çok dalga boylu ve dinamik süreç analizleri için zamanlı spektroskopi cihazları bulunmaktadır.

Bu tez kapsamında, malzemelerin karakterizasyonu için Şekil 3.6'da gösterilen Shimadzu UV-1800 spektrofotometre cihazı kullanılmıştır.



Şekil 3.6 Shimadzu UV-1800 spektrofotometre cihazı

190-110 nm arasındaki bölgeyi tarama kapasitesi olan bu cihazda, ışık malzeme üzerine gönderilmeden önce bir monokromatörden geçirilir ve ve malzeme üzerine gönderilecek dalga boyları seçilir. Çift prizma monokromatörlü bir yapıya sahip olması sonuçların

eldesinde yüksek hassiyet sağlar. Örnekten geçen ışığın miktarı dedektör yardımıyla ölçülerek, ışık yoğunluğunun öncesi ve sonrası üzerine yapılan analizler sayısal verilere dökülerek bilgisayar ekranına yansımaktadır.

Cihaz kullanımı ise, öncelikle cihazın açılarak belirli bir süre ısınma süresinin beklenmesi ile başlar. İncelenecek malzemeler, 10 mm genişliğindeki kuartz tüpler içerisinde saf su içerisinde çözdürülerek ve ince film halinde alınmıştır. Malzemelerin soğurma spektrumlarının ölçümü için malzemelerden önce baseline olarak tanımladığımız, referans spektrum alma işlemi yapılmaktadır. Bu adım, malzemenin çözücüsü veya ince filmde kullandığımız alttaşın, cihaz içerisindeki her iki tutucu bölmesine yerleştirilerek, cihazın tam performans 190-1100 nm şeklinde spektrumu taraması ile yapılır. Daha sonra, tutucu bölmelerinden biri incelenecek örnek ile değiştirilerek spektrum taraması yenilenir. Böylece, ikinci adımda tarama yapılırken ilk adımdaki çözücü - alttaş - kuartz hücre etkisi elimine edilerek, incelenen örneğin net verisine ulaşılmaktadır.

3.2.2.2 Nanokompozitlerin floresans spektrumlarının ölçülmesi

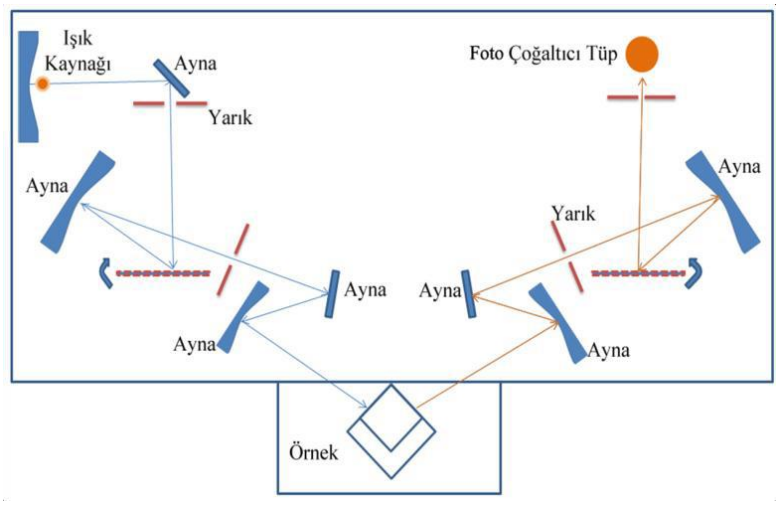
Floresans spektrometresi, malzemelerdeki floresans olayına dayanan bir tekniktir. Molekülün ışık enerjisiyle uyarımından sonra, zamanla daha düşük enerjili seviyeye düşme ve bu sürede ışık yayması üzerine kurulu bu süreç birkaç aşamada gerçekleşir. Öncelikle, malzemeye gönderilen fotonlar belirli bir seviyede soğurulur ve soğurulan bu enerji molekülü S0 seviyesinden S1'e çıkartır. Böylece moleküldeki elektronlar da bir üst seviyeye uyarılmış olur. Uyarılan bu moleküller malzeme içerisinde çeşitli enerji seviyelerine geçiş yapabilir. Uyarılmış halden temel hale dönerken foton yayınlaması ise, soğurma dalgaboyundan daha uzun fakat daha düşük enerjide gerçekleşir. Bu fenomene Stokes Kayması adı verilir (Zhou 2019). Floresans sonuçlarının yorumlanması için soğurma pik değerlerinin bilgisi de gerektiği için öncelikle malzemenin soğurma spektrumu alınmalıdır. Ayrıca malzemenin emisyon yoğunluğu, malzemenin floresans verimi ve konstantrasyonuna bağlı olarak değişmektedir. Floresans olayları ise Jablonski diyagramı ile temsil edilerek, enerji seviyeleri arasındaki geçişlerin gösterilmesi sağlanır.

Tez kapsamında, elde edilen floresans ölçümleri, Şekil 3.7'de gösterilen Perkin Elmer LS55 floresans spektrometresi ile alınmıştır.



Şekil 3.7 Perkin Elmer LS55 floresans spektrometresi

200-900 nm arasındaki floresans değerlerini elde edebildiğimizi bu cihaz, uyarıcı ve algılayıcı olmak üzere iki kısımdan oluşur. Şekil 3.8'de iç dizaynı verilen bu cihazda, malzemeyi istenilen dalga boyunda uyarmak için gerekli mekanizmanının olduğu kısım uyarma kısmı olurken, malzemeden yayılan ışığın dalgaboyunun analiz edilmesinin gerçekleştiği yer ise algılayıcı kısmıdır. Uyarıcı kısımda, ışık kaynağından gelen ışığı kırınım ızgarası ile çeşitli dalga boylarına ayıran ve istenilen dalgaboyunun seçilmesini sağlayan optiksel filtre ve yarıklar bulunur. Algılayıcı kısım ise kesici filtrelerin, kırınım ağının, düşük sinyalleri yükseltici foto çoğaltıcı tüpün ve en son algılayıcı olarak bir dedektörün olduğu yerdir.



Şekil 3.8 Floresans Spektrometresinin iç dizaynı

Ölçüm alınırken, numune haznesine dik bir konumda örnek yerleştirilir. Burada da örnek sıvı formda ise kuartz hücre kullanılırken aynı zamanda ince filmlerin ölçümü de yapılırken sisteme dik yerleştirme yapılır. Elde edilen sonuçların tepe dalga boyu (en yoğun floresans yapılan nokta), Stokes Kayması ve floresans yoğunluğu gibi bilgiler bilgisayar ekranından analiz edilir. Elde edilen floresans yoğunluğu ise hem hazırlanan örneğin konsantrasyonuna hem de kuantum verimine bağlıdır.

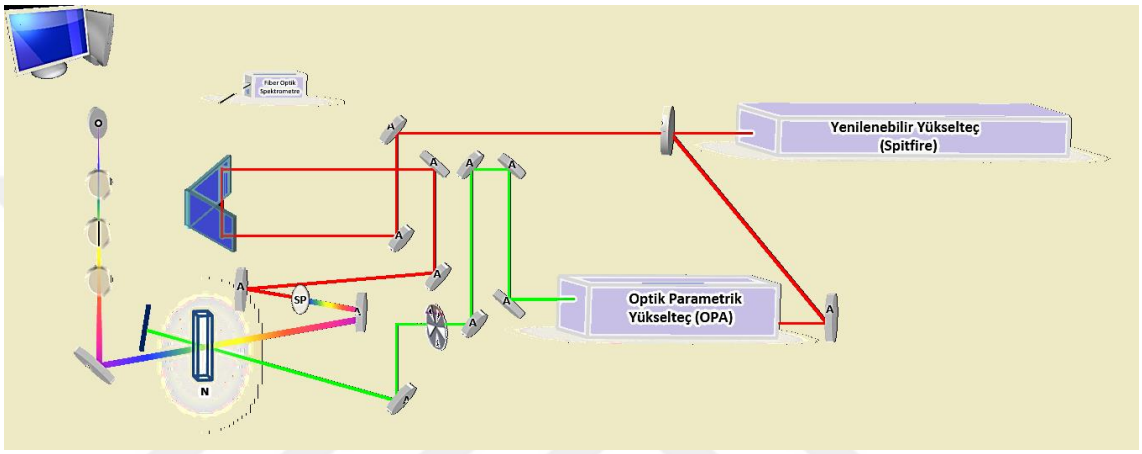
3.2.2.3 Nanokompozitlerin pompa-gözlem spektroskopisi

Pompa-gözlem (Pump-Probe) spektroskopisi, femtosaniye (fs) 'lik süreç içerisinde geçen fotofiziksel ve fotokimyasal olayların incelenmesi için kulanılan bir tekniktir. Malzemenin yüksek zaman çözünürlüğünde moleküler dinamiklerinin ölçümü, elektron/enerji transfer mekanizmaları ve çeşitli fotokimyasal reaksiyonlar hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlamaktadır (Kiefer 2002).

Yüksek hassasiyet gerektiren bu cihaz temelde, Şekil 3.9'daki gibi şematik bir temsille özetlenebilir. Lazer kaynağı olarak 800nm dalgaboyuna sahip (Titanyum:safir) fs zaman ölçekli bir lazer, lazerden elde edilen pompa ve gözlem darbelerinin dalgaboylarının ayarlanmasında kullanılan OPA (optik parametrik genleştirici), pompa ve gözlem kolu, optik gecikme hattı, örnek tutucu ve ortamı, malzemeden çıkan ışığı ölçecek bir spektrometre ve ışık yoğunluğunu ölçecek fotodiyot veya CCD detektörden oluşmaktadır.

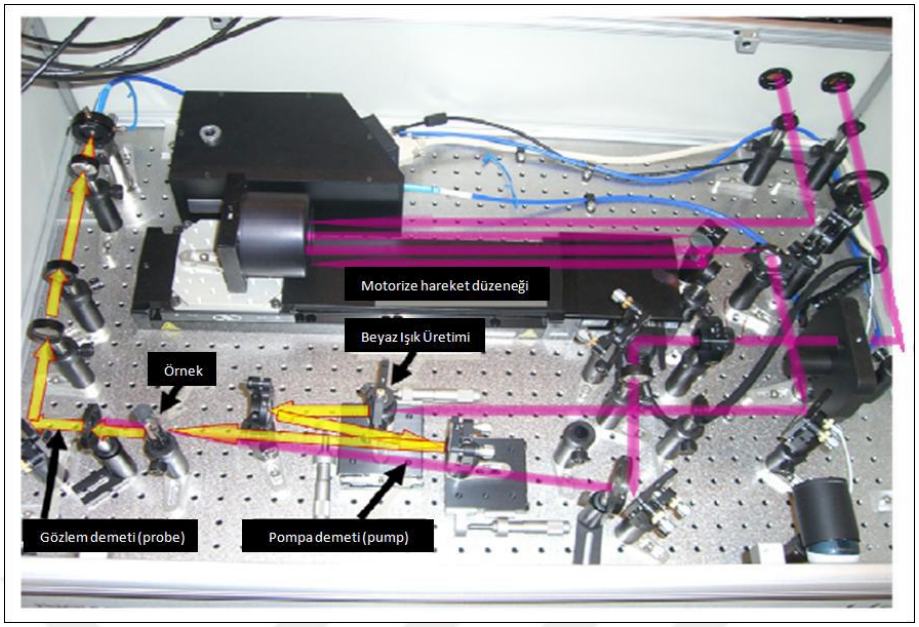
Sistemde pompa darbesi, malzemeyi uyararak dinamik sürecin başlamasını sağlamak üzerinedir. Bu adımda seçilen pompa darbesi için lazerin dalgaboyu ise, doğrusal soğurma verilerinde izinli enerji seviyelerinden seçilir. Gözlem darbesi ise, pompaya göre gecikme ile malzeme üzerine gönderilir. Bu gecikme sayesinde malzeme içerisindeki dinamik olayların zamansal çözümlemesi yapılmaktadır. Sistemde gözlem darbesindeki gecikmeyi, optik gecikme hattı olarak tanımlayabileceğimiz aynalardan yararlanılır. Sistemde doğrusal olmayan etkilerin gözlenmesi için, pompa ve gözlem darbelerinin sadece zamansal değil aynı zamanda uzaysal da üst üste gelmesi gerekir. Bu kısımda da sistemde yer alan çeşitli aynalardan yararlanılır. Sonuçta elde edilmesi istenen veriler,

gözlem ışığında meydana gelen değişiklikler olduğu için malzeme ile etkileşiminden sonra pompa ışığı eliminize edilerek, gözlem ışığı çeşitli filtre, polarizör ve mercek gibi yardımcı elemanlar vasıtasıyla fiber optik spektrometreye düşürülür. Zaman çözünürlüklü spektrumlar da buradan elde edilen verilerle üretilir. Dedektör, spektrometredeki verileri toplar ve bilgisayara göndererek analiz programında analiz edilmesini sağlamaktadır.



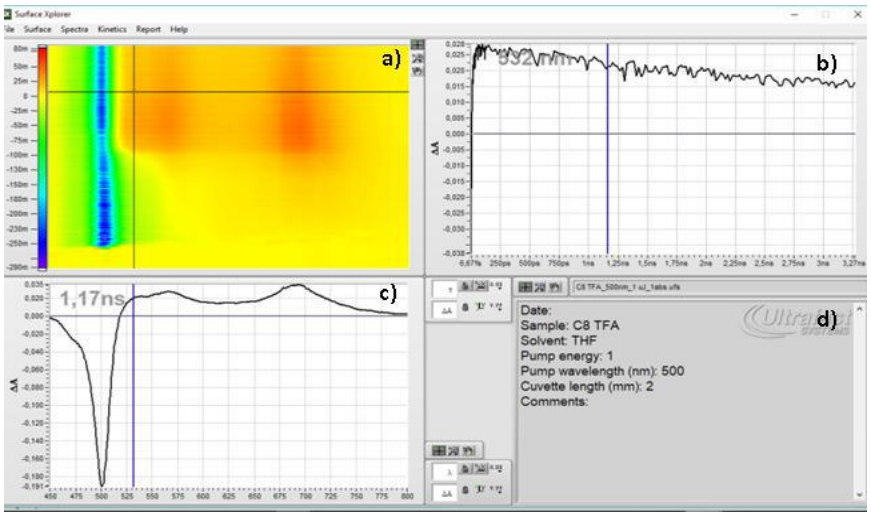
Şekil 3.9 Pompa-gözlem spektroskopisi deney düzeneğinin şematik temsili

Tez çalışması kapsamında incelenen malzemelerin, elektron transfer mekanizmaları ve uyarılmış seviye ömürleri ultrahızlı pompa-gözlem spektroskopisi ile belirlenmiştir. Ultrafast Systems tarafından üretilen Helios sisteminin kullanıldığı düzenek (Şekil 3.10), LabVIEW ile yazılmış otomasyon programı ile kontrol edilmektedir.



Şekil 3.10 Ultrahızlı pompa-gözlem spektroskopi deney düzeneği

Deney verilerinin elde edildikten sonra arıtımı için ise sisteme uygun olan Surface Xplorer programı kullanılmıştır. Deney düzeneği (Spectra Physics, Helios) aşağıdaki şekilde gösterilmektedir. Şekil 3.11'deki gibi temsili gösterilen, Surface Xplorer programı ekranında verileri yorumlamak için karşımıza çıkan ekranda spektrumun uyarılmış durum soğurmasını şiddete bağlı yorumladığımızda kırmızı, turuncu ve sarı renklerin temsilini görürken, yeşil ve mavi renkler ise uyarılmış seviyenin doyuma ulaştığını göstermekte olduğunu kabul edilir.



Şekil 3.11 Surface Xplorer programının ekran görüntüsü

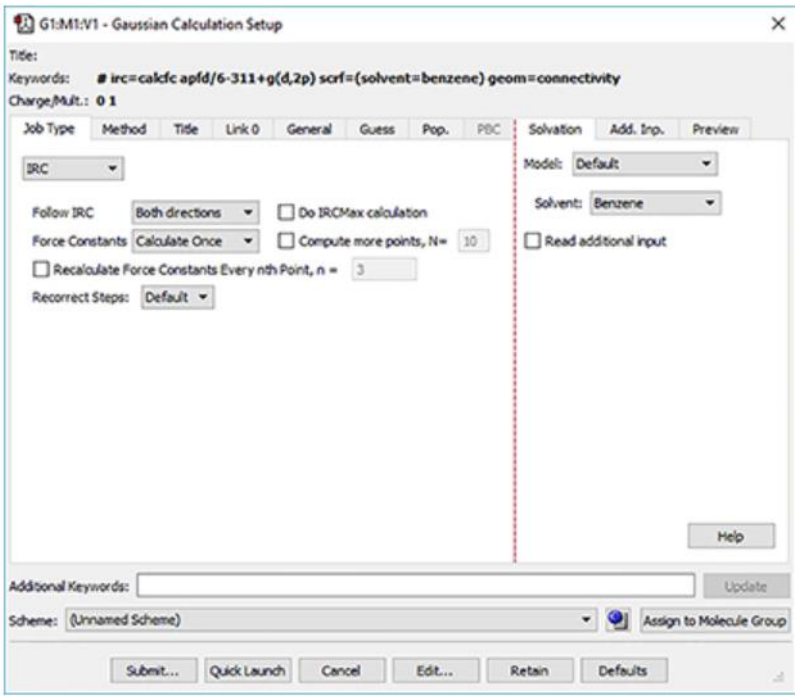
3.3 Nanokompozit Yapıların Teorik İncelenmesi

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT- Density Functional Theory), kuantum mekaniğinin temel ilkelerine dayanan ve çok elektronlu sistemlerin elektronik yapılarını analiz etmek için kullanılan bir hesaplama yöntemidir. Yöntem, karmaşık ve çok sayıda elektronu olan sistemler için hesaplama yeteneği barındırması ile teorik incelemeler için oldukça kritik bir basamakta yer alır. Moleküllerin en kararlı yapısı yani minimum enerji yapısı ve yapının geometrik optimizasyonunda, aktivasyon enerjileri ve bağ yapısı analizinde, HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital - En Yüksek Dolu Moleküler Orbital) - LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital - En Düşük Dolu Olmayan Moleküler Orbital) seviyelerinin hesabı ile elektronik geçişler ve optik özelliklerin belirlenmesinde ayrıca bant yapıları ve yüzey fenomenleri incelenmesi için kullanılmaktadır.

DFT, elektron yoğunluğunu birincil değişken olarak alarak toplam enerji fonksiyonunu elde etmeyi hedefleyen bir yöntemdir. Temel bileşenleri; Kohn-Sham Eşitlikleri, değişim-korelasyon Fonksiyoneli, hesaplama yöntemleri ve baz setleridir (Orio 2009). Kohn-Sham Eşitlikleri, çok elektronlu bir sistemi tek elektronlu bir sistemle ilişkilendirip yaklaşımda bulurken, değişim-korelasyon fonksiyoneli ise elektronlar arası etkileşimlerin kuantum mekaniksel özelliklerini incelemeye yöneliktir (Jacob 2014). DFT'de kullanılan yöntemler arasında en yaygın olanları ise, B3LYP (Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr) ve PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) sistemin yapısına göre seçilir (Mardirossian 2017). Baz setleri ise, elektron dalga fonksiyonlarını temsil eden matematiksel fonksiyonlardır.

DFT hesapları birkaç adımda gerçekleşir. İlk olarak, sistem için bir başlangıç noktası ve atomik koordinatları belirlenir. Ardından hesaplamanın amacına uygun olacak şekilde bir fonksiyonel ve baz seti seçimi yapılır. Kohn-Sham eşitlikleri çözülerek, sistemin elektron yoğunluğu ve toplam enerji fonksiyoneli elde edilir. İncelenen örneğin en düşük enerji durumu için yapı optimizasyonu yapılır. Son adım olarak istenen analizler (moleküler özellikler, HOMO - LUMO farkları, spektrum yapısı) üzerine gerekli incelemeler yapılınır.

Tez kapsamında örneklerin DFT analizi, Ankara Üniversitesi Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu Öğretim Üyesi Prof. Dr. Bahadır BOYACIOĞLU tarafından yapılmıştır. Analiz esnasında, nanokompozitlerin büyük boyutu nedeniyle, hesaplama sistemlerinin bu yapıları simüle ederken yetersiz kalması hesaplamaların gerçekleştirilmesini zorlaştıran bir adım olarak karşımıza çıkmıştır. Bu durum, simülasyonlarda basitleştirilmiş modeller kullanarak aşılmıştır. Gaussview, moleküler yapıları görselleştirmek için, Şekil 3.12'deki Gaussian 09W ise, kuantum kimyası hesaplamalarını yapmak için kullanılan yazılımlardır.



Şekil 3.12 Gaussian yazılımı ekran görüntüsü

Analizde fonksiyonel seçimi, B3LYP ve CAM-B3LYP tarafından olmuştur. Bu fonksiyoneller, elektronik yapı ve optik özelliklerin analizinde kullanılmıştır. TD-DFT (Zaman Bağımlı Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi), moleküllerin elektronik uyarılma durumlarını incelemek ve HOMO-LUMO enerji boşluğu gibi elektronik özellikleri belirlemek için kullanılmıştır. DOS grafikleri, bir malzemenin enerji seviyelerinin dağılımını gösterir. Bu grafikler, malzemenin elektronik özelliklerini anlamak amaçlı çıkarılmıştır.

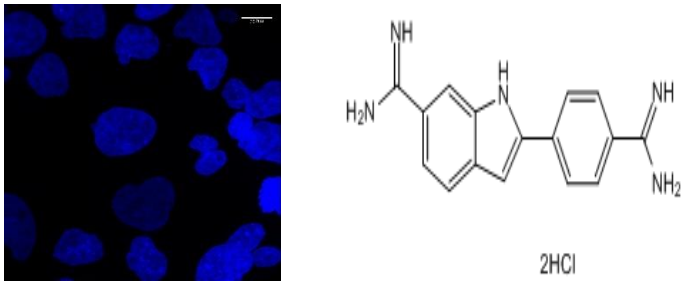
3.4 Nanokompozit Yapıların Biyoteknolojik Uygulama Örneği

Grafen kuantum nokta nanokompozitleri, göstermiş olduğu floresans özellikleri sayesinde biyoteknolojik uygulamalarda oldukça etkin sonuçların gözlenebileceği bir malzeme yapısıdır. GQD'ların yüzey yapıları, boyutları ve doping edilen bileşenlerle çeşitlendirilmesi ile farklı malzemelerle nanokompozit yapıların oluşturulması biyogörüntüleme, hedefli ilaç taşınımı, fototermal terapi gibi farklı uygulamalarda onu etkileyici bir çalışma alanı yapar.

Tez kapsamında üretilen malzemelerin, biyomedikal uygulamalar için çerçevesinde uygunluğunu test etmek üzerine, biyogörüntüleme alanında etkinliği için önerilen bir dizi deneyler yapılmıştır. Ankara Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Biyomedikal Mühendisliği Öğretim Üyesi Prof. Dr. Açelya YILMAZER öncülüğündeki araştırma laboratuvarında malzemelerin etkinliğini gözlemlemek üzerine testler ve görüntüleme işlemleri yapılmıştır.

A549 insan akciğer kanser hücrelerinin kullanıldığı işlemler dizininde, öncelikli adım olarak tasarlanan malzemelerin incelenecek hücre yapılarına zarar verip vermediğini test etmekle başlamıştır. Her bir kuyuya (well) 5000 hücre gelecek şekilde 96 kuyulu bir plakaya yerleştirilen hücreler, farklı konsatrasyonlardaki (200, 100 ve 50 µg/mL) PEI N-katkılı GQD'ler, PEI-SAL N- katkılı GQD'ler ve AgNPs/PEI-SAL N katkılı GQD nanokompozitleri ile işlem görmüştür. Hücrelerin zarar görüp görmediğini anlamak için LDH (Laktat Dehidrojenaz) testi adı verilen, hücre zarının hasar görüp görmediğini belirlemek amacıyla yapılan bir adımdan geçmiştir. Hücrenin hasar görmesi durumunda, LDH enziminin hücre dışına salınarak, kültür ortamında ölçülebilirliği ise hücrede meydana gelen hasarın bir göstergesi olarak kullanılmaktadır. Sonuçları ise grafiksel şekilde yorumlanır. Ardından hücrelerin asıl amacı için hazırlık yapılma başlanır. Tez çalışması için incelenen örneklerin çalışılmasına, her bir kuyuya (well) 25.000 kanserli hücre denk gelecek şekilde 24 kuyulu bir plaka içerisine yerleşim yapılarak başlanmıştır. Hücreler bir gece bekledikten sonra, PEI N- katkılı GQD'ler, PEI-SAL N-katkılı GQD'ler ve AgNPs/PEI-SAL N-katkılı GQD nanokompozitleri ile farklı konsatrasyonlarda (200,

100 ve 50 µg/mL) olmak üzere inkübe edilmiştir. İnkübasyon işlemi en basit haliyle, hücrelerin veya mikroorganizmaların bir süre uygun bir ortamda tutularak, hücrelerin büyüme, gelişme veya belirli reaksiyonların gerçekleştirmesi için gereken koşulların sağlanması olarak tanımlanabilmektedir. İnkübasyon işlemi sonrası DPBS (Dulbecco's Phosphate-Buffered Saline) adı verilen bir çözelti ile yıkanarak, hücrelerin temizliği ve hücre kültüründen fazla maddelerin uzaklaştırılması adımı uygulanmıştır. Ardından, hücreler soğuk metanol ile sabitlenmiştir. Sabitleme işlemi ise, hücrelerin yapısını korumak ve hücre içindeki bileşenlerin de yerinde kalması için uygulanan bir adımdır. Ayrıca bu adım, hücrelerin canlılıklarını kaybetmeden önceki hallerini korumaya da yardımcı olur. Hücrelerin, DAPI (4',6-diamidino-2-phenylindole) adı verilen bir boya ile boyanması işlemi ise DAPI boyasının, hücrelerin çekirdeklerindeki DNA'ya bağlanmasını ve floresan bir sinyal elde edilmesini sağlayan adımdır. Bu işlem sayesinde de hücreler Şekil 3.13'te görüldüğü gibi, çekirdekleri mavi renkte gözlemlenmektedir. En son adım olan hücrelerin, ters floresan mikroskop (inverted fluorescent microscope.) kullanılarak görüntülenmesinde ise, floresans sinyalleri algılanarak hücrelerin görüntülerinin eldesi sağlanmaktadır.

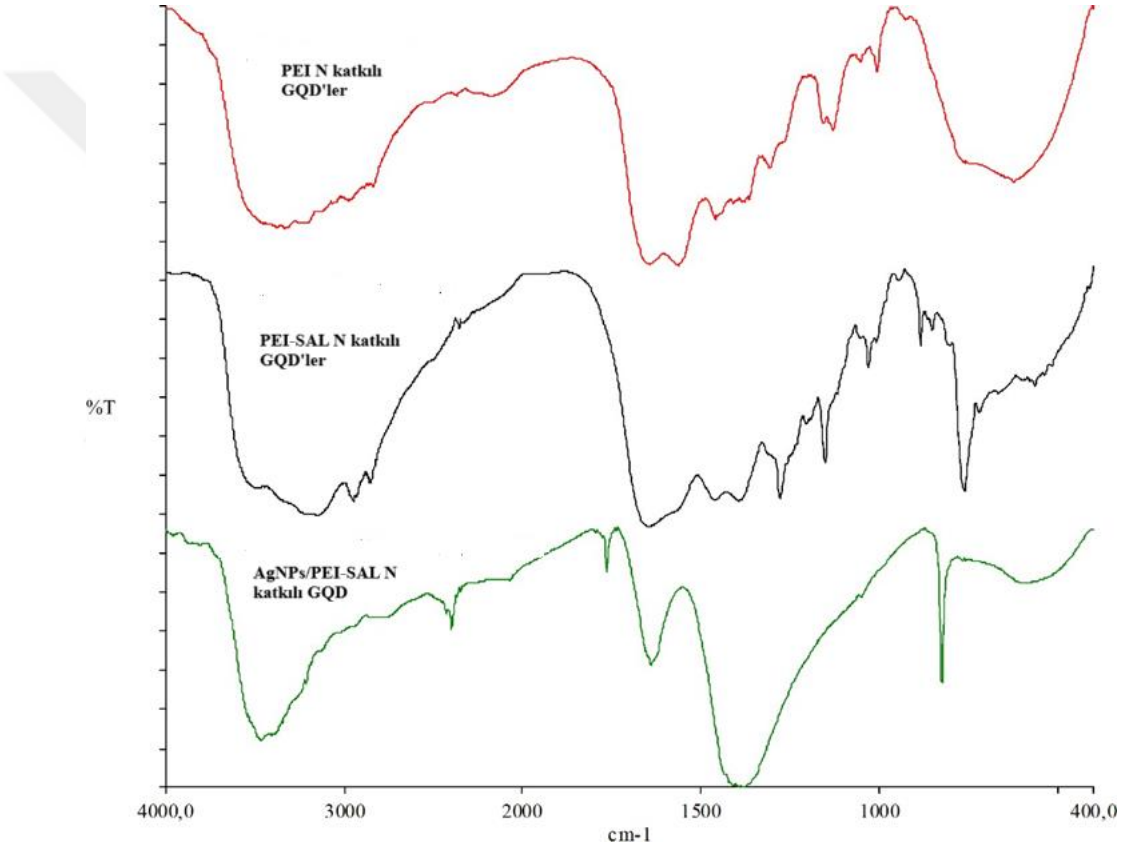


Şekil 3.13 DAPI Boyası ve kimyasal formülü

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Nanokompozitlerin Yapısal Karakterizasyon Sonuçları

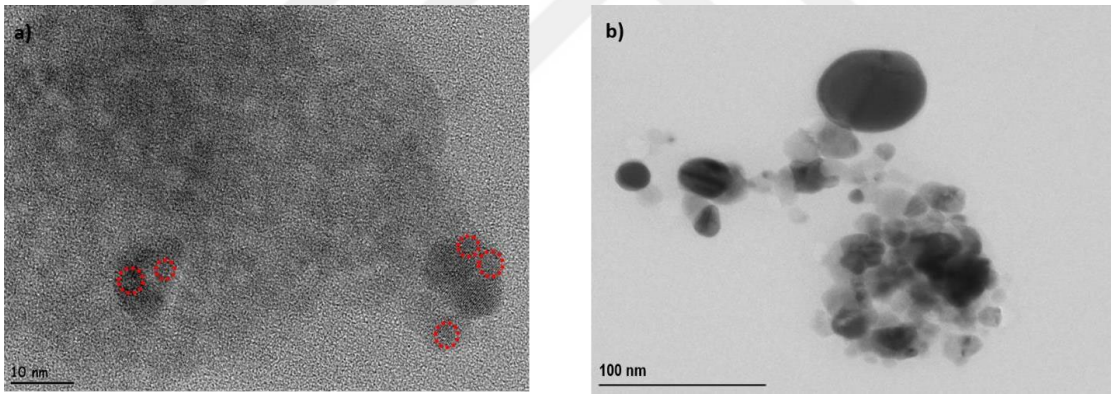
Tez kapsamında PEI N-katkılı GQD'lar, PEI-SAL N- katkılı GQD'lar ve AgNP/PEI-SAL N - katkılı GQD nanokompozit malzemelerin yapısal karakterizasyonları için yapılan FT-IR, TEM, EDX analizleri sırasıyla aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.1 Malzemelerin FT-IR analiz grafiği

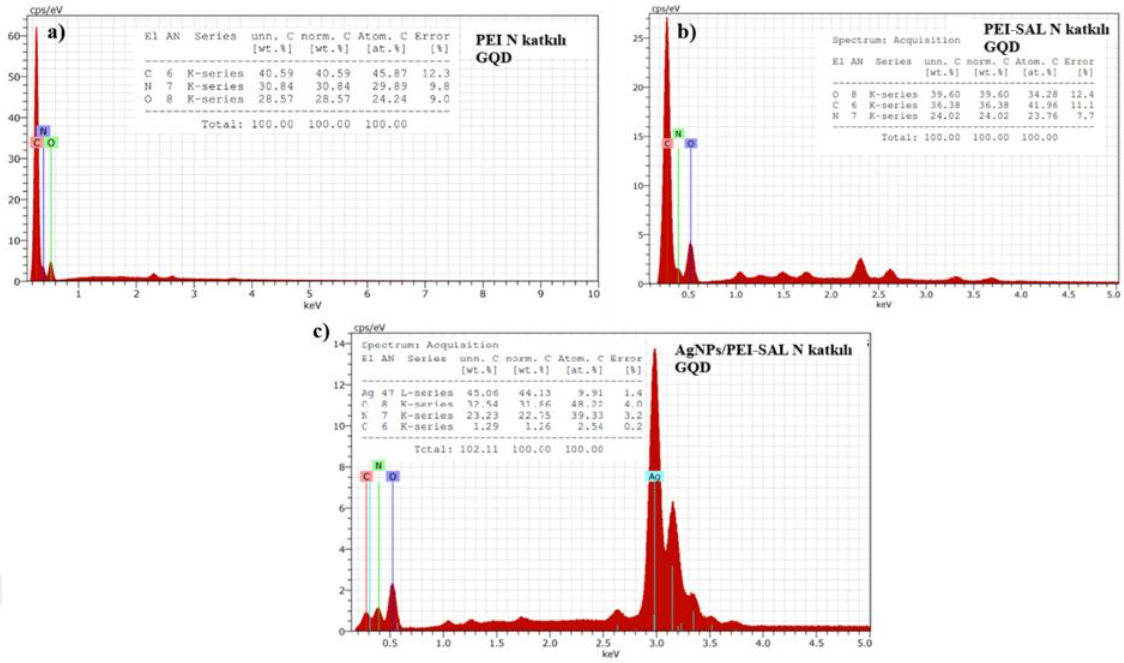
Şekil 4.1'de verilen FT-IR sonuçlarına göre, karakteristik OH+NH2+NH+COOH, C-H, C=O, C=Npiridinik, C=C, C-N ve C-O titreşim bantları başlangıç malzemesi PEI fonksiyonelleştirilmiş N katkılı GQD'lerde sırasıyla 3433, 2931, 1702-1698, 1654, 1557, 1440 ve 1302 cm-1'de gözlenmiştir. Bu bantlar 3000-3500 cm-1 aralığında geniş ve güçlü bir şekilde gözlenmiştir. Schiff bazlı PEI-SAL N-katkılı GQD'ler ise amin malzemesi PEI

ile fonksiyonlandırılmış N katkılı GQD'lerle karşılaştırıldığında, -OH bandının 3498 cm-1'de tek olduğu ve [NH2+NH+COOH] bantlarının 3340-3213 cm-1'de örtüştüğü görülmüştür. Schiff bazı materyalinde salisilaldehitten gelen Ar-H titreşimi 3150 cm-1'de gözlenmektedir. Ayrıca, alifatik-H titreşimleri 2946-2850 cm-1'de güçlü bir şekilde görülmektedir. Materyaldeki C=O, C=Npiridinik ve Schiff bazı C=Nimin titreşimlerinin örtüştüğü ve 1644 cm-1'de tek bir geniş-güçlü bant şeklinde olduğu görülmüştür. Başlangıç malzemesi olarak kullanılan PEI N-katkılı GQD'lar ile karşılaştırıldığı zaman ise, bu titreşimlerin daha düşük bir frekansa doğru kaymakta olduğu gözlemlenmiştir. PEI-SAL N katkılı GQD'lar malzeme yapısında ise, C=C, C-N ve C-O titreşimleri sırasıyla 1566, 1458 ve 1392 cm-1'de gözlenmektedir. Başlangıç bileşiğini, Schiff baz PEI-SAL N-katkılı GQDs ile AgNPs/PEI-SAL N katkılı GQDs nanokompoziti karşılaştırdığımızda ise, 3000-3500 bölgelerinde beklenen titreşim bantları ayrıntılı olarak gözlenmiştir. Ayrıca tüm sonuçlar, NMR ile elde edilen analizlerle uyumlu şekilde desteklenmiştir.



Şekil 4.2 Malzemelerin TEM analiz sonuçları

PEI N katkılı GQDS ve AgNPs/PEI-SAL N katkılı GQDs nanokompozitlerinin parçacık boyutu yukarıdaki şekilde gösterildiği gibi TEM (Transmission electron microscopy Geçirimli Elektron Mikroskobisi) kullanılarak belirlenmiştir. Şekil 4.2'de görüldüğü gibi parçacıkların TEM karakterizasyonu, PEI N-katkılı GQD'lar (5 nm) ve AgNP/PEI-SAL N katkılı GQD'lar nanokompozitlerinin (20 nm) küresel şeklini ortaya koymaktadır.

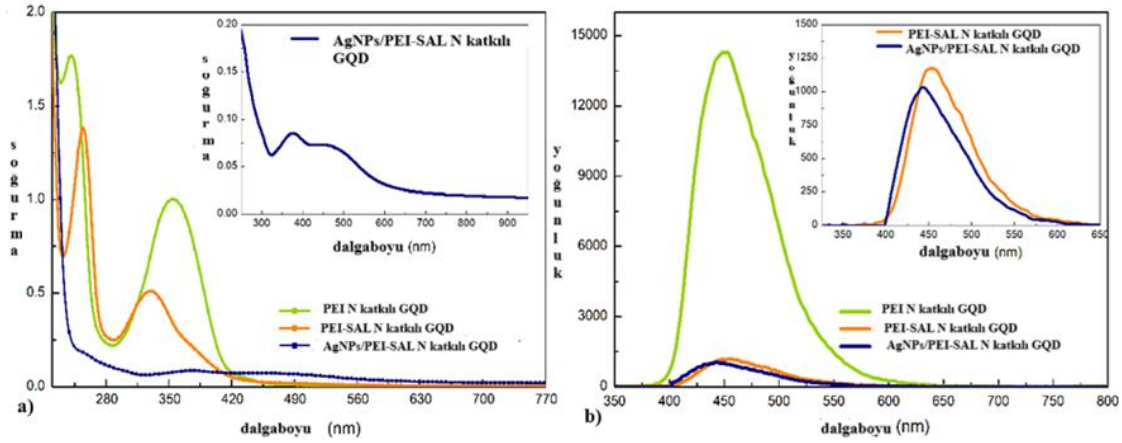


Şekil 4.3 Malzemelerin EDX analiz sonuçları

Malzeme yapılarının elementel analizinin elde edildiği EDX ölçümleri ise, yukarıda Şekil 4.3'te verilmiştir. EDX yöntemleri kullanılarak tespit edilen elementler ve miktarları şekilde gösterilmektedir. PEI N-katkılı GQD'lerin ve PEI-SAL N katkılı GQD'lerin yüzeyinde karbon, nitrojen ve oksijen bulunması, malzemelerin nitrojen içerdiğine dair önemli bir bulgudur. Ayrıca, AgNP/PEI-SAL N - katkılı GQD'lar nanokompozitlerinde karbon, nitrojen, oksijenin yanı sıra, gümüşün (Ag) varlığı gümüş nanoparçacıkların oluşumunun bir kanıtıdır. Burada EDX yalnızca yüzeydeki elementlerin içeriğini tespit eder, tam gerçek element bileşimini sunamaz fakat EDX verileri malzemede C, N, O ve Ag'nin varlığını doğrulamaktadır. Bu sonuçlara göre, sentezlenen malzemelerin önerilen yapıda oluşturulduğu gözlenmiştir.

4.2 Nanokompozitlerin Soğurma ve Emisyon Spektrumlarının Sonuçları

Tez kapsamında incelenen malzemelerin, soğurma ve emisyon spektrumları sırasıyla aşağıdaki Şekil 4.4'te verilmiştir.



Şekil 4.4 a) Soğurma ve b) Emisyon spektrumu

(Suda çözdürülen PEI N-katkılı GQD'lar, PEI-SAL N - katkılı GQD'lar ve AgNP/PEI-SAL N katkılı GQD'lar)

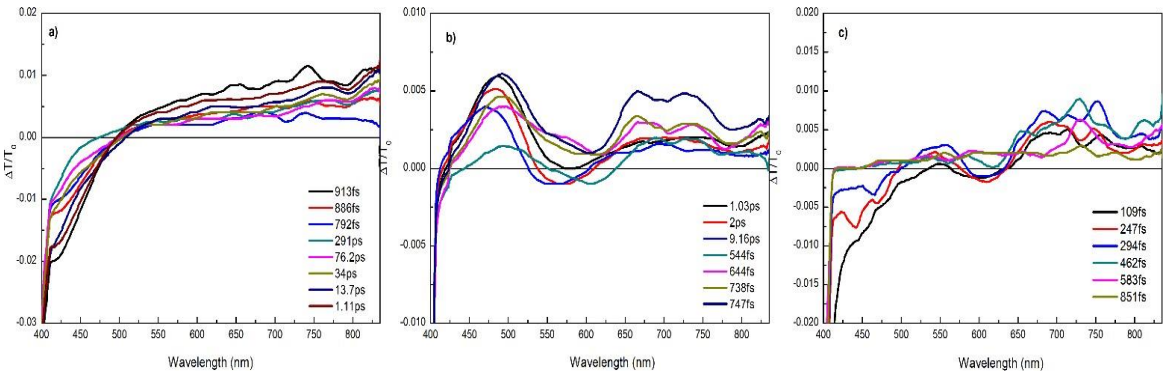
Saf su içerisinde çözelti olarak hazırlanan PEI N katkılı GQD'lerin soğurma spektrumu incelendiğinde, C = C ve C=N ve C=O' nun π-π* ve n-π* geçişine karşılık gelen 240 nm ve 355 nm de iki ayrı bandın olduğu gözlenmektedir. Bu yapıya Schiff bazının dahil edilmesi ile elde edilen kompozit (PEI-SAL N-katkılı GQD) yapının soğurma grafiği incelendiğinde her iki bölgede soğurma bandının genişlediği ve yine soğurma bandının maksimum pik noktasının 350 nm 'den 328 nm'ye mavi bölgeye doğru kaydığı açıkça gözlemlenebilmektedir. Bu bant, Schiff bazına karşılık gelen 328 nm'de maksimumdan ve PEI N katkılı GQD'lerin temsil ettiği 380 nm civarında bir omuzdan oluşur. Bu durumun yanı sıra, AgNP/PEI-SAL N - katkılı GQDs için PEI-SAL N - katkılı GQDs kombinasyonu (yaklaşık 376 nm) ve AgNPs plazmonik bandı (yaklaşık 455 nm) ile geniş bir absorpsiyon bandı olduğu gözlemlenmiştir. Teorik kısımda da bahsedildiği üzere, plazmonik metallerin kullanıldığı nanokompozitlerin pik noktalarının, parçacık boyutu ve yapısı ile ilişkili olduğu açıkça gözlemlenmiştir.

S0→S1 geçişi, soğurma spektrumundaki en belirgin piklerden birine karşılık gelir. Grafikte dalga boyu ekseninde düşük enerjilere doğru ilerlerken (örneğin, UV veya görünür bölge), ilk büyük soğurma piki S0S_0S0 temel halinden S1S_1S1 uyarılmış hale geçişi temsil eder. Soğurma grafiğinde, yeşil, turuncu ve mavi eğrilerden hareketle 300-400 nm aralığında bu geçişlerin meydana geldiği görülüyor.

Tez kapsamında çalışılan GQDs ve kompozit yapılarının emisyon spektrumları şekil 4.4b'de görülmektedir. PEI N - katkılı GQD'ler, 350nm uyarma dalga boyunda 452 nm civarında bir pik noktası ile güçlü bir floresans sinyali göstermektedir. PEI-SAL N katkılı GQD'ler 330 nm uyarma dalga boyunda 452 nm emisyon göstermektedir. Ayrıca, AgNP/PEI-SAL N - katkılı GQDs nanokompozitleri 377 nm uyarma dalga boyunda 444 nm emisyon göstermektedir. PEI-SAL N katkılı GQD'ler ve AgNPs/PEI-SAL N katkılı GQDs nanokompozitlerin floresans sinyallerinin şiddetinin PEI N katkılı GQD'lerin floresans şiddeti ile karşılaştırıldığında daha zayıf olduğu görülmüştür. Emisyon yoğunluğunda gözlenen bu önemli azalmanın olası nedeni ise, GQD'lerin yüzeyindeki -OH ve -COOH gruplarının varlığının yanı sıra, gümüş (Ag) varlığının baskın etkisine bağlanmaktadır.

Emisyon, molekül S1 uyarılmış halinden S0 temel haline döndüğünde gerçekleşir. Bu nedenle emisyon piki genellikle soğurma piklerinden daha uzun dalga boylarında (daha düşük enerjiyle) gözlemlenir. Grafikte, emisyon piklerinin yaklaşık 450-550 nm civarında yoğunlaştığı görülüyor. Bu pikler, S1→S0 dönüşünden kaynaklanmaktadır.

4.3 Nanokompozit Yapılardaki Elektron Aktarım Dinamikleri



Şekil 4.5 Saf suda çözdürülmüş PEI N-katkılı GQD'lar, PEI-SAL N - katkılı GQD'lar

Şekil 4.5 PEI N katkılı GQD, PEI-SAL N katkılı GQD ve AgNP/PEI-SAL N - katkılı GQD'ların zamana bağlı doğrusal olmayan soğurma grafikleri

GQDs bileşiklerinin elektron transfer mekanizmasını analiz etmek için ultrahızlı pompa-gözlem spektroskopisi ölçümleri yapılmıştır ve Şekil 4.5'te detaylı bir şekilde verilmiştir. Pompa dalga boyu, PEI N - katkılı GQD'lar, PEI-SAL N - katkılı GQD'lar ve AgNP/PEI-SAL N - katkılı GQD nanokompozitleri için sırasıyla 350 nm, 330 nm, 400 nm dalga boyları olacak şekilde, doğrusal absorpsiyon spektrumlarından yararlanarak seçilmiştir.

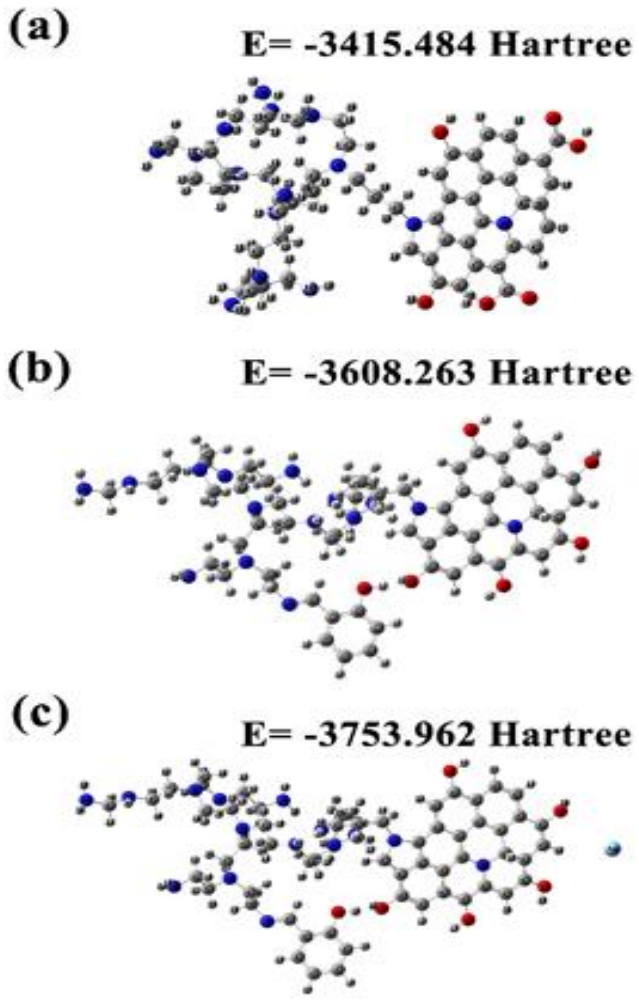
PEI N - katkılı GQDs malzemenin ultrahızlı pompa-gözlem grafiği incelendiğinde, emisyon bölgesi aralığında olan 500 nm'nin altında negatif bir sinyal varlığı gözlemlenmektedir (şekil 4.5a). Bu sinyal, uyarılmış emisyona (SE- Stimulated Emission) atfedilebilir. Ayrıca, 500 nm dalga boyunun üzerinde gözlenen ve uzun bir ömre sahip geniş bir pozitif sinyal, uyarılmış durum soğurmasına (ESA- Excited State Absorption) karşılık gelmektedir.

Ultrahızlı pompa-gözlem spektrumlarında PEI-SAL N-katkılı GQD'ler için 420 nm' nin altında SE sinyaline atfedilen negatif bir sinyal görülmektedir. Ayrıca, 550 nm civarındaki negatif sinyal singlet enerji seviyelerinin doyumundan kaynaklanmaktadır. Spektrumun 420 nm ve 550 nm dalga boyları aralığında hem pozitif hem de negatif sinyaller bulunmaktadır. Aynı dalgaboyundaki pozitif ve negatif sinyallerin birbiri ile rakabet etmesi sonucunda osilayonun olduğu görülmektedir. Buna ek olarak, spektrumun 600 nm dalgaboyunun üzerinde geniş bir ESA sinyali bulunmaktadır. Diğer taraftan, AgNP/PEI-SAL N - katkılı GQDs nanokompozitleri için benzer doğrusal olmayan karakteristik davranışlar gözlemlenmiştir.

4.4 Nanokompozit Yapıların Teorik Analiz Sonuçları

Tez kapsamında üzerinde çalışılan nanokompozitler hakkındaki deneysel bilgileri desteklemek için, sudaki elektronik geçişler ve en yüksek soğurma değerleri dikkate alınarak UV-VIS spektrum değerleri üzerinden hesaplamalar yapılmıştır. Yapılan analiz, soğurma dalgaboyları, uyarma enerjileri ve GQD'lerin ana katkıları hakkında bize bilgi verecek şekilde tasarlanmıştır.

Gaz fazı içerisinde, moleküllerin hareket edebilecekleri geniş alan ve moleküller arası etkileşimin minimum olduğu bir ortam için nanokompozitlerin, enerji bağlamında en avantajlı yapısını bulmak için önce geometrik bir optimizasyon hesaplaması yapılarak analize başlanmıştır. Gaz fazı, moleküler yapıların temel enerji durumlarını gözlemlemek için ideal bir ortam sağladığı için, optimize edilmiş moleküler yapılandırmalar üzerinde yapılması planlanan kimyasal ve fiziksel analizler için temel bir başlangıç noktası görevi görür. Moleküldeki her atomun pozisyonları optimize edildikten sonra, hesaplama yöntemi, en düşük enerji durumunu temsil eden kararlı bir yapı üretmiştir. Optimize edilmiş olan yapılar Şekil 4.6'da gösterilmiştir. Bu yapılar, PEI N-katkılı GQD, PEI SAL N-katkılı GQD ve Ag/ PEI SAL N-katkılı GQD'lar olacak şekilde, sırasıyla -3415.16, -3608.263 ve -3751.820 Hartree'de ölçülen en düşük enerji seviyelerindedir. Bunlar arasında Ag/ PEI SAL N-katkılı GQD'ların en düşük enerji seviyeleri nedeniyle bağlanma afinitesini yani bir molekülün başka bir molekülle etkileşime girme eğilimini artırmada ve ilaç tasarımını optimize etmede önemli bir parametre olan 'yüksek kararlılık' için umut verici bir aday olarak ortaya çıkması dikkat çekmektedir. Nanomalzemeler su içerisinde sentezlendiği ve analizler de buna göre yapıldığı için, diğer teorik hesaplamaları da, su çözücüsü içerisinde optimize edilmiş yapılar kullanarak karşılaştırma yapılması planlanmıştır.



Şekil 4.6 Yapıların optimize edilmiş hali (a) PEI N-katkılı GQD b) PEI SAL N-katkılı GQD ve c) Ag/ PEI SAL N-katkılı GQD'lar

GQD algılama mekanizmalarının anlaşılmasının önemli bir parçası UV- Görünür bölge spektrumlarının kullanılmasıdır. UV- Görünür bölge spektrumları sayesinde elektronların uyarılmasının, ve GQD'ların elektronik ve optik özellikleri hakkında bilgi edinmenin, malzeme yapısının kullanıldığı algılama mekanizmasını anlamada çok önemli bir yeri olduğu bilinmektedir. Bu durum Çizelge 4.1'de özetlenmiştir.

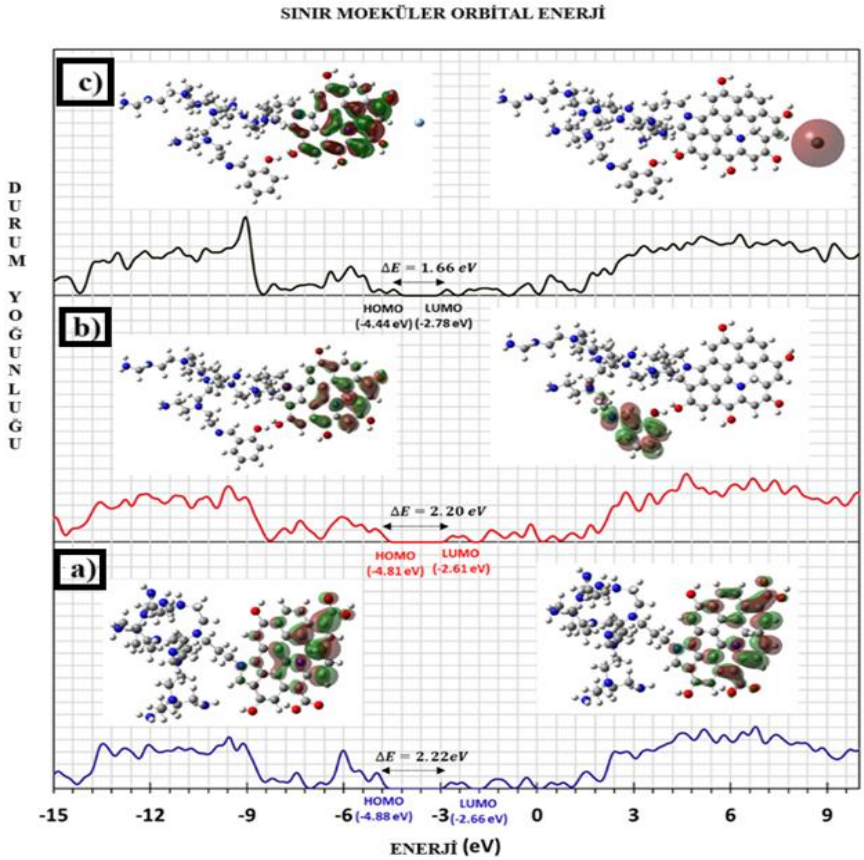
Çizelge 4.1 PEI N-Katkılı GQD, PEI SAL N-katkılı GQD ve AgNP / PEI SAL N-Katkılı GQD nanokompozitlerinin teorik UV-Görünür bölge analizi

Nanokompozitler	Uyarım enerjisi (eV)	λ_{max} (nm)	Osilatör Gücü $(a.u.)$	Temel Katkılar
PEI N - katkılı GQD'ler	3.63	341	0.88	H-5 → L+1 (13%) H-4 → L+1 (75%)
	4.83	257	0.31	H-17 → LUMO (27%) H-4 → L+3 (18%) HOMO → L+6 (11%)
PEI-SAL N - katkılı GQD'ler	3.73	332	0.71	H-7 → L+1 (17%) H-5 → L+1 (48%) HOMO → L+2 (12%)
	4.75	260	0.25	H-13 → L+1 (43%) H-7 → L+2 (19%) H-5 → L+2 (15%)
AgNP/PEI-SAL N - katkılı GQD'ler	2.65	467	0.61	HOMO → L+7 (51%) HOMO → L+8 (34%)
	3.20	388	1.15	H-24 → LUMO (13%) HOMO → L+11 (56%)

Yukarıdaki çizelgede'de görüldüğü üzere PEI N-Katkılı GQD malzemesinin; 0,88 ve 0,31'lik osilatör şiddetine, 341 ve 257 nm'lik maksimum emilim dalga boylarına, 3,63 eV (H-5'ten L+1'e ve H-4'ten L+1'e elektronik geçişler, sırasıyla %13 ve %52'lik büyük katkılarla) ve 4,83 eV'lik (H-17'den LUMO'ya, H-4'ten L+3'e ve HOMO'dan L+6'ya elektronik geçişler, sırasıyla %27, %18 ve %11'lik büyük katkılarla) uyarılma enerjilerine sahip olduğu gözlenmiştir.

PEI SAL N-katkılı GQD'nin emilim dalga boyu değerleri, sırasıyla 3,73 eV (H-7 ila L+1, H-5 ila L+1 ve HOMO ila L+2 elektronik geçişleri, %17, %48 ve %12'lik büyük katkılarla) ve 4,78 eV (H-13 ila L+1, H-7 ila L+2 ve H-5 ila L+2 elektronik geçişleri, %43, %19 ve %15'lik büyük katkılarla) uyarım enerjileriyle 332 nm ve 260 nm dalga boyunda maksimum bir nokta görülmüştür. Bu noktalardaki osilatör kuvvetleri sırasıyla 0,71 ve 0,25'tir.

AgNPs/PEI-SAL N katkılı GQD için, sırasıyla 2,65 eV (HOMO ila L+7 ve HOMO ila L+8 elektronik geçişleri %51 ve %34'lük büyük katkılarla) ve 3,20 eV (H-24 ila LUMO ve HOMO ila L+11 elektronik geçişleri %13 ve %56'lık büyük katkılarla) uyarım enerjileriyle 0,61 ve 1,15'lik maksimum salınım güçleri gözlemlenmiştir. Osilatör gücü, emilimin maksimum değeri ile ilişkili olduğundan, daha büyük bir osilatör gücü de, daha büyük bir emilimin maksimum değeriyle ilişkilidir. Tüm nanokompozitler için hesaplanan maksimum değerlerin deneysel olarak elde edilen değerlere çok yakın olduğu sonucuna varılabilir. Bir molekülün ışık emici özelliklerini açıklamak için ise, en yüksek dolu moleküler orbitalleri (HOMO'lar) ve en düşük boş moleküler orbitalleri (LUMO'lar) kapsayan sınır moleküler orbitalleri (FMO'lar) dikkate alınmalıdır.



Şekil 4.7 PEI N-katkılı GQD, PEI SAL N-katkılı GQD ve Ag/ PEI SAL N-katkılı GQD nanokompozitlerinin DOS diyagramları ve FMO enerjileri

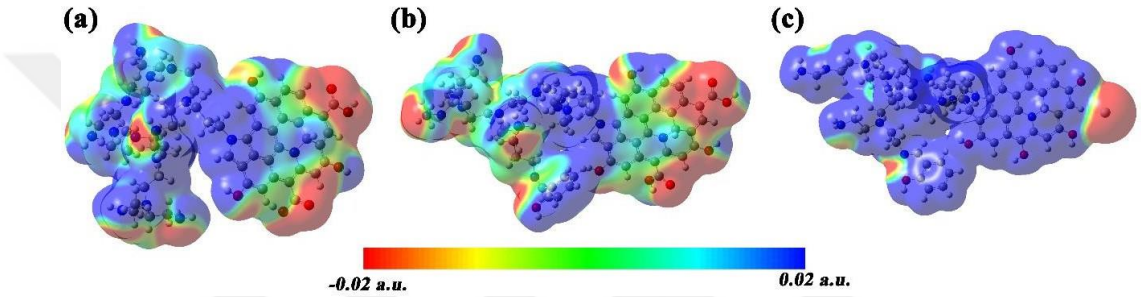
Şekil 4.7, HOMO'ları, LUMO'ları, aralarındaki enerji boşluklarını ve nanokompozitlerin durum yoğunluğu (DOS) diyagramlarını göstermektedir. Şekilde de gösterildiği gibi, AgNP/PEI-SAL N katkılı GQD 'ün nanokompoziti en küçük HOMO-LUMO enerji boşluğunu göstermektedir ve bu da HOMO'dan LUMO seviyelerine elektron ilerlemesi için azaltılmış bir enerji talebini göstermektedir.

Sonuç olarak, dar bir HOMO-LUMO boşluğuna sahip bileşikler elektron geçişlerini kolaylaştırmaları nedeniyle yüksek kimyasal reaktivite gösterme eğiliminde olduğu kabul edilir. Ayrıca, görünür veya yakın – görünür bölge spektrumundaki ışığı soğurma kapasitesine sahiptir ve bu özellik de onları, fotovoltaik teknolojilerdeki uygulamalar veya fotokimyasal proseslerde duyarlılaştırıcılar olarak potansiyel olarak değerli hale getirmektedir. Bu çerçevede, AgNPs/PEI-SAL N katkılı GQDs'ın en küçük enerji farkını (1,66 eV) göstermektedir ve bu da Ag atomu ile hidroksil grubu (-OH) arasındaki etkileşimler nedeniyle çok sayıda uyarılmış durum için daha düşük uyarılma enerjileri anlamına gelir. Sonuç olarak, HOMO'daki valans elektronu tarafından düşük enerjili ışığı soğurduğu için mavimsi görünür. Ayrıca nanokompozitlerin yük yoğunluğu dağılımının, sırasıyla pozitif ve negatif yükleri temsil eden HOMO-LUMO eş yüzeylerindeki kırmızı ve yeşil bölgelerde delokalizasyon (birden fazla atom boyunca yayılmış durum) sergilediği, diğer pozisyonlarda ise lokalize kaldığı yani belirli atomlar üzerinde yoğunlaşmış olduğu görülebilir.

Moleküler özellikler açısından, LUMO bir molekülün elektrofilisitesini belirleyerek elektron kabul etme yeteneğini gösterirken, HOMO nükleofilisitesini belirleyerek elektron bağışlama yeteneğini gösterir. HOMO'daki daha yüksek bir enerji seviyesi daha kolay elektron bağışını kolaylaştırırken, LUMO'daki daha düşük bir enerji seviyesi daha kolay elektron kabulünü kolaylaştırır. Aynı zamanda, incelenen nanokompozitlerin DOS diyagramlarını incelediğimizde, AgNPs/PEI-SAL N katkılı GQDs 'te diğerlerine kıyasla belirgin bir özellik gözlemlenmiştir. Özellikle, yeşil alanla gösterilen LUMO'ları temsil eden tepeler, bu kompozitte belirgin şekilde daha yüksektir. Bu durum, kompozitin sanal orbitallerinde daha fazla enerji seviyesinin işgal edildiği anlamına gelir. Temelinde de, bu nanokompozit içinde daha fazla miktarda aktif enerji seviyesi olduğunu gösterir.

Sonuç olarak, bu özel kompozitin etkileşim veya dış uyaranlara yanıt için daha fazla sayıda enerji seviyesine sahip olması nedeniyle artan bir hassasiyete veya algılama kapasitesine sahip olduğunu gösterir.

Elektrofilik ve nükleofilik saldırılara duyarlı reaktif yerleri belirlemenin bir diğer yaklaşımı, moleküler elektrostatik potansiyeli (MEP) incelemektir. MEP ise kavram olarak, bir molekülün çevresindeki elektriksel potansiyel dağılımını anlatan bir terimdir.



Şekil 4.8 PEI N-katkılı GQD, PEI SAL N-katkılı GQD ve Ag/ PEI SAL N-katkılı GQD nanokompozitlerinin MEP analizi

Elektrofilik reaktifliğe bağlı negatif elektrostatik potansiyel değerleri yani elektronun yoğun olduğu bölgeler kırmızı ve sarı bölgelerle gösterilirken, mavi bölge nükleofilik reaktifliği yani elektron bağışlayıcı bölgeler ve yeşil bölge ise nötr potansiyeli göstermektedir. Şekil 4.8'deki MEP yüzeyleri, tüm nanokompozitler için -0,02 a.u. (kırmızı) ile 0,02 a.u. (mavi) arasında değişen bir renk gradyanı gösterir. MEP yüzeyleri, kırmızıyla renklendirilen bölgelerin önemli bir elektron konsantrasyonu sergilediğini ve elektrofiller olarak bilinen elektronları çeken reaktif bölgelerin varlığını göstermektedir. Bunun tersine, mavi bölgeler daha yüksek bir pozitiflik sergiler ve bu da elektron bağışlayan reaktif bölgelerin varlığını gösterir; bunlara nükleofiller denir.

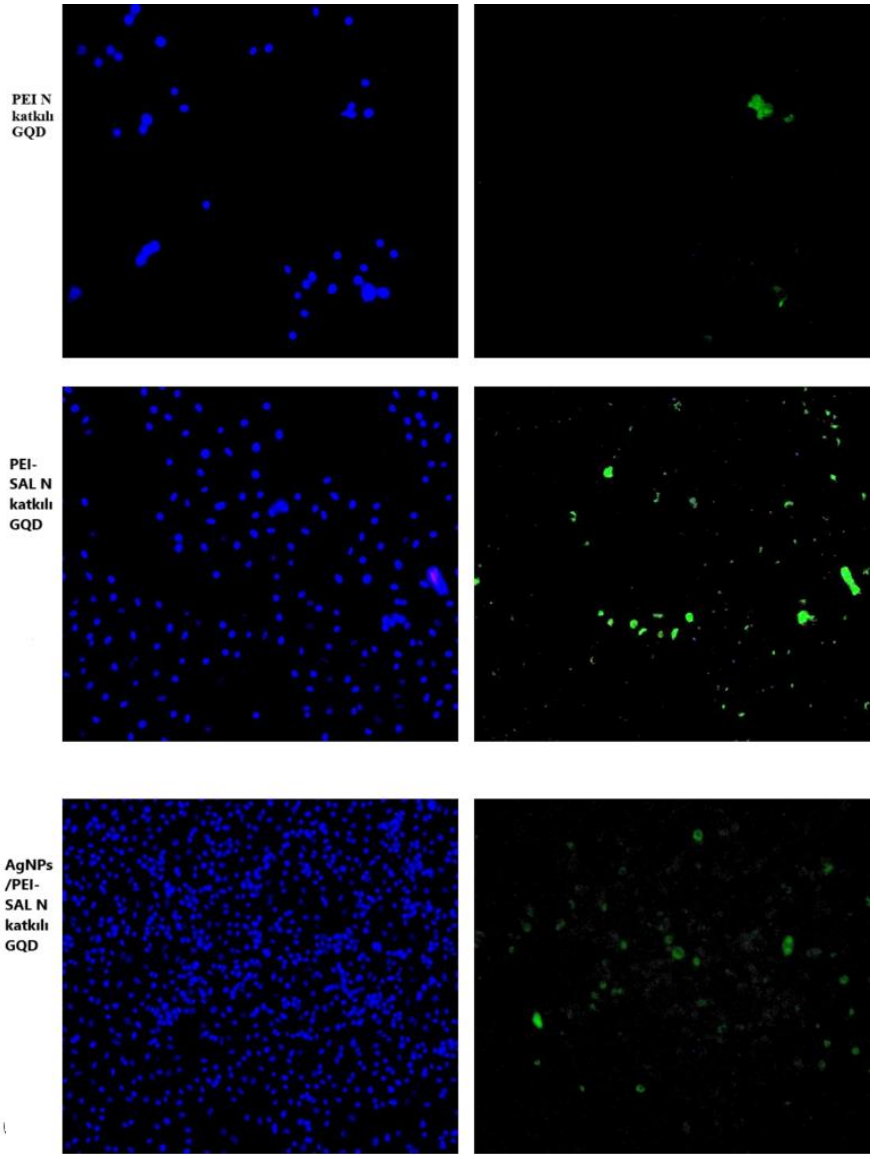
Burada, AgNPs/PEI-SAL N katkılı GQDs nanokompozitinde ilgi çekici bir fark gözlemlemek dikkat çekicidir. PEI N - katkılı GQD'ler ve PEI-SAL N - katkılı GQD nanokompozitleri hidroksil ve karboksil gruplarında elektron açısından zengin alanlar

sergilediğinden, elektrofilik reaktiviteyi gösterirken, AgNPs/PEI-SAL N katkılı GQDs, özellikle Ag atomlarının varlığında olduğundan, baskın olarak nükleofilik reaktivite gösterir. AgNPs/PEI-SAL N katkılı GQDs 'ün bu nükleofilik özelliği, kanser hücreleri içindeki elektron yoğun bölgelerle etkileşime girip, hücre bölünmesini engelleyebilir veya hücre ölümünü tetikleyebilir. Sonuç olarak, AgNPs/PEI-SAL N katkılı GQDs 'ün kanser hücreleri üzerinde daha güçlü bir etki uygulayabileceği öne sürülmektedir (Hançe 2024).

4.5 Nanokompozitlerin Biyoteknolojik Uygulama Sonuçları

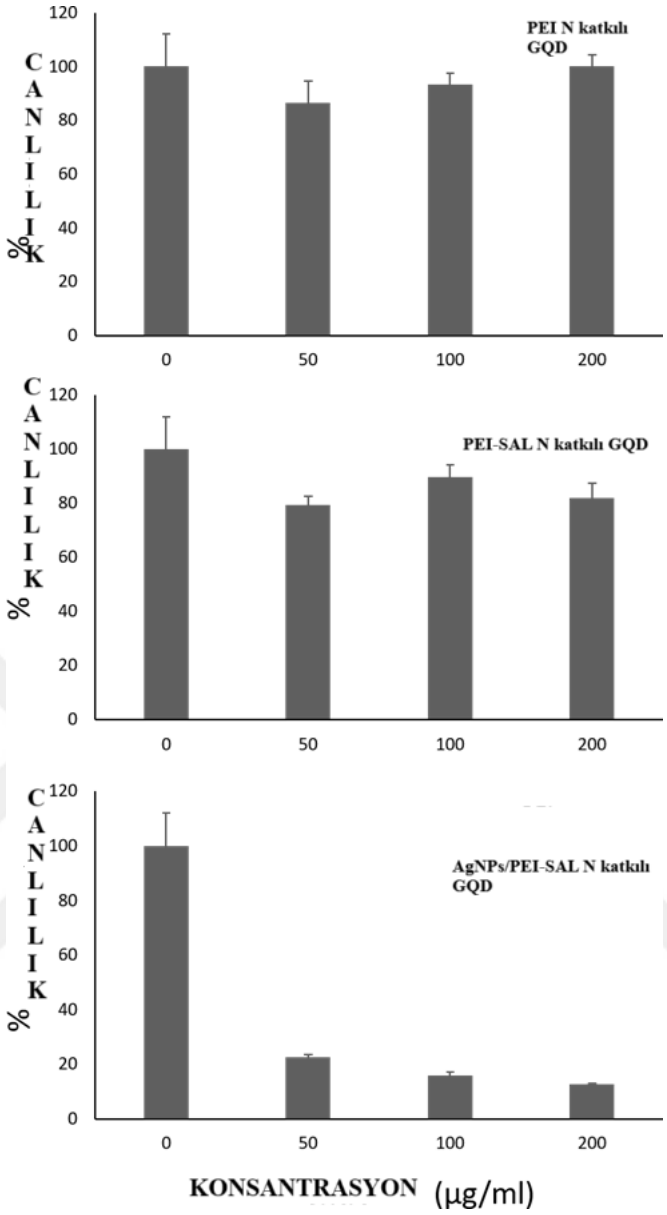
PEI N - katkılı GQD'lerin, PEI-SAL N katkılı GQD'lerin ve AgNPs/PEI-SAL N katkılı GQDs nanokompozitlerinin in vitro görüntüleme kabiliyetini ölçmek için, A549 akciğer adenokarsinom hücrelerini 4 saat süresince incelenen malzeme yapılarıyla inkübe edilmiştir. Tedavi sonunda, hücreler ters floresan mikroskobu altında görüntülenerek, temsili görüntüler aşağıdaki Şekil 4.9'da gösterilmiştir. Çalışma sonucunda tüm örneklerden hücre içi floresanı tespit yapılabilmiş, fakat AgNPs/PEI-SAL N katkılı GQDs nanokompozitlerinde, DAPI sinyalleriyle eş lokalize edilen yeşil sinyallerden de anlaşılacağı üzere A549 hücrelerinde daha yüksek floresan göstermiştir.

İn vitro görüntülemenin ardından, A549 hücrelerinin canlılığı tedaviden 24 saat sonra LDH testi ile belirlenmiştir. Konsantrasyona bağlı canlılık durumu ise, Şekil 4.10’daki grafiklerden de görüleceği üzere düşük konsanstrasyonda bile önemli derecede hücre kaybı yaşanmış halde olduğu gözlemlenmiş şekildedir.



Şekil 4.9 PEI N katkılı GQD'lerin, PEI-SAL N katkılı GQD'lerin ve AgNPs/PEI-SAL N katkılı GQDs nanokompozitlerinin in vitro görüntülemesi

Şeklin sol tarafındaki mavi sinyalli görüntüler DAPI boyalı örneklerimiz ve elde edilen floresan sonuçları iken, yeşil sinyalli sonuçlar ise algılanan floresan özellikli malzeme yapılardır.



Şekil 4.10 PEI N-Katkılı GQD, PEI SAL N-katkılı GQD ve Ag/ PEI SAL N-Katkılı GQD nanokompozitlerinin konsanstrasyona bağlı hücre canlılığının in vitro gözlenmesi

Her ne kadar AgNPs/PEI-SAL N katkılı GQDs nanokompozitlerde arzu edilen verimlilikte sonuçlar gözlemlenemese de, bu alanda yapılan çalışmalar geleceğe yönelik umut vaat eden bileşenlerin sentezinde yol gösterici olduğu görülmektedir (Hançe 2024).

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Mustafa YILDIZ ve grubu tarafından tasarlanan ve sentezlenen PEI N katkılı GQD, PEI-SAL N katkılı GQD ve AgNPs/PEI-SAL N katkılı GQD nanokompozitlerinin yapısal ve fotofiziksel karakterizasyonları yapılarak, biyomedikal alanında etkinliği üzerine çalışılmış ve hazırlanan örneklerin deneysel sonuçları DFT yardımıyla teorik olarak desteklenmiştir.

Schiff bazı ile fonksiyonelleştirilmiş azot katkılı GQD'ler (PEI-SAL N katkılı GQD'ler), polietilenimin (PEI) fonksiyonelleştirilmiş azot katkılı grafen kuantum noktaları (PEI N katkılı GQD'ler) ile salisilaldehit (SAL) reaksiyonundan sentezlenmiştir. Bu GQD'lerin gümüş nanokompozitleri (AgNPs/PEI-SAL N katkılı GQD'ler), kararlı durum absorpsiyon ve emisyon spektrumlarına göre geniş bir absorpsiyon bandı sergilemektedir. Band, PEI-SAL N katkılı GQD'lerin (~376 nm) ve AgNP'lerin plazmonik bandının (~455 nm) kombinasyonuna dayanmaktadır. PEI N katkılı GQD'ler ile karşılaştırıldığında, AgNPs/PEI-SAL N katkılı GQD'ler zayıf floresan yoğunluğu göstermektedir. Spektroskopi sonuçlarına göre, PEI N katkılı GQD'lerden PEI-SAL N katkılı GQD'lere ve AgNPs/PEI-SAL N katkılı GQD nanokompozitlerine doğru bir elektron transferi gerçekleşmektedir. PEI N katkılı GQD'lerde 500 nm'nin altındaki negatif sinyalin uyarılmış emisyona (SE) atfedilmesi, bu malzemenin uyarılmış durum dinamiklerini göstermektedir. Aynı zamanda, 500 nm üzerindeki geniş pozitif sinyal, uyarılmış durum soğurması (ESA) ile ilişkilendirilmiştir. PEI-SAL N katkılı GQD'lerde ise 420 nm'nin altında SE sinyali ile ilişkili negatif bir sinyal ve 550 nm civarında singlet enerji seviyelerinin doyumuna bağlı negatif bir sinyal gözlemlenmiştir. 420-550 nm aralığındaki pozitif ve negatif sinyallerin rekabeti, yük aktarımı sırasında osilasyonlara işaret etmektedir. Bunun yanı sıra, 600 nm'nin üzerindeki geniş ESA sinyali, enerji transfer mekanizmalarını desteklemektedir. Benzer doğrusal olmayan davranışların AgNPs/PEI-SAL N katkılı GQD nanokompozitlerinde de gözlemlenmesi, bu nanokompozitlerdeki yük aktarım dinamiklerinin kompleks bir enerji transfer süreci içerdiğini ortaya koymaktadır. Bu sonuçlar, çalışılan kompozitlerdeki yük aktarım süreçlerini daha iyi anlamamızı sağlamaktadır.

DFT analizinden elde edilen sonuçlara göre ise, tüm nanokompozitler için UV-Vis verileri baskın geçişler için deneysel sonuçlarla eşleşen sonuçlar vermiştir. Ayrıca, AgNPs/PEI-SAL N katkılı GQDs nanokompoziti, daha küçük HOMO-LUMO enerji boşluğu nedeniyle daha düşük kararlılık, daha yüksek kimyasal reaktivite ve daha fazla enerji kazanımı sergiler. Ek olarak, AgNPs/PEI N katkılı GQDs nanokompozitinin diğer nanokompozitlere kıyasla üstün algılama yeteneklerine sahip olduğu sonucuna varılabilir.

Nanokompozitlerin sentez ve karakterizasyon adımlarının ardından, in vitro biyo-görüntüleme kabiliyeti A549 hücrelerinde test edilmiştir. Sonuçlar, AgNPs/PEI-SAL N katkılı GQD'lerin kanser hücrelerinde en yüksek floresanı gösterdiğini ve AgNPs ile işlevselleştirmenin biyo-görüntüleme uygulamaları için optik özellikleri geliştirdiğini ortaya koymuştur. Ayrıca, A549 hücrelerinde hücrelerin canlılığı test edildiğinde, AgNPs / PEI-SAL N katkılı GQDs tedavisine yanıt olarak önemli kanser hücresi ölümü gözlenmiştir. Elde edilen tüm deneysel ve teorik sonuçlar göz önüne alındığında, AgNPs/ PEI-SAL N katkılı GQDs nanokompozitleri olarak hazırlanan malzeme yapısının teranostik yani terapi ve tanı uygulamaları için iyi bir aday olduğu görülmektedir. Teranostik uygulamalar**,** bir malzemenin hem hastalığı teşhis etmede hem de tedavi etmede kullanılmasını sağlar. Özellikle, AgNPs/PEI-SAL N katkılı GQD'lerin kanser hücreleri üzerinde etkili olması, bu malzemelerin kanser tedavisinde kullanılabileceğini göstermektedir.

Hazırlanan malzeme yapılarının avantajlarını sıralarsak; geniş bir soğurma spektrumu, dar HOMO-LUMO bant aralığına sahip olması gibi özelliklerin kimyasal reaktiviteyi arttırıcı yönde olması, biyogörüntüleme uygulamaları için optik özelliklerinin güçlü olması ve kanser hücreleri üzerinde etkili olması oldukça güçlü yönlerdir. Bunların yanı sıra, bazı noktalarda arzu edilen floresans değerlerinden daha düşük floresans yoğunluğu eldesi bazı uygulamalar çerçevesinde malzeme yapısının etkinliğini sınırlayıcı nitelikte olabilir. Bu durumun üzerinden gelmek için, nanokompozitlerin optik özelliklerinin iyileştirici süreçleri üzerine çalışılıp malzemeler optimize edilerek bu durumun üstesinden gelinebilir. Floresans yoğunluğunu arttırmak için yüzey fonksiyonelleştirilmesi adına, farklı boya türleri ve polimer yapılar denenebilir. Malzeme üretim aşamasında farklı yöntemlerle çeşitlilik sağlanıp, grafen kuantum noktaların boyut

kontrolü üzerinde iyileştirme yapılabilir. Çeşitli biyobozunur ve biyouyumlu malzemeler nanokompozit yapılar üzerine eklenerek biyouyumluluk artırılabilir. Sonuç olarak, floresans yoğunluğunu artırmak için nanokompozitlerin boyutu, yüzey kaplama, metal nanoparçacıklarla plazmonik etkileşim ve atomik katkılama gibi stratejiler üzerinde çeşitlendirme yaparken, biyouyumluluğu artırmak için ise biyouyumlu polimerlerle kaplama, biyobozunur malzemelerin kullanımı, kapsamlı toksisite testleri ve uygun fonksiyonel grupların seçimi yapılması önerilebilir.

Bu tez çalışması, grubumuz tarafından Tübitak 1001 Projesi kapsamında kabul edilen çalışma altında hazırlanarak, literatüre katkı sağlayacak şekilde yenilikçi malzeme yapılarının tasarlandığı ve üzerinde çalışıldığı bir dizi teorik ve deneysel çalışma sürecini içermektedir. Elde edilen sonuçlar, hazırlanan nanokompozit malzeme yapılarının biyouyumlu ve bu alanda etkin sonuçlar vereceğini gösteren niteliktedir. Malzemelerin işlevselleştirilmesinde ve modifikasyonunda kullanılan diğer bileşenlerin sahip olduğu optik ve elektriksel özelliklerin tasarlanan malzeme yapısına olan etkilerini ve biyolojik uygulama performansına etkilerini ortaya koymaktadır. Tez kapsamında elde edilen bulguların, biyoteknoloji uygulamalarında kullanılması planlanan malzemelerin mühendisliğinde ve tasarımında önemli sonuçlar ortaya koyduğu düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

Abdul Rasheed, P., Menon, A., Pillai, V.K. and Alwarappan, S. 2024. Graphene quantum dots for biosensing and bioimaging. RSC Advances, Volume 14, Pages 16001-16023.

Acharya, B., Behera, A., Behera, S. and Moharana, S. 2024. Carbon quantum dots: A systematic overview of recent developments in synthesis, properties, and novel therapeutic applications. Inorganic Chemistry Communications, Volume 165, July 2024, 112492.

Akmal, M. H., Kalashgrani, M. Y., Mousavi, S. M., Rahmanian, V., Sharma, N., Gholami, A., Althomali, R. H., Rahman, M. M., & Chiang, W. H. (2024). Recent advances in synergistic use of GQD-based hydrogels for bioimaging and drug delivery in cancer treatment. Journal of Materials Chemistry B, 12, 5039-5060.

Alba-Molina, D., Giner-Casares, J.J. & Cano, M. Bioconjugated Plasmonic Nanoparticles for Enhanced Skin Penetration. *Top Curr Chem (Z)* **378**, 8 (2020).

Anonymous. 2024. Web Sitesi https://gaussian.com/ Erişim Tarihi: 10.02.2024.

Anonymous. 2024. Web Sitesi: https://people.ee.duke.edu/~drsmith/index.htm Erişim Tarihi: 05.02.2024.

Anonymous. 2024. Web Sitesi: https://www.bruker.com/en.html Erişim Tarihi: 02.02.2024.

Anonymous. 2024. Web Sitesi: https://www.isp.kiev.ua/ Erişim Tarihi: 05.12.2023.

Anonymous. 2024. Web Sitesi: https://www.jeol.com/ Erişim Tarihi: 03.01.2024.

Anonymous. 2024. Web Sitesi: https://www.tocris.com/ Erişim Tarihi: 05.04.2024.

Berini, P. (2008). Bulk and surface sensitivities of surface plasmon waveguides. *New Journal of Physics, 10*, 105010. Published October 28, 2008. Open access.

Berktaş, Z., Yıldız, M., Seven, E., Oz Orhan, E. and Altındal, Ş. 2022. PEI N-doped graphene quantum dots/p-type silicon Schottky diode. FlatChem, Volume 36, November 2022, 100436.

Berktaş, Z., Yıldız, M., Seven, E., Oz Orhan, E., & Altındal, Ş. (2022). PEI N-doped graphene quantum dots/p-type silicon Schottky diode. *FlatChem, 36*, 100436. Published November 2022.

Biswas, A., Wang, T., & Biris, A. S. (2010). Single metal nanoparticle spectroscopy: Optical characterization of individual nanosystems for biomedical applications. Nanoscale, 2(8), 1560-1572.

Boulechfar, C., Ferkous, H., Delimi, A., Djedouani, A., Kahlouche, A., Boublia, A., Darwish, A.S., Lemaoui, T., Verma, R. and Benguerba, Y. 2023. Schiff bases and their metal complexes: A review on the history, synthesis, and applications. Inorganic Chemistry Communications, Volume 150, April 2023, 110451.

Buaksuntear, K.; Limarun, P.; Suethao, S.; Smitthipong, W. Non-Covalent Interaction on the Self-Healing of Mechanical Properties in Supramolecular Polymers. *Int. J. Mol. Sci.* **2022**, *23*, 6902.

Campuzano, S., Yáñez-Sedeño, P., & Pingarrón, J. M. (2019). Carbon Dots and Graphene Quantum Dots in Electrochemical Biosensing. Nanomaterials (Basel), 9(4), 634.

Chen, Y., & Ming, H. (2012). Review of surface plasmon resonance and localized surface plasmon resonance sensors. *Sensors, 2*, 37-49. Published January 3, 2012. Open access.

Cheng, C., Liang, Q., Yan, M., Liu, Z., He, Q., Wu, T., Luo, S., Pan, Y., Zhao, C. and Liu, Y. 2022. Advances in preparation, mechanism and applications of graphene quantum dots/semiconductor composite photocatalysts: A review. Journal of Hazardous Materials, Volume 424, Part D, 15 February 2022, 127721.

Chidiebere, C. W., Duru, C., & Johnpaul, M. (2021). Application of computational chemistry in chemical reactivity: A review. *Journal of the Nigerian Society of Physical Sciences, 3*(4), 292-297.

Chong, Y., Ma, Y., Shen, H., Tu, X., Zhou, X., Xu, J., Dai, J., Fan, S. and Zhang, Z. 2014. The in vitro and in vivo toxicity of graphene quantum dots. Biomaterials, Volume 35, Issue 19, June 2014, Pages 5041-5048

Connerade, J.-P. (2009). A review of quantum confinement. AIP Conference Proceedings, 1197, 1-33.

Crosby, G. A., & Demas, J. N. (1971). Measurement of photoluminescence quantum yields: A review. *The Journal of Physical Chemistry, 75*(8), 991-1024. Published April 1, 1971.

Dananjaya, V., Marimuthu, S., Yang, R. (Chunhui), Grace, A.N. and Abeykoon, C. 2024. Synthesis, properties, applications, 3D printing and machine learning of graphene quantum dots in polymer nanocomposites. Progress in Materials Science, Volume 144, August 2024, 101282.

Demeneix, B. and Behr, J.-P. 2005. Polyethylenimine (PEI). Advances in Genetics, Volume 53, Pages 217-230.

Dutta, D., Bhattacharyya, N. K., & Biswas, J. (2021). A review on synthesis and biological activity of Schiff Bases. Indian Journal of Chemistry, 60B(November), 1478-1489.

El-Sayed, M. A. (2004). Small is different: Shape-, size-, and composition-dependent properties of some colloidal semiconductor nanocrystals. Accounts of Chemical Research, 37(5), 326-333. Published March 13, 2004.

Fan, H.-Y., Yu, X.-H., Wang, K., Yin, Y.-J., Tang, Y.-J., Tang, Y.-L. and Liang, X.-H. 2019. Graphene quantum dots (GQDs)-based nanomaterials for improving photodynamic therapy in cancer treatment. European Journal of Medicinal Chemistry, Volume 182, 15 November 2019, 111620.

Fan, Y., Tao, T., Wang, H., Liu, Z., Huang, W., & Cao, H. (2021). A Schiff base-functionalized graphene quantum dot nanocomposite for preferable picric acid sensing. *Dyes and Pigments, 191*, 109355. Published July 2021.

Faupel, F., Zaporojtchenko, V., Strunskus, T., & Elbahri, M. (2010). Metal-Polymer Nanocomposites for Functional Applications. Advanced Engineering Materials, 12(12), 1177-1190. Published December 2010.

Ganeev, R. A. (2005). Nonlinear refraction and nonlinear absorption of various media. Journal of Optics A: Pure and Applied Optics, 7(12), 717-723. Published October 21, 2005.

Gao, J., Xue, J.-F., Xu, M., Gui, B.-S., Wang, F.-X., & Ouyang, J.-M. (2014). Nanouric acid or nanocalcium phosphate as central nidus to induce calcium oxalate stone formation: A high-resolution transmission electron microscopy study on urinary nanocrystallites. *International Journal of Nanomedicine*, *9*, 4399-4409. Published online September 16, 2014.

Gao, Y., Wang, X. and Fan, C. 2024. Advances in graphene-based 2D materials for tendon, nerve, bone/cartilage regeneration and biomedicine. iScience, Volume 27, Issue 7, 19 July 2024, 110214.

Gartman, M. (2024). Dispersion of the birefringence of crystal quartz, magnesium fluoride, and synthetic sapphire. The University of Arizona.

Gerstner, E. 2010. Nobel Prize 2010: Andre Geim & Konstantin Novoselov. Nature Physics, Volume 6, Page 836. Published: 05 October 2010.

Ghaffarkhah, A., Hosseini, E., Kamkar, M., Akbari Sehat, A., Dordanihaghighi, S., Allahbakhsh, A., van der Kuur, C., & Arjmand, M. (2022). Synthesis, applications, and prospects of graphene quantum dots: A comprehensive review. Small, 18(2), 2102683. Published January 13, 2022.

Ghosh, D., Sarkar, K., Devi, P., Kim, K.-H. and Kumar, P. 2021. Current and future perspectives of carbon and graphene quantum dots: From synthesis to strategy for building optoelectronic and energy devices. Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 135, January 2021, 110391.

Gong, J., Zhang, Z., Zeng, Z., Wang, W., Kong, L., Liu, J. and Chen, P. 2021. Graphene quantum dots assisted exfoliation of atomically-thin 2D materials and as-formed 0D/2D van der Waals heterojunction for HER. Carbon, Volume 184, 30 October 2021, Pages 554-561.

Goodrum, R., Weldekidan, H., Li, H., Mohanty, A.K. and Misra, M. 2024. Graphene-based nanostructures from green processes and their applications in biomedical sensors. Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, Volume 7, Issue 1, January 2024, Pages 37-53.

Guo, L., Jackman, J. A., Yang, H.-H., Chen, P., Cho, N.-J., & Kim, D.-H. (2015). Strategies for enhancing the sensitivity of plasmonic nanosensors. *Nano Today*, *10*(2), 213-239. Published April 2015.

Han, M., Jung, S., Lee, Y., Jung, D. and Kong, S.H. 2021. PEI-Functionalized Carbon Nanotube Thin Film Sensor for CO2 Gas Detection at Room Temperature. Micromachines, 12(9), 1053.

Hançe, S., Erdener, D., Öztürk, İ., Akhuseyin Yıldız, E., Karatay, A., Boyacıoğlu, B., Ünver, H., Yılmazer, A., Yıldız, M., & Elmali, A. (n.d.). Exploring charge transfer mechanisms in Schiff base-modified N-doped GQDs: Insights from

DFT and pump-probe spectroscopy for bioimaging applications. ChemistrySelect- Accepted.

Handayani, M., Hendrik, Abbas, A., Anshori, I., Mulyawan, R., Satriawan, A., Shalannanda, W., Setianingsih, C., Rehuellah Pingak, C. T., Zahro, Q., Rurisa, A. C. S., Setiawan, I., Khotimah, K., Sunnardianto, G. K., & Rahmayanti, Y. D. (2023). Development of graphene and graphene quantum dots toward biomedical engineering applications: A review. *Nanotechnology Reviews, 12*(1).

Hardesty, J. H., & Attili, B. (2010). Spectrophotometry and the Beer-Lambert law: An important analytical technique in chemistry. Collin College.

He, G. S., Yuan, L., Cheng, N., Bhawalkar, J. D., Prasad, P. N., Brott, L. L., Clarson, S. J., & Reinhardt, B. A. (1997). Nonlinear optical properties of a new chromophore. Journal of the Optical Society of America B, 14(5), 1079-1087.

Hebbar, R. S., Isloor, A. M., & Ismail, A. F. (2014). Preparation of antifouling polyetherimide/hydrolysed PIAM blend nanofiltration membranes for salt rejection applications. RSC Advances, 4, 55773-55780.

Hong, Y., Huh, Y.-M., Yoon, D. S., & Yang, J. (2012). Nanobiosensors based on localized surface plasmon resonance for biomarker detection. *Journal of Materials, 1*(1), 1-12. First published October 10, 2012.

Hopper, E. R., Boukouvala, C., Asselin, J., Biggins, J. S., & Ringe, E. (2022). Opportunities and challenges for alternative nanoplasmonic metals: Magnesium and beyond. *The Journal of Physical Chemistry C, 126*(26). Open Access. Published June 23, 2022.

Horn, A. (2022). The physics of laser radiation–matter interaction: Fundamentals, and selected applications in metrology.

Hou, W., & Cronin, S. B. (2013). A review of surface plasmon resonance-enhanced photocatalysis. *Advanced Functional Materials, 23*(13), 1612-1619. Published April 5, 2013.

Itoh, T. (2012). Fluorescence and phosphorescence from higher excited states of organic molecules. *Chemical Reviews, 112*(8), 4541-4568.

Jabeen, G., Ahmad, M.H., Aslam, M., Riaz, S., Hayat, A. and Nawaz, M.H. 2022. N-Doped graphene quantum dots (N-GQDs) as fluorescent probes for detection of UV induced DNA damage. RSC Advances, Volume 12, Pages 22458-22464.

Jacob, C. R., & Neugebauer, J. (2014). Subsystem density-functional theory. *WIREs Computational Molecular Science, 4*(4), 325-362. Published July-August 2014.

Jagtap, S., Chopade, P., Tadepalli, S., Bhalerao, A., & Gosavi, S. (2019). A review on the progress of ZnSe as inorganic scintillator. *Opto-Electronics Review, 27*(1), 90-103. Published March 2019.

Jain, P. K., Huang, X., El-Sayed, I. H., & El-Sayed, M. A. (2007). Review of some interesting surface plasmon resonance-enhanced properties of noble metal nanoparticles and their applications to biosystems. *Plasmonics, 2*, 107-118.

Janith, G.I., Herath, H.S., Hendeniya, N., Attygalle, D., Amarasinghe, D.A.S., Logeeshan, V., Wickramasinghe, P.M.T.B. and Wijayasinghe, Y.S. 2023.

Advances in surface plasmon resonance biosensors for medical diagnostics: An overview of recent developments and techniques. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis Open, Volume 2, December 2023, 100019.

Jia, Y., Yan, X., and Li, J. (2022). Schiff Base Mediated Dipeptide Assembly toward Nanoarchitectonics. Angewandte Chemie International Edition, 61(43), e202210123. Published October 24, 2022.

Ju, J., & Chen, W. (2015). Graphene Quantum Dots as Fluorescence Probes for Sensing Metal Ions: Synthesis and Applications. Current Organic Chemistry, 19(12), 1150-1162.

Kango, S., Kalia, S., Celli, A., Njuguna, J., Habibi, Y., & Kumar, R. (2013). Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic–inorganic nanocomposites—A review. Progress in Polymer Science, 38(8), 1232-1261.

Kansara, V. and Patel, M. 2024. Modulating the properties of graphene quantum dots by heteroatom doping for biomedical applications. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Volume 691, 20 June 2024, 133906.

Kansara, V. and Patel, M. 2024. Modulating the properties of graphene quantum dots by heteroatom doping for biomedical applications. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Volume 691, 20 June 2024, 133906.

Kausar, A. and Ahmad, I. 2024. Graphene quantum dots—Nascent adsorbent nanomaterials for water treatment. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, Volume 21, May 2024, 100943.

Khan, M.A.R., Habib, M.A., Naime, J., Rumon, M.M.H., Al Mamun, M.S., Islam, A.B.M.N., Mahiuddin, M., Karim, K.M.R. and Ara, M. 2023. A review on synthesis, characterizations, and applications of Schiff base functionalized nanoparticles. Results in Chemistry, Volume 6, December 2023, 101160.

Khurana, K., & Jaggi, N. (2021). Localized surface plasmonic properties of Au and Ag nanoparticles for sensors: A review. Plasmonics, 16, 981-999. Published February 2, 2021.

Kiefer, W., Materny, A., & Schmitt, M. (2002). Femtosecond time-resolved spectroscopy of elementary molecular dynamics. *Chemical Physics, 89*, 250-258. Published June 2002.

Kim, H., Beack, S., Han, S., Shin, M., Lee, T., Park, Y., Kim, K. S., Yetisen, A. K., Yun, S. H., Kwon, W., & Hahn, S. K. (2018). Multifunctional photonic nanomaterials for diagnostic, therapeutic, and theranostic applications. Advanced Materials, 30(10), 1703797.

Krajczewski, J., Kołątaj, K., & Kudelski, A. (2017). Plasmonic nanoparticles in chemical analysis. RSC Advances, 7(30), 17559-17576.

Kumar, A., Jayeoye, T.J., Mohite, P., Singh, S., Rajput, T., Munde, S., Eze, F.N., Chidrawar, V.R., Puri, A., Prajapati, B.G. and Parihar, A. 2024. Sustainable and consumer-centric nanotechnology-based materials: An update on the multifaceted applications, risks and tremendous opportunities. Nano-Structures & Nano-Objects, Volume 38, May 2024, 101148.

Kumar, R., Singh, D.P., Muñoz, R., Amami, M., Singh, R.K., Singh, S. and Kumar, V. 2023. Graphene-based materials for biotechnological and biomedical applications: Drug delivery, bioimaging and biosensing. Materials Today Chemistry, Volume 33, October 2023, 101750.

Kumar, R.A.S., Mary, V.D., Josephine, S.G.A. and Mohamed, R.A. 2024. Graphene/GO/rGO based nanocomposites: Emerging energy and environmental application– review. Hybrid Advances, Volume 5, April 2024, 100168.

Kumar, V., Nisika, N., & Kumar, M. (2021). Modified absorption and emission properties leading to intriguing applications in plasmonic–excitonic nanostructures. Advanced Optical Materials, 9(2), 2000372. First published: November 20, 2020.

Kuo, W.-S., Lin, Y.-S., Han, M.-Z., Chuang, H.-Y., Wu, P.-C., Chang, C.-Y., Wang, J.-Y., Kao, H.-F., Tseng, S.-W., Lin, S.-H., Su, P.-L. and Chang, C.-C. 2023. Graphene quantum dot composite with multiphoton excitation as near infrared-II probe in bioimaging. Arabian Journal of Chemistry, Volume 16, Issue 10, October 2023, 105188.

Latha, B.D., Soumya, K., More, N., Mounika, C., Guduru, A.T., Singh, G. and Kapusetti, G. 2023. Fluorescent carbon quantum dots for effective tumor diagnosis: A comprehensive review. Biomedical Engineering Advances, Volume 5, June 2023, 100072.

Lee, G.-Y., Lo, P.-Y., Cho, E.-C., Zheng, J.-H., Li, M., Huang, J.-H. and Lee, K.-C. 2022. Integration of PEG and PEI with graphene quantum dots to fabricate pH-responsive nanostars for colon cancer suppression in vitro and in vivo. FlatChem, Volume 31, January 2022, 100320.

Lei, Y.-Y., Zhan, X., Wu, Y.-W. and Yu, X.-X. 2024. N,Si co-doped GQDs: Facile green preparation and application in visual identifying dihydroxybenzene isomers and selective quantification of catechol, hydroquinone and antioxidants. Talanta, Volume 268, Part 1, 1 February 2024, 125287.

Lemes, G., Sebastián, D., Pastor, E. and Lázaro, M.J. 2019. N-doped graphene catalysts with high nitrogen concentration for the oxygen reduction reaction. Journal of Power Sources, Volume 438, 31 October 2019, 227036.

Li, B., Wang, Y., Huang, L., Qu, H., Han, Z., Wang, Y., Kipper, M.J., Belfiore, L.A. and Tang, J. 2021. Review of performance improvement strategies for doped graphene quantum dots for fluorescence-based sensing. Synthetic Metals, Volume 276, June 2021, 116758.

Li, W., Zhang, F., Dou, Y., Wu, Z., Liu, H., Qian, X., Gu, D., Xia, Y., Tu, B., & Zhao, D. (2011). A self-template strategy for the synthesis of mesoporous carbon nanofibers as advanced supercapacitor electrodes. *Advanced Energy Materials, 1*(3), 382-386. Published May 2011.

Liang, Y., Li, C., Li, S., Su, B., Hu, M.Z., Gao, X. and Gao, C. 2020. Graphene quantum dots (GQDs)-polyethyleneimine as interlayer for the fabrication of high performance organic solvent nanofiltration (OSN) membranes. Chemical Engineering Journal, Volume 380, 15 January 2020, 122462.

Limpouchová, Z., Procházka, K. (2016). Theoretical Principles of Fluorescence Spectroscopy. In: Procházka, K. (eds) Fluorescence Studies of Polymer Containing Systems. Springer Series on Fluorescence, vol 16. Springer, Cham.

Lin, S. W., & Sakmar, T. P. (1999). Colour tuning mechanisms of visual pigments. Novartis Foundation Symposium, 224, 124-135; discussion 135-141, 181-190.

Mahto, B., Mahanty, B., Hait, S. and Hussain, S. 2024. A review of coal-based carbon and graphene quantum dots: synthesis, properties, and applications. Materials Science and Engineering: B, Volume 304, June 2024, 117386.

Majumder, P. and Gangopadhyay, R. 2022. Evolution of graphene oxide (GO)-based nanohybrid materials with diverse compositions: an overview. RSC Advances, 12(9): 5686–5719. Published online 10 February 2022.

Malik, M.T.U., Sarker, A., Rahat, S.M.S.M. and Shuchi, S.B. 2021. Performance enhancement of graphene/GO/rGO based supercapacitors: A comparative review. Materials Today Communications, Volume 28, September 2021, 102685.

Mardirossian, N., & Head-Gordon, M. (2017). Thirty years of density functional theory in computational chemistry: An overview and extensive assessment of 200 density functionals. *Molecular Physics*, *115*(19), 2315-2372.

Md. Saddam Hossain, Pijush Kanti Roy, CM Zakaria, Md. Kudrat-E-Zahan. Selected Schiff base coordination complexes and their microbial application: A review. Int J Chem Stud 2018;6(1):19-31.

Mohammad, N. S. (2014). Understanding quantum confinement in nanowires: Basics, applications, and possible laws. Journal of Physics: Condensed Matter, 26(42), 423202. Published September 23, 2014.

Mousavi, S.M., Hashemi, S.A., Yari Kalashgrani, M., Omidifar, N., Bahrani, S., Vijayakameswara Rao, N., Babapoor, A., Gholami, A. and Chiang, W.-H. 2022. Bioactive Graphene Quantum Dots Based Polymer Composite for Biomedical Applications. Polymers (Basel), Volume 14, Issue 3, 5 February 2022, 617.

Muchová, E., & Slavíček, P. (2018). Beyond Koopmans' theorem: Electron binding energies in disordered materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, *31*(4). Published December 17, 2018.

Murray, W. A., & Barnes, W. L. (2007). Plasmonic materials. Advanced Materials, 19(22), 3771-3782. Published November 2007.

Nana Koy, A., Zhu, X., Ohannesian, N., Yanik, A. A., Alabastri, A., Proietti Zaccaria, R., Krahne, R., Shih, W.-C., & Garoli, D. (2021). Nanoporous metals: From plasmonic properties to applications in enhanced spectroscopy and photocatalysis. ACS Nano, 15(4), 6038-6060.

Nanoparticles and nanocomposites for fluorescence sensing and imaging. Methods and Applications in Fluorescence, 1(2), 022001. Published online May 1, 2013.

Narayan, J. and Bezboraha, K. 2024. Recent advances in the functionalization, substitutional doping and applications of graphene/graphene composite nanomaterials. RSC Advances, Volume 14, Pages 13413-13444.

Nguyen-Tri, P., Nguyen, T. A., Carriere, P., & Ngo Xuan, C. (2018). Nanocomposite Coatings: Preparation, Characterization, Properties, and Applications. International Journal of Corrosion, 2018, Article ID 4749501, 19 pages.

Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V. and Firsov, A.A. 2004. Electric field effect in atomically thin carbon films. Science, 306(5696): 666-9.

Okpala, C. C. (2013). Nanocomposites – An Overview. International Journal of Engineering Research and Development, 8(11), 17-23.

Omanović-Mikličanin, E., Badnjević, A., Kazlagić, A., & Hajlovac, M. (2020). Nanocomposites: a brief review. Nanocomposites, 10, 51–59. Published online: 08 November 2019.

Orio, M., Pantazis, D. A., & Neese, F. (2009). Density functional theory. *Photosynthesis Research, 102*(2-3), 443-453.

Paudel, H. P., Safaei, A., & Leuenberger, M. N. (2017). Nanoplasmonics in Metallic Nanostructures and Dirac Systems. InTech

Penfold, T. J., Gindensperger, E., Daniel, C., & Marian, C. M. (2018). Spin-vibronic mechanism for intersystem crossing. *Chemical Reviews, 118*(15), 8325-8368. Published March 20, 2018.

Qamar, S., Ramzan, N. and Aleem, W. 2024. Graphene dispersion, functionalization techniques and applications: A review. Synthetic Metals, Volume 307, September–October 2024, 117697.

Raczuk, E., Dmochowska, B., Samaszko-Fiertek, J., and Madaj, J. (2022). Different Schiff Bases—Structure, Importance and Classification. Molecules, 27(3), 787. Published online 2022 Jan 25.

Ramachandran, S. and Rajiv, S. 2020. Ethylenediamine Functionalized Metalloporphyrin Loaded Nanofibrous Membrane: A New Strategic Approach to Air Filtration. Volume 30, Pages 2142–2151. Published: 19 December 2019.

Ratre, P., Jain, B., Kumari, R., Thareja, S., Tiwari, R., Srivastava, R. K., Goryacheva, I. Y., & Mishra, P. K. (2022). Bioanalytical applications of graphene quantum dots for circulating cell-free nucleic acids: A review. *ACS Omega, 7*(44). Open access. Published October 26, 2022.

Ray, S., Reddy, P.J., Choudhary, S., Raghu, D. and Srivastava, S. 2011. Emerging nanoproteomics approaches for disease biomarker detection: A current perspective. Journal of Proteomics, Volume 74, Issue 12, 18 November 2011, Pages 2660-2681.

Riaz, R., Ali, M., Sahito, I.A., Arbab, A.A., Maiyalagan, T., Anjum, A.S., Ko, M.J. and Jeong, S.H. 2019. Self-assembled nitrogen-doped graphene quantum dots (N-GQDs) over graphene sheets for superb electro-photocatalytic activity. Applied Surface Science, Volume 480, 30 June 2019, Pages 1035-1046.

Roche, S. M., & McConkey, K. M. (1990). Absorption: Nature, assessment, and correlates. Journal of Personality and Social Psychology, 59(1), 91–101.

Saeed, W., Abbasi, Z., Bilal, M., Shah, S. H., Waseem, A., & Shaikh, A. J. (2023). Interactive behavior of graphene quantum dots towards noble metal surfaces. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 147*, 115596. Published March 2023.

Saini, R., Naaz, F., Bashal, A.H., Pandit, A.H. and Farooq, U. 2024. Recent advances in nitrogen-doped graphene-based heterostructures and composites: mechanism and active sites for electrochemical ORR and HER. Green Chemistry, Volume 26, Issue 11, January 2024.

Saqafi, B. and Rahbarizadeh, F. 2018. Effect of PEI surface modification with PEG on cytotoxicity and transfection efficiency. Micro & Nano Letters, 13(8), pp. 1090-1095. First published: 01 August 2018.

Sasani Ghamsari, M., & Dhara, S. (Eds.). (2020). Nanorods and Nanocomposites. IntechOpen

Sasikumar, D., John, A. T., Sunny, J., & Hariharan, M. (2020). Access to the triplet excited states of organic chromophores. *Chemical Society Reviews, 49*, 6122-6140.

Scholl, J. A., Koh, A. L., & Dionne, J. A. (2012). Quantum plasmon resonances of individual metallic nanoparticles. *Nature, 483*, 421-427.

Schweizer, T., Kubach, H. & Koch, T. Investigations to characterize the interactions of light radiation, engine operating media and fluorescence tracers for the use of qualitative light-induced fluorescence in engine systems. *Automot. Engine Technol.* **6**, 275–287 (2021)

Sengupta, A., Li, B., Svatunek, D., Liu, F., & Houk, K. N. (2022). Cycloaddition reactivities analyzed by energy decomposition analyses and the frontier molecular orbital model. *Accounts of Chemical Research, 55*(17), 2580-2591. Published August 25, 2022.

Sengupta, S., Pal, S., Pal, A., Maity, S., Sarkar, K. and Das, M. 2023. A review on synthesis, toxicity profile and biomedical applications of graphene quantum dots (GQDs). Inorganica Chimica Acta, Volume 557, 1 November 2023, 121677.

Shahdost-fard, F. and Roushani, M. 2017. Designing an ultra-sensitive aptasensor based on an AgNPs/thiol-GQD nanocomposite for TNT detection at femtomolar levels using the electrochemical oxidation of Rutin as a redox probe. Biosensors and Bioelectronics, Volume 87, 15 January 2017, Pages 724-731.

So, P. T. C., & Dong, C. Y. (2001). Fluorescence spectrophotometry. *eLS*. First published June 20, 2001.

Stanford, M. G., Rack, P. D., & Jariwala, D. (2018). Emerging nanofabrication and quantum confinement techniques for 2D materials beyond graphene. npj 2D Materials and Applications, 2, Article 20.

Su, Y.-W., Lin, W.-H., Hsu, Y.-J., & Wei, K.-H. (2014). Conjugated Polymer/Nanocrystal Nanocomposites for Renewable Energy Applications in Photovoltaics and Photocatalysis. Materials, 10(22), 4427-4442. Special Issue: Functional Nanomaterials for Sustainable Development. Published November 26, 2014.

Sun, X., Huang, C., Wang, L., Liang, L., Cheng, Y., Fei, W., & Li, Y. (2021). Recent Progress in Graphene/Polymer Nanocomposites. Advanced Materials, 33(6), 2001105. First published: September 6, 2020. Special Issue: 100th Anniversary of Harbin Institute of Technology.

Tamang, S., Rai, S., Bhujel, R., Bhattacharyya, N.K., Swain, B.P. and Biswas, J. 2023. A concise review on GO, rGO and metal oxide/rGO composites: Fabrication and their supercapacitor and catalytic applications. Journal of Alloys and Compounds, Volume 947, 25 June 2023, 169588.

Tamer, Ö., Arabacı Tamer, S., İdil, Ö., Avcı, D., Vural, H., & Atalay, Y. (2018). Antimicrobial activities, DNA interactions, spectroscopic (FT-IR and UV-Vis) characterizations, and DFT calculations for pyridine-2-carboxylic acid and its derivatives. *Journal of Molecular Structure, 1152*, 399-408. Published January 15, 2018.

Taranejoo, S., Liu, J., Verma, P. and Hourigan, K. 2015. A review of the developments of characteristics of PEI derivatives for gene delivery applications. Journal of Applied Polymer Science. First published: 4 March 2015.

Tekin, S., Karatay, A., Donar, Y. O., Bilge, S., Akhuseyin Yildiz, E., Sınağ, A., & Elmali, A. (2021). Tuning the linear and nonlinear optical absorption properties of ZnS/hydrochar nanocomposites by concentration of nanoparticles. Optical Materials, 113, 110849. Published March 2021.

Thakare, Y., Kore, S., Sharma, I., & Shah, M. (2022). A comprehensive review on sustainable greener nanoparticles for efficient dye degradation. *Environmental Science and Pollution Research, 29*, 55415-55436. Published June 7, 2022.

Thouti, E., Chander, N., Dutta, V., & Komarala, V. K. (2013). Optical properties of Ag nanoparticle layers deposited on silicon substrates. *Journal of Optics, 15*(3), 035005.

Tian, P., Tang, L., Teng, K.S. and Lau, S.P. 2018. Graphene quantum dots from chemistry to applications. Materials Today Chemistry, Volume 10, December 2018, Pages 221-258.

Wang, S., Kharche, N., Costa Girão, E., Feng, X., Müllen, K., Meunier, V., Fasel, R., & Ruffieux, P. (2017). Quantum dots in graphene nanoribbons. *Nano Letters, 17*(7), 4402-4408. Published June 12, 2017.

Wen, Y., Liu, H. and Jiang, X. 2023. Preparation of graphene by exfoliation and its application in lithium-ion batteries. Journal of Alloys and Compounds, Volume 961, 25 October 2023, 170885.

Wu, D., Zhang, F., Liang, H., & Feng, X. (2012). Nanocomposites and macroscopic materials: Assembly of chemically modified graphene sheets. Chemical Society Reviews, 41(12), 6160-6177.

Xia, C., Qiu, Y., Xia, Y., Zhu, P., King, G., Zhang, X., Wu, Z., Kim, J. Y., Cullen, D. A., Zheng, D., Li, P., Shakouri, M., Heredia, E., Cui, P., Alshareef, H. N., Hu, Y., & Wang, H. (2021). General synthesis of single-atom catalysts with high metal loading using graphene quantum dots. *Nature Chemistry, 13*, 887-894. Published June 24, 2021.

Xin, Y., Yu, K., Zhang, L., Yang, Y., Yuan, H., Li, H., Wang, L., & Zeng, J. (2021). Copper-based plasmonic catalysis: Recent advances and future perspectives. *Advanced Materials, 33*(32), 2008145. Published August 12, 2021.

Xu, Q., Cai, W., Li, W., Sreeprasad, T. S., He, Z., Ong, W.-J., & Li, N. (2018). Two-dimensional quantum dots: Fundamentals, photoluminescence mechanism, and their energy and environmental applications. Materials Today Energy, 10, 222-240.

Yang, C., Li, Y., Long, M., Yang, P., Li, Y., Zheng, Y., Zhang, R., Su, Y., Wu, H. and Jiang, Z. 2022. Ultrathin nanofiltration membrane assembled by polyethyleneimine-grafted graphene quantum dots. Journal of Membrane Science, Volume 642, 15 February 2022, 119944.

Yang, G., Li, L., Lee, W. B., & Ng, M. C. (2018). Structure of graphene and its disorders: A review. *Science and Technology of Advanced Materials, 19*(1), 1-21.

Zhang, T., Gao, X., Li, J., Xiao, L., Gao, H., Zhao, F. and Ma, H. 2024. Progress on the application of graphene-based composites toward energetic materials: A review. Defence Technology, Volume 31, January 2024, Pages 95-116.

Zhou, R., Lu, X., Yang, Q., & Wu, P. (2019). Nanocrystals for large Stokes shift-based optosensing. *Chinese Chemical Letters, 30*(10), 1843-1848. Published October 2019.